



ÉCOLE
CENTRALE LYON

N°d'ordre NNT : 2023ECDL0006

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON opérée au sein de l'Ecole centrale de Lyon

**Ecole Doctorale N° 160
Electronique Electrotechnique Automatique**

Spécialité de doctorat : Ingénierie pour le vivant

Soutenue publiquement le 31/01/2023, par :
Grégory Bataillou

Biopiles à base de plantes : optimisation multicritère, écoconception, et applications aux capteurs autonomes.

Devant le jury composé de :

Pr. MARTIN-LAURENT Fabrice
Pr. GONDRAN, Chantal
Pr. JAMA, Charafeddine
M. FORQUET, Nicolas
Pr VOLLAIRE, Christian
M. HADDOUR, Naoufel

Professeur
Professeure
Professeur
Ingénieur Recherche
Professeur
Maître de conférences

INRAE Dijon
UGA Grenoble
IC Lille
IRSTEA Lyon
EC Lyon
EC Lyon

Président, Examineur
Rapporteuse
Rapporteur
Examineur
Directeur de thèse
Encadrant de thèse

Résumé

Les biopiles à base de plantes sont des systèmes permettant la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique à l'aide de plantes. En effet, ces systèmes électrochimiques produisent de l'électricité à partir de l'oxydation des composés organiques libérés par les racines au cours de la croissance de la plante. De nombreuses plantes ont été utilisées mais majoritairement des plantes d'eau. Le record de densité de puissance maximal est obtenu avec des plantes des marais salins et une biocathode (réduction du dioxygène catalysée par un biofilm électro-actif). Pour diminuer l'impact économique des biopiles à base de plantes, plusieurs facteurs sont étudiés dans la littérature, mais le système est très complexe, ce qui rend difficile l'identification des causes de l'impact des différents facteurs. Dans ce contexte, la présente thèse vise l'optimisation multicritère de la technologie des biopiles à base de plante selon une approche écoresponsable, pour une application aux capteurs autonomes.

Premièrement, les biopiles à base de plantes ont été étudiées dans un contexte d'applications réelles d'alimentation de capteurs autonomes. La mise à l'échelle nécessitant un empilement de plusieurs biopiles entre elles, différentes configurations de mise en série et en parallèle ont été étudiées. L'empilement de biopiles à base de plantes en série donne les meilleures performances mais augmente l'impédance interne du système. Par ailleurs, un phénomène de polarisation inverse décrit dans la littérature intervient dans les modes de fonctionnement à forte intensité de courant. En outre, la connexion ionique entre les biopiles crée des court-circuits lorsqu'elles sont en série, privilégiant la mise en parallèle dans le cas de plantes partageant le même sol. Une fois l'étude des empilements réalisées, la suite du travail s'est concentrée sur la gestion des faibles puissances fournies par les biopiles au moyen de systèmes électroniques. Plusieurs composants de gestion d'énergie ont été testés et sont décrits dans la littérature. Toutefois, beaucoup de ces composants ne sont pas adaptés aux systèmes très capacitifs comme les biopiles à base de plantes. Ainsi, une étude a été menée permettant de proposer des solutions qui ont été testées pour résoudre ce problème.

La précédente étude a mis en lumière des difficultés à garantir une certaine reproductibilité avec les biopiles. Une nouvelle série d'expérience a visé à comprendre et optimiser ce système électrochimique multiparamétrique, en simplifiant le modèle des plantes et du biofilm pour le rendre reproductible. Un couple redox simple, le Ferrocyanure de potassium/Ferricyanure de potassium, est utilisé en substitut. Ainsi, il a été montré que l'épaisseur de l'anode peut être réduite en raison d'une faible limitation sur l'impédance du système. La conductivité est un paramètre clé pour l'augmentation de la puissance, mais ne devient plus limitante à partir de 11.5 mS/cm, au-delà de laquelle l'impédance est contrôlée majoritairement par les résistivités des matériaux et le transfert de charge. En outre, la distance inter-électrode est un paramètre majeur sur la résistance ohmique à la condition de faible conductivité. Enfin, par l'altération de la diffusion des ions, le sol impacte fortement la résistance ohmique, notamment lorsque les grains sont plus fins. Enfin, un travail de réduction des coûts économiques et environnementaux de cette technologie de biopile a été entrepris. Ainsi, un nouveau matériau bio-sourcé, le biochar à base de cèdre, est substitué au feutre de carbone (ce dernier étant issu de dérivés de pétrole) et présenté dans ce rapport. Le biochar est le résidu solide de la pyrolyse de la biomasse, capable de devenir conducteur sous certaines conditions de pyrolyse. Plusieurs biomasses ont été pyrolysées à différentes températures et caractérisées par différentes méthodes. A partir de la définition d'un cahier de spécifications, seuls les biochars à base de bois, pyrolysés à 700 et 900°C, ont été sélectionnés comme potentiels candidats pour être utilisés comme anode dans des biopiles. La condition de température de 900°C ayant donné les meilleurs résultats, ce biochar a été investigué plus en profondeur et comparé avec le feutre de carbone. Dans les biopiles à base de sol, les anodes en biochar ont permis la production de 27% de plus de puissance que les anodes en feutre de carbone. Le biochar est en revanche un mauvais catalyseur de la réduction du dioxygène, bien que sa probable sélectivité de la réduction du dioxygène à 2 électrons en peroxyde d'hydrogène H_2O_2 puisse envisager l'utilisation de ce matériau comme agent « anti-biofouling ».

Mots clés : biopiles ; biopiles à base de plantes ; piles à combustible microbiennes ; optimisation ; impédance ; biochar ; empilement ; connexion ionique ; gestion d'énergie

Abstract

Plant microbial fuel cells are systems that convert solar energy into electrical energy via the growth of plants. In fact, these electrochemical systems can produce electricity from bacterial oxidation of organic compounds released by the roots while the plant is growing. Several plants have been tested, but mostly waterlogged plants. Maximal power density record was obtained with plants growing in salt marsh and a bio-cathode (dioxygen reduction is catalyzed by an electroactive biofilm). To reduce economic impact of plant microbial fuel cells, many factors are studied and optimized in literature. However, the system is quite complex, which make it difficult to identify real impacts of secluded parameters. In this context, this thesis aims at the multi-criteria optimization of plant-based biofuel technology according to an eco-responsible approach, for an application to autonomous sensors.

First, plant microbial fuel cells have been studied as an energy source for supplying autonomous sensors. Given that scale-up of these systems require stacking rather than increasing the size of one microbial fuel cell, multiple configurations are studied. Stacking in series seemed to provide best performances, but it increases internal impedance. Besides, on strong current mode, voltage reversal phenomenon appeared at the weakest microbial fuel cell, as described in literature. Moreover, ionic connection between pots create short-circuits when plant microbial fuel cells are stacked in series. It is then better to opt for parallel connection when plants share the same soil. Once stacking study has been realized, the rest of this chapter focuses on the coupling with electronics. Multiple power management systems have been tested from literature, but quite a few are not adapted to capacitive systems such as plant microbial fuel cells. Solutions have been proposed/tested to tackle this issue.

This previous study highlighted some important challenges in guaranteeing good reproducibility between plant microbial fuel cells. A new set of experiments has been carried out to try to understand the causes of these difficulties. A simple redox couple, potassium ferrocyanide/potassium ferricyanide has been used as a model. It has been shown that anode width could be reduced since it is not a limiting parameter. Conductivity is a key parameter for power increase, but beyond 11.5mS.cm^{-1} , the impedance of the system is mainly driven by electrodes/collectors' resistivities. Besides, inter-electrode distance can be a major parameter in ohmic resistance, provided that ionic conductivity is low. Finally, presence of soil has an impact on ohmic resistance since it alters ionic diffusivity of the electrolyte. This alteration is greater as the soil particles are smaller.

Finally, to keep on the work on environmental and economic cost reduction, a new bio-sourced material is tested, as a substitute for classical oil-sourced carbon felt anodes: monolithic cedarwood-based biochar. Biochar is the solid fraction of biomass pyrolysis, and it can become electrically conductive in certain pyrolysis conditions. Four different biomasses have been pyrolyzed at multiple temperatures and biochars obtained were characterized physicochemically. Then, based on anode wanted specifications, only cedarwood-based biochars, pyrolyzed at 700°C and 900°C have been selected as promising candidates for anode substitute. 900°C biochar has given better performances, and has been investigated more thoroughly. In soil microbial fuel cells, pots with biochar anodes could produce 27% more power density than pots with carbon felt anodes. Biochar has also been tested as a cathode catalyzer, but without interesting performances, although its selectivity towards 2-electron reduction of dioxygen into hydrogen peroxide could explain its anti-biofouling property.

Keywords: Microbial fuel cell ; Plant microbial fuel cell ; optimization ; impedance ; Electrochemical Impedance Spectroscopy ; biochar ; wood-based biochar ; stacking ; energy harvesting

Remerciements

Il serait impertinent d'imaginer que cette thèse aurait pu se faire sans l'aide précieuse des nombreuses personnes que j'ai côtoyées tout au long de ces trois ans (et demi). C'est pourquoi je souhaite remercier chaque personne ayant contribué de près ou de loin, de manière directe ou indirecte, à ce projet. Tout d'abord, je tiens à remercier mes encadrants de thèse. Je remercie **Christian Vollaire** pour avoir accepté de prendre le rôle de directeur de thèse et m'avoir conseillé dans mes choix professionnels. J'adresse également toute ma reconnaissance à mon encadrant de thèse **Naoufel Haddour** pour avoir su, par un habile jeu d'équilibriste, être à la fois très présent et encourageant tout en laissant l'autonomie nécessaire à l'accomplissement d'un travail aussi personnel.

Je remercie également **Sébastien Cecillon** et **Jérôme Delachanal** pour leurs aides techniques respectives, et pour les nombreux moments passés à refaire le monde. Merci aux membres de l'atelier de laboratoire qui m'ont beaucoup aidé dans la réalisation de mes expériences ou de mes nombreux projets, **Bruno Poirel** et **Richard Barthollet**. Merci à **Mohamed El-khattabi** pour sa disponibilité et sa bonne humeur constante. Un grand merci à **Edith Bergeroux** pour sa gestion administrative, à **Laure Franqueville** pour ses conseils. Merci enfin à **Loris Pace**, à **Olivier Ondel** et à **Arthur Perodou** pour leur précieuse aide en électronique/automatique.

Je souhaite remercier également tous les membres de l'équipe avec qui j'ai pu travailler, **Abdelghani Ghanam**, **Intissar Gasmi**, **Fatma Bensalah**, **Carine Lee** avec une pensée spéciale pour **Jesus Ramirez Paez** avec qui j'ai partagé les galères dans les manips et les bières dans les bars. Merci à vous pour toutes ces relations qui ont placé l'entraide et les encouragements au cœur du fonctionnement de notre équipe.

Merci aux membres de l'équipe d'enseignement électrotechnique de m'avoir beaucoup accompagné dans la préparation des cours, **Ayyoub Zouaghi** pour ces nombreuses heures de préparation des TD, **Arnaud Breard** pour son aide, son écoute et sa flexibilité sur les remaniements d'horaire.

Que serait cette thèse sans l'aide précieuse de mon entourage. Un merci donc évident à **Eva Durlik** pour son soutien tout au long (surtout la fin !) de la thèse. Le projet de thèse se termine avec un beau cadeau de la vie. Merci à mes parents pour m'avoir insufflé cette passion pour les sciences depuis tout petit.

Enfin, je remercie les membres du jury pour avoir accepté de faire partie de cette aventure. Merci d'avoir pris le temps de relire cette thèse et de venir à ma soutenance.

Table des matières

Résumé	2
Abstract	3
Remerciements.....	4
Liste des acronymes et symboles	10
Introduction Générale	13

Partie I : Revue bibliographique

Chapitre I Introduction – état de l’art.....	18
I.A. Introduction.....	18
I.A.1. Les biopiles à base de plantes	18
I.A.2. Problématique de la thèse	20
I.B. Transferts biochimiques dans une biopile à base de plantes	21
I.B.1. Transfert d’électrons et métabolisme	21
I.B.2. Plantes et rhizodéposition.....	30
I.B.3. Rhizodéposition et biopile.....	37
I.C. Caractérisation pratique des biopiles à base de plantes dans la littérature	39
I.C.1. Choix de la plante.....	39
I.C.2. Matériaux d’électrodes.....	43
I.C.3. Membrane et séparateur	47
I.C.4. Collecteurs de courant.....	48
I.C.5. Charge externe	48
I.C.6. Matrice de support dans l’électrolyte	48
I.C.7. Dimensionnement des électrodes	49
I.C.8. Intrants	50
I.C.9. Inoculum et substrat microbien	51
I.C.10. Conductivité de l’électrolyte	52
I.C.11. Paramètres environnementaux	53

I.C.12. Architectures	53
I.C.13. Synthèse	54
I.D. Applications et perspectives	59
I.D.1. Le traitement des eaux usées.....	59
I.D.2. Bio-remédiation de sédiments et d'eaux de surface polluées.....	60
I.D.3. Réduction d'émissions de gaz à effets de serre	60
I.D.4. Bio-détection.....	61
I.E. Conclusion du chapitre	62
Chapitre II Biopiles à base de plantes : modèles, méthodes et caractérisation	64
II.A. Introduction	64
II.B. Modèles de la biopile à base de plante.....	65
II.B.1. Modèle basé sur les mécanismes	66
II.B.2. Modèle basé sur l'application	85
II.C. Méthodes d'analyse pour les biopiles à base de plantes	88
II.C.1. Système électrochimique à 2 ou 3 électrodes	88
II.C.2. Mesures de tension et de potentiels.....	90
II.C.3. Voltammétrie	92
II.C.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)	98
II.D. Conclusion du chapitre et de la partie I	109
<u>Partie II : Travaux réalisés</u>	
Chapitre III Récupération d'énergie pour les biopiles à base de plantes	112
III.A. Introduction	112
III.B. Impact de la connexion ionique.....	114
III.B.1. Première expérience : biopiles à base de Lobelias.....	114
III.B.2. Deuxième étude : biopiles à base de papyrus	119
III.C. Utilisation de l'électronique pour la gestion d'énergie.....	127
III.C.1. Systèmes électroniques de transformation d'énergie.....	127
III.C.2. Etude d'un convertisseur intégré : BQ25570 de Texas Instruments.....	130

III.D. Conclusion et perspectives	142
Chapitre IV Optimisation multiparamétrique	144
IV.A. Introduction.....	144
IV.B. Impact des différents paramètres sur un modèle existant	145
IV.B.1. Montage et protocole : vers une simplification du système.....	145
IV.B.2. Méthodes de mesure	146
IV.B.3. Liste des paramètres étudiés	147
IV.C. Caractérisation générale	148
IV.C.1. Modèle électrique.....	148
IV.C.2. Influence du collecteur et du contact	149
IV.C.3. Influence de la surface de l'électrode	149
IV.D. Volume de référence	150
IV.D.1. Volumes étudiés	150
IV.D.2. Résultats	151
IV.E. Impact de l'épaisseur d'une électrode	153
IV.E.1. Choix des épaisseurs.....	153
IV.E.2. Résultats	154
IV.E.3. Perspectives	154
IV.F. Impact de la conductivité.....	155
IV.F.1. Influence des constituants sur la conductivité.....	155
IV.F.2. Résultats.....	156
IV.G. Impact de la distance inter-électrode.....	158
IV.G.1. Distance et conductivité ionique	158
IV.G.2. Résultats	159
IV.H. Impact du sol.....	161
IV.H.1. Méthodes de caractérisation	161
IV.H.2. Résultats	168
IV.I. Conclusion.....	171

Chapitre V Utilisation du biochar dans les biopiles à base de plantes	173
V.A. Introduction	173
V.A.1. Verrou scientifique des biopiles	173
V.A.2. Le biochar	174
V.B. Etude du biochar dans les biopiles : littérature	178
V.B.1. Biochar comme catalyseur cathodique	179
V.B.2. Biochar comme anode dans les biopiles	180
V.C. Etude du e-biochar comme matériau d'électrode	183
V.C.1. Matériel et méthode	183
V.C.2. Résultats	189
V.D. Application dans les biopiles à base d'eaux usées.....	195
V.D.1. Matériel et méthodes	195
V.D.2. Méthodes de caractérisation	196
V.D.3. Résultats et discussions	197
V.D.4. Conclusion.....	199
V.E. Application du biochar dans les biopiles à base de plantes.....	200
V.E.1. Matériel et méthodes.....	200
V.E.2. Résultats et discussions.....	204
V.E.3. Application du biochar BC900 comme anode	206
V.E.4. Conclusion sur la fonctionnalisation des cathodes.....	215
V.F. Conclusion et perspectives.....	216
Conclusion générale.....	217
Références	219
Annexes	234
A. Conception d'un dispositif pour la mesure des performances des biopiles à base de plantes	234
A.1. Premier dispositif	234
A.2. Deuxième dispositif.....	235
B. Etude du microcontrôleur	242

B.1. Etude de la consommation de l'ESP32-WROOM-32E avec des supercapacités	242
B.2. Programme du microcontrôleur	243
C. Caractérisation du sol	245
C.1. Sédimentométrie	245
C.2. Concentration en FFP	245
D. Etude du biochar	245
D.1. Etude du biochar comme matériau d'électrode	245
D.2. Etude du biochar dans les biopiles à base de plantes.....	247

Liste des acronymes et symboles

α	Fraction liée au sens de semi-réaction d'oxydoréduction
δ	Largeur de la couche de diffusion
ΔG_{act}	Energie d'activation
$\Delta S_{sys}, \Delta S_{ext}$	Différences d'entropies internes au système et externe
ϵ	porosité du sol
η_a, η_c	surpotentiel anodique, cathodique
η_{act}	Pertes par activation
η_{con}	Pertes par concentration
η_{ohm}	Pertes ohmiques
γ	à vérifier avec [20]
γ_s, γ_w	Poids volumique de la particule/du liquide
χ	Fonction non linéaire dépendant de $(E_i - E)$
μ	Taux de croissance spécifique du biofilm
μ_i^α	Potentiel chimique de l'espèce i dans la phase \alpha
ω	Fréquence du signal sinusoïdal
Φ_a	Fraction volumique active du biofilm
ψ	Paramètre à prendre en compte dans la différence de potentiels de pic de systèmes quasi-réversibles
Ψ	Potentiel hydrique
σ	Conductivité
τ	Tortuosité du sol
A	Aire de l'électrode
Abs	Absorbance
ADP	Adénosine Diphosphate
AGA	Accelerating Genetic Algorithm
ARX	AutoRegressive Model
ATP	Adénosine Triphosphate
BC400, BC600, BC700, BC900	Biochar à base de bois pyrolysé à 400°C, 600°C, 700°C, et 900°C
$C_{reactifs}^*, C_{produits}^*$	Concentration en réactifs et produits à l'interface électrode-électrolyte
$C_{reactif}^0, C_{produits}^0$	Concentration en réactifs et produits dans l'électrolyte
C_θ	Coefficient dépendant de la température pour la correction de densité
C_A^*	Taux d'assimilation du carbone par la plante
C_{dl}	Capacité de double couche électrochimique
$C_{dl,eq}$	Capacité de double couche électrochimique equivalente, calculée à partir de CPE_dl et R_CT
C_{MO}	Concentration en médiateurs oxydés
$c_{O,\infty}$	Concentration de l'oxydant O dans la solution loin de l'électrode
C_S	Concentration du substrat
CdcL	Quinol oxidasés pour la réduction d'accepteur à fort potentiel
$CPE_{diff}, Q_{diff}, P_{diff}$	Element à phase constant caractérisant la diffusion
CPE_{dl}	Elément à phase constant caractérisant le caractère capacitif non idéal de la double couche
CV	Votammétrie cyclique (Cyclic Voltammetry)
d	Distance inter-électrode
D	Coefficient de diffusion
$D_{s,f}$	Coefficient de diffusion du substrat dans le biofilm
D_G	Diamètre maximal des particules au centre de gravité du densimètre
D_O	Coefficient de diffusion de l'oxydant
D_{sol}	Coefficient de diffusion de l'oxygène dans le sol
D_{eff}	Diffusivité effective

e	Erreur de mesure
$E_{1/2}$	Potentiel lié au rapport des coefficients de diffusions oxydant/reducteur
E_c vs NHE,eq, E_a vs NHE,eq	Potentiels d'équilibre de la cathode et de l'anode par rapport à l'électrode de référence NHE
E_{680} electrode	Potentiel à circuit fermé de l'électrode ($R_{ext}=680\backslash\Omega$)
E_A^0	Potentiel standard de l'accepteur d'électron (ici, le biofilm)
E_f	Potentiel final
E_{fem}	Force électromotrice
E_i	Potentiel initial
E_{lum}	Efficacité d'utilisation de la lumière
E_{OCP} electrode	Potentiel à circuit ouvert de l'électrode
E_p	Potentiel de pic
$E_{p/2}$	Potentiel de demi-pic
EIS	Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (Electrochemical Impedance Spectroscopy)
F	Constante de Faraday
F_{irr}	Fraction d'irradiation solaire directe sur les feuilles
f_{mono}	Taux de carbone utilisé pour la synthèse des monosaccharides
f_m	Rapport des masses molaires
$FADH_2$	Flavin Adenine Dinucleotide
FFP	Ferricyanure/Ferrocyanure de Potassium
FOCV	Fractional Open-Circuit Voltage
FOCV	Fractional Open-Circuit Voltage
FTIR	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier
G	Enthalpie libre
G_{onde}	Fonction de projection d'onde
GPR	Gaussian Process Regression
GTE	Générateur Thermoélectrique
H	Enthalpie
H_0	Distance du centre de gravité à la division 1000 du densimètre (donnée constructeur)
H_r	Profondeur du centre de gravité du densimètre
HSS	Hammersley Sequence Sampling
I, I_{soleil}, I_{ombre}	Densité de flux lumineux totale, au soleil, à l'ombre
i_c	Courant capacitif
i_p	Courant de pic
i_{sp_0}	Valeur du courant au potentiel minimum (CV)
ImcH	Quinol oxidases pour la réduction d'accepteur à faible potentiel
J	Courant, densité de courant
J_{diff}	Flux de diffusion des espèces réactives
j_L	Densité de courant limite liée aux pertes par concentration
J_O	Flux d'oxydants à la surface de l'électrode
k^0	Constante de réaction
K_{MO}	Constante de saturation associés aux médiateurs oxydés
K_S	Constante de saturation du substrat
$LAI, LAI_{soleil}, LAI_{ombre}$	Indice de surface de feuille (Leaf Area Index) total, au soleil et à l'ombre
LED	Light Emitting Diode
LSV	Voltammétrie linéaire (Linear Sweep Voltammetry)
$M_{sol\ humide}, M_{sol\ sec}$	Masse de sol humide, sec
MEB	Microscopie électronique à Balayage
MGGP	Multi-gene Genetic Programming
MOSFET	Transistor à effet de champ
MQ	Ménaquinone
n	Nombre d'électrons échangés
N_A	Teneur en azote de la plante
NADH	Nicotinamide Adenine Dinucleotide)

NHE	Normal Hydrogen Electrode
OFE	Oxyde de fluorure d'étain
OmC	Outermembrane cytochrome
P	Facteur de puissance de l'impédance d'un élément à phase constant
P_{act}	Probabilité de trouver l'espèce chimique dans son état d'activation
P_{O_2}	Pression partielle du dioxygène de l'air ambiant
P_{sat}	Pourcentage de saturation du sol en eau
PAN	PolyAcryloNitrile
PBS	Solution Tampon de Phosphate (Phosphate Buffer Solution)
Pi	Phosphate inorganique
PI	Proportionnel Integral (contrôleur)
PMFC	Biopiles à base de plantes (Plant Microbial Fuel Cell)
PMMA	Polyméthacrylate de méthyle
PpcA, PpcD et OmcB, OmcS	Cytochromes C
PSI, PSII	Photosystèmes I et II
PtAC	Platine sur charbon actif
PTFE	Poly(tetra)fluoroéthylène
Q	Ubiquinone
QH_2	Ubiquinol
R	Constante de Boltzmann
R_{act}, R_{ct}	Résistance d'activation
$r_{aerenchyme}$	Flux d'oxygène apporté par les aérénchymes des plantes
R_c	Mesure de densité corrigée avec la température
R_{ext}	Résistance externe
R_{int}	Résistance interne
$R_{intelectrode}$	Contribution à la résistance interne de l'électrode
$r_{microorg}$	Taux de respiration des micro-organismes dans la couche d'eau entourant la racine
R_{mt}	Résistance de transfert de masse
R_{ohmic}	Résistance ohmique
r_{racine}	Taux de respiration de la racine
r_s	Taux de consommation du substrat par les microorganismes
RVM	Relevant Vector Machine
S	Surface
$S_{crée}$	Entropie créée
STEP	Station de traitement des eaux usées
T	Température / paramètre d'un élément à phase constant
t_{eau}	Teneur en eau
TEE	Transfert Electronique Extracellulaire
v	Vitesse de balayage de potentiels
$V_{chambre}$	Volume de la chambre
V_{OCP}	Tension en circuit ouvert (Open Circuit Potential)
V_{OUT}, V_{IN}	Tension de sortie, tension d'entrée
v_{ox_i}, v_{red_i}	Coefficients stoechiométriques de la réaction d'oxydoréduction
W_{sR}, W_{sT}	Paramètres de l'impédance de Warburg (short)
X^{in}	Concentration de flux entrant de l'espèce X
y	Fraction des particules de sol encore en suspension
z	Coordonnée normale à la surface de l'anode
Z_C	Impédance complexe d'un capacité idéale
Z_{CPE}	Impédance complexe d'un élément à phase constante
Z_D, Z_W	Impédance de Warburg (diffusion)
Z_L	Impédance complexe d'une inductance idéale

Introduction Générale

Le grappillage d'énergie ("Energy Harvesting" en Anglais) est un ensemble de systèmes capable de récupérer l'énergie renouvelable environnante dans le but d'alimenter des systèmes d'informations (capteurs, puce électronique) de manière autonome et durable. L'objectif de ces technologies est de convertir l'énergie accessible localement en une forme utilisable (le plus souvent en énergie électrique). L'énergie récupérable peut être sous différentes formes (voir synthèse Tableau 1) :

- **Energie acoustique** : l'environnement bruyant de nos sociétés peut être considéré comme une source de grappillage énergétique. Les sources classiques de récupération d'énergie acoustique peuvent être les émissions sonores des avions, des véhicules, des trains, des haut-parleurs, ou encore des machines industrielles. Il a été montré qu'un son avec une intensité sonore de 100dB (pression de 2 Pa) propage une densité de puissance de $10mW.m^{-2}$ [1].
- **Energie solaire** : l'énergie solaire se décline en deux grandes technologies : la récupération de la chaleur reçue par rayonnement infra-rouge, et la conversion directe du rayonnement photonique en énergie électrique. Pour cette dernière, il est clair que les niveaux d'énergie électrique que les récents panneaux solaires sont capables de produire ($250W.m^{-2}$) en font une technologie de récupération d'énergie très performante. Le grand inconvénient de cette technologie est lié à l'intermittence du rayonnement solaire.
- **Energie électromagnétique (RF)** : Tout comme les ondes acoustiques de pression, les ondes électromagnétiques (Wifi, radio, téléphone, télévision, etc.) transportent de l'énergie pouvant être grappillée. Cette énergie ne doit pas être confondue avec celle utilisant l'énergie électromagnétique pour convertir une énergie vibratoire en énergie électrique
- **Energie mécanique, de vibration ou de mouvement** : L'énergie liée aux forces mécaniques s'exerçant entre plusieurs corps (vibration, mouvement, force de pression...) peut aussi être récupérée de trois façons : piézo-électrique, électrostatique, ou électromagnétique. La piézo-électricité, par exemple, est la capacité de certains matériaux à produire un champ électrique lorsqu'ils subissent des champs de forces de compression ou de tension. Une illustration de l'utilisation de ces systèmes est la récupération d'énergie lors du passage d'une voiture sur une route par exemple [2].
- **Energie thermoélectrique** : La récupération d'énergie peut également se faire par gradient de température au sein d'un environnement. La technologie de conversion utilisant ce principe est appelée « Générateur Thermoélectrique » (GTE). Cette technologie est basée sur l'effet Peltier et/ou Seebeck [3]. En général, ces systèmes de conversion thermoélectriques sont basés sur la fabrication d'un système de « ponts » de semi-conducteurs dopés, entre la source chaude et la source froide [4]. Alors que le matériau initialement utilisé et permettant d'obtenir les meilleurs rendements est rare et son extraction est polluante (Tellure de Bismuth), de nouveaux matériaux plus disponibles et dont l'extraction est respectueuse de l'environnement semblent prometteurs pour le remplacer, comme les Skutterudites (même si ils fonctionnent moins bien à température

ambiante) [5]. Les générateurs thermoélectriques peuvent récupérer beaucoup d'énergie électrique si la différence de température entre les deux plaques est grande : pour une différence de température de 500°C en moyenne, les modules thermoélectriques sont capables de produire entre 100 et 677mW.cm⁻². Les applications restent toutefois limitées à un environnement à très fort gradient de température, dans des gammes de température en dehors de la température ambiante (sauf pour le Tellure de Bismuth).

- **Energie biochimique** : La récupération d'énergie biochimique consiste à trouver dans l'environnement des molécules synthétisées par l'environnement et à potentiel énergétique prometteur. Les molécules organiques sont par essence très énergétiques. Leur dégradation par oxydation permet de générer beaucoup d'énergie : chaleur par combustion, ou électricité directe par oxydation-réduction. L'entreprise récente *Bioenzymatic Fuel Cell BeFC* [6] réalise par exemple des piles boutons biodégradables, à base de glucose et d'enzymes. Parmi les technologies de conversion d'énergie électrique à partir de molécules organiques simples, la biopile semble aussi très intéressante. Ce système électrochimique utilise l'oxydation de monosaccharides ou d'acides organiques (glucose ou acétate), et la réduction du dioxygène O₂ en eau pour fabriquer une pile à combustible. L'oxydation est catalysée par des bactéries appelées électro-actives. Les derniers articles ont démontré des performances pouvant aller jusqu'à 8.8 W.m⁻² de surface d'électrode ([7]). Parmi les différentes variantes de biopiles, une technologie récente semble intéressante car elle utilise les molécules organiques libérés par les plantes comme intrant pour produire de l'énergie : **les biopiles à base de plantes**. Celles-ci produisent des densités de puissance plus faibles que les biopiles car les plantes requièrent des besoins d'espace spécifique, et excrète une quantité limitée de matière organique, ce qui contraint le dimensionnement des cellules électrochimiques.

Tableau 1 : Liste des différentes technologies pour le grappillage d'énergie

Type d'énergie	Puissance	Inconvénients
Acoustique	10mW.m ⁻² pour 100dB	Faible niveau de puissance, intermittences sonores
Solaire photovoltaïque	250W.m ⁻² [8]	Intermittence du rayonnement solaire
Electromagnétique	~ qq μW par bande [9]	Très faible niveau de puissance pour le rayonnement autorisé
Piézoélectrique	100μW.cm ⁻² [10]	Durabilité, intermittence des vibrations/ forces de pression
Thermoélectrique	0.5W.cm ⁻² pour ΔT = 500°C	Terres rares, Environnement spécifique, plage de températures très grandes
Biopiles	~ qq W.m ⁻²	Matériaux chers, besoin d'apport de matière organique
Biopiles à base de plantes	2 à 200mW.m ⁻²	Faibles niveaux de puissance

La liste précédente des systèmes de récupération d'énergie n'a pas vocation à être exhaustive, et il existe en effet de nombreux systèmes permettant la récupération d'énergie par d'autres moyens. Cependant, cette liste permet de situer les biopiles à base de plantes parmi les grandes catégories de technologies de grappillage d'énergie. Moins performantes que les panneaux solaires, les biopiles à base de plantes produisent cependant une puissance en continu, non interrompue la nuit et peuvent être utilisées dans des conditions ambiantes relativement flexibles. Dans ce contexte, la technologie des biopiles à base de plantes semble prometteuse pour alimenter des réseaux de systèmes de capteurs autonomes de façon robuste. C'est dans cette optique que ce travail de thèse est présenté au travers de ce manuscrit. Il s'articule autour de deux grandes parties :

- **Partie I** : la première partie du manuscrit présente une revue bibliographique des biopiles à base de plantes. Elle est séparée en deux chapitres distincts :
 - o **Chapitre I** : ce premier chapitre s'intéresse aux mécanismes de transferts électroniques existants dans la biopile à base de plantes entre les différentes parties prenantes du système : plantes, sol, bactéries électro-actives. Le chapitre présente également l'état de l'art des paramètres de dimensionnement/ configuration utilisés dans la littérature. Enfin, une dernière section rapporte les applications potentielles des biopiles à base de plantes explorées dans la littérature, du traitement des eaux usées à la décontamination de sols pollués.
 - o **Chapitre II** : ce chapitre reprend les modèles décrits dans la littérature pour expliquer et prédire le comportement des biopiles à base d'eaux usées ou de plantes. Les modèles sont divisés en deux grandes catégories, ceux basés sur les phénomènes physiques qu'ils décrivent (principalement électrochimiques) et ceux orientés applicatifs. Ceux-ci sont des modèles mathématiques décorrélés de causes physico-chimiques. Le chapitre présente et recense également les méthodes de caractérisation électrochimique existantes, essentielles pour comprendre et déterminer les performances des biopiles.
- **Partie II** : La deuxième partie du manuscrit concerne les expériences et travaux menés au laboratoire tout au long de cette thèse. Trois chapitres viennent la compléter :
 - o **Chapitre III** : le troisième chapitre porte sur l'étude de la mise à l'échelle du système des biopiles à base de plantes, en vue d'une utilisation pour alimenter des capteurs autonomes. Plusieurs biopiles à base de deux espèces de plantes (*Lobelia queen cardinalis* et *Cyperus Papyrus*) sont caractérisées, puis connectés ensemble selon différentes configurations, en vue de retenir la ou les configurations permettant de produire le plus d'énergie électrique sans endommager les biopiles sur le long terme. Pour alimenter des capteurs autonomes, plusieurs systèmes électroniques de couplage biopile-capteur sont étudiés. Les systèmes de gestion d'énergie retenus dans la littérature sont investigués. Un démonstrateur permettant de transmettre sans fil régulièrement des mesures de température et d'humidité à partir d'un capteur alimenté par les biopiles à base de plantes est présenté. Toutefois, la difficulté de la reproductibilité des performances des biopiles à base de plantes fait émerger le

besoin d'études supplémentaires pour isoler les causes de cette non-reproductibilité.

- **Chapitre IV :** Le chapitre précédent ayant souligné le besoin d'une étude d'optimisation et de simplification du système des biopiles pour une meilleure reproductibilité des résultats, ce chapitre se propose d'étudier un modèle simplifié de la configuration standard des biopiles à base de plantes. Le système de la plante et du biofilm est ramené à un couple oxydant-réducteur simple, le ferricyanure de potassium/ferrocyanure de potassium. L'impact de plusieurs paramètres de dimensionnement (surface et épaisseur d'électrodes, distance inter-électrode, conductivité) sur les performances présumées du système est étudié au travers de mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique. L'impact du sol sur la réponse en impédance est également examiné.
- **Chapitre V :** enfin, le dernier chapitre présente une approche différente d'optimisation, consistant à utiliser des matériaux moins coûteux sur les plans économique et environnemental. Ce chapitre explore l'utilisation du biochar, résidu solide de la combustion sans oxygène (pyrolyse) du bois, comme matériau d'électrode dans les biopiles à base de plantes. Après un état de l'art sur l'utilisation du biochar dans les biopiles, une méthodologie basée sur la mise en place d'un cahier des charges est définie, et plusieurs paramètres sont étudiés, comme la température de pyrolyse ou la nature de la biomasse. Les biochars sont caractérisés, et ceux répondant aux spécifications définies en amont sont testés comme anode dans des biopiles à base d'eaux usées. Le biochar le plus performant en termes de production d'énergie électrique est étudié comme matériau d'anode et catalyseur de cathode dans des biopiles à base de sol, dans l'objectif d'une intégration dans des biopiles à base de plantes.

Partie I
Revue bibliographique
Chapitres 1 et 2

Chapitre I Introduction – état de l’art

Questions du chapitre :

- Quels sont les mécanismes physicochimiques dans une biopile à base de plante ?
 - Quels sont les matériaux, plantes et autres paramètres utilisées dans la littérature ?
 - Quelles sont les configurations existantes ?
 - Quels sont les paramètres importants ?
 - Combien une biopile à base de plantes peut produire ?
 - Quelles sont les applications potentielles de cette technologie ?
-

I.A. Introduction

I.A.1. Les biopiles à base de plantes

Les biopiles à base de plantes sont des systèmes électrochimiques prometteurs capables de convertir de l’énergie solaire en énergie électrique par l’intermédiaire de plantes et de micro-organismes [11]. Elles se basent sur la combinaison de deux principes (voir Figure I-1) :

- **Les piles à combustible microbien, ou biopiles** : ces systèmes utilisent des bactéries dites électro-actives (voir section I.B.1.v) pour produire du courant électrique depuis l’oxydation de molécules organiques simples (glucose, acétate), vers la réduction de molécules oxydantes (le dioxygène est souvent utilisé car très abondant)
- **L’exsudation racinaire** : Les plantes produisent de la matière organique par photosynthèse, et rejettent une partie de cette matière organique par les racines. Ce rejet se nomme rhizodéposition, et a pour conséquence une augmentation nette de la quantité/diversité de micro-organismes proches des racines (voir section I.B.2.iii).

Les biopiles à base de plantes se composent la plupart du temps d’une électrode (anode) conductrice et biocompatible, enterrée au niveau des racines, et d’une autre électrode (cathode) elle aussi conductrice, posée sur le sol, exposée à l’air, ou exposée à un accepteur d’électrons dans une chambre cathodique. Ces deux électrodes sont reliées par l’extérieur, via un fil conducteur, une résistance externe de valeur choisie, ou même un circuit spécialisé de récupération et conversion d’énergie.

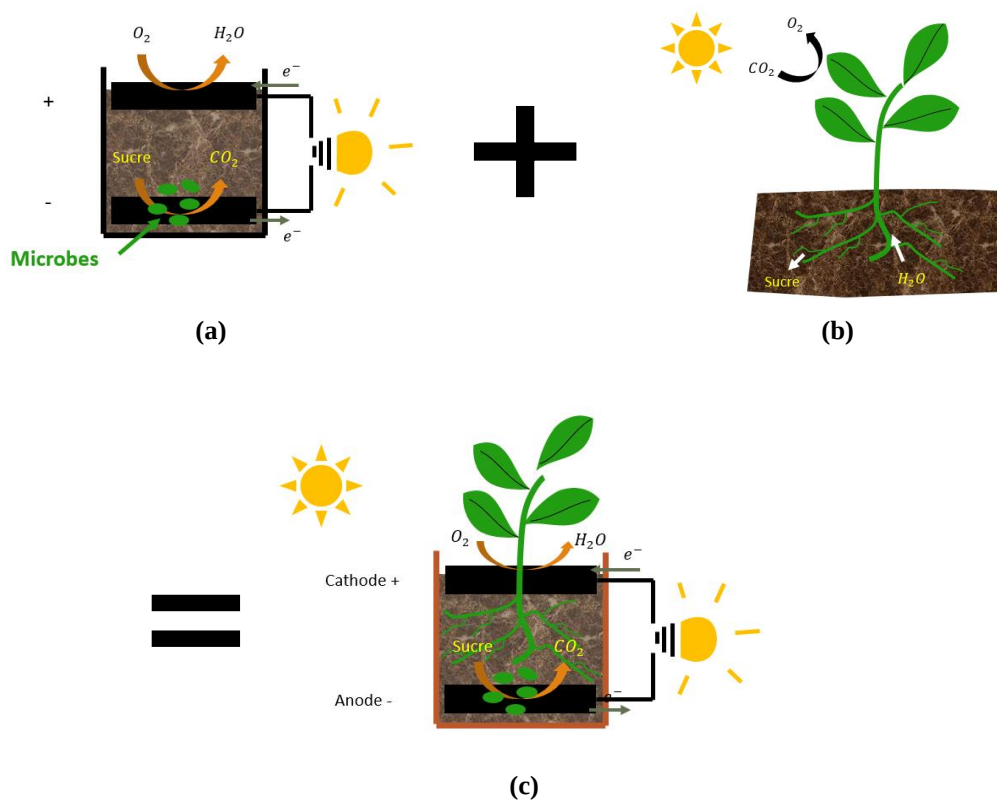


Figure I-1 : (c) Principe de la biopile à base de plante, combinaison de 2 phénomènes : (a) pile à combustible microbien et (b) exsudations racinaires

Peu d'études s'intéressent pour l'instant aux biopiles à base de plantes (voir Figure I-2), comparé aux biopiles. C'est en effet un système récent, complexe car multiparamétrique, faisant appel à plusieurs disciplines, de la botanique en passant par l'électrochimie. Pourtant les applications sont intéressantes : ces systèmes peuvent alimenter des capteurs autonomes, ou accélérer la dégradation de sols pollués (voir section I.D.).

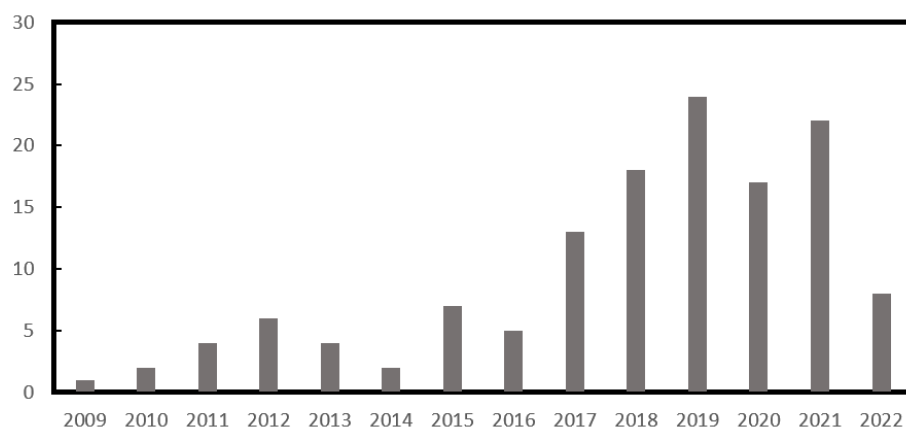


Figure I-2 : Nombre d'articles contenant les mots "Plant Microbial Fuel Cell" (source : Scopus)

I.A.2. Problématique de la thèse

La littérature propose beaucoup de modèles de biopiles différents, de méthodes de caractérisation hétérogènes, de configurations de biopiles à base de plantes, de matériaux d'électrodes, ou encore d'utilisations avec des systèmes électroniques. Souvent, ces domaines de recherche sont très segmentés, ce qui rend difficile un aperçu global des potentiels et différentes avancées de la recherche. Un des principaux verrous complexe à étudier est la réduction des coûts environnementaux et économiques du système, en vue d'une application industrielle ou commerciale. Cette thèse se donne comme objectif de développer des axes de recherche pour réduire les coûts environnementaux et économiques de ce système. Pour cela, plusieurs stratégies ont été mises en place :

- **Réaliser un état de l'art sur les biopiles à base de plantes** : c'est l'objet de ce chapitre. Des premières publications sur le sujet dans les années 2000 aux récentes revues, le chapitre I explique tout d'abord le principe des biopiles à base de plantes et expliquent les phénomènes bio-physico-chimiques à l'œuvre pour produire de l'énergie électrique à partir des plantes. Dans un deuxième temps, l'étude bibliographique recense les articles traitant des biopiles à base de plantes, et extrait les informations clés issues de chaque article (configuration, matériaux, performances, etc.) pour homogénéiser les différents résultats. Enfin, une dernière section s'intéresse aux applications existantes ou prometteuses pour les biopiles à base de plantes
- **Définir les modèles et les méthodes de caractérisation de la littérature** : La modélisation est une approche pertinente pour tenter de dimensionner un système de manière optimale. Cependant, les modèles sont nombreux, et les approches tout autant. Le chapitre II propose un état de l'art des différents modèles physiques/mathématiques des biopiles, et de l'impact chimique de la plante. Une section « Méthodes de caractérisations » est aussi présentée. Cette section liste de manière explicite toutes les méthodes de caractérisation électrochimiques des biopiles et les analyses à partir des modèles électrochimiques de la littérature (modèles énoncés au préalable dans le même chapitre). Un dispositif automatique de caractérisation par suivi de tension pour 16 biopiles en même temps est présenté.
- **Optimiser les biopiles à partir de modèles simples** : A partir des modèles du chapitre II, un plan expérimental est présenté au chapitre III. Ce plan a pour objectif de comprendre l'impact de quelques-uns des paramètres de la biopile à base de plantes sur ses performances, grâce à la mesure de l'impédance du système. L'isolement d'un paramètre de conception (épaisseur d'une électrode, distance inter-électrode, conductivité, etc.) se fait en ramenant les transferts électroniques complexes à un couple redox modèle connu.
- **Etudier l'utilisation de nouveaux matériaux bio-sourcés à meilleur impact environnemental et économique** : Le biochar, produit solide résiduel issu de la pyrolyse (combustion sans oxygène) de la biomasse, est un matériau. Le chapitre IV décrit l'approche expérimentale utilisée pour identifier et tester un biochar idéal pour l'application comme anode dans les biopiles à base de plantes. Les performances obtenues avec le biochar sont comparées à celles obtenues avec un matériau standard dérivé du pétrole, utilisé dans beaucoup de publications, le feutre de carbone.
- **Optimiser la mise à l'échelle des biopiles à base de plantes et le transfert de puissance** : Après avoir

optimisé et testé de nouveaux matériaux sur une unité, le dernier chapitre s'intéresse à la mise à l'échelle des biopiles à base de plantes, à la connexion des unités entre elles. L'étude proposée porte, entre autres, sur l'impact de la connexion ionique sur les performances des biopiles à base de plantes, et exprime les points de vigilance à prendre en compte lors de la mise à l'échelle. Le chapitre propose une étude supplémentaire, en s'intéressant à l'adéquation de la mise à l'échelle avec les systèmes électroniques utilisés pour récupérer la puissance électrique. Après un état de l'art de ces systèmes, quelques systèmes commerciaux de gestion d'énergie sont étudiés.

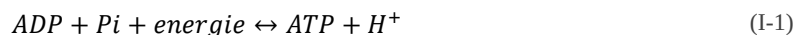
Ainsi, depuis l'optimisation d'une unité jusqu'à la gestion de l'énergie électrique produite, en passant par le dimensionnement de nouveaux matériaux biosourcés, la thèse se propose d'apporter le recul nécessaire pour la réduction des coûts environnementaux et économiques selon une approche globale, afin d'identifier les axes de recherche prioritaires à mener pour lever les verrous importants.

I.B. Transferts biochimiques dans une biopile à base de plantes

I.B.1. Transfert d'électrons et métabolisme

I.B.1.i. *Production d'énergie par synthèse d'ATP*

La plupart des micro-organismes captent et utilisent l'énergie nécessaire à leur croissance et à leur reproduction par la synthèse chimique de molécules d'intérêt comme l'Adénosine TriPhosphate (ATP). Cette molécule comprend une structure de Ribonucleoside Adénosine à laquelle sont liées 3 groupes phosphate $H_2PO_4^-$ en série, partageant un atome d'oxygène. On parle de lien anhydride entre les deux derniers groupes phosphate, et de lien ester entre le troisième groupe phosphate et le reste de la molécule (Figure I-3). Les liens anhydride sont riches en énergie libre par hydrolyse ($\Delta G^\circ = -32 kJ/mol$), ce sont eux qui sont utilisés pour stocker de l'énergie. Lorsqu'un groupe est hydrolysé, cette énergie peut alors être utilisée pour les besoins de la cellule (croissance, reproduction, métabolisme, etc.). En cas d'hydrolyse, la molécule d'ATP perd un groupe phosphate et devient une molécule d'Adénosine DiPhosphate (ADP). L'ADP peut alors se reconstituer en ATP par un apport de phosphate inorganique (Pi) et d'énergie extérieure, dépendant du ou des mécanismes de captation d'énergie développés par le micro-organisme [12] :



I.B.1.ii. *Classification des micro-organismes selon la nature de leur source d'énergie*

Une classification des micro-organismes peut être réalisée selon le métabolisme utilisé pour capter l'énergie induisant la synthèse d'ATP [13]. Une des classifications consiste à classer les espèces selon la nature de l'énergie extérieure utilisée. Les micro-organismes sont alors divisés selon deux grandes catégories :

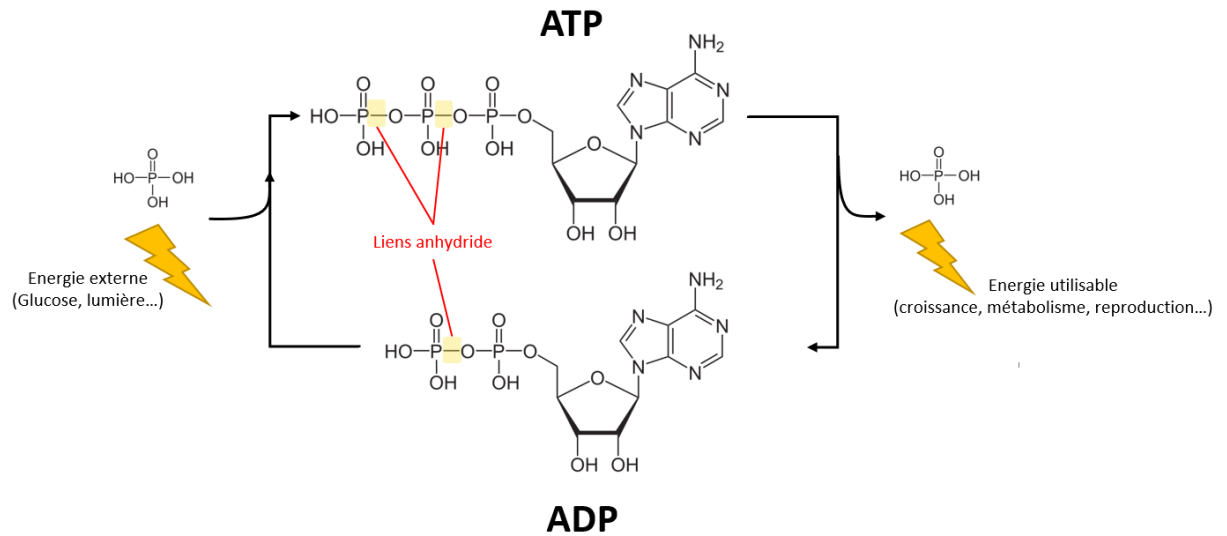


Figure I-3: Molécule d'Adenosine TriPhosphate (ATP) , hydrolysé en Adenosine DiPhosphate (ADP) pour produire de l'énergie, et régénérée en ATP grâce à l'apport d'énergie extérieure

- **Les micro-organismes chimiotrophes**, capables de se fournir en énergie provenant d'éléments chimiques. Parmi eux sont distingués :
 - **Les chimioorganotrophes** : L'énergie chimique provient de l'oxydation de molécules organiques : glucose, acétate. Par exemple, les cellules animales sont chimioorganotrophes.
 - **Les chimiolithotrophes** : L'énergie chimique provient de l'oxydation de molécules inorganiques, comme l'hydrogène gazeux H_2 , le sulfure d'hydrogène H_2S , l'ammoniaque NH_4^+ ou encore les ions ferreux Fe^{2+} .
- **Les micro-organismes phototrophes**, capables de récupérer l'énergie d'un rayonnement de photon (lumière, en particulier du soleil). Ils n'ont pas besoin de source d'énergie chimique. Deux formes de micro-organismes phototrophes existent :
 - **Les phototrophes oxygéniques** : la conversion d'énergie de rayonnement lumineux en ATP entraîne la production de dioxygène O_2 . C'est le cas par exemple des cyanobactéries, des algues ou des cellules végétales
 - **Les phototrophes anoxygéniques** : tout comme les phototrophes oxygéniques, leur énergie provient du rayonnement des photons. Cependant, elles ne produisent pas de dioxygène, et utilisent plutôt des matières organiques ou inorganiques comme donneur d'électron plutôt que l'eau H_2O . Les héliobactéries font partie de cette catégorie, ainsi que les bactéries « pourpres » [14]

Une autre classification, assez similaire, consiste à séparer les micro-organismes selon l'origine de la matière organique qu'ils utilisent pour croître. Les micro-organismes synthétisant leur matière organique à partir de matière carbonée organique déjà existante sont appelés **hétérotrophes**, tandis que ceux devant synthétiser leur matière organique à partir

de matière inorganique (dioxyde de carbone CO_2) sont classés comme **autotrophes**. Par définition, les micro-organismes chimioorganotrophes sont hétérotrophes, et les chimiolithotrophes sont autotrophes. Beaucoup de phototrophes sont autotrophes, mais certaines bactéries comme les héliobactéries par exemple, sont hétérotrophes.

Certains micro-organismes ne rentrent pas dans une catégorie précédemment citée, car ils sont capables d'activer plusieurs métabolismes selon l'environnement dans lequel il se trouve : par exemple, les bactéries vertes glissantes peuvent vivre par photosynthèse en anaérobie, ou par respiration de matière organique dans le noir en présence d'oxygène.

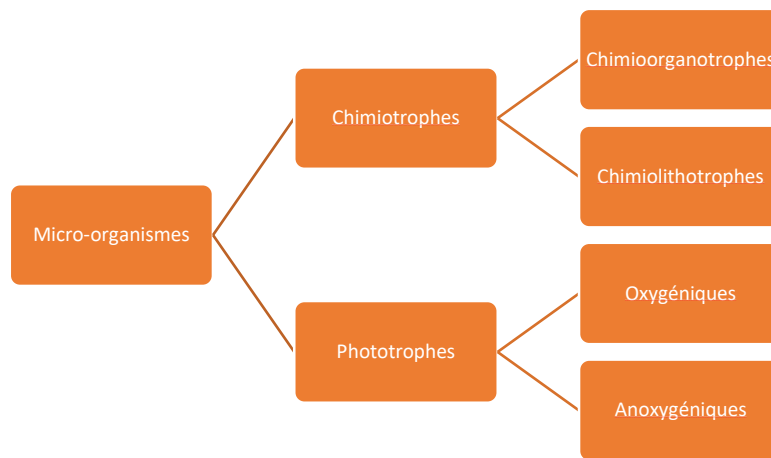


Figure I-4 : Classification des micro-organismes

I.B.1.iii. *Production d'ATP par oxydo-réduction*

Malgré une grande diversité des modes de production d'énergie des micro-organismes (cf. section ci-dessus), le principe de production des molécules d'ATP reste identique : utiliser le transfert d'électrons entre deux éléments chimiques par réaction d'oxydoréduction (Figure I-5). Cette circulation d'électrons permet de faire passer des protons au niveau des sites de production d'ATP, alors que sont déjà présents de l'ADP et du phosphate inorganique.

Les micro-organismes chimioorganotrophes, par exemple, vont décomposer les matières organiques en CO_2 grâce à des enzymes, et transférer les électrons issus de cette décomposition jusqu'à un accepteur d'électron, (souvent le dioxygène (Figure I-6). Les micro-organismes phototrophes vont quant à eux utiliser l'énergie de rayonnement de photons pour inverser la circulation électronique : le CO_2 devient alors accepteur d'électrons et sa réduction permet la production de molécules organiques, tandis que l'eau devient donneur d'électrons et son oxydation fournit du dioxygène.

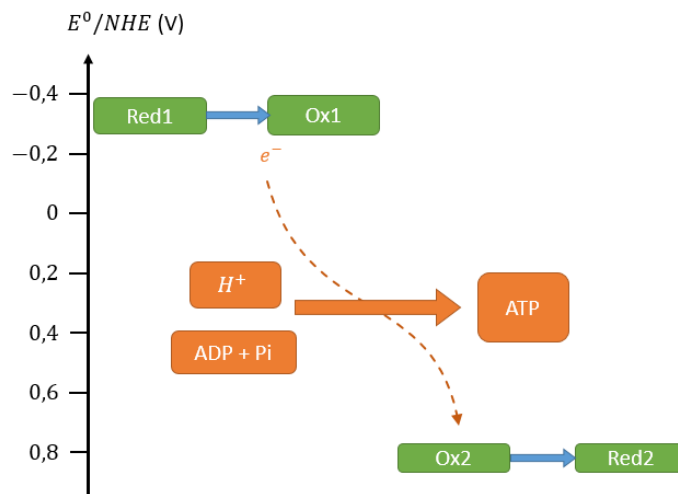


Figure I-5 : Production d'ATP par circulation d'électrons (oxydoréduction) et mise en mouvement de protons

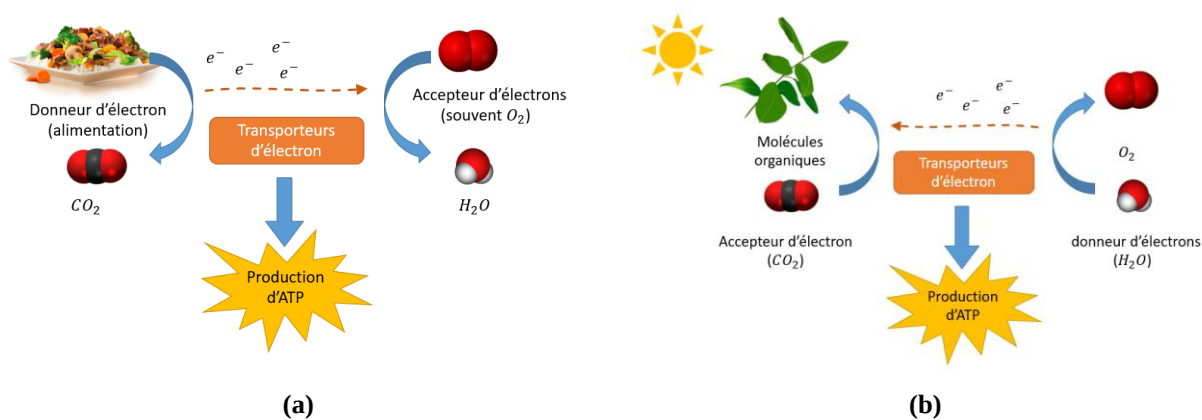


Figure I-6 : Principe de la production d'ATP par respiration chez les êtres vivants (a) chimioorganotrophes , (b) phototrophe oxygéniques

Pour assurer ce transfert électronique depuis le site d'oxydation vers le site de réduction, des molécules redox sont utilisés comme « transporteurs d'électrons ». On trouve parmi elles :

- Le NADH (Nicotinamide Adenine Dinucleotide) :



- Le FADH₂ (Flavin Adenine Dinucleotide) :



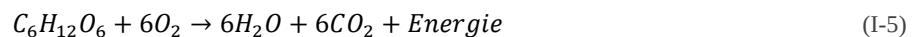
- La Quinine



I.B.1.iv. *Respiration aérobie chez les chimioorganotrophes*

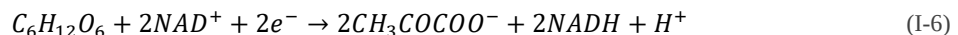
Le dioxygène est très utilisé comme accepteur terminal d'électrons par les chimioorganotrophes, car il présente un pouvoir oxydant fort grâce à un potentiel standard très élevé ($E^\circ_{O_2/H_2O} = 1.23V$). Il permet ainsi de récupérer des électrons d'une grande variété de réducteurs. On parle de **respiration aérobie**.

Chez les eucaryotes comme chez les procaryotes, en présence d'oxygène (cas dit « aérobie »), le glucose représente la source d'électrons la plus couramment utilisée, et de fait la plus étudiée. Dans le mécanisme de respiration, le glucose est progressivement oxydé en CO_2 suivant la réaction d'oxydoréduction totale :



Dans les cellules, cette réaction est en réalité divisée en 3 sous-réactions [15] (Figure I-7) :

- **La glycolyse** : le glucose s'oxyde et forme 2 molécules de pyruvate CH_3COCOO^- . Les électrons libérés réduisent 2 molécules de NAD^+ en $NADH$. Cette première décomposition permettra d'aboutir à la production de 2 molécules d'ATP par molécule de glucose.



- **Le cycle de Krebs** : le pyruvate est encore oxydé et transformé en Acétyl-Coenzyme a (acetyl-coA) et intègre un procédé cyclique dans lequel il est totalement décomposé.
- **La chaîne de transport électronique et la phosphorylation oxydative** : les électrons issus du glucose et du pyruvate sont transportés jusqu'à la membrane interne (ou membrane plasma) par l'intermédiaire des transporteurs d'électrons, $NADH$ et $FADH_2$. Les électrons vont alors circuler dans plusieurs complexes pour rejoindre le dioxygène comme accepteur final d'électrons. Cette circulation d'électrons porte le nom de chaîne de transport électronique, et induit le processus de production d'ATP, appelé « phosphorylation oxydative »

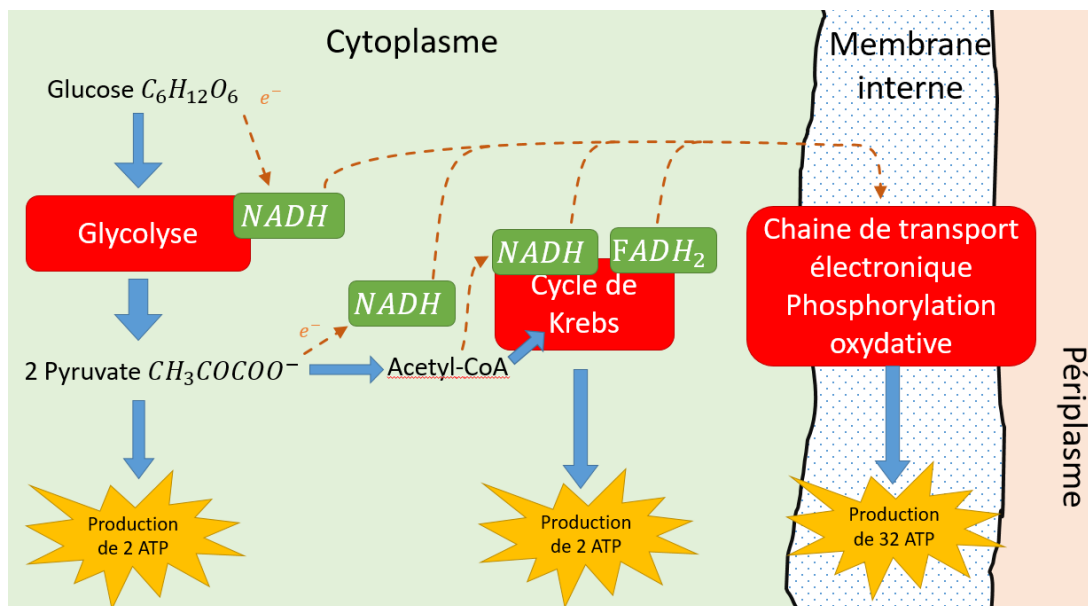


Figure I-7 : Mécanismes réactionnels de décomposition du glucose (cas aérobie)

Pour cette dernière, La circulation d'électrons passe dans les complexes représentés Figure I-8 :

- **L'ubiquinone (Q)** oxyde $NADH$ en NAD^+ via le complexe I appelé NADH déshydrogénase. Ce complexe est en forme de L, avec un bras dans la membrane et l'autre dans le cytoplasme [16]. L'ubiquinone peut également oxyder le succinate, produit par le cycle de Krebs, via le complexe 2 II appelé succinate déshydrogénase
- La forme réduite de l'ubiquinone, **l'ubiquinol (QH_2)**, transporte les électrons vers le complexe III, dénommé complexe bc1
- Le complexe bc1 transfère alors les électrons au **cytochrome C**, hémoprotéine contenant des hèmes (atomes de Fer ou de cuivre entourés de quatre atomes d'azote)
- Enfin, le **complexe IV**, appelé cytochrome oxydase, transfère 4 électrons depuis 4 cytochromes C vers le dioxygène pour que celui-ci se réduise en eau.

Cette chaîne complexe de transfert d'électron peut également se représenter sous forme de « cascade d'électrons » sur une échelle de potentiel redox Figure I-9. La différence de potentiel entre $NADH$ et O_2 est alors de $-1.2V$, ce qui explique la circulation naturelle des électrons de $NADH$ vers O_2 .

Comme énoncé à la section précédente, le passage des électrons au sein de chaque complexe agit comme une pompe à protons et « aspirent » des protons à l'extérieur du cytoplasme. Ce mécanisme entraîne un gradient de protons important entre les deux zones de chaque côté de la membrane interne. Les protons rediffusent alors naturellement vers le cytoplasme via le complexe appelé « ATP synthase ». Le passage de protons dans ce complexe en présence d'Adénosine Phosphate (ADP) et de phosphate inorganique entraîne la production d'ATP.

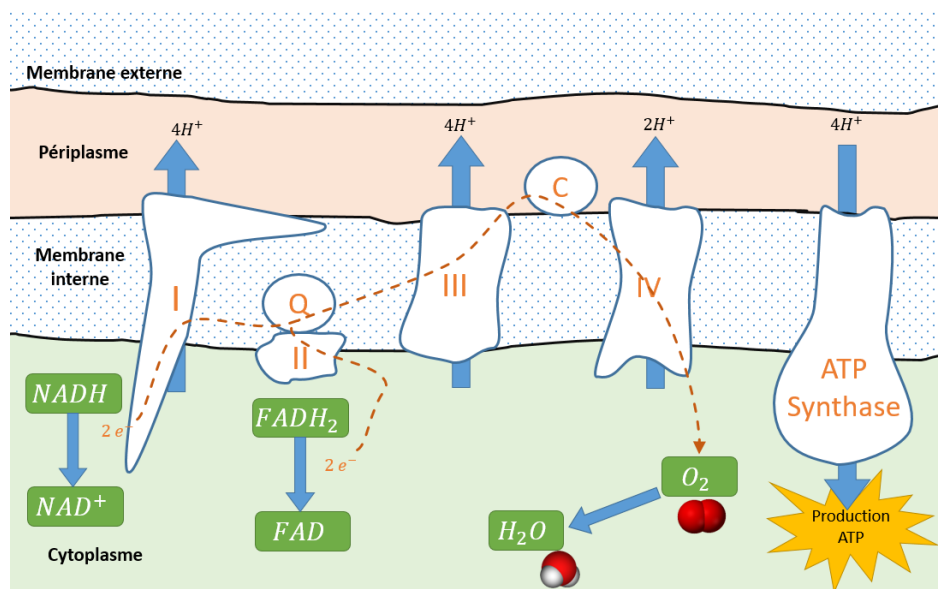


Figure I-8 : Exemple de Chaîne de transport d'électrons et phosphorylation oxydative : I = complexe NADH déshydrogénase, II = succinate déshydrogénase, Q = Ubiquinone, III = bc1-cytochrome, C = c-type cytochrome, IV = c-cytochrome Oxydase

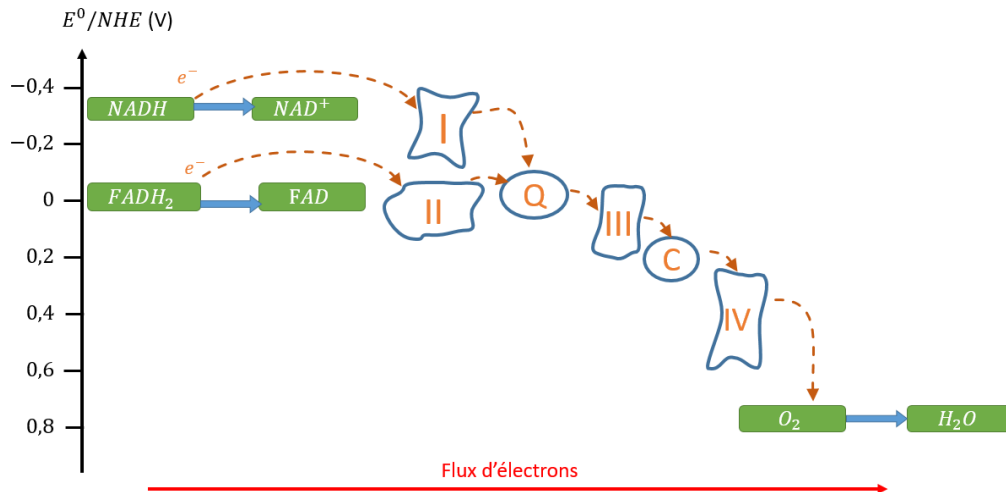


Figure I-9 : Cascade électronique depuis $NADH$ et $FADH_2$ jusqu'à la réduction de O_2 dans la membrane interne

La chaîne de transport d'électrons présentée ci-dessus est valable en présence d'oxygène, pour beaucoup d'espèces de bactéries appelées « oxydase + » (*Pseudomonas*, *Vibrio*, etc.) ainsi que pour les cellules eucaryotes (le transfert se fait alors dans les mitochondries). Chez d'autres bactéries, les possibilités de transfert électronique sont beaucoup plus diverses : les électrons peuvent par exemple entrer en circulation sans passer par une hydrogénase, directement par un oxydase (complexe III ou IV) [17]. En l'absence d'oxygène, d'autres stratégies de transfert électroniques se sont mises en place.

I.B.1.v. *Respiration extracellulaire : le cas de Geobacter*

La respiration aérobie est conditionnée au renouvellement constant et à l'accès facile au dioxygène. Dans le cas où le dioxygène vient à manquer, les micro-organismes ne peuvent pas boucler leur chaîne de respiration. Les molécules $NADH$ et $FADH_2$ ne peuvent pas revenir à leur état oxydé (NAD^+ et FAD , respectivement). Ces formes oxydées disparaissent donc progressivement. Or, ces dernières sont requises pour la glycolyse et les réactions du cycle de Krebs. Comme ces molécules disparaissent, la production d'ATP cesse, menant à terme à la mort cellulaire. En l'absence totale d'oxygène ou d'accepteur d'électrons, les micro-organismes trouvent des moyens de pallier à ce manque : ils produisent par exemple eux-mêmes un accepteur terminal d'électron à partir du pyruvate produit par la glycolyse. C'est le cas de la levure *Saccharomyces cerevisiae*, aussi appelée « levure de bière », produisant de l'éthanol à partir de l'acétaldéhyde, lui-même dérivé du pyruvate provenant de la glycolyse. Il est à noter que ce transfert électronique n'est pas complet, et la production d'ATP est faible contrairement au transfert électronique aérobie.

Dans le cas où des éléments accepteurs d'électrons sont dans un environnement proche, certaines bactéries ont mis au point une stratégie pour conserver un transfert électronique menant à l'oxydation complète de la matière organique :

elles transfèrent leurs électrons à l'extérieur de leur cellule, et réduisent donc des accepteurs d'électrons externes. Cette respiration est appelée « transfert électronique extracellulaire » (TEE). Il existe de nombreuses espèces de microorganismes capables de respirer par TEE (ce mode de respiration n'est pas seulement réservé aux bactéries) : des eukaryotes comme *Saccharomyces cerevisiae*, des archées (*Pyrococcus furiosus*) et des bactéries des embranchements *Firmicutes*, *Actinobacteria*. Toutes les classes de *Proteobactéries* en contiennent également [18]. Ces bactéries sont appelées « électro-actives ». Celles du genre **Geobacter** sont les plus emblématiques du TEE. Ce sont des bactéries à gram négatif, faisant partie du groupe des protéobactéries. Ces bactéries sont présentes dans la nature dans les milieux anaérobies. Elles réduisent les éléments accepteurs d'électrons ambiants tels le Fer Fe(III) ou le Souffre sans devoir les absorber. Parmi les différentes espèces de Geobacter, on trouve les plus connues *Geobacter sulfurreducens* et *Geobacter metallireducens*.

Les bactéries électro-actives ont développé plusieurs modes de TEE:

- **Contact direct** : l'élément chimique entre en contact avec la bactérie. Il peut y avoir deux types de transferts :
 - **Contact sur la membrane externe** (voir Figure I-11) : l'élément chimique accepteur d'électrons entre en contact avec la membrane externe de la bactérie. Geobacter est capable de transférer les électrons à la membrane externe grâce à la production de Cytochromes C en dehors de la membrane interne (Outer membrane cytochrome OmC). Il a par ailleurs été montré que la voie de transfert électronique dépendait du potentiel de l'accepteur d'électrons [19] : il existe deux types de cytochromes C sur la membrane interne, et ceux-ci sont utilisés au choix selon le potentiel de l'accepteur.
 - **Contact par nano-fil conducteur** : ces bactéries peuvent également générer des nano-fils conducteurs pour se connecter à des éléments accepteurs d'électrons spatialement plus loin. C'est le mode de transfert majoritaire : Reguera *et al.* ont montré qu'en retirant le gène responsable de la capacité de générer des nano-fils à des Geobacter mutantes, ces dernières n'étaient plus capable de réduire des oxydes de fer III [20].
- **Transfert indirect** : Les bactéries électro-actives peuvent également utiliser des médiateurs Redox pour transférer leurs électrons, des éléments chimiques capables de se réduire en acceptant les électrons des bactéries, puis de réduire un autre accepteur d'électrons un peu plus loin. Dans ce cas, les médiateurs jouent le rôle de transporteur d'électrons. Geobacter peut produire ces propres médiateurs. Le transfert électronique entre la bactérie et le médiateur se fait de manière directe.

La croissance des bactéries électroactives génère un biofilm conducteur, capable de transférer les électrons à des éléments chimiques extérieurs au biofilm (voir Figure I-10)

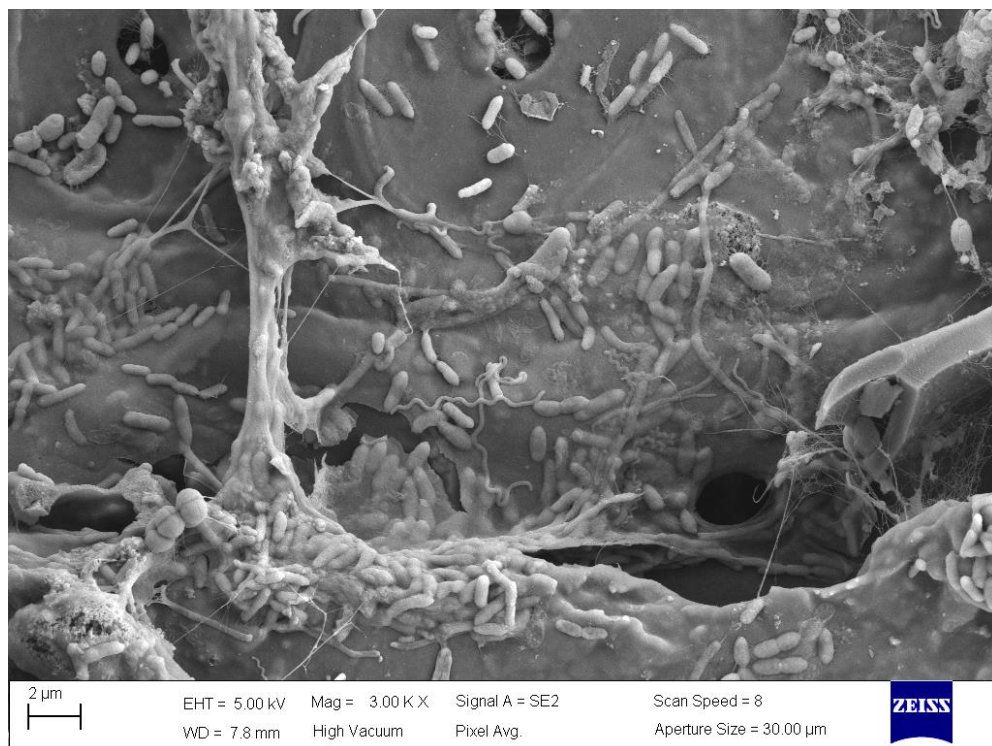


Figure I-10 : Développement d'un biofilm de bactéries électro-actives

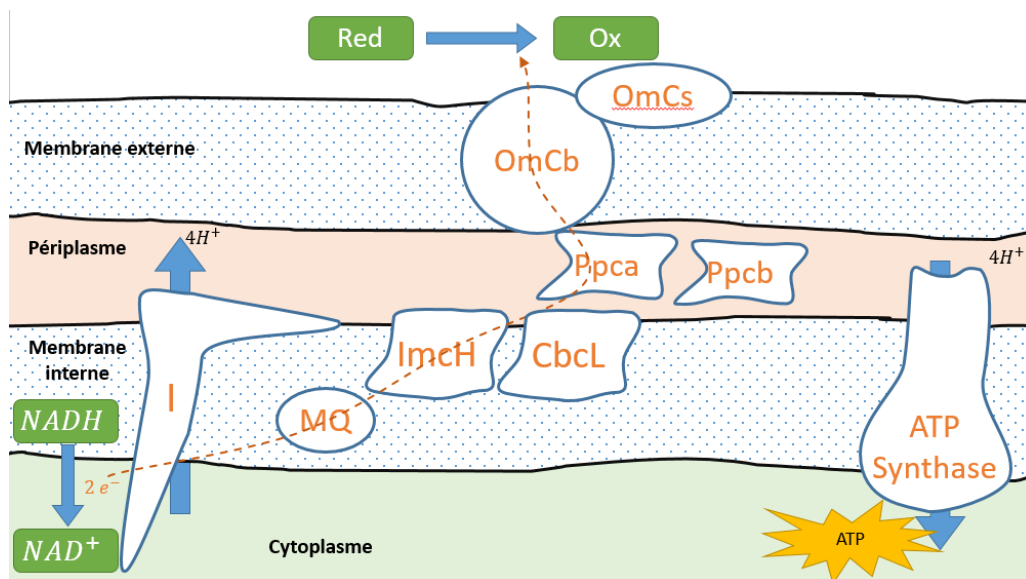


Figure I-11 : Transfert électronique de *Geobacter sulfurreducens* par contact direct : I = NADH déshydrogénase, MQ = ménaquinone, ImcH et CbcL = quinol oxydases pour la réduction d'accepteur à faible et fort potentiel respectivement, PpcA, PpcD et OmcB, OmcS = cytochromes C du périplasm et de la membrane externe, respectivement. Reproduit de [21]

I.B.2. Plantes et rhizodéposition

I.B.2.i. *Photosynthèse des carbohydrates*

Les plantes sont des organismes pluricellulaires phototrophiques oxygéniques. Les cellules végétales qui les composent sont en effet capables d'utiliser les photons provenant du rayonnement solaire pour réduire le CO₂ de l'air en matière organique, sucres essentiels à la croissance de la plante, tout en produisant de l'ATP. La production d'ATP se fait dans des organites spécialisés appelés « chloroplastes », et plus précisément dans un réseau de membrane au sein des chloroplastes, appelées thylakoïdes. La lumière est tout d'abord captée par une « antenne », un ensemble de pigments, tels que les chlorophylles ou les caroténoïdes. Les photons absorbés par les pigments sont transmis très rapidement à un centre réactionnel, lieu où se situe une paire spécialisée de molécules de chlorophylle a (chl a). Celle-ci passe à l'état « excité » lorsqu'un photon parvient à elle. Un électron d'une couche inférieure change d'orbitale vers la couche périphérique, et devient accessible à un accepteur d'électron situé aux alentours. Le centre réactionnel convertit ainsi l'énergie photonique en énergie électrochimique.

Deux types de photosystèmes existent et sont sensibles à deux longueurs d'onde (voir Figure I-12) :

- **Le photosystème PSII** : ce centre convertit l'énergie photonique pour favoriser l'oxydation de l'eau à 4 électrons (Oxydation en dioxygène). Quatre états d'oxydations sont donc nécessaires pour permettre cette oxydation. Une antenne périphérique constituée de pigments se situe tout autour du centre réactionnel. Elle filtre et concentre la lumière à la longueur d'onde de 680nm, et la transmet au centre réactionnel, composé de pigments et de protéines catalysant la réaction d'oxydation. Les électrons issus de l'oxydation sont alors transmis à une plastoquinone *PQ*, jouant le rôle de transporteur d'électrons. En se réduisant, la plastoquinone se lie à deux protons *PQH₂* et quitte le photosystème PSII pour diffuser librement dans la membrane. Elle cède ses électrons à une protéine contenant des ions cuivre, appelée plastocyanine. Cette réaction est catalysée en présence du complexe de cytochromes *b₆f*. Le potentiel standard de la plastocyanine n'est pas assez bas pour produire suffisamment d'ATP, un deuxième photosystème, le photosystème PSI apporte l'énergie suffisante pour pallier à ce problème :
- **Le photosystème PSI** : comme pour le PSII, une antenne *LHCI* situé autour du photosystème capte la lumière à la longueur d'onde de 700nm cette fois-ci. Le centre réactionnel est également constitué d'une paire de chlorophylles a, transformant l'énergie photonique en énergie électrochimique. Les électrons libérés sont donnés à une molécule formée de fer et de soufre, la Ferrédoxine (*Fdx*), et enfin au *NADP⁺* pour sa réduction en *NADPH*

L'oxydation de l'eau et la réduction des plastoquinones *PQ* en *PQH₂* crée un gradient de concentration de protons autour de la thylakoïde (entre le Lumen et le Stroma). Par diffusion, les protons vont naturellement traverser la membrane là où ils le peuvent, en l'occurrence par l'ATP synthase. Cette migration de protons va générer des molécules d'ATP pour la plante

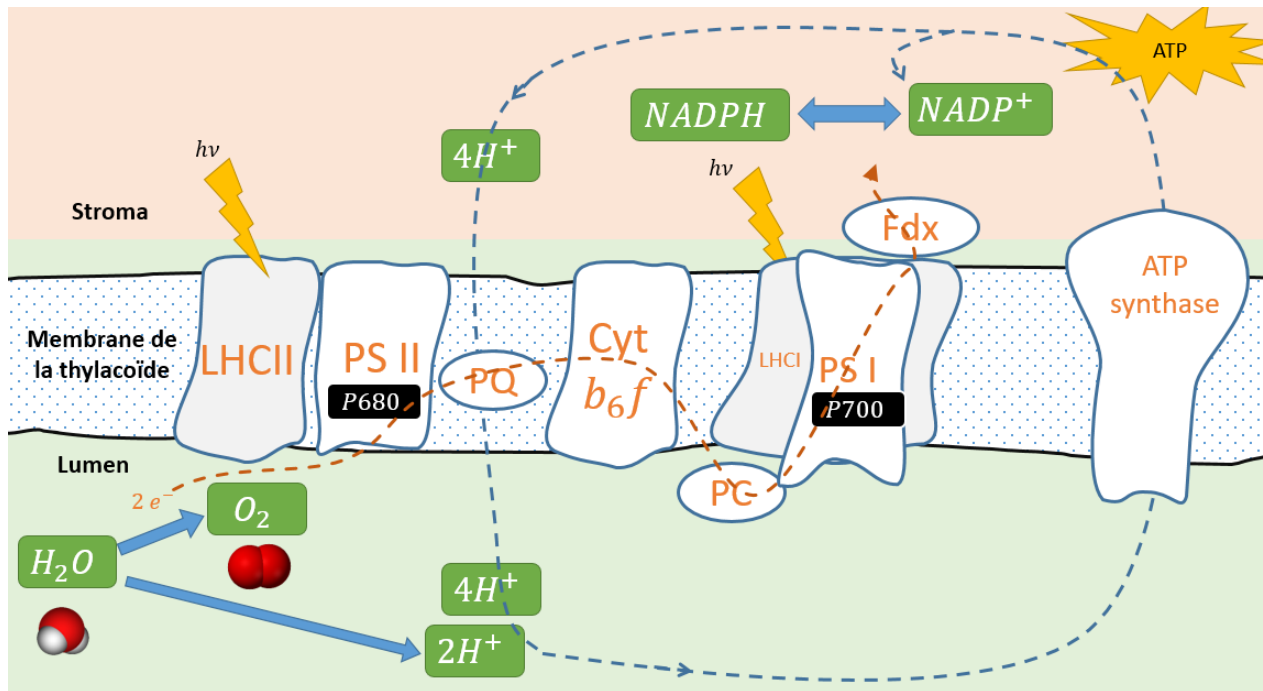


Figure I-12 : production d'ATP dans une thylakoïde par photosynthèse et circulation électronique : LHCII, Antenne périphérique du photosystème II (Light Harvesting Complex II) ; PSII, photosystème II ; PQ, Plastoquinone ; Cyt b_6f , complexe de cytochromes b_6f ; PC, plastocyanine ; LHCI, Antenne périphérique du photosystème I ; PSI, photosystème I ; Fdx, ferrédoxine

I.B.2.ii. Transferts biochimiques dans les racines

Transport de l'eau

Les plantes acheminent leurs nutriments grâce au transport de l'eau. En effet, l'eau du sol est absorbée par les racines et rejoint les feuilles par les canaux vascularisés du xylème, par opposition au phloème qui transporte l'eau dans le sens opposé (voir Figure I-14). En cas de besoin, la plante « transpire » par les feuilles pour évacuer l'eau et en faire circuler davantage du sol vers l'air. Pour permettre le transport de l'eau et des autres éléments chimiques, la plante joue sur la différence de potentiels chimiques ou enthalpies libre μ_{H_2O} . La notion de potentiel hydrique (Ψ) est introduite pour rapporter le potentiel chimique de l'eau au volume molaire (V_w) : $\Psi = \mu_{H_2O}/V_w$. Le potentiel hydrique est la somme de plusieurs potentiels physiques :

$$\Psi = \Psi_{\omega} + \Psi_H + \Psi_m + \Psi_g \quad (I-7)$$

Où Ψ_{ω} est le potentiel osmotique, lié à la concentration en ions, Ψ_H est le potentiel hydrostatique correspondant à la pression de turgescence ou à la tension dans le xylème, Ψ_m est le potentiel matriciel, valable uniquement dans le sol et caractérisant les liaisons entre l'eau et les éléments structuraux du sol, et Ψ_g est le potentiel gravitationnel traduisant l'énergie potentielle de l'eau (négligeable pour les petites à moyennes plantes).

Au niveau du sol, le potentiel hydrique de l'eau est dominé par la composante osmotique Ψ_{ω} et la composante matricielle Ψ_m :

$$\Psi_{sol} = \Psi_{\omega} + \Psi_m \quad (I-8)$$

Les valeurs de Ψ_{sol} peuvent varier de 0 (capacité de rétention maximale, sol très humide) à $-1.5MPa$ pour un sol très

sec.

Le potentiel hydrique de l'atmosphère correspond à la pression partielle de vapeur d'eau par rapport à une atmosphère saturée en eau. Il s'exprime en fonction de l'humidité relative de l'air HR en % (cette grandeur dépend de la température) :

$$\Psi_{\text{atm}} = \frac{RT \ln(HR)}{V_w} \quad (\text{I-9})$$

Où R est la constante des gaz parfaits, T est la température en Kelvin, V_w est le volume molaire de l'eau ($8.10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$). Le potentiel hydrique de l'atmosphère peut varier entre 0 MPa pour une atmosphère saturée en eau ($HR = 100\%$), et -100 MPa pour un environnement très sec.

Cette grande différence de potentiels hydrique est une aubaine pour la plante. Grâce à celle-ci, la plante peut faire circuler l'eau du sol vers l'atmosphère, la stocker et absorber les nutriments situés initialement dans le sol (voir Figure I-13).

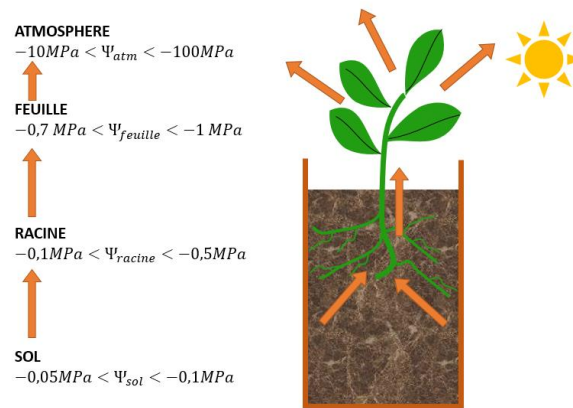


Figure I-13 : Exemple de transport de l'eau par différences de potentiels hydriques dans une atmosphère humide et un sol relativement sec

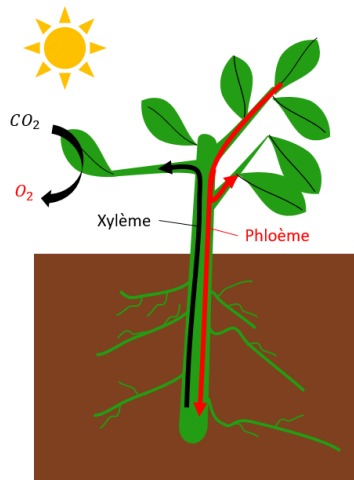


Figure I-14 : Transferts chimiques entre la plante et son environnement

Transport des nutriments

Les nutriments présents sous forme d'ions dans le sol passent dans les racines des plantes par transport de l'eau. Un certain nombre d'éléments sont nécessaires pour la croissance de la plante. Les principaux éléments chimiques constituant la plante sont le Carbone, l'Oxygène et l'Hydrogène. Ils constituent 93% de sa constitution totale sèche. Bien que faibles, les 7% restants sont indispensables aux processus métaboliques de la plante. Ils sont classés en deux grandes catégories : les Macro-nutriments, nécessaires en plus grande quantité, et les micro-nutriments. La Table I-1 recense les différents constituants chimiques trouvés dans des tissus des plantes, et explicite leur origine.

Table I-1 : Composition des tissus d'une plante (reproduit de Morot-Gaudry[22])

Eléments	Concentration dans la matière sèche (%)	Origine
Carbone	44	CO_2, HCO_3^-
Oxygène	43	H_2O
Hydrogène	6	
		Sol
Macro-éléments		
Azote	1.5	NO_3^-, NH_4^+
Potassium	1	K^+
Calcium	0.5	Ca^{2+}
Magnésium	0.2	Mg^{2+}
Phosphore	0.2	$HPO_4^{2-}/H_2PO_4^-$
Souffre	0.1	SO_4^{2-}
Silicium	0.1	SiO_3^{2-}
		Sol
Micro-éléments		
Chlorure	0.01	Cl^-
Fer	0.01	Fe^{3+}
Manganèse	0.005	Mn^{2+}
Zinc	0.002	Zn^{2+}
Bore	0.002	H_3BO_3
Cuivre	0.0006	Cu^{2+}
Nickel	0.00001	Ni^{2+}
Molybdène	0.00001	MoO_4^{2-}

Pour passer jusqu'au Xylème, vaisseau transportant l'eau vers les feuilles, les nutriments doivent être transportés de façon radiale au travers de plusieurs couches de cellules de la racine : le rhizoderme, le parenchyme cortical, l'endoderme et le péricycle. Il existe deux modes de transport de l'eau, apoplasmique et symplasmique (voir Figure I-15). La voie du symplasma correspond au réseau des cytoplasmes des cellules des racines. L'eau est alors filtrée au début par la membrane du rhizoderme, et reste à l'intérieur des cellules, passant par les jonctions entre cellules, appelées plasmodesmes, pour aller rejoindre directement le Xylème. La voie apoplastique comprend l'ensemble des parois cellulaires, entre lesquelles l'eau peut diffuser. L'eau diffuse depuis le sol et est filtrée seulement au niveau de l'endoderme par les cadres de Caspary, pour apporter uniquement les nutriments nécessaires.

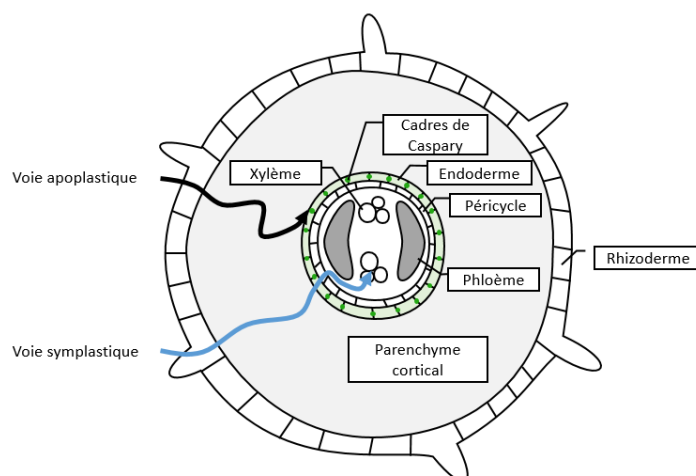


Figure I-15 : Transport de l'eau depuis le sol jusqu'au xylème (coupe en tranche d'une racine, les protubérances externes sont des poils absorbants)

I.B.2.iii. *Rhizodéposition*

Définition

De nombreuses études ont montré que les plantes pouvaient radicalement changer l'environnement du sol dans lequel elles poussaient. C'est ce qui est appelé « l'effet Rhizosphère ». L'effet rhizosphère se traduit d'abord par une diminution des nutriments et de l'eau du sol, absorbés par la plante. Il intervient également et surtout en modifiant la composition microbiologique et chimique du sol. Clark écrivait en 1949 qu'il existait des relations fortes entre les racines des plantes et le développement microbien, par exemple (certaines racines pouvaient être entièrement recouvertes de champignons, au point qu'elles n'étaient même plus en contact avec le sol) [23]. Ses relations sont majoritairement symbiotiques : la plante et les micro-organismes s'apportent mutuellement de quoi vivre, dans une logique de coopération, mais peuvent être également parasites voire pathogènes [24]. Le développement microbien important autour des racines est essentiellement dû à l'apport de matière organique produite par la plante : la rhizodéposition. Il s'agit de l'ensemble des composés carbonés relâchés dans le sol par la plante. La plante perd en effet des composés au fur et à mesure qu'elle grandit. Théoriquement, tous les composés contenus dans les tissus des racines peuvent être relâchés dans le sol. Lors d'études en culture hydroponique, des carbohydrates, acides aminés et organiques, phénols, acides gras, stérols, enzymes, vitamines, hormones et des nucléosides ont été trouvés dans les bains de culture ([25], [26]).

Mécanismes de rhizodéposition

Plusieurs mécanismes de rhizodéposition coexistent et n'ont pas les mêmes impacts. Une classification générique a été définie par Rovira *et al.* en 1979 [27] (voir Figure I-16) :

- **Les exsudats racinaires** : Les exsudats sont des composés chimiques de la plante, relâchés par diffusion passive. Les racines n'ont peu de contrôle dessus. Les principaux composés trouvés dans les exsudats sont des éléments simples, participant au métabolisme de la plante : des sucres libres (Glucose, sucrose..) des acides aminés (glycine, glutamate..) et des acides organiques (acétate, malate..). Le taux d'exsudation dépend

de trois paramètres : Le gradient de concentration entre racines et sol, la perméabilité de la membrane plasma et la distance radiale entre le soluté situé dans la racine et le sol. La concentration de ces composés dans le sol est en général extrêmement faible relativement à celle dans la plante, ce qui impose un gradient de concentration favorable à l'exsudation. Il existe des moyens pour la plante d'accélérer ou de réduire ces exsudations, selon ses besoins. Les anions organiques perdus peuvent être récupérés par énergisation de la membrane : une pompe à protons ATP-pase pompe des protons en dehors de la membrane, créant ainsi un gradient de pH. En rediffusant naturellement par une protéine spécifique, les protons H^+ cotransportent les anions organiques chargés négativement pour les ramener à l'intérieur de la membrane [28]. Kuzyakov *et al.* [29] ont également montré que la plante pouvait récupérer jusqu'à 10% de glucose (non chargé) présent dans le sol. Par ailleurs, la plante peut au contraire renforcer l'exsudation racinaire : celle-ci peut être accélérée en ouvrant des canaux spécifiques. Ligaba *et al.* [30] ont montré qu'en présence d'ions Aluminium toxiques Al^{3+} , le colza activait un gène pour relâcher plus de malate. Le malate peut se complexer avec les ions aluminiums, les rendant inoffensifs pour le développement sain des racines.

- **Les sécrétions (excluant le mucilage)** : Il s'agit des composés excrétés de manière active par la plante, en fonction des conditions du sol. Negishi *et al.* ont trouvé que lors d'une déficience en fer dans le sol, l'orge sécrétait plus de phytosiderophore, molécule capable de se complexer avec le fer, pour mieux l'assimiler ensuite [31]. Les sécrétions de protons par les plantes légumineuses permettent également de faciliter la récupération de nutriments par une meilleure dissolution.
- **Les mucilages provenant de la plante** : Le mucilage des racines est une couche gélatineuse autour du bout de la racine. Il est formé de polysaccharides issus d'exocytose (libération des molécules à travers la membrane cellulaire) des cellules de la coiffe racinaire. Le mucilage apporte une diversité de bienfaits pour la racine : il peut se complexer avec des métaux toxiques comme le Plomb ou le Cuivre pour protéger le méristème ([32]), assure une réserve d'eau, ou encore stabilise le sol pour faciliter le passage de la racine.
- **Symbiose mycorrhizienne/ bactérienne** : Une coopération est en place depuis des millions d'années entre certains micro-organismes et les végétaux. L'un et l'autre s'apportent mutuellement le substrat nécessaire à leur croissance. Avant de parvenir dans le sol, les exsudats racinaires peuvent être captés par des bactéries ou des champignons. Ces derniers sont capables de pénétrer les cellules végétales pour être au plus proche de l'exsudation. En échange, ils synthétisent ou catalysent les nutriments et les apportent à la plante ([33])
- **Les lysats** : ils correspondent aux résidus de mort cellulaire par autolyse de la plante. La membrane de la cellule est alors progressivement dégradée jusqu'à la colonisation de la cellule par les microbes, relâchant les composés de la cellule dans la rhizosphère.

Quantité de rhizodéposition

Il est très difficile d'estimer la quantité de Carbone perdue par la plante par rhizodéposition. La plupart des résultats s'accorde à dire que le Carbone fixé se répartit entre les tiges/feuilles, les racines, la respiration de la rhizosphère (respiration des racines, respiration des micro-organismes en symbiose et respiration des micro-organismes récupérant les exsudats). Kuzyakov *et al.* explique cette difficulté par trois principales raisons [34] : les concentrations en matière

organique sont très faibles et donc difficiles à détecter, ces matières organiques se décomposent très vite sous l'action des micro-organismes (0.5 à 10 jours), et les rhizodépôts sont concentrés dans une zone très étroite autour des racines. Ainsi, selon la méthode utilisée, les résultats diffèrent : les expériences par labellisation au carbone radioactif (^{14}C ou ^{13}C) montrent des quantités de Carbone excrété de 3 à 7 fois supérieur aux méthodes plus traditionnelles. Par ailleurs des biais importants existent sur les méthodes : la plupart des études se basent sur de jeunes plants, pour contrôler au mieux les conditions environnementales.

Malgré les conditions expérimentales difficiles, les études de quantification existent. Kuzyakov *et al.* ont proposé un calcul moyen de carbone libéré dans le sol [34]. Pour le colza *Lolium perenne*, la moyenne de Carbone transférée au sol calculée par leur étude est de **18%** (32% -14% de racines), dont 13% sont convertis en CO_2 , et 4.7% sont des exsudats racinaire non minéralisés. Pour le pâturage, cette moyenne monte à **20%** (40%-20% de racines). Le carbone total donné au sol par les plantes (comprenant les racines) est alors estimé à 1500 et 1700 $\text{kg C} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$ pour les céréales et les herbes, respectivement. Swinnen *et al.* ont estimé la quantité de carbone sous terre à 2310 $\text{kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$, soit légèrement plus que le précédent calcul [35]. Au sein de ce carbone, la quantité de rhizodépôts (extrapolation sur une quantité de matière organique présente dans le sol après 19 jours après le début de la plantation) a été estimée à $500 \pm 120 \text{ kg C} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$, soit 56 à 64% du carbone fourni sous terre.

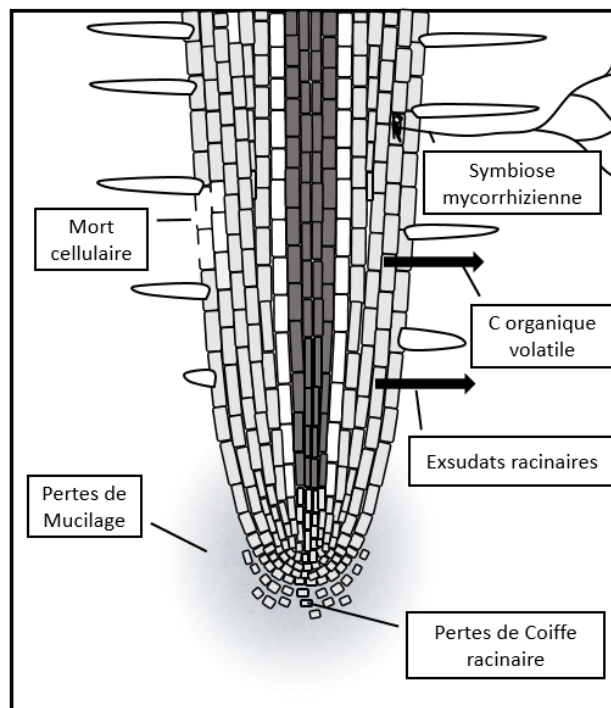


Figure I-16 : Différents mécanismes de rhizodéposition (inspiré de Jones *et al.* [36])

En conclusion, environ 20% du carbone utilisé par la plante est respiré et revient sous forme de dioxyde de carbone. Pour synthétiser la matière organique nécessaire à la croissance de la plante, l'énergie provenant du soleil est convertie en énergie électrochimique par les cellules végétales, leur permettant de métaboliser leur matière organique par

réduction du dioxyde de carbone et oxydation de l'eau en dioxygène. Avec le phénomène de rhizodéposition, les plantes excrètent une partie (entre 18 et 20% du carbone total transformé selon les études précédentes) de cette matière organique dans le sol. Cette matière organique est alors décomposée par la rhizosphère microbiologique. Par respiration, ces micro-organismes minéralisent la matière organique en dioxyde de carbone, clôturant le cycle du Carbone, et closent leur chaîne de transfert électronique en réduisant le dioxygène en eau (voir Figure I-17).

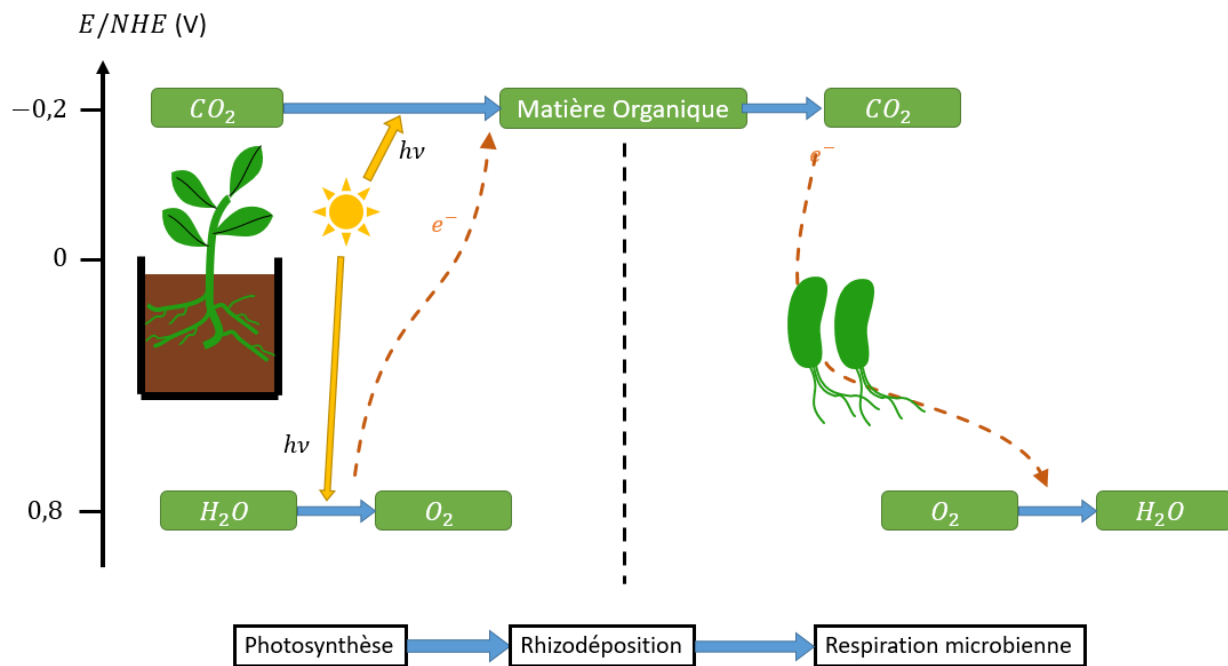


Figure I-17 : Cycle du carbone par rhizodéposition et respiration microbienne

I.B.3. Rhizodéposition et biopile

Les voies métaboliques des micro-organismes dans la rhizosphère sont variées, et dépendent essentiellement des éléments chimiques dans l'environnement dans lequel ils se trouvent (voir Figure I-18). En présence d'oxygène, celui-ci joue le rôle d'accepteur final d'électrons et favorise le développement de micro-organismes hétérotrophes aérobies. Les exsudats racinaires sont oxydés en dioxyde de Carbone CO_2 . Par ailleurs, en présence d'ammoniaque NH_3 , des micro-organismes dits « nitrifiants » oxydent l'ammonium en Nitrites NO_2^- , puis en Nitrates NO_3^- . Ces derniers peuvent également être réduits de nouveau en Nitrites par des micro-organismes « dénitrifiants », puis transformés en oxydes nitriques NO , en oxydes nitreux N_2O ou encore en diazote N_2 [37]. En l'absence d'accepteur final d'électrons (sans Dioxygène, ni Nitrates, ni Sulfates), les micro-organismes hétérotrophes aérobies laissent leur place à d'autres micro-organismes, utilisant de nouvelles voies métaboliques. Les archées méthanogènes synthétisent du méthane par réduction du dioxyde de carbone et oxydation du dihydrogène, ou par transformation de l'ion acétate (cette dernière produit plus de 2/3 de la production de méthane) [38]. Ce méthane diffuse dans l'air directement par le sol ou via les cavités localisées dans les tiges des plantes de marais, appelées *aérenchymes* (90% de l'émission de méthane). Le

méthane peut également être consommé par les bactéries méthanotrophes en présence d'oxygène et retransformé en CO_2 .

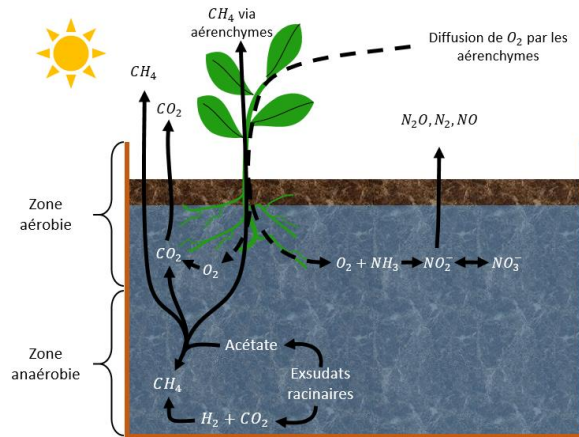


Figure I-18 : échanges gazeux dans la rhizosphère

Les bactéries électro-actives tels *Geobacter* (voir paragraphe I.B.1.v) sont aussi présentes dans les milieux anaérobies et partiellement aérobie de la rhizosphère. Ces bactéries sont présentes surtout lorsqu'un accepteur d'électrons autre que le dioxygène est présent dans le sol : *Geobacter metallireducens* réduisent par exemple le Fer (III) du sol [39]. Ces dernières sont particulièrement présentes dans l'environnement d'une plante fournissant des exsudats racinaires importants [40].

Ces bactéries électro-actives naturellement présentes dans le sol sont en compétition naturelle avec les méthanogènes et autres micro-organismes anaérobies. En fournissant un accepteur terminal d'électrons comme du Fer (III), ces bactéries deviennent compétitives et majoritaires, car leur voie métabolique est très efficace. Le concept des biopiles repose sur la croissance de ces bactéries sur une électrode (anode), matériau conducteur, connectée électriquement à une autre électrode, sur laquelle se situe un accepteur d'électron (cathode). La connexion de ces deux électrodes simule la présence d'un accepteur d'électron externe au niveau de l'anode, et favorise donc la croissance de bactéries électro-actives sur l'anode. Ainsi, ces bactéries transfèrent leurs électrons à l'anode de manière directe ou indirecte (voir section I.B.1.v et Figure I-19-A). La croissance de biofilm électro-actif sur l'anode est conditionnée à la présence aux alentours d'un donneur d'électrons, métabolisable par la bactérie. Les exsudats racinaires peuvent constituer des donneurs d'électrons potentiels pour les bactéries électro-actives. Ainsi, en plaçant une anode dans la partie anaérobie de la rhizosphère, et une cathode dans l'environnement d'un accepteur d'électrons (O_2 , Fer (III)...) il est possible de former une biopile à base de plantes (Figure I-19-B). En 2008, le groupe de D. Strik de l'université de Wageningen des Pays-Bas, décrit et prouve le concept des Piles à combustible Microbienne à base de Plantes (PCMP). Les performances énergétiques théoriques des PCMPs sont estimées à une puissance de $3.2W.m^{-2}$. Il est certain que le rendement de cette technologie, encore immature aujourd'hui, s'éloigne du rendement théorique (de 0.01 à $0.4W.m^{-2}$).

). Toutefois, les performances des PCMPs continuent de croître notamment par l'optimisation de différents paramètres.

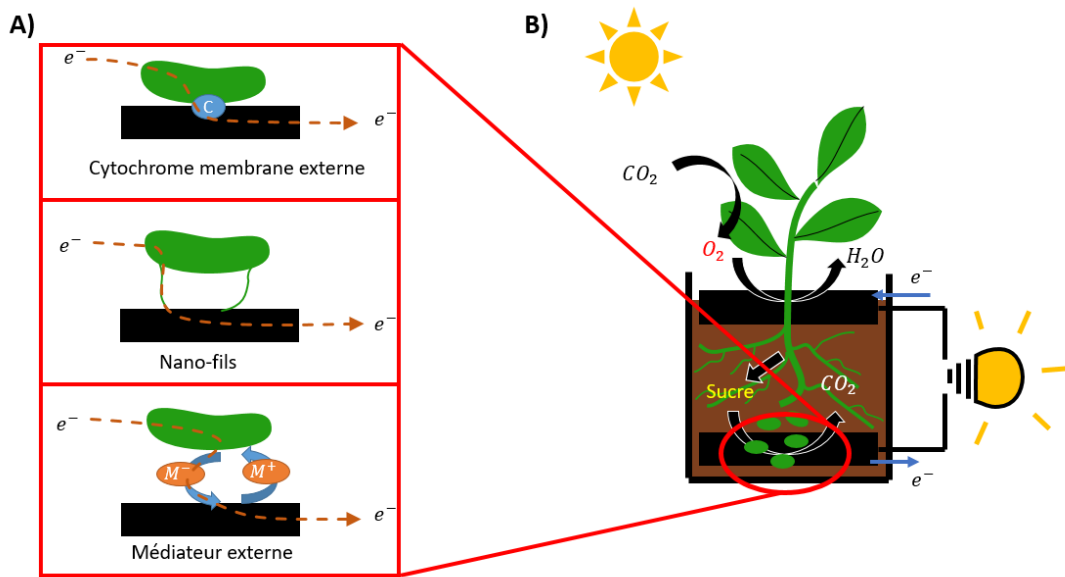


Figure I-19 : A) Transfert électronique sur l'anode : contact direct par cytochrome, nano-fils conducteurs et médiateur externe ; B) Représentation schématique du principe de fonctionnement de la biopile à base de plantes

I.C. Caractérisation pratique des biopiles à base de plantes dans la littérature

Il est possible de synthétiser l'ensemble des paramètres pouvant impacter la production d'énergie des biopiles à base de plantes en différentes catégories (Figure I-20) :

- **Les paramètres environnementaux** : luminosité, vent, humidité ambiante
- **Les organismes vivants** : type de plante, de biofilm, d'inoculum
- **Les paramètres électrochimiques** :
 - o **Les électrodes** : matériaux conducteur pour anode et cathode, catalyse des réactions d'oxydoréduction, biocompatibilité, résistance à la corrosion...
 - o **L'électrolyte** : type de sol, conductivité ionique, pourcentage d'humidité
- **Le circuit externe** : choix des connecteurs, impédance externe, etc.

Pour optimiser au mieux les performances des biopiles à base de plantes, chacun des paramètres doit être étudié et l'impact de ses variations sur les performances doit être pris en compte. Les sous-sections suivantes présentent l'état de l'art des études de la littérature sur les biopiles à base de plantes, en isolant chaque paramètre cité ci-dessus

I.C.1. Choix de la plante

Un grand nombre de plantes ont pu être étudiées au cours des dernières années (Figure I-21). Le choix de la plante est lié au choix de l'environnement dans lequel la plante pousse naturellement. En effet, les paramètres environnementaux (surtout ceux du sol) vont énormément affecter les performances d'une biopile. La contrainte majeure imposée par le principe de fonctionnement est la condition d'anaérobiose au niveau ou très proche des racines. Cette condition impose

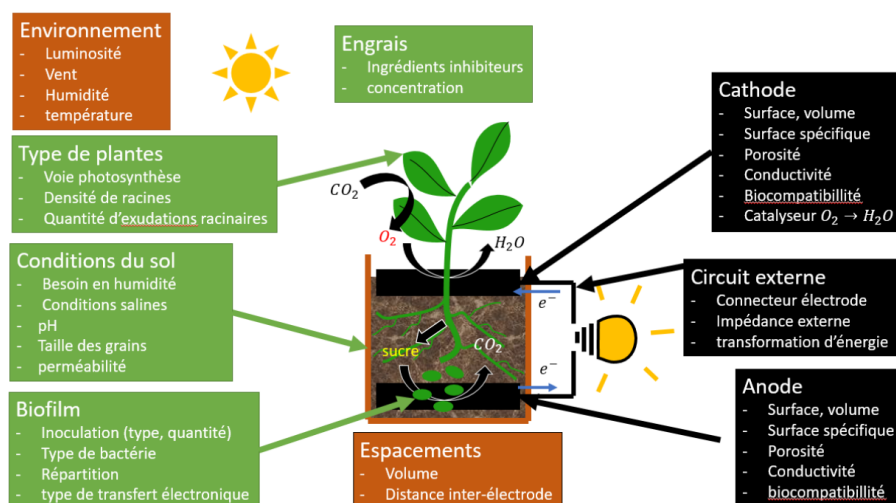


Figure I-20 : Synthèse des paramètres à prendre en compte pour concevoir une biopile à base de plantes

généralement un niveau d'eau élevé car l'eau est une barrière très importante à la diffusion du dioxygène [41]. Ainsi, les plantes utilisées doivent être capables de survivre dans des conditions très humides voire immergées. Par ailleurs, les critères souvent énumérés par les auteurs justifiant le choix de la plante [42] sont:

- Pas de compétition avec l'agroalimentaire
- Beaucoup de production de biomasses
- Forte occurrence de la plante
- Système racinaire dense et fibreux

I.C.1.1.i. *Les plants de riz*

De nombreuses études ont travaillé avec des plants de riz (*Oryza Sativa*) car ce choix de plante est prometteur : bons marchés, capables de vivre dans des sols immergés, le riz est cultivé de partout dans le monde, spécialement en Asie. En effet, le riz y est consommé par plus de 2,4 milliards de personnes et apportent plus de deux tiers des calories pour la plupart des habitants de ce continent[43]. La technologie des biopiles ne compromet pas la production, et elle pourrait être appliquée à grande échelle dans les plantations [44]. Une terminologie spécifique est même utilisée pour désigner les biopiles à base de plants de riz : les « Rice Paddy Field Microbial Fuel Cell » (RPF-MFC) [45]. Kaku *et al.* ont fait partie des premiers à faire fonctionner des biopiles avec des plants de riz [46]. Ils ont observé un cycle diurne, correspondant à l'horloge interne de la plante (cycle circadien). Ils ont également pu quantifier les exsudations racinaires de composés organiques par la plante, en particulier l'acétate, justifiant que les plants de riz sont des bons candidats pour les biopiles à base de plantes. Leurs biopiles ont pu produire jusqu'à 6mW/m² de surface projetée d'anode). De Champelaire *et al.* ont également montré qu'il était intéressant d'utiliser les plants de riz comme modèle, car ils sont arrivés à multiplier par 7 la puissance obtenue, comparée à des biopiles à base de sol [47]. Ueoka *et al.* ont pu obtenir des fortes densités de puissance de l'ordre de 140mW/m², en jouant sur le rapport de surface entre les électrodes, et en catalysant la réduction de l'oxygène (cf. section « cathode ») sur la cathode avec du platine et des flotteurs[48]. Bombelli *et al.* ont étudié la différence de performances entre des plants de riz et de *Echinochloa*

glabrescens [49]. Ils ont trouvé dans leurs études que les plants de riz ont produit 10 fois plus de puissance que ceux de *Echinochloa glabrescens*. Cela serait dû une multitude de paramètres liés aux métabolismes de la plante : photosynthèse de composés organiques dans les feuilles, transport de ces composés via le système vasculaire, exsudations dans la rhizosphère, diffusion de ces composés dans le sol, absorption et consommation des exsudats par des bactéries électro-actives, et transfert électronique au terminal anodique. Arends, *et al.* ont étudié le potentiel des biopiles à base de plants de riz pour diminuer l'émission de méthane, fort gaz à effet de serre, et dont la production est très forte dans les cultures (9 à 19 % des émissions de méthane anthropiques viennent des cultures de riz selon cet article) [50]. Leur étude montre une réduction de 50% des émissions de méthane grâce à la mise en compétition des archées méthanogènes avec les bactéries électro-actives.

I.C.1.ii. *Les plantes halophytes*

La conductivité du sol (et donc de l'électrolyte) joue un rôle déterminant sur les performances de production d'énergie (voir section I.C.10.). Parmi les plantes testées, *Spartina Anglica*, une plante invasive capable de vivre dans les marais salins, a ainsi donné les meilleurs résultats en terme de performance, avec une puissance moyenne de $240\text{mW}/\text{m}^2$ sur 2 semaines, et une puissance maximale de $679\text{mW}/\text{m}^2$ de surface de plante [51]. Cela est expliqué par la forte conductivité de l'électrolyte, dû aux conditions salines, et par l'important système racinaire de la plante, se développant en rhizomes de façon très rapide.

I.C.1.iii. *Autres plantes*

Des plantes non halophytes (non capables de vivre en milieu salin) ont également donné des résultats intéressants : une biopile à base de grande glycérie (*Glyceria Maxima*), proposée par Strik *et al.*, fait aussi partie des plantes pionnières [52]. Elle a produit jusqu'à $67\text{mW}/\text{m}^2$ de surface d'anode dans l'étude précédemment citée. Klaisongkram & Holasut ont pu produire jusqu'à $5.99\text{mW}/\text{m}^2$ de surface d'anode avec une plante non utilisée auparavant, *Cyperus Involucratus* [53]. Il est à noter que la plupart des plantes utilisées sont capables de vivre dans des conditions immergées/ très humides. Néanmoins, il existe des études montrant qu'il est possible d'utiliser des plantes ayant moins besoin d'eau, en modifiant la configuration du système, mais en conservant une production d'énergie comparable aux plantes précédentes : Sarma *et al.* ont utilisé des plantes d'intérieur, *Epipremnum aureum*, *Dracaena Braunii*, et ont obtenu avec la première une puissance maximale de $15,38\text{mW}/\text{m}^2$ de surface d'anode [54] .

Des plantes aquatiques flottantes (macrophytes) ont été utilisées pour traiter les eaux usées (Venkata Mohan, Mohanakrishna, Chiranjeevi, Peri, & Sarma, 2010). Castresana *et al.* ont également proposé une biopile à base de mousse, et une photocathode comme catalyseur de la réaction de réduction du dioxygène [55]. Ils ont pu ainsi obtenir une puissance maximale de l'ordre de $2.4\text{mW}/\text{m}^2$. Pour étendre la recherche aux plantes vivant dans des milieux semi-arides/arides, Tapia *et al.* ont testé sept plantes grasses de l'espèce *Sedum* [56]. La puissance maximum générée a été en faveur de la plante *Sedum hybridum*, avec $92\mu\text{W}/\text{m}^2$, valeur très faible comparée à celles obtenues avec des plantes d'eau, mais intéressante car corrélée au niveau d'eau.



(a) *Oriza sativa*
[46]–[50]



(b) *Echinochloa glabrescens* [49]



(c) *Cyperus involucratus*
[53]



(d) *Epipremnum aureum*
[54]



(e) *Dracanea braunii* [54]



(f) Bryophyte (mousse)
[55]



(g) *Sedum hybridum*
[56]



(h) *Spartina anglica*
[57]–[60]



(i) *Phragmite australis*
[58]



(j) *Arundinella Anomala*
[60]



(k) *Glyceria maxima*
[61]



(l) Fourrage
[62]



(m) *Eichornia crassipes*
[63], [64]



(n) *Typha Latipholia*
[65]



(o) *Canna indica*
[66]



(p) *Iris pseudacorus*
[67]



(q) *Amaranthus viridis*
[42]



(r) *Titricum Aestivum*
[42]



(s) *Penisetum setaceum*
[68]



(t) *Vetiveria zizaniodes*
[69]

Figure I-21 : Plantes utilisées dans les études sur les biopiles à base de plantes

I.C.2. Matériaux d'électrodes

Une biopile a besoin de deux électrodes pour faire circuler les électrons depuis les éléments chimiques donneurs d'électrons (localisées à l'anode) vers les accepteurs (cathode). Ces électrodes ne remplissent pas la même fonction, et elles sont sélectionnées/élaborées pour optimiser la réaction chimique permettant le transfert électronique voulu. Les deux électrodes répondent cependant à des critères communs :

- **Grande surface spécifique** : plus la surface spécifique est importante, plus il y aura de sites sur lesquelles les réactions de transfert électronique pourront se produire. La surface spécifique est donc un paramètre relativement important
- **Conductivité électrique** : une électrode doit assurer le transfert électronique vers un autre site. Elle doit être pour cela conductrice
- **Stabilité dans le temps** : l'électrode ne doit pas se dégrader dans le temps de manière chimique ou biologique
- **Inerte** : une électrode n'est ni un réactif, ni un produit
- **Biocompatibilité en cas d'organismes vivants** : si la réaction chimique nécessite la présence d'organismes vivants, l'électrode ne peut pas être nocive pour ses organismes vivants (relargage de composés toxiques par exemple)

Les principaux matériaux support d'électrodes utilisés sont des matériaux carbonés (voir Figure I-22), mais d'autres matériaux peuvent être utilisés, leur nature dépendant de l'électrode et de la fonction à réaliser.

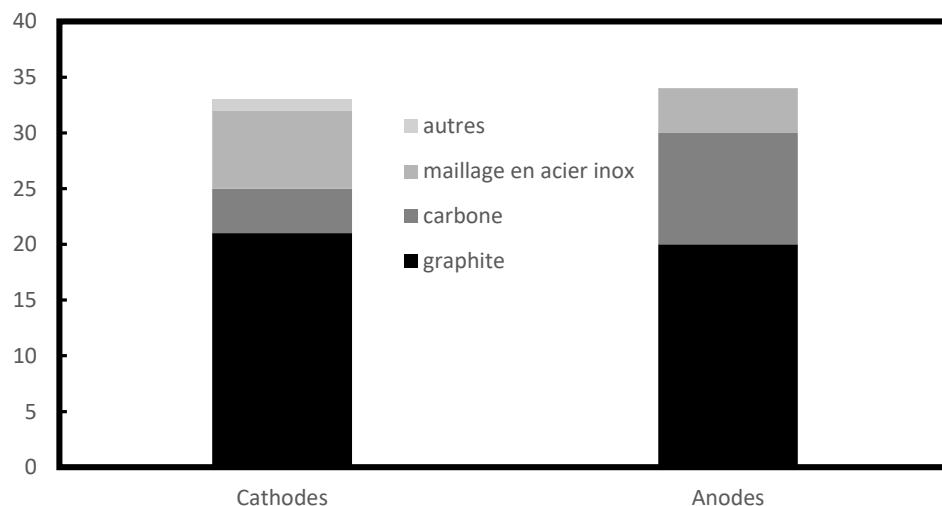


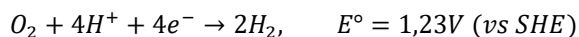
Figure I-22 : fréquence des types de matériaux utilisés comme support d'électrode dans les articles sur les biopiles à base de plantes

I.C.2.i. Cathode – réaction de réduction

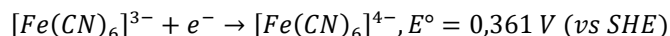
I.C.2.i.a. Les différents accepteurs d'électrons

La cathode d'une biopile à base de plantes est l'électrode qui reçoit les électrons. C'est donc à cet endroit que la réaction de réduction se produit. Deux principales réactions de réductions sont exploitées dans le fonctionnement des biopiles à base de plantes :

- La réduction du dioxygène O_2 à 4 électrons en eau H_2O :



- La réduction de l'ion ferricyanure en ion ferrocyanure :



Bien que le potentiel standard de réduction du dioxygène soit bien plus élevé que celui de la réduction de l'ion ferricyanure, la réduction du dioxygène est beaucoup moins efficace, pour plusieurs raisons :

- La principale cause réside dans l'énergie d'activation nécessaire pour casser la double liaison entre les deux atomes d'oxygène (voir Figure I-23). Le franchissement de cette barrière énergétique nécessite l'emploi de catalyseurs sans quoi l'électrode fournit un faible courant de réduction, même à des potentiels très bas.
- A température ambiante, la concentration saturante de dioxygène dissous dans l'eau est de l'ordre de 14mg/l, soit $C_{sat} = 0,43mM$, contrairement à celle du ferricyanure de potassium, s'élevant à 460 g/L, soit $C_{sat} = 1.4M$. Or le potentiel de la cathode dépend de la concentration en molécule redox à l'interface avec le liquide (voir Chapitre 2 : modèles électrochimiques)

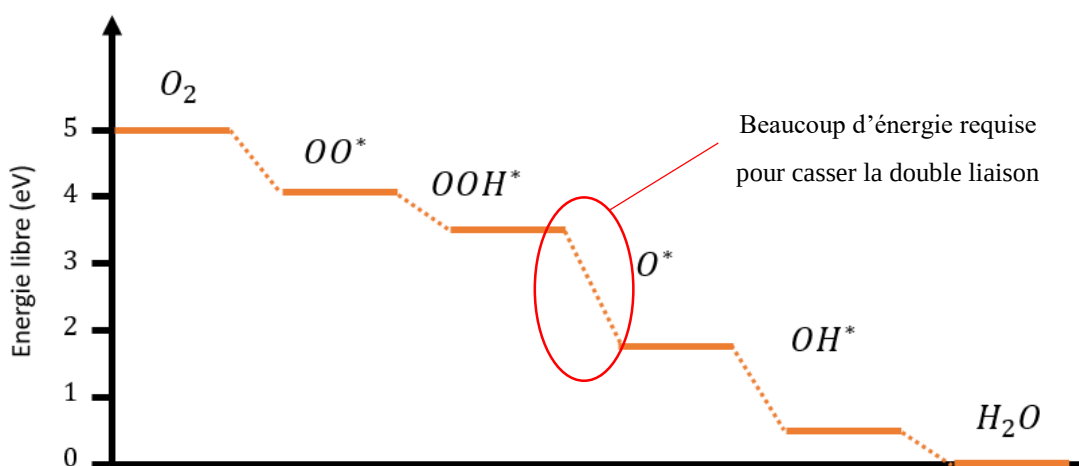


Figure I-23 : Exemple de voie de réduction du dioxygène à 4 électrons (inspiré de Chen *et al.*, 2020 [70])

Voilà pourquoi le ferricyanure de potassium est fréquemment employé comme accepteur d'électrons dans les PCMP décrites dans la littérature. Cependant, le ferricyanure se réduit en ferrocyanure. Il faut donc introduire constamment du ferricyanure, et recycler le ferrocyanure une fois sorti de la biopile. Cette solution n'est pas considérée comme renouvelable, et les études utilisant le ferricyanure de potassium comme accepteur d'électron justifient ce choix par la volonté d'étudier la formation du biofilm et les performances de l'anode seulement, sans être trop limité par la cathode.

I.C.2.i.b. Matériaux pour la cathode

La cathode est composée d'un matériau dit « substrat », assurant une bonne conductivité électronique, une stabilité et une surface importante en regard de l'anode. Ce matériau est souvent composé de carbone ou de graphite, soit fibreux,

soit tissé.

Dans le cas des cathodes assurant la réduction du dioxygène, le substrat ne se suffit pas en lui-même, et peut même devenir inhibant. Il faut alors utiliser des matériaux supplémentaires, un catalyseur, un liant et parfois une couche de diffusion (Figure I-24):

- **Un catalyseur**, matériau souvent plus rare (et plus cher), permettant d'abaisser l'énergie d'activation, en facilitant la diffusion des espèces chimiques en augmentant la surface spécifique ou en adsorbant les espèces chimiques plus facilement sur la surface de l'électrode. Les catalyseurs peuvent être de différente nature :
 - o Chimique : Certains métaux nobles comme l'or ou le platine constituent d'excellents catalyseurs, en plus d'être très peu sensibles à la corrosion. Ils sont souvent associés à du carbone (charbon actif) [48], ce qui augmente leur surface spécifique. Malheureusement, la rareté et le coût élevé de ces métaux augmentent considérablement le prix d'une biopile. En outre, à long terme, le platine relâche des composés toxiques pour l'environnement, et n'est donc pas très compatible avec une utilisation dans l'environnement des plantes. Un grand axe de recherche se focalise sur l'utilisation de métaux moins nobles et plus abondants (cobalt, fer), associé à l'azote sous forme de structures moléculaires performantes : le phtalocyanine de fer II a pu être utilisé par exemple [71]. Une explication plus détaillée des différents catalyseurs et leur intérêt est réalisée au Chapitre V.
 - o Photonique : Les photocathodes sont de cathodes qui utilisent le rayonnement photonique provenant de la lumière (soleil, artificielle) pour catalyser la réaction : Castresana *et al.* ont ainsi fonctionnalisé la cathode d'une biopile à base de mousse avec des oxydes de cuivre déposé sur du verre dopé à l'oxyde de fluorure d'étain (OFE) [55]. L'irradiation sur un semi-conducteur de type p permet la génération de paires d'électrons/trous. Les trous restent alors dans la bande de valence, tandis que les électrons sont injectés dans la bande de conduction. Ils peuvent dès lors être utilisées par l'accepteur d'électrons, ou bien se recombiner avec les trous de la bande de valence. La disponibilité de ces trous augmente la quantité d'électrons partant de l'anode, et catalyse ainsi les performances des biopiles
 - o Biologique : les catalyseurs les moins chers mais certainement les plus difficiles à mettre en œuvre sont les biocatalyseurs. Certains micro-organismes autotrophes oxygéniques situés sur la cathode peuvent utiliser les électrons provenant de l'oxydation de la matière organique à l'anode pour catalyser la réduction du dioxygène. Ces biocatalyseurs naturellement présents dans l'environnement sont très intéressants. Wetser *et al.* ont montré par exemple que pour une biopile à base de plante, une biocathode réduisant le dioxygène pouvait être compétitive avec les cathodes à air réduisant le ferricyanure [51]. La réduction du dioxygène peut également être catalysée par l'apport de dioxygène par les plantes. Regmi et Nitisoravut ont doublé les performances de leurs biopiles à base de plants de riz en incorporant des *Azolla* au niveau de la cathode [72]. Chen *et al.* ont également proposé d'utiliser les racines des plants de riz comme transporteur de dioxygène jusqu'à la cathode, enterrée au niveau des racines (plutôt que transporteur de matière organique à l'anode) [73].
- **Un liant, ou « binder »**, permettant de fixer le catalyseur au substrat. Le liant consiste généralement en une

résine polymérisante, permettant de créer des liens chimiques forts entre le catalyseur et le substrat. Deux principaux liants sont utilisés : le poly(tetra)fluoroéthylène (PTFE) et le Nafion. Le PTFE, bien que moins performant que le Nafion [74], reste 500 fois moins cher que ce dernier, donc économiquement très intéressant.

- Dans le cas des cathodes dites « à air », une face de la cathode est exposée à l'air libre ([75]). Cette face doit permettre à l'oxygène de l'air de diffuser jusqu'à sa dissolution dans l'eau, son adsorption sur le catalyseur et sa réduction. Une (ou plusieurs) **couche(s) de diffusion** permet ainsi la diffusion de l'air. Cette/ces couche(s) est/sont souvent réalisée(s) à base de PTFE.

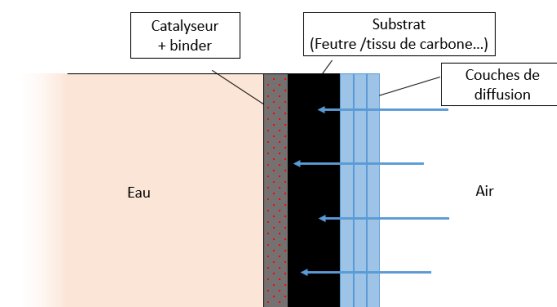
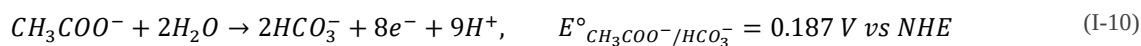


Figure I-24 : Représentation schématique de la structure d'une cathode à air

I.C.2.ii. *Anode – oxydation de la matière organique*

I.C.2.ii.a. Matériaux principaux

L'anode est le lieu de l'oxydation de la matière organique par les micro-organismes. Le substrat modèle principalement utilisé est l'oxydation de l'ion acétate CH_3COO^- en dioxyde de carbone CO_2 [76]. Solubilisé, ce gaz se présente sous forme d'acide carbonique H_2CO_3 ou d'ion hydrogénocarbonate HCO_3^- en milieu basique :



La plupart des anodes utilisées sont des matériaux carbonés (carbone ou graphite). En revanche, la forme peut varier (voir Table I-4 pour les références) :

- Feutre (ou fibre) de carbone/graphite
- Tige de graphite
- Granules/grains de graphite
- Brosse en fibre de carbone
- Disque de graphite
- Tissu de carbone
- Combinaison des éléments précédents
- Tige de graphite

Ces éléments ont pour principaux avantages d'être biocompatible, non biodégradable, de posséder une macroporosité

permettant le développement de biofilm, d'être conducteur électrique, et d'être inerte dans les réactions d'oxydation/réduction, leur conférant une longue durée de vie. Quelques études se sont intéressées à l'amélioration des performances des anodes par fonctionnalisation des anodes, pour augmenter leur surface spécifique ou faciliter le transfert de charges par exemple.

I.C.2.ii.b. Fonctionnalisation des anodes

Peu d'articles sur les biopiles à base de plantes s'intéressent à la fonctionnalisation des anodes pour améliorer les performances. Cependant, de nombreuses études sur la modification des anodes dans les biopiles à base d'eaux usées existent. Ainsi, Rajesh *et al.* ont pu augmenter la puissance maximale des biopiles de 17% en fonctionnalisant les anodes avec une couche de Polyaniline (PANI) [77]. Han *et al.* ont montré qu'un prétraitement d'anode en acier inoxydable dans du chlorure d'Ammonium (NH_4Cl) donnait de meilleures performances de production électrique [78]. Wang *et al.* ont également montré une amélioration des performances électriques en chauffant du feutre de carbone à 450°C pendant 30 minutes, ou en traitant le feutre de carbone par un procédé de gaz ammoniacal [79]. Ce dernier procédé a donné les meilleurs résultats, car il diminuait dans la structure des surfaces anodiques le ratio O/C en augmentant celui de N/C, favorisant les transferts électroniques.

I.C.3. Membrane et séparateur

L'utilisation de membrane dans les biopiles à base de plantes dépend de l'architecture et reste controversé. Une membrane échangeuse de cations (CEM) est souvent utilisée pour séparer les chambres cathodiques et anioniques. La CEM est utilisée pour empêcher la diffusion d'anions ou de charge négatives perturbant le bon fonctionnement de la biopile (diffusion du dioxygène vers l'anode par exemple). Dans le cas d'architecture comprenant une cathode à air, installée sur le sol ou flottante, l'utilisation de membrane apparaît comme non pertinent, car le dioxygène diffuse de toute manière au travers du sol (et par les racines des plantes). Par son caractère bloquant, la membrane ajoute une résistance ohmique à la résistance interne de la biopile. Cette résistance est non négligeable. Helder *et al.* ont comparé les performances de biopiles à base de plantes à partir de deux configurations dont une nécessitant l'utilisation d'une membrane [80]. Ils ont trouvé qu'à surface égale, l'utilisation d'une membrane entraînait des performances amoindries (puissance moyenne 16fois inférieure en comparaison avec la configuration sans membrane), certainement dues à l'impact de la membrane sur la résistance interne du système. Les membranes CEM couramment utilisées sont principalement à base de Nafion-117 ([81]), ou de CMI-700S ([49]). D'autres types de membrane ont été également utilisées : une membrane bipolaire a été installée dans une architecture « plaque plate » avec deux cathodes ([51]). Sarma *et al.* ont également utilisé avec succès une membrane à base d'argile bentonite, ce matériau étant connu pour ses propriétés semi-perméables ([54]). Récemment, dans le domaine des biopiles à base d'eaux usées, les travaux de Rossi *et al.* ont montré que l'utilisation d'une membrane échangeuse d'anions (AEM) à la place d'une CEM pouvait améliorer les performances des biopiles, grâce à une meilleure diffusion des ions hydroxyde OH^- produits par la réduction de l'oxygène en milieu basique [7]. Cela pourrait ouvrir de nouvelles pistes intéressantes pour les biopiles à base de plantes.

I.C.4. Collecteurs de courant

Les collecteurs de courant sont les fils/plaques/grillages utilisés pour connecter les électrodes au reste du circuit externe. Ces fils conducteurs doivent être résistants à la corrosion, car les électrodes sont dans des milieux constamment immergés. Bien que le cuivre soit massivement utilisé comme matériau principal pour les connexions électriques car très bon conducteur, il n'est pas adapté comme collecteur de courant dans ses milieux, notamment pour les anodes. En effet, il se corrode rapidement, ce qui dégrade la connexion électrique. En outre, les ions cuivre II issus de la corrosion du cuivre sont bactéricides [82]. De récents travaux ont montré la possibilité d'utiliser du cuivre comme collecteurs de courant dans les biopiles en le fonctionnalisant avec des nano-fibres de carbone et du Polydiméthylsiloxane (PDMS) [83]. Il serait donc envisageable de l'utiliser dans les biopiles à base de plantes (aucune étude ne l'a montré pour le moment). Même si certaines études utilisent du fil de cuivre isolé par une résine époxy ([84]), la plupart des études utilisent un métal le plus noble possible dans la partie immergée ou en contact avec l'électrolyte. Un fil de cuivre est attaché ou soudé au collecteur dès lors que le risque d'oxydation est réduit, pour réduire les coûts et souvent améliorer la conductivité. Castresana *et al.* ont utilisé un fil de Titane comme collecteur, dont la partie non en contact avec l'électrode était encapsulée dans une résine époxy isolante [55]. L'équipe de Helder utilise plus souvent un fil d'or, assurant une meilleure conductivité et résistance à la corrosion, au prix d'un coût plus élevé. Les fils sont habituellement tressés dans l'électrode pour assurer un bon contact. Paitier *et al.* ont également montré l'importance d'une distribution des contacts entre le collecteur et l'électrode répartie uniformément, pour éviter des densités de courants localisés trop importantes [85]. Des tiges de graphite peuvent également servir de collecteurs dans certaines études ([52]). Enfin, Bombelli *et al.* ont utilisé des fils en acier inoxydable connectés à leurs électrodes, elles-mêmes en acier inoxydable [86].

I.C.5. Charge externe

Les électrons libérés par l'oxydation microbiologique de la matière organique circulent donc de l'anode vers la cathode, par l'intermédiaire des collecteurs comme vu précédemment. Le circuit reliant les électrodes peut être un simple fil conducteur ou plus généralement une résistance à une valeur souhaitée. La valeur de la résistance externe qui reste connectée constamment est importante, car elle conditionne le potentiel de chacune des électrodes. Or, ce potentiel est important dans la croissance du biofilm : Lobo *et al.* ont montré que selon le point de fonctionnement permanent de la biopile, le biofilm créé n'est pas identique et les performances non plus ([87]). Takanezwa *et al.* sont arrivés à des conclusions similaires avec les biopiles à base de plants riz (bien qu'il n'y ait pas eu de triplicats dans cette étude) [88] : la biopile à base de plants de riz ayant une résistance externe de 100Ω était moins performante que celle ayant une résistance externe de $1\,000\Omega$. En général, la valeur de la charge externe choisie est entre ces deux valeurs, car cela correspond à la résistance interne de la biopile, et donc au point de fonctionnement à puissance maximale (voir Chapitre 2)

I.C.6. Matrice de support dans l'électrolyte

Le choix de l'électrolyte est très contraignant pour les biopiles à base de plantes. En effet, dans la plupart des configurations étudiées, la plante pousse dans l'électrolyte, ou du moins au sein de la chambre anodique, ce qui le contraint à ne pas être toxique pour les racines des plantes. Pour promouvoir le bon développement des racines et assurer ainsi une bonne exsudation racinaire, la plante a besoin d'une matrice de support sur laquelle s'accrocher. Or,

de par sa porosité et sa tortuosité, cette matrice a un impact sur la diffusion des espèces ioniques et donc sur la résistance interne de la biopile. L'impact des constituants du sol joue aussi un rôle important : Dunaj *et al.* ont étudié les biopiles avec comme électrolyte deux sols différents, un sol provenant d'une forêt et un sol agricole [89]. Les biopiles à base de sol agricole ont produit 17 fois plus de puissance que les biopiles à base de sols forestier. Cette différence n'était pas seulement expliquée par la différence de quantité d'acétate présent dans les deux sol, mais par la différence de composition chimique entre les sols, favorisant une communauté bactérienne différente : le ratio C:N, plus petit dans le cas d'un sol agricole, semblait avoir un fort impact. Par ailleurs, différents supports ont été utilisés, sans pour autant les prendre en compte comme paramètre impactant les performances de la biopile : les rizières, les zones humides artificielles, le sol de jardin, les sédiments, ou encore les granulés de graphite (cf. Table I-4). Pour améliorer les performances, quelques études se sont intéressées à la modification du sol par ajout d'intrants pouvant améliorer les performances des biopiles, comme des engrais (voir paragraphe I.C.8.)

I.C.7. Dimensionnement des électrodes

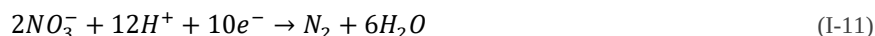
Pour dimensionner correctement une biopile à base de plante, il est essentiel de s'intéresser aux espacements, à savoir :

- **La surface des électrodes** : Compte tenu du coût des matériaux, dimensionner correctement les électrodes est indispensable. La puissance augmentant avec la surface des électrodes, il est possible de dimensionner la surface nécessaire par estimation à partir des valeurs obtenues dans la littérature. Par exemple, pour une biopile à base de *Glyceria maxima*, la densité de puissance moyenne relevée dans la littérature est de l'ordre de $60 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}$ de surface d'anode [52], [61]. Produire 1 mW requiert donc une surface de $10\,000/60 = 165 \text{ cm}^2$. Cependant, il est à noter que la puissance produite ne varie pas linéairement avec la surface d'électrode, et la densité de puissance diminue fortement avec l'augmentation de la surface. Rester dans les ordres de grandeur des études permet de s'assurer de produire une puissance conforme aux estimations.
- **Le ratio de surface Anode/Cathode** : les performances des biopiles à base de plantes sont dépendantes des performances des anodes, mais également de celle des cathodes. Le courant débité est limité par l'électrode qui présente la cinétique réactionnelle la plus lente. Il est donc possible d'optimiser le ratio de surface Anode/Cathode pour que les performances électriques des biopiles soient limitées soit par l'anode, soit par la cathode. Ueoka *et al.* ont montré que pour que les cathodes limitent moins les performances des biopiles à base de plants de riz dans leur étude, il fallait augmenter la surface des cathodes, plus que pour les anodes [48]
- **La distance inter électrode** : la distance entre les électrodes est également un paramètre clé. La configuration la plus étudiée utilise la cathode posée sur un sol humide/immergé. Dans cette configuration, le choix de la distance inter-électrode revient à celui de la profondeur de l'anode enterrée. En l'absence de membrane, le dioxygène peut diffuser librement au travers du sol, ce qui peut altérer les performances de l'anode, qui doit rester dans un milieu anaérobie. Cependant, enterrer l'anode plus profondément, pour limiter la diffusion du dioxygène jusqu'à elle, augmente la résistance ionique de l'électrolyte. Il s'agit alors de faire le compromis entre une inhibition de l'anode due à la diffusion du dioxygène de l'air dans le sol, et une résistance interne forte dû à une grande distance inter-électrode. Lorsqu'un sol est peu perméable car immergé ou argileux/compact, la diffusion est limitée à 3-4cm seulement, ce qui constituerait la position optimale de

l'anode [41]. Cela concorde avec les résultats de Takanezawa *et al.* qui trouvent de meilleures performances à une distance inter électrode de 5cm plutôt qu'à 2cm [88]. Cependant, Liu *et al.* ont montré que la diffusion du dioxygène par les racines des plantes pouvait également inhiber les performances de l'anode [90]. Leur étude montre que la position optimale de l'anode serait de quelques cm en dessous des racines, pour limiter la diffusion du dioxygène, tout en restant proche de la source de matière organique. Au-delà, les expériences de Oon *et al.* montrent qu'il est préférable de garder une distance inter-électrode suffisamment faible (15cm leur donnait les meilleurs résultats parmi 15cm, 30cm et 45cm) [65].

I.C.8. Intrants

L'entretien des biopiles à base de plantes passe par l'entretien de la plante elle-même, ce qui signifie que celle-ci doit être suffisamment approvisionnée en nutriments et minéraux. Ces nutriments peuvent être amenés par du terreau enrichi (compost) ou une solution synthétisée. Moqsud *et al.* ont étudié l'influence du compost dans les biopiles à base de plants de riz et ont trouvé une amélioration de la densité de puissance produite (l'étude ne propose pas de triplicats) [84]. Lorsqu'une solution de synthèse est utilisée, les nitrates NO_3^- sont remplacés par un substitut. En effet, bien que l'apport d'azote sous forme de nitrate soit essentiel à la plante, les nitrates sont des accepteurs d'électrons. Ils se réduisent en diazote N_2 (I-11) [91]:



A proximité de l'anode, les nitrates peuvent jouer le rôle d'accepteur d'électrons auprès des bactéries électro-actives, ce qui inhibe la production d'énergie électrique (Figure I-25). Helder *et al.* ont comparé les performances de biopiles à base de *Spartina anglica* selon quatre différents engrais utilisés et ont trouvé que l'engrais constitué de Bicarbonate d'Ammonium (Table I-2) donnait des performances plus intéressantes[92].

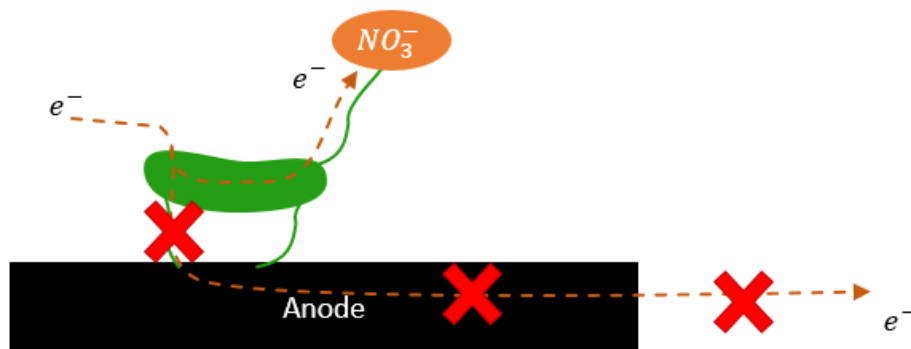


Figure I-25 : interception des électrons libérés par les nitrates pour leur réduction en nitrites

Table I-2 : engrais optimisé utilisé par Helder *et al.*, 2011

Nom	Formule	Concentration ($mg.L^{-1}$)
Croissance de la plante		
Bicarbonate d'Ammonium	NH_4HCO_3	554
Chlorure de Calcium	$CaCl_2$	222
Phosphate d'Ammonium Monobasique	NaH_2PO_4	115
Sulfate de Magnésium heptahydrate	$MgSO_4, 7H_2O$	123
Silicate de Sodium nonahydrate	$Na_2SiO_3, 9H_2O$	142
Chlorure de Potassium	KCl	223
Substrat microbien		
Acétate de Sodium	$Na^+CH_3COO^-$	100 - 10 000
Contrôle de l'électrolyte (conductivité/pH)		
Phosphate Buffer (PBS)	$KHPO_4/H_2PO_4$	20
Chlorure de Sodium	$NaCl$	0 à 10 000

I.C.9. Inoculum et substrat microbien

La phase la plus importante dans le processus de fabrication d'une biopile à base de plantes est la croissance du biofilm. En effet, plusieurs micro-organismes de nature différente peuvent entrer en compétition, et sans une prédominance rapide des bactéries électro-actives, les performances des biopiles à base de plante peuvent être altérées : les bonnes performances obtenues par *Glyceria maxima* sont dues, selon Strik *et al.*, à une communauté microbiologique fortement électro-active aux abords des racines de cette plante [61]. Les bactéries électro-actives se développent dans un milieu anaérobie ou semi-anaérobie et se retrouvent dans beaucoup d'environnements propices au développement biologique. Dans la littérature, les bactéries utilisées sont

- Soit déjà présentes dans le sol,
- Soit ajoutées artificiellement :
 - o En utilisant un biofilm provenant de précédentes expériences
 - o En arrosant avec des eaux usées fraîches, contenant des bactéries électro-actives

Par ailleurs, le type de substrat que ces micro-organismes oxydent joue un rôle dans le développement du biofilm et les performances des biopiles : Logan *et al.* ont comparé l'impact de deux substrats, l'acétate et le butyrate, sur le biofilm et les performances des biopiles [76]. L'acétate a donné des meilleurs performances en termes de production d'énergie et des structures de biofilm plus riches en bactéries électro-actives. La plupart des études sur les biopiles à base de plantes ajoutent donc une solution d'acétate de sodium au début de leurs expériences. Cela concorde également avec les expériences de Kaku *et al.*, montrant que les composés organiques libérés par les racines des plants de riz sont essentiellement constitué d'acétate [46]. Malgré tout, les exsudats racinaires ne sont malheureusement pas que des

molécules organiques simples. Rusyn a montré qu'une coopération pouvait exister entre des bactéries anaérobies cellulolytiques, capables de dépolymériser des polysaccharides comme la cellulose, de façon à produire des monosaccharides simples utilisables par les bactéries électro-actives (Figure I-26) [93]. Rivalland *et al.* ont aussi montré qu'une coopération entre les bactéries *Clostridium* et *Geobacter* était bénéfique pour les performances de leurs biopiles [94].

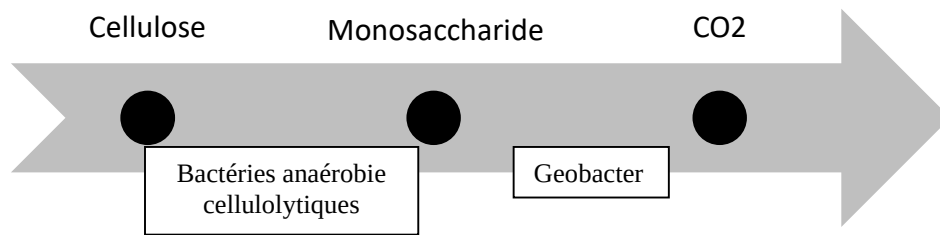


Figure I-26 : Voie de minéralisation de la cellulose avec les biopiles à base de plantes

I.C.10. Conductivité de l'électrolyte

La conductivité de l'électrolyte a un impact direct et net sur la résistance interne des biopiles à base de plantes. Elle représente un paramètre important dans les performances des biopiles. Les performances les plus importantes ont été obtenues par des plantes vivant dans des marais salins, soit dans un électrolyte très conducteur ionique. Sans plantes, les études sur les biopiles ont également montré que la conductivité jouait un rôle non négligeable. Nam *et al.* ont étudié plusieurs solutions tampons pH et plusieurs conductivités dans des biopiles [95]. Ils ont montré que la conductivité ionique était plus importante que la constitution des solutions tampons. Karthikeyan *et al.* ont utilisé des boues activées de station de traitement des eaux usées salines et douces comme électrolyte dans leurs biopiles [96]. Ils ont ainsi pu changer la conductivité ionique en mélangeant les boues provenant des traitements des différentes eaux usées. Leur étude a révélé qu'un optimum de puissance produite par les biopiles était atteint lorsque la conductivité ionique de l'électrolyte était de 12 mS/cm . Lefebvre *et al.* ont étudié l'impact de la concentration en chlorure de sodium NaCl sur les performances des biopiles [97]. Jusqu'à 20 g.l^{-1} , les performances des biopiles étaient corrélées positivement avec la concentration en sel. Au-delà, les concentrations en sel devenaient toxiques pour les bactéries électro-actives. Cependant, au-delà de 10 g.l^{-1} l'efficacité Coulombique des biopiles était diminuée avec l'augmentation de la concentration en sel, ce qui se traduit par une sensibilité des bactéries électro-actives à la teneur en sel dès cette concentration. L'augmentation des performances était simplement due à une diminution de la résistance interne du système.

I.C.11. Paramètres environnementaux

I.C.11.i. Lumière

L'effet de la lumière sur les biopiles à bases de plantes a beaucoup été observé. La lumière fournit l'énergie nécessaire au métabolisme des matières organiques par la plante, par photosynthèse. Les exsudations racinaires étant directement liées à l'activité métabolique de la plante, ces dernières viennent à cesser en cas d'arrêt de rayonnement lumineux, ce qui a pour conséquence de diminuer la production d'énergie par les biopiles à base de plantes. Moqsud *et al.* ont pu observer une baisse de la tension générée par leurs biopiles à base de plants de riz en cachant les plants du soleil (Figure I-27). La lumière est un paramètre très fréquemment contrôlé, car relativement simple à maîtriser. Les périodes d'illumination varient de 7h [68] à 18h [49] par jour, mais dans la plupart des études, les plantes sont éclairées entre 12 et 14h par jour. La densité moyenne d'illumination est souvent mesurée, soit en Lux, soit en $\mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. La technologie des Leds est fréquemment rencontrée car elle permet de couvrir un large spectre lumineux en fréquence électromagnétique, ce qui est proche des conditions d'ensoleillement. Les lampes halogène-métal sont également utilisées

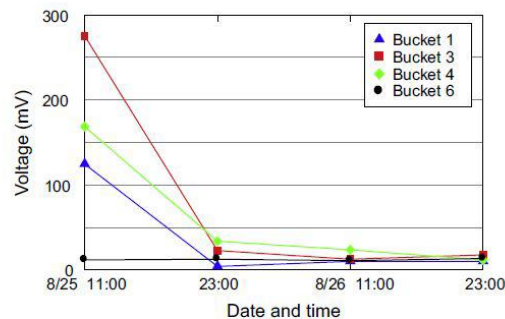


Figure I-27 : influence de l'ombre sur la tension générée par les biopiles à base de plants de riz (graphique de Moqsud *et al.* [84])

I.C.11.ii. Température

Nguyen *et al.* ont étudié l'impact de la température ambiante sur biopiles à base de plantes, et ont trouvé une corrélation positive entre la température et les performances [62]. Lorsque la température était entre 41 et 47°C, les biopiles à base d'herbe de fourrage (guinée pourpre) fournissaient 6 fois plus de puissance que lorsque la température était entre 27 et 34°C. Cela est expliqué par la catalyse thermique de l'activité microbienne.

I.C.11.iii. Humidité

Dans le même article de Nguyen *et al.* cité ci-dessus, les auteurs ont également démontré une corrélation entre les performances des biopiles à base de plantes et la teneur en eau du sol [62]. Les plantes immergées complètement (« water logged ») étaient 3 fois plus performantes que les plantes qui poussaient dans un sol plus sec. Tapia *et al.* ont proposé une méthode pour détecter le manque d'eau sur les toitures végétales à partir des performances des biopiles à base de plantes [98].

I.C.12. Architectures

Le choix de la configuration de la biopile à base de plantes a une réelle influence sur les performances électriques. En

effet, selon l'architecture choisie, la résistance interne de la biopile et la diffusion des éléments chimiques seront différentes, ce qui impactera ses performances électrochimiques. L'architecture la plus rencontrée consiste à utiliser le sol comme support pour la cathode, exposée à l'air, et d'enterrer l'anode au niveau des racines. L'avantage de cette configuration est sa simplicité, et le peu de matériaux requis. En revanche, une des principales limites à ce design est la grande distance inter-électrode nécessaire pour assurer l'absence de diffusion du dioxygène vers l'anode. D'autres configurations ont été testées pour rapprocher les deux électrodes : la cathode est parfois installée en dessous du pot, rapprochée de l'anode au maximum et séparée de celle-ci par une membrane. La cathode peut également entourer le pot, au niveau de l'anode [99]. Wetser *et al.* ont établi le record de puissance jamais égalé grâce au choix d'une configuration de plaques plates combiné avec une plante des marais salins *Spartina anglica* [51]. Cependant, ce design rend très compliqué une mise à l'échelle, d'un point de vue économique (cela nécessite l'utilisation de membranes bipolaires, de plaques plates pour maintenir l'ensemble) et de faisabilité (il faudrait un système hors sol plus complexe). Enfin, Timmers *et al.* ont également proposé un design tubulaire (Figure I-28e) [100]: les racines de la plante poussent autour d'une anode tubulaire. Cette anode entoure la cathode tubulaire également, les deux étant séparées par une membrane. L'air peut ainsi circuler librement à l'intérieur du tube formé par la cathode.

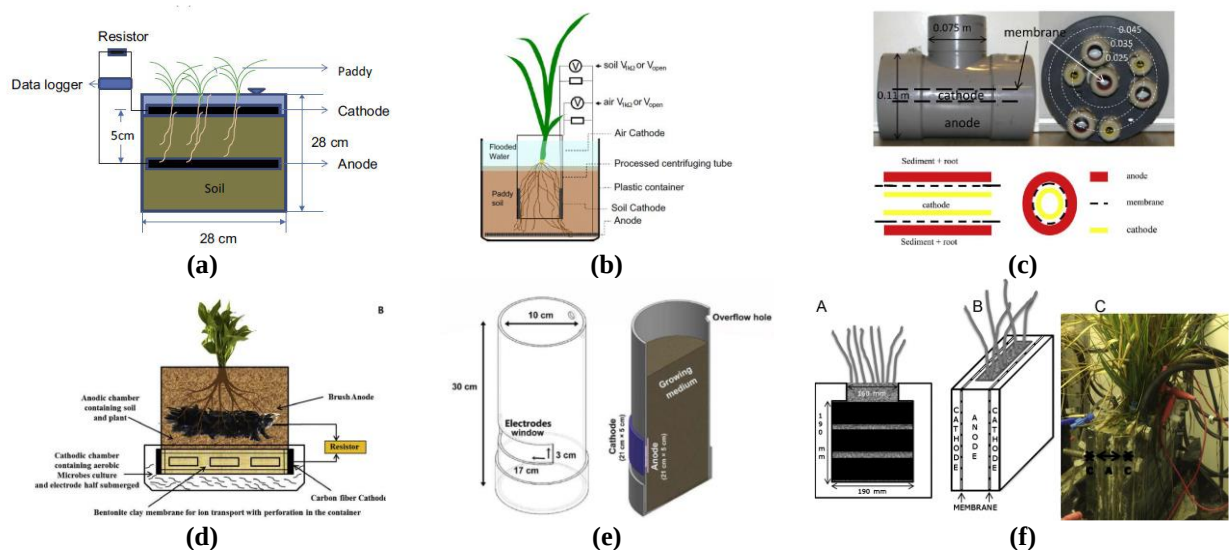


Figure I-28 : Exemple d'architectures rencontrées dans la littérature : (a) configuration standard (b) cathode dans le sol et dans l'air, (c) Configuration tubulaire, (d) Chambre cathodique en dessous du pot, (e) cathode autour du pot, au niveau de l'anode, (f) Configuration « plaques plates »

I.C.13. Synthèse bibliographique

En conclusion, à partir de la littérature, les paramètres importants permettant d'optimiser les performances des biopiles à base de plantes sont représentés dans la Table I-3 (derrière chaque paramètre est indiqué si possible le facteur de démultiplication de la puissance, obtenu en optimisant le paramètre concerné). Dès lors, il vient que les paramètres les plus importants sont la composition chimique et microbiologique initiale du sol, le type de la plante, et la conductivité

ionique, dans cet ordre d'importance. Par ailleurs, la Table I-4 présente l'inventaire des différentes études en récapitulant le choix des paramètres de l'étude comme la plante utilisée, les matériaux des différentes électrodes, etc. Les niveaux de puissance, et nombre d'échantillon par condition sont également comparés.

Table I-3 : Liste des paramètres optimisés et facteur de démultiplication de puissance obtenu

Paramètre	Test réalisé	Facteur de puissance
Choix du sol		
Teneur en eau	Peu d'eau vs immergé	3
Conductivité ionique	sédiments d'eau douce vs marais salins	4
La composition chimique et microbiologique	ratio C:N, microflore initiale, teneur en polyphénol	17
Choix de la plante		
Capacité à vivre dans un sol optimisé	Paramètre lié au choix du sol	-
Quantité et nature des exsudations racinaires	plants de riz vs Echinochloa glabrescens	10
Choix des matériaux d'électrodes		
Surface spécifique de l'anode	Traitement thermique, nettoyage acétone...	1.15
Macroporosité	-	-
Adhérence et non toxicité	-	-
Choix des espacements		
Rapport Cathode/Anode		4
Distance inter-électrode	Profondeur de l'anode par rapport aux racines	~1.5
Choix de l'environnement		
Luminosité régulière	Avec/ sans lumière	∞

Table I-4 : Récapitulatif des études sur les biopiles à base de plantes

Plante	Cathode	Fonctionnalisation	Catholyte	Anode	Connecteurs	Type de sol	Conductivité	Chambres	Membrane	Configuration	Triplicats	Puissance moyenne	Puissance max	courant max	Ref
Plantes de marais salins															
Spartina anglica	Feutre de carbone	Non	Aeration recirculation	Tige de graphite	fil en titane	sédiments marins et charbon actif	10 mS/cm	2	-	Plaque plate	Duplicats	1.04 mW/m ² PGA	1.96mW/m ² PGA	22.53mA/m ²	[57]
Spartina anglica	Feutre de graphite	Non	Ferricyanure	Feutre de graphite	fil d'or	marais salins	43mS/cm	2	CEM	Plaque plate	non	18mW/m ² PGA	2.9W/m ³ /anode	-	[58]
Spartina anglica	Feutre de graphite	Non	Ferricyanure	granules de graphite	fil d'or, connecté au cuivre par du téflon		37mS/cm	2	CEM	cylindrique, cathode en dessous	Duplicats	50mW/m ² anode	100mW/m ² anode		[59]
Spartina anglica	Feutre de graphite	Non	Ferricyanure	grains de graphite	tige de graphite / fil d'or	sable	-	2	CEM	-	non	21mW/m ²	222mW/m ² PGA		[60]
Arundinella anomala	Feutre de graphite	Non	Ferricyanure	grains de graphite	tige de graphite/ fil d'or	sable	-	2	CEM	-	non	10mW/m ²	22mW/m ² PGA		
Puccinellia distans	grille en nickel	Manganese	cathode à air	Feutre de carbone	anode = titane	Marais salins	10.41mS/cm	1	separator?	PVC tube, cathode et anode bracelets ext et inf avec une ouverture	oui, design factoriel	12mWm ² cathode	83.7mW/m ² cathode		[99]
Biopiles à base de plants de riz															
Oryza sativa	Feutre de graphite	Non	Cathode à air	Feutre de graphite	fils gainés	rizièr vermiculite , sol ou granules de graphite	-	1	-		non		6mW/m ² anode		[46]
Oryza sativa	granules de graphite	Non	Ferricyanure	Feutre de graphite	tige de graphite			2	CEM tube (ultrex)	tube CEM, cathode exterieur	oui		33mW/m ² PGA 14.44mW/m ²	162mA/m ²	[88]
Oryza sativa	Feutre de graphite	Platine/Nafion	cathode à air	Feutre de graphite	cuivre gainé crocodile clips	rizièr	-	1	-	standard 2 chambres, ferricyanide	non		anode	anode	[49]
Oryza sativa	acier inox	non	Ferricyanide	Tissu de carbone	acier inox	rizièr	-	2	PEM	dans 1	oui		3.1mW/m ² PGA		[50]
Oryza sativa	Feutre de graphite	non	cathode à air	Feutre de graphite	tige de graphite et ciment carbone conducteur						oui (4)	22.5mW/m ² PGA	61.72mW/m ² PGA	27.9mA/m ² PGA	
Oryza sativa	Feutre de graphite	Platine/Nafion	cathode à air	Feutre de graphite	fils gainés	rizièr	-	1	-	standard tube, anode en bracelet	oui		140mW/m ²		[48]
Oryza sativa	Feutre de graphite	Non	Biocathode	Feutre de graphite	acier inox	rizièr	2-20mS/cm	2	ceramique	autour		16.8mW/m ² anode	24.04mW/m ² anode	1.4mA	

Biopiles de zones humides artificielles																
Typha Latifolia	Feutre de carbone	non	Cathode à air	Feutre de carbone	acier inox	gravier	-	1	-	standard avec effluent qui arrive par en dessous		non	6.12mW/m2 PGA	15mA/m²	[65]	
		cathode = AC/Nafion, anode cleaned w 1M NaOH, 1M HCl	Cathode à air	Tissu de carbone	Titane	gravier	0.2mS/cm	1		standard		non	18mW/m² cathode		[66]	
Canna indica	disque de graphite			maillage acier inox						cylindre en polyacrilique, 4 couches : cathode-gravier-					[10]	
Ipomoea aquatica	charbon actif	non	cathode à air	charbon actif	Acier inox	gravier	-	1	-	anode-gravier		-	852mW/m³		1]	
Vetiveria zizaniodes	Feutre de graphite	non	Cathode à air	maillage acier inox	fil en graphite	-	-	2	mousse	pot planté (anode) entouré d'un pot plus large et moins haut (cathode)		oui	68mW/m²	237mA/m²	[69]	
	grille acier inox			grille acier inox			-	1	-	cylindre à plusieurs anodes						
Iris pseudacorus	granules de graphites	non	Cathode à air	avec granules de graphites	cuivre gainé	gravier						non	25.14mW/m²	80.4mA/m²	[67]	
Phragmite Australis	idem	non	Cathode à air	idem	cuivre gainé	gravier						non	21.70mW/m²	86.6mA/m²		
Biopiles à base de plantes ornementales																
Epipremnum aureum	tissu de carbone	ultrasonication in H2SO4/HNO3 (3:1v/v) for 1h	Cathode à air	Brosse en fibre de carbone	fil de cuivre epoxy	jardin	-	2	Argile bentonite	tube, cathode en bracelet autour, moitié dans l'eau		Duplicats	15.38mW/m² anode			
Dracaena Brauni	tissu de carbone	ultrasonication in H2SO4/HNO3 (3:1v/v) for 1h	Cathode à air	Brosse en fibre de carbone	fil de cuivre epoxy	jardin	-	2	Argile bentonite	tube, cathode en bracelet autour, moitié dans l'eau		Duplicats	12.42mW/m² anode		[54]	
Chlorophytum comosum	Feutre de graphite	-	Cathode à air	Feutre de graphite			863µS/cm	1	-			Non	18mW/m²	25mA/m²	[10]	
Chasmanthe floribunda												Non	0.21mW/m²	31mA/m²	2]	
Papyrus cyperus												Non	1.083mW/m²	19mA/m²		
Penissetum setaceum	plaque de graphite	traitement acide H2SO4	Cathode à air	plaque de graphite	cuivre gainé	"sol rouge"	-	1	-	pot de 50l, cathode posée au sol, anode verticale		Non	163 mW/m2		[68]	
Autres types de plantes																
Glyceria Maxima	Feutre de graphite	Non	cathode à air	granules + feutre de graphite	tige de graphite	-	-	2	CEM	glass tube		oui	-	67mW/m² anode	-	[52]
Echinochloa glabrescens	acier inox		Ferricyanide	tissu de carbone	crocodile clips	rizière			PEM	2 chambres		oui		0.28mW/m² PGA		[49]
Phragmite Australis	Feutre de graphite	Non	Ferricyanide	Feutre de graphite	fil d'or	tourbière	0.53mS/cm	2	CEM	Tube en PVC		oui		3.1mW/m² PGA	-	[51]

Sedum album	Feutre de graphite	Non	cathode à air	Feutre de graphite	tige de graphite	sable, limon, argile et matière organique	-	1	-	pot en plastique percé	non	-	2.4μW/m²	
S. hybridum													92μW/m²	4mA/m²
S. kamschaticum													<1μW/m²	[56]
S. reflexum													<1μW/m²	
S. sexangulare													8.4μW/m²	1.5mA/m²
S. rupestre													15.5μW/m²	0.7mA/m²
S. spurium													<1μW/m²	
Amaranthus viridis	acier inox	non	cathode à air	Brosse en fibre de carbone	Titane	Terre de jardin	-	1	-	standard	oui		1471.68mW/m3	185mA/m² [42]
Triticum Aestivum	acier inox	non	cathode à air	Brosse en fibre de carbone	titane	Terre de jardin	-	1	-	standard	oui		1731mW/m3	291mA/m²
Typha domingensis														
Eichornia crassipes	disque de graphite	non	cathode à air	disque de graphite	cuivre gainé	sédiments eau	-	1	-	anode enterrée au fond, cathode flottante (d=8cm)	non		21.93mW/m²	[63]
									Séparateur = tissu en					
Eichornia crassipes	Tige de graphite	non	cathode à air	Tige de graphite	-	-	-	1	coton	Pot cubique de 20l	Non		0.86mW/m²	
Canna indica	Feutre de graphite	non	cathode à air	Feutre de graphite	-	-		1	-	standard	Oui		6mW/m²	[10 3]

I.D. Applications et perspectives

Les biopiles à base de plantes offrent une perspective intéressante en termes d'applications potentielles, car les plantes sont présentes dans de nombreux endroits, elles peuvent donc produire de l'énergie localement. Elles peuvent être aussi utilisées pour dépolluer, ou pour fournir des informations corrélées aux indicateurs environnementaux. Quatre applications sont envisagées par la littérature : le traitement des eaux usées par des zones de marais artificielles couplées aux biopiles à base de plantes, la bioremédiation d'environnements pollués, la réduction des émissions de gaz à effet de serre par compétition avec les micro-organismes méthanogènes, et la bio-détection.

I.D.1. Le traitement des eaux usées

La technologie des biopiles à base de plantes semble prometteuse pour le traitement des eaux usées dans les zones de marais artificielles (« Constructed wetlands » en anglais). Ces stations de traitement « naturelles » font l'objet de nombreuses études, car elles pourraient réduire considérablement les coûts d'exploitation d'une station d'épuration. Il a été montré que l'ajout de plantes a un impact positif sur le traitement : Les plantes absorbent et stockent les nutriments, apportent de l'esthétique au lieu, offrent un microclimat à la zone de traitement, l'isolant pendant les périodes froides de l'année, diffusent l'oxygène dans la rhizosphère par les racines, ce qui catalyse le traitement, fournissent une surface pour l'adhésion des bactéries et empêchent le substrat de se boucher [104].

Le couplage des zones de marais artificielles avec des biopiles à base de plantes suscite un fort intérêt dans la communauté scientifique. Dans la plupart des études, la configuration utilisée est la configuration standard (voir Figure I-29), avec flux montant vertical : une anode est enterrée à quelques (voire dizaines de) cm de la surface, tandis qu'une cathode est installée au niveau des racines ou à la surface du sol. L'effluent est alors pompé pour traverser la biopile de bas en haut. Parfois, lorsque la cathode est placée au niveau des racines, un système d'aération est installé. La configuration à flux horizontal existe également : Shen *et al.* ont proposé un système avec des plantes totalement immergées *Hydrilla verticillata*, une cathode accrochée à un flotteur et une anode enfermée dans une chambre trouée en polyéthylène, elle-même enterrée dans les sédiments [105]. L'anode peut également baigner dans les eaux usées, avant que celles-ci ne rejoignent la cathode, comme l'ont proposé Villaseñor *et al.* [106]

Les niveaux de puissance des biopiles à base de plantes couplées avec des stations de traitement naturelles sont très variables : Saz *et al.* ont obtenu des puissances moyenne maximale de $7.43 \pm 13.7 \text{ mW/m}^2$ avec la plante *Typha angustifolia* (bien que les niveaux de tensions trouvés ne sont pas en accord avec la littérature) [107]. Oon *et al.* ont produit $184.75 \pm 7.50 \text{ mW/m}^3$ avec la plante *Elodea nuttalli* [108], et 6.12 mW/m^2 avec la plante *Typha latifolia* [65]. Türker et Yakar ont obtenu de meilleures performances avec *Typha latifolia* (78 mW/m^2) en démontrant également la bioremédiation du Bore (B) [109]. Villaseñor *et al.* ont obtenu une densité de puissance moyenne de 15.6 mW/m^2 avec des *Phragmites australis*, car cette plante est majoritairement utilisée dans les zones de marais artificielles [106]. Yang *et al.* ont comparé les performances électriques des *Phragmites australis* avec les plantes *Iris pseudacorus* [67]. Cette dernière a donné les meilleures performances (25.14 mW/m^2). Les performances des biopiles dans cette application sont souvent un peu plus faibles que les résultats des études sans traitement d'eaux usées. Cela peut provenir de l'apport d'inhibiteurs dans les eaux usées au niveau de l'anode, comme le dioxygène ou les nitrates,

mais aussi de la grande distance inter-électrode choisie dans les systèmes étudiés (en général $> 15\text{cm}$), ce qui augmente la résistance interne du système.

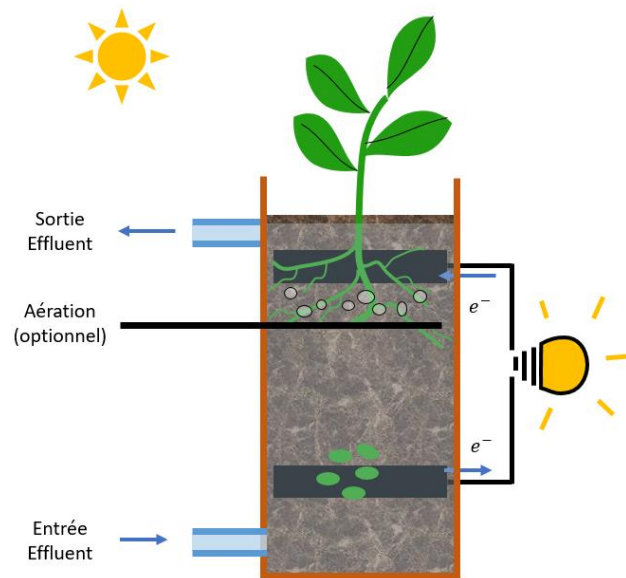


Figure I-29 : exemple de couplage Station de traitement d'eau naturelle - biopile à base de plante

I.D.2. Bio-remédiation de sédiments et d'eaux de surface polluées

Comme pour le traitement des eaux usées, la technologie des biopiles à base de plantes peut être intéressante pour accélérer la décomposition de composés organiques par oxydation anodique ou réduction cathodique. Ces systèmes ont donc été proposés pour dépolluer des sédiments et des eaux de surface. Xu *et al.* ont pu montrer une amélioration du taux de dégradation des nitrates de 23.1% en utilisant des biopiles à base de sédiments couplés avec une plante submergée *Ceratophyllum demersum* [110]. Zhao *et al.* ont étudié l'impact de la présence de biopiles à base de plantes *Aglaonema communitum* sur la dégradation des hydrocarbures polyaromatique (HAP) d'un sol pollué [111]. Bien que les biopiles sans plante aient déjà montré leur efficacité dans la dégradation de HAP [112], les auteurs ont trouvé que le taux de dégradation de HAPs (phenanthrene et pyrene) augmentait significativement avec l'ajout d'une plante. Un sol pollué au Chrome Cr(VI) peut également être traité avec les biopiles à base de plantes : par réduction du Cr(VI) en Cr(III) et adsorption sur l'anode des hydroxydes de Chrome(III) nouvellement formés, Habibul *et al.* sont parvenus à supprimer 99% du Chrome polluant leur sol [113]. Tongphanpharn *et al.* ont pu éliminer 31.7% de Cadmium Cd (II) d'un sol pollué avec des biopiles à base de plants de riz sauvage (*Oryza rufipogon*) et d'un amendement en biochar issu de châtaigner [114]. Le cadmium était principalement assimilé par les racines des plantes.

I.D.3. Réduction d'émissions de gaz à effets de serre

L'absence de dioxygène dans les eaux stagnantes favorise la prolifération de micro-organismes méthanogènes (capables de synthétiser du méthane). Le méthane est un puissant gaz à effet de serre. Le potentiel de réchauffement climatique global de cet élément chimique est estimé à 28-36 fois supérieur à celui du dioxyde de carbone CO_2 . En effet, le méthane présente un forçage radiatif très important [115]. Les principales sources de méthane

anthropogéniques sont l'élevage de ruminants (15-32%) et la culture du riz (9-19%). La recherche de solutions pour émettre moins de méthane lié à la production de nourriture fait partie des grands enjeux de la lutte contre le réchauffement climatique. Pour limiter les émissions de méthane liés à la cultivation de riz, de multiples stratégies ont été proposées : Zhang *et al.* ont étudié la possibilité de réduire la production de gaz à effet de serre tout en optimisant la production de riz par l'ajout de biochar [116]. Les résultats de cette étude basée sur deux ans de travaux ont montré que si les émissions d'oxydes nitreux ont baissé en présence de biochar, les émissions de méthane ont, elles, augmenté, conduisant à un bilan nul en termes de réduction de gaz à effet de serre. Pour réduire à la fois les émissions d'oxydes nitreux et de méthane, d'autres solutions ont été recherchées : gestion de l'eau, avec drainage en mi-saison, apport d'engrais modifié, à partir d'urée ou d'ammonium avec des inhibiteurs de nitrification pour limiter la production d'oxydes nitreux, remplacement du sulfate d'ammonium avec d'autres sources de sulfates, etc. [117]. Les émissions de méthane étant principalement relâchées par les corps caverneux des tiges des plants (aérenchymes), il a aussi été proposé de sélectionner des plants de riz aux aérenchymes plus étroits [118]. Quelques chercheurs ont proposé d'utiliser les biopiles à base de plants de riz comme moyen de réduire les émissions de méthane dans les champs de culture du riz tout en produisant de l'électricité. En effet, la mise en place d'une anode dans la terre submergée permet le développement et la compétition de bactéries électro-actives, ne produisant pas de méthane, et entrant en concurrence directe avec des micro-organismes méthanogènes pour la consommation de rhizodépôts. Khudzari *et al.* ont montré par exemple qu'il était possible de réduire la quantité de méthane émis par des plants de riz de 39% en utilisant du biochar comme anode dans des biopiles à base de plants de riz [119]. Arends *et al.* ont démontré l'efficacité d'une biopile pour faire entrer en compétition les bactéries électro-actives avec les archées méthanogènes [50]. Leur étude montre cependant l'instabilité d'une telle compétition : les méthanogènes peuvent reprendre l'avantage en cas d'apport important de substrat carboné, ou d'interruption prolongée du circuit électrique. Liu *et al.* sont également parvenus à cette conclusion [120]. Ils sont cependant parvenus, dans certaines conditions, à supprimer 98% de la méthanogénèse.

I.D.4. Bio-détection

Au vu des faibles niveaux de puissance produits par les biopiles à base de plantes, l'application de ces systèmes pour la production d'énergie à grande échelle semble peu réalisable, du moins compromise par les limitations des connaissances actuelles. La valeur de ces systèmes pourrait résider dans la bio-détection. Le besoin de suivre les paramètres environnementaux est croissant. Ces suivis permettent de réagir de manière adaptée. Plusieurs études ont su détourner la technologie des biopiles à base de plantes pour obtenir des informations environnementales. En considérant la différence de puissance produite selon le niveau d'eau, Tapia *et al.* ont proposé une méthode pour détecter un faible niveau d'eau sur les toits végétalisés par mesure de la puissance produite par les biopiles à base de plantes [98]. Brunelli *et al.* ont également décrit la mise en place d'un système de gestion d'énergie et de mesure de température au moyen de biopiles [121]. Chaque fois qu'une supercapacité était suffisamment chargée par la biopile à base de plantes, elle alimentait un capteur de température et envoyait les données sans fil. La fréquence d'envoi était

corrélée à la puissance générée, et selon eux, au statut de santé de la plante (le temps de croissance du biofilm devait aussi jouer un rôle).

I.E. Conclusion du chapitre

La biopile à base de plantes est une des technologies qui fait partie des techniques de conversion d'énergie à partir de la biomasse. Celle-ci est utilisée comme vecteur énergétique pour convertir de l'énergie photonique provenant du soleil en énergie électrique. Par irradiation photonique du rayonnement solaire, les cellules végétales métabolisent des matières organiques, dont une partie est libérée dans le sol, par rhizodéposition. Cette matière organique est respirée par les micro-organismes du sol. En plaçant une anode au niveau des racines d'une plante, dans un sol peu concentré en dioxygène, les bactéries électro-actives peuvent se nourrir des matières organiques et transférer leurs électrons à l'anode. Ces électrons sont ensuite acheminés par un circuit externe jusqu'à une cathode où ils sont utilisés pour la réduction d'un accepteur d'électron, très souvent le dioxygène.

Les biopiles à base de plantes sont des systèmes complexes, multiparamétriques. L'ensemble des paramètres impactant la biopile peut être classé en quatre catégories : les paramètres environnementaux, biologiques, électrochimiques et électriques. Parmi les paramètres environnementaux, l'apport d'énergie lumineuse est nécessaire pour faire fonctionner le système. Au sein des paramètres biologiques, les plus impactant sont le choix de la plante lié à la quantité et à la nature de ses exsudats racinaires, ainsi qu'à sa capacité à vivre dans des milieux salins/immergés. La nature du biofilm est également importante, ce qui suggère de porter une attention particulière à l'inoculation et à l'apport de substrat initial. Le milieu électrochimique est particulièrement déterminant pour optimiser les performances des biopiles à base de plantes. Un milieu immergé et conducteur ionique sera plus propice aux transferts de charge, ce qui diminuera la résistance interne des biopiles, augmentant la puissance produite. Un milieu trop conducteur sera en revanche néfaste pour les bactéries et la plante, et un milieu immergé n'est pas adapté à tous les types de plantes ; un compromis sur la conductivité ($\sim 12\text{ mS/cm}$ semble l'optimum pour les biopiles sans plantes) est donc à trouver. Par ailleurs, les paramètres électriques sont aussi importants : le contact entre les électrodes et le circuit externe doit être réalisé avec un matériau très peu corrosif, comme le Titane, l'Or, ou l'Acier inoxydable, et distribué de manière homogène sur l'électrode. En ce qui concerne le circuit externe, une résistance externe de 100 à 1000 Ω permet d'appliquer un potentiel à l'anode favorisant le développement d'un biofilm performant. Enfin, de nombreuses architectures différentes ont été testées. La plus simple à fabriquer et à mettre à l'échelle consiste à enterrer l'anode au niveau des racines ou légèrement en dessous et laisser la cathode posée au-dessus. Cependant, l'architecture en plaques plates est celle qui a donné les plus hautes performances.

Les applications de cette technologie émergent au fur et à mesure des avancées de la recherche dans ce domaine. Les zones de marais artificielles pour le traitement de l'eau semblent être intéressantes pour réduire les coûts énergétiques liés aux stations de traitement actuelles. La bio-remédiation de sédiments et d'eaux de surface pollués par les biopiles à base de plantes a aussi été étudiée : cette technologie a montré un impact positif dans la dépollution des sols pollués aux hydrocarbures, métaux lourds, Cadmium II ou encore Chrome(VI). Par ailleurs, par compétition avec les micro-organismes méthanogènes, les bactéries électro-actives sont capables de réduire l'émission de méthane CH_4 dans les

plants de riz, deuxième plus gros secteur agricole générant ce puissant gaz à effet de serre. Enfin, la biopile à base de plante peut servir à alimenter des capteurs dans des systèmes embarqués, ou servir elle-même de capteur environnemental en fonction de la puissance produite. Une corrélation positive a été montrée entre la puissance produite par la biopile et la teneur en eau du sol, ou la santé de plante.

Cet état de l'art principalement expérimental se justifie par la difficulté théorique à mettre en place des modèles performants pour les PCMPs. Il convient alors de forger de solides bases expérimentales afin de comprendre le fonctionnement de ces systèmes au plus proche de la réalité. Toutefois, de nombreuses études se sont intéressées à la modélisation des biopiles (pas seulement à base de plantes). Ces modèles, bien que complexes car multi-physiques et faisant intervenir le vivant, sont tout aussi nécessaires à connaître afin d'identifier des biais expérimentaux, de dimensionner les biopiles pour optimiser les performances, ou encore de comprendre les phénomènes en jeu dans un système donné. Le chapitre suivant, « Biopiles à base de plantes : modèles, méthodes et caractérisation », se propose donc de compléter l'état de l'art expérimental déjà réalisé par un état de l'art plus théorique, basé sur les modèles de biopiles à base de plantes proposés dans la littérature. Ce chapitre se propose également d'apporter une base théorique des principales méthodes de caractérisations électrochimiques des biopiles, qui seront utilisées dans les expérimentations tout au long de ce travail de thèse.

Chapitre II Biopiles à base de plantes : modèles, méthodes et caractérisation

Questions :

- Quelles approches de modélisation existe-t-il pour les biopiles ?
 - Quels sont les phénomènes physiques modélisés et les équations associées ?
 - Quelles sont les méthodes de caractérisation électrochimiques des biopiles à base de plantes ?
-

II.A. Introduction

Pour dimensionner correctement les biopiles à base de plantes et réduire au maximum les coûts économiques de ces systèmes, il convient d'adopter une démarche à la fois théorique et pratique [122]. Voilà pourquoi une des étapes essentielles pour définir au mieux les enjeux et limites des biopiles à base de plantes est d'en connaître les modèles physiques et mathématiques ainsi que les méthodes de caractérisation. L'objectif de ce chapitre est de présenter un état de l'art des modèles et méthodes utilisés dans la littérature. Les modèles permettent de s'approcher des flux physiques réels, de prédire les performances des biopiles et de dimensionner correctement les expériences, tandis que les méthodes de caractérisation permettent de les valider. Plusieurs modèles coexistent et sont valides, à cause des caractères multi-physiques de ces systèmes (électrochimiques, biologiques, microbiologiques, électriques et fluidiques). L'objectif est donc de proposer une revue des différents aspects physiques des biopiles à base de plantes. En outre, une catégorie de modèles ne se base pas sur les phénomènes physiques mais sont des approches mathématiques par régressions complexes, dans le but d'être utilisés directement pour de la prédiction de performances ou du dimensionnement de dispositifs en aval de la biopile. Ces modèles applicatifs sont également revus dans ce chapitre. Les méthodes de caractérisation présentées dans ce chapitre sont principalement des méthodes électrochimiques, spécialité du laboratoire dans lequel la thèse est effectuée. Les méthodes d'analyse microbiologique ne sont pas évoquées, même si elles font partie d'un ensemble de méthodes très intéressantes pour les biopiles à base de plante.

Enfin, un dispositif permettant le suivi et la mesure de tensions/potentiels au cours du temps et la réalisation automatique de courbes de polarisation est présenté.

II.B. Modèles de la biopile à base de plante

Les biopiles sont au carrefour de multiples domaines : biologie végétale, microbiologie, électrochimie, électronique... Cela implique qu'il existe un nombre important de modèles différents, plus ou moins complexes, chacun se basant sur un domaine précis.

Un modèle est un moyen de dimensionner ou décrire un système en limitant l'erreur de prédiction par rapport à la réalité. Il permet d'expliquer et de quantifier les effets d'un phénomène physique dans le système étudié, mais également de prédire les performances et dimensionner correctement le système. Selon Xia *et al.*, les modèles des biopiles peuvent être séparés en deux catégories [123]:

- **Les modèles basés sur les mécanismes** : ils permettent d'appréhender la biopile au regard des phénomènes physiques connus : principes électrochimiques, chimiques, biologiques et microbiologiques
- **Les modèles applicatifs** : ce sont des modèles orientés pour le dimensionnement. Ils n'ont pas besoin d'avoir une signification physique autre que celle pour quoi le système est utilisé. Ces modèles peuvent bien sûr intégrer des concepts physiques, tant que ceux-ci permettent de rendre compte efficacement des performances du système en vue de l'application. Deux modèles applicatifs peuvent être étudiés :
 - o **Les modèles électriques** : Il s'agit de modéliser le comportement des biopiles à base de plantes à partir de composants linéaires (ou non) afin de simuler au mieux le comportement des biopiles. Ces composants peuvent représenter des composantes physiques réelles.
 - o **Les modèles boîte noire** : Ces modèles ne prennent pas en compte les modalités physiques des systèmes, et tentent de modéliser le comportement de manière performantes à partir de mécanismes mathématiques avancés.

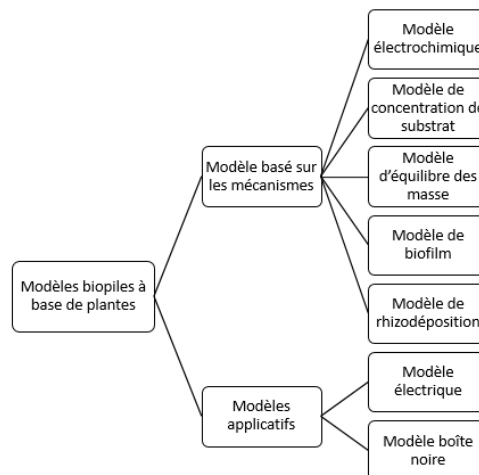


Figure II-1 : Classement des différents modèles

Une autre revue a présenté une classification des modèles légèrement différentes, selon l'approche menée et selon leur application [124] : modèles basés sur les courbes de polarisation, sur le transport ionique, modèle pour contrôler le

point de fonctionnement de la biopile, etc. La classification de Xia *et al.* a été retenue dans cet ouvrage pour expliciter les différents modèles existants.

II.B.1. Modèle basé sur les mécanismes

II.B.1.i. Modèle électrochimique

Les principaux modèles sur lesquels se baser pour l'étude des biopiles sont sans aucun doute les modèles électrochimiques. La biopile étant avant tout une pile, la définition de modèles électrochimiques fiables et robustes est inévitable. L'électrochimie est, comme son nom l'indique, à l'interface entre l'électricité et les réactions chimiques. Les réactions chimiques dans ce domaine, appelées oxydo-réduction, impliquent des transferts électroniques. Il est possible de contrôler ces transferts électroniques par l'intermédiaire d'une électrode. Pour cela il faut comprendre la thermodynamique impliquée dans ces transferts.

II.B.1.i.a. Approche thermodynamique

Le second principe de la thermodynamique indique que l'entropie créée au niveau d'un système ne peut être que croissante :

$$S_{\text{créée}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{ext}} > 0 \quad (\text{II-1})$$

Où ΔS_{sys} et ΔS_{ext} représentent les différences d'entropie entre un état passé et maintenant : ΔS_{sys} est la différence d'entropie interne au système et $\Delta S_{\text{ext}} = \Delta H/T$ caractérise les transferts d'énergie avec le milieu extérieur. Il faut prendre en compte les différences d'entropie interne et externe pour appliquer le second principe. Pour combiner ces deux entropies, a été défini l'enthalpie libre G , ou encore énergie libre de Gibbs. Il s'agit d'une fonction d'état du système, homogène à une énergie, prenant également en compte les échanges avec l'environnement extérieur au système :

$$G = -T(S_{\text{ext}} + S_{\text{sys}}) = -TS_{\text{ext}} - TS_{\text{sys}} = H - TS \quad (\text{II-2})$$

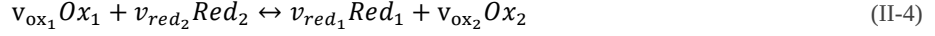
Où T est la température du système, H représente les transferts de chaleur entre le système et le milieu extérieur, appelé l'enthalpie, et S est l'entropie du système seul. Les variations d'enthalpie libre suivent la création d'entropie. Par application du second principe, toute variation de G sera négative, pour un équilibre atteint lorsque $G = G_{\text{min}}$:

$$\Delta G = -T(\Delta S_{\text{ext}} + \Delta S_{\text{sys}}) = -TS_{\text{créée}} < 0 \quad (\text{II-3})$$

Lorsque ce résultat est appliqué à la chimie, la différence d'enthalpie libre définit un sens de réaction spontané. Ainsi, il est possible de prédire le sens des réactions chimiques, et leur état d'équilibre à partir de cette donnée.

II.B.1.i.b. Application à l'électrochimie

Pour l'électrochimie, les réactions chimiques étudiées sont les réactions d'oxydation-réduction :



Où v_{ox_i} et v_{red_i} sont les coefficients stœchiométriques liés à l'oxydant Ox_i et au réducteur associé Red_i . Cette réaction est séparable en deux semi-réactions, se produisant chacune sur une électrode :

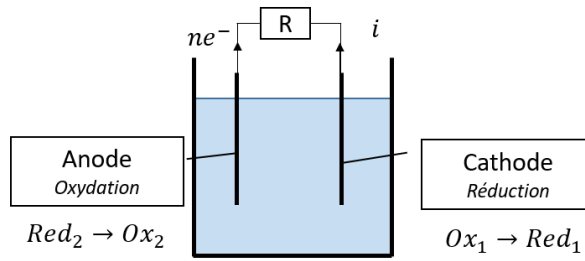


Figure II-2 : cellule électrochimique (mode générateur).

Où n est le nombre d'électrons échangés. Lorsqu'une résistance électrique R est connectée entre les deux électrodes (Figure II-2, le transfert électronique est possible, et la réaction (II-4) commence. Cette réaction est elle aussi soumise au second principe de la thermodynamique : la différence d'enthalpie libre permet de définir le sens spontané de cette réaction, et donc le sens du courant dans la résistance R_{ext} . Ce principe est applicable uniquement pour les systèmes réversibles, il faut donc que la réaction soit à l'équilibre. Il est possible de s'approcher de la réversibilité en choisissant une valeur de résistance R_{ext} très importante. Le courant circulant dans la résistance est très faible. La réaction est très proche de son état d'équilibre et peut être considérée comme réversible tout en rendant possible la mesure d'une différence de potentiel électrique entre les deux électrodes, qu'on appelle force électromotrice (E_{fem}). Cette grandeur est intimement liée à la variation d'enthalpie libre, car elle représente le travail électrique potentiel de la cellule électrochimique. A pression et température constante, elle est définie par l'équation suivante [125] :

$$\Delta G = -W_{elec} = -nFE_{fem} \quad (II-6)$$

Où W_{elec} est le travail électrique de la cellule électrochimique, n est le nombre d'électrons échangé dans la réaction d'oxydoréduction, F est la constante de Faraday et vaut 96500 Coulombs/Mol. Dans les conditions standard ($T = 25^\circ C, P = 1 atm, a = 1$ pour tous les réactifs/produits), on exprime les équations avec la notation X^0 :

$$\Delta G^0 = -nFE_{fem}^0 \quad (II-7)$$

Afin de simplifier le calcul d'enthalpie libre lorsqu'on met en place une cellule électrochimique avec deux couples redox, les électrochimistes ont mis en place une échelle des potentiels standards de chaque couple redox apparié avec un couple redox de référence. Trois couples références sont principalement utilisés dans la littérature :

- Le couple H^+/H_2 , porté par l'électrode NHE (Normal Hydrogen Electrode)
- Le couple Hg/Hg_2Cl_2 , porté par l'électrode SCE (Saturated Calomel Electrode)
- Le couple Ag/Ag^+ , porté par l'électrode $Ag/AgCl$ dans du chlorure de potassium KCl saturé

Par convention, les potentiels standard sont donc définis entre le couple redox recherché et un des trois couples redox de référence définis ci-dessus, en précisant l'électrode de référence utilisée.

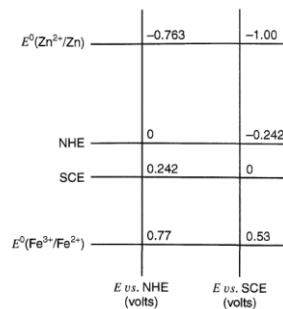


Figure II-3 : Exemple de potentiels standards définis selon NHE, avec le potentiel d'une autre électrode de référence, SCE (issu de [126])

II.B.1.i.c. Dépendance du potentiel à la concentration en réactifs et produits

En pratique l'enthalpie libre (et donc le potentiel thermodynamique E) est affectée par la concentration des différents réactifs et produits de la solution. Une faible concentration en réactifs, ou une forte accumulation de produits diminuera l'enthalpie libre. Pour quantifier cette dépendance, le potentiel chimique de chaque espèce chimique μ est défini par :

$$\mu_i^\alpha = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (\text{II-8})$$

Où μ_i^α est le potentiel chimique de l'espèce i dans la phase α , et $(\partial G / \partial n_i)_{T,P,n_{j \neq i}}$ exprime la différence d'enthalpie libre lors d'un changement infinitésimal de quantité de l'espèce i à température, pression et autres quantités constantes. Ce potentiel est relié à l'activité a_i de l'espèce chimique par la relation suivante :

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^{\alpha 0} + RT \ln(a_i) \quad (\text{II-9})$$

Où $\mu_i^{\alpha 0}$ est le potentiel chimique de l'espèce i dans les conditions standards, R est la constante des gaz parfaits, T est la température et a_i est l'activité de l'espèce i dans sa phase α . Le différentiel d'enthalpie libre devient :

$$dG = \sum \mu_i^\alpha dn_i = \sum \mu_i^{\alpha 0} + RT \ln \left(\prod a_i \right) \quad (\text{II-10})$$

Dans le cas d'une réaction chimique impliquant réactifs et produits, la différence d'enthalpie libre standard s'exprime alors :

$$\begin{aligned}\Delta G &= \sum \mu_{i,produits}^{\alpha 0} - \sum \mu_{i,réactifs}^{\alpha 0} + RT \ln \left(\frac{\prod a_{produits}^{v_i}}{\prod a_{réactifs}^{v_i}} \right) \\ &= \Delta G^0 + RT \ln \left(\frac{\prod a_{réactif}^{v_i}}{\prod a_{produits}^{v_i}} \right)\end{aligned}\quad (\text{II-11})$$

Où v_i représente le coefficient stoechiométrique de l'espèce i dans l'équation de la réaction. Par extension de l'équation (II-7), le potentiel d'équilibre thermodynamique dépendant de la quantité des espèces s'exprime par **la loi de Nernst** :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{\prod a_{réactif}^{v_i}}{\prod a_{produits}^{v_i}} \right) \quad (\text{II-12})$$

Où E est le potentiel de l'électrode support du couple redox, exprimé par rapport à une électrode de référence, E^0 est le potentiel d'équilibre standard, rapporté à la même électrode de référence que pour E .

II.B.1.i.d. Production d'énergie électrique

La différence de potentiel entre deux électrodes d'une cellule électrochimiques peut se définir comme la différence entre les potentiels relatifs de chaque électrode vis-à-vis d'une électrode de référence :

$$E_{\text{cellule}} = E_{c \text{ vs } NHE,eq} - E_{a,vs NHE,eq} \quad (\text{II-13})$$

Où $E_{c \text{ vs } NHE,eq}$ est le potentiel de la cathode (siège de la réaction de réduction) à l'équilibre, par rapport à l'électrode de référence NHE, et $E_{a \text{ vs } NHE,eq}$ est le potentiel de l'anode (siège de la réaction d'oxydation) à l'équilibre, par rapport à l'électrode de référence NHE. Lorsqu'une résistance est connectée à une cellule électrochimique, le courant provenant des transferts électroniques des réactions d'oxydoréduction à l'interface électrode-électrolyte circule à travers la résistance. A cause de phénomènes freinant la cinétique du transfert électrique, celui-ci diminue la différence de potentiel de la cellule. Cette diminution se nomme surpotentiel, ou surtension, s'écrit en général η et s'explique par trois principaux phénomènes:

$$E_{\text{cellule}} = (E_{c \text{ vs } NHE,eq} - E_{a,vs NHE,eq}) - \eta_{act} - \eta_{con} - \eta_{ohm} \quad (\text{II-14})$$

Où η_{act} représente les pertes par activation, η_{con} les pertes par concentration et η_{ohm} les pertes ohmiques. Les différentes pertes sont explicitées et formulées mathématiquement ci-dessous (voir synthèse Table II-1) :

- **Pertes par activation**

Bien que la différence d'énergie d'enthalpie libre de Gibbs nous donne le sens spontané d'une réaction, la plupart des réactions d'oxydo-réduction doivent vaincre une barrière énergétique pour se produire. Dans la réaction de réduction du dioxygène à 4 électrons par exemple, le dioxygène se réduit en eau selon la réaction suivante :



La réaction nécessite la rupture de la liaison double entre les deux atomes d'oxygène, ce qui représente une barrière énergétique (Figure II-4). Cette énergie se nomme énergie d'activation. Elle se traduit par une chute rapide du potentiel de l'électrode dès qu'il y a apparition du courant. Cette barrière énergétique peut être réduite grâce à l'utilisation de catalyseurs sur l'électrode.

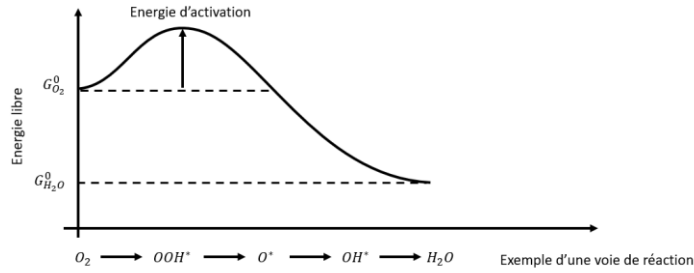


Figure II-4 : exemple de barrière énergétique à franchir avec la réduction du dioxygène en eau (cas $U = 0$)

Il est admis que la probabilité P_{act} de trouver l'espèce chimique dans son état d'activation varie de manière exponentielle avec l'énergie d'activation ΔG_{act} :

$$P_{act} = e^{-\frac{\Delta G_{act}}{RT}} \quad (\text{II-16})$$

En restant sur la réaction de réduction du dioxygène, le courant J_{red} lié à la réaction de réduction est proportionnel à la probabilité de trouver l'espèce chimique dans son état d'activation :

$$J_{red} = J_{red0} P_{act} = J_{red0} e^{-\frac{\Delta G_{act}}{RT}} \quad (\text{II-17})$$

Où J_{red0} dépend de la concentration en réactifs, et du taux de réactifs participant vraiment à la réaction et ne retournant pas à son état initial (« decay rate » en Anglais) [127].

Les transferts électrochimiques sont présents dans les deux sens : le dioxygène peut se réduire en eau, tandis que cette dernière peut se ré-oxyder en dioxygène. Même si la barrière énergétique à franchir pour cette deuxième réaction est plus importante, celle-ci peut coexister avec la réduction du dioxygène, mais de manière moins probable (le courant d'oxydation J_{ox} sera moins fort). Le courant est alors la somme du courant d'oxydation et du courant de réduction. Ces deux courants s'expriment :

$$j = j_{red} - j_{ox} = J_{red0} e^{-\frac{\Delta G_{act}}{RT}} - J_{ox0} e^{-\frac{\Delta G_{act} + \Delta G_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0}{RT}} \quad (\text{II-18})$$

Au potentiel d'équilibre, la différence d'énergie libre $\Delta G_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0$ est nulle, car cette différence d'énergie est compensée par un apport d'énergie électrique (voir Figure II-5). Le courant à l'équilibre ne dépend que de l'énergie d'activation et des espèces présentes :

$$j_{eq} = j_{red} - j_{ox} = J_{red_0} e^{-\frac{\Delta G_{act}}{RT}} - J_{ox_0} e^{-\frac{\Delta G_{act}}{RT}} \quad (II-19)$$

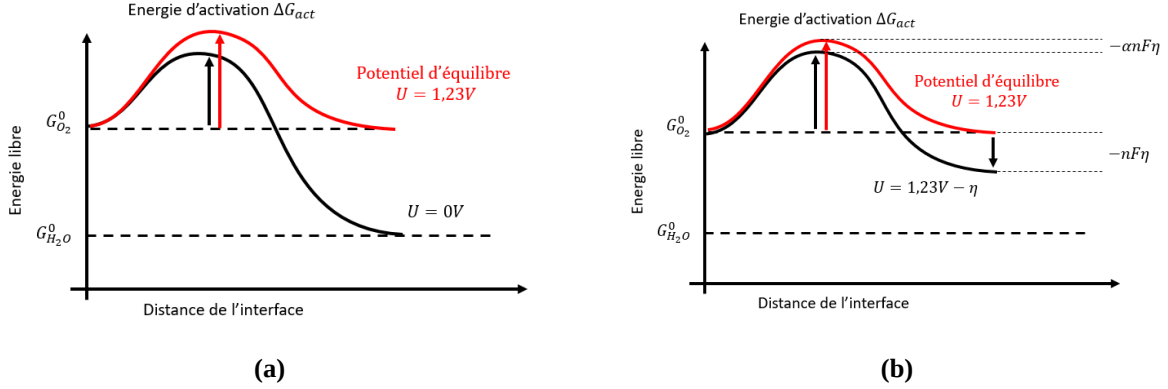


Figure II-5 : différents profils d'énergie libre au niveau de l'interface électrode-électrolyte, en fonction de l'apport d'énergie électrique

Lorsque le potentiel s'éloigne du potentiel d'équilibre, l'apport d'énergie électrique ne compense plus exactement la différence d'énergie libre entre les produits et les réactifs. La réaction est favorisée dans un sens. Dans le cas d'un surpotentiel de réduction du dioxygène η par exemple (Figure II-5), la différence d'énergie libre est donnée par :

$$\Delta G_{O_2/H_2O,\eta} = -nF\eta \quad (II-20)$$

L'énergie d'activation peut être ramenée à une portion de la différence d'énergie libre :

$$\Delta G_{act} = -\alpha nF\eta \quad (II-21)$$

Où α est un paramètre adimensionnel entre 0 et 1. D'après l'équation (II-18), il vient :

$$j = j_{red} - j_{ox} = J_{red_0} e^{\frac{\alpha nF}{RT}\eta} - J_{ox_0} e^{-\frac{(1-\alpha)nF}{RT}\eta} \quad (II-22)$$

Si l'on suppose que la réaction affecte très peu les concentrations en réactifs et en produits, il est possible de faire l'hypothèse que $J_{red_0} = J_{ox_0} = J_0$. On obtient alors l'équation de Butler-Volmer :

$$j = j_0 \left(e^{\frac{\alpha nF}{RT}\eta} - e^{-\frac{(1-\alpha)nF}{RT}\eta} \right) \quad (II-23)$$

Dans le cas d'un surpotentiel η_{act} positif, le second terme peut être négligé :

$$j = j_0 e^{\frac{\alpha nF}{RT}\eta_{act}} \Rightarrow \eta_{act} = \frac{RT}{\alpha nF} [\ln(j) - \ln(j_0)] \quad (II-24)$$

De manière plus générale, pour éviter les erreurs de prédictions dues aux hypothèses trop simplistes (comme le fait de négliger les pertes en concentration), les pertes par activation sont données par l'équation de Tafel [128] :

$$\eta_{act} = a + b \cdot \ln(j) \quad (II-25)$$

Où a et b sont des paramètres empiriques, et j est la densité de courant.

Mardanpour *et al.* décrivent les pertes d'activation en remplaçant le logarithme par l'inverse du sinus hyperbolique du courant [129] :

$$\eta_{act} = \frac{RT}{\alpha nF} \cdot \frac{1}{\sinh\left(\frac{j}{j_0}\right)} \quad (II-26)$$

- **Pertes ohmiques**

Les pertes ohmiques caractérisent la résistance interne du système. Ce sont des pertes linéaires, exprimées en fonction de la densité de courant j :

$$\eta_{ohm} = R_{ohmic} \cdot j \cdot S \quad (II-27)$$

Où R_{ohmic} est la résistance interne, j est la densité de courant, et S la surface de référence. Kazemi *et al.* expriment cette résistance ohmique comme dépendant de la conductivité ionique de l'électrolyte σ (en $S \cdot m^{-1}$), de la distance inter-électrode d et de la résistivité ionique d'un éventuel séparateur R_s (en $\Omega \cdot m^2$) [130].

$$R_{ohmic} = R_s + \frac{d}{\sigma} \quad (II-28)$$

On retrouve une expression similaire dans l'étude de Zeng *et al.* [131] :

$$R_{ohmic} = \frac{d^m}{k^m} + \frac{d_{cell}}{k^{aq}} \quad (II-29)$$

Où d^m est l'épaisseur de la membrane, d_{cell} la distance inter-électrode, k^m et k^{aq} sont les conductivités ioniques respectives de la membrane et de la solution

- **Pertes par concentration**

Les pertes par concentration interviennent lorsque la résistance externe est faible, dans les cas de fort courant. Les molécules redox réactifs parviennent à l'électrode ou au catalyseur par diffusion dû au gradient de concentration (Figure II-6). Cela signifie que la concentration en réactifs au niveau de l'électrode $C_{réactif}^*$ est toujours plus faible que la concentration de réactifs dans l'électrolyte, dans un volume plus éloigné de l'électrode $C_{réactif}^0$: $C_{réactif}^* < C_{réactif}^0$. Le cas des produits de la réaction est l'exact opposé : les produits s'accumulent à l'interface de l'électrode : $C_{produits}^* > C_{produits}^0$.

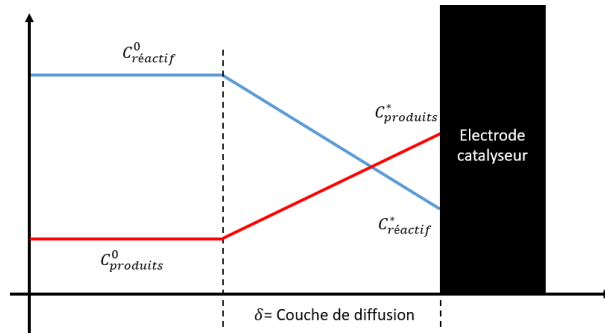


Figure II-6 : Couche de diffusion entre l'électrode et l'électrolyte

Tant que la vitesse de diffusion est supérieure ou égale à la vitesse de réaction, la diffusion ne représente pas un élément

limitant. En régime permanent, en ne considérant pas l'accumulation des produits, le courant peut être exprimé en fonction du flux de diffusion des espèces réactives [132] :

$$j = nFJ_{Diff} \quad (\text{II-30})$$

Où j est la densité de courant surfacique, n est le nombre d'électrons échangés au cours d'une réaction, F la constante de Faraday 96500 C.mol^{-1} , et J_{Diff} le flux de réactifs diffusant à la surface de l'électrode. Ce dernier se calcule grâce à l'équation de diffusion :

$$J_{Diff} = -D \cdot \frac{dC}{dx} = -D^{eff} \frac{C_{réactif}^* - C_{réactif}^0}{\delta} \quad (\text{II-31})$$

Où D est le coefficient de diffusion ou diffusivité de l'élément réactif, D^{eff} est la diffusivité effective, prenant en compte la porosité et la tortuosité de l'électrode et δ la couche de diffusion (Figure II-6). Le courant est alors exprimé :

$$j = nFJ_{Diff} = -nFD^{eff} \frac{C_{réactif}^* - C_{réactif}^0}{\delta} \quad (\text{II-32})$$

Lorsque le courant demandé est trop fort, la concentration en réactif $C_{réactif}^*$ est de plus en plus faible, jusqu'à atteindre 0 (Figure II-7). La cellule électrochimique devient limitée par la diffusion du réactif, et les pertes par concentration imposent une densité de courant limite j_L , qui s'exprime à partir de l'équation (II-32) en considérant $C_{réactif}^* = 0$:

$$j_L = nFD^{eff} \frac{C_{réactif}^0}{\delta} \quad (\text{II-33})$$

D'après l'équation (II-32), il est possible d'exprimer j en fonction de j_L :

$$j = j_L - nFD^{eff} \frac{C_{réactif}^*}{\delta} \quad (\text{II-34})$$

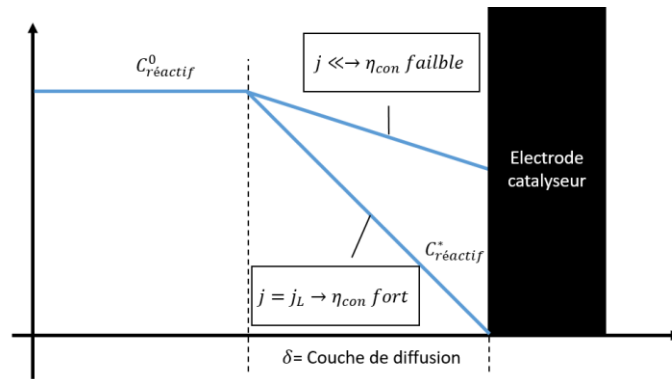


Figure II-7 : Situation dans laquelle la diffusion limite la réaction électrochimique.

D'un point de vue thermodynamique, la variation de concentration en réactifs au niveau de l'électrode modifie le potentiel de l'électrode. Toujours en négligeant l'accumulation des produits et en ne prenant en compte qu'un seul réactif, les pertes de concentration s'expriment par l'équation de Nernst :

$$\begin{aligned}
\eta_{con} &= E_{Nernst}^{C^0} - E_{Nernst}^{C^*} \\
&= \left(E^0 + \frac{RT}{nF} \ln(C_{reactif}^0) \right) - \left(E^0 + \frac{RT}{nF} \ln(C_{reactif}^*) \right) \\
&= \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{C_{reactif}^0}{C_{reactif}^*} \right)
\end{aligned} \tag{II-35}$$

En remplaçant les concentrations par les expressions en fonction de j et de j_L (eq. (II-33) et (II-34)), on obtient :

$$\begin{aligned}
\frac{C_{reactif}^0}{C_{reactif}^*} &= \frac{j_L \delta / nFD^{eff}}{(j_L - j) / nFD^{eff}} \\
&= \frac{j_L}{j_L - j}
\end{aligned} \tag{II-36}$$

Les pertes en concentration s'expriment alors

$$\eta_{con} = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{j_L}{j_L - j} \right) \tag{II-37}$$

Jusqu'ici, la concentration en produits a été négligée. Cependant, selon l'équation de Nernst, l'accumulation des produits au niveau de l'électrode modifie le potentiel de l'électrode. Les pertes en concentration s'expriment sous une forme plus généralisée :

$$\eta_{con} = c \ln \left(\frac{j_L}{j_L - j} \right) \tag{II-38}$$

Où c est un paramètre empirique.

Table II-1 : Classification des différentes pertes dans un système électrochimique

Pertes	Zone de fort impact	Equation	Références
Activation η_{act}	Faible courant	$\eta_{act} = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{j}{j_0} \right)$	[127]
		$\eta_{act} = a + b \cdot \ln(j)$	[128]
		$\eta_{act} = \frac{RT}{\delta nF} \sinh^{-1} \left(\frac{I_{MFC}}{A_{an}} i_0 \right)$	[129]
Ohmiques η_{ohm}	Moyen courant	$\eta_{ohm} = R_{ohmic} \cdot j \cdot S$	[130],[131],[133],[134]
Concentration η_{con}	Fort courant	$\eta_{con} = c \ln \left(\frac{j_L}{j_L - j} \right)$	[132]

L'ensemble de ces pertes se représente sur une courbe de polarisation : la valeur de la résistance externe R_{ext} aux bornes de la cellule électrochimique varie, et la tension $E_{cellule}$ est relevée pour chacune des valeurs de R_{ext} . Pour

chaque point, la densité de courant surfacique est calculée : $j = \frac{E_{cellule}}{S.R_{ext}}$, où S est la surface de référence (anode, cathode ou dimension caractéristique). La courbe de polarisation représente les points mesurés sur un graphique $E_{cellule} = f(j)$ comme le montre la Figure II-8.

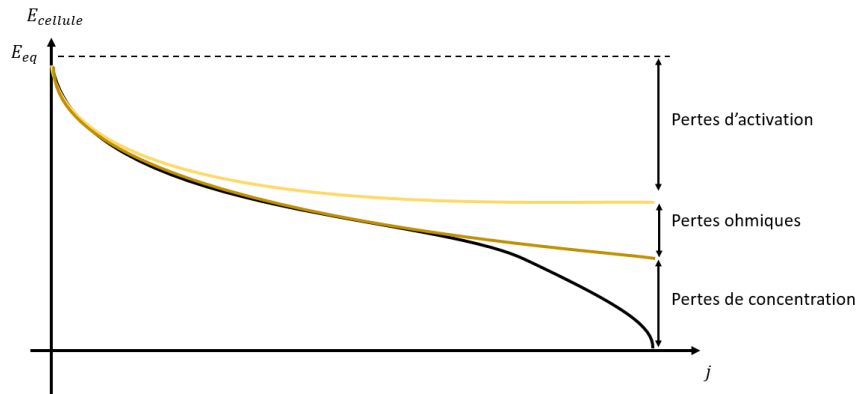


Figure II-8 : Surintensités liées aux différentes pertes d'une cellule électrochimique.

En réalité, il est possible d'affiner le modèle afin de séparer les différentes pertes par électrode. Les différentes pertes énoncées se produisent sur chacune des électrodes, mais à des niveaux différents, indépendamment de l'autre, puisqu'elles concernent essentiellement les conditions et cinétiques des semi-réactions. Il vient :

$$E_{cellule} = (E_{c \text{ vs NHE},eq} - \eta_{act,c} - \eta_{con,c}) - (E_{a \text{ vs NHE},eq} - \eta_{act,a} - \eta_{con,a}) - \eta_{ohm} \quad (II-39)$$

Où $\eta_{X,c}$ représente les pertes X à la cathode, et $\eta_{X,a}$ représente les pertes X à l'anode. Les pertes ohmiques η_{ohm} apparaissent sur chacune des électrodes, comme le montre la Figure II-9.

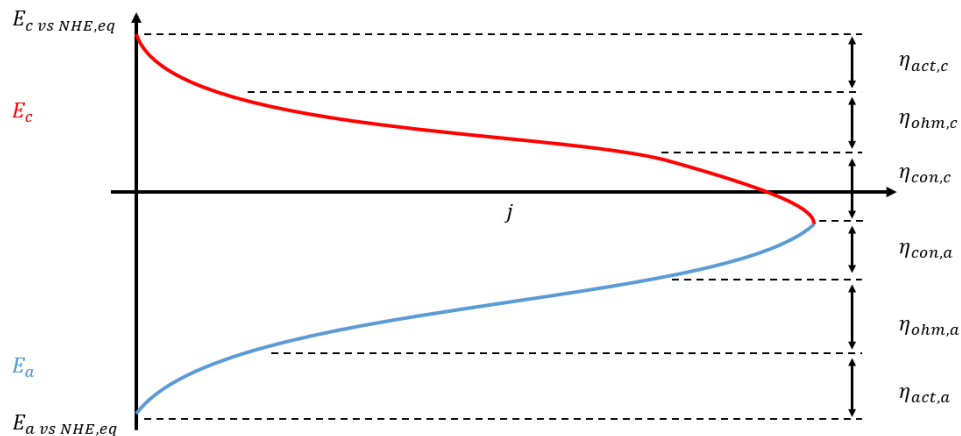
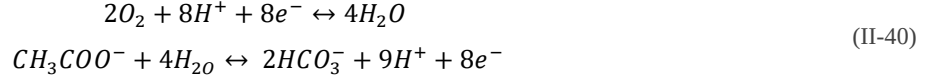


Figure II-9 : Surpotentiels liés aux pertes par électrodes

II.B.1.i.e. Application des modèles électrochimiques aux biopiles à base de plantes

Les modèles électrochimiques ci-dessus sont valables pour toutes les cellules électrochimiques. Dans le cas des biopiles à base de plantes, La molécule modèle utilisée comme substrat par les bactéries électro-actives est l'ion acétate CH_3COO^- . Les semi-réactions d'oxydo-réduction sont les suivantes :



Il est aussi possible de rencontrer la réduction du dioxygène sous une formulation différente, en fonction du pH du milieu [7]:



Par ailleurs, le dioxygène peut également se réduire en peroxyde d'hydrogène H_2O_2 , suivant la réaction à 2 électrons :



Table II-2 : Liste des réactions chimiques pouvant se produire dans une biopile à base de plantes

Réaction redox	Potentiel thermodynamique standard E^0 /NHE (V)	Potentiel thermodynamique dans les biopiles (V)	Références
$CH_3COO^- + 4H_2O \rightarrow 2HCO_3^- + 9H^+ + 8e^-$	0.187	-0.296	[135]
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	1.229	0.805	[75]
$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$	0.70	0.328	[75]
$H_2O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	1.76	1.375	[75]

La Table II-2 liste les potentiels thermodynamiques associés aux réactions présentes dans les biopiles à base de plantes, et les potentiels thermodynamiques de Nernst trouvées en pratique. Pour la réduction du dioxygène, le potentiel d'équilibre chute fortement entre les conditions standard et les conditions réelles. Cette chute s'explique par la dépendance du potentiel d'équilibre à la pression partielle de l'oxygène dans l'air P_{O_2} et au pH, comme le montre l'équation de Nernst [75] :

$$E_{c \text{ vs NHE},eq} = E_{c \text{ vs NHE},eq}^0 + \frac{RT}{4F} \ln(P_{O_2}) - \frac{2.3RT}{F} pH \quad (II-43)$$

Pour l'anode, une chute de potentiel est également observée en présence d'acétate :

$$E_{a \text{ vs NHE},eq} = E_{a \text{ vs NHE},eq}^0 - \frac{RT}{8F} \ln \left(\frac{[CH_3COO^-]}{[HCO_3^-]^2 [H^+]^9} \right) - \frac{2.3RT}{F} pH \quad (II-44)$$

• Pertes métaboliques

En plus des pertes d'activation, ohmiques et de concentration s'appliquant aux biopiles comme à tout générateur électrochimique, les pertes métaboliques sont spécifiques aux biopiles. Il s'agit des pertes d'énergie utilisée par les bactéries pour leur métabolisme. Ces pertes correspondent à la différence de potentiel entre le potentiel thermodynamique théorique provenant de l'équation de Nernst et le potentiel réel à l'équilibre. Plus le potentiel anodique est élevé, plus il y a d'énergie disponible pour le métabolisme des bactéries électro-actives, et moins la biopile

peut produire d'énergie [135]. Dépendant du potentiel de l'anode, ces pertes peuvent être très variables.

II.B.1.ii. *Consommation du substrat*

Un paramètre important à prendre en compte dans les biopiles est la concentration du substrat, l'ensemble de molécules organiques bioélectro-dégradable (dégradable par les bactéries électro-actives) proche du biofilm. Ainsi, le modèle électrochimique de la section précédente démontre que le potentiel d'équilibre dépendant de la concentration en substrat, suivant la loi de Nernst. Cette concentration décroît au cours du temps, au fur et à mesure que le substrat est consommé, et se renouvelle par l'apport de composés organiques des plantes. Pour catalyser l'oxydation du substrat, un biofilm composé de bactéries électro-actives doit se développer sur l'électrode. D'autres modèles ont été développés pour estimer le taux de croissance du biofilm en fonction de la concentration du substrat. Ainsi, dans le cas idéal où il n'y aurait pas d'interférences avec d'autres bactéries, l'équation suivante régit le taux de consommation du substrat avec le taux de croissance spécifique du biofilm [133]:

$$r_s = \frac{dC_s(t)}{dt} = \mu \phi_a(t) \quad (\text{II-45})$$

Où r_s est le taux de consommation du substrat, $C_s(t)$ est la concentration du substrat, μ est le taux de croissance spécifique du biofilm, et ϕ_a est la fraction volumique active du biofilm. Pour déterminer r_s , il faut connaître μ . Différents modèles sont utilisés (voir Table II-3). Le plus commun et le plus appliqué est le **modèle de Monod**. Il permet de modéliser rapidement des résultats empiriques, à partir de croissance de biofilm non structuré et non homogène. Le taux de croissance d'un biofilm est exprimé comme suit :

$$\mu = \mu_{max} \frac{C_s}{K_s + C_s} \quad (\text{II-46})$$

Où μ_{max} est appelé constante du taux de réaction, C_s est la concentration du substrat et K_s est appelée constante de saturation du substrat (ou constante de demi-vitesse). La Figure II-10 représente le taux de croissance μ en fonction de la concentration C_s suivant un modèle de Monod.

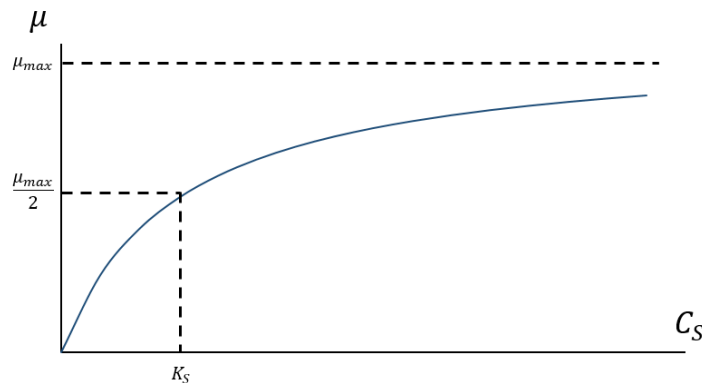


Figure II-10 : taux de croissance en fonction de la concentration en substrat (modèle de Monod).

Le modèle de Monod présente l'avantage d'être simple et très performant pour décrire le taux de croissance des biofilms rapidement. Il comporte cependant des limitations. Il existe un effet d'inhibition du biofilm lorsque le substrat

est présent en faible et en forte concentration. Le modèle de Monod considère un taux maximal de croissance, qui ne redescend pas même si la concentration est très forte. Ce modèle ne prend donc pas en compte l'effet d'inhibition à forte concentration. Il existe plusieurs modèles pour modéliser cet effet d'inhibition. Il est possible de citer par exemple l'équation de Haldane, un des modèles utilisés par Jafary *et al.* dans leur étude sur l'effet d'inhibition du biofilm par une concentration trop forte en sirop de datte [136]:

$$\mu = \mu_{max} \frac{C_S}{K_S + C_S + \frac{C_S^2}{K_i}} \quad (\text{II-47})$$

Où K_i est une constante à ajuster à partir des expériences

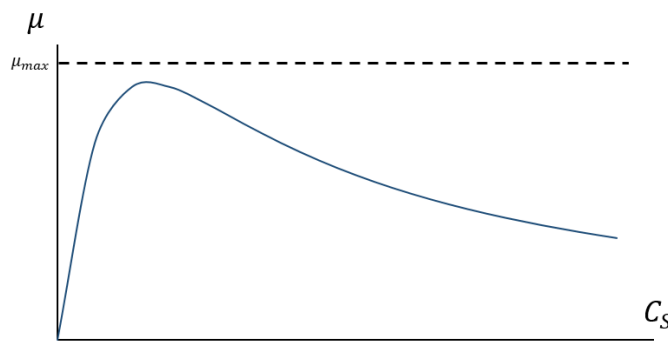


Figure II-11 : Modèle de Haldane pour modéliser l'effet d'inhibition du substrat.

Une autre forte limitation du modèle de Monod dans les biopiles intervient lors de l'utilisation de médiateurs redox par les bactéries électro-actives. Pour les biopiles fonctionnant à l'aide de médiateurs redox, la concentration du substrat n'est pas la seule concentration à prendre en compte, il faut également prendre en compte la concentration de médiateurs sous sa forme oxydée (accepteur d'électrons). En effet, sans accepteur d'électrons, les bactéries électro-actives ne peuvent pas transférer leurs électrons provenant de l'oxydation du substrat. Le taux de croissance du biofilm dépend donc à la fois de la concentration du substrat, et de celle en médiateurs oxydés. Il est possible d'intégrer cette double limitation du taux de croissance à l'équation de Monod :

$$\mu = \mu_{max} \cdot \frac{C_S}{K_S + C_S} \cdot \frac{C_{MO}}{K_{MO} + C_{MO}} \quad (\text{II-48})$$

Où C_{MO} est la concentration en médiateurs oxydés, et K_{MO} est la constante de saturation associée. Pinto *et al.* ont également proposé un modèle prenant en compte la compétition de bactéries électro-actives utilisant des médiateurs, et d'archées méthanogènes [137].

II.B.1.iii. *Interface substrat-anode : Modèle de biofilm*

Les modèles de concentration du substrat peuvent être reliés aux modèles électrochimiques par le biofilm. Celui-ci nécessite un modèle particulier, à l'interface entre l'électrochimie et la microbiologie. Les bactéries électro-actives se développent petit à petit sur l'anode, et forment un biofilm par sécrétion d'exopolysaccharides. Le biofilm de bactéries électro-actives est conducteur. Kato Marcus *et al.* ont exprimé le taux de croissance en fonction du surpotentiel électrochimique appliqué à l'anode à partir de l'équation de Monod à limite double en remplaçant le médiateur par un

biofilm conducteur (II-48) [138]. En effet, il est possible de simuler un médiateur (le biofilm), pour lequel $n=1$, et dont le potentiel à l'équilibre suivrait l'équation de Nernst :

$$E_{anode} = E_A^0 - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{C_A^0}{C_A} \right) \quad (II-49)$$

Où E_{anode} est le potentiel de l'anode, E_A^0 est le potentiel standard de l'accepteur d'électron (le biofilm), C_A^0 est la concentration standard de l'accepteur d'électrons (1 mmol.cm^{-3}). Il vient :

$$\mu = \mu_{max} \cdot \frac{C_S}{K_S + C_S} \cdot \frac{C_A}{K_A + C_A} = \mu_{max} \cdot \frac{C_S}{K_S + C_S} \cdot \frac{e^{\frac{F}{RT}(E_A^0 - E_{anode})}}{\frac{K_A}{C_A^0} + e^{\frac{F}{RT}(E_A^0 - E_{anode})}} \quad (II-50)$$

En posant E_{K_A} tel que :

$$E_{K_A} = E_A^0 - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{C_A^0}{K_A} \right) \quad (II-51)$$

Le potentiel local η est alors défini par $\eta = E_{anode} - E_{K_A}$, et l'équation devient :

$$\mu = \mu_{max} \cdot \frac{C_S}{K_S + C_S} \cdot \left[\frac{1}{1 + e^{-\frac{F}{RT}\eta}} \right] \quad (II-52)$$

Ce dernier terme s'appelle *le terme Nernst-Monod*.

Enfin, le terme de Nernst-Monod peut également être remplacé par l'équation de Butler-Volmer[139]. En considérant que le taux de croissance du biofilm est proportionnel au courant d'oxydation, il vient :

$$\mu = \mu_{max} \cdot \frac{C_S}{K_S + C_S} \cdot \gamma j_0 e^{-\frac{\alpha F}{RT}\eta} = k_0 \frac{C_S}{K_S + C_S} \cdot e^{-\frac{\alpha F}{RT}\eta} \quad (II-53)$$

Cette expression ne prend pas en compte les réaction inverses, car leurs probabilités de se produire est relativement faible. Hamelers *et al.* ont proposé une version plus étendue, en posant le courant directement lié au taux de croissance [140] :

$$I = I_{max} \cdot \frac{C_S}{K_S + C_S} \cdot \frac{1 - e^{-f\eta}}{K_1 \cdot e^{-(1-\alpha)f\eta} + K_2 \cdot e^{-f\eta} + 1} \quad (II-54)$$

Où $f = \frac{F}{RT}$, et K_1 et K_2 sont des paramètres liés aux taux de réaction des espèces redox. K_S peut d'ailleurs s'écrire également en fonction du surpotentiel et des taux de réaction.

Table II-3 : Modèles de taux de croissance du biofilm lié au substrat et au surpotentiel

Modèle	Formule	Références
Monod	$\mu = \mu_{max} \cdot \frac{C_S}{K_S + C_S}$	
Monod-inhibition	$\mu = \mu_{max} \cdot \frac{C_S}{K_S + C_S + \frac{C_S^2}{K_i}}$	[136]
Monod-double limitation	$\mu = \mu_{max} \cdot \frac{C_S}{K_S + C_S} \cdot \frac{C_{MO}}{K_{MO} + C_{MO}}$	[137]

Nernst-Monod	$\mu = \mu_{max} \cdot \frac{C_s}{K_s + C_s} \cdot \left[\frac{1}{1 + e^{-\frac{F}{RT}\eta}} \right]$	[138], [141]
Butler-Volmer-Monod	$\mu = \mu_{max} \frac{C_s}{K_s + C_s} \cdot e^{\frac{\alpha F}{RT}\eta}$	[131], [139]

II.B.1.iv. *Equilibre des masses*

Les modèles basés sur l'équilibre des masses sont complémentaires aux modèles de consommation du substrat. Ils permettent d'expliciter les taux de dégradation ou de production de chacune des espèces chimiques [142]. La liste de tous les éléments chimiques participant aux réactions d'oxydation et de réduction doit être faite au préalable, à partir des équations chimiques. Au niveau de l'anode par exemple, l'équation d'oxydation de l'Acétate (II-40) fait apparaître les éléments CH_3COO^- , H^+ et HCO_3^- (H_2O est considéré en excès). Au niveau de la cathode, l'équilibre doit prendre en compte la concentration en dioxygène O_2 , et en protons H^+ (ou OH^- selon l'équation choisie). Pour des biopiles à flux continu avec une membrane, Zeng *et al.* [131] ont proposé le modèle d'équilibre des masses suivant :

$$V_{chambre} \cdot \frac{dX}{dt} = Q_{chambre}(X^{in} - X) + (-1)^{reactif} \cdot \gamma S_m r_1 \quad (II-55)$$

Où $V_{chambre}$ est le volume de la chambre, X est la concentration de l'élément considéré, $Q_{chambre}$ est le débit (0 dans le cas de système en batch), X^{in} est la concentration du flux entrant, $reactif$ vaut 1 pour un réactif, 0 pour un produit, γ est le coefficient stœchiométrique, S_m correspond à la surface de section de la membrane et r_1 est la vitesse de la réaction. Pour la formation des protons par exemple, il vient :

$$V_{chambre} \cdot \frac{dC_{H^+}}{dt} = Q_{chambre}(C_{H^+}^{in} - C_{H^+}) + 8S_m r_1 \quad (II-56)$$

Le taux de dégradation r_1 est proportionnel au taux de croissance du biofilm μ et peut être exprimé selon la formule de Butler-Volmer Monod (il est possible d'utiliser Nernst-Monod également):

$$r_1 = k^0 \frac{C_{Ac}}{K_{Ac} + C_{Ac}} \cdot e^{\frac{\alpha F}{RT}\eta} \quad (II-57)$$

Où k^0 est une constante, C_{Ac} est la concentration en ion Acétate.

Certains modèles prennent également en compte la diffusion du substrat dans le biofilm. Dans leur étude, Mardanspour *et al.* partent du principe que le taux de réaction est lié à la diffusion du substrat dans le biofilm [129], selon l'équation de transfert de masse donné par:

$$D_{s,f} \cdot \frac{\partial^2 C_s}{\partial z^2} - r_1 = 0 \quad (II-58)$$

Avec $D_{s,f}$ le coefficient de diffusion du substrat dans le biofilm ($m^2 \cdot jour^{-1}$), z la coordonnée normal à la surface de l'anode. Les conditions limites de l'équations sont :

- Pas de flux pour $z = 0$: $D_{s,f} \cdot \frac{\partial C_s}{\partial z} \Big|_{z=0} = 0$
- Au niveau du liquide, les conditions sont celles de la diffusion dans le liquide :

$$D_{s,f} \cdot \frac{\partial C_s}{\partial z} \Big|_{z=L_f} = \left(\frac{D_{s,l}}{l} \right) (C_{s,liquide} - C_{s,surface}) \quad (\text{II-59})$$

avec l et $C_{s,surface}$ dénotent l'épaisseur de la couche de diffusion et la concentration à l'interface du biofilm, respectivement. $D_{s,l}$ est le coefficient de diffusion de l'espèce redox dans le liquide. La porosité de l'électrode peut également être intégrée dans les coefficients de diffusion [143].

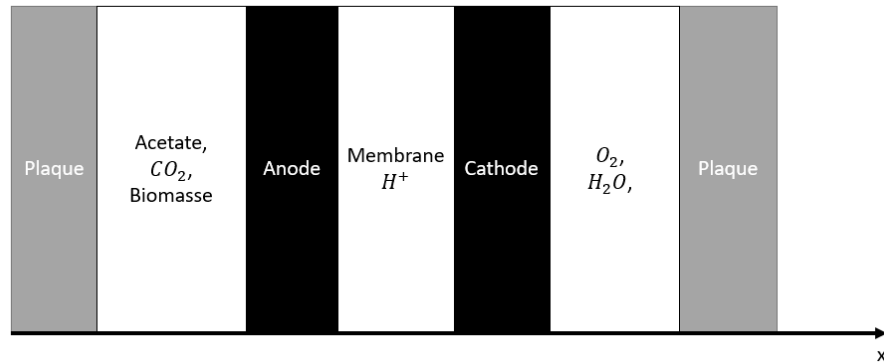


Figure II-12 : exemple de modèle 1D utilisé pour modéliser une biopile (adapté de Oliveira *et al.*[139])

II.B.1.v. *Modèle d'échanges air-plante-sol*

II.B.1.v.a. *Assimilation du Carbone*

Bien que l'ensemble de ces modèles s'appliquent pour les biopiles à base de plantes, très peu d'études dans la littérature se sont intéressées à la modélisation des biopiles à base de plantes spécifiquement. La récente étude de Cheng *et al.* a pris en compte le taux de rhizodéposition de la plante qu'ils ont étudié, *Pandanus Amaryllifolius* [144]. La première étape a été de modéliser le taux de carbone assimilé par la plante. Selon Sinclair *et al.*, ce taux dépend de plusieurs facteurs : la teneur en azote N_A et l'irradiation solaire [145]. La loi reliant le taux d'assimilation du Carbone par la plante C_A^* à partir du CO_2 avec la teneur en azote des feuilles N_A est donnée par la formule suivante :

$$C_A^* = K \left[\frac{2}{1 + e^{-\beta \cdot (N_A - \delta)}} - 1 \right] \quad (\text{II-60})$$

Où K , β et δ sont des paramètres dépendant de la plante (voir Table II-4).

Table II-4 : paramètres du taux d'assimilation de CO_2 selon le type de plante

Espèce	K	β	δ
Soja	1.6	1.2	1.0
Riz	1.5	1.4	0.3
M	2.5	4.0	0.2

La capacité d'assimilation dépend également de l'irradiation solaire. Le modèle utilisé prend en compte deux feuilles

seulement. Ce modèle simplifié est plutôt performant pour représenter le système de feuilles réel, beaucoup plus complexe. Le nouveau taux d'assimilation du carbone par photosynthèse C_{CO_2} vaut :

$$C_A = LAI \cdot C_A^* \left[1 - e^{-E_{lum} \frac{I}{C_A^*}} \right] \quad (II-61)$$

Où LAI est l'indice de surface de feuille (Leaf Area index), I est la densité de flux lumineux, et E_{lum} est l'efficacité d'utilisation de la lumière (en général, E_{lum} est pris égal à $5.0 \text{ g.CO}_2 \cdot \text{MJ}^{-1}$). En réalité, le taux d'assimilation de carbone est divisé en deux taux, dépendant de la provenance du rayonnement : l'assimilation provenant du rayonnement solaire direct et celle dans l'ombre, provenant des réflexions et diffusions de l'environnement (voir Figure II-13) :

$$C_A = C_{A_{soleil}} + C_{A_{ombre}} = LAI_{soleil} \cdot C_A^* \left[1 - e^{-E_{lum} \frac{I_{soleil}}{C_A^*}} \right] + LAI_{ombre} \cdot C_A^* \left[1 - e^{-E_{lum} \frac{I_{ombre}}{C_A^*}} \right] \quad (II-62)$$

Avec LAI_{soleil} directement lié à l'angle d'élévation du soleil :

$$LAI_{soleil} = F_{irr} \frac{\sin(\alpha)}{G_{onde}} \quad (II-63)$$

Où G_{onde} est la fonction de « projection d'onde » (souvent prise entre 0.4 et 0.6), α l'angle d'élévation du soleil, et F_{irr} est la fraction d'irradiation solaire directe sur les feuilles disposées aléatoirement :

$$F_{irr} = 1 - e^{-LAI \frac{G}{\sin(\alpha)}} \quad (II-64)$$

L'indice de surface de la feuille dans l'ombre est la différence entre l'indice total et l'indice du soleil :

$$LAI_{ombre} = LAI - LAI_{soleil} \quad (II-65)$$

La densité de flux lumineux direct provenant du soleil est estimée par la relation suivante :

$$I_{soleil} = I_0 \frac{F_{irr}}{LAI_{soleil}} \quad (II-66)$$

Avec I_0 la densité de flux incident total. Pour I_{ombre} , il est estimé que 20% de la densité de flux lumineux est diffuse et parvient aux feuilles :

$$I_{ombre} = 0.2 I_0 \frac{F_{irr}}{LAI_{ombre}} \quad (II-67)$$

II.B.1.v.b. Conversion en Biomasse

Le carbone du CO_2 capturé doit ensuite être transformé en sucre simple, constituant de base de la biomasse. Le taux de conversion dépend du rapport des masses molaires f_M , et du taux de carbone utilisé pour la synthèse des monosaccharides f_{mono} , relativement à la quantité de carbone utilisée pour la synthèse d'autres constituants : acides aminés, protéines, lipides, etc. :

$$C_{biomasse} = f_{mono} \cdot f_M C_A \quad (II-68)$$

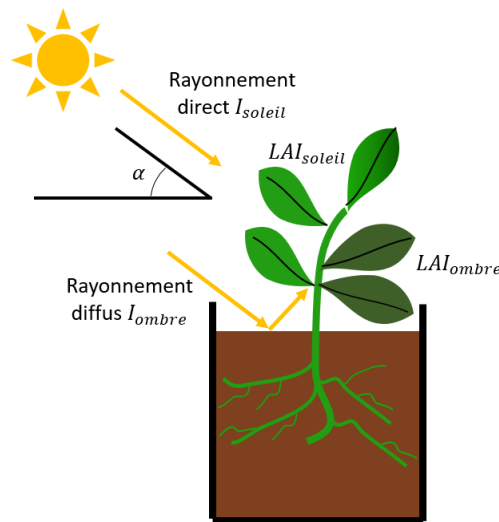


Figure II-13 : La quantité de photosynthèse est calculée à partir du rayonnement direct du soleil sur la plante

Dans le soja par exemple, la forte teneur en protéine diminue fortement la quantité de sucre fabriqué à taux d'assimilation de carbone équivalent. Par ailleurs, la respiration de la plante consomme du carbone (environ 15 à 20% d'hexose produite est respirée par la plante en première approximation). Le taux de conversion f_{mono} prend en compte cette diminution. Pour la synthèse de l'hexose $f_{mono} = 0.5$ pour le soja, et 0.6 pour le riz et le Maïs.

II.B.1.v.c. Respiration des racines et du sol

Lorsque le carbone est converti en biomasse sous forme de monosaccharides simples, ceux-ci se retrouvent en dessous ou au-dessus du sol. Le carbone en dessous du sol est utilisé pour former le tissu végétal et permettre la croissance de la plante, pour respirer par les racines, ou excrété sous forme de rhizodépôts (Figure II-14)

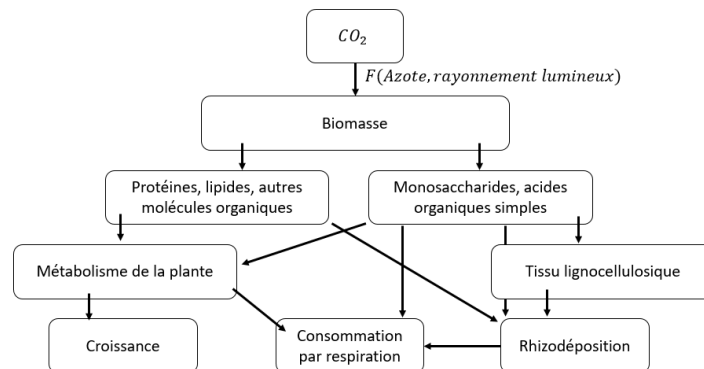


Figure II-14 : Conversion et utilisation du Carbone par la plante

Les méthodes de mesure de la conversion de carbone sous-sol se basent sur la mesure du CO_2 émis par respiration. Selon Kelting *et al.*, trois types de respiration peuvent être pris en compte [146] : la respiration des racines, celle de la rhizosphère et celle du sol. Selon leurs estimations, en combinant deux différentes méthodes (Basal et racines excisées),

la respiration de la rhizosphère émettrait 20% de la respiration totale, contre 32% pour la respiration des racines, et 48% pour la respiration du sol.

II.B.1.v.d. Diffusion d'oxygène dans le sol

En plus de modéliser la production de substrat par rhizodéposition, la diffusion du dioxygène est également un paramètre important à prendre en compte. En effet, les racines peuvent apporter du dioxygène au sol par échanges gazeux. Dans leur revue, Neira *et al.* modélisent la diffusion du dioxygène en prenant en compte sa consommation par les racines, les micro-organismes ou sa réduction en eau dans le sol (Figure II-15) [41]. Ils distinguent alors un modèle macro et un modèle micro. Pour le modèle macro, la première loi de Fick est appliquée à la concentration en oxygène :

$$\frac{\partial O}{\partial t} = D_{sol} \frac{\partial^2 O}{\partial x^2} - R_{racines} - R_{microorg} - RE \quad (II-69)$$

Où O est la concentration macro en oxygène ($g.m^{-3}$), $R_{racines}$ est la respiration volumique des racines (en $kgO_2.m^{-3}sol.s^{-1}$), $R_{microorg}$ est la respiration volumique des microorganismes (en $kgO_2.m^{-3}sol.s^{-1}$), RE représente les réactions d'oxydation-réduction du sol, et D_{sol} est le coefficient de diffusion du sol, prenant en compte la tortuosité et la porosité de celui-ci:

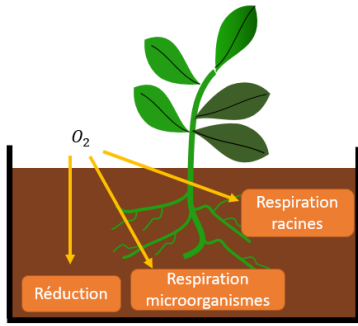
$$D_{sol} = D_0 \tau \epsilon \quad (II-70)$$

Avec D_0 le coefficient de diffusion du gaz dans l'air ($m^2.s^{-1}$), τ est la tortuosité du sol, ϵ est la porosité du sol aéré ($m^3air.m^{-3}sol$). ϵ dépend essentiellement de la teneur en eau du sol et de la porosité totale du sol. Le coefficient de diffusion dans le sol change avec les changements physico-chimiques et structurels du sol. La teneur en matière organique joue par exemple un rôle dans la variabilité du coefficient de diffusion, car en se dégradant par l'action des microorganismes, la taille et la géométrie des pores sont affectées. $R_{racines}$ et $R_{microorg}$ décroissent en exponentielle négative de la profondeur [147], et dépendent beaucoup de la température de l'environnement.

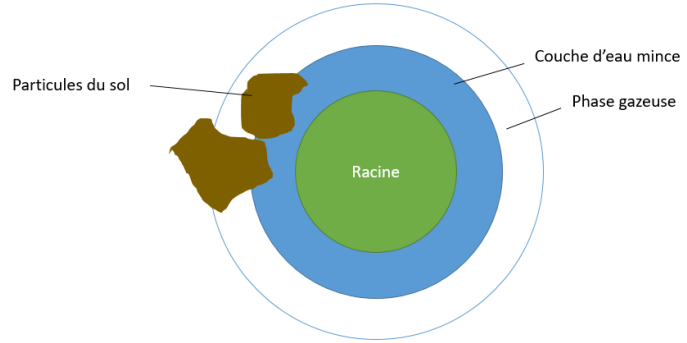
Le modèle à l'échelle micrométrique permet de rendre compte de la diffusion de l'oxygène au travers de la racine. En effet, les racines sont généralement recouvertes d'une couche fine d'eau, que l'oxygène doit traverser pour pouvoir être consommé par respiration des racines (Figure II-15.b). Il vient :

$$\frac{\partial O}{\partial t} = d_{sol} \frac{\partial^2 O}{\partial x^2} - r_{racine} - r_{microorg} \quad (II-71)$$

Où d_{sol} est le coefficient de diffusion dans la couche d'eau, x est la distance à la racine, r_{racine} est la respiration de la racine cylindrique, $r_{microorg}$ est la respiration des micro-organismes dans la couche d'eau.



(a)



(b)

Figure II-15 : modèle de diffusion-consommation du dioxygène (a) macro et (b) micro (section transversale d'une racine) [41], [148]

Bien que ce modèle soit très intéressant pour étudier la profondeur nécessaire au-delà de laquelle la concentration en dioxygène sera négligeable, ce modèle ne prend pas en compte l'apport de dioxygène par les racines. En effet, en cas de déficience d'oxygène dans le sol, la plupart des plantes ne sont plus capables d'absorber l'eau et finissent par mourir [148]. Certaines plantes ont élaboré une stratégie pour conquérir les sols saturés en eau. Des cavités appelées aérénchymes se forment au sein de leurs tiges et de leurs rhizomes, et permettent le passage des gaz comme le dioxygène, le dioxyde de carbone ou le méthane [149]–[151]. Ainsi, le dioxygène est acheminé au niveau des racines, et peut être utilisé pour la respiration des racines ou des micro-organismes. Li *et al.* ont montré que la concentration de dioxygène proche du rhizome de *Cyperus papyrus* pouvait atteindre 15.1% pendant la journée, alors que les alentours restaient très hypoxiques [152]. Par ailleurs, leur étude démontre un autre avantage aux aérénchymes : le CO_2 issu de la respiration se retrouve piégé dans les aérénchymes (jusqu'à 74 fois la concentration ambiante) et peut être de nouveau utilisé pour la photosynthèse. Compte tenu du très faible coefficient de diffusion de O_2 dans les milieux immergés, la majorité du dioxygène présent dans le sol provient du transport par les rhizomes.

Peu de modèle existe dans la littérature pour tenir compte de cette diffusion. L'intuition serait de rajouter un terme de flux $r_{aerenchyme}$, positif, dans l'équation du modèle micro (II-72), valable au niveau du rhizome :

$$\frac{\partial O}{\partial t} = d_{sol} \frac{\partial^2 O}{\partial x^2} - r_{racines} - r_{microorg} + r_{aerenchyme} \quad (II-72)$$

II.B.2. Modèle basé sur l'application

II.B.2.i. Modèle électrique

Une des principales applications des biopiles à base de plantes est la production d'électricité pour alimenter des dispositifs. A ce titre, ces systèmes peuvent être définis comme des générateurs électriques, par leur caractéristique courant-tension (Figure II-16.a). Cette courbe, lorsqu'elle est linéarisée, permet de définir le modèle électrique le plus simple : une source de tension, correspondant à la tension en circuit ouvert V_{OCP} , aussi appelée f.e.m, en série avec une résistance, R_{int} , appelée résistance interne, représentant l'ensemble des pertes précédemment citées. Ces deux paramètres permettent d'estimer sans trop d'effort de calcul le maximum de puissance qu'une biopile à base de plante

peut produire en régime permanent.

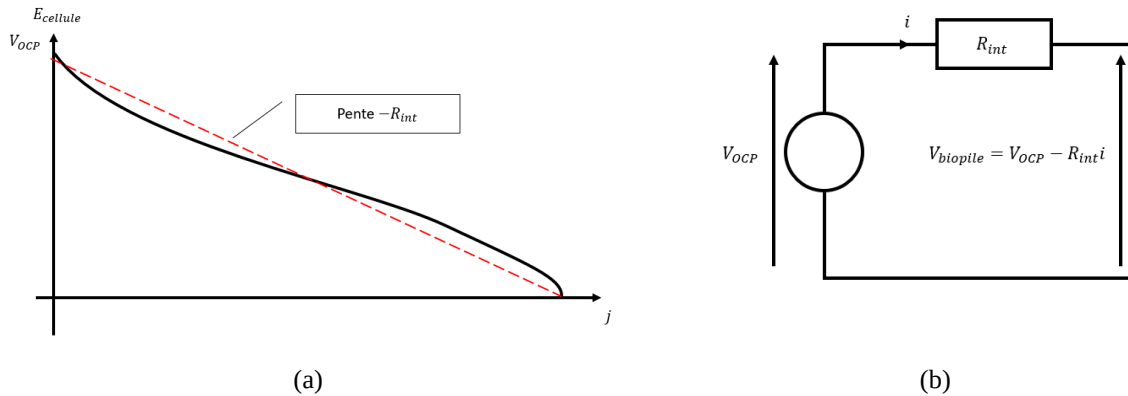


Figure II-16 : (a) Caractéristique Courant-Tension d'une biopile à base de plante et modèle électrique associé

Bien que ce modèle simplifié soit efficace, il peut être critique dans deux conditions : la non-linéarité et le régime transitoire. Ainsi, si les surpotentiels d'activation ou de concentration ne sont pas approximables de façon linéaire, très peu de points de fonctionnement du système seront en accord avec les paramètres (V_{OCP} , R_{int}) définis, et l'approximation sera mauvaise. Par ailleurs, ce modèle ne prend pas en compte le régime transitoire. Lorsqu'une biopile passe d'un point de fonctionnement à un autre (cas d'une modification de la charge externe par exemple), plusieurs (dizaines de) minutes sont nécessaires pour que le système se stabilise de nouveau (voir Figure II-17). Cela est principalement dû à l'effet capacitif lié à la double couche au niveau des électrodes. Celle-ci prend beaucoup de temps à se charger/décharger, ce qui impacte la tension instantanée en cas de changement brutal. Certaines études se sont intéressées à l'utilisation de cette capacité pour augmenter la puissance instantanée, de manière à alimenter de manière ponctuelle des capteurs par exemple [153].

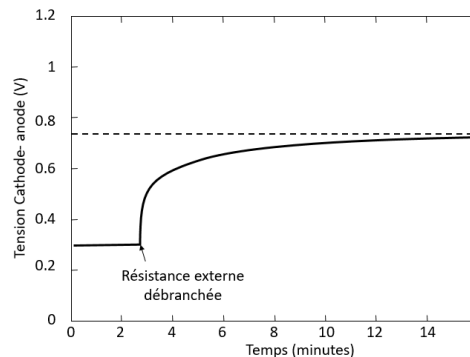


Figure II-17 : exemple de changement de point de fonctionnement de la biopile : une résistance externe est débranchée, le système met alors quelques minutes à atteindre le nouveau point de fonctionnement

Pour modéliser l'effet capacitif, deux grandes catégories de modèles électriques existent : les modèles physiques et les modèles applicatifs. Les modèles physiques sont définis à partir des équations qui régissent les mouvements des particules, ions, électrons, molécules. Une explication détaillée de ces modèles est présentée dans la section « 3.II.C.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) ». Les modèles applicatifs sont intéressants car ils permettent de caractériser rapidement le système sans prendre en compte les paramètres physiques, de manière à optimiser le transfert

de puissance. Le modèle applicatif électrique le plus standard est une source de tension en série avec une résistance interne, le tout en parallèle avec une capacité [154] (voir Figure II-18)

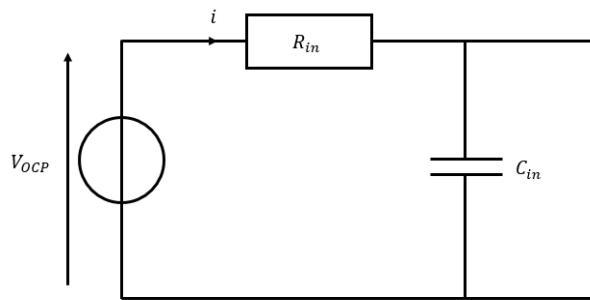


Figure II-18 : Modèle électrique applicatif avec prise en compte de la capacité double couche

II.B.2.ii. *Modèle boîte noire*

La difficulté à proposer des modèles linéaires, représentatifs, pertinents et efficaces a incité les chercheurs à se rapprocher des modèles « boîte noire ». Il s'agit de modéliser des biopiles de façon plus abstraite, par des approches mathématiques, liées à l'intelligence artificielle, sans prendre en compte les phénomènes physiques existants. Pour caractériser un modèle « boîte noire », la méthodologie utilisée dans la littérature est de définir les paramètres à faire varier, ainsi qu'un plan d'expériences statistiquement viable. Les valeurs des paramètres et des performances des biopiles (puissance, efficacité Coulombique) sont relevées dans une grande matrice. Ce set de données obtenu est fourni à un ou plusieurs algorithme(s) d'optimisation. Par apprentissage ou optimisation, ces algorithmes définissent un modèle prédictif des performances des biopiles, valable dans la gamme de données étudiée (voir Figure II-19). Par exemple, Fang *et al.* ont optimisé 4 paramètres (force ionique, pH initial, concentration en azote et température) par un plan de conception uniforme (Uniform Design), qui consiste à réaliser des régressions polynomiales à partir d'expériences aux conditions uniformément distribuée [155]. Cette technique présente l'avantage de diminuer le nombre d'expériences, mais la probabilité de trouver un optimum local non optimisé est grande, ce qui diminue la crédibilité d'une telle méthode. En associant cette méthodologie à des algorithmes d'apprentissage automatique appelées « Relevant Vector Machine » (RVM) et « Accelerating Genetic Algorithm » (AGA), les chercheurs ont démontré une robustesse du modèle généré, et de très bonnes performances de prédiction de densité de puissance/ d'efficacité Coulombique. Dans une autre étude, Martinez-Conesa *et al.* [156] ont proposé d'utiliser un plan de Box-Behnken pour prédire les performances de puissance des biopiles à base d'eaux usées. Le plan de Box-Behnken permet d'obtenir un modèle à l'ordre 2 prenant en compte les interdépendances entre les différents paramètres. Le plan d'expérience mettait en œuvre 28 conditions (dont 4 réplicas), visant à optimiser 4 paramètres : la température (optimale pour $T = T_{max} = 35^{\circ}C$), la résistance externe (linéaire avec le logarithme de la résistance, et optimale avec $R = R_{min} = 1k\Omega$), la concentration d'apport en matière organique, et le pH anodique (pas d'impact statistique sur les niveaux étudiés). He et ma. ont également proposé un modèle de biopiles à deux compartiments, et un plan d'expérience basé sur une méthode Quasi-Monte-Carlo [157] : la Hammersley sequence sampling (HSS). Les paramètres étudiés étaient le débit du compartiment anodique, la concentration en Acétate, le débit du compartiment

cathodique et la densité de courant. L'algorithme d'optimisation utilisé était le Procédé de Régression Gaussienne (Gaussian Process Regression, GPR). Enfin, Garg *et al.* se sont intéressés à plusieurs autres algorithmes d'intelligence artificielle (multi-gene genetic programming MGGP, réseaux de neurones artificiels, régression à vecteurs de support, etc.) pour étudier l'impact de la concentration en sulfate ferreux et la température sur les performances des biopiles. La modélisation par MGGP semble avoir donné les meilleurs résultats [158].

Le principe de « boîte noire » a aussi été étudié pour modéliser la réponse temporelle des biopiles. Ainsi, l'apprentissage par identification linéaire a été utilisé pour étudier la réponse dynamique des biopiles à un changement de résistance externe [159]. A cause de la non-linéarité de cette réponse dynamique, les auteurs de l'étude ont considéré une linéarité de proche en proche. La biopile peut ainsi être modélisée par un ensemble de modèles linéaires à l'ordre 1, chacun représentant la réponse temporelle de la biopile par un changement très faible de résistance externe. Il est intéressant de noter que les constantes de temps utilisées dans les modèles à l'ordre 1 augmentait au fur et à mesure que la résistance externe était grande. Bien que cette approche fonctionnait sur une gamme de résistances externe, l'étude a montré qu'un modèle ARX à l'ordre 4 était capable de mieux prédire la réponse temporelle en dehors de la gamme. Pour optimiser le point de fonctionnement des biopiles pour extraire le maximum d'énergie, Boghani *et al.* ont également proposé un contrôleur PI du niveau de tension par un potentiomètre digital [160]. Conçu comme un ensemble de modèles linéaires, le gain du contrôleur variait selon le point de fonctionnement initial (méthode du « gain programmé »). Yewale *et al.* ont proposé un contrôleur PI pour optimiser le temps de résidence dans des biopiles à flux continu [161].

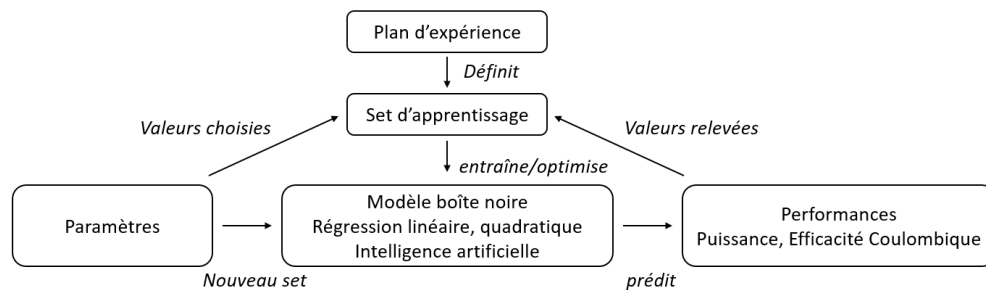


Figure II-19 : schéma de conception de modèles "boîte noire" à partir d'un plan d'expériences et d'algorithmes d'optimisation

II.C. Méthodes d'analyse pour les biopiles à base de plantes

Plusieurs méthodes d'analyse électrochimique existent pour caractériser une biopile à base de plantes. Ces méthodes d'analyse sont généralisables à tout système électrochimique, mais l'interprétation des résultats est propre à chaque type de réaction électrochimique.

II.C.1. Système électrochimique à 2 ou 3 électrodes

Les systèmes électrochimiques ont la capacité hybride de fonctionner soit en générateur, soit en électrolyseur. Dans une cellule électrochimique, les réactions d'oxydoréduction spontanées peuvent générer un courant traversant une résistance externe (Figure II-20a). Lorsque la résistance externe est remplacée par un générateur de tension, et qu'une différence de potentiels est appliquée à la cellule électrochimique, la cellule est dite polarisée, et un courant est généré,

variant selon la différence de potentiel appliquée (Figure II-20b).

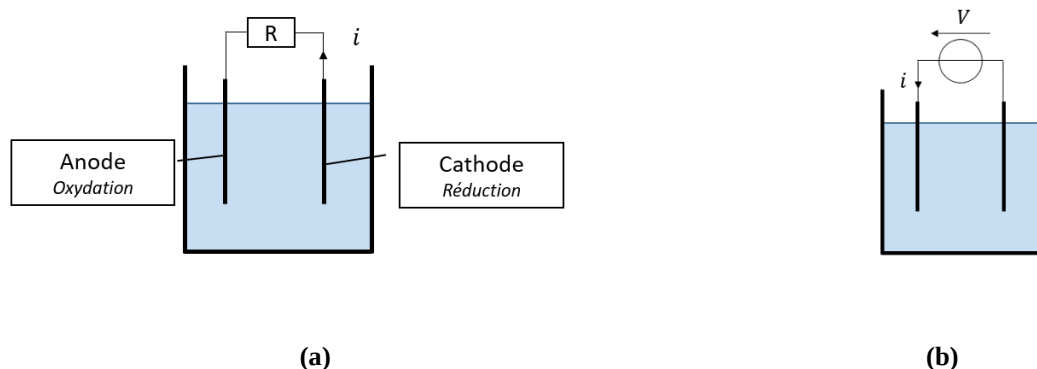


Figure II-20 : Cellule électrochimique à 2 électrodes (a) en générateur, (b) en électrolyseur

Ces systèmes, qu'ils soient générateurs ou électrolyseur, sont appelés systèmes à deux électrodes. La différence de potentiels existante (imposée ou due à la résistance externe) entre l'anode et la cathode permet le passage d'un courant. Les deux électrodes sont interdépendantes, une modification du potentiel d'une des deux électrodes entraînera la génération de courant et la modification du potentiel de l'autre électrode. Lorsqu'il s'agit d'évaluer les performances et les caractéristiques de la cellule électrochimique, ce système peut suffire mais est relativement limité. En effet, la contribution de chacune des électrodes est invisibilisée. Le système est une boîte noire ayant des caractéristiques difficiles à relier aux phénomènes physiques en place dans la cellule. L'utilisation d'une troisième électrode, appelée électrode de référence, permet d'isoler une électrode de l'autre afin de récupérer plus d'informations reliées aux mécanismes électroniques et chimiques se déroulant aux abords d'une seule électrode. L'électrode de référence est une électrode dont le potentiel ne varie pas (ou très peu) dans la cellule. Cela implique qu'un courant nul (sinon négligeable) la traverse. Comme son nom l'indique, elle permet de fixer une référence sur laquelle se baser pour mesurer un potentiel, ou appliquer une différence de potentiels entre une des électrodes et la référence. Dans ce dernier cas, comme la modification d'un potentiel entraîne la génération d'un courant, et qu'un courant traversant l'électrode de référence modifierait son potentiel, le circuit est fermé entre l'électrode au potentiel imposé (électrode dite « de travail ») et la deuxième électrode du système précédent, qui est appelée ici contre-électrode. Le système capable d'imposer une différence de potentiels souhaitée entre l'électrode de travail et la référence, et de faire circuler le courant entre l'électrode de travail et la contre-électrode est appelée un potentiostat (voir Figure II-21).

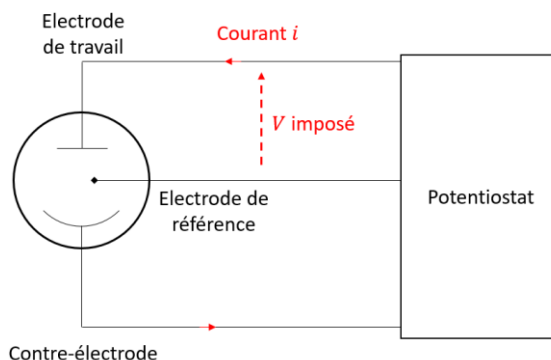


Figure II-21 : Cellule électrochimique à 3 électrodes reliée à un potentiostat.

II.C.2. Mesures de tension et de potentiels

II.C.2.i. Evolution du biofilm par suivi de courant et de potentiels

Une des premières méthodes d'analyses pour les biopiles à base de plantes est le suivi de la croissance du biofilm électro-actif au cours du temps. N'ayant pas accès au taux de croissance de manière directe, il est quand même possible de relier ce taux de croissance au courant généré par la biopile. En effet, le courant est l'image du taux d'oxydation du substrat, lui-même lié au taux de croissance du biofilm. Suivre l'évolution temporelle du courant nécessite donc la mesure régulière de la tension aux bornes d'une résistance externe, de façon différentielle. Sur la Figure II-22a, un exemple de courbe de suivi de courant au cours du temps permet d'identifier le moment où le biofilm électro-actif débute sa croissance (ici à partir du 5^{ème} jour). L'augmentation soudaine du courant illustre la croissance du biofilm, permettant l'oxydation de plus en plus de substrat, jusqu'à atteindre un courant limite, correspondant au régime permanent. Le suivi de courant est un bon moyen d'obtenir des informations sur l'évolution du biofilm anodique, mais il suppose une stabilité et une non-limitation des performances cathodiques, ce qui n'est pas toujours le cas. Pour suivre isolément l'évolution des potentiels des deux électrodes, un système à trois électrodes est requis. Dans ce cas, il est possible de mesurer les potentiels des électrodes en circuit fermé (avec une résistance externe connectée) ou en circuit ouvert. Les potentiels en circuit ouvert, ou potentiel d'équilibre, sont les potentiels thermodynamiques issus de l'équation de Nernst. Ils reflètent la présence de couple redox capables de s'oxyder/se réduire à la surface de l'électrode. Un moyen performant de savoir si un biofilm électro-actif s'est installé sur l'anode est le suivi de la mesure du potentiel d'équilibre de l'anode (voir Figure II-22b). Ce potentiel dépend du substrat à oxyder, et du type de biofilm présent au niveau de l'anode. Le suivi du potentiel d'équilibre cathodique permet également de vérifier le bon fonctionnement de la cathode.

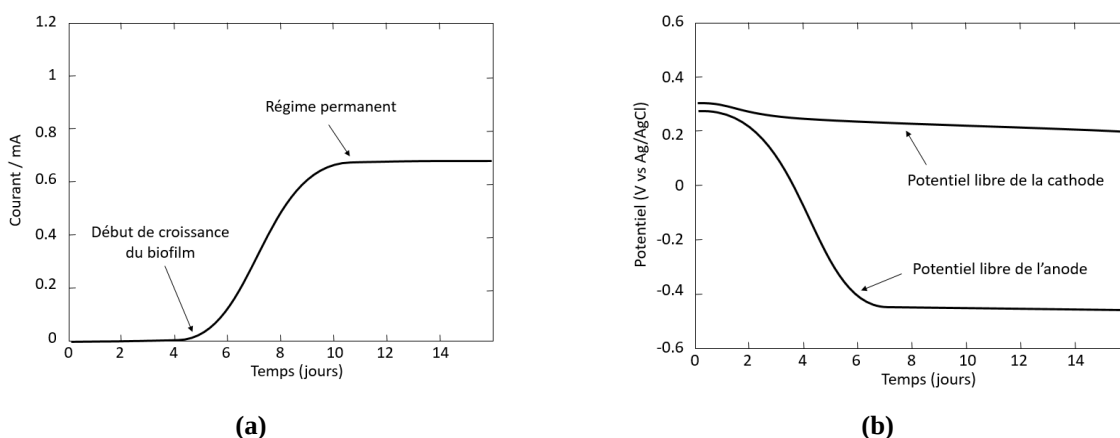


Figure II-22 : (a) Suivi de courant et (b) suivi des potentiels des électrodes en circuit ouvert, par rapport à une électrode de référence.

II.C.2.ii. Performances électriques – courbes de polarisation

Une fois le suivi temporel du courant et des potentiels réalisés, le biofilm anodique est arrivé à maturation, la biopile à base de plante peut donc fonctionner en régime permanent. Pour évaluer les performances des biopiles, la

caractéristique courant-tension de chaque biopile peut se réaliser en changeant le point de fonctionnement de la biopile à intervalles réguliers. Changer le point de fonctionnement revient à changer la valeur de la résistance externe. Ainsi, un profil de variation de la résistance externe est établi au cours du temps. Il est important de noter que dû à l'effet capacitif et aux variations de transfert de masse dans la double couche, un temps de stabilisation de 15-20 minutes est nécessaire avant de pouvoir mesurer une valeur de tension stable (voir Figure II-23). La densité de courant issue de chaque point de fonctionnement est obtenue par la loi d'Ohm

$$j = \frac{V}{R_{ext}S} \quad (II-73)$$

Où V est la tension mesurée aux bornes de la résistance, R_{ext} est la valeur de la résistance externe au moment de la mesure, et S est la surface de l'électrode. Il est aussi possible d'obtenir la densité de puissance :

$$p = jV = \frac{V^2}{R_{ext}S} = R_{ext}Sj^2 \quad (II-74)$$

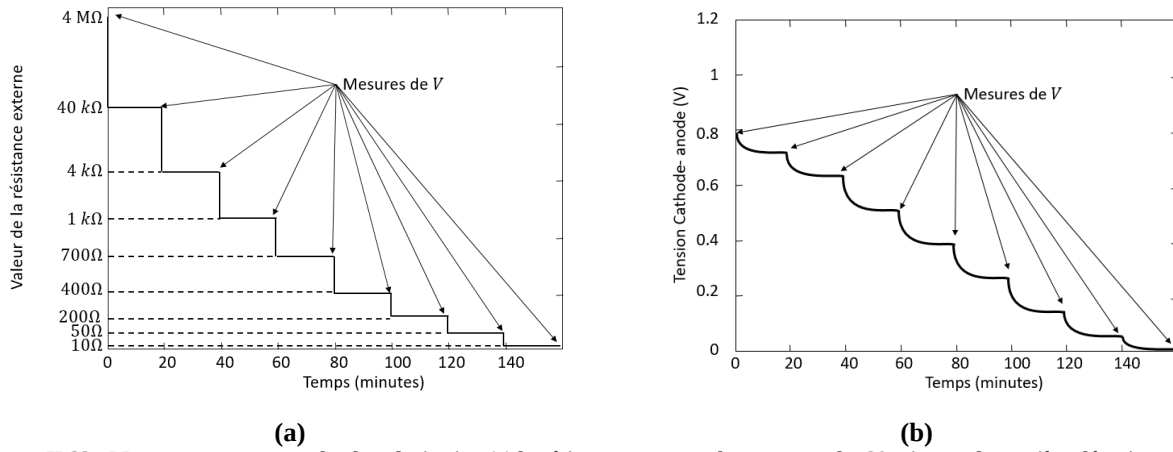


Figure II-23 : Mesures pour une courbe de polarisation (a) la résistance externe change toutes les 20 minutes de manière décroissante, (b) juste avant de changer de résistance externe, la valeur de la tension à ses bornes est notée et mesurée

Les courbes de polarisation se représentent par deux graphes : la tension aux bornes de la biopile en fonction de la densité de courant, et la puissance calculée avec l'équation (II-74), en fonction de la densité de courant également (voir Figure II-24). La courbe de puissance forme un dôme, avec un maximum de puissance au sommet du dôme. Ce point de fonctionnement correspond au transfert de puissance maximale. A ce point de fonctionnement ($p = p_{max}$), il vient :

$$\left. \frac{dp}{dR_{ext}} \right|_{p=p_{max}} = 0 \quad (II-75)$$

En régime permanent, avec le modèle électrique simplifié linéaire, consistant en une source de tension V_{OCP} en série avec une résistance interne R_{int} , la densité de courant peut s'écrire en fonction de R_{ext} et des caractéristiques de la biopile :

$$j = \frac{V_{OCP}}{(R_{ext} + R_{int})S} \quad (II-76)$$

La densité de puissance moyenne est exprimée alors par :

$$p = R_{ext} S j^2 = R_{ext} \frac{V_{OCP}^2}{S(R_{ext} + R_{int})^2} \quad (II-77)$$

La dérivée de p par rapport à R_{ext} s'exprime alors :

$$\frac{dp}{dR_{ext}} = \frac{V_{OCP}^2}{S} \left[\frac{(R_{ext} + R_{int})^2 - 2R_{ext}(R_{ext} + R_{int})}{(R_{ext} + R_{int})^4} \right] \quad (II-78)$$

Cette dérivée s'annule lorsque $R_{ext} = R_{int}$:

$$\frac{dp}{dR_{ext}} = 0 \Rightarrow (R_{ext} + R_{int})^2 = 2R_{ext}(R_{ext} + R_{int}) \Rightarrow R_{int} = R_{ext} \quad (II-79)$$

Cette formule porte le nom de « théorème de transfert de puissance maximale ». Ainsi, la courbe de polarisation permet de trouver le point de fonctionnement à puissance maximale, mais également de caractériser la résistance interne de la biopile étudiée.

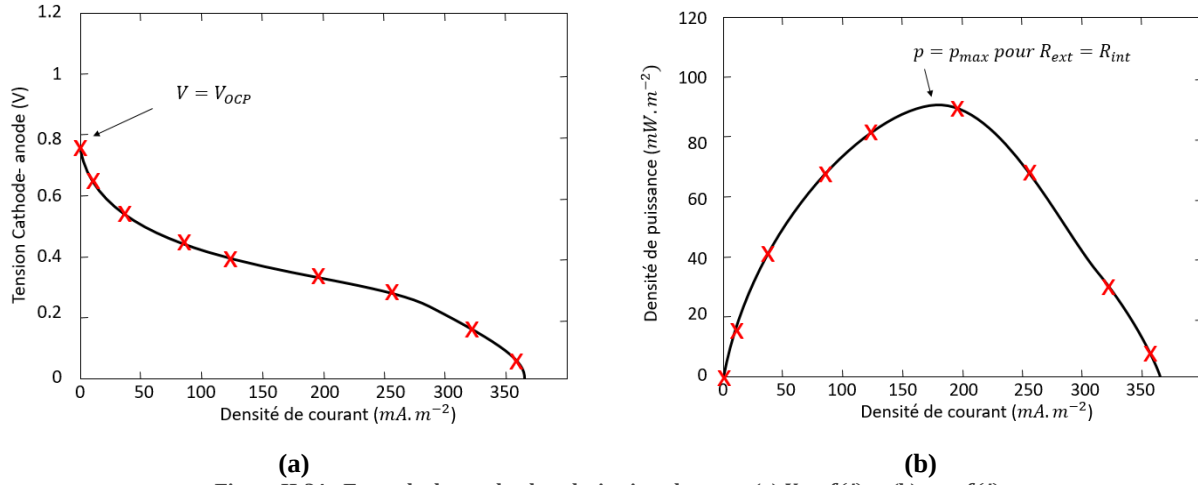


Figure II-24 : Exemple de courbe de polarisation obtenue : (a) $V = f(j)$ et (b) $p = f(j)$

II.C.3. Voltammétrie

Les mesures par voltammétrie électrochimique sont très intéressantes car elles permettent d'isoler les performances des différentes électrodes. Ces mesures se font généralement à maturation du biofilm. La semi-réaction de base est considérée pour toute la partie théorique :



II.C.3.i. Voltammétrie linéaire (Linear Sweep Voltammetry, LSV)

II.C.3.i.a. Principe

La voltammétrie linéaire (LSV) consiste à appliquer un potentiel donné à l'électrode à partir d'un potentiel donné initial E_i , de manière linéaire (voir Figure II-25). En considérant la réduction de O en R , La forme du potentiel imposé par rapport au temps est :

$$E(t) = E_i - vt \quad (II-81)$$

Avec t le temps s'écoulant pendant la mesure, et v la vitesse de mesure (ou « scan rate »).

II.C.3.i.b. Expression du courant faradique

Le courant circulant dans l'électrode de travail est mesuré et représenté par rapport au potentiel imposé (Figure II-25b). En l'absence de convection, au fur et à mesure que le potentiel s'éloigne du potentiel d'équilibre, le courant augmente jusqu'à atteindre un pic pour un potentiel donné. Au-delà, pour un mode de transport de matière par diffusion, la concentration en réactif au niveau de l'électrode devient limitante, ce qui explique la diminution du courant.

Le courant est exprimé par rapport au flux d'oxydants J_O à la surface de l'électrode :

$$i(t) = nFAJ_O(0) = nFAD_O \left(\frac{\partial C_O}{\partial x} \right) \Big|_{x=0} \quad (\text{II-82})$$

Où n est le nombre d'électrons échangés dans la semi-réaction, F est la constante de Faraday, A est l'aire de l'électrode, D_r est le coefficient de diffusion du réactif O , $C_{\text{réactif}}$ est la concentration en réactif dépendant de x la distance à l'électrode. Dans le cas de systèmes réversibles, le courant se résout numériquement par la forme suivante (démonstration dans [126]):

$$i = nFAC_{O,\infty} \sqrt{\frac{D_O nFv}{RT}} \sqrt{\pi} \chi \left(\frac{nF}{RT} (E_i - E) \right) \quad (\text{II-83})$$

Avec $c_{O,\infty}$ la concentration dans la solution loin de l'électrode et χ une fonction non linéaire renvoyant une valeur récupérable à partir d'abaques. La fonction $\sqrt{\pi} \chi \left(\frac{nF}{RT} (E_i - E) \right)$ atteint un maximum pour $\sqrt{\pi} \chi(\sigma t) = 0.4463$. Le courant de pic i_p vaut donc :

$$i_p = 0.04463 nFAC_{O,\infty} \sqrt{\frac{D_O nFv}{RT}} \quad (\text{II-84})$$

Il est intéressant de noter que le courant de pic dépend de la racine carrée de la vitesse de balayage v . A 25°C, avec A en cm^2 , D_O en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et v en $\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$, l'équation devient l'équation de Randles-Sevcik :

$$i_p = (2.69 \cdot 10^5) AC_{O,\infty} \sqrt{n^3 D_O v} \quad (\text{II-85})$$

Le potentiel de pic E_p se détermine à partir de la formule suivante :

$$E_p = E_{1/2} - 1.109 \frac{RT}{nF} = E_{1/2} - \frac{28.5}{n} \text{ mV pour } T = 25^\circ\text{C} \quad (\text{II-86})$$

Où $E_{1/2}$ est défini tel que :

$$E_{1/2} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{D_O}{D_R} \right)^{1/2} \quad (\text{II-87})$$

Avec D_R le coefficient de diffusion du réducteur R . le potentiel de pic étant parfois complexe à définir, il est possible de définir le potentiel de demi-pic $E_{p/2}$:

$$E_{p/2} = E_{1/2} + 1.09 \frac{RT}{nF} = E_{1/2} + \frac{28.0}{n} \text{ pour } T = 25^\circ\text{C} \quad (\text{II-88})$$

Il est alors possible de se passer de $E_{1/2}$ par différence entre les potentiels de pic et demi-pics :

$$|E_p - E_{p/2}| = 2.20 \frac{RT}{nF} = \frac{56.5}{n} \text{ pour } T = 25^\circ\text{C} \quad (\text{II-89})$$

Cette équation permet de vérifier la réversibilité du système. En cas de non-réversibilité du système, le taux de réaction $k(t)$ doit être intégré au résultat. Pour $n=1$:

$$i(t) = FAD_o \left(\frac{\partial C_o}{\partial x} \right) \Big|_{x=0} = FAk(t)C_o(0, t) \quad (\text{II-90})$$

Ce taux dépend du potentiel imposé et peut se définir avec l'équation de Butler-Volmer :

$$k(t) = k^0 e^{-\frac{\alpha F}{RT}(E(t)-E^0)} \quad (\text{II-91})$$

Où k^0 est la constante de réaction, et $0 < \alpha < 1$. Le courant se résout alors numériquement par une forme similaire au cas réversible :

$$i = FAc_{o,\infty} \sqrt{\frac{D_o \alpha F v}{RT}} \sqrt{\pi} \chi \left(\frac{\alpha F}{RT} (E_i - E) \right) \quad (\text{II-92})$$

Le courant est encore lié à la racine carrée de la vitesse de balayage. Le courant de pic devient donc :

$$i_p = (2.99 \cdot 10^5) \sqrt{\alpha} A c_{o,\infty} \sqrt{D_o v} \quad (\text{II-93})$$

La différence entre les potentiels de pic et de demi-pic se réécrit :

$$|E_p - E_{p/2}| = 1.857 \frac{RT}{\alpha F} = \frac{47.7}{\alpha} \text{ pour } T = 25^\circ\text{C} \quad (\text{II-94})$$

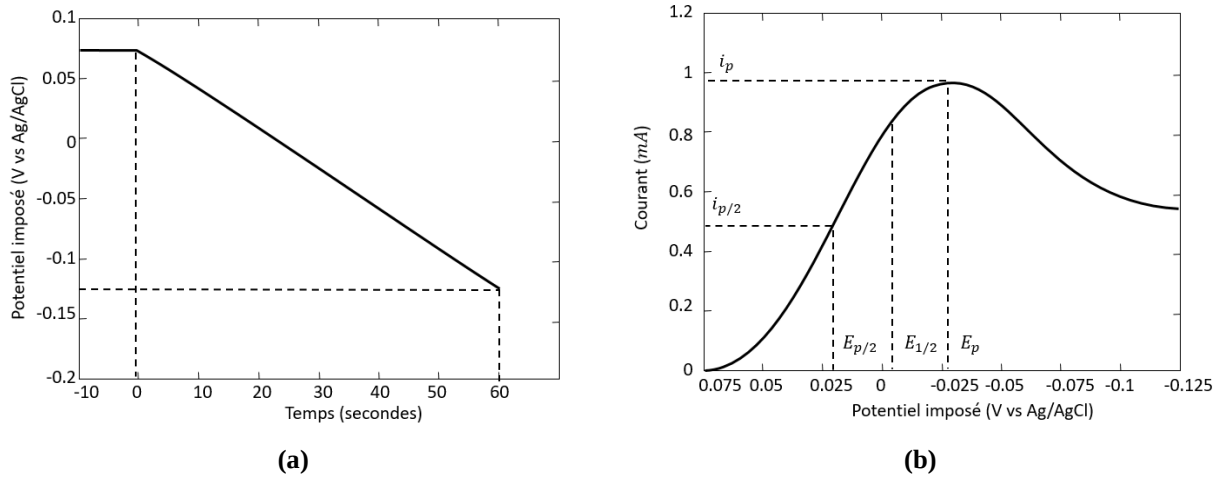


Figure II-25 : Exemple de voltammétrie linéaire (a) profil temporel du potentiel imposé, (b) courbe $i(E)$ résultante

II.C.3.i.c. Courant capacitif

Seul le courant faradique a été évoqué ici. En réalité, le courant total est la somme du courant faradique et du courant capacitif i_c , lié à la capacité de double couche qui se charge et se décharge. Dans le cas des LSV, le courant capacitif est constant, et proportionnel à la vitesse de balayage v :

$$i_c = AC_{dl}v \quad (\text{II-95})$$

Cela implique que plus la vitesse de balayage est importante, plus le courant capacitif sera fort relativement au courant faradique (qui évolue selon la racine carrée de la vitesse de balayage). Le choix de la vitesse de balayage est donc essentiel pour faire apparaître correctement le courant faradique, en limitant le courant capacitif (voir Figure II-26).

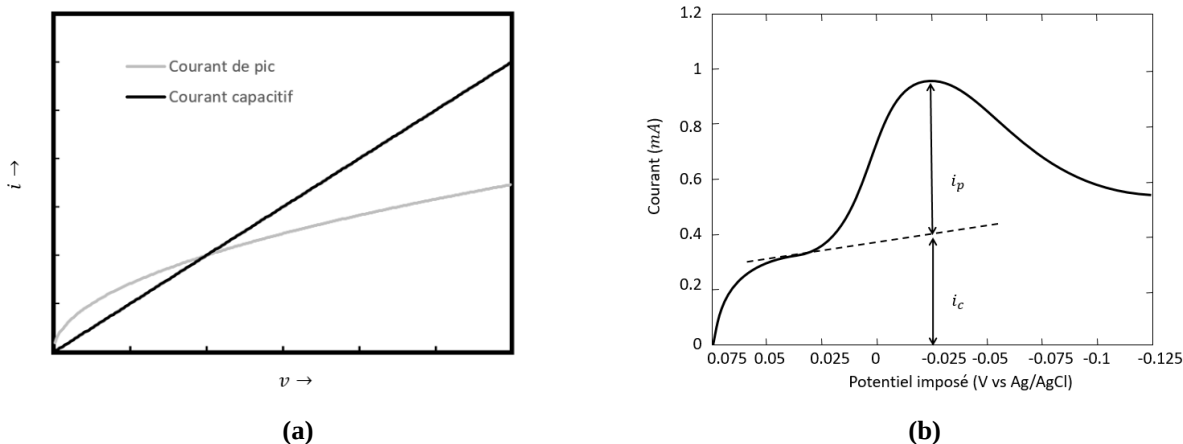


Figure II-26 : (a) Courant capacitif et courant faradique de pic fonction de la vitesse de balayage, (b) illustration d'un courant capacitif non négligeable sur la voltammétrie linéaire

II.C.3.i.d. LSV appliquée à la caractérisation des biopiles

La LSV est utilisée dans les biopiles de deux façons :

- Elle permet d'établir des performances anodiques et cathodiques : dans la cellule à trois électrodes, la voltammétrie linéaire permet de déterminer le courant de pic, le courant capacitif, le potentiel de pic à partir des équations ci-dessus, et d'estimer les performances d'une électrode, afin de réaliser des études pertinentes : comparer différentes conditions environnementales, différentes électrodes ou différents micro-organismes. Cependant, à cause de phénomènes capacitifs importants, le courant capacitif est très important dans les biopiles dès que la vitesse de balayage augmente : les expériences réalisées pendant ce travail de thèse ont montré que $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ suffisaient à cacher le courant de pic faradique (voir Figure II-27). Cela limite l'utilisation de la LSV pour obtenir des informations sur le courant faradique. L'approche comparative fonctionne cependant toujours.
- Elle permet la réalisation de courbes de polarisation [162]: à très faible vitesse de balayage, dans une cellule à deux électrodes, la courbe de LSV est un bon moyen de représenter une courbe de polarisation. En effet, si le potentiel initial imposé E_i correspond à la différence de potentiels de la biopile en circuit ouvert et que le potentiel final E_f vaut 0, la courbe $i(E)$ obtenue est une courbe de polarisation. Cela peut s'avérer intéressant pour gagner du temps par rapport à la méthode du changement des résistances externes.

II.C.3.ii. Voltammétrie cyclique (Cyclic voltammetry, CV)

II.C.3.ii.a. Principe

La voltammétrie cyclique est une technique étendue de la voltammétrie linéaire. Le potentiel imposé à l'électrode de travail varie toujours linéairement avec le temps, à une vitesse de balayage prédéfinie v , mais une fois arrivé à son terme, le potentiel imposé repart dans l'autre sens, jusqu'à atteindre une autre limite (voir Figure II-28.a). Plusieurs allers-retours, ou cycles, sont ainsi réalisés, et la densité de courant est représentée par rapport au potentiel imposé. En présence d'un couple redox, la courbe de la densité de courant est représentée sur la Figure II-28b. Un courant de réduction est observé sur le trajet aller, atteignant un pic au potentiel de pic $E_{p,red}$. Lors du balayage retour, les espèces

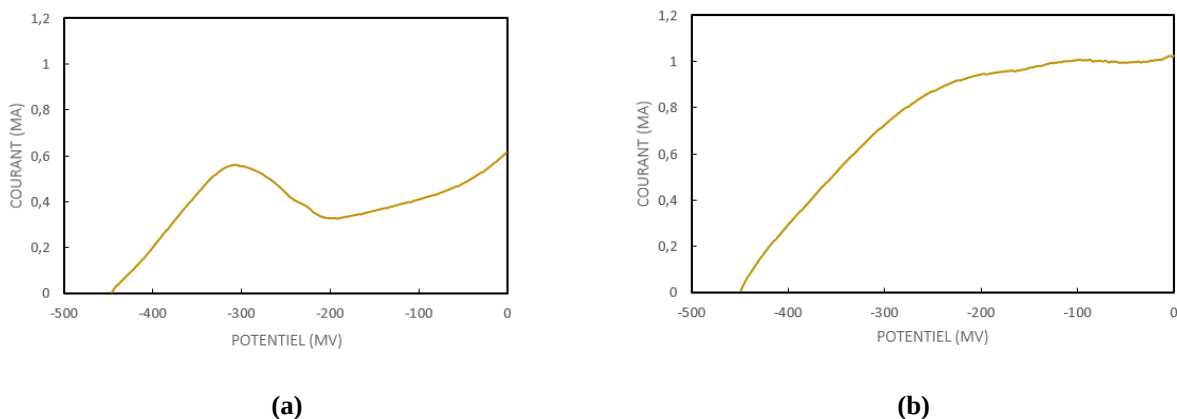


Figure II-27 : exemple de courbe obtenue par voltammétrie linéaire sur l'anode d'une biopile (cellule à trois électrodes) : (a) 1mV/s, (b) 10mV/s

réduites s'oxydent de nouveau, et un pic de courant d'oxydation est observé pour un potentiel $E_{p,ox}$, de telle sorte que $E_{p,ox} > E_{p,red}$. L'écart entre les deux potentiels de pics dépend de la réversibilité du système, et de l'écart entre le potentiel de pic et le potentiel minimum $E_{p,red} - E_{p,min}$. Pour un système réversible, à n électrons échangés, avec un potentiel minimum considéré comme infiniment loin $E_{p,min,\infty}$, l'écart entre les deux pics se formule :

$$E_{p,ox} - E_{p,red} = \frac{57.0}{n} \text{ pour } T = 25^\circ\text{C}, E_{p,min} = E_{p,min,\infty} \quad (\text{II-96})$$

Pour les systèmes dit quasi-réversibles, avec $E_{p,min}$ suffisamment loin du pic de potentiel $E_{p,red}$, le paramètre ψ est introduit :

$$\psi = k^0 \sqrt{\frac{RT}{F} \frac{1}{D_O^{1-\alpha} D_R^\alpha \pi v}} \quad (\text{II-97})$$

En fonction de la valeur de ce paramètre, l'écart entre les potentiels de pic sera plus ou moins important. La Table II-5 donne quelques exemples d'écart de potentiels de pic en fonction de différentes valeurs de ψ . Il est intéressant de noter la dépendance de l'écart avec la vitesse de balayage.

Table II-5 : Valeur de l'écart entre les deux potentiels de pic selon ψ , pour une réaction à 1 électron (source : BARD, Chapitre 6 [126])

ψ	$E_{p,ox} - E_{p,red} (mV)$
20	61
2	72
0.5	105
0.1	212

Un paramètre également important est le ratio entre le courant d'oxydation et le courant de réduction $i_{p,ox}/i_{p,red}$. Pour une réaction réversible Nernstienne, ce ratio vaut 1. Pour les systèmes plus complexes, la distance du ratio à 1 rend compte de l'irréversibilité et l'inhomogénéité du système. Pour trouver les valeurs des courants de pic d'oxydation et de réduction, le principal défi consiste à tracer la ligne de base, correspondant au courant capacitif. En cas de difficulté à obtenir la ligne de base pour le courant anodique, l'équation de Nicholson peut être utilisée :

$$\frac{i_{p,ox}}{i_{p,red}} = \frac{(i_{p,ox})_0 + 0.485(i_{sp})_0}{i_{p,red}} + 0.086 \quad (\text{II-98})$$

Où $(i_{p,ox})_0$ est la valeur du courant d'oxydation au pic non corrigée, et $(i_{sp})_0$ est la valeur du courant au potentiel minimum $E_{p,min}$

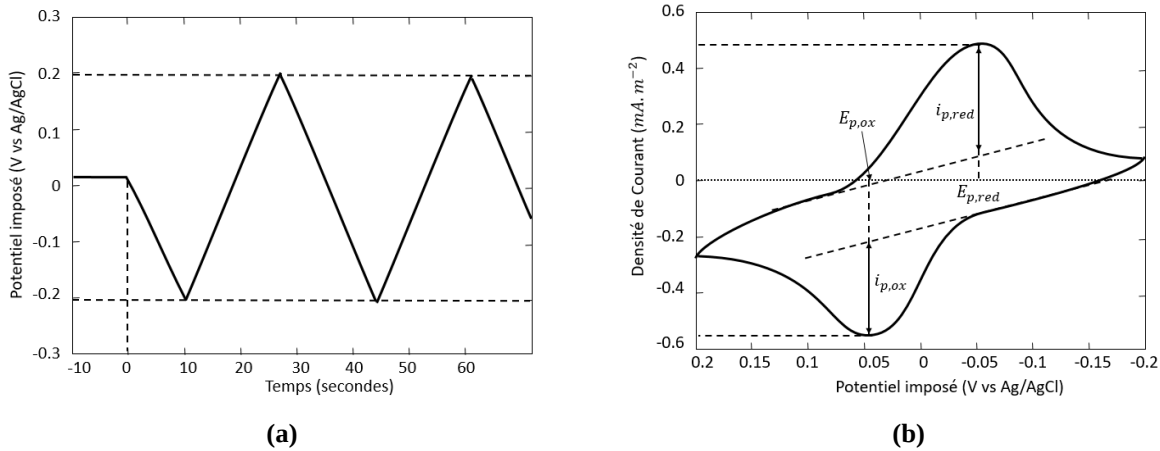


Figure II-28 : (a) profil temporel d'une voltammétrie cyclique (b) forme du voltammogramme en présence d'un couple redox

II.C.3.ii.b. Voltammétrie cyclique appliquée aux biopiles

Dans les biopiles, la voltammétrie cyclique fait partie des méthodes de caractérisations les plus standards du biofilm anodique. Les fondements théoriques de la voltammétrie cyclique restent difficiles à appliquer aux biopiles. En effet, les électrodes sont volumiques, macroporeuses, et les résultats sont difficilement reproductibles. La forte réversibilité de ce système pousse à former des comportements non linéaires. En outre, à cause de phénomènes pluriels interdépendants, cette méthode reste cependant très complexe à interpréter, ce qui n'empêche pas d'observer des tendances.

Dans une communication, Fricke *et al.* ont montré que la forme du voltammogramme obtenu dépend beaucoup de l'état bio-électrocatalytique de l'anode [163]. Si le substrat est présent en abondance, les pics des couples oxydant-réducteurs peuvent être cachés par la forme sigmoïde du courant. Les auteurs ont également montré que la forme de la courbe de courant renseignait sur les différents modes de transfert électronique existants à l'anode (direct cytochrome, direct nanofils, ou indirect), et variait selon la vitesse de balayage. Ainsi, à vitesse de balayage importante ($> 20 \text{ mV.s}^{-1}$), la voltammétrie cyclique fait apparaître un couple de pic principal, au potentiel « formel » $E_f = -0.331 \text{ V vs Ag/AgCl}$. La forme du voltammogramme semble montrer que le transfert électrochimique direct, à l'aide du cytochrome extra membranaire Omc est dominant (Figure II-29 A), comme l'ont précédemment décrit Kim *et al.* dans une étude sans médiateurs [164]. Lorsque la vitesse de balayage est plus faible (1 mV.s^{-1} , Figure II-29 bas), quatre couples oxydant-réducteur apparaissent aux potentiels formels $E_{f,1} = -0.515 \text{ V}$, $E_{f,2} = -0.376 \text{ V}$, $E_{f,3} = -0.295 \text{ V}$ et $E_{f,4} = +0.059 \text{ V}$. Les pics de courant des couples 1 et 4 restent très faibles, tandis que les systèmes 2 et 3, très proches, semblent correspondre à des voies de transferts électronique direct en compétition. Par ailleurs, l'étude

montre également que la relation entre les courants de pic et la vitesse de balayage ne sont pas linéaire mais dépendent plutôt de la racine de la vitesse de balayage ($i_{p,ox} = f(v^{0.7})$ et $i_{p,red} = f(\sqrt{v})$). Cette évolution est caractéristique des phénomènes contrôlés par la diffusion des espèces.

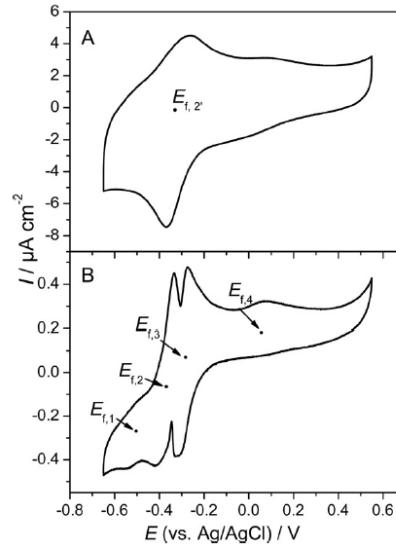


Figure II-29 : Voltammogrammes de l'anode d'une biopile pour différentes vitesses de balayage (source : Fricke *et al.* [163])

L'intensité des 4 pics du voltammogramme est spécifique aux biopiles alimentées à l'acétate. Yuan *et al.* ont comparé les différents voltammogrammes entre des biopiles fonctionnant avec de l'acétate, et d'autres fonctionnant avec du glucose [165]. Avec le glucose, les pics de courant étaient beaucoup plus faibles, probablement car la densité de bactéries électro-actives était plus faible.

II.C.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

II.C.4.i. Modèle d'impédance complexe

Une cellule électrochimique peut être considérée comme un dipôle, auquel, si une différence de potentiel est appliquée à ces bornes, un courant circulera automatiquement. L'impédance d'un dipôle permet de le caractériser, et de prédire quelle sera l'allure et la valeur du courant qui traversera ce dipôle à partir d'une différence de potentiel donnée. Pour rendre compte des phénomènes transitoires, il faut prendre en compte le caractère dynamique de V et I . Cela nécessite l'étude de la réponse en courant du dipôle à partir de n'importe quel signal de tension variable dans le temps. Comme tout signal peut se décomposer en somme de signaux sinusoïdaux à une fréquence donnée et à ses multiples (séries de Fourier), cette étude peut se ramener à celle de la réponse à des différences de potentielles sinusoïdales à plusieurs fréquences ω_i . Ainsi, à une fréquence donnée ω , la tension appliquée à la cellule aura la forme suivante :

$$V(t) = V_0 \cos(\omega t) \quad (\text{II-99})$$

Le courant circulant dans une cellule électrochimique sera lui aussi sinusoïdal, avec une amplitude et un déphasage différent, pouvant dépendre de la fréquence (Figure II-30) :

$$i(t) = i_0(\omega)\cos(\omega t - \varphi(\omega)) \quad (\text{II-100})$$

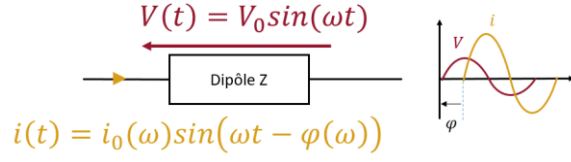


Figure II-30 : Allure des tension et courant dans un dipôle.

L'impédance d'un dipôle est sa caractéristique qui doit permettre de déterminer l'allure du courant circulant dans ce dipôle à partir de celle de la différence de potentiels qu'on lui applique. Dans le cas des fonctions sinusoïdales, déterminer $i(t)$ revient à déterminer son amplitude $i_0(\omega)$ et sa phase $\varphi(\omega)$. Le besoin de quantifier deux variables indépendantes du temps nécessite la mise en place d'outils mathématiques adéquats : les nombres complexes. La différence de potentielle complexe $\underline{V}$ est définie telle que :

$$\underline{V} = V_0 e^{j\omega t} \quad (\text{II-101})$$

Où j est le nombre imaginaire. Par définition, $V(t) = \text{Re}(\underline{V})$. Le courant $\underline{i}$ se définit alors :

$$\underline{i} = i_0(\omega) e^{j\omega t + \varphi(\omega)} = i_0(\omega) e^{j\omega t} e^{-\varphi(\omega)} \quad (\text{II-102})$$

L'impédance $\underline{Z}$ d'une cellule électrochimique est le rapport des deux complexes :

$$\underline{Z} = \frac{\underline{V}}{\underline{i}} = \frac{V_0}{i_0(\omega)} e^{j\varphi(\omega)} \quad (\text{II-103})$$

L'impédance $\underline{Z}$ est donc caractérisée par le rapport des amplitudes $\frac{V_0}{i_0(\omega)}$ et le déphasage du courant $\varphi(\omega)$.

II.C.4.ii. *Dipôles standards*

Trois dipôles constituent les briques élémentaires permettant de construire une grande partie des impédances linéaires :

- **La résistance R** : Il s'agit de la résistance de la loi d'Ohm, elle caractérise les pertes en régime permanent. L'impédance constituée d'une seule résistance présente une phase nulle, et son amplitude n'est pas dépendante de la fréquence
- **La capacité C** : La capacité est un dipôle qui n'absorbe pas de puissance en moyenne. La relation entre courant et tension dans une capacité est donnée par $i = C \frac{dV}{dt}$. Par passage aux complexe, le courant traversant une capacité sera en avance d'un quart de phase par rapport à la tension : $\varphi = -\frac{\pi}{2}$, et l'amplitude du courant sera égale à $C\omega V$. L'impédance d'une capacité est donc :

$$\underline{Z}_C = \frac{1}{j\omega C} \quad (\text{II-104})$$

- **L'inductance L** : L'inductance n'absorbe pas de puissance en moyenne non plus. La relation entre courant et tension dans une inductance est donnée par $V = L \frac{di}{dt}$. Par passage aux complexe, le courant traversant une inductance sera en retard d'un quart de phase par rapport à la tension : $\varphi = \frac{\pi}{2}$, et l'amplitude du courant sera

égale à $\frac{1}{L\omega}$. L'impédance d'une inductance est donc :

$$\underline{Z}_L = jL\omega \quad (\text{II-105})$$

- **L'élément à phase constante CPE** : Version améliorée de la capacité, mais non linéaire, l'élément à phase constante permet de mieux représenter les comportements capacitifs électrochimiques. Son impédance est proche de celle de la capacité :

$$\underline{Z}_{CPE} = \frac{1}{T(j\omega)^P} \quad (\text{II-106})$$

Avec $0 < P < 1$. Le cas $P = 1$ représente une capacité idéale, tandis que $P = 0$ est une résistance.

L'impédance d'un système de dipôles en série est la somme de toutes les impédances des dipôles. Lorsque les dipôles sont en parallèle, ce sont les admittances, inverse des impédances, qui se somment pour établir l'admittance du système. Ainsi l'impédance d'une résistance en série avec une capacité se notera :

$$\underline{Z}_{R-C} = \underline{Z}_R + \underline{Z}_C = R + \frac{1}{jC\omega} \quad (\text{II-107})$$

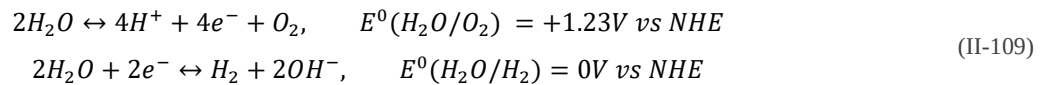
Tandis que l'impédance d'une résistance en parallèle avec une capacité se notera :

$$\underline{Z}_{R=C} = \frac{1}{\underline{Y}_{R=C}} = \frac{1}{\frac{1}{R} + jC\omega} = \frac{R}{1 + jRC\omega} \quad (\text{II-108})$$

Où $Y_{R=C}$ représente l'admittance du système R=C

II.C.4.iii. *Objectif de l'impédance*

Pour une cellule électrochimique, la relation tension-courant n'est pas linéaire. La réaction d'oxydation ou de réduction du composé étudié nécessite le franchissement d'une barrière thermodynamique (voir section II.B.1.i). Cela se traduit par le fait que la réaction commence seulement au-delà du potentiel d'équilibre. Le courant, correspondant à la réaction d'oxydo-réduction, est nécessairement fort autour de cette différence de potentiel, et faible lorsque cette différence de potentiel diminue, d'où la non-linéarité de la relation tension-courant. La Figure II-31 illustre cette non-linéarité. L'exemple pris est celui d'une cellule électrochimique contenant un électrolyte aqueux, et dont les électrodes sont inertes (i-e ne participent pas à la réaction d'oxydo-réduction) les seules réactions d'oxydation et de réduction possibles sont celles de l'eau en dioxygène O_2 et dihydrogène H_2 respectivement :



La barrière thermodynamique à franchir pour que l'eau s'oxyde en dioxygène sur une électrode et qu'elle se réduise en dihydrogène sur l'autre est au minimum $E^0(H_2O/O_2) - E^0(H_2O/H_2) = 1.23V$. Entre $-1.23V$ et $+1.23V$, la cellule électrochimique ne débite aucun courant, et présente une non linéarité.

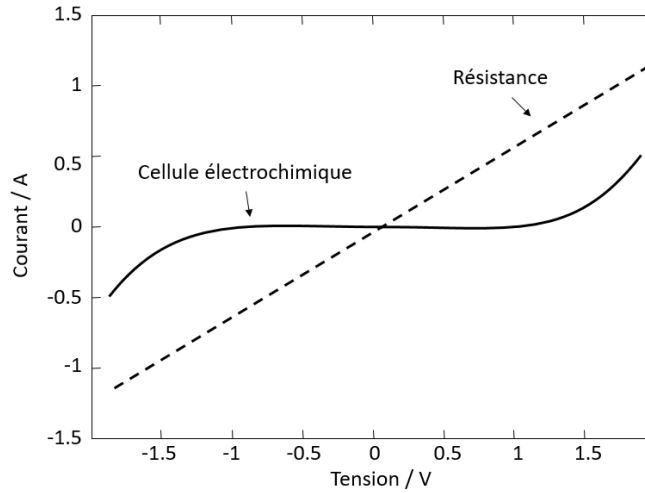


Figure II-31 : Courbe de polarisation pour une résistance R , et une cellule électrochimique standard contenant de l'eau et des électrodes inertes, comme l'or ou le platine (inspiré de [166])

En considérant une très faible variation de différence de potentiels, il est possible de retrouver une linéarité locale, et estimer une résistance locale dans un modèle très simpliste. Cette résistance peut être séparée en plusieurs résistances en série, de manière à séparer les phénomènes physiques (voir pertes dans section II.B.1.i) : une résistance d'activation R_{act} (susceptible d'être importante autour du potentiel d'équilibre), une résistance liée à la chute ohmique due à la conductivité de l'électrolyte et la distance entre les deux électrodes, appelée R_{ohm} ou $R_{electrolyte}$, et une résistance de transfert de masse R_{mt} liée à la diffusion des espèces, augmentant si le transfert de masse devient limitant.

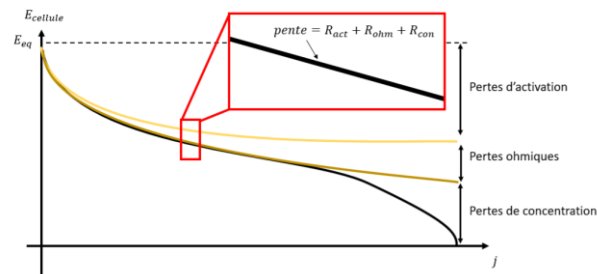


Figure II-32 : Exemple de linéarisation locale autour d'un point d'une courbe de polarisation de biopiles

Cette estimation est intéressante en régime permanent, mais elle ne prend pas en compte le régime transitoire. En effet, à l'interface entre l'électrode et l'électrolyte, à l'état d'équilibre, par exemple, les charges de surface peuvent s'accumuler au niveau d'une électrode, attirant des ions de charge opposée dans l'électrolyte. C'est le modèle de la double couche électronique (Figure II-33). Les ions uniformément chargés s'adsorbent à la paroi de l'électrode, pour former une couche appelée couche dense de Stern, représentée par le plan interne de Helmholtz. Plus éloigné, à partir d'une distance appelée le plan externe de Helmholtz, la couche de Stern donne ensuite place à la couche dite de diffusion, dans laquelle les espèces peuvent diffuser librement. L'accumulation de charges dans la couche de Stern a un effet capacitif : en faisant varier la différence de potentiel, le courant circulant dans l'électrode va subir un régime

transitoire de charge ou décharge suivant la variation de la différence de potentiel. **Cet effet capacitif est représenté par une capacité de double couche C_{dl} .** La capacité de double couche intervient dans les deux couches. Elle est donc superposée aux résistances d'activation et de transfert de masse R_{act} et R_{mt} , respectivement (Figure II-33).

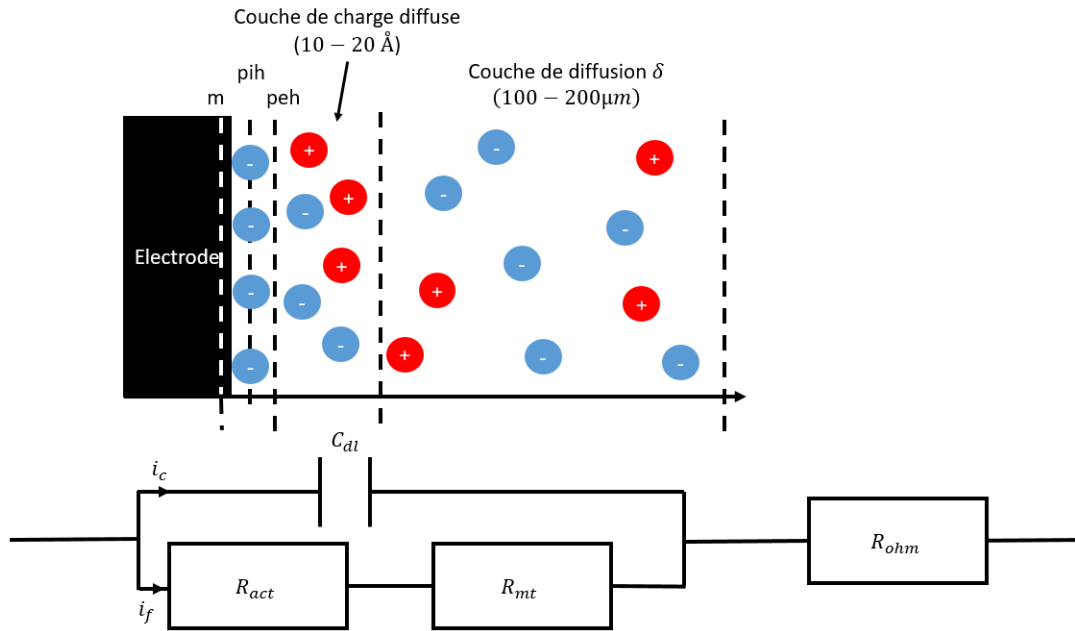


Figure II-33 : modèle de la double couche électronique avec m = plan de charges accumulées dans l'électrode, pih = plan interne de Helmholtz, peh = plan externe de Helmholtz, R_{act} = résistance d'activation, R_{mt} = résistance de transfert de masse, C_{dl} = capacité de double couche, δ = couche de diffusion.

En réalité, les relations entre le courant faradique et la tension ne sont pas constamment linéaires, et dépendent du phénomène physique limitant (voir sections suivantes). On exprime la réponse particulière de l'interface par une mise en parallèle entre la capacité double couche C_{dl} et une impédance Z_f (Figure II-34), qui dépendra de plusieurs facteurs, l'activation et le transfert de masse.

II.C.4.iv. Impédance d'activation

Si la diffusion n'est pas limitante, la relation entre le courant faradique i_f et la tension peut s'exprimer à partir de l'équation de Butler-Volmer :

$$i_f = i_0 \left[\exp \left(\frac{(1 - \alpha)nF}{RT} \eta_a \right) - \exp \left(\frac{\alpha nF}{RT} \eta_c \right) \right] \quad (II-110)$$

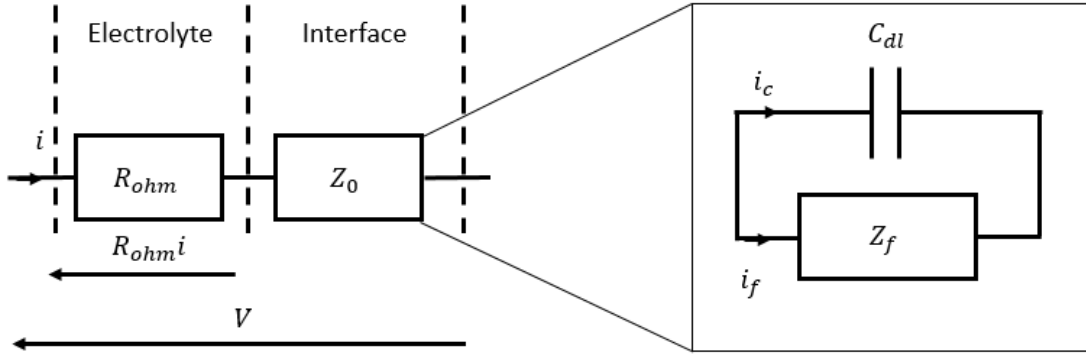


Figure II-34 : impédance d'une cellule électrochimique sous la forme généralisée

Avec α paramètre adimensionnel entre 0 et 1, n le nombre d'électron échangés, F la constante de Faraday, R la constante des gaz parfaits, T la température et η_a et η_c les surpotentiels correspondant à une oxydation et une réduction respectivement. Pour des valeurs très faibles de surpotentiels (local, autour du point d'équilibre), le développement en série de Taylor à l'ordre 1 des exponentielles donne :

$$i_f = i_0 \left[1 + \frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta_a - \left(1 + \frac{\alpha nF}{RT} \eta_c \right) \right] \quad (\text{II-111})$$

Avec $\eta_s = \eta_a = -\eta_c$, il vient :

$$i_f = \frac{ni_0 F}{RT} \eta_s \quad (\text{II-112})$$

Autour du point d'équilibre, le comportement est linéaire, l'impédance d'activation est une résistance :

$$R_{act} = \frac{RT}{ni_0 F} \quad (\text{II-113})$$

Plus loin du potentiel d'équilibre, dans les surpotentiels plus élevés, un des deux termes peut être négligé suivant le signe du surpotentiel. Par exemple, dans le cas de surpotentiels cathodiques ($\eta_s < 0$), le terme anodique est négligé (en négligeant toujours le transfert de masse) :

$$i = -i_0 \exp\left(\frac{\alpha nF}{RT} \eta_c\right) \quad (\text{II-114})$$

II.C.4.v. Impédance de diffusion

L'impédance de diffusion liée au transfert de masse ne peut malheureusement pas se modéliser par une simple résistance R_{mt} . Pour obtenir une valeur correcte de l'impédance liée à la diffusion, il faut se reporter aux équations de diffusion. Considérons une électrode plane. En l'absence de flux de convection (ce qui est le cas pour les biopiles à base de plantes), l'équation de convection-diffusion de l'espèce i vaut :

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \quad (\text{II-115})$$

Où $c_i(t, x)$ représente la concentration de l'espèce i au temps t et à la distance x de l'électrode, D_i est la diffusivité de l'espèce i . Les conditions limites de cette équation sont :

$$\begin{aligned} c_i &\rightarrow c_{i,\infty} \quad \text{pour } x \rightarrow \infty \\ c_i &= c_{i,\infty} \quad \text{pour } t = 0 \\ c_i &= c_i(0) \quad \text{pour } y = 0 \end{aligned} \quad (\text{II-116})$$

Lors d'une excitation sinusoïdale, la concentration en réactifs/produits est elle aussi sinusoïdale. Celle-ci peut s'exprimer par une composante continue, et une composante alternative, partie réelle d'un nombre complexe en exponentielle complexe du temps :

$$c_i(x, t) = \langle c_i \rangle + \text{Re} \left(\underline{c_i(x)} e^{j\omega t} \right) \quad (\text{II-117})$$

En remplaçant dans l'équation (II-115), l'ensemble des solutions pour $\underline{c_i(x)}$ est une somme d'exponentielles complexe :

$$\frac{\underline{c_i(x)}}{\underline{c_i(0)}} = \underline{\theta_i} = A e^{x\sqrt{\frac{j\omega}{D_i}}} - B e^{-x\sqrt{\frac{j\omega}{D_i}}} \quad (\text{II-118})$$

Avec les conditions limites pour θ_i :

$$\begin{aligned} \underline{\theta_i} &\rightarrow 0 \quad \text{pour } x \rightarrow \infty \\ \underline{\theta_i} &= 1 \quad \text{pour } x = 0 \end{aligned} \quad (\text{II-119})$$

Ce qui implique que $A = 0$ et $B = -1$:

$$\underline{\theta_i} = e^{-x\sqrt{\frac{j\omega}{D_i}}} \quad (\text{II-120})$$

La concentration normalisée varie donc en exponentielle complexe décroissante avec la distance à l'électrode. L'impédance de diffusion caractérise cette loi de distribution de la concentration. Elle est définie comme suit :

$$\underline{Z_D} = -\frac{\underline{c_i(0)}}{\left. \frac{dc_i}{dx} \right|_{x=0}} = -\frac{1}{\left. \frac{d\theta_i}{dx} \right|_{x=0}} \quad (\text{II-121})$$

Soit, en remplaçant la concentration par sa formule dans l'équation (II-120), il vient :

$$\underline{Z_D} = -\frac{1}{\sqrt{\frac{j\omega}{D_i}}} \quad (\text{II-122})$$

Cette impédance se nomme l'impédance de Warburg. C'est celle qui est communément utilisée pour modéliser la diffusion. La non linéarité avec la fréquence rend la résolution des équations et l'identification des paramètres très complexes, basée sur la théorie des fonctions de transfert à ordre fractionnel [167] (non développé).

II.C.4.vi. *Différentes représentations*

Plusieurs représentations graphiques coexistent pour représenter les mesures d'impédance : Les graphes de Lissajous, Bode et Nyquist ([168]). Ces graphes peuvent être complémentaires dans l'analyse graphique de l'impédance physique. Pour le graphique de Lissajous, la composante variable du courant est normalisée et représentée en fonction de la partie

variable de la tension appliquée, et ce pour chaque fréquence (voir Figure II-35). L'intérêt de ce graphique est la proximité avec données de mesure brutes, une défaillance dans la mesure se voit donc très rapidement. Par ailleurs, le graphe de Lissajous permet de visualiser le déphasage progressif du courant par rapport à la tension. Par ailleurs, ce déphasage est retrouvé par trigonométrie, en calculant la déviation de l'ellipse.

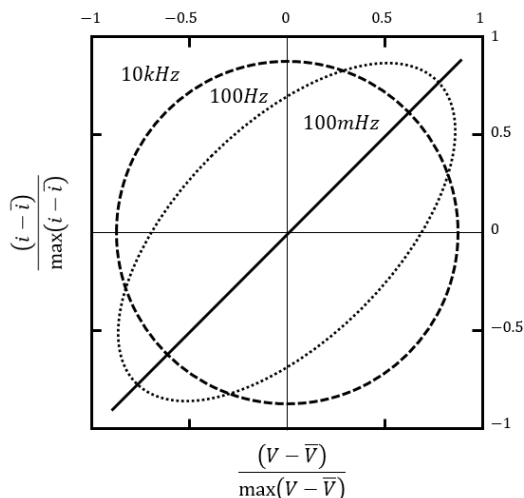


Figure II-35 : Exemple de graphe de Lissajous pour 3 fréquences

Cependant le graphe de Lissajous a ses limites. En effet, il est compliqué de faire ressortir visuellement les informations intéressantes, tel que la résistance de transfert de charge ou encore l'impédance de diffusion. Cette technique est maintenant obsolète. Pour visualiser correctement ces informations, les graphiques de Bode et de Nyquist semblent plus appropriés. Le graphique de Bode est une représentation fréquentielle de l'impédance. En abscisse, la fréquence est représentée sur un axe logarithmique, tandis que l'ordonnée représente le logarithme du module de l'impédance $|Z|$ et/ou la phase φ (voir Figure II-36(a)). Ce graphique ne fait plus intervenir le temps et représente uniquement les paramètres du système, ce qui est bien plus visuel.

L'impédance $Z = Z_r(\omega) + jZ_i(\omega)$ peut également se représenter dans le plan complexe avec le graphique de Nyquist. Pour chaque fréquence, l'impédance Z est alors un vecteur partant de l'origine, avec comme coordonnées $(Z_r, -Z_j)$. Ce type de graphique est très intéressant, car il permet de suivre l'évolution des parties réelles et imaginaires en fonction de la fréquence. Il est très souvent utilisé en premier, car il est possible de reconnaître graphiquement les composants linéaires (ou non) du modèle électrique qu'il faut caractériser.

II.C.4.vii. *Conception et protocole de mesure pour l'EIS*

La spectroscopie d'impédance électrochimique se conçoit à partir de notre cellule électrochimique. Le design de la cellule est donc très important pour récupérer les bonnes informations. Trois configurations sont possibles, dépendant du nombre d'électrodes en jeu et de l'information souhaitée : les configurations à deux, trois ou quatre électrodes (voir Figure II-37). La configuration à deux électrodes est la plus simple. Un potentiel alternatif est appliqué à l'électrode de travail, relativement à la contre-électrode, qui joue le rôle d'électrode de référence également. Dans cette configuration, le potentiel de l'électrode de référence change, ce qui implique que le résultat de la mesure ne comprendra pas que la contribution de l'électrode de travail. Dans ce cas, la mesure d'impédance rend compte de

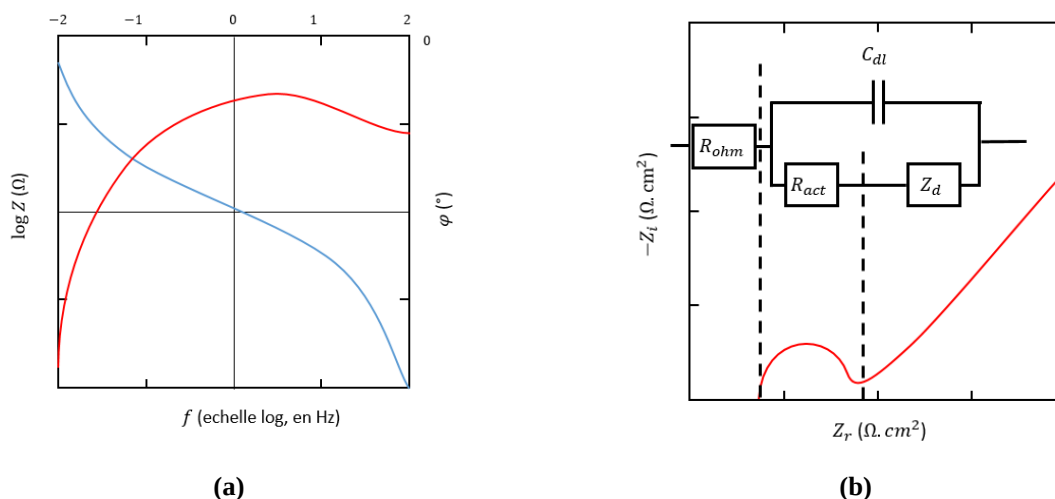


Figure II-36 : Représentation graphique de l'impédance : (a) graphe de Bode, (b) graphe de Nyquist avec circuit de Randles

l'intégralité du système. Cette configuration est utilisée pour modéliser le système dans son ensemble, obtenir un modèle électrique de la pile en soi. Il ne permet pas de s'intéresser aux phénomènes physiques propres à chaque électrode car ceux-ci sont superposés dans la réponse. La deuxième configuration consiste à ajouter une électrode de référence dans l'électrolyte, et à appliquer un potentiel à l'électrode de travail relativement à cette référence. Dans cette situation, le potentiel de l'électrode de référence n'est pas modifié, car le courant circule entre l'électrode de travail et la contre-électrode. L'intérêt d'utiliser une référence est de pouvoir isoler la contribution de l'électrode de travail, ce qui permet d'identifier les phénomènes physiques limitants ou non, de les quantifier, etc. Il est à noter que l'impédance mesurée dans ce cas est l'impédance entre l'électrode de référence et la sortie de l'électrode de travail, ce qui comprend la partie de l'électrolyte entre la référence et l'électrode de travail, l'électrode elle-même, les contacts entre l'électrode et le collecteur de courant et les câbles utilisés. La troisième configuration se présente dans le cas de l'utilisation d'une membrane échangeuse d'ions. Une deuxième électrode de référence est ajoutée dans la chambre de la contre-électrode.

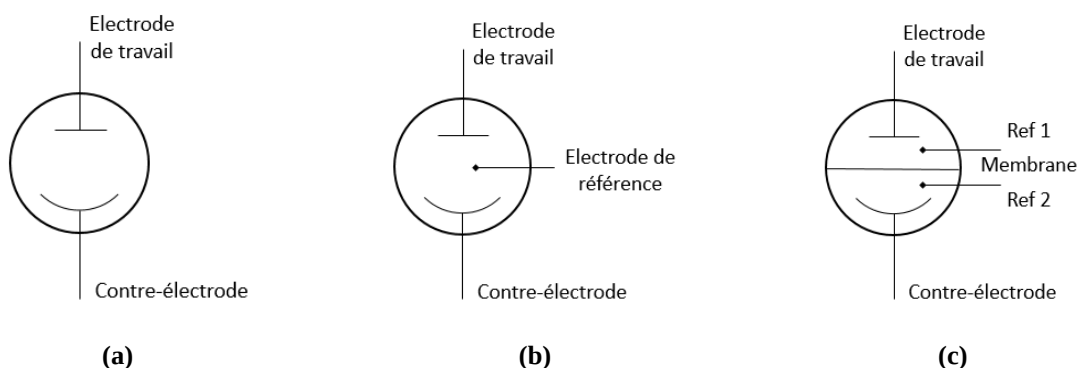


Figure II-37 : différentes configurations pour lancer une spectroscopie d'impédance : (a) 2 électrodes (la référence est la contre-électrode), (b) 3 électrodes, (c) 4 électrodes si utilisation d'une membrane

Le protocole de mesure se déroule en sept étapes, dont trois étapes de validation avant de pouvoir effectuer la mesure (voir Figure II-38). L'objectif de ce protocole est d'éliminer /anticiper le plus de problèmes de mesures possibles en

amont, afin d'éviter de perdre le temps très long que peut prendre une mesure d'EIS (jusqu'à plusieurs heures). Une fois la cellule installée, la première étape consiste à mesurer le potentiel libre, ou le potentiel en circuit ouvert. Celui-ci doit être stable et cohérent avec les espèces redox présentes sur l'électrode. Une fois la mesure du potentiel valide, une mesure d'impédance à très haute fréquence permet d'obtenir la résistance d'électrolyte. Si cette mesure n'est pas cohérente avec la résistance attendue, le problème est très certainement lié aux contacts entre les câbles, les collecteurs de courant, etc. Après validation de ce test, un retour au potentiel libre pour quelques minutes est requis pour stabiliser de nouveau le système. Une fois le système stable, le potentiel continu (composante DC du système) est appliqué à l'électrode de travail pour une durée déterminée. Le courant circulant dans l'électrode de travail est alors mesuré et affiché au cours du temps. Ce courant doit être nul, sinon négligeable lorsque la composante continue choisie est le potentiel libre. Il doit au moins être stable pour les autres potentiels. Il est possible de déterminer l'ordre de grandeur de l'erreur liée à un biais de courant continu en le comparant au ratio entre la valeur efficace de la différence de potentiels qu'il est prévu d'appliquer au système, et l'ordre de grandeur du module de l'impédance mesurée. Exemple : pour un potentiel appliqué correspondant au potentiel libre, le courant de biais obtenu est $2\mu A$. Avec une composante alternative de $10mV$ en valeur efficace, si l'ordre de grandeur du module de l'impédance mesurée est de 100Ω , la valeur efficace du courant alternatif permettant cette mesure est de $\frac{10mV}{100\Omega} = 100\mu A$. L'erreur liée au biais de courant pourrait être alors de 2%.

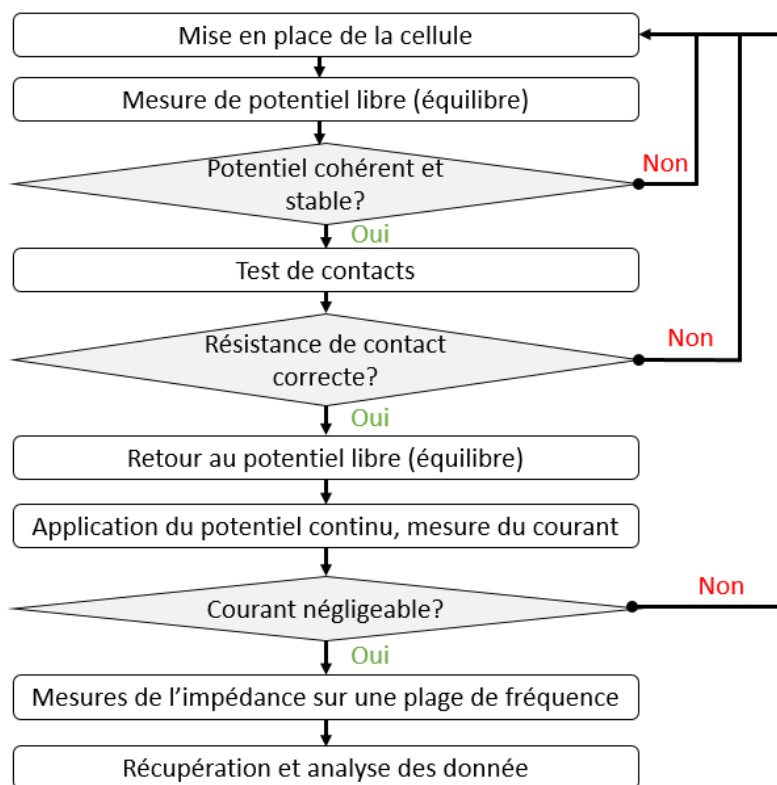


Figure II-38 : protocole de mesure d'EIS sur une cellule électrochimique

II.C.4.viii. EIS des biopiles - bibliographie

L'analyse des données de mesure d'impédance est souvent très complexe, car elle relève de l'interprétation physique des phénomènes dans un environnement 3D en ayant finalement que peu d'informations. L'EIS sur les biopiles n'échappe pas à cette règle. On observe même un surplus de complexité, avec la présence d'éléments vivants, parfois même en compétition. La plupart des études utilisent le modèle de Randles comme base pour modéliser l'interface, en le complexifiant ou en le simplifiant selon le milieu [169]. Cependant, pour simuler au mieux les résultats obtenus, la capacité double couche est régulièrement remplacée par un élément à phase constant (CPE), plus proche du caractère capacitif imparfait de la double couche (voir section II.C.4.ii). Par ailleurs, en absence de limitations par le transfert de masse, Manohar *et al.* ont proposé un modèle simplifié, sans impédance de Warburg [170]. Jung *et al.* ont également proposé un modèle électrique séparant les transferts électroniques extracellulaires de ceux intra-cellulaires (voir Figure II-39) [171]. Plusieurs études ont également modélisé l'impédance d'une biopile dans son ensemble, en prenant en compte les deux interfaces, anodiques et cathodiques [172]–[174].

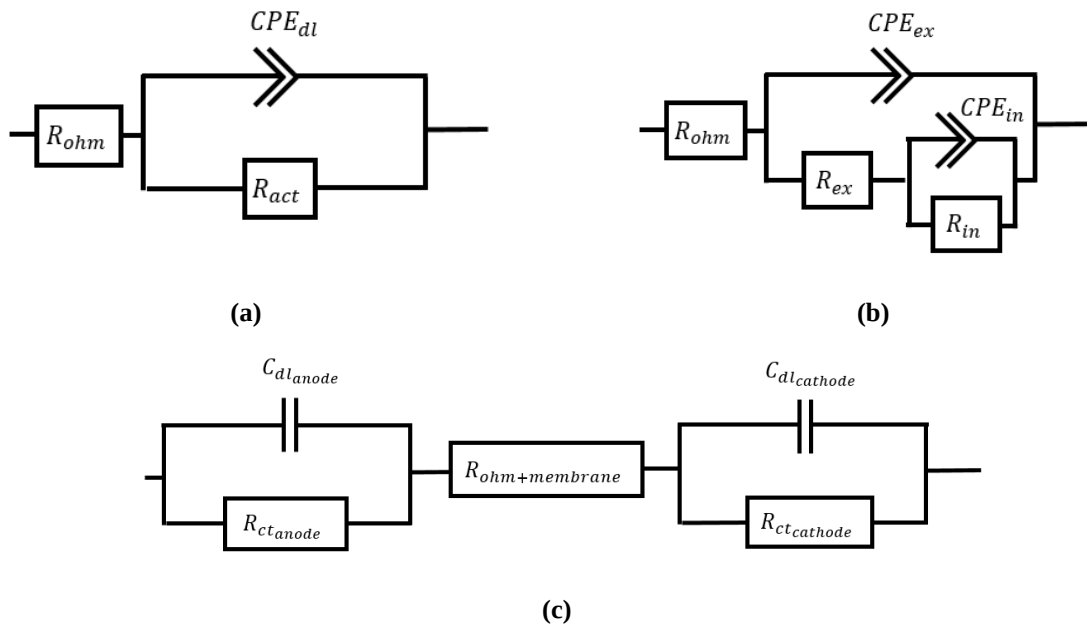


Figure II-39 : Différents circuits de modélisation : (a) circuit de Randles sans impédance de diffusion, avec un élément à phase constante pour modéliser la double couche (b) modèle électrique séparant la partie extracellulaire (« ex ») de la partie intracellulaire (« in ») (c) modèle de la biopile prenant en compte les interfaces de l'anode et de la cathode

Dans la bibliographie, les mesures d'EIS se configurent avec les trois paramètres suivants :

- **La plage de fréquence utilisée :** Selon les valeurs des composants du modèle électrique, ceux-ci deviennent prédominants autour d'une certaine fréquence. Par exemple, au-delà d'une certaine fréquence, l'impédance de la capacité de double couche sera négligeable, car elle évolue proportionnellement à l'inverse de la fréquence, et seule la résistance de l'électrolyte sera visible. Dans la littérature, la fréquence maximale utilisée peut varier de 10kHz à 100kHz [175]. A basse fréquence, les pertes en concentration deviennent majoritaires, et l'impédance de diffusion apparaît. Si l'étude ne s'intéresse pas à modéliser l'impédance de diffusion, la

fréquence minimale peut être de l'ordre du Hz. En dessous de cette fréquence, la diffusion apparaît. Les études ayant choisi de modéliser la diffusion peuvent descendre jusqu'à 10mHz [176]. Il est à noter que des mesures à ces fréquences prennent des temps considérablement plus longs.

- **La composante continue** : Le choix de la composante continue permet de déterminer l'impédance du circuit au point de fonctionnement de celui-ci. La composante continue est en général le potentiel libre, imposant un courant nul en moyenne. Cependant, certaines études choisissent d'imposer un autre potentiel, comme celui du point de puissance maximum. Borole *et al.* [177] ont par exemple étudié l'impédance du système entier (deux électrodes) en laissant connectée une résistance externe de 50Ω.
- **La valeur maximale (ou efficace) de la composante alternative** : Ce paramètre est relativement important, car il doit être assez grand pour ne pas avoir trop de bruit de mesure, mais assez petit pour rester dans le domaine linéaire autour de la composante continue. La valeur choisie dans la littérature est généralement de 1 à 10mV en valeur maximale ou en efficace[171].

Les études s'intéressent à l'effet des différents paramètres du système sur l'impédance :

- **La croissance du biofilm** : Il est montré par exemple que la croissance du biofilm réduit drastiquement la résistance de transfert de charge [178], [179].
- **La présence de médiateurs redox** : Ramaraja *et al.* [176] ont montré la grande sensibilité des mesures d'impédance à l'ajout de médiateurs redOx comme la riboflavine.
- **Le pH** : L'effet du pH sur l'activité microbiologique des espèces électro-actives a été étudié par la mesure de la résistance de transfert de charge au niveau de l'anode [180]. Celle-ci était minimale pour un pH neutre.
- **Les matériaux d'électrode** : L'effet du matériau d'électrode a été également étudié. Plusieurs cathodes (Carbone, MnO_2 , Fe_2O_3 et Platine) catalysant la réduction du dioxygène ont été étudiées par des mesures d'impédance [181].

II.D. Conclusion du chapitre et de la partie I

De nombreux modèles existent pour caractériser et/ou prédire les comportements et performances des biopiles à base de plantes. Ces modèles peuvent être classés en deux grandes catégories : les modèles basés sur les phénomènes physicochimiques et les modèles basés sur l'applicatif. Les premiers se déclinent selon le domaine physique qu'ils essaient de caractériser. Les modèles électrochimiques sont les plus présents, car les biopiles à base plantes font avant tout partie des systèmes de piles à combustible, elles-mêmes appartenant à la catégorie des piles. L'électrochimie est donc au cœur du sujet. Les équations des modèles électrochimiques sont alors améliorées pour prendre en compte les autres domaines physiques à l'œuvre : microbiologie, chimie du sol, biochimie des plantes, etc. Les modèles basés sur l'applicatif ne cherchent pas à déterminer des causes physiques, mais cherchent à optimiser le système électrique en vue d'obtenir les meilleures performances en terme de génération de puissance électrique. Ces modèles sont des modèles mathématiques, pour la plupart linéaires, et permettent d'orienter la complexité des équations vers

l'optimisation des performances électriques. Du modèle électrique, le plus simple mathématiquement, aux modèles mathématiques de l'intelligence artificielle, la bibliographie sur ce domaine est relativement récente mais foisonnante. Toutefois, la plupart des modèles, physiques ou mathématiques, caractérise les biopiles à base d'eaux usées et non de plantes. A notre connaissance, aucune étude n'a tenté d'intégrer l'impact de la plante sur les propriétés électrochimiques des biopiles à base de plantes.

La caractérisation des biopiles à base de plantes découle des modèles électrochimiques explicités précédemment. Les suivis de tensions et de potentiels d'électrodes sont les méthodes les plus simples et les plus rencontrées dans la littérature, car ils apportent déjà beaucoup d'informations. Les méthodes électrochimiques basées sur la mesure du courant en imposant un potentiel (à 2 ou 3 électrodes) apportent des indications plus détaillées. La voltammétrie linéaire permet, par exemple, de caractériser les performances des biopiles, mais également de déterminer les performances individuelles de chaque électrode. La voltammétrie cyclique apporte des informations sur la réversibilité du système, et sur les différents modes de transfert électroniques des biofilms. Enfin, la spectroscopie d'impédance permet de détailler le comportement statique et dynamique de l'interface électrode-électrolyte.

Ainsi se clôt cette première partie concernant la revue bibliographique des biopiles à base de plantes. Grâce aux outils théoriques et expérimentaux de la littérature, la deuxième partie de ce travail de thèse présente les différentes voies expérimentales testées, et les résultats obtenus de ces expériences, dans le même but d'optimiser les biopiles à base de plantes pour alimenter des capteurs autonomes. Plusieurs approches d'optimisation et de réalisation sont présentées dans ce travail.

Partie II
Travaux réalisés
Chapitres 3 à 5

Chapitre III Récupération d'énergie pour les biopiles à base de plantes

Questions :

- Combien peut-on récupérer de l'énergie avec les biopiles à base de plantes ?
 - Comment mettre à l'échelle la technologie sans perte de puissance importante ?
 - Comment utiliser les biopiles pour alimenter des circuits électroniques ?
 - Quels sont les futurs enjeux dans le système de récupération d'énergie des biopiles à base de plantes ?
-

III.A. Introduction

Dans la littérature, il est décrit que les biopiles à base de plantes les plus performantes ont pu atteindre des puissances maximales de $222mW.m^{-2}$ de surface géométrique plantée [51]. En se basant sur cette densité de puissance, il faudrait une surface de $1233m^2$ pour produire l'énergie électrique nécessaire à un habitant français moyen ($2400kWh$ en 2020[182]) sans prendre en compte ses fluctuations de consommations. Pour produire l'énergie électrique de l'ensemble de la France métropolitaine, les biopiles à base de plantes auraient besoin d'une surface plantée de $80\,000\,km^2$, ce qui est considérable (La France a une superficie de $543\,940\,km^2$). Cette allocation de surface étant difficilement envisageable, des applications d'apport d'énergie d'appoint ou de grappillage peuvent être plus adaptées. Seulement, le principal enjeu reste la mise à l'échelle. En effet, une densité de puissance de $222mW.m^{-2}$ ne signifie pas qu'il est possible de récupérer $222mW$ avec des électrodes de $1m^2$ de surface. Ainsi, selon Dewan *et al.* [183], il ne suffit pas d'augmenter les surfaces des électrodes et avoir des grandes biopiles pour pouvoir produire autant qu'à l'échelle du laboratoire. La densité de puissance maximale devient rapidement très faible voire négligeable relativement aux densités de puissance étudiées à l'échelle du laboratoire (voir Figure III-1). La solution proposée par Ieropoulos *et al.* [184] consiste à développer des biopiles en petites unités, pour lesquelles la densité de puissance est la plus importante, et de les connecter entre elles afin de démultiplier la puissance produite. Greenman et Ieropoulos [185] ont ainsi montré que la puissance produite pouvait se rapporter à une loi allométrique, en référence au taux de croissance des êtres vivants. A surface totale équivalente, une biopile avec des électrodes de grande surface produisait beaucoup moins (sous-linéaire) que plusieurs biopiles connectées entre elles avec des électrodes de petite surface (relation sur-linéaire). C'est pourquoi les études installant des biopiles pilotes construisent généralement des successions de modules. Par exemple, dans les biopiles de traitement d'eaux usées, Hiegemann *et al.* [186] ont développé un système de 8 biopiles (4x 2paires d'électrodes) pour traiter un volume total de 45L. La même année, Ge *et al.* [187] ont présenté un système de 96 biopiles dans un volume de 200 litres. Malgré l'apparition de nouvelles

études pilotes, très peu d'études sont menées pour l'installation de pilotes de biopiles à grande échelle, relativement aux études à l'échelle du laboratoire [188]. Il existe encore moins d'études sur des pilotes de biopiles à base de plantes spécifiquement. Les études existantes de mise à l'échelle pour ces technologies sont liées au traitement de l'eau dans des zones de marais artificielles (« Constructed Wetland »). Ainsi, Corbella *et al.* [189] ont ajouté des biopiles cylindrique (hauteur de 40cm x diamètre de 5cm) dans un système de traitement d'eaux usées domestiques. Bhagat *et al.* [190] ont développé un pilote de 4 biopiles à base de plantes capable de traiter jusqu'à 25L d'eaux usées.

Certaines études préliminaires s'attachent à étudier l'impact de la mise en connexion de biopiles à base de plantes. En 2020, Pamintuan *et al.* [191] ont proposé l'empilement de 9 biopiles à base de *Vigna unguiculata*. Leur étude montre qu'un empilement en série uniquement n'est pas souhaitable à cause d'un phénomène appelé polarisation inverse (explication plus loin dans le chapitre), et qu'une combinaison de série-parallèle semble être la combinaison apportant le plus de résultats. Par ailleurs, le même auteur [192] écrit dans une autre étude que les biopiles à base de plantes (ici, basilic et origan) suivent le même comportement que les batteries lorsqu'elles sont connectées, à savoir que les tensions se somment en série, et que les courants se somment en parallèle.

Cependant, l'impact de la connexion ionique (ou hydraulique) n'a pas été étudiée pour les biopiles à base de plantes. L'étude présentée ci-dessous a pour but de clarifier ce paramètre. Elle se divise en deux séries d'expériences. La première étudie l'empilement de biopiles à base de *Lobelia queen Cardinalis* (une plante capable de vivre dans des sols humides) dans des sols séparés ou partagés. La deuxième série d'expérience se concentre sur le changement de l'impédance et des performances lors de la mise en série /parallèle de biopiles à base de *Cyperus papyrus*.

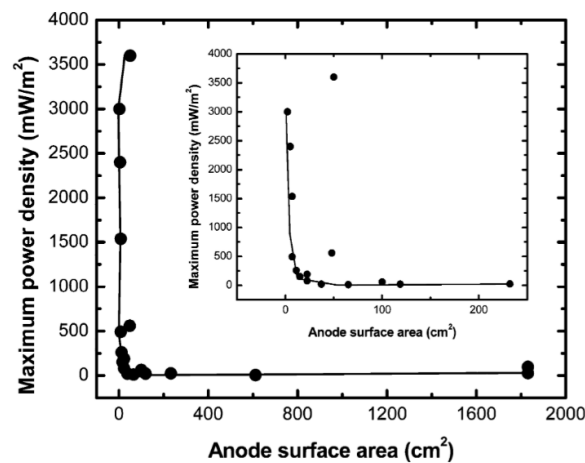


Figure III-1 : Limitation de la mise à l'échelle avec les surfaces d'anode (issu de Dewan *et al.*[183])

III.B. Impact de la connexion ionique

III.B.1. Première expérience : biopiles à base de Lobelias

III.B.1.i. Matériel et méthodes

III.B.1.i.a. Mise en place des biopiles à base de Lobélies

Dix biopiles à base de plantes (chambre unique) ont été construites dans des pots coniques en plastique de 3.5L (profondeur 17.5cm). Pour six d'entre eux, les pots étaient connectés ensemble par trois, tandis que les quatre autres restaient indépendants voir Figure III-2. Aucun trou n'était fait au fond des pots, pour garder le sol en immersion. Cela empêchait également le dioxygène de diffuser jusqu'à l'anode et préservait la conductivité ionique entre les électrodes. Les électrodes étaient fabriquées en disques de feutre de carbone, d'épaisseur 10mm. Les anodes avaient un diamètre de $13.2 \pm 0.2\text{cm}$ (aire géométrique 0.014m^2), et les cathodes $17.5\text{cm} \pm 0.5\text{cm}$, avec un trou de 5cm au milieu pour laisser la plante pousser (aire géométrique 0.021m^2). La distance entre anode et la cathode était fixée à $7.5 \pm 0.5\text{cm}$, compromis entre une minimisation de la résistance interne, et une limitation de la diffusion de dioxygène (voir Chapitre III). Les collecteurs étaient des fils d'acier inoxydable AISI316, d'épaisseur 0.25mm (GoodFellow), tissés dans les électrodes, et fixés à un câble en cuivre avec des dominos. Le pH n'était pas tamponné, car l'utilisation d'une solution de tampon phosphate PBS ne semble pas avoir un impact clair sur les biopiles à base de plantes [92]. Le pH était mesuré à la fin de l'expérience. Les plantes utilisées étaient des *Lobelia Queen Cardinalis*, et étaient achetées dans une jardinerie, sous forme de plants de 5cm avec 5 à 10 feuilles. Les pots étaient installés dans une armoire fermée avec des tubes leds de 43W attachés un mètre au-dessus, allumés 12h.jour^{-1} . La température était non contrôlée, entre 15 et 25°C. Les biopiles étaient connectées en permanence à une résistance externe de 680Ω

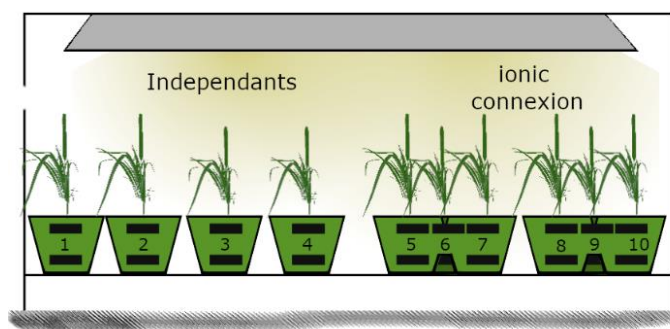


Figure III-2 : Plan d'expériences

III.B.1.i.b. Méthodes de caractérisation

Plusieurs méthodes de caractérisation électrochimiques ont été utilisées : le courant circulant dans la résistance externe a été mesuré et enregistré tous les deux jours, ainsi que les potentiels de chaque électrode par rapport à une électrode de référence Ag/AgCl. Une fois ces mesures réalisées, les résistances externes étaient déconnectées, et les potentiels d'électrode et tensions entre électrodes étaient remesurées après un temps d'attente de 15 minutes minimum.

Pour cette étude, la résistance interne de chaque biopile était estimée linéairement à partir des mesures de tension en circuit ouvert et de courant dans la charge externe :

$$R_{interne} = \frac{V_{interne}}{i} = R_{ext} \frac{V_{OCP} - V_{680}}{V_{680}} \quad (III-1)$$

Où V_{OCP} est la tension en circuit ouvert et V_{680} est la tension aux bornes de la résistance externe $R_{ext} = 680\Omega$. La résistance interne est la responsable des chutes de tension, et se décline en plusieurs pertes (voir Chapitre II - Modèles électrochimiques). Elle limite par conséquent la puissance maximum que la biopile est capable de fournir en régime permanent. Cette résistance interne peut être séparée en trois contributions se superposant : la résistance liée à la cathode, celle à l'anode, et celle à l'électrolyte. Pour simplifier le modèle, cette dernière peut être intégrée dans les deux électrodes (voir Figure III-3). Il est ainsi possible de définir les résistances internes de chaque électrode comme suit :

$$R_{int_{electrode}} = \frac{V_{electrode}}{i} = R_{ext} \frac{E_{OCP_{electrode}} - E_{680_{electrode}}}{V_{680}} \quad (III-2)$$

Où $R_{int_{electrode}}$ est la contribution à la résistance interne de l'électrode en question (anode ou cathode), i est le courant circulant dans le circuit fermé par R_{ext} , et $V_{electrode} = E_{OCP_{electrode}} - E_{680_{electrode}}$ est la chute de tension au niveau de l'électrode relativement à son potentiel en circuit ouvert. Il vient alors :

$$R_{int} = R_{int_{cathode}} + R_{int_{anode}} \quad (III-3)$$

Bien entendu, ces définitions ne sont valables uniquement en régime permanent, et l'étude ne prend en compte ni le régime transitoire, ni le caractère non-linéaire des courbes I-V. Pour cette dernière, des courbes de charge avec plusieurs autres points de fonctionnement ont permis de vérifier que le domaine entre les deux points d'étude était bel et bien linéaire. En outre, il existe un biais de placement de l'électrode de référence, favorisant la cathode. Malgré cela, une différence entre ces différentes contributions pourra être interprétée comme un écart de performance entre les deux électrodes, et permet de définir quelle électrode limite le plus la production d'énergie

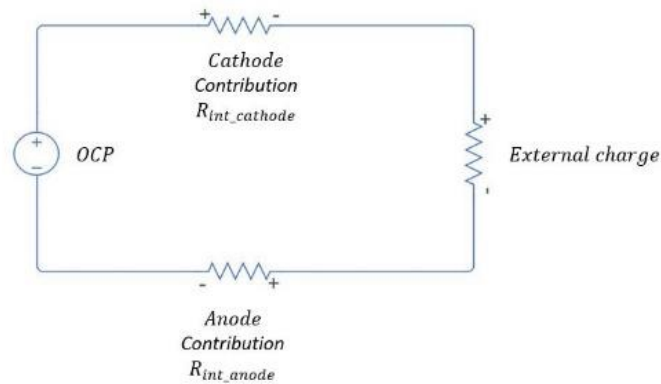


Figure III-3 : Modèle électrique avec modélisation des pertes séparées entre cathode et anode

III.B.1.ii. Résultats et discussions

La totalité des biopiles à base de plantes produisait de l'électricité au septième jour de l'expérience. Cela montre que le sol contenait déjà les micro-organismes exo-électrogènes nécessaires au démarrage d'un biofilm, et que l'ajout d'acétate de sodium les a rendus compétitifs à la surface de l'électrode. Il n'y avait aucune différence entre les pots connectés de manière ionique et les pots simples en terme de durée de croissance, ce qui semble cohérent. Le suivi de

potentiel de l'anode permet de comprendre que le biofilm était en réalité stable quand le potentiel anodique à circuit ouvert atteignait -400mV vs Ag/AgCl . Curieusement, la tension en circuit ouvert n'était pas encore stable à cette période-là, et une seconde phase de croissance était observée (voir Figure III-4). Cette phase était liée à une diminution de la résistance interne liée à la cathode, ce qui suggère l'apparition d'un biofilm cathodique favorisant la réaction de réduction du dioxygène [73]. Cependant, aucune caractérisation microbiologique des biofilms n'a été réalisée et des études supplémentaires sont nécessaires pour déterminer la structure et la composition de ce biofilm cathodique, et ses propriétés électro-catalytiques. Les biopiles ont pu produire de l'électricité pendant plus de 90 jours, la tension en circuit restant très stable une fois le régime permanent atteint (voir Figure III-5).

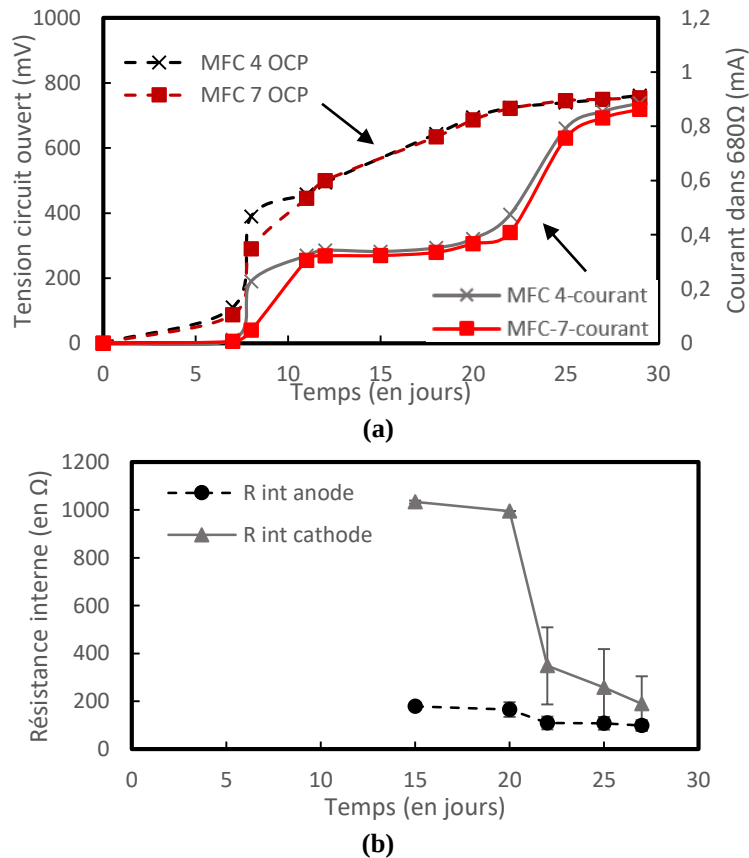
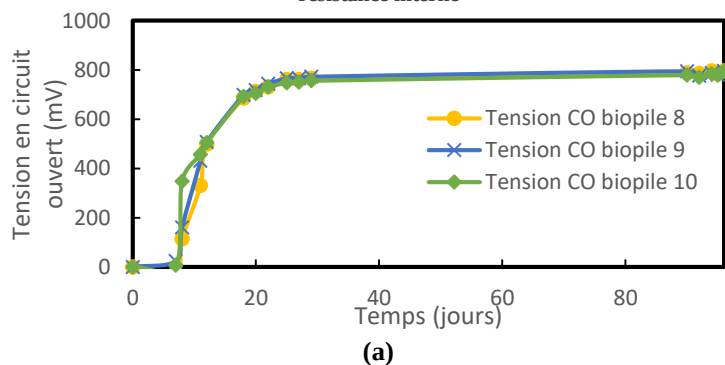


Figure III-4 : (a) Evolution de la tension en circuit ouvert et du courant (b) Suivi de la contribution des différentes électrodes à la résistance interne



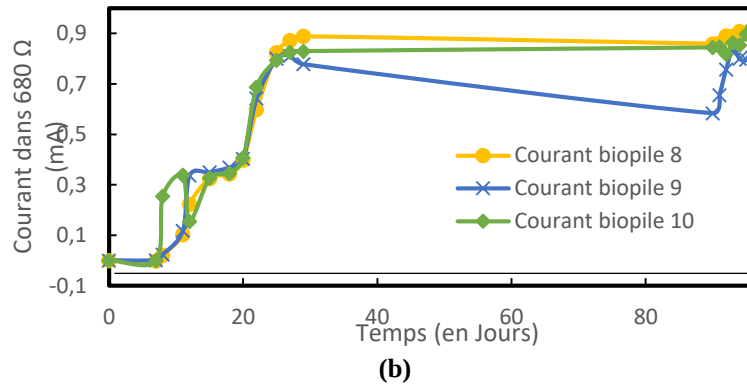


Figure III-5 : Suivi sur le long terme : (a) tension en circuit ouvert, (b) courant dans 680Ω

III.B.1.iii. *Mise en connexion des biopiles à base de Lobelia*

A un moment de l'étude, trois pots individuels ont été connectés ensemble et trois pots au sol partagés également. La connexion était soit en série soit en parallèle (Figure III-6). La résistance interne était également calculée pour les comparer à la moyenne des résistances internes des pots simples.

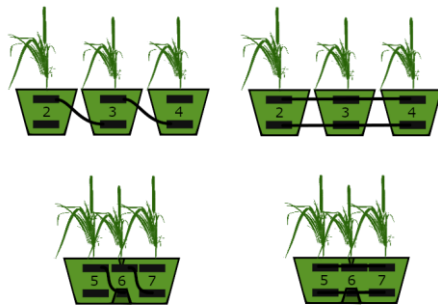


Figure III-6 : différentes configurations de connexion

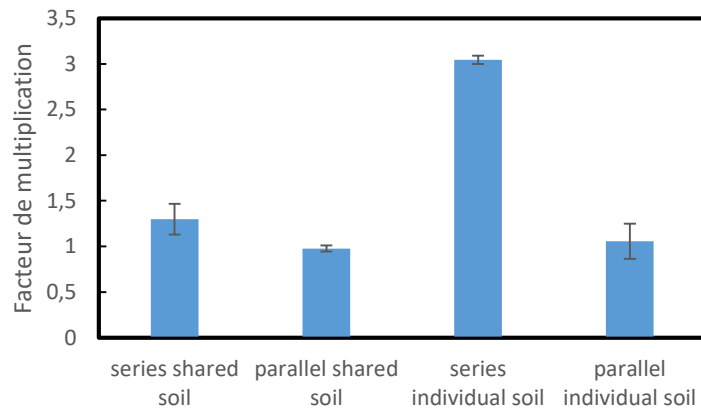
La connexion en série avec des pots ioniquement connectés est sans aucun doute la pire des configurations. En effet, la tension en circuit ouvert du système n'augmente pas beaucoup, à cause de phénomènes de transferts de charge. En outre, la résistance interne augmente nettement, ce qui rend les performances du système encore pire qu'avec une seule biopile.

Lorsque les biopiles individuelles sont connectées en série, la tension en circuit ouvert est la somme des tensions individuelles, ce qui semble intéressant pour les performances, ainsi que pour l'alimentation de systèmes réels, qui ont besoin de tension cinq à dix fois plus importantes que les niveaux obtenus avec une plante simple. En revanche, la résistance interne est également sommée, ce qui limite considérablement la puissance de sortie. Par ailleurs, une des biopiles subissait une polarisation inverse, dès que le courant circulant dans la biopile devenait trop important ; cette polarisation peut induire des dommages irréversibles sur le biofilm. La biopile polarisée en inverse était la plus faible en termes de performances individuelles, et le phénomène apparaissait lorsqu'une charge externe inférieure ou égale à 50Ω était utilisée.

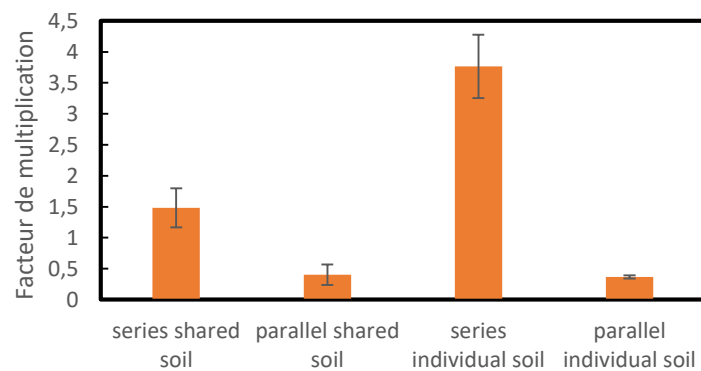
La connexion des biopiles en parallèle semble être le choix le plus raisonnable. La tension en circuit ouvert était la

moyenne des trois tensions simples, ce qui la rend toujours inutilisable pour alimenter un circuit électronique tel quel, mais la résistance interne était fortement réduite, ce qui démultiplie la puissance produite.

A partir du jour 87, la tension d'une biopile à base de plante chuta jusqu'à être nulle. Plusieurs raisons peuvent expliquer cette chute : compétition du biofilm avec une autre bactérie, affaiblissement de la rhizodéposition avec la croissance de la plante... Quoiqu'il en soit, cette situation a permis de vérifier que les modèles de mise en connexion des biopiles étaient également valables dans le cas où une biopile serait défectueuse. Les facteurs de multiplication décrits précédemment n'étaient pas changés : la tension en circuit ouvert était la somme des trois tensions individuelles en série-indépendants, et la moyenne des tensions individuelles en parallèle, tandis que la résistance interne était divisée en parallèle et se sommait en série. Ce dernier cas rend la mise en série très peu robuste face à la panne d'un des éléments, ayant souvent pour conséquence une résistance interne exacerbée.



(a) Tension en circuit ouvert



(b) Résistance interne



Figure III-7 : Facteurs de multiplications dans plusieurs mises en connexion : (a) Tension en circuit ouvert et (b) résistance interne

III.B.1.iv. *Conclusion et perspectives de la première expérience*

En conclusion, tout d'abord, la Lobelia semble prometteuse pour une utilisation dans les biopiles à base de plantes. La méthode de suivi des potentiels a permis de montrer que la cathode était très limitante au début, mais la croissance d'un biofilm biocatalytique a augmenté ses performances, jusqu'à être relativement performante. Enfin, la mise en connexion des biopiles indépendantes en séries somme les résistances internes et la tension en circuit ouvert. Le système des biopiles en parallèle semble être plus intéressant en termes de performance et de robustesse, surtout en cas de connexion ionique. Dans tous les cas, la mise en série provoque des polarisations inverses lorsqu'un courant fort est débité par le système.

Pour confirmer ces dernières hypothèses, il est nécessaire de s'intéresser aux suivis de chaque biopile à divers points de fonctionnement du système. Par ailleurs, au vu des possibles biais de l'étude (qualité des contacts) et du manque de données dû à une période de confinement au milieu de l'étude, une nouvelle étude a été mise en place, en utilisant des papyrus cette fois-ci.

III.B.2. *Deuxième étude : biopiles à base de papyrus*

Pour vérifier les hypothèses émises lors de la précédente étude, une nouvelle étude a été lancée avec des *Cyperus papyrus*. Le choix de changement était justifié par le fait que les Lobélies n'ont pas supporté d'être autant immergés, et ont fini par mourir à cause d'une moisissure. Il fallait donc trouver une autre plante capable de résister aux milieux très immergés (1cm d'eau surnageant en permanence).

III.B.2.i. *Matériel et méthodes*

Les papyrus étaient achetés en plants, séparées à la main puis plantées dans des pots coniques de 3.5L. Pour assurer un bon contact, les fils d'acier inoxydable servant de collecteurs étaient pressés contre les électrodes grâce à un système de maintien de contact développé au Chapitre 3. Les électrodes étaient plus fines (épaisseur 5mm). Le sol était un mélange de terre argileuse récupérée des berges d'un étang et de compost (2/3 :1/3 v/v).

Les biopiles étaient lancées de façon indépendante. La tension aux bornes de la résistance externe était suivie jusqu'à maturation. Lorsqu'elles étaient arrivées au régime permanent, trois des biopiles étaient rempotées ensemble dans un bac plus grand en bois recouvert d'une bâche, de manière à maintenir la connexion ionique (voir Figure III-8).

Les biopiles étaient caractérisées de manière électrochimique par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) et voltammétrie linéaire (LSV) grâce à un potentiostat (Origalys, France) sur un système à 2 électrodes (le câble de connexion de l'électrode de référence était connecté avec celui de la contre-électrode à la cathode). Pour l'EIS, le potentiel en circuit ouvert était imposé comme composante continue, avec une phase de stabilisation de 180 secondes avant le début de la mesure. Les fréquences allaient de 10kHz à 10mHz, avec 10 fréquences par décade, 10mV d'amplitude d'oscillation (0 à pic). Pour les mesures de voltammétrie linéaire, le potentiel de l'électrode de travail allait du potentiel d'équilibre jusqu'à zéro. La vitesse de balayage était extrêmement faible (0,1mV/s) pour limiter au maximum l'effet capacitif et avoir ainsi une meilleure quantification de la résistance interne, ou encore de la puissance générée en régime permanent. Les deux méthodes d'analyse étaient également réalisées lors de mise en connexion des

biopiles. Pour suivre l'évolution de la tension d'une biopile spécifique en même temps qu'une mesure de voltammétrie linéaire sur un système à plusieurs biopiles connectées ensemble, un datalogger (Easylog, Lascar Electronics) était branché aux bornes de la biopile, et enregistrait la tension chaque seconde tout au long de la mesure de LSV.

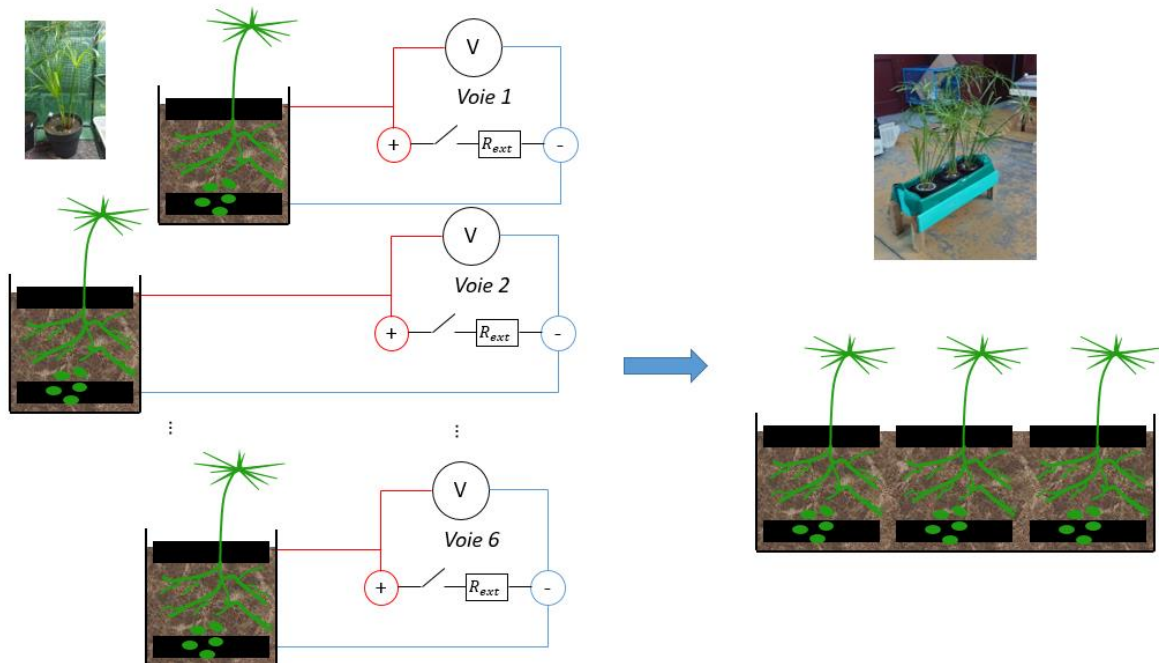


Figure III-8 : schéma expérimental des biopiles à base de papyrus

III.B.2.ii. *Résultats et discussions*

III.B.2.ii.a. Performances individuelles des biopiles à base de papyrus

Les biopiles à base de Papyrus ont toutes bien démarré. Cependant, il semble que l'ajout initial d'acétate soit le principal carburant de ces biopiles, l'impact de la plante étant mitigé. Il est possible que le papyrus diffuse beaucoup de dioxygène au travers de ces racines, mitigant son impact sur la production d'énergie électrique. En effet, cette plante, comme la plupart des plantes capables de pousser dans des milieux pauvres en dioxygène, possède des cavités importantes dans sa tige, des aérénchymes lui permettant de favoriser les échanges gazeux entre l'air et le sol [152]. La principale hypothèse du faible impact de la plante sur la production d'énergie semble donc être liée à cette capacité d'amener le dioxygène à l'anode, et donc de réduire l'efficacité Coulombique de la biopile.

Les mesures d'impédance du système autour du potentiel d'équilibre sont présentées Figure III-9 : la résistance de l'électrolyte, identifiée comme la composante sur l'axe des abscisses de l'impédance en haute fréquence, est en série avec le modèle de la double couche électrochimique, soit une capacité d'interface modélisée par un élément à phase constant en parallèle avec la résistance de transfert de charge. La valeur de la capacité réelle est récupérée à partir des paramètres de l'élément à phase constant et de la résistance en parallèle, en se basant sur l'expression donnée en (IV-2). Une autre interface capacitive semble jouer un rôle pour deux des biopiles, qu'il conviendra d'assimiler à l'interface d'un biofilm. Enfin, dans les basses fréquences, un phénomène diffusif apparaît. Malheureusement, l'impédance de Warburg ne convient pas pour ce système, qui semble prononcer une dépendance en $(j\omega)^{3/4}$ plutôt qu'en $\sqrt{j\omega}$.

L'impédance de diffusion est donc modélisée par un élément à phase constant CPE_{diff} .

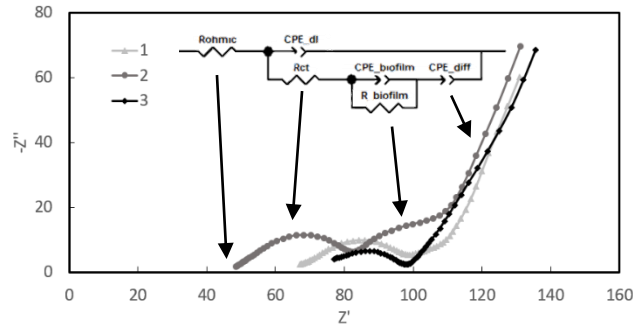


Figure III-9 : Diagramme de Nyquist du système cathode-anode des trois biopiles à base de papyrus

La Table III-1 recense les paramètres extraits à partir des fits de Zview. La résistance ohmique R_{ohmic} varie entre 48 et 72Ω . Cette variation est certainement due à la variabilité de plusieurs facteurs, comme la conductivité ionique entre les pots, la distance inter-électrode, la conductivité du feutre de carbone, du biofilm, et la résistance de contact. La résistance de transfert de charge, correspondant au diamètre du premier demi-cercle sur les diagrammes de Nyquist, est moins variable ($33.6 \pm 7.3\Omega$). La capacité de double couche est relativement proche pour les deux premières biopiles, mais diminue d'un ordre de grandeur pour la biopile numéro 3, illustrant certainement un problème d'adaptation de Zview. Cette difficulté du logiciel provient essentiellement de la quasi-absence de l'interface du biofilm pour la biopile 3, qui est assez difficile à expliquer. Pour cette interface, les capacités des biofilms sont très fortes. Enfin, la diffusion est sensiblement identique, la pente en $1/\alpha$ sur le graphe de Nyquist montre un comportement plus capacitif qu'une impédance de Warburg, provenant certainement d'une diffusion plus complexe liée à la tortuosité et porosité de l'électrode.

Table III-1 : Extraction des paramètres de l'impédance des simples biopiles

Biopile	$R_{ohmic} (\Omega)$	$R_{ct} (\Omega)$	$C_{dl,eq} (F)$	$R_{biofilm} (\Omega)$	$C_{biofilm} (F)$	Q_{diff}	P_{diff}
1	66.4	36.3	$7.2e^{-5}$	6.7	0.05	0.13	0.77
2	48.0	39.1	$6.0e^{-5}$	19.3	0.02	0.11	0.77
3	72.2	25.3	$8.6e^{-6}$	_a	_a	_a	_a
Moyenne	62.5 ± 12.7	33.6 ± 7.3	$(4.6 \pm 3.3)e^{-5}$	13.0 ± 8.9	$(3.7 \pm 2.2)e^{-2}$	0.12 ± 0.06	0.77

^aValeurs non retenues car erreur de fit trop importante

Les performances des trois premières biopiles caractérisées par voltammétrie linéaire sont présentées Figure III-10. Les tensions en circuit ouvert des trois biopiles sont toutes proches de 430mV, indiquant que les biopiles sont dans le même état thermodynamique. La faible valeur de tension en circuit ouvert provient de la faible réaction de réduction du dioxygène sur la cathode, celle-ci n'étant pas catalysée par un agent chimique ou biologique. La forme des courbes V(I) est également très semblable : à mesure que la tension entre l'anode et la cathode diminue, le courant augmente jusqu'à atteindre un pic maximum, et chute au-delà, correspondant à des pertes en concentration. Le pic de courant était plus ou moins important selon les biopiles, mais était inversement lié à la résistance ohmique. Pour la biopile

numéro 2, qui avait une plus faible résistance ohmique, le pic de courant a atteint 62 mA/m^2 . Cette biopile a produit une puissance maximum de 11.4 mW/m^2 d'anode, soit 27% plus que les deux autres biopiles qui ont atteint un maximum de 9 mW/m^2 .

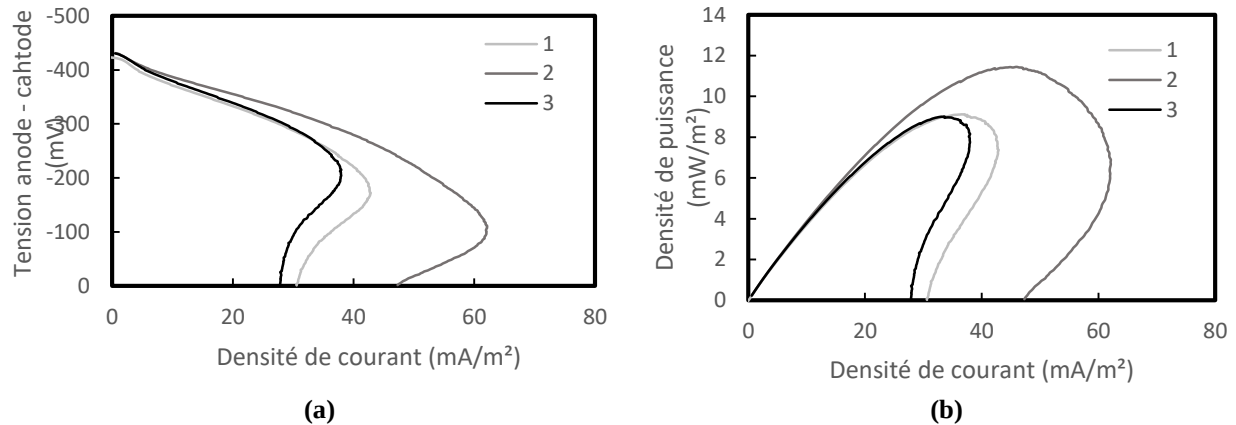


Figure III-10 : (a) graphes $V(I)$ pour les biopiles à base de plantes uniques (b) courbes de puissance pour les biopiles à base de plantes uniques

III.B.2.ii.b. Empilement des biopiles à base de papyrus

La deuxième partie de l'étude s'intéresse aux variations de performances par empilement des biopiles à base de papyrus. Les biopiles sont connectées en série ou en parallèle, et les mêmes méthodes de caractérisation sont réalisées avec le système de biopiles connectées. Les graphiques de Nyquist sont représentés sur la Figure III-11. Pour quantifier les variations existantes, la Table III-2 liste les paramètres des impédances des différents empilement, extraits avec Zview et les compare avec des multiples de la moyenne. Malgré la variabilité plutôt forte des impédances des biopiles uniques, les impédances des empilements semblent être très bien prédictibles avec la moyenne des échantillons : chacune des différentes résistances (ohmique, transfert de charge et biofilm) et capacités (double couche et biofilm) peut être calculée à partir de la résistance/capacité équivalente respective. Par exemple, la résistance de transfert de charge du système à trois biopiles empilées en série est égale à la résistance équivalente des résistances de transfert de charge en série, soit la somme de ces dernières. Il est possible de retrouver facilement les paramètres du système à partir de la moyenne des biopiles : en parallèle/en série, la résistance ohmique équivalente est égale à la moyenne des résistances ohmiques divisée/multipliée par le nombre de biopiles empilées, respectivement.

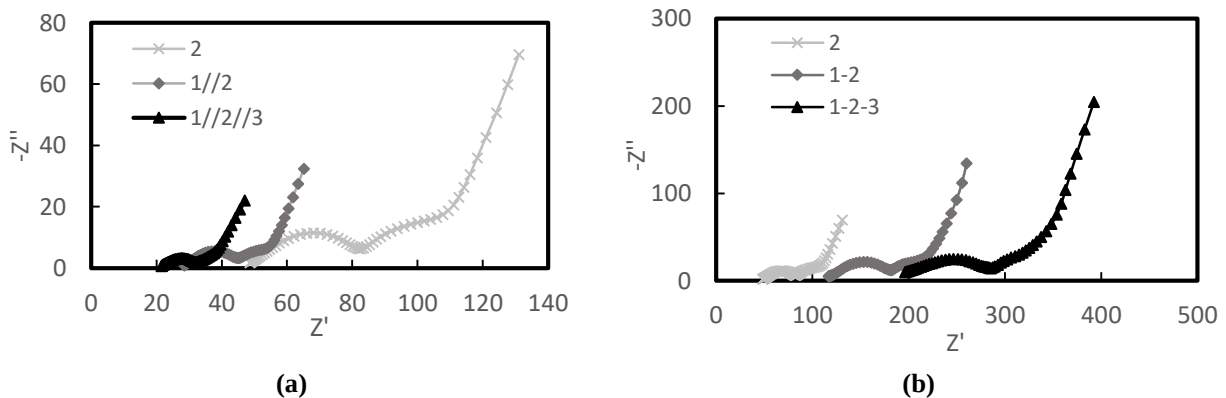


Figure III-11 : Spectres d'impédances autour de la tension d'équilibre par empilement (a) en parallèle (b) en série. La biopile numéro 2 est choisie comme modèle

Table III-2 : Comparaison des paramètres d'impédance des empilements avec les multiples des paramètres moyennés (les couleurs montrent les associations entre les multiples des moyennes et les paramètres d'impédance trouvés)

Biopile	$R_{ohmic} (\Omega)$	$R_{ct} (\Omega)$	$C_{dl} (F)$	$R_{biofilm} (\Omega)$	$C_{biofilm} (F)$	Q_{diff}	P_{diff}
2 biopiles							
Moy₂^a	57.2 ± 13.0	37.7 ± 2.0	$(6.6 \pm 0.9)e^{-5}$	13.0 ± 8.9	$(3.7 \pm 2.2)e^{-2}$	0.12 ± 0.01	0.77
2*Moy ₂	114.3	75.4	$1.3e^{-4}$	26.1	$7.5e^{-2}$	1.5	-
Moy ₂ /2	28.6	18.8	$3.3e^{-5}$	6.5	$1.9e^{-2}$	0.38	-
2 en parallèle	28.3	18.8	$1.3e^{-4}$	7.1	$5.1e^{-2}$	0.25	0.78
2 en série	116.9	71.5	$3.3e^{-5}$	29.8	$1.3e^{-2}$	0.06	0.78
3 biopiles							
Moy₃^b	62.5 ± 12.7	33.6 ± 7.3	$(4.6 \pm 3.3)e^{-5}$	13.0 ± 8.9	$(3.7 \pm 2.2)e^{-2}$	0.12 ± 0.06	0.77
3*Moy ₃	187.6	100.7	$1.4e^{-4}$	26.1	0.11	2.9	-
Moy ₃ /3	20.8	11.2	$1.6e^{-5}$	2.9	$1.2e^{-2}$	0.3	-
3 en parallèle	21.3	12.1	$1.5e^{-4}$	3.3	0.11	0.29	0.71
3 en série	191.1	105.2	$1.5e^{-5}$	41.7	$1.3e^{-2}$	$4.4e^{-2}$	0.82

^aMoyenne sur deux biopiles, ^bMoyenne sur trois biopiles

L'étude des performances est illustrée par les courbes de voltammétrie linéaire Figure III-12. De manière qualitative, les courbes de voltammétrie linéaires des biopiles en parallèle ont une allure similaire aux pots individuels. La première hypothèse de l'étude avec les Lobelias était que les tensions en circuit ouvert se sommaient en série et se moyennaient en parallèle. Cette tendance se retrouve bien sur les courbes de LSV en série (a) et en parallèle (b), même si pour les trois biopiles en parallèle, la tension en circuit ouvert est légèrement plus faible que la moyenne. Cette différence pourrait s'expliquer par un affaiblissement du biofilm au moment de la mesure, ou un changement des conditions environnementales (humidité du sol, composition chimique, apport important d'oxygène par la plante, variation de la température...).

La mesure de résistance interne a été réalisée sur la partie linéaire de la courbe, avant le pic de courant. A cause de l'allure des courbes de voltammétrie linéaire, cette mesure n'est pas représentative seule, et doit être couplée aux densités de courant et puissance maximum atteignable par la biopile. La Table III-3 liste ces trois paramètres en fonction de la configuration d'empilements. Il est intéressant de noter que la résistance interne augmente en série et diminue en parallèle, sauf pour la configuration « trois en parallèle », configuration dont les problèmes ont déjà été évoqués. L'hypothèse de linéarité reste à discuter, car seuls certains résultats vont dans ce sens seulement. La densité de courant maximale atteignable par les biopiles individuelles est de $47.7 \pm 12.8 \text{ mA/m}^2$. Cette densité de courant reste atteignable avec les deux biopiles en parallèle, mais diminue légèrement pour la configuration « 3 biopiles en parallèle ». Lorsqu'elles sont empilées en série, à cause de la forte résistance interne, la densité de courant chute, et vaut la moyenne des densités de courant maximum divisée par le nombre de biopiles ajoutée en série. Cela est cohérent avec l'étude des Lobelias et des résistances internes. Enfin, la densité de puissance atteignable par les différents empilements reste semblable aux deux dans le cas des empilements avec deux biopiles, mais chutent lors du passage à trois biopiles. Il est possible que, comme la troisième biopile n'est pas aussi performante que les deux autres, la mise

en connexion de celle-ci fasse chuter les performantes du système. Dans tous les cas, il semble intéressant de noter que la mise en série fournit légèrement plus de puissance que la mise en parallèle du système.

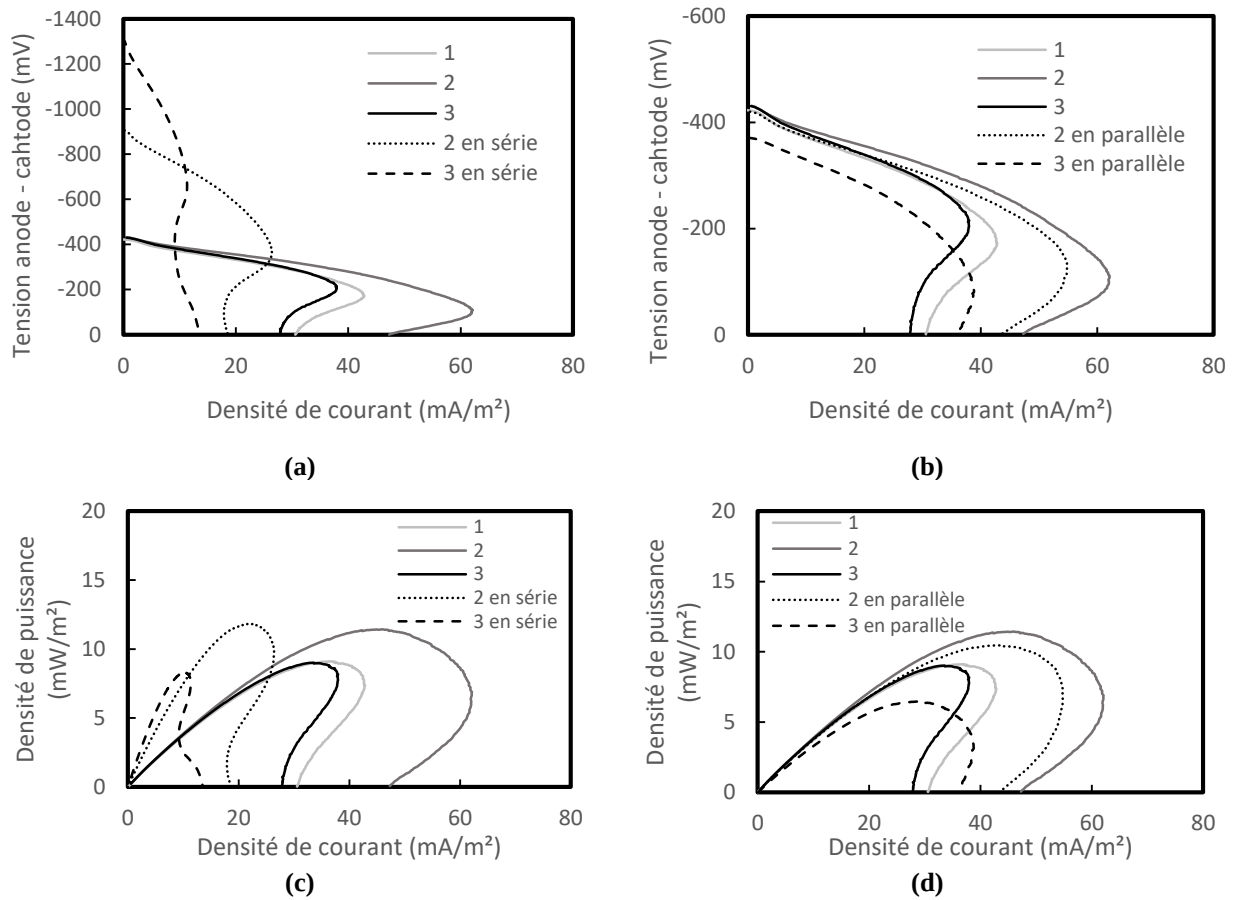


Figure III-12 : Courbes de voltammétrie linéaire (a et b) et courbes de polarisation (c et d) selon la mise en connexion (a) en série, (b) en parallèle

Table III-3 : Résistance interne, densité de courant max et densité de puissance max selon l'empilement

Paramètre	Individuel (moy. sur 2)	2 en série	2 en parallèle	Individuel (moy. sur 3)	3 en série	3 en parallèle
R_{int} (Ω)	376 ± 53	515.0	169.2	403 ± 61	996.5	197.1
j_{max} (mA/m^2)	52.5 ± 13.6	26.4	54.8	47.7 ± 12.8	13.5	38.8
P_{max} (mW/m^2)	10.3 ± 1.6	11.8	10.5	9.9 ± 1.4	8.3	6.5

III.B.2.ii.c. Polarisation inverse

Selon les résultats de la précédente étude, la mise en série semble donc plus intéressante pour la production d'énergie, même si la densité de courant est limitée. Cependant, un phénomène préoccupant apparaît lorsque la demande en courant est importante : la polarisation inverse. Pour illustrer ce problème, la Figure III-13 représente la voltammétrie linéaire de l'empilement des biopiles 1 et 2 en série, en superposant la tension de chacune des deux biopile au moment de la voltammétrie, mesurée à l'aide d'un Datalogueur toutes les secondes. Jusqu'au pic de courant, les deux biopiles

semblent avoir un comportement similaire, même si la biopile numéro 1 présente une pente de décroissance de la tension légèrement plus forte, illustration d'une résistance interne plus importante. Le pic de courant correspond à la moyenne entre les deux pics de courants des LSV des biopiles individuelles (non représentées ici), ce qui signifie que la biopile délivrant moins de courant (biopile 1) est en dehors de ses capacités nominales. Cela a pour effet l'observation d'un phénomène de « décrochage » de cette biopile : après dépassement du pic de courant, la tension aux bornes de la biopile chute brutalement. Pour une biopile simple, cela se traduit par une chute de courant jusqu'à atteindre la tension nulle. Lors d'une mise en série, même à tension individuelle nulle, la biopile ayant de meilleures performances débite encore du courant. Or, la concentration en espèce redox dans la biopile la plus faible est nulle à cause de trop fort courant et changement de métabolisme des bactéries. La biopile la plus faible n'a pas d'autre choix que de se polariser en inverse, et se transforme en électrolyseur. Les tensions deviennent négatives (jusqu'à -200mV dans notre situation). Bien qu'une partie de l'énergie est absorbée par une pile, cette situation n'est pas préoccupante à court-terme, mais un fonctionnement avec polarisation inverse sur une durée longue est nocif pour le biofilm, qui finit par se dégrader [193].

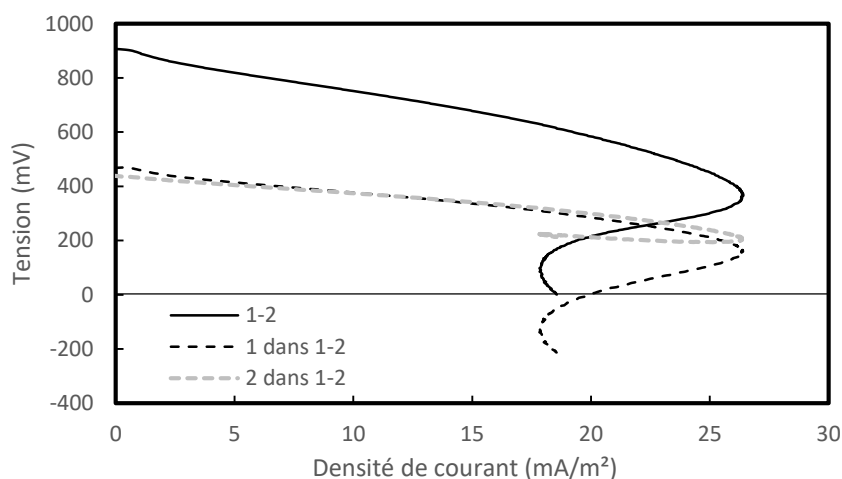


Figure III-13 : polarisation inverse de la biopile la plus faible après dépassement du pic de courant dans le cas de la mise en série de deux biopiles

Dans le cas d'une mise en série, il faut donc veiller à ne pas dépasser le plus faible pic de courant, afin d'éviter ce phénomène de polarisation. Cela peut se faire de manière dynamique et complexe, ou simplement en prenant garde à adapter l'impédance de la charge externe pour qu'elle soit suffisamment grande pour ne pas dépasser le courant limite.

III.B.2.ii.d. Cas de biopiles partageant le même sol

Une fois toutes les expériences réalisées avec les pots individuels, les biopiles ont été transférées dans un grand bac recouvert au préalable d'une bâche pour garder l'humidité (voir Figure III-8). Après quelques jours, la tension en circuit ouvert est montée entre 600 et 800mV, ce qui indique la croissance d'un biofilm cathodique catalysant la réaction de réduction du dioxygène. Il est donc difficile de comparer les densités de puissance obtenues avec celles des biopiles individuelles. Cependant, en s'intéressant aux voltammétries linéaires des biopiles empilées partageant le même sol Figure III-14, il est possible de s'apercevoir que la mise en série n'est pas du tout souhaitable. En effet, alors

que la biopile la plus faible des deux biopiles étudiées produit une densité de puissance maximale de $6.3 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}$ de surface d'anode, la mise en série des deux biopiles ramène la densité de puissance maximale à $4.1 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}$, tandis que la mise en parallèle permet de produire jusqu'à $11.7 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}$, soit presque trois fois plus. La densité de courant maximale suit le même mouvement ($34.8 \text{ mA} \cdot \text{m}^{-2}$ pour la biopile la plus faible, $26.8 \text{ mA} \cdot \text{m}^{-2}$ pour la mise en série, et $53.4 \text{ mA} \cdot \text{m}^{-2}$ pour la mise en parallèle). Le choix de la mise en parallèle apparaît donc comme une évidence dans le cas d'une connexion ionique (aussi appelée connexion hydraulique dans la littérature).

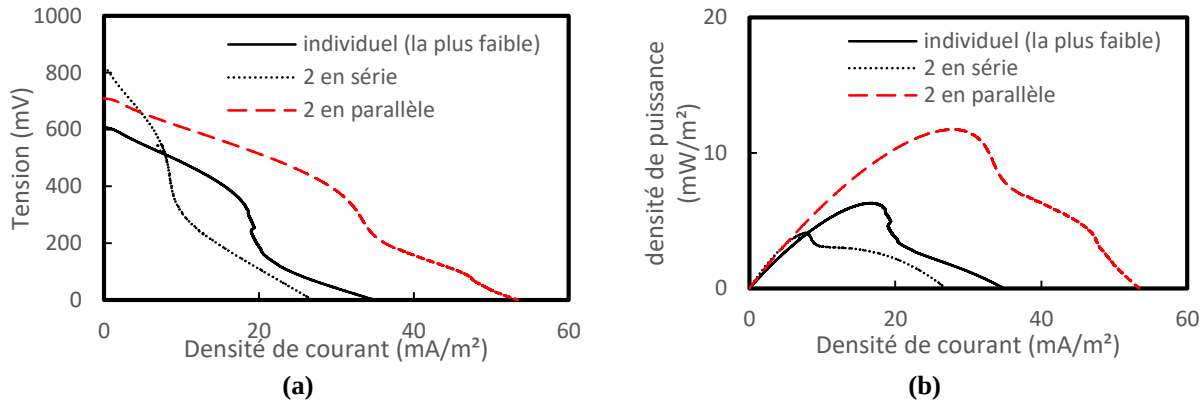


Figure III-14 : Voltammétrie linéaire de biopiles partageant le même sol

III.B.2.iii. Conclusion et perspectives

En conclusion, les biopiles à base de papyrus ont permis d'affiner les modèles d'empilement des biopiles. Les performances de chaque biopile sont légèrement variables, et dépendent de la variabilité de beaucoup de paramètres : conductivité du sol, croissance du biofilm électroactif, développement de catalyseur sur la cathode, résistance de contact avec le collecteur, résistance du biofilm, transfert de masse, porosité et tortuosité du milieu... Ces variabilités se retrouvent dans les paramètres extraits des mesures d'impédance, comme la résistance ohmique ou la résistance du biofilm. Cette variabilité de la réponse des biopiles nous a amené à mener une étude multiparamétrique décrite dans le chapitre suivant, sur la base de modèles simplifiés de systèmes électrochimiques.

Lorsque les biopiles sont empilées en série ou en parallèle, l'impédance autour de la tension à l'équilibre suit une loi très linéaire : les résistances et capacités du système correspondent bien aux résistances et capacités équivalentes issus de l'empilement des dipôles individuels respectifs. Cette hypothèse semble un peu moins réelle pour les performances. La mise en série produit nettement plus de puissance que la mise en parallèle, mais des pertes importantes surviennent dès l'empilement de trois biopiles, témoignant de la difficulté de ces systèmes à monter en échelle. En série, le phénomène de polarisation inverse de la biopile produisant le moins de courant doit être évité, ce qui implique de veiller à ne pas dépasser le courant limite de la biopile la plus faible.

Enfin, lorsque les biopiles ont le même sol, les connexions ioniques sont beaucoup trop importantes pour la mise en série, même espacées de 50cm. Il vaut mieux dans ce cas privilégier la mise en parallèle des biopiles.

III.C. Utilisation de l'électronique pour la gestion d'énergie

III.C.1. Systèmes électroniques de transformation d'énergie

III.C.1.i. *Aperçu global*

Un des principaux freins au développement des biopiles est le faible niveau de puissance et de tension produit par le système. En effet, les fortes chutes de tension liées aux résistances internes élevées des biopiles génèrent des rendements faibles. En outre, les niveaux de tensions ne pouvant pas dépasser 1.1V théoriquement, dépassent rarement 800mV, descendant à 200-400mV pour le point de fonctionnement à puissance maximale. Or les équipements électroniques, essentiellement basé sur des transistors, nécessitent des tensions de fonctionnement de l'ordre de 2 à 5V, soit un ordre de grandeur plus haut que les capacités de production des biopiles. Bien que la mise en série de plusieurs biopiles permette d'augmenter les niveaux de tension, celle-ci s'accompagne d'une forte résistance interne faisant chuter la tension rapidement, ainsi que de la polarisation inverse de la biopile la plus faible en cas de charge demandant un courant trop important [193], comme vu dans la section précédente. Cette configuration manque donc de robustesse. Pour contrôler au mieux l'extraction d'énergie sans nuire aux biofilms des biopiles, des systèmes électroniques de gestion d'énergie sont généralement utilisés. Cette section a pour objectif de présenter succinctement les grandes catégories de systèmes électroniques existants.

III.C.1.ii. *Configurations existantes*

Des solutions ont été mises en œuvre pour limiter la polarisation inverse, comme décrit précédemment dans les travaux de Papaharalabos *et al.* [194] mais celles-ci demandent généralement d'utilisation d'une source d'énergie externe [195], [196]. L'utilisation d'un convertisseur « Boost » permet d'élever la tension jusqu'à des niveaux de tension intéressants pour l'alimentation de microcontrôleurs. Cependant, les convertisseurs Boost ont besoin de tensions d'entrée suffisamment grande pour monitorer des transistors, et ces tensions sont malheureusement encore légèrement supérieures aux tensions fournies par les biopiles. Une des solutions consiste à intégrer une pompe de charge (charge pump, CP), c'est-à-dire plusieurs condensateurs en parallèle ouverts alternativement. La pompe de charge permet d'élever la tension très facilement, à partir de niveaux de tension très faibles. La biopile est alors directement connectée à cette pompe de charge, elle-même connectée à une supercapacité pour emmagasiner plus d'énergie, celle-ci étant connectée à l'entrée du convertisseur Boost (voir Figure III-15). Ainsi, Meehan *et al.* ont proposé cette architecture, en utilisant la pompe de charge SEIKO S-882Z (plus commercialisée depuis) et le convertisseur boost L6920DB [197]. Le principal problème de la pompe de charge est sa faible efficacité dû à sa forte impédance interne. En outre, la charge d'un super condensateur demande un apport d'énergie conséquent lorsque la tension commence à être grande, ce qui nécessite un temps de charge très long. Degrenne *et al.* a développé l'idée d'un système de capacité commutées pour remplacer la pompe de charge [198]. Plusieurs capacités sont connectées alternativement en série ou en parallèle de manière dynamique. Les condensateurs sont d'abord connectés en parallèle aux bornes de la biopile, et une fois chargés, ils sont déconnectés de la biopile et connectés en série pour élever la tension et alimenter suffisamment longtemps la charge (voir Figure III-16).. Gao *et al.* ont été pionniers de ce système en 2011, en utilisant des relais

optiques à MOSFET comme interrupteurs [199]. Les LEDs des relais étaient alimentés par une pompe de charge chargeant une capacité de 1F à partir des biopiles. Leur invention a démontré une efficacité de 79%. Le système a été également configuré par Alipanahi *et al.* en 2019 [200].

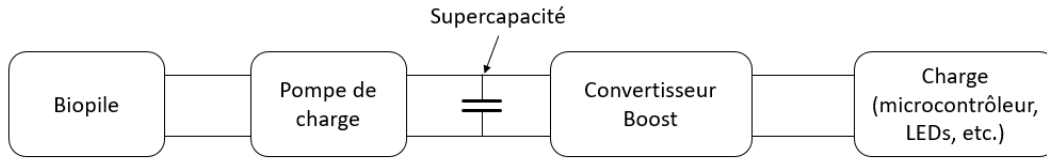


Figure III-15 : schéma de principe de base de grappillage d'énergie des biopiles

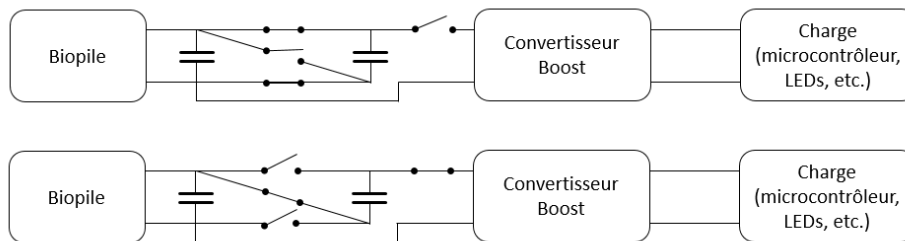


Figure III-16 : schéma de principe du système de capacités commutés : en haut charge dans des capacités en parallèle, en bas, décharges dans des capacités en série

III.C.1.iii. *Convertisseurs BOOST*

Le convertisseur « boost » est l'élément central de la chaîne de transformation d'énergie à partir des biopiles. Il permet en effet de convertir des niveaux de tension faibles en niveaux de tension exploitables par les appareils électroniques ciblés. Il existe différents types de convertisseurs, selon le principe de fonctionnement : par stockage inductif, par passage en alternatif (convertisseur Flyback) et par des systèmes intégrés.

III.C.1.iii.a. *Le convertisseur par stockage inductif*

La source de tension charge un inducteur connecté au reste du circuit, une diode de non-retour de courant et une capacité de stockage (voir Figure III-17). Le reste du circuit est court-circuité sur une portion de période grâce à un transistor MOSFET. En effet, sur une période de temps donné T , le transistor se ferme sur une portion de la période αT et s'ouvre sur le reste de la période $(1 - \alpha)T$. α est appelé le rapport cyclique. Lorsque le MOSFET est fermé, la tension aux bornes de l'inductance vaut V_{IN} , le courant la traversant augmente de manière linéaire, tandis que la tension V_{OUT} reste la même. Puis le transistor s'ouvre, le courant devenu plus fort va charger le condensateur C_{OUT} , dont les variations de tensions suivent le sens du courant. Le courant étant positif, la tension V_{OUT} augmente, et est plus importante que V_{IN} . Une autre façon de le voir consiste à dire que le courant décroît quand le transistor s'ouvre, donc la tension $V_{Inducteur} = V_{IN} - V_{OUT}$ est négative, soit $V_{OUT} > V_{IN}$. La tension V_{OUT} est directement lié au rapport cyclique par la formule dérivée de la tension moyenne $\langle V_{Inducteur} \rangle = V_{IN}\alpha + (1 - \alpha)(V_{IN} - V_{OUT}) = 0$:

$$V_{OUT} = \frac{V_{IN}}{1 - \alpha} \quad (\text{III-4})$$

Ainsi, plus le rapport cyclique est important, plus le gain V_{OUT}/V_{IN} sera élevé. Cependant, cette formule ne prend pas en compte la chute de tension dans la charge, et les courants de perte. Selon la revue de Stasi [201], le rapport cyclique maximal atteignable serait :

$$\alpha_{max} = \frac{V_{IN} - I_{OUT}(R_1 + 2R_L)}{V_{IN} + I_{OUT}R_1} \quad (\text{III-5})$$

Avec I_{OUT} le courant en sortie du régulateur, R_1 la résistance du transistor MOSFET, R_L la résistance de l'inducteur.

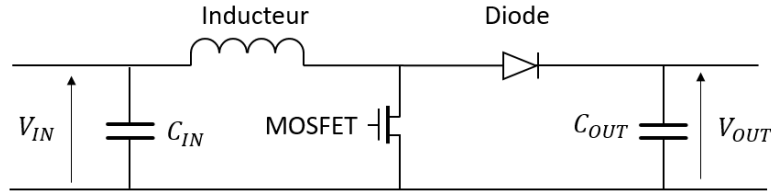


Figure III-17 : Convertisseur Boost à base d'inducteur

III.C.1.iii.b. Le convertisseur Flyback

Le convertisseur Flyback est un système permettant de surélever la tension à l'aide d'un transformateur. La tension continue est en effet d'abord transformée en tension alternative par un système de résonance, puis élevé grâce à un transformateur (deux bobines au nombre de spires différentes). Une fois la tension alternative élevée, cette dernière est redressée pour la retransformer en tension continue. Des exemples de convertisseurs de ce type sont présentés Figure III-18.

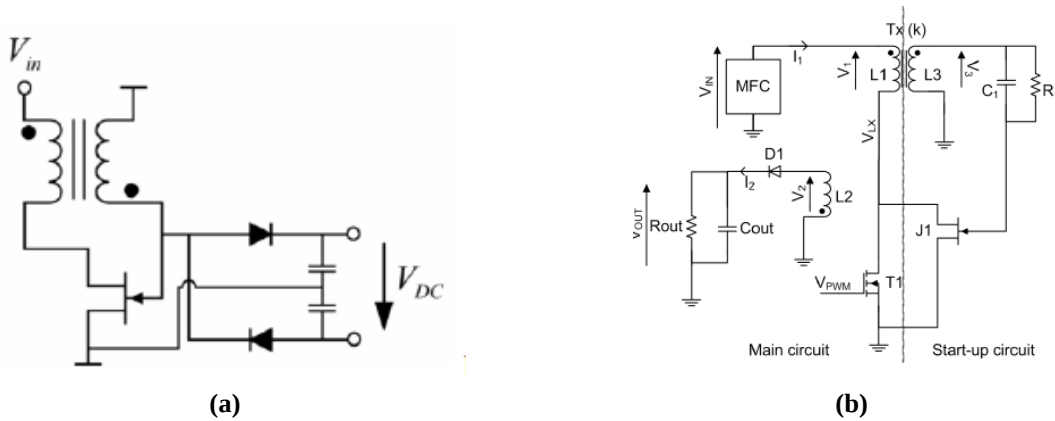


Figure III-18 : Exemple de convertisseur Flyback (a) convertisseur simple [202] et (b) convertisseur avec autodémarrage [198]

III.C.1.iii.c. Systèmes intégrés

Des systèmes intégrés ont également été développés pour être utilisés de manière plus flexible et plus adaptable. Ainsi, Walter *et al.* ont utilisé le convertisseur ultra faible puissance BQ25504EVM (carte d'évaluation, Texas Instruments) couplé avec une super capacité et un comparateur de tension pour recharger un téléphone à partir d'un empilement de biopiles à base d'urines [203]. Ce même convertisseur BQ25504 a été utilisé par Khaled *et al.* pour alimenter un capteur de température faible puissance [204].

Table III-4 : systèmes de conversion d'énergie utilisés dans la littérature

Système	Gestion d'énergie	Adaptation d'impédance	V _{in} minimum	Référence
S-882Z+ L6920DB	Oui	Non	100mV	[197]
LTC3108	Oui	Non (~1 à 2Ω)	20mV	[205]
BQ25570	Oui	FOCV	600mV	[206]

En utilisant ces convertisseurs Boost intégrés, quelques études ont conclu que l'empilement en parallèle semble être le meilleur choix pour extraire le maximum de puissance à partir des biopiles [207], [208], mais les relations entre les configurations d'empilement et l'efficacité du convertisseur ne sont pas claires. Par ailleurs, très peu d'études ont utilisé des biopiles à base de plantes [209]. Même si ces technologies peuvent se ramener à des biopiles, la forte résistance interne due à la présence de la matrice du sol, à la conductivité de l'électrolyte et au besoin d'une grande distance inter-électrode impactent fortement les performances du système, et donc les caractéristiques du dispositif. L'étude du couplage entre les biopiles à base de plantes empilées ou individuelles et le convertisseur Boost intégré semble intéressante dans l'optique d'une application comme alimentation de capteurs. C'est ce type de convertisseurs (le composant BQ25570) qui a été choisi dans ce travail de thèse pour étudier la gestion de l'énergie produite par un empilement de biopiles à base de papyrus.

III.C.2. Etude d'un convertisseur intégré : BQ25570 de Texas Instruments

III.C.2.i. Description du système intégré

Le composant BQ25570 (Texas Instruments) est un convertisseur « boost » combiné à un système de gestion de puissance spécialisé dans le grappillage d'énergie. Normalement utilisé pour les panneaux solaires ou encore les générateurs thermoélectriques, il peut être utilisé dans les biopiles car il peut démarrer à partir de niveaux de tensions faibles ($V_{IN} > 300mV$ à froid et $100mV$ une fois démarré). Il s'agit d'une version augmentée du composant BQ25504 généralement utilisé dans les biopiles, car il possède un convertisseur « buck » pour abaisser le niveau de tension de sortie du composant. Cette fonctionnalité permet de stocker l'énergie de la source d'énergie, sans être contraint par le niveau de tension requis par le système électronique en aval. Il est donc possible de stocker plus d'énergie que ce qui est requis par le système. Le schéma de principe de fonctionnement est illustré Figure III-19. Quand une source à faible tension en circuit ouvert et à haute impédance interne est connectée aux bornes de V_{IN} , si la tension V_{BAT} aux bornes du stockage est trop faible, le système entre en mode « cold start », ce qui nécessite plus de puissance que lors d'un fonctionnement en régime permanent. Une fois le système démarré, le convertisseur boost convertit la tension d'entrée en une tension de sortie beaucoup plus élevée (5.5V choisi, mais programmable) pour charger un dispositif de stockage (batterie, super capacité, capacité...). Si le convertisseur buck est activé et que V_{BAT} est assez élevé, l'énergie stockée est alors délivrée au convertisseur buck, qui convertit la tension en une tension plus faible V_{OUT} (programmable), qui sera connectée à un appareil électronique (microprocesseur, capteur, etc.). Du côté de la source d'énergie, le système de gestion de puissance (Power Management System, PMS) utilise un algorithme de recherche du maximum de puissance (Maximum Power Point Tracking algorithm, MPPT), pour adapter son impédance régulièrement à celle de

la source. L'adaptation d'impédance se fait par la méthode de la fraction de tension en circuit ouvert (Fractional Open Circuit Voltage, FOCV) [210] : tous les 16 secondes, la source est temporairement déconnectée du système, pour que sa tension revienne au circuit ouvert. Une mesure de la tension en circuit ouvert est réalisée et mise en mémoire, et l'impédance est corrigée pour que la tension V_{IN} soit une fraction de la tension en circuit ouvert (programmable, 80% ou 50% selon la source d'énergie utilisée).

Le composant est donc très paramétrable selon les critères et contraintes de la source et de l'application. Dans cette étude, la carte CJMCU-2557 était utilisée, ce qui paramètre V_{OUT} à 2.28V, V_{BAT} à 4.06V et la fraction de circuit ouvert à maintenir pour l'adaptation d'impédance par FOCV à 80%. Quelques études ont montré que le point de fonctionnement pour obtenir la puissance maximale d'une biopile était pour une tension d'environ 50% du circuit ouvert, et non 80%. Cependant, ce choix est expliqué ultérieurement.

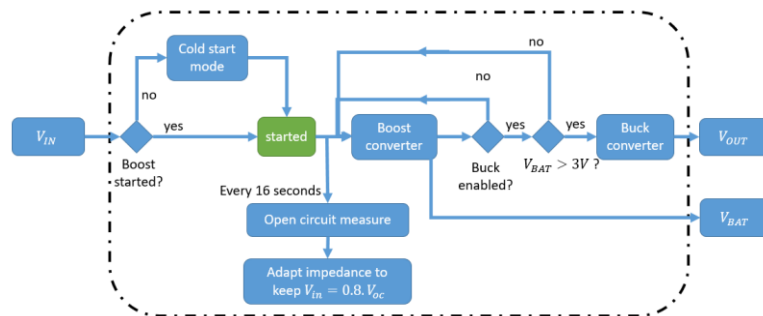


Figure III-19 : schéma de fonctionnement du composant BQ25570

III.C.2.ii. Application aux biopiles à base de plantes

- **La barrière « Mode Cold Start »**

Les biopiles à base de papyrus étaient connectées à la carte CJMCU-2550 contenant le convertisseur BQ25570. Lorsque la tension aux bornes de la capacité de stockage était de 0V, le système entrait en mode « Cold Start ». La fiche technique indique que 300mV sont suffisant pour sortir du mode « Cold start ». Cependant, la connexion d'une biopile seule n'est pas parvenue à sortir de ce mode. En effet, la demande en courant est trop importante pour que la tension de la biopile atteigne 300mV. Il faut donc un minimum de puissance pour allumer le convertisseur, dissipée dans le fonctionnement du dispositif et dans les fuites de courant du dispositif de stockage. Ce minimum n'est pas atteignable avec une connexion individuelle des biopiles.

- **Le problème de l'algorithme de fraction de tension ouverte**

Le problème le plus important détecté avec ce système est que l'algorithme permettant l'adaptation d'impédance n'est pas adapté aux constantes de temps des biopiles. En effet, cette méthode se base sur la mise en mémoire de la tension en circuit ouvert pour se placer au point de fonctionnement correspondant à une fraction définie de cette tension. Or, la mise en mémoire de la tension en circuit ouvert se fait en ouvrant le circuit toutes les 16 secondes pendant 256ms, ce qui est beaucoup trop peu pour les biopiles, qui nécessitent un temps de relaxation de plusieurs dizaines de minutes pour revenir au circuit ouvert, ceci à cause de la présence de capacités aux interfaces, et des phénomènes de diffusion des espèces. Le PMS enregistre alors une tension de circuit ouvert plus basse que la tension de circuit ouvert réelle, et

place donc le point de fonctionnement de la biopile beaucoup trop bas. Ce phénomène s'accroît jusqu'à trouver une stabilité très loin du point de fonctionnement maximal. La Figure III-20 illustre ce principe. A partir d'un certain moment t_0 , la biopile à base de papyrus est branchée sur la borne V_{IN} du PMS. En fonction de l'état du PMS, la tension chute alors de 80% du circuit ouvert, ou beaucoup plus bas si besoin d'un appel de courant (resp. Figure III-20 (a) et (b)). Ensuite toutes les 16 secondes, le système se déconnecte et prend une mesure de la tension 256ms après la déconnexion. Le temps de réponse de la diffusion dans la biopile ne permet pas à la tension de revenir à son état initial aussi rapidement (le profil de retour à la tension en circuit ouvert est montré Figure III-20(a)). La tension de fonctionnement descend donc jusqu'à des valeurs critiques, en dessous de 60mV. A ce niveau de tension, la biopile se trouve à un point de fonctionnement de puissance très faible (voir Figure III-10), correspondant à une perte en concentration majeure. Il est d'ailleurs possible que le biofilm se dégrade, souffrant de manque de matière organique. En plus d'être dans un fonctionnement en sous-régime, la biopile finit donc par se détériorer.

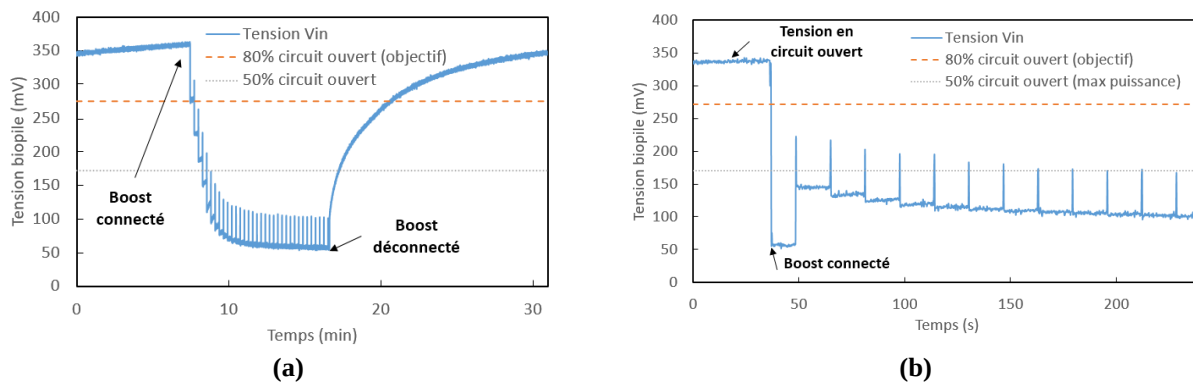


Figure III-20 : problème de la recherche du MPPT par la méthode de FOCV avec les biopiles (a) à long terme, (b) zoom sur un phénomène de tension initiale basse en cas d'appel de courant

• Solutions proposées

L'algorithme de MPPT n'étant pas adaptable pour les biopiles, il est préférable d'éviter son utilisation pour l'optimisation de l'énergie récupérée. Le convertisseur propose une solution d'évitement : il existe une sortie V_{REF_SAMP} qui représente la tension de consigne de V_{IN} . En fonctionnement standard, la tension V_{REF_SAMP} est mise à jour toutes les 16 secondes, en fonction de la mesure en circuit ouvert réalisée. En appliquant une tension de référence à cette broche, le FOCV (Fractional Open Circuit Voltage) est évitée, et V_{IN} est régulée automatiquement. Cette solution présente l'avantage supplémentaire de choisir soi-même la tension de consigne, pour ainsi se rapprocher au mieux du point de fonctionnement à puissance maximale. Cependant, même si l'entrée V_{REF_SAMP} est une entrée haute impédance et ne consomme donc que très peu d'énergie, cette solution requiert l'apport d'une tension de référence extérieure, ce qui représente un autre défi. Pour les représentations du niveau de sortie, cette solution est privilégiée, et la tension V_{REF_SAMP} est fixée à 300mV.

Lorsque le système de stockage est assez rechargé par le convertisseur « boost », le convertisseur « buck » est activé, et délivre une tension programmée à une charge extérieure (borne V_{OUT}). Selon la valeur de la capacité de stockage et la valeur de la charge connectée au buck, le convertisseur parvient plus ou moins à soutenir la tension désirée. La

Figure III-21 représente le suivi de tension de V_{OUT} pour plusieurs charges externes. La tension parvient à se stabiliser pour une charge de $10k\Omega$ ou plus, sinon la décharge est très rapide et la tension retombe vite à zéro.

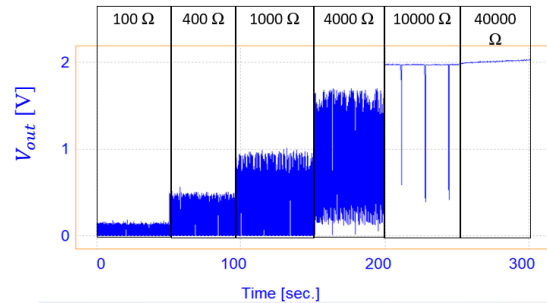


Figure III-21 : Variation de la tension V_{OUT} en fonction de la charge appliquée

III.C.2.iii. Impact de la mise en connexion des biopiles sur V_{IN}

Lors de l'étude sur la mise en connexion des biopiles à base de papyrus individuelles, celles-ci ont également été connectées à l'entrée du convertisseur pour étudier son comportement. La Figure III-22a montre le suivi de la tension V_{IN} au cours du temps, en fonction de l'empilement considéré. La recherche du MPPT force la biopile à être à 80% de la valeur en circuit ouvert, valeur qui s'actualise mal toutes les 16 secondes. De manière intéressante, l'ajout d'une biopile en parallèle ne change pas du tout l'allure de la tension, par rapport à la biopile individuelle. Cela peut s'expliquer par un temps de réponse RC qui ne change pas entre les deux configurations. Pour les biopiles en série, même si le temps de réponse RC est le même, l'écart de tension au moment de la mesure de circuit ouvert est plus important, car il correspond à la somme des deux écarts individuels. Cela implique que le point de fonctionnement de cette configuration de biopiles est supérieur. Néanmoins, le point de fonctionnement n'est pas assez haut pour empêcher le phénomène de polarisation inverse (voir Figure III-22b). La biopile la plus faible « décroche » à partir d'un certain temps (le profil de tension est d'ailleurs affecté à ce moment-là). La configuration en série avec cet algorithme de MPPT est donc à bannir.

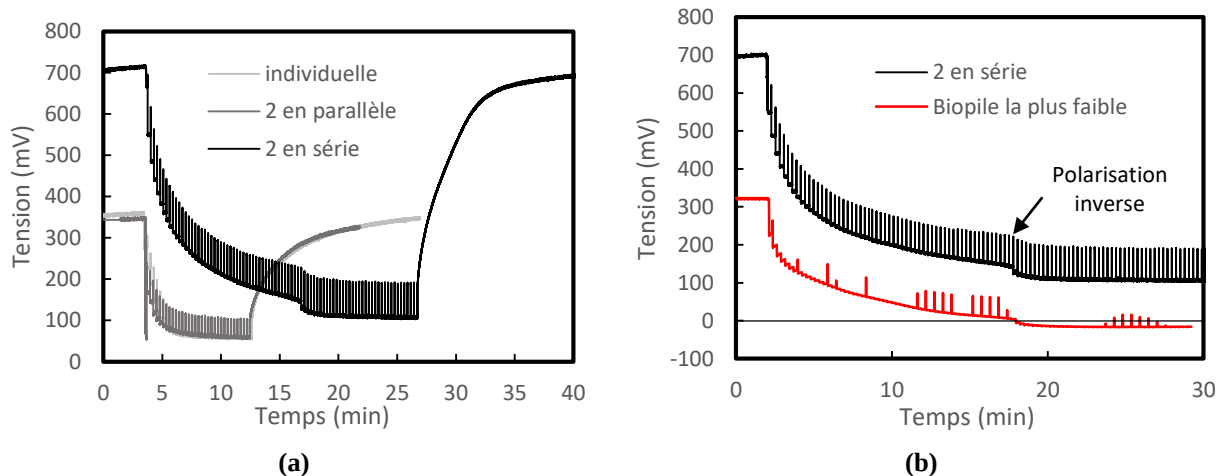


Figure III-22 : suivi de tension sur V_{IN} dans le cas d'empilement de biopiles (a) comparaison parallèle/série (b) illustration de polarisation inverse à cause du convertisseur (la tension aux bornes de la biopile la plus faible est superposée)

Pour évaluer facilement les performances du convertisseur, une LED est connectée sur la sortie V_{OUT} , et la fréquence de clignotement est mesurée en régime permanent (représentée en fonction du type de connexion Figure III-23). Une biopile individuelle permet d'obtenir entre 34 et 35 décharges par minutes. Lorsqu'elles sont connectées en parallèle, 2 biopiles peuvent faire clignoter la LED 81 fois en une minute, tandis qu'en série, ce chiffre monte à 96. Cela semble cohérent avec les mesures de tension V_{IN} , qui était plus haute pour la mise en série, malgré la polarisation inverse. La différence semble se réduire avec trois biopiles, pour lesquelles les deux configurations d'empilement ont permis d'atteindre une fréquence de clignotement d'environ 130 flashes par minute. Dans tous les cas, l'ajout d'une deuxième biopile semble avoir plus que doublé la puissance sortie, ce qui semble intéressant pour améliorer la production d'énergie.

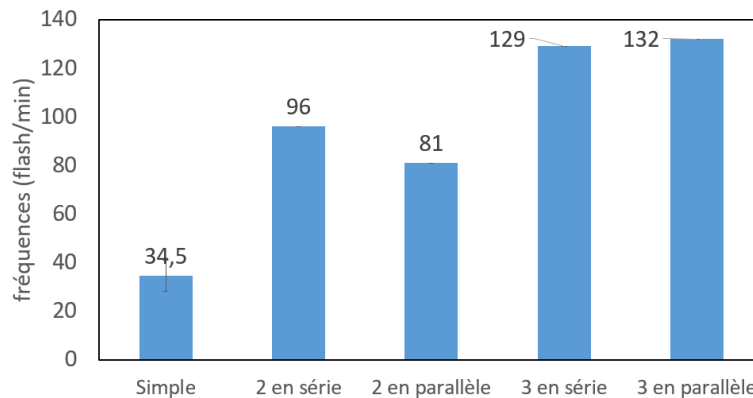


Figure III-23 : Nombre de décharges dans une LED par minute selon la connexion (capacité de stockage 10 μ F)

III.C.2.iv. *Etude d'autres convertisseurs*

D'autres convertisseurs ont également été étudiées. Le LTC3108 installé sur une carte d'évaluation a été testé, mais celui-ci n'a pas fonctionné à cause de la trop forte résistance interne. En effet, le LTC3108 est conçu pour les générateurs thermoélectriques, qui ont une résistance interne de l'ordre de 1 à 2 Ω . Il n'adapte pas son impédance interne à l'impédance de la source. Certaines biopiles peuvent parvenir à des résistances internes du même ordre de grandeur, en optimisant la conductivité ionique, la distance inter-électrode. Pour les biopiles à base de plantes non halophytes, en revanche, la résistance interne est beaucoup trop élevée, de plusieurs ordres de grandeurs, ce qui rend le dispositif inutilisable.

En outre, la carte MCRY-PROTOKIT® de Matrix Industries, Inc © propose également un kit composé d'un convertisseur boost connecté à un micro-contrôleur programmé pour réaliser une mesure de température, pression et humidité relative ambiante et l'envoyer en Bluetooth Low Energy aux serveurs Bluetooth environnants. Bien que cette carte fonctionne à merveille avec une alimentation simulant la biopile, le convertisseur Boost utilise également un algorithme de FOCV pour rechercher le MPPT, ce qui n'est pas adapté pour les biopiles comme vu plus haut.

Enfin, la pompe de charge S-882Z a été testée pour charger une supercapacité. La connexion des biopiles à la pompe de charge s’est montrée beaucoup moins performante pour atteindre la tension de 800mV que les biopiles seules. Le rendement très mauvais de ce système provient de la haute impédance de ce dispositif (estimée à $2k\Omega$), beaucoup plus importante que l’impédance des biopiles à base de plantes. Une solution pourrait être d’empiler les biopiles en série jusqu’à atteindre la résistance interne de la pompe de charge, afin d’optimiser le transfert de puissance. Cette solution n’a pas été testée pour cette étude.

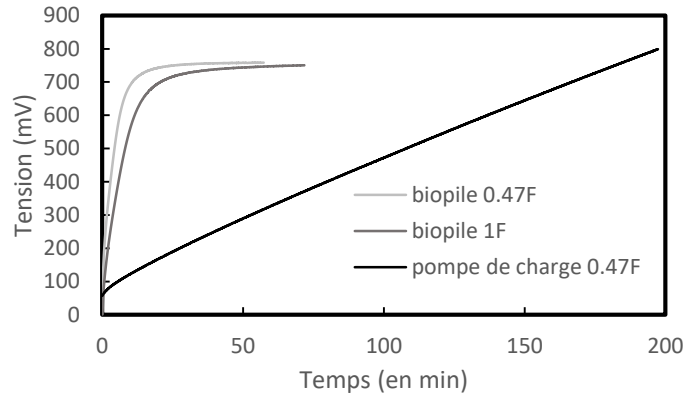


Figure III-24 : Chargement de super capacité avec une biopile/ avec la pompe de charge entre la biopile et la super capacité

Enfin, un convertisseur Flyback réalisé précédemment au laboratoire a également été étudié (voir Figure III-25). Le convertisseur se base sur un transformateur 1:1 dont l’inductance primaire reçoit la tension d’entrée V_{in} à une fréquence bien définie. Ce signal est obtenu grâce à un transistor N-MOSFET en série avec l’inductance, contrôlé par un oscillateur (TS3001) générant un signal crête à crête d’1V à une fréquence programmable par une résistance externe. Cet oscillateur devant fonctionner à une tension supérieure à 1V, la pompe de charge s882z est utilisée pour maintenir l’oscillateur allumé. L’inductance du secondaire est connectée en inversée, reliée à une diode Schottky permettant de transférer l’énergie récupérée dans l’inductance à la capacité de sortie C_{out} . Le système fonctionne en 3 phases :

- Phase 1 : l’oscillateur impose une tension élevée entre la grille et la source du transistor (V_{gs}). Celui-ci se ferme et laisse passer le courant i_m dans l’inductance primaire
- Phase 2 : la tension V_{gs} devient nulle, le transistor s’ouvre. Cette variation permet le transfert de l’énergie accumulée dans l’inductance primaire vers l’inductance secondaire du transformateur. Le courant circule alors vers la capacité de sortie qui se charge, jusqu’à ce que la tension de la diode chute en dessous de sa tension de seuil
- Phase 3 : le MOSFET reste bloqué et la diode devient bloquée. La charge est alimentée avec la capacité de sortie C_{out}

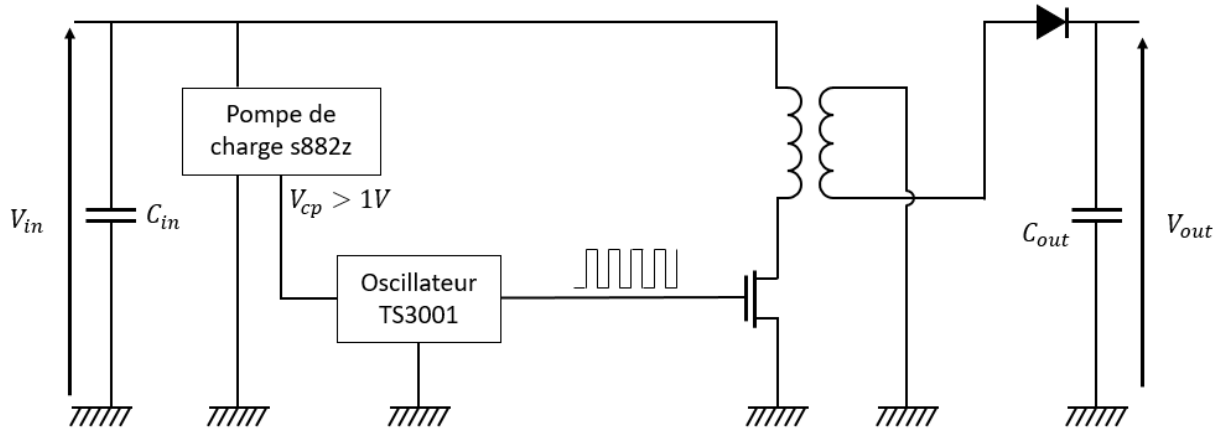


Figure III-25 : Convertisseur Flyback testé

Ce dispositif est très intéressant car il permet de contrôler l'impédance perçue par la biopile, grâce au choix de la fréquence de l'oscillateur et des composants. En effet, l'impédance d'entrée R_{in} se détermine par la formule suivante [211] :

$$R_{in} = \frac{V_{in}}{i_{m_{AVG}}} = \frac{2L_m f}{d_m^2} \quad (\text{III-6})$$

Où V_{in} est la tension d'entrée (considérée comme stable), $i_{m_{AVG}}$ est le courant moyen dans l'inductance primaire, L_m est la valeur de l'inductance primaire, f est la fréquence et d_m est le rapport cyclique du signal (pris ici à 0,5).

C'est ce dispositif qui a ainsi été choisi pour la mise en place d'un démonstrateur. Malheureusement, les circuits intégrés (oscillateur, pompe de charge) ne sont actuellement plus produits ni commercialisés, et les alternatives sont rares voire inexistantes, le marché évoluant vers des composants de gestion d'énergie multifonctionnels très intégrés, comme les composants utilisés dans la section précédente. Ce n'est donc pas un système reproductible à moyen-long terme.

III.C.2.v. *Mise en place d'un démonstrateur*

III.C.2.v.a. *Objectif et spécifications*

Un démonstrateur a été mis en place afin d'illustrer la possibilité d'utiliser les biopiles à base de plantes comme source d'énergie pour alimenter des dispositifs électroniques à faibles puissance. Ainsi, l'objectif final du système électronique présenté précédemment est d'adapter la tension afin d'alimenter un microcontrôleur pour faire des mesures grâce à un capteur et/ou transmettre les informations. Pour démontrer la faisabilité technique de ce transfert d'informations, le démonstrateur proposé est basé sur les spécifications suivantes :

- Le capteur doit réaliser des mesures de température et d'humidité régulièrement (une fois toutes les deux heures minimum)
- A chaque mesure réalisée, une interface non connectée physiquement au capteur doit afficher en temps réel

les mesures. Le capteur doit donc envoyer ses données sans fil à un serveur.

- Aucune alimentation externe ne doit être utilisée côté capteur pour imiter son isolement

La Figure III-26 illustre ces spécifications demandées. Il n'y a pas de contraintes sur l'alimentation du receveur et de l'interface, qui seront connectées au réseau électrique.

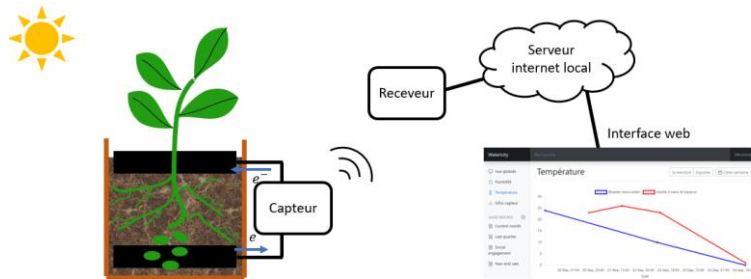


Figure III-26 : Démonstration de l'alimentation de capteurs autonomes par des biopiles à base de plantes

III.C.2.v.b. Réception et affichage des données

Les données doivent être récupérées et affichées en temps réel sur une interface accessible depuis n'importe quel ordinateur connecté au réseau interne du laboratoire. Pour satisfaire cette contrainte, une plateforme web a été développée dans le framework Django de python (voir Figure III-28). Le code est disponible sur gitlab.com [212]. L'interface offre également une expérience pédagogique, didactique et dynamique à l'utilisateur, avec des photos et des graphes. L'application actualise les graphes toutes les 10 secondes, en réalisant des requêtes régulières à la base de données. Celle-ci contient toutes les données de température et d'humidité reçues par le serveur BLE. Pour récupérer les données du serveur BLE en temps réel, celui-ci transmet les données par USB (protocole « série ») dès qu'il les reçoit (voir Figure III-27). Un programme chargé d'écouter la transmission série du serveur BLE tourne en boucle sur l'ordinateur qui joue le rôle du serveur web. Dès que des données sont transmises, le programme les traite et les rajoute à la base de données. Les graphiques de l'interface s'actualiseront ainsi dans les 10 secondes.

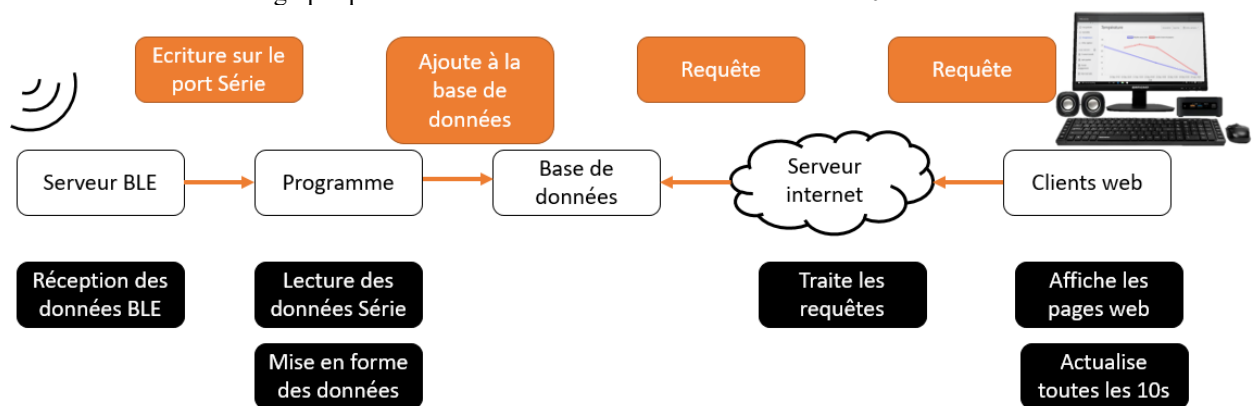


Figure III-27 : schéma de principe de fonctionnement de la réception des données

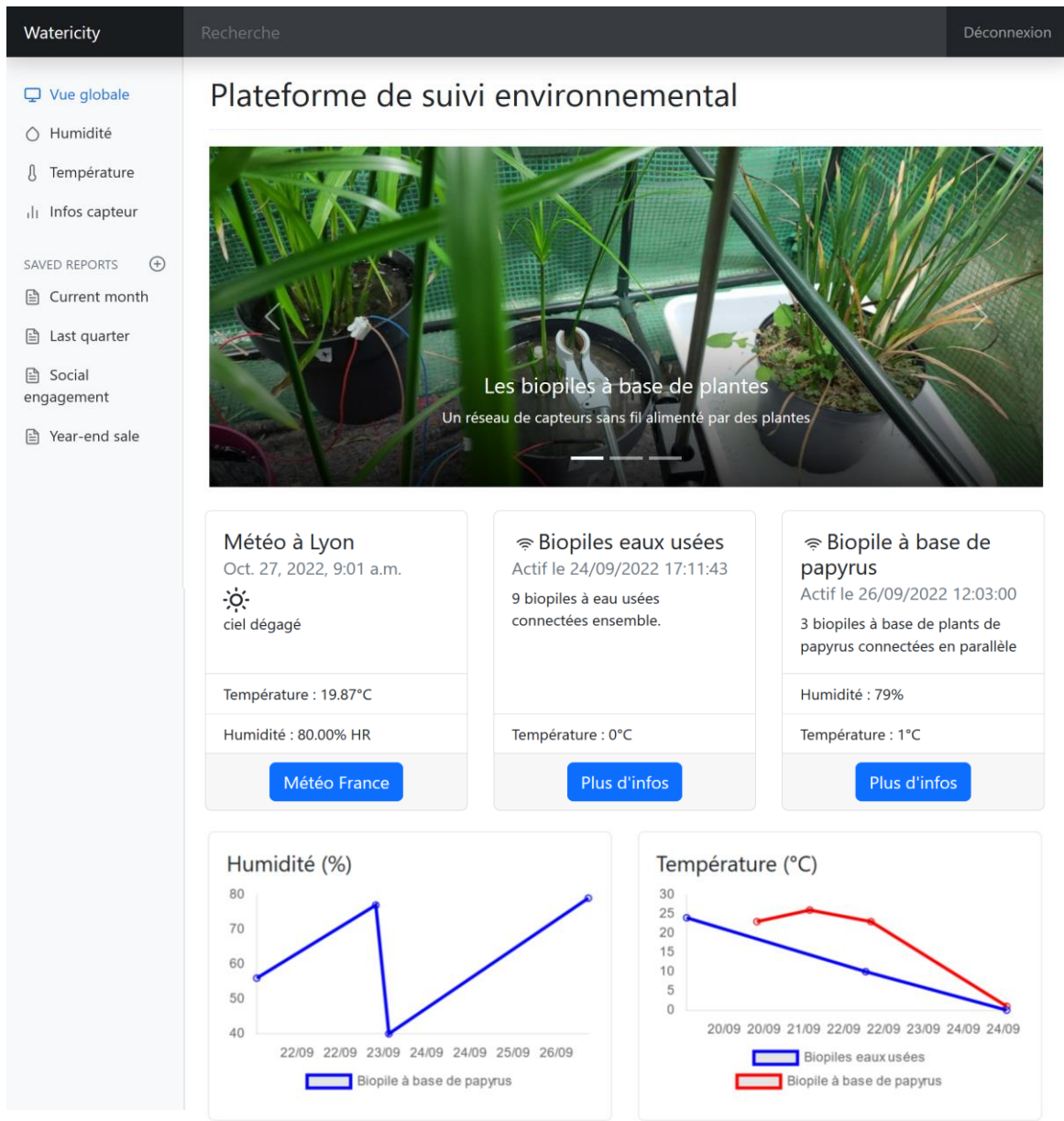


Figure III-28 : interface développée en python

III.C.2.v.c. Partie biopile – capteur

Le couplage électronique entre la biopile et le capteur est représenté dans la Figure III-29. Les trois biopiles à base de papyrus sont connectées en parallèle au convertisseur Flyback présenté précédemment. Ce convertisseur charge une supercapacité $> 200mF$. Le reste du circuit est bloqué par le circuit Under Voltage Lockout (UVLO), tant que la tension aux bornes de la supercapacité n'atteint pas 3.5V. Quand cette tension est atteinte, le UVLO ferme le circuit, ce qui alimente le microcontrôleur en déchargeant la supercapacité. Le microcontrôleur récupère la mesure du capteur de température et humidité, et l'envoie au serveur BLE. Pendant ce temps, la tension dans la supercapacité chute jusqu'à la valeur de 2.4V, valeur pour laquelle le UVLO ouvre le circuit. Le système retombe ainsi dans son état initial,

la supercapacité étant rechargée par les biopiles.

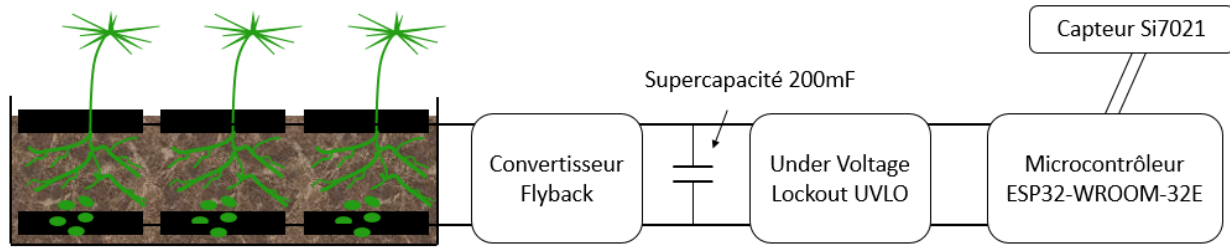


Figure III-29 : schéma de fonctionnement du démonstrateur

• UVLO

Le système d'UVLO est présenté à la Figure III-30. Le principe est de contrôler l'ouverture/fermeture du circuit entre la supercapacité et le microcontrôleur grâce à un transistor pMOS, dont la tension de la grille-source V_{gs} dépend des tensions de V_{IN} et V_{OUT} . Ainsi, le pMOS se ferme lorsque le potentiel de la grille est au potentiel de la masse. Cette mise à la masse se fait grâce à l'utilisation de transistors nMOS, dont la tension appliquée à la grille est proportionnelle à la tension V_{IN} ou V_{OUT} (pour les $nMOS_1$ et $nMOS_2$, resp.). Pour obtenir la fermeture du pMOS lorsque $V_{IN} \geq 3,5V$, il faut choisir les résistances R_1 et R_2 de telle sorte que la tension de seuil du $nMOS_1$ soit atteinte lorsque $V_{IN} = 3,5V$. Ainsi le $nMOS_1$ deviendra passant et la grille du pMOS sera à la masse. Une fois le pMOS fermé, la tension de sortie sera égale à la tension d'entrée $V_{OUT} = V_{IN}$. En choisissant les résistances R_3 et R_4 de telle sorte que la tension de seuil du transistor $nMOS_2$ soit atteinte pour $V_{OUT} = 2,5V$, la grille du pMOS restera à la masse grâce au transistor $nMOS_2$ jusqu'à ce que la tension V_{OUT} soit inférieure à $2,5V$. Une résistance de pull-up R_p permet d'imposer le potentiel de la grille du pMOS à celui de sa source par défaut, de sorte que le pMOS est ouvert par défaut.

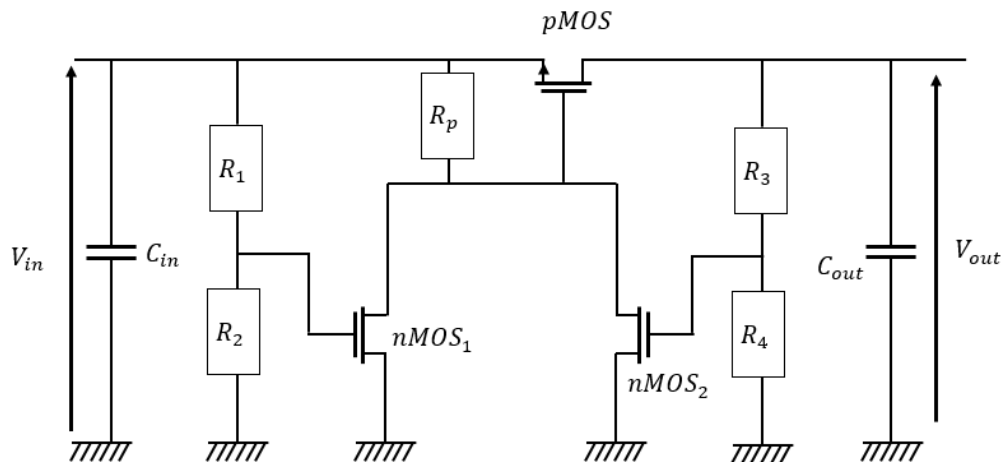


Figure III-30 : Schéma du système UVLO utilisé

Table III-5 : composants utilisés pour le système UVLO

Composant	Référence/valeur
$nMOS_1, nMOS_2$	FDV301N
$pMOS$	FDV304P
R_1	$820k\Omega$
R_2	$220k\Omega$
R_3	$2,2M\Omega$
R_4	$1M\Omega$
R_p	$100k\Omega$
C_{IN}	Super capacité (>200mF)

Le système a été testé et vérifié avec succès avec une alimentation de laboratoire. Cependant, la forte résistance du pMOS utilisait limitait le courant. D'autres transistors pMOS avec des faibles R_{dsON} permettaient de corriger ce problème. Malheureusement, ce système n'est pas adapté pour des circuits d'entrée à forte impédance couplés des circuits de sortie à faible impédance, car les transistors ont tendance à stagner dans leur régime linéaire. Autour de la tension de fermeture des transistors, le système se bloque dans un régime transitoire, les biopiles alimentant les pertes linéaires des transistors. Un autre dispositif basé sur un comparateur à hystérésis est à l'étude pour limiter au maximum ce comportement transitoire.

• Choix du microcontrôleur

Le transfert d'informations sans fil est le plus coûteux en énergie. Le choix du protocole de transfert d'informations s'est basé essentiellement sur le critère de la plus faible énergie requise. Voilà pourquoi le Bluetooth Low Energy (BLE) a semblé tout indiqué pour cette démonstration. Parmi les microcontrôleurs permettant d'envoyer des données en BLE, le ESP32-WROOM-32E de la marque Expressif Systems a été choisi pour plusieurs raisons :

- Il est bon marché et se retrouve facilement malgré les pénuries en cours au moment de la thèse
- Il est programmable facilement grâce à une interface USB
- Il est capable de fonctionner sous une tension de 3.3V
- Il a un module BLE permettant de transmettre des données sans fil
- Il dispose d'une fonctionnalité de veille « Deep sleep », permettant de consommer une puissance très faible
- Des tests préliminaires ont montré qu'il était possible d'utiliser une supercapacité de l'ordre de 0.5 à 2F pour alimenter le micro-contrôleur le temps d'une mesure (voir Annexe « B.1. Etude de la consommation de l'ESP32-WROOM-32E avec des supercapacités »)

L'objectif initial étant de communiquer des mesures de température sans fil régulièrement, le capteur de température faible puissance Si7021 a été intégré au dispositif (Figure III-31). Ce capteur de température fonctionne par le protocole i2C et est commandable par l'ESP32. Un schéma de programmation de l'ESP32 est présenté Figure III-32. Le principe est de se connecter à un serveur BLE, et de vérifier qu'il dispose bien de la caractéristique souhaitée. Une fois connecté,

le microcontrôleur lance les mesures de température, humidité, et les transmet au serveur BLE en mettant à jour la caractéristique d'un service défini. Un nombre maximal de tentative de connexion est explicité. Une fois le transfert terminé, le microcontrôleur se remet en mode « veille profonde ». L'annexe « B.2. Programme du microcontrôleur » fournit le code développé à l'aide de l'environnement Arduino IDE.

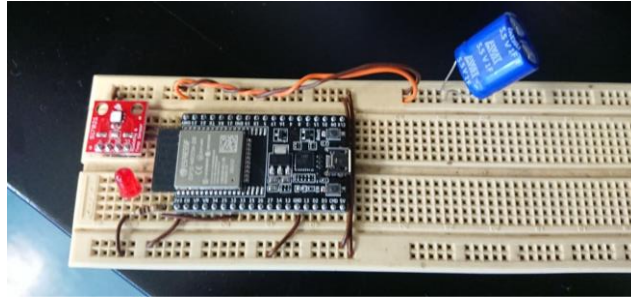


Figure III-31 : ESP32 alimenté par une super capacité et communiquant avec un capteur de température Si7021

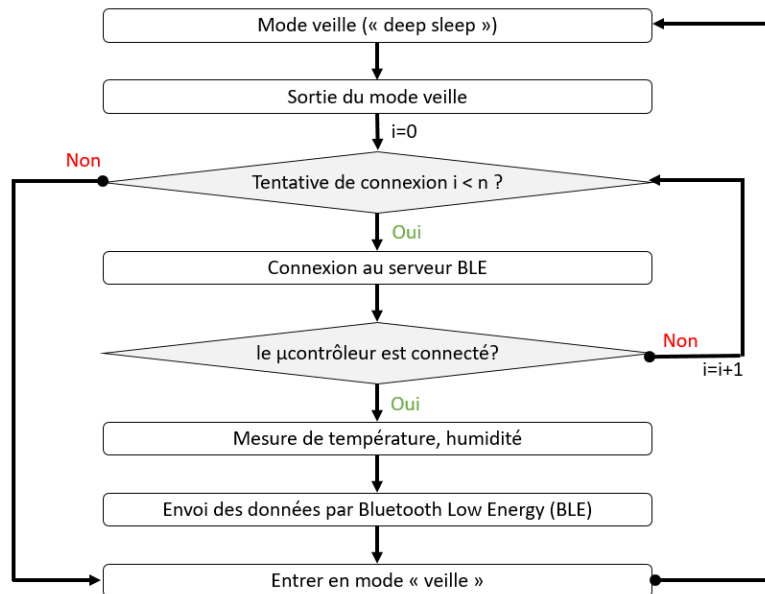


Figure III-32 : Diagramme de programmation de l'ESP32 pour la mesure de la température et l'envoi des données par Bluetooth BLE

Le programme ayant été flashé dans le micro-contrôleur, celui-ci est alimenté par une alimentation de laboratoire et, et une sonde précise de courant est utilisée pour étudier le profil de courant, ainsi que l'énergie requise. La Figure III-33 représente le courant mesuré par la sonde de courant lors de l'alimentation du microcontrôleur. Une phase de démarrage dure 0.54s, pendant lequel le microcontrôleur demande un courant de 40mA. La phase suivante dure 0.32secondes et demande un courant de 128mA en moyenne. Cette phase doit certainement être due à l'activation du module BLE et la recherche du serveur. Le microcontrôleur redemande moins de courant (40mA) pendant 0.24s, puis transmet les données, opération requérant des pics de courant de 128mA à une fréquence fixe, pendant 1.08s. En tout l'énergie requise par le microcontrôleur est de **716mJ**. La supercapacité doit donc stocker une énergie équivalente ou supérieure pour pouvoir alimenter le microcontrôleur, avec une tension supérieure à $V_{out_{min}} = 2.4V$ (tension en dessous de laquelle le microcontrôleur s'éteint). Le dimensionnement propose d'utiliser une supercapacité de 470mF,

mais des tests ont montré qu'une supercapacité de 200mF était suffisante pour parvenir à transmettre les données.

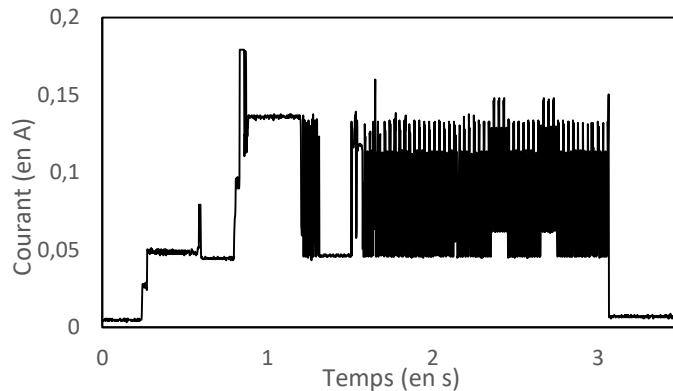


Figure III-33 : profil de courant du microcontrôleur ESP32 alimenté en 3.3V

En utilisant le convertisseur Flyback présenté précédemment, les biopiles parvenaient à charger la supercapacité en moins d'une heure. Il est donc possible d'avoir des données de température et d'humidité toutes les heures grâce à ce dispositif. Comme énoncé plus haut, l'incompatibilité du système UVLO avec les paramètres de notre circuit n'a pas permis d'avoir un système complètement automatisé. Néanmoins, en remplaçant le UVLO par un simple interrupteur manuel, le système fonctionne très bien.

III.D. Conclusion et perspectives

En conclusion, les biopiles à base de Lobelias et de Papyrus ont été étudiées dans ce chapitre, en vue de l'utilisation comme alimentation de capteurs. Tout d'abord les performances des biopiles à base de plantes sont variables. Cela s'explique par la grande sensibilité à la variabilité des paramètres dans les conditions d'expériences : la résistance interne de la biopile est en effet liée à la conductivité ionique, qui se situe autour de $0.5mS.cm^{-1}$. A cette conductivité, la moindre variation d'autres paramètres produit une grande variation de la résistance interne. En outre, la présence de terre impacte le transfert de masse par la porosité et la tortuosité. Les performances des biofilms anodiques et cathodiques jouent aussi un rôle très important dans la puissance produite, et impactent également la résistance interne. Enfin, la résistance de contact, bien que minimisée avec le système de pression du fil sur l'électrode, n'est pas toujours négligeable et peut évoluer dans le temps. La variabilité de l'ensemble de ces paramètres est en défaveur d'une reproductibilité fine des performances des biopiles à base de plantes.

Cependant, les biopiles ont un comportement qualitatif similaire. L'impédance, par exemple, fait apparaître deux interfaces capacitatives, une en haute fréquence correspondant à la double couche électrochimique, et une en basse fréquence, relative à l'interface liquide-biofilm. Les mesures d'impédance peuvent également faire apparaître une limite de diffusion des espèces redox, au sein du biofilm comme dans l'électrolyte. Une étude multiparamétrique est

donc nécessaire à la compréhension de l'impact de chaque paramètre sur la réponse des biopiles et sur leurs performances. Cette étude est décrite dans le chapitre suivant dénommé « Optimisation multiparamétrique ».

Lorsque les biopiles sont empilées en série ou en parallèle, l'impédance de l'empilement autour de la tension d'équilibre correspond à l'impédance équivalente résultant de l'empilement des impédances des biopiles individuelles. Cette bonne reproductibilité linéaire semble être moins bien vérifiées à des points de fonctionnement plus éloignées que le point d'équilibre, ou le changement de comportement lié au courant traversant les biopiles peut rendre le système non linéaire. L'empilement en série fait ainsi apparaître des limitations de courant de la biopile la plus faible, avec le phénomène de polarisation inverse lorsque le courant dépasse le courant maximum que cette biopile peut délivrer.

L'utilisation de systèmes de transformation d'énergie est complexe, à cause des faibles niveaux de tension et de puissance en jeu. Ainsi, plusieurs étages sont parfois nécessaires pour alimenter des microcontrôleurs. La configuration pompe de charge-supercapacité-convertisseur boost semble être la plus communément utilisée, mais l'impédance de la pompe de charge est haute et non adaptée aux biopiles. Cela a pour conséquence de se placer sur un point de fonctionnement à puissance très faible. Le convertisseur boost BQ25570 a été testé seul avec des biopiles à base de plantes. Le démarrage n'a pas réussi avec une biopile à base de plantes, car les niveaux de courant demandés font chuter la tension en dessous de la tension minimale souhaitée. Cependant, les biopiles à base de plantes ont démontré qu'elles étaient capables de fournir la puissance nécessaire au maintien du convertisseur boost BQ25570, à la condition d'outrepasser l'algorithme de recherche de point du maximum de puissance par FOCV. Cela nécessite l'utilisation d'une tension de référence externe. Une des perspectives de ce travail est de trouver un moyen d'obtenir une tension de référence avec le système. Une piste serait l'utilisation d'une autre biopile placée à côté, beaucoup plus petite, avec une résistance externe choisie pour que la tension à ses bornes soit une référence à la biopile. Une deuxième piste serait de connecter le système de stockage du convertisseur boost à une référence ultra basse consommation, comme la LT1389 ([213]). Enfin, un dispositif de démonstration a été mis en place, les biopiles chargeant une supercapacité à 3.5V, celle-ci étant dimensionnée pour fournir l'alimentation nécessaire à un microcontrôleur pour faire des mesures et les envoyer en BLE à un server Bluetooth, celui-ci communiquant avec une base de données et un serveur internet capable de fournir les mesures en temps réel.

Chapitre IV Optimisation multiparamétrique

Questions :

- Comment simplifier le modèle pour étudier l'impact des paramètres de dimensionnement des PCMP ?
 - Quels sont les paramètres impactant sur les performances du système ?
 - Dans quelle mesure la spectroscopie d'impédance permet de dimensionner correctement un système ?
-

IV.A. Introduction

Comme il a été montré dans la littérature du Chapitre I puis dans les expériences du Chapitre III, de nombreux paramètres sont à prendre en compte pour optimiser une biopile à base de plante : le choix de la plante est évidemment déterminant [214], mais il est loin d'être le seul paramètre à impacter les performances du système. Ces précédentes ont fait émerger le besoin d'étudier plus en détail l'impact des différents paramètres de dimensionnement du système, de manière à identifier la cause de la non-reproductibilité du système. Une des principales problématiques dans une étude multiparamétrique sur un système complexe est que la variation d'un paramètre induit souvent la variation d'autres paramètres liés, à cause d'interdépendances, ce qui rend difficile l'interprétation de cette variation. Ainsi, lorsque Takanezawa *et al.* [88] étudient l'impact du nombre d'anodes, alignées verticalement dans des biopiles à base de plante, il semble complexe de savoir quelle est la contribution (voir l'inhibition) de chaque anode, car les concentrations en espèces redox, dioxygène, la résistance de l'électrolyte, etc. ne sont pas les mêmes. En outre, la cause de l'effet d'un paramètre est souvent difficile à identifier dans un système complexe. Dans leur étude basée sur un plan factoriel complet, Khudzari *et al.* ont investigué l'impact de la conductivité et de l'ajout d'une plante halophyte dans leurs biopiles [99]. Bien qu'une concentration de NaCl optimale a été trouvée (6kg.m^{-3}), les hypothèses pouvant expliquer cet optimum sont nombreuses : concentration optimale pour la plante, pour le biofilm, ou compromis des performances du biofilm avec la conductivité ionique de l'électrolyte, ... Alors que beaucoup d'études décrivent la modélisation des biopiles ([123], [130], [215], [142], [131], [216], [133], [128], [140], [137]), aucune ne s'est intéressée à prendre en compte les configurations des PCMP, dont les paramètres (comme la distance inter-électrode ou la conductivité) peuvent être largement en dehors des gammes souvent explorées. Ce chapitre s'intéresse donc à l'étude des variations des paramètres d'un système dans une configuration de biopile à base de plantes, sur les performances électrochimiques seulement du système. L'étude se porte sur la conception d'un protocole expérimental à base d'un modèle électrochimique, et par la comparaison entre les différentes mesures de l'impédance électrochimique des systèmes aux paramètres changeant.

IV.B. Impact des différents paramètres sur un modèle existant

IV.B.1. Montage et protocole : vers une simplification du système

Comme indiqué dans le chapitre précédent, les biopiles à base de plantes sont des systèmes très complexes, multi physiques, stochastiques et très difficiles à prédire. Pour isoler l'impact de chaque paramètre sur les performances du système, il est nécessaire de le simplifier autant que possible, afin d'obtenir des résultats reproductibles, et que la variation du paramètre testé soit la plus significative. Pour cela, la méthodologie suivante a été mise en place : les électrodes restent conservées (feutre de carbone), mais baignent dans un électrolyte à conductivité ionique contrôlée à l'aide d'une solution de tampon phosphate (PBS). Les échanges redox ne sont plus ceux des biopiles à base de plante, mais sont contrôlés, en utilisant un modèle connu à un électron : le ferricyanure/ferrocyanure de potassium (voir Figure IV-1) :

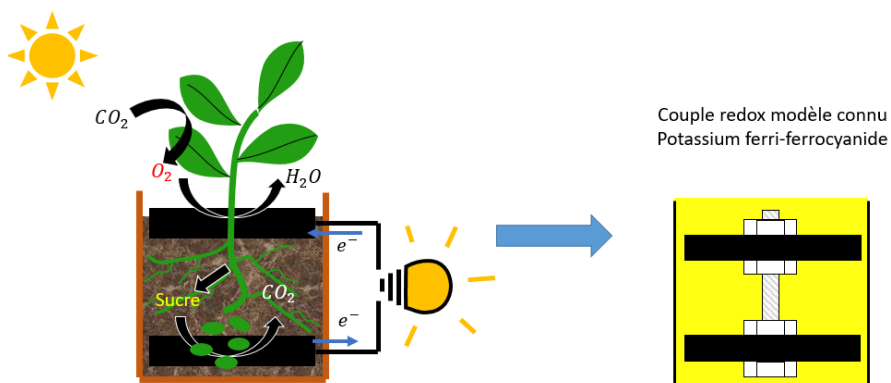
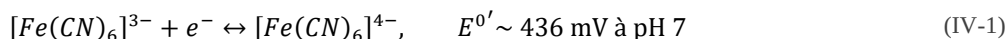


Figure IV-1 : simplification du système avec un couple oxydant-réducteur connu

Pour garantir une planéité, une distance et un bon contact avec les électrodes, un système de maintien a été mis en place. Il consiste à presser les électrodes en sandwich entre deux pièces réalisées en PMMA et découpées au laser, à l'aide de tiges filetées/écrous en Nylon. Le maintien avec des écrous permet également de presser le collecteur de courant (fil d'acier inoxydable) et de maintenir un contact électrique fiable. Deux versions ont été réalisées (Figure IV-2), la première utilisait une seule tige filetée au centre. Suite à la difficulté rencontrée pour maintenir un contact reproductible avec ce système dans certaines conditions, une deuxième version a été fabriquée avec trois tiges filetées uniformément réparties pour obtenir un contact homogène. Par ailleurs, cette version permettait d'utiliser des cathodes avec un trou au milieu, ce qui était utile pour y insérer d'autres électrodes, des sondes pH, et, dans une perspective d'utilisation dans les biopiles à base de plantes. Les photos sur la Figure IV-3 illustrent le principe de l'assemblage des différentes parties.



Figure IV-2 : profil des pièces découpées en PMMA pour maintenir les électrodes planes à une distance contrôlée, (a) première version et (b) deuxième version (utilisée avec les plantes également).

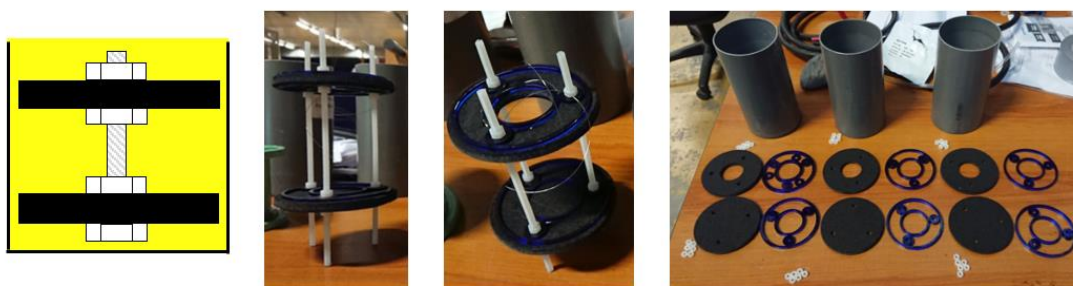


Figure IV-3 : photos d'assemblage du système à deux électrodes

IV.B.2. Méthodes de mesure

Pour réaliser les mesures, un système à trois électrodes est utilisé. Dans un tube en PVC bouché d'un côté, l'assemblage des deux électrodes est immergé dans une solution d'eau déionisée contenant du PBS – pour contrôler le pH et la concentration ionique – et un mélange de ferrocyanure de potassium avec du ferricyanure de potassium (rassemblés sous l'acronyme « FFP », à concentrations molaires égales). Une électrode de référence Ag/AgCl est également plongée dans la solution. Les trois électrodes sont connectées à un potentiostat/impédancemètre (*Voltalab*) (voir Figure IV-4). Par principe de commodité et de raccourci de langage avec les biopiles à base de plantes, l'électrode du haut est dénommée « la cathode », tandis que l'électrode du bas est dénommée « l'anode ». Cette dénomination pouvant porter à confusion, les termes anode et cathode seront utilisés dans cette section uniquement dans le but de dénommer l'électrode du bas et du haut, respectivement.

Deux types de mesures électrochimique sont principalement réalisées : des mesures de voltammétrie, cyclique ou linéaire, et des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique. Pour la voltammétrie cyclique, le potentiel part du potentiel d'équilibre, va jusqu'au plus haut potentiel, puis cycle entre ce dernier et le potentiel le plus bas. Seul le dernier cycle complet est retenu. En ce qui concerne les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique, les mesures sont réalisées de 50kHz à 100mHz, avec 2 points de mesure par décade. Les mesures d'impédance étaient réalisées autour du potentiel d'équilibre. L'amplitude de sinusoïde était de 10mV (0 à pic) sauf pour des mesures exceptionnelles. Le cas échéant, les paramètres de mesure sont précisés.

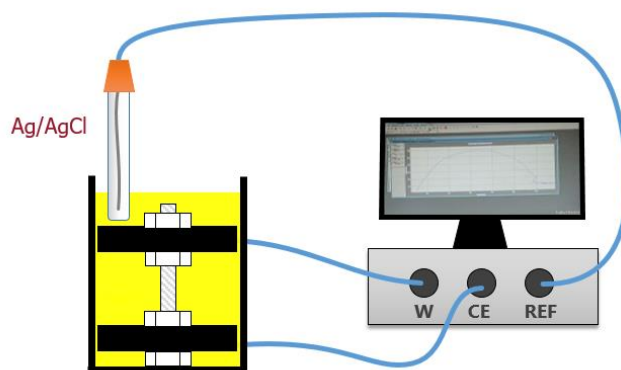


Figure IV-4 : système "simplifié", à trois électrodes. Ici, l'électrode de travail est l'électrode nommée « cathode »

IV.B.3. Liste des paramètres étudiés

Lors d'une optimisation multiparamétrique sans plan d'expérience, il est difficile d'obtenir les variations significatives d'un unique paramètre tant le choix des autres paramètres influence sur ces variations, c'est pourquoi ils doivent être étudiés conjointement. Parmi les paramètres qu'il est possible d'étudier avec le système simplifié, six paramètres semblent avoir une forte influence sur le système dans la littérature (voir Figure IV-5) :

- **Le volume de référence** : le volume de référence permet de définir la taille (diamètre) des électrodes. Si celui-ci est trop grand, les effets d'hétérogénéité du potentiel sur l'électrode affecteront fortement les mesures d'impédance du système
- **L'épaisseur d'une électrode** : ce paramètre permet de définir si les électrodes sont plutôt volumiques ou surfaciques d'un point de vue électrochimique. Selon le résultat, de grandes économies peuvent être réalisées (si la surface est plus importante que le volume, les électrodes peuvent être très fines).
- **La distance inter-électrode** : La distance inter-électrode est un paramètre majeur dans les biopiles à base de plantes. Derrière le paramètre de distance se dresse le paramètre de transport de masse des différents éléments à contrôler.
- **La conductivité ionique** : La teneur en ions conducteurs peut améliorer le transfert de charge et réduire la résistance interne de la biopile. C'est donc un paramètre important.
- **L'impact du sol** : Le sol joue un rôle dans la mesure d'impédance, car il limite la diffusion des espèces par sa porosité et sa tortuosité. Le type de sol peut donc être déterminant.

La première contrainte concerne la reproductibilité d'une condition. Par souci de commodité, si une des conditions n'est pas suffisamment reproductible, celle-ci est éliminée. Par la suite, le choix des conditions d'études dépend essentiellement de deux facteurs : l'optimisation des paramètres précédents, et le rapprochement avec les conditions réelles. Les conditions seront donc optimales, sauf si elles s'éloignent de la condition réelle, qui est la priorité.

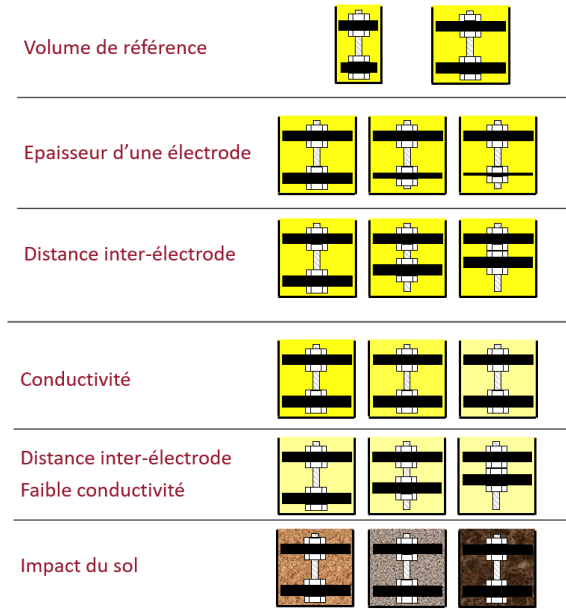


Figure IV-5 : Liste des paramètres évalués.

IV.C. Caractérisation générale

IV.C.1. Modèle électrique

Les mesures d'impédance permettent de comparer différentes conditions. Trois configurations sont étudiées : la cathode ou l'anode comme électrode de travail, et le système à deux électrodes (l'anode étant la contre-électrode et l'électrode de référence).

Pour avoir une approche quantitative, il est nécessaire de définir le système par un modèle. Le modèle choisi pour une électrode est le modèle de Randles [123] (Figure IV-6) : une résistance R_{ohmic} en série avec un modèle de la double couche, comprenant un élément à constante de phase CPE en parallèle avec une résistance modélisant le transfert de charge R_{ct} . R_{ohmic} représente la résistance ionique de l'électrolyte entre l'électrode de référence et l'électrode de travail, ainsi que la résistance de contact. Comme le potentiel appliqué est le potentiel d'équilibre, dans le système simplifié, il y a peu de diffusion. Cependant, lorsqu'elle apparaît, celle-ci est modélisée par une impédance de Warburg, en série avec la résistance de transfert de charge

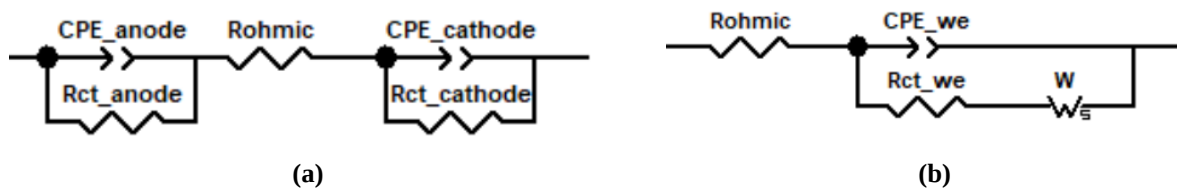


Figure IV-6 : Circuits électriques équivalent (a) du système sans diffusion, (b) d'une électrode avec diffusion

Le système à 2 électrodes est supposé être la somme des deux contributions d'électrodes (Figure IV-6a). Pour éviter de répéter les mêmes interprétations qu'avec la configuration à trois électrodes, ce système est ramené au modèle électrique Figure IV-6b. Des expériences préliminaires permettent de confirmer ce principe de superposition des contributions à l'impédance. La capacité équivalente de la double couche $C_{dl_{eq}}$ est alors extraite à partir de la

résistance et du CPE en parallèle :

$$C_{dl_{eq}} = R^{\left(\frac{1}{P}-1\right)} T^{\frac{1}{P}} \quad (IV-2)$$

Où (T, P) sont les paramètres du CPE, R est la résistance en parallèle du CPE.

IV.C.2. Influence du collecteur et du contact

Premièrement, l'objectif de l'étude a été d'établir un protocole de mesures donnant des résultats reproductibles. Or, le contact entre l'électrode et le collecteur est déterminant. Ainsi, plusieurs points de vigilance nécessitent une attention particulière :

- **Le collecteur a une résistivité non négligeable** : en effet, que ce soit le fil d'acier inoxydable ou le titane (les deux collecteurs utilisés), la résistivité de ces matériaux n'est pas nulle. Il faut donc veiller à garder la même longueur de fil/pièce pour tous les systèmes, la plus courte possible.
- **Le contact entre l'électrode et le collecteur doit être bon et robuste** : Il semble que tisser un fil d'acier inoxydable dans l'électrode ne soit pas suffisant pour maintenir un bon contact, ce qui peut entraîner des problèmes de reproductibilité des mesures. Ainsi, même isolées du système, les résistances entre les électrodes et le bout du collecteur étaient très variables (test à l'ohmmètre). Pour résoudre ce problème, les pièces en PMMA présentées à la section IV.B.1. permettaient de presser les fils d'acier inoxydable contre les électrodes, pour ainsi multiplier les points de contact, et obtenir une résistance de contact plus faible. Les pièces pouvaient également maintenir des anneaux en titane pour remplacer les fils d'acier inoxydable tressés. Les écrous étaient vissés jusqu'à ce que la résistance mesurée à l'ohmmètre soit en dessous d'un seuil critique (20Ω)
- **La résistance de contact peut évoluer dans le temps** : En utilisant un fil d'acier inoxydable plus épais (1mm de section), le contact était nettement meilleur au début, car la densité de points de contact était plus importante. Cependant, au fil du temps, le fil forçait pour reprendre la position d'équilibre, ce qui arrachait le feutre de carbone, jusqu'à ne plus être en contact avec ce dernier. Ce type de fil d'acier inoxydable n'a donc pas été retenu dans les études.

Ainsi, la résistance de contact était scrupuleusement surveillée au moyen d'un ohmmètre, afin de s'assurer d'un bon contact avec les électrodes et ce pour chacune des électrodes.

IV.C.3. Influence de la surface de l'électrode

Malgré des contacts très corrects, les mesures d'impédance différaient d'un système à l'autre. Après investigation, le feutre de carbone présentait deux faces nettement différentes (voir Figure IV-7), induisant une forte variabilité dans la réponse électrochimique, comme illustré sur les courbes de voltammétrie cyclique Figure IV-8. Les pics de courant d'oxydation et de réduction sont plus importants pour l'électrode à la surface lisse, et les potentiels de ces pics sont plus écartés pour la partie plus « fibreuse ». Selon le Chapitre II, pour les systèmes irréversibles, l'écart entre les deux potentiels est lié au paramètre ψ , qui dépend de la vitesse de balayage, de la constante de réaction, et des constantes de diffusions des réactifs et produits. L'hypothèse principale est que ces constantes de diffusion sont modifiées en présence de l'électrode, considérée comme une matrice fibreuse ayant de la tortuosité et de la porosité. L'état de surface de l'électrode joue ainsi un rôle important dans la réponse électrochimique.

Le graphique permet également de montrer l'importance de la réponse électrochimique du feutre de carbone. En effet, lorsqu'une pièce de titane est utilisée comme électrode de travail, les pics d'oxydation et de réduction sont négligeables en comparaison avec le feutre de carbone. Cette expérience valide l'utilisation du titane comme collecteur, car il n'intervient pas de manière significative dans les réactions électrochimiques en jeu.

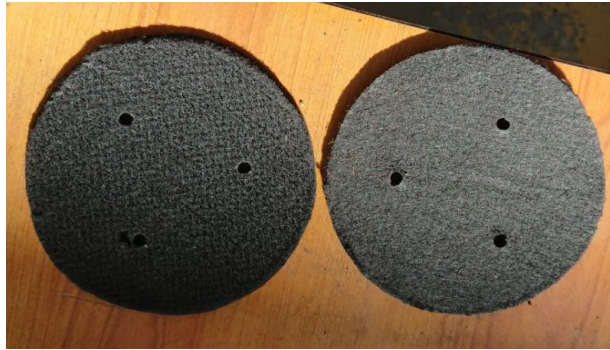


Figure IV-7 : différences de surface entre deux faces d'électrodes

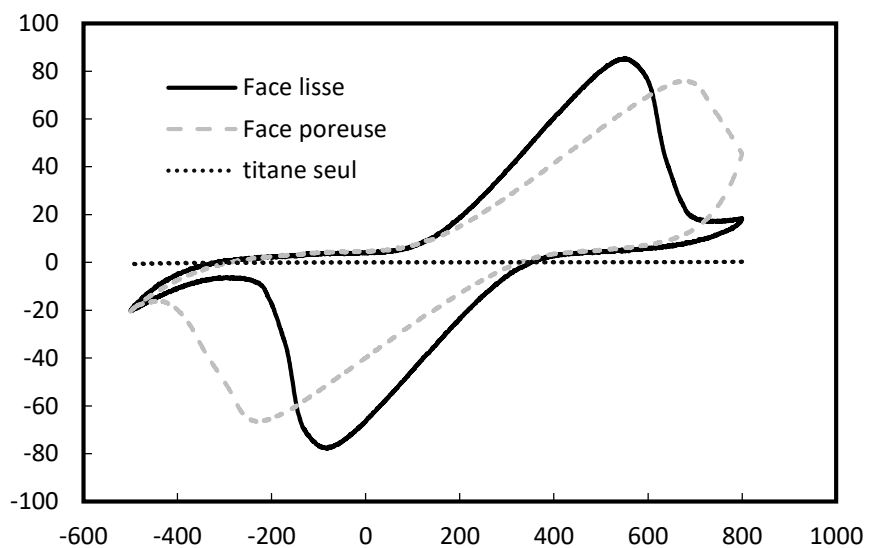


Figure IV-8 : Voltammétrie cyclique pour deux faces différentes d'anode (faible conductivité)

IV.D. Volume de référence

IV.D.1. Volumes étudiés

L'étude du volume est préliminaire aux autres études, car elle permet de définir un volume de travail pour s'assurer d'une bonne reproductibilité des échantillons. Dans la configuration du système simplifié, la variation du volume se fait par la variation du diamètre du contenant. Par ailleurs, les surfaces des électrodes sont également adaptées à la section du tube. En conséquence, l'étude du volume est indirectement une étude sur la surface des électrodes, en conservant le même rapport de surface de 1:1. Deux volumes sont étudiées, issus de deux diamètres de tube : 4.5cm et 10cm (voir Figure IV-9).

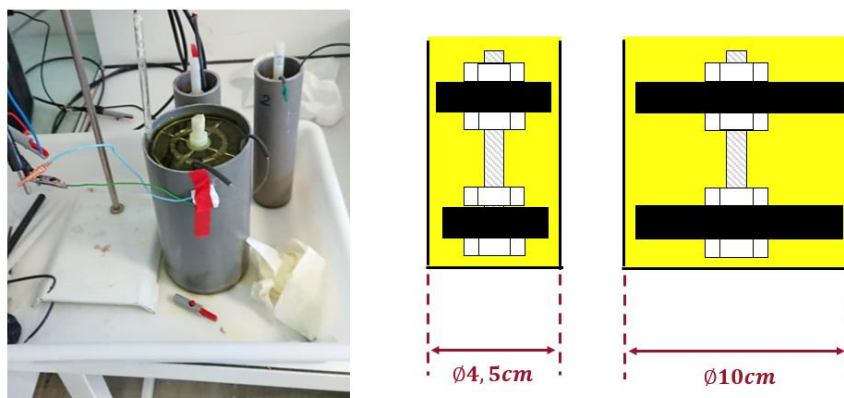


Figure IV-9 : Différents volumes de référence (changement du diamètre du contenant

IV.D.2. Résultats

IV.D.2.i. Impédances des systèmes à deux électrodes

Les mesures d'impédance des systèmes sont illustrées Figure IV-10. Il apparaît clair que les impédances des électrodes aux grandes sections sont nettement plus faibles que celles aux petites sections, et surtout beaucoup plus homogènes. En effet, l'hétérogénéité des plus faibles volumes provient certainement de plusieurs facteurs : en premier lieu, la résistance de contact entre le fil d'acier inox et l'électrode était difficile à maintenir basse, car le nombre de points de contact est réduit pour une petite électrode, et le fil peut plus facilement bouger. Deuxièmement, les petites électrodes peuvent avoir des disparités entre elles (texture, relief, porosité, tortuosités), mais qui sont « moyennées » dans le cas d'électrodes plus grandes.

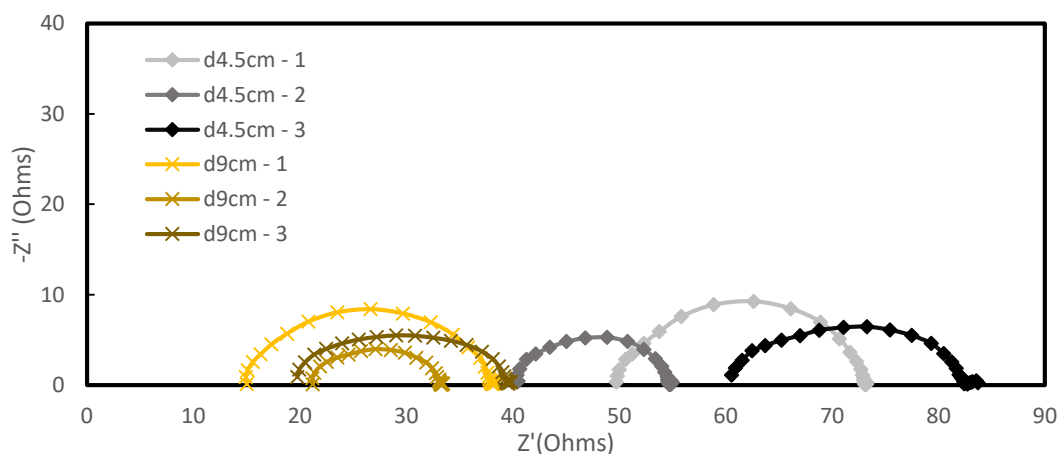


Figure IV-10 : diagrammes de Nyquist pour les systèmes à deux électrodes selon le diamètre des électrodes, $f=10\text{kHz}$ à 10mHz , amplitude du signal sinusoïdal : 10mV de pic

La Table IV-1 recense les différents paramètres d'impédance extraits des courbes de Nyquist à l'aide du logiciel ZView®. Le modèle pris en compte est le modèle de Randles auquel la diffusion a été retirée. En effet, l'absence de phénomène clair dans les basses fréquences permet de se rendre compte que la diffusion n'est pas le caractère limitant de la réaction pour le potentiel d'équilibre, certainement parce que la concentration en espèces redox devait être suffisamment importante dans l'électrolyte pour ne jamais être nulle à l'interface. La résistance ohmique du petit

volume était beaucoup plus importante et plus hétérogène que celle pour le gros volume, dû aux hypothèses énoncées ci-dessus : $49.89 \pm 9.94 \Omega$ pour le petit volume, contre $18.08 \pm 3.00 \Omega$ pour le plus grand volume. En revanche, la résistance de transfert de charge était similaire dans les deux volumes : $20.48 \pm 4.92 \Omega$ pour le petit volume, $19.04 \pm 5.65 \Omega$ pour le grand. La capacité de double couche équivalente est calculée selon l'équation (IV-2). Elle est légèrement supérieure pour le grand volume $((1.02 \pm 0.22)e^{-4}F$ contre $(0.80 \pm 0.10)e^{-4}F$) mais reste dans le même ordre de grandeur.

Table IV-1 : paramètres d'impédance extraits des mesures d'EIS à deux électrodes selon le diamètre d'électrode choisi

Diamètre	$R_{ohmic} (\Omega)$	$C_{dl,eq} (F)$	$R_{ct} (\Omega)$	W_s
4.5cm	49.89 ± 9.94	$(8.03 \pm 1.00)e^{-6}$	20.48 ± 4.92	$-^a$
9cm	18.08 ± 3.00	$(1.02 \pm 0.22)e^{-5}$	19.04 ± 5.65	$-^a$

^aLe phénomène de diffusion n'est pas apparu dans ces mesures d'impédance

En conclusion, la taille des électrodes joue un rôle important dans la variabilité de la résistance ohmique. En effet, les électrodes plus petites ont une résistance ohmique plus grande et plus variable. Cette variabilité est certainement due à une hétérogénéité de la surface des électrodes, ainsi qu'un plus faible nombre de point de contact avec le collecteur. Les autres paramètres (capacité de double couche et résistance de transfert de charge) sont sensiblement identiques, même si la capacité de double couche est légèrement supérieure pour des plus grandes électrodes.

IV.D.2.ii. *Contribution des électrodes seules*

L'hétérogénéité apparaît également sur les électrodes simples, comme le montre la Figure IV-11 avec la caractérisation de la cathode. Sur les courbes de voltammétrie linéaire (Figure IV-11b), le courant part de 0 (potentiel d'équilibre à +300mV vs Ag/AgCl) et décroît de manière linéaire avec une pente différente selon les cathodes. Par ailleurs, le courant dans la cathode 3 arrête de décroître à partir du potentiel +50mV vsAg/AgCl. Il s'agit de la cathode à l'impédance la plus importante. L'hypothèse la plus probable est que la cathode est beaucoup moins diffusive que les autres, certainement à cause d'une tortuosité plus élevée ; le courant, image des réactions électrochimiques à l'interface des électrodes, est donc limité par ce faible transfert de masse. Il est important de préciser que la diffusion n'est pas visible lors des mesures d'impédance, car elles sont faites autour du potentiel d'équilibre. Une façon d'illustrer de manière plus significative les disparités des cathodes pourrait être de réaliser des mesures d'impédance autour d'un potentiel pour lequel les courants sont très différents (-500mV vs Ag/AgCl par exemple).

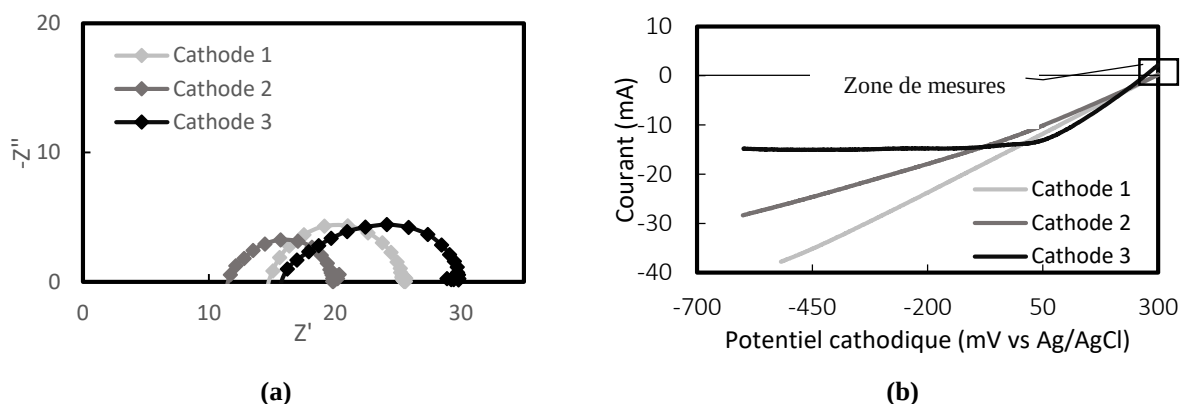


Figure IV-11 : illustration des hétérogénéités avec les courbes de EIS (Nyquist à gauche) et les courbes de voltammétrie linéaire (à droite) des trois cathodes de petit diamètre (4.5cm)

IV.D.2.iii. Conclusion sur le choix du volume de référence

A la considération de ces résultats, il semble difficile techniquement de pouvoir utiliser le petit volume comme référence à cause de l'hétérogénéité des résultats, même si les besoins en matériau et consommables sont plus faibles. En outre, avec de plus grandes surfaces d'électrodes, il est plus envisageable d'obtenir des biopiles à base de plantes performantes, avec la plante au milieu du système. Pour le reste de l'étude, le volume étudié est donc celui avec un diamètre d'électrode de 9cm.

IV.E. Impact de l'épaisseur d'une électrode

IV.E.1. Choix des épaisseurs

Les électrodes précédemment utilisées ont toute une épaisseur de 10mm. Or, il n'est pas certain que le volume de l'électrode joue un rôle significatif dans les performances électrochimiques de celles-ci. Par ailleurs, des expériences préliminaires avec un projet étudiant ont montré qu'il était possible d'obtenir des performances similaires dans des biopiles à base de plantes avec des électrodes beaucoup plus fines (2.5mm au lieu de 10mm). Etant donné le besoin d'optimiser les coûts des électrodes pour une mise à l'échelle économiquement viable, une optimisation de l'épaisseur semble nécessaire. Pour vérifier l'impact de l'épaisseur, trois épaisseurs d'anode ont été testées : 10mm, 5mm et 2.5mm (Figure IV-12).

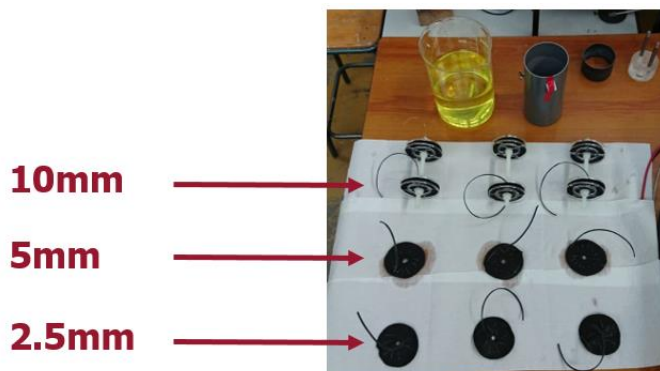


Figure IV-12 : systèmes avec électrodes de travail de différentes épaisseurs en triplicatas

IV.E.2. Résultats

Le même modèle électrique que celui de l'étude du volume de référence est utilisé pour l'impédance. En effet, la diffusion n'apparaît pas sur les graphes de Nyquist, qui sont similaires à l'étude précédente (voir Figure IV-13). Premièrement, ces graphes illustrent une difficulté de reproductibilité de la résistance de transfert de charge (diamètre du demi-cercle) pour les électrodes à faible épaisseur. Cela se traduit par un écart-type conséquent de cette valeur : $37.57 \pm 10.94 \Omega$ (voir Table IV-2). Pour cette faible épaisseur, il est possible que l'interface avec l'électrolyte soit hétérogène, ou que les points de contact avec le collecteur de courant soient relativement peu nombreux. Les autres valeurs de résistances de transfert de charge restent cohérentes avec celles trouvées dans la précédente étude, soit $\sim 20\Omega$. La résistance ohmique est légèrement plus faible que celle de la précédente étude pour la même condition ($14.02 \pm 1.74 \Omega$ dans cette étude, contre $18.08 \pm 3.00 \Omega$ dans la précédente). Cela peut être dû aux différentes erreurs entre les deux expériences : variations de concentration de PBF ou de FFP dans les solutions, température, distance inter-électrode, conductivité électrique des électrodes et enfin différences dans la résistance de contact.

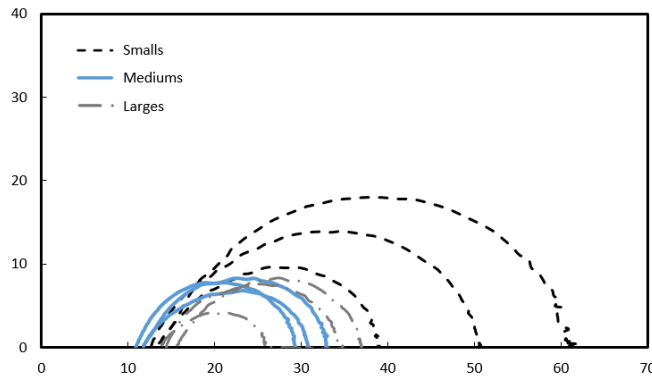


Figure IV-13 : Différences de réponses d'impédance selon l'épaisseur de l'électrode de travail (Small=2.5mm, Medium=5mm et Large=10mm), $c_{\text{ferri/ferro}} = 10\text{mM}$, $\sigma = 24.5\text{mS/cm}$, $f=50\text{kHz}$ à 100mHz , $10\text{mV} \sim \text{pic}$

Table IV-2 : Valeur des paramètres d'impédance extraits avec ZView selon l'épaisseur des anodes (systèmes)

Epaisseur	$R_{ohmic} (\Omega)$	$C_{dl,eq} (F)$	$R_{ct} (\Omega)$	W_s
10mm	14.02 ± 1.74	$(1.67 \pm 0.32)e^{-5}$	21.16 ± 1.44	— ^a
5mm	11.69 ± 0.55	$(1.98 \pm 0.24)e^{-5}$	19.50 ± 1.38	— ^a
2.5mm	13.56 ± 0.78	$(1.46 \pm 0.31)e^{-5}$	37.57 ± 10.94	— ^a

^aPhénomène de diffusion non apparu dans ces mesures d'impédance

IV.E.3. Perspectives

L'étude de l'épaisseur a permis de sélectionner une épaisseur assurant la reproductibilité des mesures d'impédance tout en permettant une économie non négligeable sur les coûts de l'électrode. De prochaines études sont nécessaires pour mieux comprendre l'impact de l'épaisseur sur la réponse électrochimique. En effet, la diffusion dans l'électrode (partie basse fréquence pour les systèmes électrochimiques) à différents potentiels n'a pas été étudiée ici, mais pourrait avoir un rôle relativement important selon l'épaisseur du feutre utilisé. En outre, l'étude à forte conductivité fait perdre beaucoup de sensibilité à la variation d'autres paramètres (voir sections suivantes). Malgré ces limites de l'étude, celle-ci a quand-même permis l'identification d'une épaisseur optimale parmi les trois disponibles, en excluant la plus faible

épaisseur, trop variable, même à forte conductivité.

IV.F. Impact de la conductivité

IV.F.1. Influence des constituants sur la conductivité

IV.F.1.i. *La conductivité selon la concentration en PBS*

La conductivité ionique est un facteur important dans la réponse électrochimique. En effet, les réactions électrochimiques aux abords de l'électrodes sont dépendantes du transfert des ions au sein de l'électrolyte pour maintenir une neutralité de charge. Lorsque la concentration en ions est très faible, celle-ci devient limitante et ralentit le rythme des réactions chimiques. L'augmentation de la conductivité ionique se fait par l'adjonction de sels dans l'électrolyte, réactifs ou neutres vis-à-vis des réactions électrochimiques. Une solution de tampon phosphate PBS est donc ajoutée pour réguler la conductivité ionique. La Figure IV-14 présente la courbe d'étalonnage d'augmentation de la conductivité ionique selon la concentration en PBS (réalisé par régression linéaire à partir de 5 conditions sous Matlab).

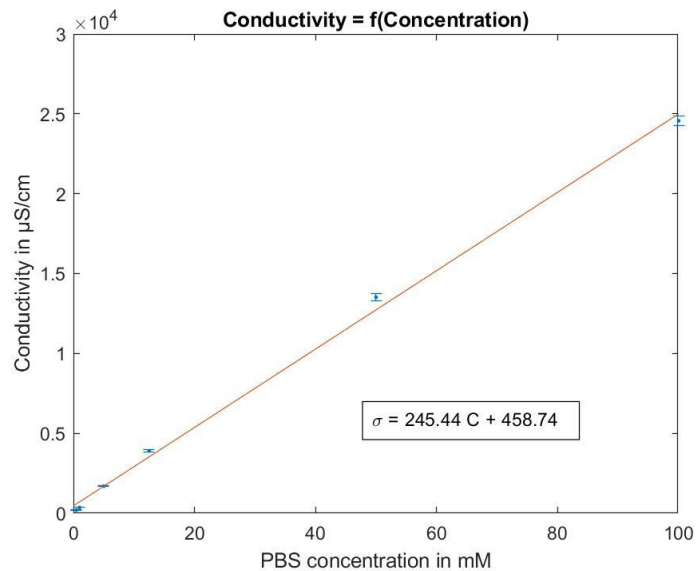


Figure IV-14 : Courbe étalonnage de conductivité ionique en fonction de la concentration en PBS

IV.F.1.ii. *La concentration en FFP influence la conductivité*

Un des principaux problèmes de mise en œuvre d'une étude sur l'impact de la conductivité provient de l'influence de la concentration en couples oxydant réducteur sur la conductivité. Ainsi, sans PBS, à la concentration de 10mM de FFP, la conductivité ionique est égale à $7.5mS/cm$. Avec ajout de PBS à 0.1M dans l'électrolyte, la conductivité de la solution monte à $33.5mS/cm$. Or, les biopiles à base de plantes sont contraintes de fonctionner dans un électrolyte à une conductivité acceptable pour les plantes. Si certaines plantes halophytes sont capables de supporter des milieux salins très conducteurs, la grande majorité des plantes existantes et utilisées dans ces systèmes ne supporte pas de vivre dans ces conditions. Pour se rapprocher au mieux des conditions imposées par cette contrainte, il faut se placer à la conductivité du sol, qui ne dépasse guère $1mS/cm$ ($0.5mS/cm$ pour les terreux universels ou la plupart des argiles). Ainsi, non seulement la concentration en PBS doit être nulle, mais en plus, la concentration en FFP doit être très faible,

ce qui modifie un autre paramètre, la concentration en espèces redox.

Pour étudier l'impact de la conductivité, la concentration en FFP a donc été ramenée à 0.5mM, et du PBS a été rajoutée de manière à contrôler la conductivité finale. Trois différentes conductivités ont été étudiées : 24mS/cm (correspond à l'étude de l'impact de l'épaisseur), 11.5mS/cm, et 0.5mS/cm (aucun apport de PBS).

IV.F.2. Résultats

IV.F.2.i. Courbes de Nyquist

A cette concentration en espèces redox, les réponses en impédance des systèmes à deux électrodes sont très bruitées, à cause de la forte résistance de l'électrolyte, ce qui impose un courant très faible et un faible rapport signal sur bruit. L'étude se focalise donc sur les cathodes. Les diagrammes de Nyquist des cathodes à différentes conductivité sont présentés dans la Figure IV-15. La première conclusion de ces résultats est le manque global de reproductibilité entre les cathodes dans ces conditions. Une reproductibilité avec une concentration en ions plus forte n'implique donc pas une reproductibilité à faible conductivité. Pour être sûr que le problème ne venait pas du contact, des collecteurs faits à partir de pièce de titane ont également été utilisées, et la résistance de contact était vérifiée à l'ohmmètre. Les résultats avec le titane étaient identiques qu'avec le fil d'acier inox (comparaison non montrée). Les graphes de Nyquist sont similaires à ceux des précédentes études, à l'exception qu'ils font apparaître un élément de diffusion à basse fréquence qui n'apparaissait lors de l'étude de l'épaisseur. Deux causes sont à l'origine de l'apparition de la diffusion :

- La gamme de fréquences a été élargie pour atteindre des fréquences plus basses, passant de 100mHz à 10mHz. Le phénomène de diffusion intervient dans la gamme de fréquence nouvellement explorée
- La faible concentration en espèces redox dans l'électrolyte favorise l'absence de réactifs à l'interface de l'électrolyte (voir II.B.1.i. Modèle électrochimique). La réaction électrochimique devient alors rapidement contrôlée par la diffusion des espèces redox.

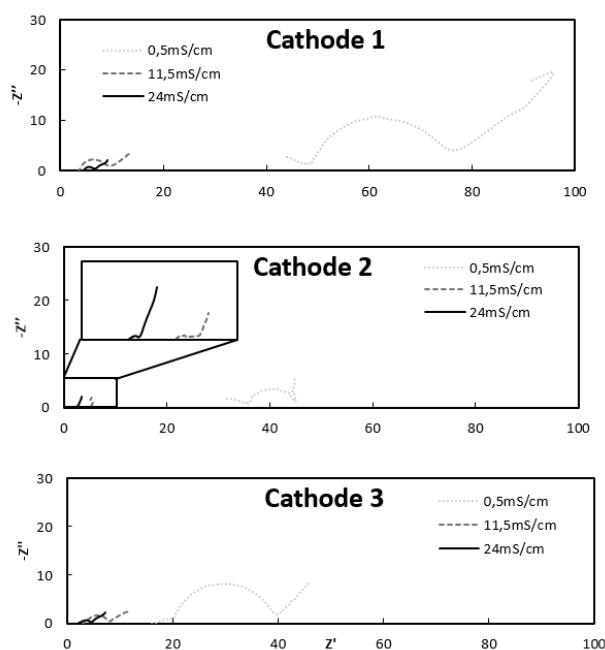


Figure IV-15 Impédances des différentes cathodes selon la conductivité de l'électrolyte ($c_{\text{ferril/ferro}} = 0.5\text{mM}$), $f=50\text{kHz}$ à 10mHz

IV.F.2.ii. *Extraction des paramètres d'impédance*

Lors de l'extraction des paramètres d'impédance, la diffusion a été modélisée par une impédance de Warburg « short » (W_s). Pour les trois conditions de conductivité, la partie diffusive de l'impédance de la cathode 2 était très singulière (voir Figure IV-15), et l'erreur d'estimation des paramètres était trop importante pour considérer que le modèle était valide sur cette cathode. Le phénomène de la cathode 2 était déjà apparu dans des résultats préliminaires, et pourrait décrire des interactions plus complexes dans ces gammes de fréquence. De futures investigations pourraient s'intéresser à ce type de phénomène singulier. La modélisation de la diffusion s'est cependant focalisée uniquement sur les cathodes 1 et 3 dans cette étude, beaucoup plus pertinentes au regard du modèle choisi. Ce choix apporte une limitation aux résultats de l'étude, mais ouvre une perspective pour rendre compte de tous les modèles d'impédance de diffusion possible avec cette configuration d'électrode. Par ailleurs, pour la condition de conductivité la plus forte (24mS/cm), dans les très basses fréquences, un autre phénomène de diffusion plus capacitif apparaît, il n'est pas pris en compte dans les extractions (les points de mesure correspondants ne sont pas utilisés dans le logiciel ZView®).

La résistance ohmique est très variable pour une faible conductivité ($34.27 \pm 20.00 \Omega$), et beaucoup plus élevée que pour des conductivités plus importantes. Pour 24mS/cm et 11.5mS/cm , la résistance ohmique reste stable ($3.45 \pm 0.23 \Omega$ et $3.42 \pm 1.59 \Omega$, respectivement), ce qui signifie qu'à partir de 11.5mS/cm , la résistance ohmique est uniquement affectée par la résistivité du feutre de carbone, celle du collecteur et par la qualité du contact entre les deux matériaux. La légère variation de la résistance ohmique peut aussi s'expliquer par le placement de l'électrode de référence. Pour les trois conductivités, la capacité de double couche équivalente des cathodes reste inchangée en modifiant la distance inter-électrode ($\sim 7e^{-4}F$). Il semble intéressant de noter que cette valeur est 40 fois supérieure à la capacité de double couche des systèmes cathodes-anodes ce qui semble logique. La capacité de double couche du système n'est pas impactée par la concentration en espèces redox. L'analyse du témoin dans l'étude sur l'impact du sol (IV.H.2.ii) permet de vérifier que les mêmes ordres de grandeurs sont trouvées entre les capacités de double couche pour des concentrations en espèces redox différentes. La résistance de transfert de charge diminue inversement à la conductivité ionique, ce qui semble plutôt cohérent car une plus grande quantité d'ions permet d'augmenter la probabilité de transfert de charge (Table IV-3). Cela veut également dire que le transfert de charge est limité par cette conductivité dans la gamme étudiée. Il est également intéressant de noter que la résistance de transfert de charge est relativement plus homogène que les autres paramètres. Enfin, la diffusion modélisée par l'élément de Warburg donne des résultats assez hétérogènes. Cela provient des erreurs importantes liées au manque de points et au bruit dans cette région. Néanmoins, la résistance de Warburg $W_{s,R}$ semble suivre la même tendance que la résistance ohmique, avec pas ou peu de différences entre les deux conductivités les plus importantes. Pour le paramètre $W_{s,T}$, la fluctuation des résultats et les erreurs d'estimations rendent trop complexes l'analyse des résultats. Il est possible que le phénomène de diffusion soit trop complexe pour être représenté par cet élément, avec de fortes non-linéarités, dépendant de l'état de surface et de la structure 3D de l'électrode. Le cas échéant, d'autres études spécifiques doivent être engagées pour comprendre les différents phénomènes physiques à l'œuvre dans cette situation et les traduire par des modèles statistiques et mathématiques.

Table IV-3 : Extraction des paramètres d'impédance de cathode avec ZView selon la conductivité (seules les cathodes 1 et 3 sont prises en compte)

$\sigma(\text{mS/cm})$	$R_{ohmic} (\Omega)$	$C_{dl,eq} (F)$	$R_{ct} (\Omega)$	W_{sR}	W_{sT}
0.5	34.27 ± 20.00	$(6.02 \pm 3.04)e^{-4}$	22.69 ± 5.98	32.90 ± 11.29	64.29 ± 30.63
11.5	3.45 ± 0.23	$(7.34 \pm 0.83)e^{-4}$	5.31 ± 0.85	7.80 ± 2.46	28.67 ± 1.80
24	3.42 ± 1.59	$(7.10 \pm 2.64)e^{-4}$	2.18 ± 0.09	7.73 ± 5.96	— ^a

^aEcart-type entre les deux valeurs trop important (provient d'une erreur d'estimation trop importante sur la cathode 1)

En résumé, la conductivité semble être un paramètre très influent sur les éléments résistifs de l'impédance du système. Les différentes résistances diminuent avec l'augmentation de la conductivité. Pour diminuer l'impédance globale du système, il convient d'augmenter la conductivité. Cependant, à partir de 11.5 mS/cm , la résistance ohmique et celle de Warbug ne sont limitées que par les résistivités des matériaux et la qualité du contact électrode-collecteur. Seule la résistance de transfert de charge diminue, mais à 11.5 mS/cm , elle est déjà du même ordre de grandeur que les autres éléments résistifs. Dans l'application d'une biopile, dans laquelle l'augmentation de la conductivité entraîne des contraintes sur le biofilm et des coûts supplémentaires, Le gain obtenu en augmentant la conductivité au-delà de 11.5 mS/cm n'est pas si important par rapport aux pertes en performances du biofilm dans des conditions trop salines. Cette valeur semble donc être une valeur optimale, sinon limite, comme déjà explicité dans la littérature [96].

IV.G. Impact de la distance inter-électrode

IV.G.1. Distance et conductivité ionique

Dans cette étude, il est apparu important de comprendre l'impact de la position de l'anode sur l'impédance du système. En effet, Kazemi *et al.* estiment par exemple que la résistance ohmique varie linéairement avec la distance inter-électrode [130]:

$$R_{ohmic} = \frac{R_s + \frac{d}{\sigma}}{S} \quad (\text{IV-3})$$

Où R_s est la résistivité ionique du séparateur (en $\Omega \cdot \text{cm}^2$), d est la distance inter-électrode (en cm) σ la conductivité ionique de l'électrolyte (en S/cm), et S la surface de l'électrode (en cm^2). La distance inter-électrode est donc un paramètre relativement important. Pour réduire l'impédance, il apparaît alors naturel de réduire la distance inter-électrode. Or, pour les biopiles, une anode proche de la surface est sensible à la diffusion du dioxygène, qui court-circuite la pile voire dégrade le biofilm. En outre, lorsque les exsudats racinaires des plantes sont utilisés comme réducteur à l'anode, la concentration de ceux-ci est plus importante au niveau du développement racinaire le plus dense, soit plus profond dans beaucoup de situations. Une étude de la chute ohmique en fonction de la profondeur de l'anode semble donc justifiée, tant le choix de placement de l'anode dépend de multiples facteurs.

Dans l'équation de Kazemi *et al.* présentée ci-dessus, la dépendance de la résistance ohmique à la distance inter-électrode est inversement proportionnelle à la conductivité ionique. Cela signifie que pour une forte conductivité, l'impact de la distance inter-électrode est faible, mais est décuplé dans le cas de faible conductivité. L'étude de la distance inter-électrode peut donc difficilement se faire à forte conductivité. Malgré cela, il a été démontré qu'une

étude à faible conductivité rendait les résultats très peu reproductibles. Pour rendre compte de tous les phénomènes, la distance inter-électrode a d'abord été étudiée à forte conductivité (24mS/cm), puis à faible conductivité (0.5mS/cm).

IV.G.2. Résultats

IV.G.2.i. Distance inter-électrode à forte conductivité

Les essais ont d'abord été réalisés à forte conductivité (10mM FFP, 0.1M PBS). Les graphes de Nyquist de la cathode, de l'anode et du système sont présentés sur la Figure IV-16 (un seul échantillon), selon la profondeur de l'anode (i.e distance inter-électrode). A forte conductivité, la distance inter-électrode n'a que peu d'impact sur l'impédance du système, mais la résistance ohmique de l'anode (donc du système) tend à augmenter légèrement avec la distance inter-électrode. La capacité double couche équivalente reste de l'ordre de grandeur de $1e^{-5}F$, même si une légère corrélation négative est observée avec la distance inter-électrode. Ce résultat n'est pas statistiquement significatif pour l'interpréter correctement. Enfin, la résistance de transfert de charge ne semble pas affectée par le changement de distance.

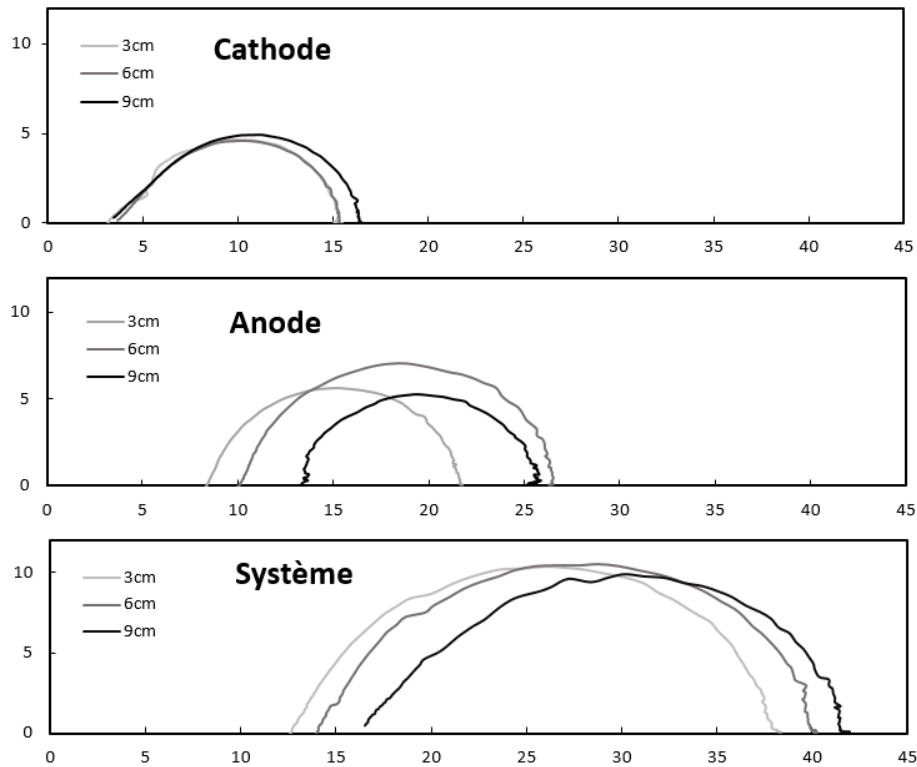


Figure IV-16 : mesures d'impédance des différentes configurations, à trois distances inter-électrode, $f=50\text{kHz}$ à 100mHz , 10mV ~ pic

Table IV-4 : Extraction des paramètres d'impédance du système avec ZView (pas de triplicat)

Configuration	Distance	$R_{ohmic} (\Omega)$	$C_{dl_{eq}} (F)$	$R_{ct} (\Omega)$
Cathode	3cm	4.65	$3.12e^{-5}$	10.63
	6cm	4.54	$1.64e^{-5}$	10.84
	9cm	4.66	$1.28e^{-5}$	11.76
Anode	3cm	8.48	$2.17e^{-5}$	13.20
	6cm	10.25	$2.24e^{-5}$	16.33
	9cm	13.38	$2.55e^{-5}$	12.20

	3cm	13.40	$1.06e^{-5}$	24.70
Système	6cm	14.72	$9.25e^{-6}$	25.45
	9cm	18.04	$7.70e^{-6}$	23.62

IV.G.2.ii. *Distance inter-électrode à faible conductivité*

Les graphes de Nyquist des impédances des échantillons sont représentés Figure IV-17. Comme déjà énoncés dans l'étude sur l'impact de la conductivité IV.F.2. , la condition de faible conductivité provoque une non-reproductibilité des impédances des échantillons, sensibles aux hétérogénéités de structure. Néanmoins, les résultats peuvent toujours être analysés qualitativement. Premièrement, les mesures d'anode et de système sont très bruitées, car l'impédance est très importante, le rapport signal (courant) sur bruit est très faible. Il est cependant possible d'étudier les principaux paramètres comme la résistance ohmique de l'anode. La plus grande différence entre les distances inter-électrode provient de cette dernière, qui augmente avec la distance (sauf pour l'impédance à 9cm de l'anode 2 qui est considérée comme une mesure aberrante). Cela semble cohérent, car en augmentant la distance inter-électrode, l'anode s'éloigne de l'électrode de référence. L'impédance mesurée est donc la somme de celle de l'anode et de la résistance ionique de l'électrolyte, contribuant essentiellement à la résistance ohmique. Ce changement de résistance ohmique s'aperçoit également sur l'impédance du système. Il semble que la distance a également un impact sur la résistance de transfert de charge de la cathode : sur les deux premiers échantillons, R_{ct} diminue avec l'augmentation de la distance, mais augmente avec celle-ci sur le troisième échantillon. Le changement de ce paramètre peut provenir de la manipulation des échantillons.

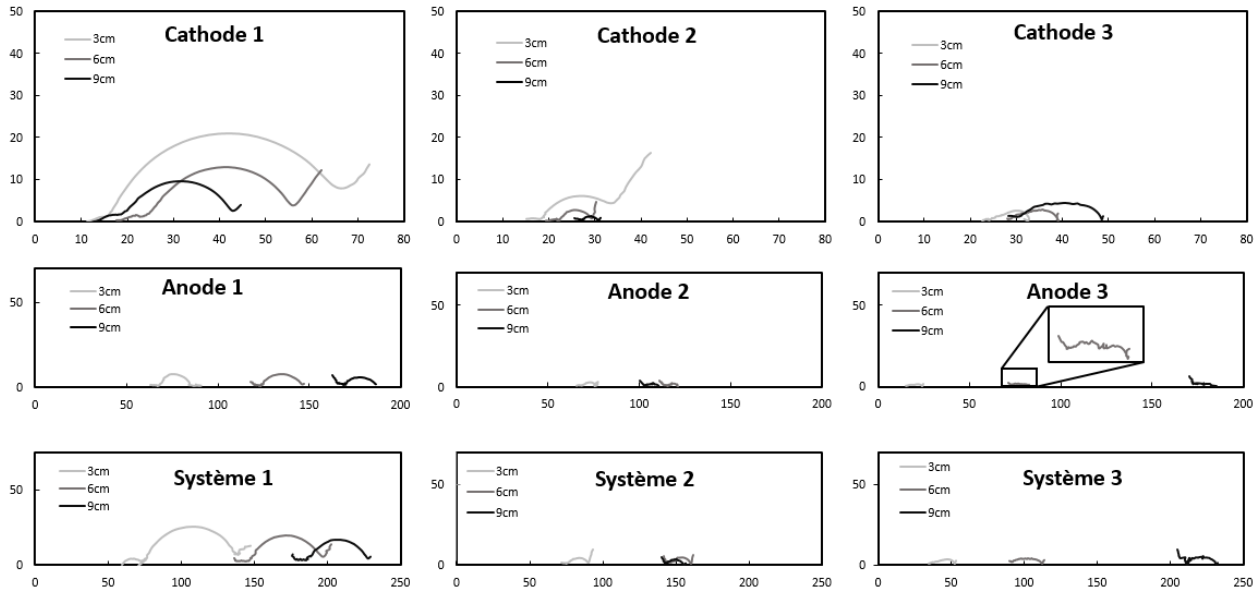


Figure IV-17 : Courbes de Nyquist des impédances des cathodes (haut), anodes (milieu) et systèmes à deux électrodes (bas) des trois échantillons, selon la distance inter-électrode ($\sigma = 0.5mS/cm$, $c_{FFP} = 0.5mM$)

En conclusion, l'impact de la distance inter-électrode est modulé par la conductivité ionique du milieu. Dans le cas de forte conductivité, aucun impact de la distance inter-électrode n'apparaît sur les mesures d'impédance. En revanche,

lorsque la conductivité est faible car proche de celle utilisée dans les biopiles à base de plantes, la résistance ohmique du système est fortement impactée (voir Figure IV-18). Pour diminuer l'impédance au maximum afin d'améliorer les performances du système, il convient donc d'augmenter la conductivité ou de diminuer la distance inter-électrode.

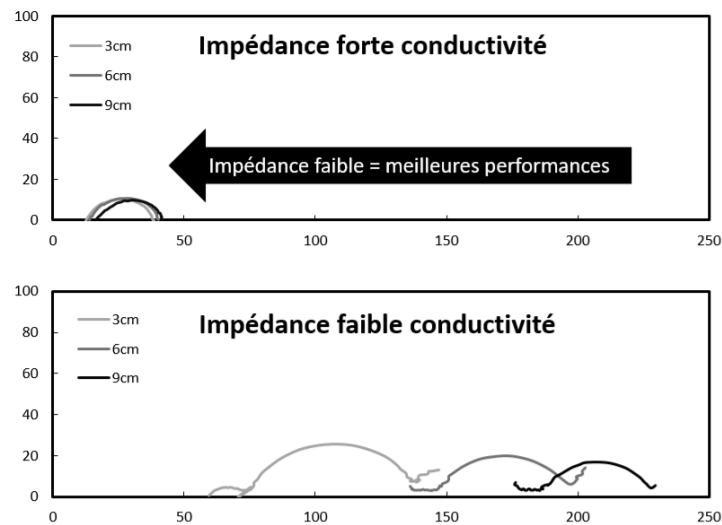


Figure IV-18 : Illustration de la différence de l'impact de la distance inter-électrode sur l'impédance du système

IV.H. Impact du sol

IV.H.1. Méthodes de caractérisation

Deux sols sont choisis pour étudier leur impact sur l'impédance du système. Un sol issu des berges d'un étang et un sol issu de sable de plage. Les sols sont premièrement caractérisés pour extraire leurs propriétés physicochimiques : la conductivité, le pH, la composition en éléments chimiques, et la distribution particulaire. Les sous-sections suivantes présentent les protocoles utilisés pour déterminer chacune des propriétés du sol, énoncées précédemment.

IV.H.1.i. Conductivité électrique

La conductivité électrique (Electrical Conductivity : EC) du sol permet de mesurer la concentration de charges et de particules ionisées dans le sol. Cette concentration est un paramètre très important pour l'application des biopiles à base de plantes pour plusieurs raisons. Premièrement, les plantes utilisent les gradients de potentiel osmotique et de concentrations d'ions pour absorber les nutriments dont elles ont besoin. L'impact de la concentration en ions dans le sol sur la croissance de la plante est donc immense [217]. Deuxièmement, la conductivité ionique est également un paramètre prioritaire dans l'optimisation de l'impédance interne. Connaître l'EC d'un sol permet d'éviter les biais d'analyse des résultats et de prédire quel sol donnera les meilleurs résultats. Un sol est considéré comme salin si l'EC de l'extrait de ce sol est supérieur à $4mS/cm$ [218]. Les principaux ions provenant de sels solubles sont les cations Na, Ca, Mg, et les anions SO_4 , Cl . Il est également possible de trouver des concentrations mineures d'ions K , HCO_3 , et NO_3 . En cas de forte concentration d'ions Na^+ , le sol est dit « sodique ». La sodicité est caractérisée par le « Exchangeable sodium percentage » (ESP), ou par le « Sodium Adsorption Ratio » (SAR). Le sol est considéré comme sodique si le SAR dépasse 13.

L'EC d'un sol peut être mesurée dans le sol directement (EC_{as} , mesure la plus fréquemment rencontrée), dans l'extrait

de pâte à saturation (EC_e), ou dans l'eau extraite du sol à différents ratio, de 1:1 à 1:5 (EC_{ratio}). La mesure dans le sol directement (EC_a) nécessite des instruments de l'ordre de grandeur du mètre, car cette mesure doit moyenner des variabilités locales. Elle peut se réaliser par mesure à quatre électrodes (Wenner array), réflectométrie en domaine temporel (TDR) ou induction électromagnétique [219], cette dernière étant la plus couramment utilisée. Cependant l'EC est influencée par plusieurs paramètres environnementaux comme l'humidité, la température, etc. La mesure de l'EC en laboratoire a donc été standardisée. La méthode de la pâte saturée est celle qui fournit les résultats avec le moins d'erreur possible, mais elle est également celle qui demande le plus de temps. Elle consiste à fixer un ratio sol:eau le plus élevé possible, tout en permettant la mesure de conductivité en diluant le moins possible. En effet, la dilution peut entraîner des erreurs, des surestimations de l'EC et des changements de composition en soluté. Par exemple, pour un sol contenant du gypse (Sulfate de Calcium $CaSO_4$), la dilution ne changera pas la concentration en Ca^{2+} et SO_4^{2-} , tandis que les concentrations des autres ions diminueront [220]. En générale, la teneur en eau est deux fois celle de la capacité de champ du sol. Le procédé est expliqué comme suit :

- Déterminer la teneur massique en eau dans les échantillons de sol : peser un sous-échantillon (30-50g) de sol séché par simple exposition à l'air, le sécher dans un four séchant à 105°C, le repeser, et déterminer la teneur massique en eau

$$t_{eau} = \frac{M_{sol\ humide} - M_{sol\ sec}}{M_{sol\ sec}} \quad (IV-4)$$

- Peser entre 200 et 400g de sol séché à l'air, avec teneur en eau connue, et le stocker dans un contenant fermé. Retenir le poids total avec le contenant
- Ajouter de l'eau déionisée en mélangeant pour saturer le sol en eau. A saturation, la pâte générée se met à briller, s'écoule lentement lorsque le contenant est incliné, glisse de la spatule, et se regroupe après avoir secoué le contenant
- Attendre 4h pour vérifier que le critère de saturation est toujours complété. Si de l'eau s'est accumulée à la surface, rajouter du sol pesé au préalable et mélanger. Si le sol ne brille plus, rajouter de l'eau déionisée et mélanger à nouveau
- Peser le contenant. Noter l'augmentation du poids, correspondant à la quantité d'eau ajoutée. Calculer le pourcentage de saturation P_{sat} :

$$P_{sat} = \frac{M_{eau\ ajoutée} + M_{eau\ dans\ le\ sol}}{M_{sol\ sec}} \times 100 \quad (IV-5)$$

- Attendre au moins 4h (voire une nuit) que l'équilibre se fasse entre les minéraux du sol et de l'eau. Mesurer le pH si besoin
- Transférer le sol humide dans un entonnoir de type Büchner (équipé d'un filtre) et récupérer l'extrait à l'aide d'une pompe à vide.
- Stocker l'extrait à 4°C jusqu'à l'analyse d'EC et de cations et anions solubles.

Les sols organiques doivent être extraits sans séchage préalable, et peuvent nécessiter un temps plus long avant

stabilisation de la saturation.

L' EC_{ratio} est obtenue plus simplement, mais les résultats sont moins fiables :

- Peser une quantité de sol séché à l'air ambiant dans une flasque, ajouter de l'eau déionisée pour atteindre le ratio désiré (1:1 ou 1:2 sont préférés), secouer pendant 1h
- Centrifuger si possible, filtrer le surnageant et stocker l'extrait à 4°C pour analyse d'EC ultérieure (conductimètre HACH LANGE).

IV.H.1.ii. *Le pH et l'acidité*

Le pH d'un sol est la concentration en protons H^+ contenue dans le sol. Il se mesure soit directement dans la pâte saturée (voir sous-section précédente sur la conductivité), soit avec la méthode de Carter et Gregorich [221] : 2g de sol séché sont versés dans 20ml d'eau, puis centrifugé 30minutes, laissés reposer 15 minutes avant de faire la mesure du pH de la solution obtenue.

Le pH d'un sol délivre bien plus d'informations que la simple concentration en protons. Les gammes de pH d'un sol permettent d'identifier certaines caractéristiques du sol, la présence d'éléments toxiques pour les plantes, etc. [222] :

- **$2 < pH < 3$** : un pH très acide implique la présence d'acide minéral libre, souvent H_2SO_4 . Cet excès de protons est souvent nocif pour les plantes, et indique que le sol n'est pas adapté à la culture
- **$4 < pH < 5$** : un pH légèrement acide peut indiquer la présence d'ions Aluminium Al^{3+} dans des sols minéraux
- **$7.6 < pH < 8.3$** : un pH dans cette gamme et au-delà indique souvent un sol calcaire $CaCO_3$. L'acidité ne représentera pas un problème pour une culture, contrairement au Fer et Zinc, qui seront difficilement dissous
- **$pH > 8.3$** : au-delà de 8.3, les carbonates de calcium précipitent et ne sont plus responsables de la montée en pH. Un pH de 9 peut alors être dû à un excès de carbonate de sodium Na_2CO_3 . Le sodium en excès définit un sol sodique

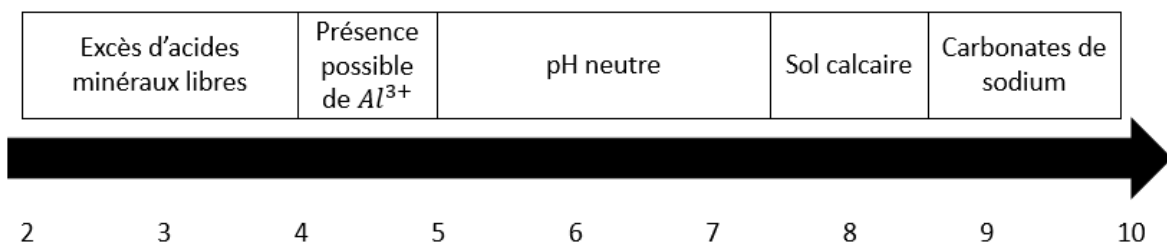


Figure IV-19 : propriétés du sol selon son pH.

IV.H.1.iii. *Distribution particulière*

En plus des caractéristiques chimiques du sol, les propriétés physiques peuvent également avoir un impact sur la croissance de la plante, ou sur la porosité/perméabilité du sol. Ainsi, le sol peut être défini selon la distribution des diamètres d des grains qui le composent (voir Figure IV-20) :

- **$d > 2mm$** : ces particules grossières sont considérées comme du gravier ou des cailloux. Elles ne sont en général pas comptabilisées dans l'étude granulométrique

- $0.05\text{mm} < d < 2\text{mm}$: Ces particules constituent le sable du sol. On distingue les sables fins des sables grossiers selon que le diamètre est inférieur ou supérieur à $200\mu\text{m}$, respectivement
- $2\mu\text{m} < d < 50\mu\text{m}$: Cette catégorie de particules est dénommée « Limons ». Comme le sable, les limons fins diffèrent des limons grossiers selon que le diamètre est inférieur ou supérieur à $20\mu\text{m}$.
- $d < 2\mu\text{m}$: Enfin, les particules les plus fines sont les argiles.

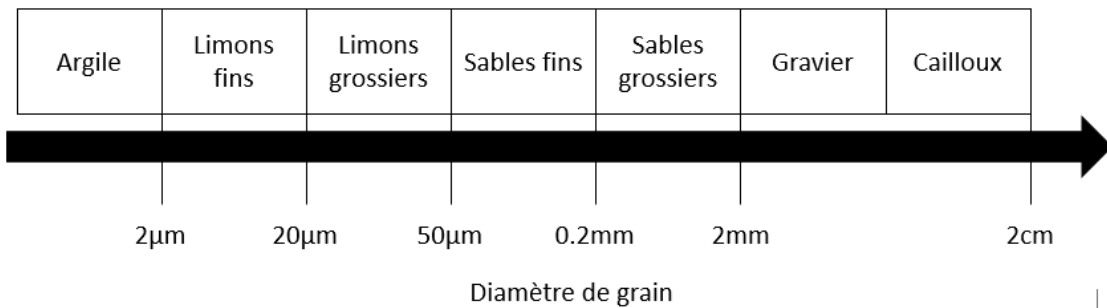


Figure IV-20 : Dénomination des particules selon leur diamètre ou taille caractéristique

Un sol étant rarement 100% argileux ou 100% sablonneux, sa granulométrie est représentée en pourcentages cumulés (Figure IV-21a) ou en pourcentages de chacune des catégories (placement dans un triangle de composition, Figure IV-21b).

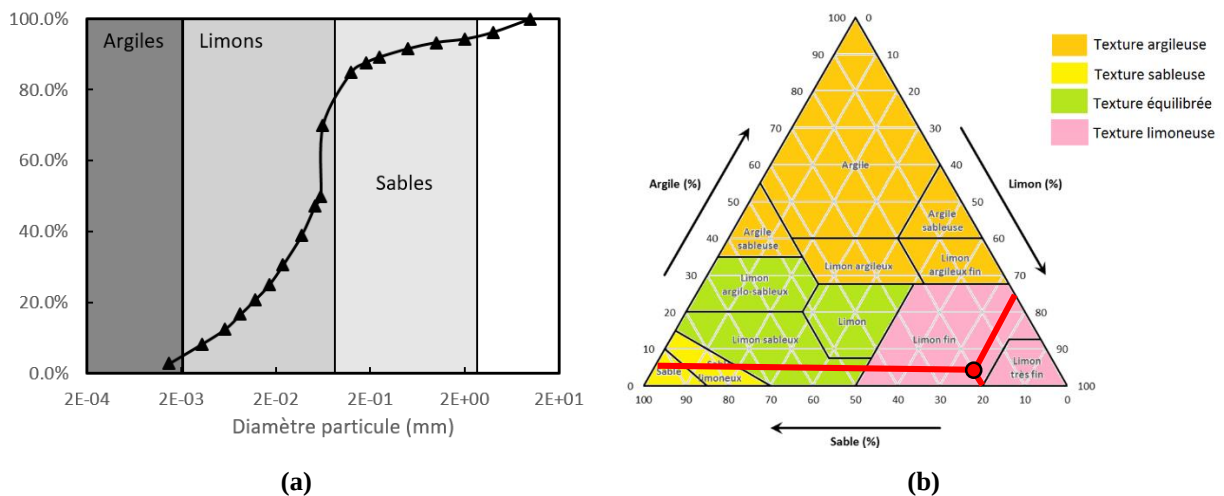


Figure IV-21 : Représentation graphique de la distribution particulaire d'un sol : (a) courbes de pourcentages cumulés et (b) placement sur le triangle de composition du sol (issu de [223])

Pour obtenir cette information, deux méthodes complémentaires existent : la granulométrie (permettant de définir essentiellement la composition du sable) et la sédimentométrie (pour les limons et argiles).

• Granulométrie

Le principe de cette méthode est d'utiliser une colonne de tamis à tailles de mailles décroissantes au travers desquels le sol sec est passé successivement (Figure IV-22a). Chaque tamis est pesé au début (pour la tare) et à la fin de l'expérience, la différence entre les deux masses correspond à la masse de particules du sol dont le diamètre est plus important que la taille de maille du tamis. Les particules fines ont tendance à s'aggréger en séchant, ce qui rend

complexe le passage au travers des mailles des tamis. Il est alors nécessaire d'utiliser un filet d'eau et/ou une brosse pour désagréger les particules (Figure IV-23). L'utilisation de l'eau implique qu'il faut sécher le tamis au four séchant pour chaque tamis, voire refaire l'opération plusieurs fois, car certaines particules peuvent s'aggréger en dessous des mailles. Cette expérience prend alors beaucoup de temps (plusieurs jours).

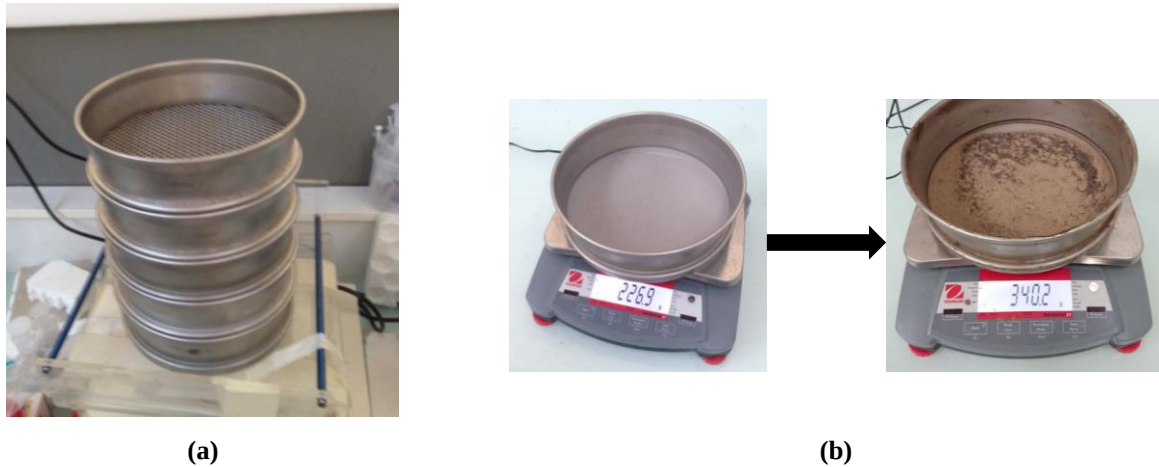


Figure IV-22 : (a) pile de tamis servant à la granulométrie de 4mm à 0.063mm (b) tare des tamis suivie de la pesée du tamis avec refus



Figure IV-23 : Passage du sol dans la pile de tamis à l'aide d'eau déionisée et de la brosse

Chaque masse de refus/passant de tamis est répertoriée dans un tableau et les refus/passants cumulées sont ramenées à la masse totale sous forme de pourcentage cumulé. La masse totale (somme de toutes les masses de refus) est comparée à la masse de sol initiale, l'erreur ne devant pas être supérieure à 5% :

$$e = \frac{M_{sol\ initial} - \sum M_{refus}}{M_{sol\ initial}} < 5\% \quad (IV-6)$$

Taille de tamis (mm)	Fond	0.063	0.125	0.18	0.25	0.5	1	2	4
Tare tamis	$m_{i\ tare}$								
Masse tamis avec refus	$m_{i\ tamis\ refus}$								
Masse refus	$m_{i\ refus} = m_{i\ tamis\ refus} - m_{i\ tare}$								

Masse refus cumulée

$$m_{i_{ref\ cum}} = m_{i_{refus}} + m_{i+1_{ref\ cum}}$$

Masse passant cumulée

$$m_{i_{pass\ cum}} = m_{0_{ref\ cum}} - m_{i_{ref\ cum}}$$

% passant cumulé

$$m_{i\%pass\ cum} = m_{i_{pass\ cum}} / m_{0_{ref\ cum}}$$

Sédimentométrie

La granulométrie atteint une limite correspondant à la taille de la maille du tamis le plus fin ($63\mu m$), qui correspond à la limite sable fin/limon grossier. Au-delà, s'il existe des tailles de mailles de tamis plus petites, elles sont difficiles à utiliser, car facilement bouchées, difficilement nettoyables, et le passage du sol nécessite des techniques plus avancées. La sédimentométrie est une technique complémentaire normalisée [224] permettant d'estimer la distribution des particules les plus légères. Comme son nom l'indique, elle consiste à laisser sédimenter le sol préalablement passé au dernier tamis ($63\mu m$) dans une grande éprouvette graduée remplie d'eau déionisée. L'ajout d'un défloculant dans le sol (hexamétaphosphate de sodium) permet de s'assurer que les particules ne sont pas aggrégées entre elles. Le protocole de sédimentométrie était le suivant :

- Préparer la veille une solution de défloculant à 5% massique (soit 50g/l d'hexamétaphosphate de sodium)
- Verser 80g de matériau sec avec 60ml de solution de défloculant et 440mL d'eau déionisée dans un b cher de 500ml. Mélanger à l'aide d'un agitateur mécanique
- Verser la suspension dans une éprouvette graduée de 2L, rincer le b cher à l'eau déionisée et compléter jusqu'à 2000mL avec l'eau déionisée
- Plonger le densimètre dans l'éprouvette et relever la densité à différents temps : 30s, 1min, 2 min, 5min, 20min, 50min, 80min, 240min et 1440minutes si possible. A partir de 5 minutes, retirer le densimètre et le stocker dans l'eau déionisée entre chaque mesure pour éviter que les particules ne se déposent sur le densimètre (Figure IV-24).



Figure IV-24 : densimètre plongé dans l'eau déionisée (  gauche) et éprouvette de sédimentation (  droite).

En faisant l'hypothèse d'une densité identique et homogène pour toutes les particules, ces dernières vont s dimer

plus ou moins rapidement selon leur diamètre. Les particules les plus denses (et donc les plus volumineuses) tombent plus vite, ce qui modifie la densité du volume surnageant au cours du temps. A l'aide d'un densimètre plongé en permanence dans l'éprouvette, il est possible d'estimer le diamètre maximal D_G des particules au centre de gravité du densimètre :

$$D_G = \sqrt{\frac{18\eta}{\gamma_s - \gamma_w} \times \frac{H_r}{t}} \quad (\text{IV-7})$$

Où η est le coefficient de viscosité dynamique (voir calcul de correction de température en annexe « C.1. Sédimentométrie »), γ_s et γ_w sont les poids volumiques (à la température de l'expérience) de la particule et du liquide respectivement, t est le temps en secondes et H_r est la profondeur du centre de gravité du densimètre. Cette profondeur se détermine grâce à la mesure de densité et des données du constructeur du densimètre (voir Figure IV-25) :

$$H_r = H_0 - dR_c(-0.5d_{dens}) \quad (\text{IV-8})$$

Où H_0 est la distance de la division 1000 au centre de gravité (donnée constructeur), d est le pas d'une division (qu'il faut parfois ajuster car la graduation est non constante), d_{dens} est la distance entre les niveaux de suspension avant et après l'introduction du densimètre (cas où le densimètre est retiré entre chaque mesure), et R_c la mesure de la densité corrigée avec la température :

$$R_c = R + C_\theta + 0.5 \quad (\text{IV-9})$$

Où C_θ est un coefficient dépendant de la température.

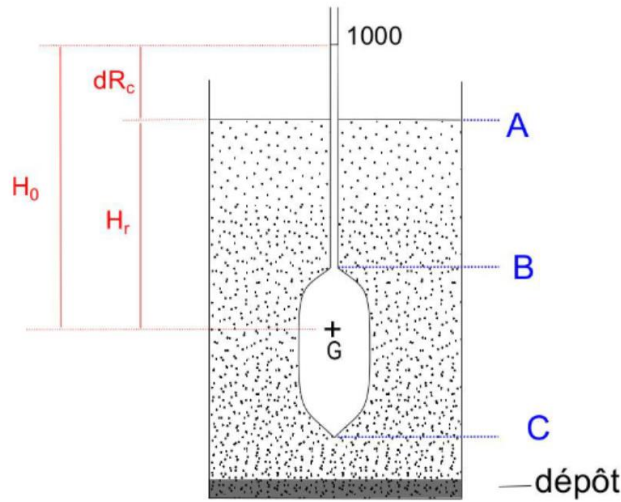


Figure IV-25 : Schéma de détermination de H_r à partir de la mesure de densité corrigée R_c .

L'expression suivante donne alors la fraction y des particules encore en suspension, i-e dont le diamètre est inférieur à D_G :

$$y = \frac{1}{c(0)} \left(\frac{\gamma_s \gamma_w}{\gamma_s - \gamma_w} \right) \frac{R_c}{1000} \quad (\text{IV-10})$$

avec $c(0) = m_0 \gamma_w / V_0$ la concentration initiale de particule en $kN.m^{-3}$, m_0 étant la masse du sol initiale et V_0 le volume total. La Table IV-5 récapitule la liste des paramètres utilisés dans l'expérience de sédimentométrie, ainsi que leur valeur.

Table IV-5 : Valeur des différents paramètres utilisés pour la sédimentométrie

Paramètre	Valeur	Unité	Description
θ	18	$^{\circ}C$	Température
d	1.7	mm	Longueur d'une division (moyenne sur la plage de mesure)
R_{eau}	999.1	$g.cm^{-3}$	Densité de l'eau
η	$1.067e^{-3}$	$Pa.s^{-1}$	Viscosité dynamique à la température θ
c_{θ}	0.5	—	Correction densité température
d_{dens}	7	mm	Distance niveau d'eau avec ajout de densimètre
H_0	169.7	mm	Distance de 1000 au centre de gravité du densimètre
γ_s	26.5	$kN.m^{-3}$	Poids volumique de la particule à la température theta
γ_w	9.81	$kN.m^{-3}$	Poids volumique du liquide à la température theta
m_0	80	g	Masse du sol initiale
V_0	2	L	Volume total

IV.H.2. Résultats

IV.H.2.i. Caractérisation des sols

La Table IV-6 synthétise les différents paramètres obtenus. Premièrement, la teneur massique en eau était beaucoup plus importante pour le sol provenant des berges d'étang plutôt que pour le sable de plage (39.3% vs 10.1%). Par ailleurs, la conductivité du sol de plages en fait un sol salin ($5mS.cm^{-1}$). En le lavant plusieurs fois à l'eau déionisée, le nombre d'ions dissous diminue fortement, de même que la conductivité. En passant ce sol au tamis de taille de maille 250 μm , il s'est avéré que la conductivité provient essentiellement des gros grains, le sel devant certainement cristalliser plus facilement sur ces grains (donnée non montrée).

Table IV-6 : Synthèse de la caractérisation des sols

Sol	Teneur en eau t_{eau}	Pourcentage de saturation P_{sat}	Conductivité ($\mu S/cm$)	pH	Type de sol
Sol de berges	2.9%	69.4%	1087	6.63	Limon fins
Sol de plages	10.1%		5000		Sable
Sol de plages lavé	—		1680		Sable

La Figure IV-26 présente les résultats de granulométrie-sédimentométrie pour les deux types de sols. Un des premiers résultats intéressants est la faible présence d'argiles dans les deux sols. Cependant, le sol issu de plage est composé uniquement de sable (gros grains, 100%), tandis que le sol de berges sera plutôt qualifié de limon fin ([5% ; 75% ; 20%] d'argile, de limons et de sables respectivement).

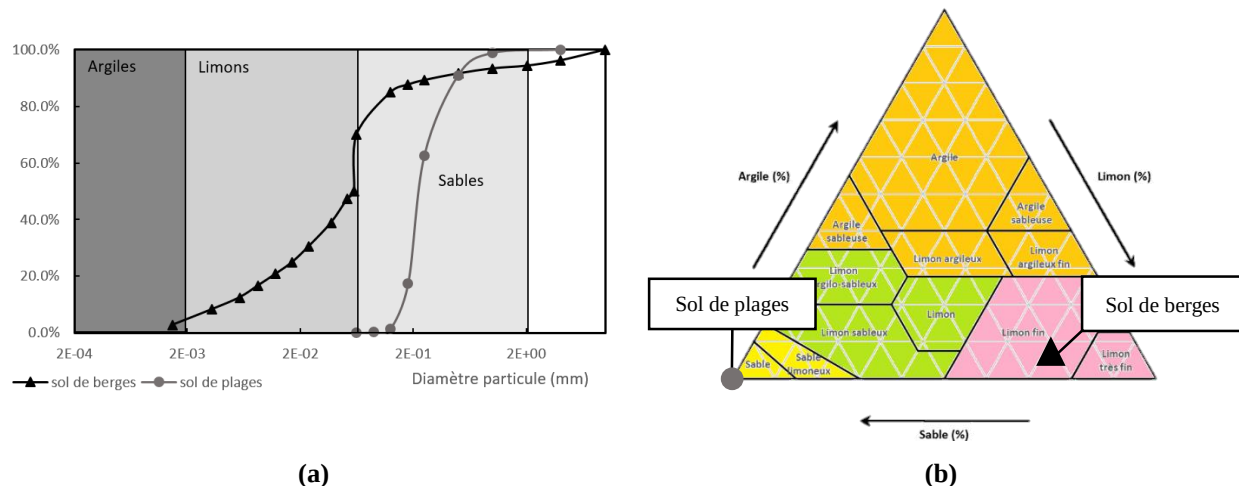


Figure IV-26 : Représentation de la caractérisation des deux types de sol par granulométrie/sédimentométrie : (a) pourcentages cumulés, (b) représentation trigonale

IV.H.2.ii. Impact du sol sur l'impédance

Pour les mesures d'impédance, le sable est lavé à l'eau déionisée pour obtenir une conductivité plus proche de celle du limon fin. Pour les échantillons témoins (sans sol), du PBS a été utilisé pour corriger la conductivité subsistante ($1680\mu S/cm$ pour le sable). Les courbes de Nyquist des systèmes sont représentées Figure IV-27. L'hétérogénéité des résultats est cohérente avec les études précédentes, à faible conductivité. L'extraction des paramètres (Table IV-7) confirme cette grande disparité. Il est donc difficile d'apporter une interprétation quantitative des résultats obtenus. Cependant, qualitativement, une tendance globale se dessine sur la résistance ohmique. En effet, avec du sable, dont la conductivité est très proche des témoins sans sol ($1680\mu S.cm^{-1}$ vs $1600\mu S.cm^{-1}$ resp.), la résistance ohmique augmente significativement. L'hypothèse principale est que les tortuosité et perméabilité du sable rendent difficiles le passage des ions (le coefficient de diffusion est modifié avec ces deux paramètres), ce qui augmente naturellement la résistance ohmique. La résistance ohmique augmente encore plus avec le limon fin, mais cela peut être dû à la combinaison entre une plus faible conductivité et une plus faible perméabilité/forte tortuosité que le sable. Pour ce dernier, il est possible d'apercevoir un deuxième demi-cercle dans les fréquences hautes, caractéristique d'une deuxième interface. La résistance de transfert de charge est très variable, mais relativement plus importante en l'absence de sol. Enfin, la capacité de double couche $C_{dl,eq}$ semble être augmentée d'un facteur 5 en présence de limon (de $(2.45 \pm 0.60)e^{-5}F$ sans sol à $(1.48 \pm 0.46)e^{-4}F$ avec limon). Il est possible que la taille de la double couche à l'interface augmente en présence de limon, ralentissant la diffusion des ions. La capacité de double couche, étant liée à la taille de celle-ci, augmente également.

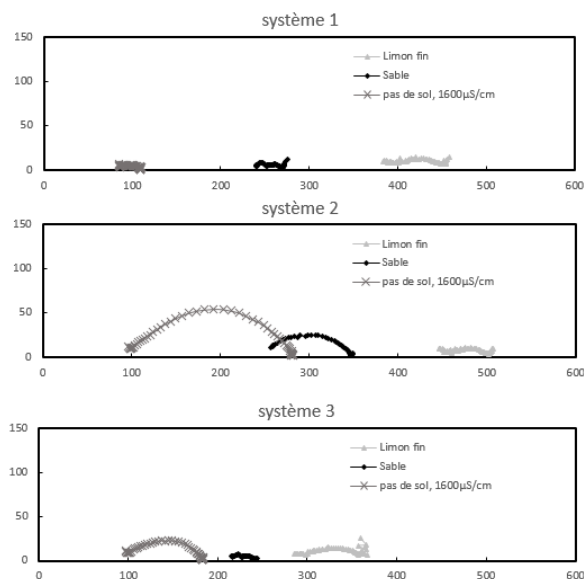


Figure IV-27 : Courbes de Nyquist des différents systèmes selon le type de sol (de haut en bas) limon fin, sable lavé, pas de sol, mais à la conductivité des deux sols lavé

Table IV-7 : Valeur des paramètres d'impédance du système extraits avec ZView selon le type de sol utilisé

Configuration	Condition	$R_{ohmic} (\Omega)$	$C_{dl_{eq}} (F)$	$R_{ct} (\Omega)$
Système	Limon	368.60 ± 81.88	$(1.48 \pm 0.46)e^{-4}$	80.23 ± 16.13
	Sable	219.93 ± 23.30	— ^a	65.70 ± 37.13
	Pas de sol – 1600µS/cm	88.85 ± 10.03	$(2.45 \pm 0.60)e^{-5}$	106.16 ± 78.58
Cathode	Limon	59.09 ± 30.56	$(1.62 \pm 0.52)e^{-4}$	25.02 ± 9.10
	Sable	7.64 ± 5.59	$(3.09 \pm 2.15)e^{-4}$	11.61 ± 0.31
	Pas de sol – 1600µS/cm	19.50 ± 1.56	$(3.74 \pm 3.02)e^{-4}$	15.67 ± 2.79
Anode	Limon	289.77 ± 43.64	$(4.24 \pm 1.28)e^{-4}$	50.33 ± 13.89
	Sable	224.70 ± 24.18	— ^a	— ^a
	Pas de sol – 1600µS/cm	73.39 ± 14.79	— ^a	— ^a

^a Erreur d'estimation ou écart-type trop important pour être considéré comme exploitable

IV.H.2.iii. *Discussion et biais de mesure*

Au vu de ces résultats l'impact du sol semble clairement démontrer une augmentation de la résistance ohmique. Il convient de mesurer l'interprétation de ces résultats à la validité des hypothèses et biais potentiels. En effet, il existe un biais de mesure qui peut sembler préjudiciable, l'adsorption du FFP dans le sol. Il est en effet possible que le sol adsorbe le FFP et fasse baisser la concentration de FFP dans l'électrolyte. Pour déterminer si le FFP était adsorbé en quantité non négligeable dans le sol, le protocole suivant a été mis en place avec le sol issu de berges :

- Un étalonnage de caractérisation de la concentration de FFP par absorbance a été mis en place. Après quelques tests préliminaires, il a été convenu qu'une concentration de l'ordre de 1mM de FFP permettait d'être dans la gamme d'absorbance linéaire avec la concentration ($A < 2$).

- 20g de sol sec et 20mL d'une solution de FFP à 20mM (eau déionisée pour les témoins) sont mélangés dans un tube Falcon à l'aide d'un vortex
- La solution obtenue est distribuée dans quatre tubes de centrifugation et centrifugée pendant 5 minutes
- 1 mL du surnageant est récupéré à l'aide d'une seringue et de filtres en nylon 450nm
- 0.5mL est prélevé de la seringue dans un bécher
 - o Pour le test (T), 9.5mL d'eau déionisée est ajouté à l'aide d'une micropipette
 - o Pour le témoin (C1), 0.5mL de FFP à la concentration de 20mM + 9mL d'eau déionisée sont ajoutés
 - o Pour connaître l'adsorption du sol seul dans FFP, un autre type de témoin est utilisé, dans lequel aucun FFP n'est ajouté mais la dilution reste identique (C0)
 - o Pour chaque échantillon, les quantités sont ajustées en fonction de la vraie valeur prélevée (pesée à la balance de précision), de manière à maintenir le facteur de dilution le plus reproductible possible
- La mesure d'absorbance est réalisée à 345nm grâce à un spectrophotomètre (Hach Lange, DR3900). Pour les échantillons contenant du FFP, la valeur d'absorbance moyenne du sol est retirée :

$$Abs = Abs_{mesure} - \overline{Abs_{sol}} \quad (IV-11)$$

- La concentration en FFP est récupérée grâce à une courbe d'étalonnage réalisée au préalable (voir annexe « C.2. Concentration en FFP »)

Les concentrations moyennes de FFP trouvées étaient de $0.93 \pm 0.04mM$ pour le témoin C1 et $0.82 \pm 0.03mM$ pour le test T, soit une diminution de 12% de la concentration en FFP. Le sol adsorbe donc bien une quantité non négligeable de FFP, ce qui peut impacter l'impédance, comme montré dans la section IV.F.2. De futures études sont nécessaires pour apporter une correction dans le protocole expérimental ou dans l'analyse des résultats afin de prendre en compte ce biais.

IV.1. Conclusion

En conclusion, le système complexe des biopiles à base de plantes a été simplifié à un modèle standard dans le but d'étudier l'impact et l'importance de plusieurs paramètres sur l'impédance du système. A notre connaissance, cette approche n'a jamais été décrite auparavant dans la littérature, et a permis de mettre en avant les points de vigilance pour construire un système potentiellement plus performant (Table IV-8) :

- Les paramètres doivent être choisis pour avoir des résultats reproductibles, sinon représentatifs pour une analyse pertinente de leur variation. Ainsi, les petites surfaces d'électrodes ($d=4.5cm$) et les électrodes à faible épaisseur (2.5mm) ont montré une variabilité intrinsèque de leur impédance, dû à la difficulté d'établir des contacts. Le placement de l'électrode de référence et le choix des paramètres des mesures d'EIS est aussi très important
- La conductivité est un paramètre majeur dans la reproductibilité et l'amélioration de l'impédance du système. Elle est corrélée négativement avec tous les éléments résistifs, mais on observe une différence moindre à partir de $11.5mS/cm$, l'impédance devenant essentiellement contrôlée par la résistivité des matériaux d'électrodes et de collecteurs.

- La distance inter-électrode est un paramètre dont la variabilité ne peut s'étudier qu'à faible conductivité. Malheureusement, c'est aussi dans cette condition que les systèmes ne sont pas reproductibles, c'est pourquoi seule une analyse qualitative est possible. Cela étant dit, le principal impact de la distance inter-électrode porte sur la résistance ohmique, qui augmente avec la distance.
- La présence du limon semble influencer la valeur de la capacité de double couche C_{dl} en l'augmentant
- Pour les deux types de sols, la résistance ohmique est fortement augmentée, en particulier pour le limon. En revanche, la résistance de transfert de charge semble diminuer. Le sable présente une autre interface capacitive dans les hautes fréquences.

Table IV-8 : Résumé de l'impact des différents paramètres sur les valeurs des paramètres d'impédance (+/- = corrélation positive/négative respectivement, « . » = pas de changement, « ? » = impossible à définir)

Paramètre	R_{ohmic}	C_{dl}	R_{ct}	Reproductibilité	Remarque
Volume de référence	.	.	.	Petit volume => faible reproductibilité	Grand volume optimal
Epaisseur d'anode	.	.	.	Selon l'épaisseur	5 mm optimal
Concentration en espèces redox	—	.	.	Faible concentration => Faible conductivité	Apparition de la diffusion
Conductivité	— —	.	—	Faible conductivité => faible reproductibilité	Paramètre <i>très impactant</i>
Distance inter-électrode (forte conductivité)	.	.	.	Oui	Pas d'impact
Distance inter-électrode (faible conductivité)	+	.	?	Faible reproductibilité	Pas d'analyse qualitative
Sol - limon	++	+	—	Faible reproductibilité	Semi-qualitative
Sol - sable	+	?	—	Faible reproductibilité	Semi-qualitative. Présence d'une nouvelle interface

Cette étude sur l'optimisation du système a permis de se rendre compte des variabilités intrinsèques aux paramètres de dimensionnement des biopiles à base de plante. Une meilleure compréhension des phénomènes physiques permet de comprendre les difficultés de prédiction des performances de cette technologie. Malgré tout, un effort d'optimisation peut être effectué en choisissant des milieux et configuration plus adaptés. Par ailleurs, il existe d'autres approches que l'étude multiparamétrique pour optimiser les performances des biopiles. Une d'entre elles consiste à réduire le coût économique et environnemental de fabrication de ces systèmes. Cette approche différente est présentée et développée dans le chapitre suivant dénommé « Utilisation du biochar dans les biopiles à base de plantes ».

Chapitre V Utilisation du biochar dans les biopiles à base de plantes

Questions :

- Comment réduire l'empreinte environnementale des biopiles à base de plantes ?
 - Le biochar est-il intéressant comme matériau d'électrode ? Si oui, lequel ?
 - Comment le e-biochar (biochar conducteur) peut être utilisé comme électrode ou catalyseur dans les biopiles à base de plantes ? comment dimensionner le e-biochar pour optimiser la puissance extraite ?
-

V.A. Introduction

V.A.1. Verrou scientifique des biopiles

V.A.1.i. *Enjeux de la commercialisation des biopiles*

Le verrou technologique le plus important dans la mise à l'échelle des biopiles est le coût économique et environnemental des matériaux utilisés. Ainsi, dans une étude d'analyse du cycle de vie (LCA) des biopiles pour le traitement des eaux usées, Foley *et al.* ont mis tout d'abord en évidence le défi lié à la rentabilité du système [225], devant être capable de fournir un courant de $1000 A.m^{-3}$ à une tension de $0.5V$ tout en traitant 90% de la demande chimique en oxygène. Ces performances doivent en plus être réalisées par des biopiles contenant des matériaux dont la fabrication est la moins énergivore et moins émettrice de CO_2 possible. Actuellement, les principaux coûts économiques et environnementaux des biopiles provient des électrodes et des catalyseurs utilisés [226]. Ainsi, les électrodes sont majoritairement composées de carbone (fibre de carbone, feutre, granulés de graphite...), essentiellement fabriquées à partir de dérivés de pétrole. Par exemple, les fibres et les feutres de carbone sont faites à partir de PolyAcryloNitrile (PAN), lui-même dérivé de pétrole et dont la fabrication est énergivore [227].

V.A.1.ii. *Besoin de matériaux moins polluants*

La réduction de l'empreinte carbone passe ainsi par l'utilisation de matériaux non issus de combustibles fossiles, et fabriqués de la manière la moins polluante possible. Cette logique s'inscrit dans le concept de « chimie verte » développé par Poliakoff *et al.* en 2002, qui énonce 12 principes à respecter : prévention des déchets, économie de l'atome, moins de synthèse chimique dangereuse, prototypage de produits chimiques plus sain, utilisation de solvants et auxiliaires plus sains, prototypage d'une efficacité énergétique, utilisation d'une énergie efficace, utilisation des produits renouvelables, réduction des dérivés et catalyseurs [228].

A l'intersection entre la recherche de performances et la réduction de l'empreinte environnement, le biochar est un produit solide du traitement thermique de biomasse qui peut être conducteur électrique et qui semble être un candidat prometteur pour se substituer aux électrodes carbonées existantes. Ce chapitre s'intéresse donc à l'utilisation du biochar comme électrode dans les biopiles à base de plantes, et propose une série d'expériences à partir d'une méthodologie d'ingénierie de dimensionnement d'un biochar répondant aux critères de sélection d'électrode performante.

V.A.2. Le biochar

V.A.2.i. Définition et techniques de fabrication

Le biochar est un coproduit de la combustion sans oxygène de la biomasse. Cette technique de combustion est dénommée pyrolyse, et produit également du gaz de synthèse et des bio-huiles (biocarburants). La pyrolyse est la technique la plus communément utilisée pour la fabrication de biochar, mais elle fait partie d'un ensemble de techniques de traitement thermique toutes capables de produire ce matériau :

- **La pyrolyse** : C'est la technique par excellence pour fabriquer du biochar. Elle effectue le traitement thermique de la biomasse en l'absence complète de dioxygène (sous vide, sous gaz inerte, argon ou diazote N_2). La température de pyrolyse se trouve en général dans la gamme de 300-1000°C. Le biochar produit est riche en carbone mais pas pur, et dépend beaucoup des conditions de pyrolyse (rampe de chauffage, température finale, temps de résidence) ainsi que de la nature de la biomasse pyrolysée. On distingue deux types de pyrolyse selon le temps de résidence :
 - o **La pyrolyse rapide** : Le temps de résidence est ramené à quelques secondes, la biomasse étant exposée à une température supérieure à 500°C. Cette pyrolyse favorise la production d'huiles (sous forme de vapeurs), utilisable comme biocarburant. La plupart de ces huiles sont miscibles dans l'eau jusqu'à 20-25% et dans les solvants organiques polaires (jusqu'à 75-80%)[229]. Un paramètre très important dans la pyrolyse rapide est la taille des particules de biomasse, dont il est recommandé de conserver en dessous de 1mm. Du biochar et des gaz sont aussi formés, mais en plus petite quantité. Par ailleurs, ces derniers peuvent être réinjectés pour apporter l'énergie de chauffage nécessaire à la pyrolyse
 - o **La pyrolyse lente** : La méthode la plus conventionnelle de pyrolyse est la pyrolyse lente. Le temps de montée en température est beaucoup plus important (de quelques minutes à quelques heures, la rampe de température ne dépasse pas 50°C/minutes), et le temps de résidence également (plusieurs heures). C'est le mode de production permettant la production la plus importante de biochar, jusqu'à 35% se stabilise sous forme solide (voir Figure V-1). Plusieurs études ont montré qu'une rampe de montée en température plus élevée diminuait la fraction de biochar obtenu en fin de pyrolyse[230], [231]. A l'intersection des deux types de pyrolyses se situe la pyrolyse intermédiaire, conférant aux produits issus de cette pyrolyse des propriétés moyennées entre pyrolyse rapide et lente
- **La gazéification** : Le processus de gazéification est le traitement thermique (>650°C) de biomasse en morceaux (<5mm) dans une atmosphère partiellement oxydative. Contrairement à la pyrolyse qui requiert un environnement inerte, la gazéification se fait ainsi avec des gaz plus proches de l'air, de la vapeur, du CO_2 , etc. Comme son nom l'indique, cette technique est utilisée pour maximiser la production de gaz de synthèse. La fraction de biochar /bio-huile produite est donc très faible, et dépend de la nature de la biomasse et de son taux d'humidité. Le procédé de gazéification se produit en trois étapes : (i) L'énergie apportée de l'extérieur convertit la biomasse en charbon et matières volatiles (pyrolyse), (ii) la combustion des matériaux carbonés

en CO_2 est auto-entretenue, (iii) Le CO_2 , la vapeur et les matières volatiles se réduisent en gaz de synthèse CO , CH_4 et H_2 .

- **La torréfaction** : La torréfaction est une forme de pyrolyse à basse température (200-300°C) à un temps de résidence de 15-60 min. Elle permet d'obtenir une grande fraction de biochar à haut potentiel énergétique, très utile pour la co-incinération ou le précurseur à la gazéification par exemple.

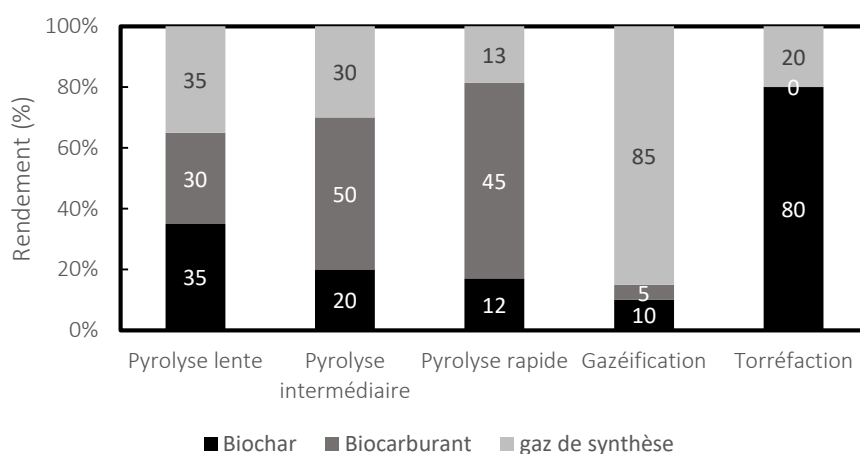


Figure V-1 : coproduits issus des différentes techniques de traitement thermique avec peu ou pas d'oxygène (reproduit de [232])

La pyrolyse apparaît comme une technique très prometteuse, car tous ces produits sont utilisables. Dans une revue de 2017, Roy *et al.* ont trouvé que la pyrolyse rapide était la technique la plus intéressante économiquement [233]. Le développement de fours à pyrolyse mobiles semble très intéressant pour produire des énergies renouvelables localement. A titre d'exemple, la société Active SMO© développe un four à pyrolyse solaire mobile sur camion pour pyrolyser les sargasses, des algues polluantes s'échouant sur les plages en Martinique et provenant des rejets massifs d'engrais des pays d'Amérique du Sud [234]. Il est envisagé que le biochar obtenu soit utilisé pour traiter les sols contaminés à la chlordécone, un insecticide organochloré cancérigène très persistant présent dans les sols à cause de son utilisation massive de 1972 à 1993 [235]. Enfin, par rupture du cycle du carbone, le biochar permet la séquestration du carbone, empêchant celui-ci de s'oxyder de nouveau en CO_2 par action biochimique. Il a ainsi un impact carbone négatif [236]. La pyrolyse a donc de beaux jours devant elle.

V.A.2.ii. *Caractérisation du biochar*

Ce chapitre s'intéresse au procédé de fabrication de biochar par pyrolyse lente, car cette technique permet d'obtenir un rendement élevé de biochar aux propriétés intéressantes pour les applications envisagées. Comme énoncé dans la section précédente, les propriétés physicochimiques du biochar dépendent essentiellement de la nature de la biomasse et des conditions de pyrolyse.

V.A.2.ii.a. *Nature de la biomasse*

Selon Jafri *et al.*, la biomasse « pyrolysable » peut être divisée en deux grandes catégories [237] :

- **La biomasse lignocellulosique, ou biomasse à base de bois** : cette catégorie rassemble toute la matière

lignocellulosique existante. Les principales caractéristiques de cette biomasse sont : peu d'humidité, teneur en cendres faible, forte valeur calorifique, haute densité de matière. Elle est assez homogène, car elle est constituée des mêmes éléments en majorité :

- *La cellulose* : la cellulose est un polysaccharide composé d'unités de glucose alternées (voir Figure V-2), reliées par des liaisons hydrogène (chaque monosaccharide partage un atome d'oxygène avec son voisin). Cette disposition alternée confère à la molécule une forme longitudinale. C'est le principal composant de la matière lignocellulosique (35 à 50%). Plusieurs molécules de cellulose peuvent constituer une paroi rigide, c'est pourquoi les parois des cellules végétales sont principalement composées de cellulose. La cellulose se dégrade à des températures de pyrolyse moyenne, de l'ordre de 315-400°C[238]

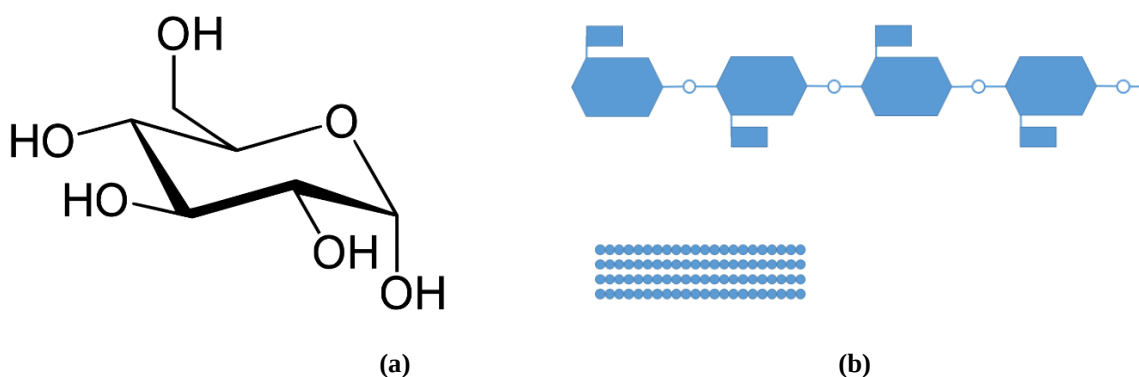


Figure V-2 (a) Molécule de glucose ; (b) Structure de la cellulose

- *L'hémicellulose* : l'hémicellulose est un également un polysaccharide, mais à la différence de la cellulose, celle-ci est une succession de monosaccharides différents : xylose, mannose, arabinose, galactose, etc. (voire Figure V-3). Elle agit comme renfort entre les fibres cellulosiques. C'est le composant le plus important dans la biomasse après la cellulose, et celui qui se dégrade le plus vite (220-315°C) [238]

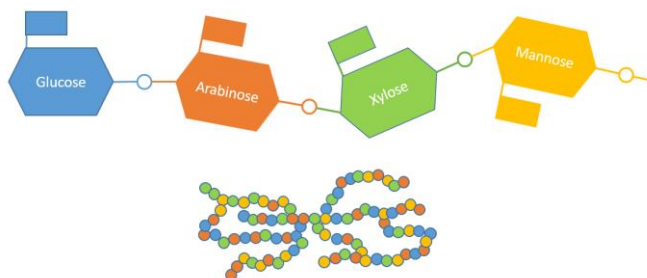


Figure V-3 : Structure de l'hémicellulose

- *La lignine* : la lignine est un biopolymère végétal complexe, formant une famille de macromolécules qui varient selon le bois choisi. Elle est constituée de succession de trois alcools différents (Figure V-4), l'alcool paracoumarylique (unité H), l'alcool coniférique (unité G) et l'alcool sinapylique (unité S). Elle peut contenir également des alcools aliphatiques, des phénols... La lignine agit comme

une sorte de ciment qui permet la rigidification des parois cellulaires. En outre, son hydrophobicité lui permet d'assurer une étanchéité entre les milieux. C'est le composant qui se dégrade le plus difficilement, il faut parfois monter jusqu'à 900°C pour observer sa dégradation [238].

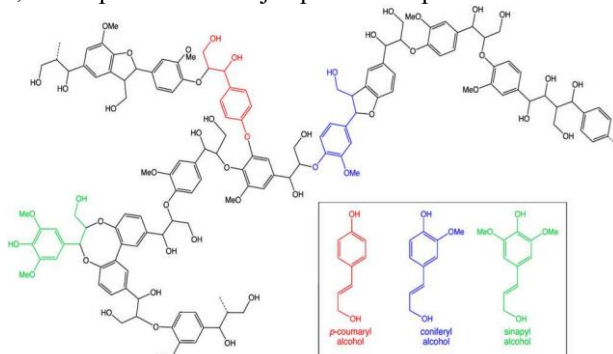


Figure V-4 : Exemple de molécule de lignine avec les trois alcools H, G, et S

- **La biomasse non issue de bois** : il s'agit de composés issus de déchets d'agriculture : du fumier, des résidus d'agriculture (épluchures, compost...). Cette catégorie contient également des déchets industriels, comme des résidus d'usine à papier, des drèches de brasserie. Contenant généralement moins de carbone en proportion par rapport à la biomasse lignocellulosique, cette biomasse est en moyenne plus humide, avec un taux de cendres plus élevé, une valeur calorifique plus faible et une plus faible densité. Un fort taux d'humidité présente le désavantage de requérir plus d'énergie dans la pyrolyse, ce qui rend le procédé économiquement moins intéressant.

Un fort taux d'humidité présente le désavantage de requérir plus d'énergie dans la pyrolyse, ce qui rend le procédé économiquement moins intéressant. Le biochar à base de bois semble donc être plus prometteur [239]. Cependant, la composition chimique de la biomasse peut renverser la balance. En effet, un biochar à partir d'une biomasse azotée sera plus dopé en azote et potentiellement en sites électro-catalytiques, ce qui en fait un biochar intéressant pour les applications électrochimiques.

V.A.2.ii.b. Impact de la température de pyrolyse

La température de pyrolyse est un des paramètres les plus importants de la pyrolyse [240]. En effet, la température de pyrolyse va déterminer la structure physicochimique du biochar final. Gabhi *et al.* ont montré que la conductivité électrique du biochar à base de bois dépendait essentiellement de la température de pyrolyse, avec une corrélation positive [241]. Tomczyk *et al.* ont expliqué que la conductivité provenait de la structure graphitique du biochar, qui prenait progressivement forme au fur et à mesure que la température augmentait (voir Figure V-5) [242]. Pour une application nécessitant un biochar conducteur, la température de pyrolyse est donc un paramètre à ne pas négliger. Comme vu dans la section précédente, la température de pyrolyse va également déterminer le niveau de dégradation des différents constituants de la matière lignocellulosique (hémicellulose → cellulose → lignine). Elle va donc impacter d'autres propriétés du biochar, comme l'hydrophobicité, la présence de groupes fonctionnels de surface, la charge de

surface, etc. Enfin, un biochar pyrolysé à plus haute température est plus stable chimiquement, et donc moins biodégradable

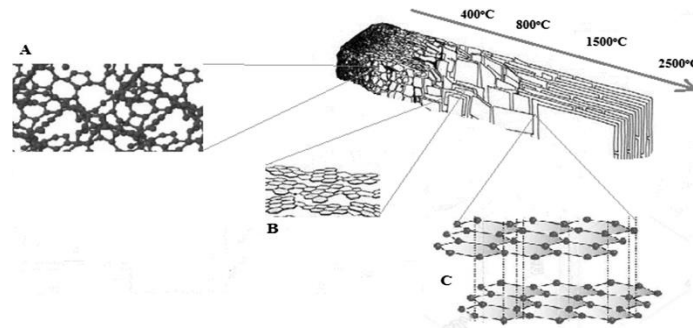


Figure V-5 : Evolution de la structure graphitique du biochar avec la température (source : Tomczyk *et al.*, 2020[242])

V.A.2.iii. *Applications*

Les applications du biochar sont assez nombreuses et diversifiées. Actuellement, la principale application, la plus proche de la commercialisation concerne l'amendement des sols. En effet, il a été montré que l'amendement des sols peut améliorer leur fertilité [243] en facilitant les réactions chimiques et en changeant la capacité de rétention d'eau par exemple [244]. Cette application est assez congruente avec une utilisation dans les biopiles à base de plantes. Par ailleurs, le biochar a beaucoup d'autres utilisations prometteuses [245] : il peut également être utilisé pour la dépollution des sols et des eaux [246] par adsorption. En effet, il a été montré que le biochar était capable de faciliter la remédiation d'un environnement en adsorbant des polluants : le tetracycline et la doxycycline dans un effluent ont été éliminés par du biochar à base de boues chargées en fer [247], Des métaux lourds dissous ont pu être adsorbés sur du biochar [248]). En outre, l'amendement en biochar dans les rizières et autres environnements émetteurs de forts gaz à effet de serre comme du CO_2 , du méthane CH_4 ou encore de l'oxyde nitreux N_2O peut atténuer les émissions de ces gaz à effet de serre [249], bien que certaines études apportent des résultats contradictoires [116]. Le biochar couplé à une technologie électrochimique permet aussi la récupération du phosphore et des fertilisants des eaux utilisées dans l'agriculture [250]. Enfin, il a été montré que le biochar peut accélérer les processus de digestion anaérobie [251], [252].

Sous certaines conditions (nature de précurseur, température de pyrolyse), le biochar devient conducteur électrique (e-biochar), ce qui ouvre la voie des applications électrochimiques. L'équipe de Bal Altuntas *et al.* [253] a, par exemple, présenté une électrode en pâte de carbone avec du biochar à base de feuilles de thé. Avec sa grande surface spécifique, le e-biochar devient un matériel intéressant dans la fabrication d'éléments de stockage électrochimique comme les supercapacités [254], [255]. Enfin, avec sa porosité et sa biocompatibilité, le biochar a démontré un fort potentiel pour être utilisé comme électrode dans les biopiles pour le traitement des eaux usées [256], [257].

V.B. Etude du biochar dans les biopiles : littérature

Le biochar conducteur a déjà été utilisé dans les biopiles depuis quelques années. En effet, l'utilisation d'un matériau

performant, biocompatible et à faible coût pour les électrodes des biopiles est une des clés de la commercialisation des biopiles. La recherche s'est alors intéressée très tôt à l'utilisation de matériaux carbonés : dès 2009, Zhang *et al.* proposent de remplacer le Platine des cathodes par du charbon actif, un matériau très bon marché et très prometteur [258]. En 2012, Shi *et al.* propose un catalyseur à base de poudre de carbone dopée l'azote [259]. En 2013, l'équipe de Yuan *et al.* est la première à utiliser le biochar issu de boues activées de station d'épuration comme catalyseur de cathode à air pour la réduction du dioxygène [260]. En 2014, la même équipe teste également le biochar issu de banane pour la même application [261]. Le biochar apparaît alors de plus en plus dans la littérature, car il présente des performances très intéressantes pour un prix dérisoire relativement aux matériaux précédemment étudiés. Huggins *et al.* montrent, en 2016, que le biochar est même plus performant que le charbon actif dans le traitement de l'eau [262]. Le biochar est ainsi utilisé dans les biopiles de trois manières (Figure V-6) : comme catalyseur de la réduction du dioxygène à la cathode, comme matériau d'anode ou plus récemment comme membrane échangeuse de cations. Cette dernière application n'est pas étudiée dans cette thèse.

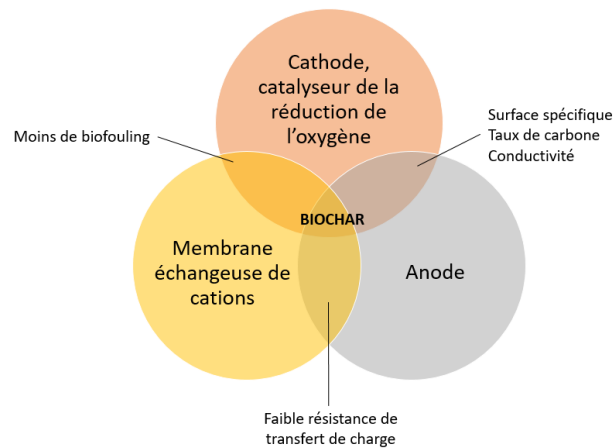


Figure V-6 : Graphe des différentes applications du biochar dans les biopiles (adapté de Chakraborty *et al.* [256]).

V.B.1. Biochar comme catalyseur cathodique

Historiquement, le biochar a commencé par être étudié comme catalyseur de cathode. En effet, le fort besoin économique de diminuer le coût de la cathode a fait se concentrer les recherches sur un matériau alternatif au coûteux catalyseur de la réduction du dioxygène, le platine. De fait, les études sur le biochar comme catalyseur sont donc plus nombreuses (Table V-1). Ainsi, après les bananes et les boues activées, le biochar à base de feuilles de Luzerne a été étudié comme catalyseur [263]. Les feuilles étaient prétraitées par traitement thermique (250°C sous N_2) puis chimique (trois prétraitements testés, KOH, $FeCl_3$ ou $ZnCl_2$), avant d'être pyrolysées à 900°C et retraitées dans une solution d'acide chlorhydrique HCl pour neutraliser. Le prétraitement au KOH a permis d'obtenir un biochar avec une surface spécifique très importante (883.67m²/g), et une densité de puissance plus de deux fois supérieure à celles obtenues avec les bananes et les boues activées (1328.9mW.m⁻² contre ~500mW.m⁻²). Li *et al.* ont utilisé un biochar à base d'épi de maïs à plusieurs températures de pyrolyse entre 250 et 750°C. à 650°C [264], le biochar présentait une surface active électrochimique de 655.89m².g⁻¹, et les biopiles utilisant ce catalyseur produisaient une densité de puissance

volumique de $458.85 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-3}$. Zhong *et al.* ont étudié un biochar à base d'écorces de pastèque (car bonne source d'azote) et prétraité au HCl [265]. A la température de pyrolyse de 700°C (pas de température supérieure étudiée), le biochar obtenu avait une surface active électrochimique de $658.90 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. La densité de puissance atteinte par leur biopile était de $262 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-3}$. Yuan *et al.* ont étudié à nouveau les boues activées comme catalyseur, mais cette fois avec adjonction de coques de noix de coco, et comme anode également [266]. A 10% de noix de coco, leur étude montre que leur biopile à base de cathode fonctionnalisée et d'anode en biochar a permis de produire jusqu'à $969.28 \text{ mW} \cdot \text{m}^2$. Enfin, Huggins *et al.* ont utilisé un biochar à base de bois, mélangé à de l'oxyde de Manganèse MnO [267]. Les résultats montrent que le mélange est plus performant que le biochar seul, et les biopiles avec les cathodes fonctionnalisées au biochar ont pu produire jusqu'à $187.8 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}$. Chakraborty *et al.* ont présenté un catalyseur à base de biochar issu de microalgues, avec des performances comparables à celles du platine [268].

La plupart des études utilise du tissu de carbone comme support, sur lequel ils peignent le catalyseur à base de poudre de biochar mélangé à un liant (Nafion® pour la plupart) et un solvant (éthanol, isopropanol...).

V.B.2. Biochar comme anode dans les biopiles

Bien que les recherches se soient concentrées sur l'utilisation du biochar comme catalyseur, certaines études proposent de l'utiliser comme anode, comme alternative au feutre de carbone traditionnel (voir Table V-2). Son coût reste beaucoup moins cher ($\sim 900 \text{ €/t}$ de biochar contre $> 80 \text{ k€/t}$ de feutre de carbone selon les devis reçus), et même si le biochar est plus dense que le feutre de carbone (d'un facteur 10), la comparaison reste intéressante en volume, et le matériau ne provient plus de combustibles fossiles. Ainsi, en 2012, Chen *et al.* ont proposé l'utilisation de biochar à base de kénaf, une plante fibreuse utilisée dans l'industrie des ficelles, pyrolysé à 1000°C et utilisé comme anode monolithique [269]. Ce support 3D macroporeux du biofilm avait des performances en courant très prometteuses. Comme déjà évoqué auparavant, l'étude de Yuan *et al.* a également utilisé du biochar monolithique comme anode, avec les très bons résultats mentionnés dans la section précédente [266]. En 2014, Huggins *et al.* ont proposé du biochar à base de résidus de bois (sciures de pin compressées), et ont obtenu des performances très intéressantes ($532 \pm 18 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}$) [270]. En 2016, les mêmes auteurs ont réalisé des biopiles avec du biochar à base de bois de pin comme anode et cathode, dans une configuration tubulaire [271]. Leur étude démontre une densité de puissance maximale de $6 \text{ W} \cdot \text{m}^{-3}$ (soit 6 mW car leur réacteur avait un volume de 1L, ce qui est une bonne performance). D'autres études ont utilisé le biochar sur un support anodique, comme catalyseur. Zhu *et al.* ont proposé un biochar à base de boues activées de station d'épuration prétraité chimiquement à l'acide nitrique et à l'acide sulfurique, puis pyrolysé à différentes températures, 600°C , 800°C , 1000°C , et 1200°C [272]. Le biochar était ensuite dispersé sur un tissu de carbone. La pyrolyse à 1000°C a permis d'obtenir une densité de puissance maximale impressionnante de $2165 \pm 21 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}$, soit trois fois celle du tissu de carbone seul.

Table V-1 : Biochar comme catalyseur de la réaction de réduction du dioxygène dans les biopiles

Biomasse	support	Prétraitement	Rampe	Température de pyrolyse	Temps de séjour	Atm.	Post-traitement	Densité de puissance max (mW/m ²)	Références
Boues activées	Tissu de carbone	-	5°C/min	550°C, 700°C, 900°C	2h	N ₂	-	500 ± 17	[260]
Bananes	Tissu de carbone	Hydrothermal	-	550°C, 900°C	2h	Argon	Activation KOH puis HCl	528.2	[261]
Feuilles de Luzerne	Tissu de carbone/ couche PTFE	250°C sous N ₂ pendant 2h, puis activation KOH , FeCl ₃ ou ZnCl ₂	-	900°C	2h	N ₂	HCl solution	1328.9	[263]
Epi de maïs	Tissu de carbone	Broyage en poudre	-	250, 350, 450, 550, 650°C , 750°C	2h	N ₂	-	458.85 mW/m ³	[264]
Ecorce de pastèque	Tissu de carbone	HCl	5°C/min	400, 500, 600, 700°C	2h	N ₂	-	262 mW/m ³	[265]
Boues activées + 0,5, 10 , 20% coque de noix de coco	Tissu de carbone	-	5°C/min	900°C	2h	N ₂	-	969 ± 28	[266]
Bois	Tissu de carbone (calcination)	Tel quel/ revêtement MnO	17°C/min	1000°C	-	-	KOH à 80°C	187.8	[267]
Microalgues	céramique	400°C -2h	5°C/min	900°C	1h	-	argon	72.83 ± 2.52	[268]

Table V-2 : Utilisation du biochar comme anode dans les biopiles. Les conditions en gras représentent celles qui ont donné les meilleures performances

Biomasse	Support/ Forme	Prétraitement	Rampe	Température de pyrolyse	Temps de séjour	Atmosphère	Densité de puissance max (mW/m ²)	Densité de courant max (mA/m ²)	Références
Boues activées	Tissu de carbone	Acide nitrique, 12h acide sulfurique	-	600°C, 800°C, 1000°C , 1200°C	2h	N ₂	2 165 ± 21	5 985 ± 0.015	[272]
Comprimés de sciure de pin	-	-	16°C/min	1000°C	1h	-	532 ± 18	-	[270]
Boues activées + 0,5, 10 , 20% coque de noix de coco	Monolithes	-	5°C/min	900°C	2h	N ₂	1069 ± 15	-	[266]
Bois de pin	Broyat	-	-	1000°C	1h	-	6W/m ³	20A/m ³	[271]
Tige de kénaf	Monolithes	-	-	1000°C	-	N ₂	-	32 500	[269]

V.C. Etude du e-biochar comme matériau d'électrode

V.C.1. Matériel et méthode

V.C.1.i. *Cahier des charges fonctionnel*

Après la bibliographie, la première étape dans la méthodologie présentée a été de définir un cahier de spécifications que devait respecter le futur biochar. Après quelques tests préliminaires pour définir des critères atteignables, un cahier des charges fonctionnels a été établi (voir Table V-3). Ce cahier des charges permet de définir un ensemble de contraintes que le biochar final devra respecter dans l'objectif d'être utilisé comme électrode dans les biopiles à base de plantes. Cinq fonctions principales ont été définies :

- **Etre conducteur électrique**, sans quoi le transfert de charge ne peut pas se faire
- **Avoir des bonnes performances électrochimiques** : en plus d'être conducteur, le biochar doit
- **Favoriser le développement d'un biofilm électroactif**, en offrant des conditions adéquates
- **Ne pas être biodégradable**, pour augmenter la durée de vie du système
- **Etre fabriqué avec un impact environnemental faible**, en minimisant la pollution et l'énergie requise à sa fabrication.

Table V-3 : Cahier des charges fonctionnels, et critère de sélection

Fonction principale	Fonction secondaire	Critère
Etre conducteur électrique	Conductivité électrique du même ordre de grandeur que le feutre de carbone	$r \leq 5\Omega.cm$
Substrat pour un biofilm dense	Etre structuré pour optimiser l'adhésion et la quantité de biofilm	Macroporosité (pores $> 2\mu m$)
	Fournir de bonnes conditions de pH pour le développement de bactéries électroactives	$pH \geq 5$
	Ne pas relâcher des composés toxiques pour les bactéries	0 ppm
Non biodégradable	Réutilisation sans pertes	> 100 fois
Excellentes performances électrochimique	Bonnes propriétés catalytiques	Pics d'oxydation et de réduction comparable au feutre de carbone pour le ferricyanure de potassium à $10mM$
	Grande surface spécifique	$\geq 100m^2/g$
Fabrication la moins toxique possible	Pas ou peu d'émanations ou de résidus toxiques produits	0 ppm de composé organiques volatils, bonne gestion des gaz et huiles toxiques pour l'environnement
Fabrication la moins énergétique possible	Energie la moins fossile et la moins polluante possible	Bilan carbone neutre ou négatif

V.C.1.ii. *Protocole de fabrication*

Pour fabriquer du biochar, la biomasse utilisée comme source doit être séchée, puis chauffée dans un four adéquat, contenant un gaz privé de dioxygène O_2 . Les pyrolyses les plus contrôlées utilisent un flux de gaz à débit constant plutôt que de monter en température de manière statique. Le flux emporte avec lui les huiles et gaz pouvant être

générées par le système (voir Figure V-7). Le processus de fabrication est le suivant :

1. **Collecte** de la biomasse
2. **Découpage et lavage** de la biomasse : la biomasse est découpée pour pouvoir rentrer dans les porte-échantillons en céramique du four (aussi appelés « bateaux »). Elle ensuite lavée par immersion dans de l'eau déionisée pendant 20 minutes sous agitation
3. **Séchage** : les morceaux découpés et lavés sont placés dans un four séchant à une température de 60 à 80°C pendant 24 à 48h
4. **Prétraitement** : si besoin, un prétraitement chimique de la biomasse est effectué, avec rinçage et séchage une fois terminé
5. **Installation** : la biomasse est installée dans les bateaux en céramique, et insérée dans le four tubulaire à pyrolyse (Nabertherm)
6. **Mise sous vide** : le tube est mis sous vide à l'aide d'une pompe à vide ayant démarré 30 minutes avant.
7. **Circulation de diazote N_2** dans le four au débit de 100 l/h.
8. **Montée en température** contrôlée jusqu'à la température souhaitée T_{target} , avec une rampe imposée en °C/min. Les composés volatils sont récupérés avec le diazote et transportés dans une bouteille contenant de l'eau déionisée, elle-même se trouvant dans un bas d'eau glacée. Les gaz bullent dans la bouteille, se condensent où sont filtrés par un système de filtration d'air.
9. **Maintien de la température de pyrolyse** à la température T_{target} pendant deux heures
10. **Arrêt du four et refroidissement naturel** (6 à 10h). La circulation de diazote peut être arrêtée en dessous d'une certaine température, correspondant à la condensation des huiles (<200°C).
11. **Récupération du biochar** : lorsque le four est à température ambiante, le tube est ouvert, les échantillons sont soigneusement récupérés, et nettoyés à l'eau déionisée et à l'alcool. Les pièces du four sont nettoyées à l'isopropanol et à l'alcool

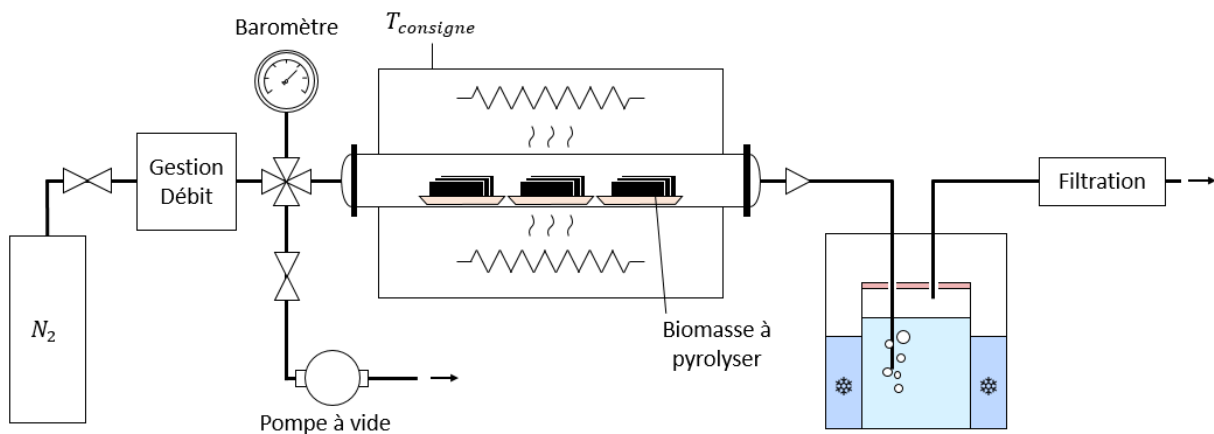


Figure V-7 : Schéma de principe de fonctionnement du four à pyrolyse

V.C.1.iii. *Choix des paramètres d'études*

Afin de définir le meilleur biochar pour optimiser la production d'énergie dans les biopiles à base de plantes, la méthodologie suivante a été mise en place : la quantité de paramètres à optimiser a tout d'abord été listée (Table V-4).

Table V-4 : liste des paramètres à optimiser dans le procédé de fabrication du biochar

Paramètre	Exemple
Nature de la biomasse	Déchets organiques, matière lignocellulosique
1. Composition chimique de la biomasse	Teneur en minéraux, carbone, azote, hydrogène..
2. Structure physique de la biomasse	Porosité, rigidité, résistance mécanique
Température de pyrolyse	400°C, 600°C, 700°C, 900°C...
Rampe de croissance de température	5°C/min, 10°C/min
Milieu de pyrolyse	Vide, azote, argon..
Prétraitement	Immersion acide, basique
Post-traitement	Traitement acide, basique
Forme finale	Monolithique, poudre pour catalyse, binder..

Parmi les paramètres définis, trois paramètres semblent importants dans la littérature : la nature de la biomasse, la température de pyrolyse et le prétraitement (traitement physico-chimique juste avant la pyrolyse). La Figure V-8 illustre la démarche de l'étude :

- Quatre températures de pyrolyse ont été testées : 400°C, 600°C, 700°C et 900°C. Ces températures correspondent aux différentes étapes de décomposition de la matière lignocellulosique décrit dans la littérature (voir section V.A.2.ii.a).
- Trois natures de biomasse déjà utilisées dans la littérature sont pyrolysées : des boues de station d'épuration, des peaux de banane, et du bois (en l'occurrence, du cèdre)
- Le bois pouvait suivre une étape de prétraitement à la soude NaOH avant d'être pyrolysé. Pour cela, un ballon contenant le bois baigné dans une solution de soude à 1mol/L était maintenu dans un bain-marie d'huile à une température de 50°C pendant 4h (Figure V-9). Le bois traité était ensuite nettoyé à l'eau déionisée, puis séché avant d'être pyrolysé.

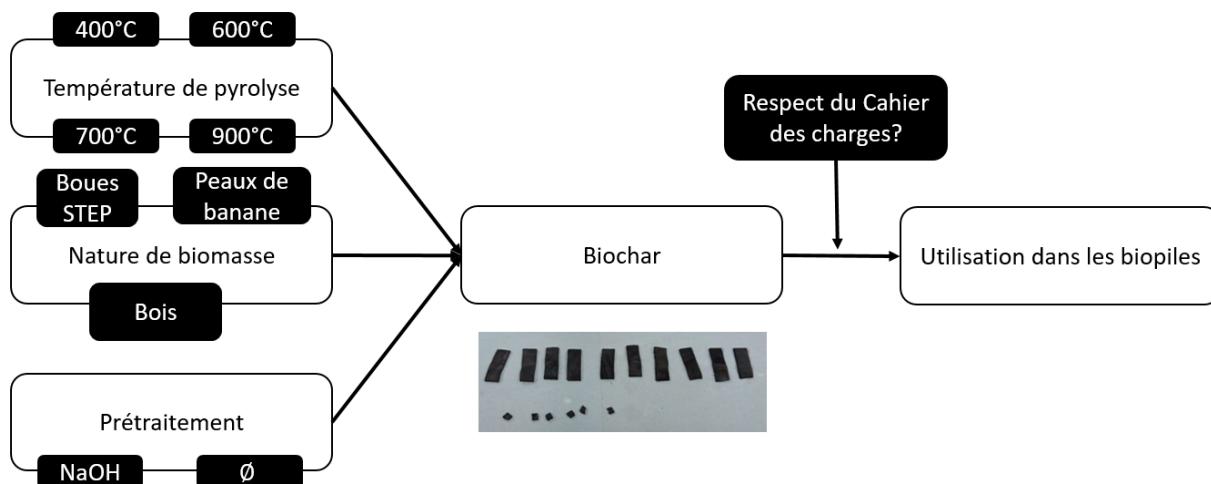


Figure V-8 : Etude et optimisation des paramètres du biochar en fonction du respect du cahier des charges

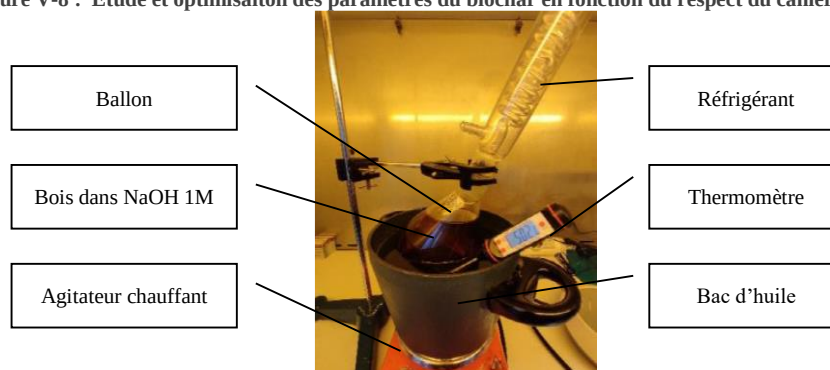


Figure V-9 : Prétraitement du bois à la soude avant pyrolyse

V.C.1.iv. *Méthode de caractérisation*

L'ensemble des méthodes de caractérisation du biochar est représenté sur la mindmap de la Figure V-10. Les caractérisations se séparent en quatre catégories :

1. **Les caractérisations physico-chimiques** : le biochar étant un ensemble solide de groupement chimiques, les propriétés acido-basiques (pH), les charges de surfaces (potentiel Zeta), les groupes fonctionnels de surface (FTIR) et l'hydrophobicité du matériau (Angle de contact) peuvent être déterminées et comparées.
2. **Les caractéristiques structurales** : elles concernent l'agencement des molécules/groupes de molécules entre elle pour former des macrostructures. La macroporosité peut être évaluée par images de microscopie électronique à balayage (MEB), tandis que la surface spécifique peut également être mesurée à l'aide d'un appareil BET.
3. **Les propriétés électrochimiques** : Elles permettent de caractériser les performances du biochar comme électrode. Les deux caractéristiques étudiées sont la résistivité (sonde 4 pointes) et les capacité électro-catalytiques du matériau (Voltammétrie avec un couple redox connu).
4. **L'utilisation comme électrode dans les biopiles** : Ces propriétés seront étudiées un peu plus en détail dans la section 4.



Figure V-10 : Les différentes méthodes de caractérisation du biochar selon les propriétés révélées

V.C.1.iv.a. Caractérisation Physico-Chimique du biochar

Le pH du biochar a été déterminé avec la méthode suivante : les morceaux de biochar sont broyés à l'aide d'un mortier. 250mg de la poudre de biochar obtenue est dispersée dans 20mg d'eau déionisée, dans un tube Falcon, avec 10 billes de verre, puis dilué pour obtenir une concentration de $2g.L^{-1}$. La solution diluée est passée aux ultrasons pendant 5 minutes. Après 4 minutes de repos, le pH est mesuré avec un pHmètre (OpH218, Origalys, France).

Le potentiel Zeta caractérise la quantité de charges de surface autour d'une particule. Il correspond au potentiel du plan frontière de la double-couche électrolytique. Un fort potentiel Zeta induira de plus grandes répulsions électriques entre les particules de biochar. Le potentiel Zeta est mesuré par absorbance à l'aide d'un appareil dédié (Nano ZS Zetasizer, Malvern, France). L'absorbance devant être inférieure à 0.1, la solution diluée de biochar à $2g.L^{-1}$ obtenue pour la mesure du pH est utilisée. 750 μL de cette solution sont prélevés, et injectés dans la cuvette spécifique à l'équipement de ZetaSizer.

La spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est intéressante pour le biochar, car elle permet de récupérer des informations sur les groupements chimiques existants dans le matériau. Pour obtenir cette mesure, 5 mg de poudre de biochar sont broyés et mélangés à 120mg de poudre de KBr. Le mélange est séché à 200°C et comprimé pour former une fine couche. L'échantillon est alors caractérisé dans la gamme de longueur d'onde de 500 à 4000 cm^{-1} à l'aide de l'équipement spécifique (Nicolet 6700 FTIR spectrometer, ThermoFisher Scientific, USA).

Enfin le caractère hydrophobe du biochar est déterminé à l'aide de la mesure d'angle de contact par la méthode de la goutte Sessile à température ambiante (25 ± 1 °C). Une gouttelette de 5 μl d'eau déionisée est déposée sur la surface des échantillons avec un analyseur mobile de surface (KRÜSS, Germany). Les valeurs d'angles de contact sont récupérées et moyennées à partir de deux mesures différentes pour chaque échantillon à différents endroits.

V.C.1.iv.b. Caractérisation structurelle et morphologique du Biochar

La surface spécifique du biochar est déterminée par la méthode de Brunauer Emmett-Teller [273], en mesurant l'adsorption isotherme de l'azote sur 100 mg de biochar en poudre. L'étude est menée grâce à un analyseur de surface spécifique (NOVA4200E, Cantar Instruments, France). La macroporosité et disposition structurelle du biochar est également caractérisée par imagerie MEB (SEM TESCAN model MIRA-3 (TESCAN-ORSAY, Brno, Czech Republic)).

V.C.1.iv.c. Caractérisation électrique du biochar

Pour les mesures électriques, le biochar n'est pas broyé. Pour mesurer la résistivité électrique, les échantillons sont

d'abord présélectionnés avec un ohmmètre standard, et ceux avec les valeurs de résistance électrique les plus basses sont conservés pour chaque condition de température. Les échantillons de biochar présélectionnés avec une dimension de 40 mm x 10 mm sont polis avec du papier de verre à 2000 jusqu'à être aussi lisse que possible, avec une épaisseur entre 0.5 mm et 1.5 mm. Pour chaque échantillon, l'épaisseur est relevée et la résistivité électrique est mesurée avec une sonde 4 pointes en carbure de Tungstène (les pointes ont un rayon de 125µm et sont espacées de 1.27 mm) assistée par le support S-302 (Signatone, France) reliée au Keithley (2450 SourceMeter). Avec ces configurations de pièces, le calcul de résistivité doit prendre en considération l'épaisseur finie du matériau. Ainsi, la résistivité est définie par l'équation de la résistivité d'une feuille 2D corrigée avec l'épaisseur du matériau (considéré isotrope) [274]:

$$\rho = R_{sh-2D}^{line} \cdot t \cdot F_1 \left(\frac{t}{s} \right) = \left[\frac{\pi}{\ln(2)} R \right] t \cdot F_1 \left(\frac{t}{s} \right) \quad (V-1)$$

Où $R_{sh-2D}^{line} = \frac{\pi}{\ln(2)} R$ est la résistance idéale d'une feuille 2D infinie ($R=V/I$ la résistance mesurée entre les deux pointes), t l'épaisseur du matériau, F_1 un facteur de correction, dépendant du ratio $\frac{t}{s}$, avec s la distance entre les deux pointes. F_1 est un facteur adimensionnel, négligeable lorsque l'épaisseur est très petite devant la distance inter-pointes $t \ll s$ ($F_1 \rightarrow 1$), et qui décroît au fur et à mesure que t augmente. F_1 est généralement exprimée comme [30]:

$$F_1 \left(\frac{t}{s} \right) = \frac{\ln(2)}{\ln \left(\frac{\sinh \left(\frac{t}{s} \right)}{\sinh \left(\frac{t}{2s} \right)} \right)} \quad (V-2)$$

V.C.1.iv.d. Caractérisation électrochimique du biochar

La caractérisation électrochimique par voltammétrie cyclique (CV) est réalisée à l'aide d'un potentiostat électrochimique OrigaStat (Orignalys, France). Pour ces mesures, un système classique à trois électrodes est mis en place avec une électrode en Platine (Radiometer analytical, France) comme électrode auxiliaire, Ag/AgCl dans du KCl saturé comme électrode de référence, et du biochar comme électrode de travail. Le système est immergé dans une solution de 10 mM de FFP et 0.1 M de tampon phosphate salin (PBS). Pour l'électrode de travail, une cellule spécifique a été conçue sous FreeCad et imprimée en 3D (Form2, Formlabs, France) avec de la résine SLA (RS-F2-GPCL-04, Formlabs, France), de façon à laisser une surface circulaire de $0.5cm^2$ de biochar en contact avec le liquide (voir Figure V-11). Les contacts sont faits avec un fil de 1mm de diamètre de section en acier inoxydable AISI 316 (GoodFellow, France). La résistance de contact est vérifiée au ohmmeter avant chaque mesure. Les résultats sont réalisés en triplicat pour éviter une mauvaise interprétation statistique. Pour la CV, Les potentiels partent de -1.5 V à 2.2 V, avec des vitesses de balayage de $10 mV.s^{-1}$, $25 mV.s^{-1}$, $50 mV.s^{-1}$, $100 mV.s^{-1}$ et $250 mV.s^{-1}$.

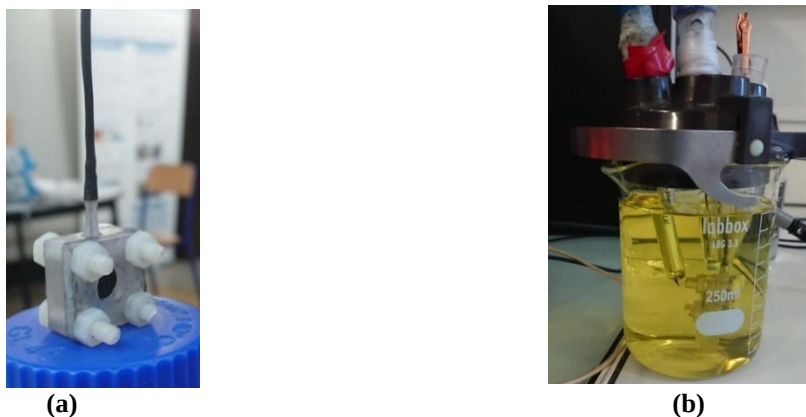


Figure V-11 : (a) support imprimé en 3D avec biochar à l'intérieur, (b) cellule électrochimique à 3 électrodes immergée dans 10mM de ferricyanure de potassium/ferrocyanure de potassium, et 0.1M de tampon phosphate PBS

V.C.2. Résultats

V.C.2.i. Impact de la biomasse

V.C.2.i.a. Images MEB

La biomasse a une importance sur la structure et la composition chimique du biofilm. En effet, selon les composants initiaux, à profil de pyrolyse identique à 600°C, les biochar provenant de source différente de biomasse seront très différents. La Figure V-12 illustre cette différence avec les images obtenues au microscope électronique à balayage. Les boues de station d'épurations n'ont pas de macroporosité mais ont une texture très rugueuse, pouvant suggérer une surface spécifique importante. Les peaux de banane ont une surface semblable à un matériau cristallin. L'hypothèse la plus probable pouvant expliquer cette morphologie est la forte teneur de la banane en minéraux, notamment en potassium. Ces minéraux se retrouvent normalement en grande partie concentrés en bloc à l'extérieur du biochar dans le four à la fin de la pyrolyse (Figure V-13), mais dans le cas des peaux de banane, la forte concentration de minéraux laisse à penser qu'une partie peut rester coincée dans le biochar. Le bois non traité a une structure très intéressante. En effet, la pyrolyse n'a pas dégradé les parois cellulaires des cellules végétales, mais les cellules en elle-même sont décomposées, ce qui laisse cette structure alvéolaire, déjà décrite dans la littérature [273], prometteuse pour l'installation d'un biofilm électro-actif. Pour le bois prétraité, en revanche, l'image MEB montre que la soude a déjà partiellement décomposé les parois végétales, la structure est effondrée.

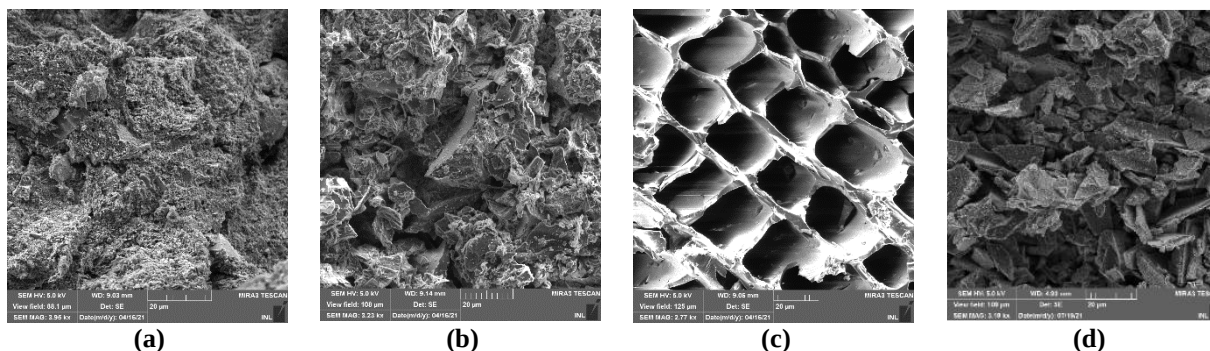


Figure V-12 : Images MEB de biochar pyrolysé à 600°C à partir de différentes biomasses : (a) boues de STEP (b) Peaux de banane (c) Bois non traité (d) Bois prétraité NaOH



Figure V-13 : Cendres cristallines retrouvées dans le four en fin de pyrolyse

V.C.2.i.b. Mesures de résistances électriques

Des mesures de résistance préliminaire ont été réalisées à l'Ohmmètre (écart de $\sim 5\text{mm}$ entre les deux pointes) pour tester l'ordre de grandeur de la conductivité électrique du biochar (Table V-5). La résistance électrique semble diminuer avec l'augmentation de la température de pyrolyse. La résistance du bois prétraité diminue plus rapidement que les autres biomasses. Les boues activées, en revanche, ne sont pas très conductrices, même à 700°C . Cette étude préliminaire permet d'écarter les boues activées comme potentielles électrodes dans les biopiles.

Table V-5 : Ordre de grandeurs des résistances mesurées aux Ohmmètre pour les différentes conditions de biochar

Température de pyrolyse	Boues activées	Peaux de banane	Bois non traité	Bois prétraité
400°C	$> 1\text{M}\Omega$	$> 1\text{M}\Omega$	$> 1\text{M}\Omega$	$> 1\text{M}\Omega$
600°C	$> 500\Omega$	400Ω	$> 500\Omega$	$10 - 30\Omega$
700°C	120Ω	$30 - 40\Omega$	$30 - 50\Omega$	$6 - 10\Omega$

V.C.2.i.c. Surface spécifique

Les surfaces spécifiques ont été mesurées grâce à la méthode BET au laboratoire CP2M à Lyon. Les boues activées n'ayant pas été retenues, les surfaces spécifiques mesurées sont donc celle des trois biochars restants à la température présentant la meilleure conductivité (700°C). Les peaux de banane et le bois prétraité ont présenté une surface spécifique négligeable (0.1 et $0.18\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ respectivement), relativement à celle du bois non traité ($484\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Le critère de bonnes performances électrochimiques du matériau impose une surface spécifique importante pour assurer une plus grande probabilité de réactions électrochimiques à la surface. Par conséquent, le bois non traité semble être le meilleur candidat pour répondre au cahier des charges.

V.C.2.i.d. Conclusion et perspectives

En conclusion, la nature de la biomasse est un paramètre très important dans la fabrication du biochar. Les peaux de banane et le bois prétraité semblent intéressants pour leur conductivité à 700°C , mais leurs surfaces spécifiques respective sont nettement plus faibles que pour le biochar à base de bois non traité. Par ailleurs, les boues activées semblent moins conductrices que les autres biochars. Avec sa grande surface spécifique, sa bonne conductivité à partir de 700°C et sa structure macroporeuse, le biochar à base de bois présente un sérieux intérêt pour l'utilisation comme électrode dans les biopiles à base de plantes. Par la suite, l'étude se concentre sur le biochar à base de bois uniquement. La température de pyrolyse étant aussi un paramètre majeur dans la fabrication du biochar, l'impact de celle-ci est étudié.

V.C.2.ii. *Impact de la température de pyrolyse*

V.C.2.ii.a. *Morphologie du biochar selon la température*

Ainsi, le biochar issu de bois de cèdre présente les caractéristiques les plus intéressantes pour une utilisation comme électrode dans les biopiles à base de plantes. Cette biomasse est donc choisie pour la suite de l'étude. Le deuxième paramètre le plus important ciblé dans l'étude est la température de pyrolyse. En effet, l'étude préliminaire sur les différentes biomasses a permis de constater à quel point la résistivité dépendait de la température de pyrolyse en priorité. Quatre températures de pyrolyse sont testées avec le bois, 400°C, 600°C, 700°C et 900°C, car ils correspondent à des températures de transition pour la matière lignocellulosique. Les biochar obtenus sont dénotés BC400, BC600, BC700 et BC900, respectivement. Les images des différents biochar au microscope électronique à balayage sont présentées Figure V-14. Le biochar présente toujours une structure alvéolaire correspondant aux parois celluliques. Les macropores sont de l'ordre de 10-40µm, et sont délimitées par des parois fines carbonées. Ces parois correspondent aux parois cellulaires de la biomasse, et sont constituées principalement de cellulose, hémicellulose, de pectine et de lignine[275]. La lignine étant la molécule la plus difficile à décomposer, sa présence permet de maintenir les parois intactes, à la manière d'un ciment pour un mur. Ces parois sont donc préservées, jusqu'à une certaine température de pyrolyse comme précédemment décrit dans la littérature [276]. La Figure V-14d montre que pour une température de pyrolyse de 900°C, la structure en nid d'abeille s'effondre, la lignine s'étant suffisamment dégradée pour ne plus être capable de supporter la structure.

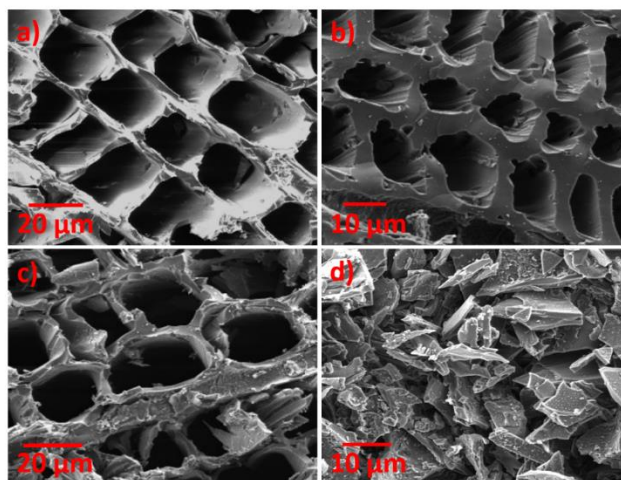


Figure V-14 : images MEB des biochars à base de bois (a) BC400, (b) BC600, (c) BC700 et (d) BC900

V.C.2.ii.b. *Caractérisation physico-chimique*

Malgré une apparence morphologique semblable entre les biochars à différentes températures de pyrolyse, celle-ci joue un rôle de premier plan dans le développement des caractéristiques du matériau, comme le montre la Table V-6 avec la surface spécifique, la résistivité, l'angle de contact, le potentiel Zeta et le pH.

La surface spécifique du biochar est nettement supérieure à celle du feutre de carbone d'un ordre de grandeur. Ce paramètre augmente avec la température de pyrolyse de 400°C à 700°C, puis chute à 900°C ($136\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) de 72% . D'après les mesures par images MEB, la chute de surface spécifique pourrait provenir de la dégradation de la structure alvéolaire due à la dégradation de la lignine à 900°C. Il est important de noter que, même si la surface spécifique de BC900 était plus basse que pour les autres biochar, celle-ci restait 13 fois supérieure à la surface spécifique du feutre de Carbone ($10\text{m}^2.\text{g}^{-1}$).

La température de pyrolyse affecte fortement la résistivité électrique du biochar. En effet, BC400 n'était pas conducteur, tandis que les résistivités BC600, BC700 et BC900 diminuaient en augmentant la température de pyrolyse ($((7 \pm 6).10^3\Omega.\text{cm}, (1.8 \pm 0.2)\Omega.\text{cm}, (16 \pm 3).10^{-3}\Omega.\text{cm}$, respectivement). La variabilité des mesures de résistivités diminuait également avec l'augmentation de la température de pyrolyse. La différence de résistivité entre les trois températures de pyrolyse vient probablement de la décomposition de la lignine et du taux de graphitisation [242].

L'évolution du caractère hydrophobe/hydrophile du biochar était déterminée par la mesure d'angle de contact avec une goutte d'eau pour chaque condition. Bien que tous les biochar soient relativement hydrophobes, il semble que l'hydrophobicité décroît avec l'augmentation de la température de pyrolyse, passant de $115 \pm 10^\circ$ pour le biochar BC400 à $73 \pm 21^\circ$ pour le biochar BC900. Ce phénomène pourrait encore provenir de la décomposition partielle de la lignine comme montré par les images MEB, car la lignine est partiellement hydrophobe [277]. Cependant, de nombreux facteurs peuvent impacter l'hydrophobicité, comme les groupes fonctionnels de surface et la morphologie de la surface. Guo *et al.* ont reporté que les surfaces hydrophiles étaient plus sélectives pour les bactéries électro-actives et plus adaptés pour la formation d'un biofilm électro-actif [278]. Mao *et al.* ont reporté que l'hydrophobicité du biochar était négativement corrélée à la surface spécifique et au volumes des pores [244], ce qui est en accord avec l'évolution de la surface spécifique de 400 à 700°C. La chute de surface spécifique de 700°C à 900°C pourrait aussi être due à l'augmentation des volumes des mésopores et micropores, ce qui expliquerait également la baisse de l'hydrophobicité du biochar, comme reporté par Tomczyk *et al.* en 2020 [242]. BC900 est le biochar qui présente la résistivité la plus faible, avec une valeur comparable à celle du feutre de carbone. Cette performance est aussi probablement due à sa forte densité, relativement aux autres échantillons de biochar. En effet, une forte densité de matière permet d'améliorer la conductivité électrique [279].

La valeur et le signe du potentiel Zeta sont liés à la charge de surface du biochar. Les mesures de potentiel Zeta montrent que les charges de surface du biochar sont toutes négatives, et leur valeur moyenne augmente avec la température de pyrolyse. Mia *et al.* ont attribué les charges de surface négative du biochar aux groupes fonctionnels carboxylates et phenolates, tandis que les charges positives étaient dues aux groupes oxonium [280]. L'augmentation des charges de surface négatives avec la température de pyrolyse est probablement due au décroissement du ratio charges positives/négatives. Cette évolution peut également venir de l'augmentation du pH. Yuan *et al.* ont reporté que la charge de surface du biochar devenait négative avec l'élévation du pH [281]. Les valeurs fortement négatives du potentiel Zeta pourraient causer des difficultés aux bactéries électroactives pour adhérer sur la surface du biochar, comme décrit par Yuan *et al.* pour des surfaces polymériques [282].

Table V-6 : Résumé des caractéristiques des biochars de bois à différentes températures (comparaison avec le feutre de Carbone CF)

Matériau	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	Resistivité (Ω.cm)	Angle de contact (°)	Potential Zeta (mV)	pH
BC400	310	- ^a	115 ± 10	-(24.6 ± 12.2)	6.8 ± 0.1
BC600	465	(7 ± 6) x 10 ³	112 ± 5	-(32.1 ± 1.4)	6.8 ± 0.1
BC700	484	1.8 ± 0.2	96 ± 13	-(30.6 ± 3.4)	7.3 ± 0.1
BC900	136	(16 ± 3) x 10 ⁻³	73 ± 21	-(41.5 ± 1.5)	7.7 ± 0.2
CF	10	(20 ± 6) x 10 ⁻³	-	-	-

V.C.2.ii.c. Caractérisation par FTIR

Les mesures de spectrophotométrie par Transformée de Fourier InfraRouge (FTIR) révèlent quelques groupes fonctionnels caractéristiques (Figure V-15). Le spectre FTIR de BC400 fait apparaître des pics de taille moyenne aux longueurs d'onde de 3500cm^{-1} et 2920cm^{-1} , correspondant aux vibrations d'élongation des groupes alcool -OH et -C-H aliphatiques, respectivement. D'autres pics dans les longueurs d'onde de $1800\text{--}1200\text{cm}^{-1}$ sont attribuées aux vibrations de doubles liaisons C=O et C=C (aromatiques). Le pic à 1100cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation des groupes ester C-O. Cet ensemble de groupes fonctionnels reflète la structure en carbohydrates du bois, essentiellement composée de cellulose, hémicellulose, pectine et lignine. De nombreux pics en dessous de 800cm^{-1} sont attribués à une grande diversité de substances minérales et organiques

Par ailleurs, les spectres FTIR des biochars de bois à différentes températures indiquent que l'augmentation de la température de pyrolyse de 400°C à 900°C amène à une disparition progressive des groupes fonctionnels. Ce phénomène est expliqué par la déhydroxylation, la décarboxylation et la décarbonylation progressives des groupes chimiques de biomasse lignocellulosique [283]. Ces résultats sont en accord avec la variation du pH des échantillons de biochar. En effet, l'augmentation du pH peut être expliquée par la diminution des groupes fonctionnel acides (-COOH), suite à la décarboxylation de la biomasse. L'augmentation du pH restait cependant faible, le pH restant relativement neutre (de 6.8 à 7.7). Cette condition de neutralité est idéale pour le développement de bactéries électro-actives, comme précédemment décrit dans la littérature [284]. La disparition des pics fonctionnels est aussi expliquée par la dégradation de la lignine et des autres constituants du bois. En effet, Cardena-Aguilar *et al.* ont reporté que la dégradation de la lignine et d'autres matières organiques avec des liaisons chimiques plus fortes se produit pour des températures de pyrolyse supérieures à 500°C [285], tandis que la décomposition de l'hémicellulose et de la cellulose se produisent à des températures inférieures (entre 200 et 500°C) [286]. En dessous de 200°C l'évaporation de l'humidité provoque la rupture de certaines liaisons et la formation d'hydroperoxydes, de groupes -COOH et -CO [285].

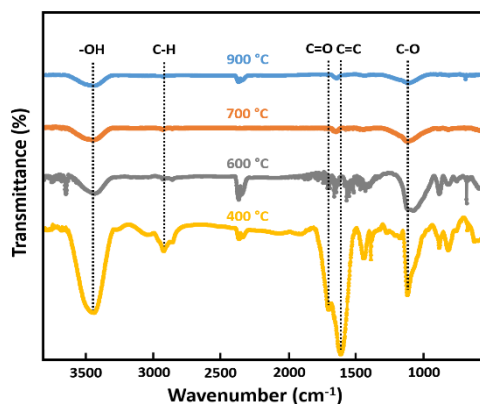


Figure V-15 : Analyse FTIR du biochar à plusieurs températures de pyrolyse

Ces résultats sont en adéquation avec ceux de Antal *et al.* montrant que la résistivité électrique du biochar préparé à haute température ($>700^{\circ}\text{C}$) était suffisamment basse pour considérer le matériau prometteur comme électrode [287]. Bien que la résistivité du biochar à 900°C soit meilleure que celui pyrolysé à 700°C et comparable au feutre de carbone, la perte en surface spécifique due à l'effondrement de la structure alvéolaire crée un conflit entre deux critères du cahier des charges. L'étude du biochar BC700 et BC900 comme anode dans les biopiles permettra d'identifier le biochar le plus performant.

V.C.2.ii.d. Caractérisations électrochimiques

La Figure V-16 montre les courbes de voltammétrie cyclique de BC700, BC900 et du feutre de carbone dans une solution de 10mM de ferricyanure/ferrocyanure de potassium et 0.1M de tampon phosphate PBS au pH de 7.4. Les pics redox sont observés pour les trois matériaux d'électrode BC700, BC900 et le feutre de carbone. Des grands écart entre les pics d'oxydation et de réduction (ΔE_p) ont été obtenus avec les trois conditions, peu importe la vitesse de balayage (voir exemple annexe « D.1. Etude du biochar comme matériau d'électrode »). Cette irréversibilité peut être attribuée aux interactions répulsives causées par l'hydrophobicité et les charges négatives de surface d'électrode. Par ailleurs, les pics de courant d'oxydation et de réduction sont deux fois plus importants pour le biochar que pour le feutre de Carbone. Le biochar a également montré un plus fort courant capacitif, certainement dû à sa très importante surface spécifique. La relation entre le pic d'oxydation de courant et la vitesse de balayage (deuxième figure de l'annexe « D.1. Etude du biochar comme matériau d'électrode ») montre une évolution linéaire du courant avec la racine carrée de la vitesse de balayage pour toutes les conditions, ce qui signifie que la réaction est limitée par la diffusion essentiellement.

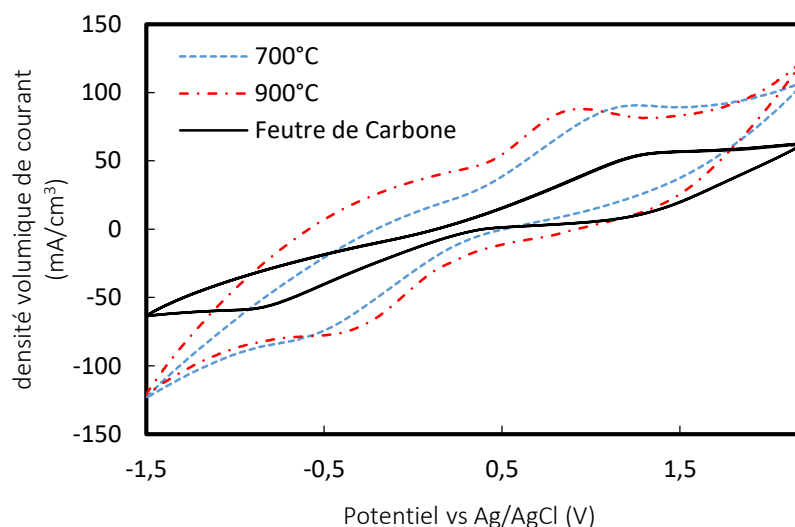


Figure V-16 : Courbes de voltammétrie cyclique pour des échantillons de biochar BC700 (en violet), BC900 (en rouge) et feutre de Carbone (en noir), à 250mV/s dans 10mM de ferricyanure/ferrocyanure de potassium, 0.1M de PBS

L'étude ci-dessus a permis d'isoler deux biochars ayant un potentiel intéressant comme anode dans les biopiles : les biochars à base de bois pyrolysés à 700°C et 900°C. Le premier a une plus grande surface spécifique, mais une forte résistivité variable, tandis que le second présente une plus faible surface spécifique (toujours dix fois plus grande que le feutre de carbone) et une résistivité comparable à celle du feutre de carbone. Il est complexe de déterminer quel sera le support idéal pour les biopiles, voilà pourquoi l'expérience suivante présentée ci-dessous a pour objectif d'identifier le biochar le plus performant.

V.D. Application dans les biopiles à base d'eaux usées

V.D.1. Matériel et méthodes

V.D.1.i. Anodes en biochar/Feutre de carbone

Les anodes étaient soit en Feutre de Carbone (dénommé CF) de dimension 0.25 x 2 x 5 cm, soit en biochar à base de bois pyrolysé à 700°C et 900°C (dénommées BC700 et BC900, respectivement), de dimension 0.2 x 2 x 5 cm. Les anodes étaient en triplicatas. Des fils en acier inoxydable de diamètre de section 0.25mm étaient utilisées comme collecteurs. Pour le biochar, un petit trou a été taillé au cutter, le fil en acier inoxydable était passé au travers du trou, créant le contact avec le biochar, suspendu au fil. La résistance de contact était vérifiée au ohmmètre avant le lancement de l'expérience.

V.D.1.ii. Cathodes fonctionnalisées

Les cathodes à air étaient réalisées à partir de feutre de carbone fonctionnalisé avec du charbon actif et du PTFE en appliquant la méthode suivante : sur un morceau de 160 mm x 120 mm x 5 mm (l x L x w) en feutre de carbone (Graphitech, EU), la surface exposée à l'air était recouverte de plusieurs couches de diffusion au PTFE, tandis que la surface immergée était recouverte d'une couche de catalyseur liée par du PTFE. Pour la couche de diffusion, trois couches d'un lubrifiant au PTFE (référence 33090/10 de "3 EN UN"®) étaient pulvérisées sur la surface exposée à

l'air dans les biopiles, en attendant 30 minutes minimum entre chaque couche. Pour la préparation du catalyseur, deux solutions étaient préparées : dans la première solution (sol. A) 2g de charbon actif était mélangé au vortex avec 1.5 mL d'eau déionisée et dix billes de verre (diamètre de 5 mm, Sigma-Aldrich, France) dans un tube Falcon®. Pour la deuxième solution (liant, sol. B), 14 mL d'isopropanol était versé dans un tube Falcon. Le lubrifiant au PTFE était pulvérisé jusqu'à atteindre 28 mL. La solution B était alors délicatement versée dans la solution A, se trouvant dans un bain de glace (la réaction peut être exothermique). La solution obtenue était alors peinte à l'aide d'un pinceau sur les surfaces de cathodes de la manière la plus homogénéisée possible (côté immergé dans les biopiles).

V.D.1.iii. *Assemblage et lancement des biopiles*

Trois bouteilles Wheaton en verre (300ml) ont servi comme contenant pour des biopiles à chambre unique (voir Figure

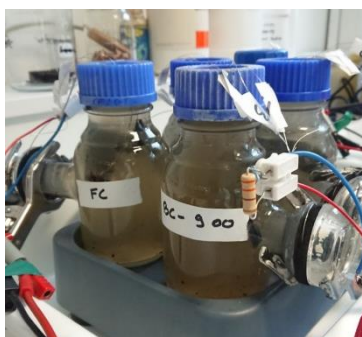


Figure V-17 : biopiles en opération

V-17). L'expérience a été menée dans le laboratoire à température ambiante. Les bouteilles étaient placées dans un agitateur multi-voies, permettant d'assurer une même vitesse d'agitation pour toutes les bouteilles. Les cathodes étaient comprimées sur les bras des bouteilles Wheaton avec des joints plats découpés en anneaux à chaque interface cathode-verre. Les biopiles une fois assemblées étaient remplies avec 300 mL d'effluent d'eaux usées primaires, et 1g de boues déshydratées provenant d'une station d'épuration du Grand Lyon (La Feyssine, Lyon, France, $\sigma = 1720 \mu S.cm^{-1}$). De l'acétate de sodium était ajouté à l'électrolyte à la concentration de $1 g.L^{-1}$ pour favoriser le développement des bactéries électro-actives. Les biopiles étaient mises sous agitation avec le même modèle d'agitateur et la même vitesse de rotation. Les électrodes étaient connectées par une résistance externe de 330Ω .

V.D.2. *Méthodes de caractérisation*

Les tensions aux bornes des résistances externes étaient mesurées et enregistrées toutes les minutes à l'aide de data loggers (EasyLog, Lascar, France). Une fois la tension ayant atteint un niveau stable (maturation du biofilm), des courbes de polarisation étaient réalisées par voltammétrie linéaire (LSV) à 2 électrodes, de la tension en circuit ouvert jusqu'à 0 V, avec l'anode comme électrode de travail, et la cathode comme contre-électrode et électrode de référence (court-circuit). Pour limiter l'impact du courant capacitif dans les mesures et déterminer une valeur proche de la puissance maximale atteignable par les biopiles, la vitesse de balayage a été choisie très faible, de $0.1 mV/s$. Des courbes de voltammétrie cyclique étaient aussi réalisées avec un système à 3 électrodes cette fois-ci, pour isoler le comportement de l'anode, utilisée en électrode de travail. Le potentiel balayait une gamme de $-800 mV$ à $+400 mV$ vs $Ag/AgCl$. La vitesse de balayage choisie était de $1 mV.s^{-1}$, assez faible pour limiter le courant capacitif, proportionnel à la vitesse de balayage, tout en évitant des temps de mesures trop longs liés au besoin de réaliser plusieurs cycles. Pour obtenir des images de l'adhésion du biofilm en surface, les échantillons d'électrodes étaient délicatement rincés

avec de l'eau déionisée, et plongés dans une solution de tampon phosphate salin (PBS) à la même conductivité que dans les biopiles ($\sigma = 1720 \mu S.cm^{-1}$). Ces solutions ont été réalisées à l'aide d'une courbe de calibration $\sigma = f(C)$, interpolation de points de calibration choisis à différentes concentration (voir dernière figure de l'annexe « D.1. Etude du biochar comme matériau d'électrode »). Enfin, les échantillons d'électrodes étaient séchés grâce à la méthode du contournement du point critique, et préparés pour analyse MEB. La préparation et analyse des images a été réalisée au Centre Technique des Microstructure (CTμ), Université de Lyon 1.

V.D.3. Résultats et discussions

V.D.3.i. Croissance des biofilms et performances

Les tensions en sortie des biopiles ont été enregistrées pendant deux semaines pour suivre la croissance du biofilm sur les anodes. Les trois biopiles ont nécessité un temps d'acclimatation d'environ quatre jours avant de commencer à produire du courant. Les tensions ont commencé à augmenter au troisième jour de l'expérience, et devinrent stables au quatrième jour (voir Figure V-18a). Ces résultats indiquent que les cinétiques de croissance des biofilms étaient quasiment identiques sur les trois matériaux. Le temps de démarrage des biopiles était similaire avec celui reporté pour des biopiles à électrodes en carbone conventionnelles [288]. L'hydrophobicité et le potentiel très négatif des charges de surface des matériaux de biochar (BC700 et BC900) n'a donc pas freiné l'adhésion des bactéries, comme ce qui avait été supposé au moment de la caractérisation du biochar. La Figure V-18b montre les courbes de polarisation des biopiles après 11 jours de fonctionnement. La densité de puissance maximale d'environ $0.5 W.m^{-3}$ obtenue avec le feutre de Carbone était significativement plus basse que celle obtenue par les biopiles dont les anodes étaient en biochars BC700 et BC900. La meilleure performance a été obtenue pour l'anode BC900, avec une densité de puissance maximale de $3.5 W.m^{-3}$, ce qui était sept fois supérieur à celle obtenue avec l'anode en feutre de carbone. La densité de puissance maximale obtenue pour la biopile avec l'anode BC700 (environ $2 W.m^{-3}$) était inférieure à celle obtenue avec les électrodes en BC900. La densité de puissance des biopiles est ramenée à la surface géométrique des électrodes pour comparer les performances avec la littérature. La densité de puissance surfacique était de $(9.9 \pm 0.6) mW.m^{-2}$, ce qui est 46 fois plus bas que les performances reportées par Huggins *et al.* utilisant du biochar issu de résidus forestier comme anodes ($457 mW.m^{-2}$) [271]. Cette différence de puissance très significative peut être attribuée au type d'inoculum et à la conductivité faible des eaux usées utilisées dans l'étude. En effet, la densité de puissance maximale obtenue avec le feutre de carbone comme anode dans cette étude ($(1.9 \pm 0.2) mW.m^{-2}$), était également 50 fois plus faible que celle reportée par Feng *et al.* pour des biopiles utilisant le même matériau et des eaux usées comme inoculum [289]. A partir de ces résultats, les anodes BC900 ont eu de meilleures performances en termes de génération de puissance, en comparaison au feutre de carbone conventionnel. La densité de puissance obtenue pour les anodes BC700 ($(5.8 \pm 0.1) mW.m^{-2}$) était plus faible que celle délivrée par les anodes en BC900, bien que la surface spécifique de BC700 soit trois fois supérieure à celle de BC900. Cette différence dans les performances électriques peut être expliquée par la faible conductivité électrique des anodes en BC700.

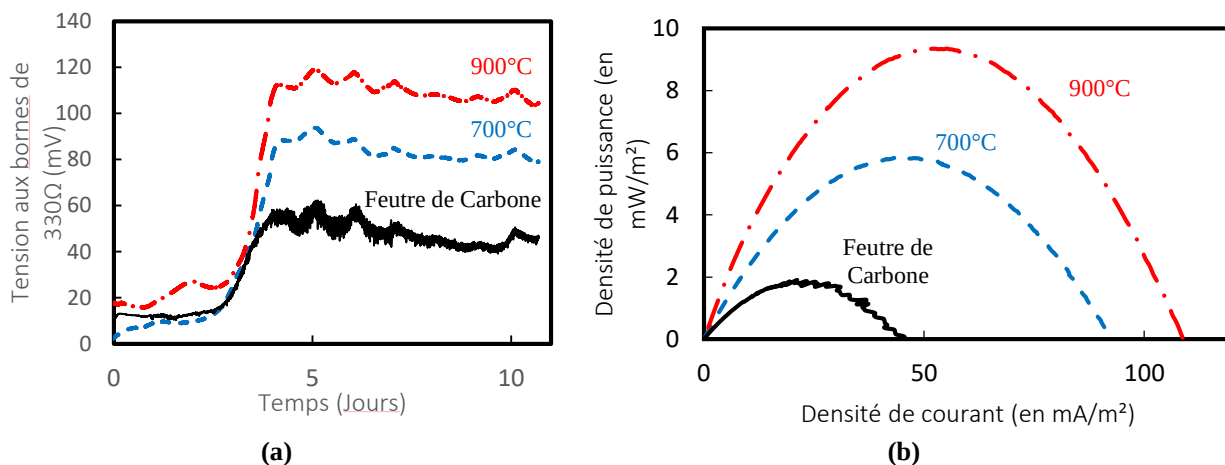


Figure V-18 : (a) suivi de tension des biopiles, (b) Courbes de polarisation des biopiles

V.D.3.ii. Transferts électroniques

Pour comprendre un peu mieux les réactions de transfert électronique entre le substrat, le biofilm électro-actif et l'électrode, des mesures de voltammétrie cyclique (CV) des anodes ont été réalisées après deux semaines de fonctionnement (Figure V-19). La CV de l'anode en BC900 a révélé des pics redox centrés autour de -450mV (vs Ag/AgCl). A partir des valeurs reportées dans la littérature, la zone de potentiels de ces pics correspond au transfert électronique des bactéries électro-actives, comme *Shewanella oneidensis* et *Geobacter sulfurreducens* [290], [291]. La courbe de CV de l'anode BC700 a révélé un courant capacitif très fort, probablement cachant les pics faradiques des biofilms formés à la surface de l'électrode. Enfin, la courbe de CV de l'anode en feutre de carbone montra des courants anodiques et cathodiques très faibles comparés à ceux obtenus avec l'anode BC900. Ce phénomène est probablement dû à la faible surface spécifique du feutre de carbone comparé aux anodes en biochar.

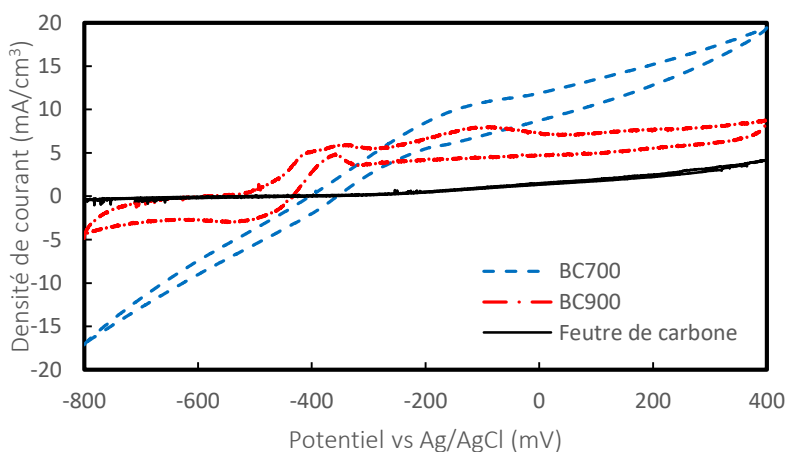


Figure V-19 : Courbes de voltammétrie cyclique pour le biochar à 700°C, 900°C et le feutre de carbone dans les biopiles

V.D.3.iii. Caractérisation par MEB

Les images MEB des anodes des biopiles ont révélé la formation de biofilms épais et dense sur les anodes en biochar pour les deux conditions de température de pyrolyse (Figure V-20). Les bactéries sur l'anode en feutre de carbone

étaient plus isolées et dispersées. La plus faible activité électrocatalytique des anodes en feutre de carbone pourrait être expliquée par cette faible quantité de biofilm bactérien à la surface de l'électrode. Par ailleurs, les images MEB des anodes en biochar montrent que toute la surface des électrodes était recouverte de biofilm, bouchant les macropores des anodes BC700, ce qui explique pourquoi les surfaces macroporeuses des biochar étaient plus avantageuses pour l'adhésion des bactéries qu'avec du biochar. Cependant, le colmatage des pores de BC700 peut aussi entraver le transfert de masse, comme celui du substrat ou celui des coproduits issus de l'oxydation. Cela peut causer la mort des bactéries à l'intérieur des macropores, « étouffées » par le reste du biofilm. Une étude plus approfondie de la colonisation des bactéries à l'intérieur des macropores est nécessaire dans le cadre de futures investigations. Sur la base de l'ensemble des résultats obtenus dans cette étude, les anodes en BC900 sont les plus performantes dans la production d'énergie et l'activité électro-catalytique des biopiles.

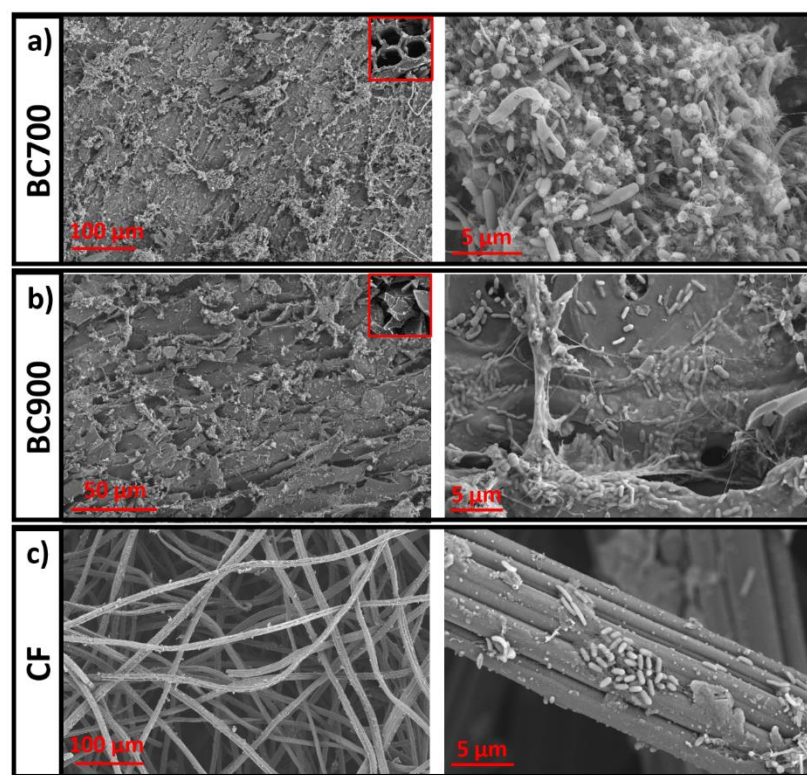


Figure V-20 : images MEB des anodes BC700, BC900 et CF (de haut en bas) à la suite de l'expérience

V.D.4. Conclusion

L'étude présentée a permis de comparer les performances des biochars entre eux comme anode dans des biopiles à base d'eau usées, et de les relativiser aux performances du feutre de carbone, matériau couramment utilisé dans la littérature. La première conclusion de cette étude est le bon développement d'un biofilm électro-actif sur le biochar. En effet, le temps de croissance du biofilm reste comparable à celui obtenu avec le feutre de carbone. Les bactéries électro-actives ne sont donc pas ralenties par le caractère hydrophobe du biochar, ni par son potentiel Zeta très négatif. En outre, la biopile avec les anodes en biochar BC900 a produit le plus de puissance, avec $3.5 W \cdot m^{-3}$, soit sept fois plus que la densité de puissance maximale de la biopile avec les anodes en feutre de carbone. La densité de puissance

maximale de la biopile avec les anodes en biochar BC700 était inférieure à celle du BC900, ce qui laisse à suggérer que le BC900 est plus performant. Une diminution de la résistivité électrique semble être une condition prioritaire sur l'augmentation de la surface spécifique. L'activité électrochimique des biofilms sur l'électrode BC900 étaient en celles décrites dans la littérature, en utilisant de l'acétate comme substrat. En revanche, pour l'anode en BC700, un fort courant capacitif dû à sa grande surface spécifique inhibait les pics caractéristiques des biofilms électroactifs. Enfin, les images MEB ont montré un colmatage des pores du biochar par le biofilm pour BC700, ce qui peut être dommageable pour le transfert de masse. Par ailleurs, ces images montrent aussi la formation d'un biofilm épais et dense sur les anodes en biochar, contrairement au feutre de carbone, sur lequel les bactéries étaient plus isolées et parsemées.

Ces résultats prometteurs permettent d'envisager d'utiliser le biochar à base de bois BC900 comme substitut au feutre de carbone en tant qu'anode dans les biopiles à base de plantes. Comme les biopiles à base de plantes sont des technologies plus contraignantes que les biopiles (plus grande résistance interne, impact du sol pouvant potentiellement mener à des dégradations physiques), une étude approfondie de BC900 dans des biopiles à base de sol a été réalisée et présentée ci-dessous.

V.E. Application du biochar dans les biopiles à base de plantes

Le biochar BC900 a fait ses preuves comme anode dans les biopiles à base d'eaux usées. Afin de continuer le développement vers une application finale du biochar dans les biopiles à base de plantes, une nouvelle étude se propose d'utiliser le biochar BC900 comme matériau d'électrode directement dans des biopiles à base de sol, ceci afin de regarder l'impact de conditions plus similaires à l'objectif final sur les performances du matériau. Les résultats obtenus sont toujours comparés au feutre de carbone, matériau de référence dans l'application biopile.

L'expérience principale au centre de l'étude a pour objectif de tester le biochar BC900 de deux manières : la première est l'utilisation du biochar comme catalyseur de la réaction cathodique de réduction du dioxygène. Cette première partie permet de s'intéresser également aux performances de la cathode, trop souvent négligée dans les biopiles à base de plantes. La deuxième partie de l'étude permet la continuité de l'expérience de la section précédente, à savoir l'utilisation du biochar comme anode dans les biopiles. L'étude compare encore les performances du BC900 avec celles du feutre de carbone, à l'aune des performances cathodiques étudiées dans la première partie.

V.E.1. Matériel et méthodes

V.E.1.i. *Mise en place des biopiles*

Six tubes en PVC de 10cm de diamètre, 18cm de hauteur ont été utilisés comme contenants. Sous chaque tube était disposé un bouchon percé, de manière à retenir la terre tout en facilitant le passage de l'eau. Le sol était récupéré sur les berges d'un étang, compte tenu de la forte probabilité de trouver des bactéries électro-actives dans ce milieu faible en oxygène et riche en matière organique. Le sol était un mélange de composés organiques dans une matrice argileuse. Les anodes étaient composées de 2 morceaux de 2.5x7x0.25cm de biochar BC900/Feutre de Carbone, pressés en

sandwich sur un morceau de feuille de titane, grâce à deux disques de PMMA découpés au laser et une vis-écrou en nylon (voir Figure V-21). Un fil d'acier inoxydable AISI 316 (diamètre 0.125mm) enroulait le morceau de titane et était isolé par une gaine thermorétractable le long de l'électrolyte. Le contact électrique entre l'anode et le bout du fil d'acier inoxydable était vérifié à l'aide d'un ohmmètre ($< 10\Omega$).

Les cathodes étaient en feutre de carbone, découpées sous forme de disque de 10cm de diamètre, avec un trou de 4cm de diamètre au centre pour vérifier le niveau d'eau, insérer une électrode de référence (et à terme une plante). Elles étaient tressées à la main de la manière la plus reproductible possible avec le même type de fil d'acier inoxydable que pour les anodes : le même tressage était effectué, en conservant la même longueur de fil, car la résistivité du fil d'acier inoxydable n'est pas négligeable (7Ω trouvés au ohmmètre pour un mètre de fil) ; pour maximiser les contacts entre la cathode et le fil, ce dernier était pressé contre la cathode à l'aide de deux disques de PMMA et de trois paires de vis-écrous. Malgré une diminution de diffusion aux points de pression, ce système permet de maintenir un bon contact entre le collecteur et le feutre de carbone (voir Figure V-21a).

Les deux électrodes étaient espacées de $9 \pm 0.5\text{cm}$. Cette distance est très importante comparé aux autres études sur les biopiles à base de sol. En réalité, une distance inter-électrode plus faible aurait permis de maximiser la puissance fournie en diminuant la résistance interne de la biopile (variation linéaire entre la distance et la résistance interne [130]). Par ailleurs, un sol compact comme de l'argile limite la diffusion de l'oxygène vers l'anode [41]. Liu *et al.* [90] ont montré qu'à la profondeur de 4cm, la concentration en dioxygène concentration peut être considérée comme négligeable. Cependant, les mêmes auteurs ont également montré que l'ajout d'une plante peut augmenter la concentration en dioxygène au niveau des racines, apporté par ces dernières, et que plonger l'anode plus profond que les racines permettait d'améliorer les performances des biopiles à base de plante. Comme cette étude a pour objectif de donner des résultats préliminaires, transposables aux biopiles à base de plantes, la distance inter-électrode a été délibérément choisie grande pour se placer dans des conditions similaires à celles imposées par la présence de la plante. Les six biopiles (trois avec une anode en biochar, 3 en feutre de carbone) ont été placées dans un plus grand contenant, et de l'eau contenant 1g.L^{-1} d'Acétate de sodium était versé dans le grand contenant, jusqu'à un niveau acceptable entre la limite minimum (1cm au-dessus de l'anode) et la limite maximale (cathode). Les deux électrodes étaient alors connectées à une résistance externe de 680Ω (voir Figure V-21b).

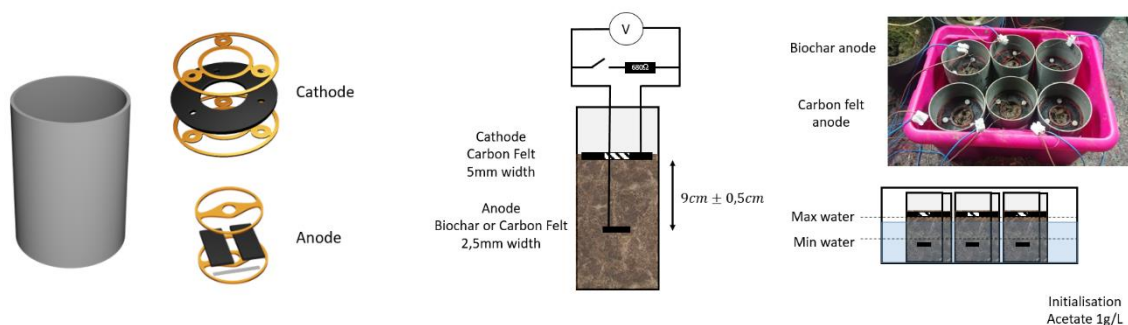


Figure V-21 : Assemblage d'une biopile et plan de manipulation

V.E.1.ii. *Protocole de fabrication des cathodes*

Les cathodes initiales étaient en feutre de carbone, puis étaient fonctionnalisées pendant l'expérience. Deux séries de cathodes étaient utilisées. La première série était fonctionnalisée avec du Platine sur du Charbon Actif (PtAC, *Alfa Aesar*), et la deuxième série était fonctionnalisée avec du biochar écrasé au pilon. Une solution de Nafion à 5% était utilisée comme liant. Le protocole de fonctionnalisation était le même pour les deux catalyseurs. Avant la fonctionnalisation, les cathodes étaient nettoyées avec de l'eau déionisée, puis de l'éthanol, et étaient placés dans un bain ultrasonique pendant 15 minutes. Ensuite, elles étaient séchées à 60°C dans un four séchant pendant 48h. Pour fonctionnaliser les six cathodes ($66 * 6 = 396 \text{ cm}^2$), 2.1g de catalyseur (PtAC ou biochar BC900) était versé dans un tube Falcon® avec 15 billes de verre (Sigma-Aldrich), et 1..6ml d'eau déionisée. Le tube Falcon® était vortexé pendant deux minutes et placé dans un bain de glace. Une autre solution de 12ml de Nafion 5% et 12ml d'Isopropanol était délicatement versé dans la solution de catalyseur. La solution finale était vortexée de nombreuses fois. Toute la solution de catalyseur était peinte sur une face de la cathode (celle du côté sol) de manière homogène avec un pinceau. Les cathodes étaient ensuite séchées à 60°C pendant 24h.

V.E.1.iii. *Méthodes de caractérisation*

V.E.1.iii.a. *Suivi de potentiels et de tension*

La tension aux bornes de la résistance externe de 680Ω était enregistrée toutes les minutes au moyen de dataloggers (Easylog, RS components). Tous les quatre à cinq jours, les potentiels d'anode et de cathode étaient mesurés relativement à une électrode de référence Ag/AgCl. Pour chaque biopile à base de sol, l'électrode de référence était plongée au milieu du trou laissé par la cathode et les potentiels d'électrode étaient mesurés. Les dataloggers étaient ensuite arrêtés, la résistance externe était débranchée du circuit et les biopiles étaient laissées telles quelles pendant 30 minutes au moins, le temps de revenir aux potentiels d'équilibres anodiques et cathodiques. Ceux-ci étaient mesurés, d'autres caractérisations étaient réalisées si nécessaires, et lorsque tout était terminé, la résistance externe était de nouveau branchée et les dataloggers reprenaient leurs enregistrement une heure plus tard.

V.E.1.iii.b. *Courbes de polarisation*

Les courbes de polarisation étaient effectués en partant de la tension à l'équilibre (circuit ouvert), laissée pendant une heure avant de prendre la mesure, et en changeant la valeur de la résistance externe toutes les 20 minutes grâce à un boîtier de résistances. La tension aux bornes de la résistance externe et les potentiels d'électrodes étaient mesurés à la fin de ces 20 minutes, pour atteindre le régime permanent du point de fonctionnement. Les valeurs des résistances étaient $4M\Omega$, $40k\Omega$, $(10k\Omega)$, $4k\Omega$, $1k\Omega$, 700Ω , 400Ω , (200Ω) , 100Ω , 50Ω et 10Ω (les valeurs en parenthèse étaient ajoutées dans les dernières courbes de polarisation pour donner plus de précision). Les densités de courant et de puissance étaient calculées à partir de la loi d'Ohm :

$$I_{dens} = \frac{U}{S \cdot R_{external}}, \text{ et } P_{dens} = U \cdot I_{dens} = \frac{U^2}{S \cdot R_{ext}} \quad (V-3)$$

Où S était la surface de référence. Cette surface pouvait être l'anode (0.026m²), la cathode (0.031m²), ou encore le sol (0.035m²). Pour isoler les contributions aux différentes pertes par chacune des électrodes, les potentiels d'électrode des différents points de fonctionnement étaient représentés en fonction de la densité de courant. Enfin, les potentiels d'équilibre et les densités de courant maximale étaient également relevés pour être comparés par la suite

V.E.1.iii.c. Méthodes de mesures électrochimiques

Le pH et la conductivité des électrolytes étaient mesurés avec un pHmètre (OpH218, Origalys France) et un conductimètre (HQ40d, Hach Lange), respectivement.

Les mesures de voltammétrie linéaire (LSV), voltammétrie cyclique (CV) et spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) étaient réalisées pour chaque électrode à l'aide d'un potentiostat/ impédance-mètre (OrigaFlex, Origalys). Les LSV débutaient du potentiel d'équilibre de l'anode, et s'arrêtaient au potentiel d'équilibre de la cathode. La vitesse de balayage était de $1\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$, même si $10\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ a également été utilisé pour évaluer l'impact de la vitesse de balayage. Les potentiels d'équilibre et densités de courant au point de fonctionnement maximal étaient récupérés et comparés. Pour l'EIS, la gamme de fréquence était de $10\text{kHz} - 10\text{mHz}$, avec 10 points par décade, les points de la zone $10\text{kHz} - 1\text{kHz}$ étant moyennés sur 5 mesures. Sauf si mentionné, le potentiel continu était laissé au potentiel d'équilibre, alors que les signaux AC étaient de 10mV d'amplitude, 0 à pic. Le logiciel ZView était utilisé pour estimer les paramètres des courbes de Nyquist. Pour éviter des mauvaises estimations dû à des optimum locaux non globaux, des « instant fits » étaient réalisées avec des circuits basiques sur chaque partie des courbes correspondant à un circuit élémentaire. Les valeurs des paramètres obtenues étaient alors les valeurs initiales du circuit complet au moment de débiter l'algorithme d'optimisation. Au total, deux composants électriques de base étaient utilisés pour construire des circuits équivalents : une résistance simple et un élément à phase constante (CPE). L'élément à phase constante est une version étendue de la capacité en ajoutant un facteur de puissance P à la formule de l'impédance :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{T(j\omega)^P} \quad (\text{V-4})$$

Où $0 \leq P \leq 1$ ($P = 1$ correspond à une capacité idéale). Une interface imparfaite mais sans diffusion peut être facilement modélisée par un CPE en parallèle avec une résistance. Dans ce cas, la capacité équivalente peut être extraite par la formule suivante :

$$C_{dl_eq} = R^{\left(\frac{1}{P}-1\right)} T^{\frac{1}{P}} \quad (\text{V-5})$$

Où (T, P) proviennent des paramètres du CPE, et R est la résistance en parallèle du CPE. Pour calculer l'écart-type sur la capacité effective C_{dl_eq} , la formule suivante a été utilisée :

$$\sigma_C = \sqrt{\left|\frac{\partial C_{dl_eq}}{\partial R}\right|^2 \sigma_R^2 + \left|\frac{\partial C_{dl_eq}}{\partial T}\right|^2 \sigma_T^2 + \left|\frac{\partial C_{dl_eq}}{\partial P}\right|^2 \sigma_P^2} \quad (\text{V-6})$$

Où σ_R , σ_T and σ_P sont les écart-types standard pour R , T and P respectivement.

V.E.2. Résultats et discussions

IMPACT DE LA FONCTIONNALISATION DES CATHODES

V.E.2.i. Chronologie de l'étude des cathodes

L'expérience a duré 80 jours. Plusieurs phases peuvent être définies, dépendant du type de cathodes installées sur les biopiles. Pour la première phase, les cathodes étaient en feutre de carbone sans catalyseur (CF1, phase 0, jours 0 à 35). Au trente-sixième jour, après maturation du biofilm anodique, les cathodes CF1 étaient remplacées par la deuxième série, les cathodes CF2, et laissées pendant 4 jours, durant lesquelles de nouvelles caractérisations étaient réalisées, pour voir l'impact de nouvelles cathodes sur les performances (phase 1, jours 36 à 38). Au jour 39, les cathodes CF2 étaient retirées, séchées et fonctionnalisées avec du biochar BC900 avant d'être réinstallées dans les biopiles (CF2@BC, phase 2, jours 39 à 53). Enfin, au cinquante-quatrième jour, les cathodes CF2@BC étaient retirées, et remplacées par les cathodes initiales fonctionnalisées avec du PtAC (CF1@PtAC, phase 3, jours 54 à 76). Les changements de cathodes se sont faits dans le sens présumé des performances, de la moins vers la plus électrocatalytiques. Chaque changement était réalisé au moment du régime permanent. La Figure V-22 illustre le déroulé des changements de cathode.

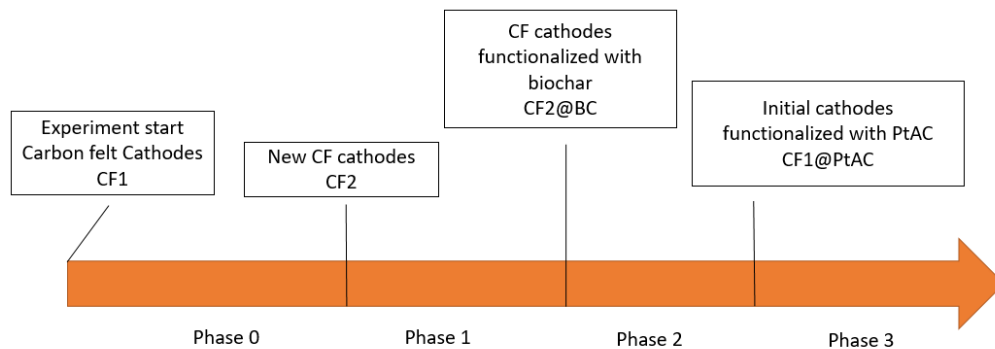


Figure V-22 : Déroulé des étapes de changement des cathodes par phase

V.E.2.ii. Performances cathodiques

Premièrement, les cathodes étaient caractérisées par voltammétrie linéaire (LSV). A partir des courbes de LSV, trois paramètres étaient extraits : les potentiels d'équilibre, et les densités de courant à deux niveaux de potentiels. Les résultats sont présentés Table V-7 (voir annexe « D.2.i. Biochar comme catalyseur » pour les courbes de voltammétrie linéaire complète). En utilisant des cathodes en feutre de carbone non fonctionnalisées, les potentiels d'équilibre étaient très hétérogènes. Certains potentiels d'équilibre étaient extrêmement bas, proche du potentiel anodique ($< -300\text{mV}$). Cette chute très forte du potentiel d'équilibre pourrait être expliquée par une réaction d'oxydation de l'acétate se produisant sur l'électrode par biocatalyse, provenant d'un biofilm électro-actif inhibant la réaction de réduction du dioxygène. Le phénomène porte le nom de « biofouling ». En fonctionnalisant avec du biochar BC900, tous les

potentiels d'équilibre étaient localisés entre -50 et $+50\text{mV vs Ag/AgCl}$, ce qui permettait d'avoir une meilleure reproductibilité. Par conséquent, l'hypothèse de propriétés anti-biofouling du biochar BC900 a été évoquée. En effet, le biochar a déjà été évoqué pour ces propriétés anti-biofouling sur les membranes [292]. A partir des propriétés des LSV (des potentiels d'équilibres non élevés et des faibles densités de courant), cette propriété anti-biofouling pourrait provenir d'une sélectivité du biochar pour la réaction de réduction du dioxygène à deux électrons, produisant l'oxydant fort H_2O_2 toxique pour les bactéries :



Par ailleurs, la fonctionnalisation au biochar n'a pas augmenté la densité de courant à la cathode. De ce point de vue, le biochar à base de bois non traité est un mauvais catalyseur. La comparaison des densités de courant des cathodes CF2@BC900, à celles obtenus avec les cathodes fonctionnalisées au PtAC permet de se rendre compte que les performances du BC900 étaient nettement inférieures relativement au PtAC : les potentiels d'équilibre des cathodes en PtAC atteignaient $+300\text{mV vs Ag/AgCl}$, et les densités de courant étaient améliorées de 500% au potentiel imposé de -450mV .

Table V-7 : Caractéristiques extraits des courbes de voltammétrie linéaire sur les cathodes

Matériau de cathode	Potentiel d'équilibre ^b	j@-100mV ($\text{mA} \cdot \text{m}^{-2}$)	j@-450mV ($\text{mA} \cdot \text{m}^{-2}$)
CF1 seul	$-194 \pm 138 \text{ mV}$	— ^a	-177.2 ± 70.8
CF2@BC900	$+17 \pm 28 \text{ mV}$	-61.0 ± 28.3	-233.5 ± 89.5
CF1@PtAC	$+296 \pm 17 \text{ mV}$	-871.3 ± 280.1	-1539.4 ± 473.8

^a Donnée non existante (potential d'équilibre trop bas) ^b les potentiels sont définis par rapport à une électrode de référence Ag/AgCl

V.E.2.iii. *Caractérisation des cathodes par spectrométrie d'impédance électrochimique (EIS)*

Les mesures d'EIS ont aussi révélé que la fonctionnalisation apportait des changements dans le comportement de l'impédance autour du point d'équilibre. La Figure V-23 illustre ces changements en montrant la tendance d'évolution des graphiques de Nyquist, avant et après fonctionnalisation. L'ensemble des graphes de Nyquist peut être retrouvé dans la deuxième figure de l'annexe « D.2.i. Biochar comme catalyseur ». Le circuit électrique pris comme modèle devrait être le circuit classique de Randles, mais la pente de la partie liée à la diffusion était différente selon le type de cathode. En effet, la fonctionnalisation au BC900 ajoute une composante plus résistive à fréquence basse, qui pourrait être décrite par l'élément de diffusion Warburg (pente à 45°C typique sur le graphe de Nyquist). Toutefois, l'impédance du feutre de carbone seul révèle un comportement plus capacitif dans cette région. La composante liée à la diffusion peut être généralisée à un élément de Warburg dit « ouvert » W_o . Ainsi, la réaction de réduction du dioxygène semble contrôlée par la diffusion pour le feutre de carbone avec et sans BC900. La fonctionnalisation au BC900 n'a pas amélioré les autres paramètres, contrairement au PtAC. En effet le catalyseur PtAC a amélioré la résistance de transfert de charge, la résistance ohmique et la capacité de double couche. Sur une minorité de cathodes au feutre de carbone seul, un demi-cercle apparaissait sur les graphes de Nyquist en basse fréquence, caractéristique d'une adhésion d'un biofilm électro-actif de biofouling à la surface de l'électrode.

Cathode	$R_{ohmic} (\Omega)$	$C_{dl_{eq}} (F)$	$R_{ct} (\Omega)$	$R_{W_o} (\Omega)$	$T_{W_o} (F)$
CF	74.9 ± 30.2	$(3.15 \pm 7.49)e^{-5}$	13.4 ± 6.0	44.7 ± 7.1	2.0 ± 0.8
CF@BC900	99.0 ± 23.1	$(3.20 \pm 1.93)e^{-4}$	33.2 ± 6.7	190.7 ± 122	11.7 ± 10.0
CF@PtAC	51.6 ± 23.1	$(3.20 \pm 5.49)e^{-4}$	11.0 ± 4.7	13.5 ± 4.3	14.1 ± 6.7

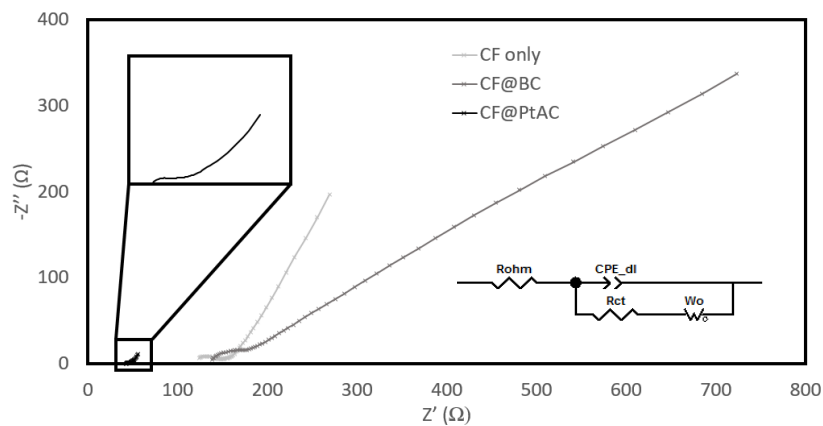


Figure V-23 : Changements dans l'EIS après fonctionnalisation au biochar (CF@BC900) et au PtAC (CF@PtAC)

Ainsi, la fonctionnalisation des cathodes avec du BC900 ne semble pas être très efficace en termes de performances de réaction de réduction du dioxygène. La possible sélectivité du biochar pour la réaction de réduction du dioxygène à deux électrodes, produisant du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 , pourrait expliquer les plus faibles potentiels d'équilibre et niveaux de courant (de futures études doivent être menées pour quantifier la production de H_2O_2), ainsi que l'effet « anti-biofouling » observé du biochar. Dans la continuité de l'étude sur l'utilisation du biochar comme anode (section V.D.) L'étude suivante s'intéresse aux performances des biopiles à base de sol avec des anodes en BC900.

V.E.3. Application du biochar BC900 comme anode

Comme précisé ci-dessus, les résultats présentés s'intéressent cette fois à l'anode. Celle-ci est soit en biochar BC900, soit en feutre de carbone. Pour éviter le biais de cathodes limitantes et déterminer l'impact des performances cathodiques dans la comparaison des performances des anodes, les résultats sont séparés en deux sections. La première s'intéresse à la croissance du biofilm et aux performances de production de puissance électrique avec des cathodes non fonctionnalisées. Tandis que la deuxième section reprend cette comparaison avec des cathodes qui ne sont plus limitantes. L'expérience est la même que celle décrite dans la section V.E.1. , où l'on retrouve les phases de changement de cathodes décrites dans la section V.E.2.i.

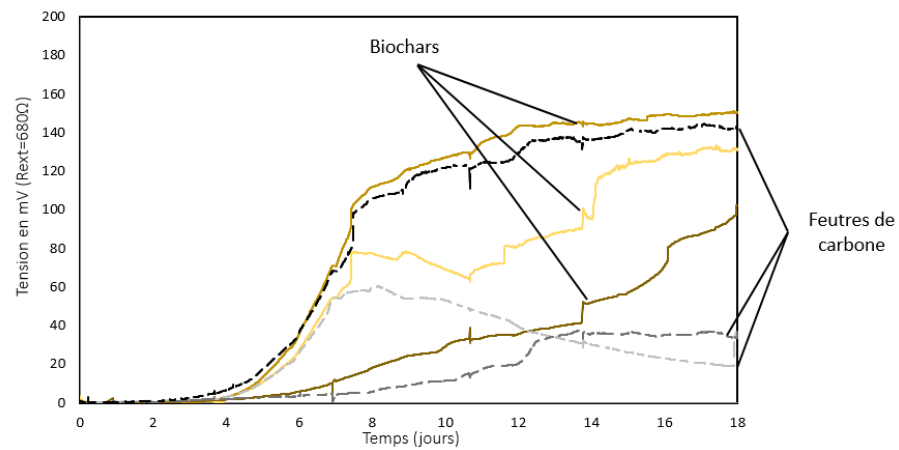
V.E.3.i. Performances des anodes avec des cathodes non fonctionnalisées

V.E.3.i.a. Croissance du biofilm anodique

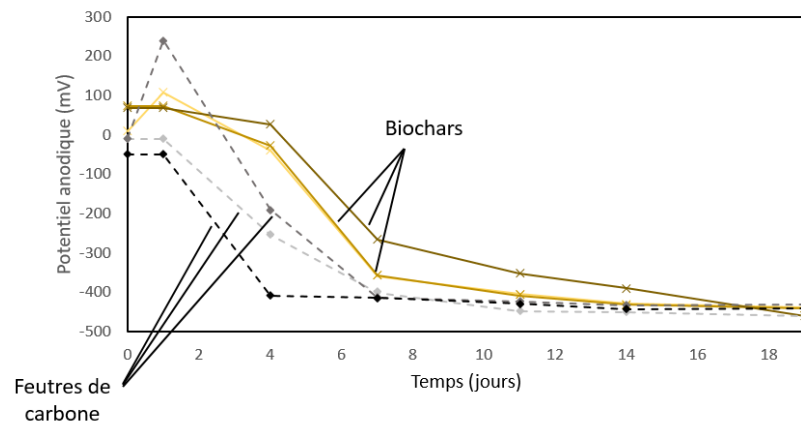
En utilisant des cathodes non-fonctionnalisées, tous les potentiels anodiques d'équilibre sont descendus aux alentours de -420mV vs Ag/AgCl en 15 jours (Figure V-24b). Ce phénomène est un bon indicateur de l'oxydation effective de l'acétate sur l'anode. Cela montre ainsi qu'un biofilm électro-actif se développait sur les surfaces des anodes. Les tensions aux bornes des résistances externes de 680Ω de deux des biopiles (BCh2 et CFt3, voir Figure V-24a) illustrent parfaitement le modèle de croissance des biofilms comme précédemment illustré dans les travaux de Xia *et al.* [123]. Cette observation permet de confirmer que les biopiles pouvaient démarrer et fonctionner correctement, avec du BC900 comme avec du feutre de carbone. Cependant, les tensions des biopiles restantes (BCh1, BCh3, CFt1 et CFt2) étaient plus chaotiques. Les potentiels de cathode expliquaient ce problème (voir Figure V-24c) : tous les potentiels cathodiques d'équilibre ont commencé relativement hauts, certainement grâce à l'abondance de dioxygène aux alentours des fibres initialement sèches, et ont diminué de façon hétérogène en 10 jours, suivant probablement la concentration en dioxygène dissous. Contrairement aux potentiels anodiques, cette chute était très variable d'une cathode à l'autre, et certains potentiels sont descendus jusqu'à -300mV vs Ag/AgCl , tandis que d'autres sont même remontés jusqu'à -50mV vs Ag/AgCl . A partir de l'équation de Nernst, l'hypothèse la plus probable est le développement de biofilms cathodiques, soit en faveur d'une réaction de réduction du dioxygène (cas des biocatalyseurs à base de micro-organismes autotrophes [293]), soit en faveur de l'oxydation de l'acétate également présent au niveau de la cathode, générant du biofouling. Ce phénomène a un impact très important sur les performances des biopiles à chambre unique (sans membrane), comme décrit dans l'article de Ren *et al.* [179].

V.E.3.i.b. Production électrique

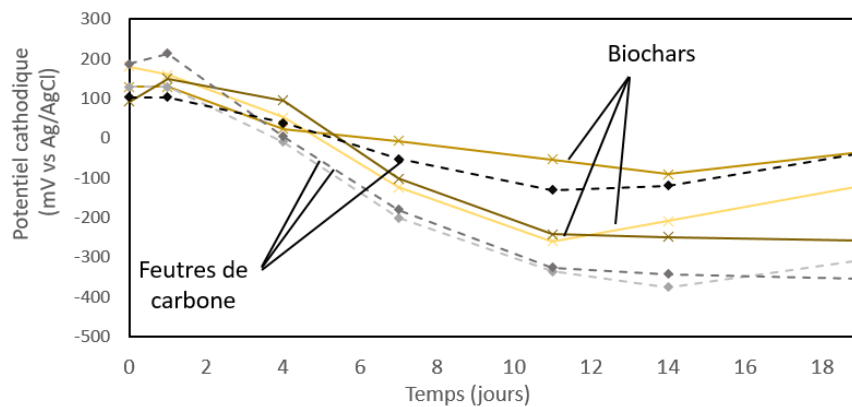
Les courbes de polarisation ont été réalisées entre le jour 24 et le jour 28 afin de déterminer les performances de production d'énergie des biopiles. La Figure V-25 montre les courbes de polarisation pour les six biopiles. De toutes les biopiles, la densité de puissance maximale de $10.98\text{mW}\cdot\text{m}^{-2}$ de surface d'anode (surface géométrique) a été produite par une biopile à base d'anode en BC900. La densité maximale de puissance pour le feutre de carbone était de $9.84\text{mW}\cdot\text{m}^{-2}$ de surface d'anode, ce qui est plutôt proche. Comme expliqué dans la section précédente, la limitation de certaines cathodes par biofouling a sévèrement impacté les performances individuelles, et cette hypothèse est confirmée avec les courbes $E_{\text{electrode}} = f(I)$ représentées Figure V-25c et d. Les courbes des potentiels cathodiques sont très hétérogènes, alors que les potentiels des anodes sont très similaires entre elles. Par ailleurs, quand la cathode ne limitait pas le courant, les pertes en concentration anodiques se produisaient lorsque le courant de sortie était fort (faible résistance externe). C'est le cas de la biopile CFt3, avec une anode en feutre de carbone, pour laquelle on voit une forte diminution de la densité de puissance lorsque le courant de sortie atteint une valeur limite, très caractéristique d'un « relâchement » de potentiel du biofilm anodique qui souffre de manque de substrat [294].



(a)



(b)



(c)

Figure V-24 : Suivi de potentiels au début de l'expérience : (a) tension aux bornes de la résistance externe de 680 Ohms, (b) potentiels d'équilibre des anodes, et (c) potentiels d'équilibre des cathodes

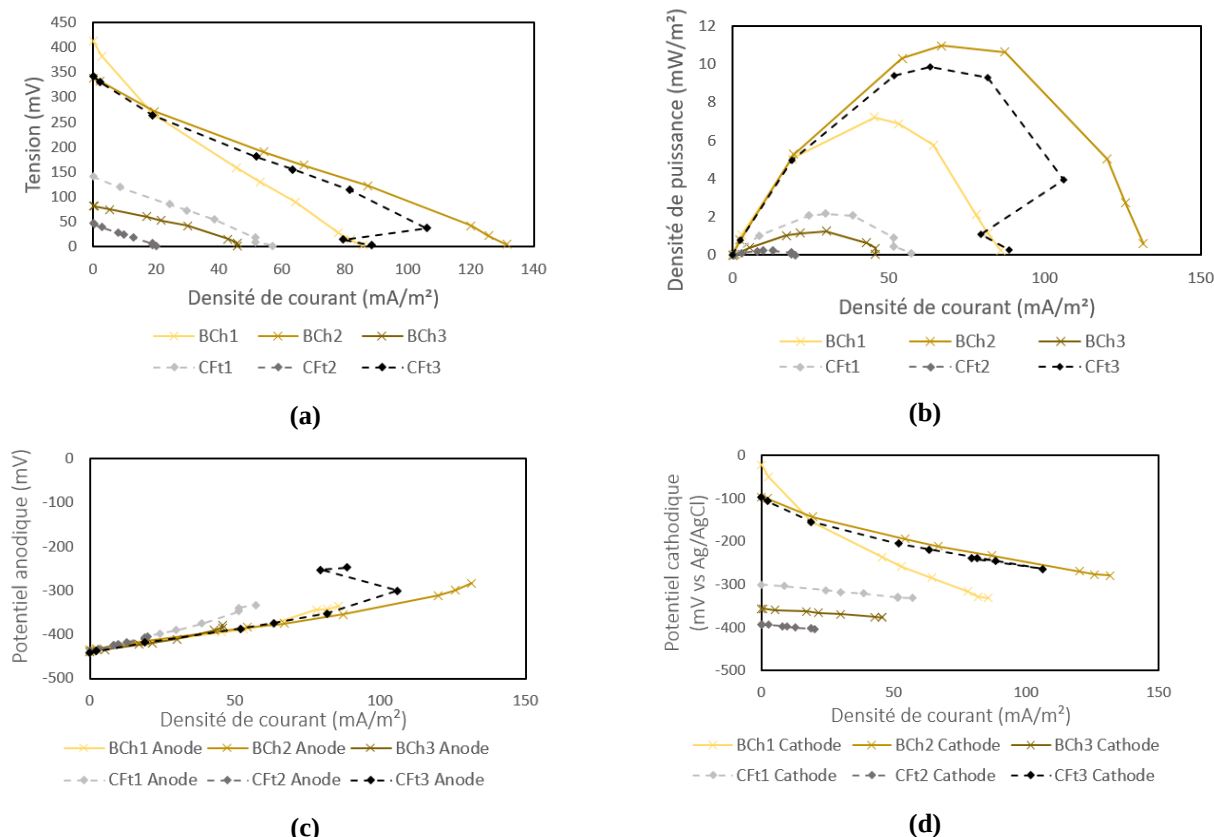


Figure V-25 : Courbes de polarisation jours 24-28 : (a) courbes V(I), (b) courbes P(I), (c) potentiels anodiques pendant la polarisation et (d) potentiel cathodique pendant la polarisation

V.E.3.i.c. Performances anodiques

Pour obtenir une comparaison des performances entre les anodes en biochar et celles en feutre de carbone qui soit indépendante des performances des cathodes, les courbes de voltammétrie linéaire à 3 électrodes ont été réalisées et sont représentés dans la Figure V-26. Il apparaît plus clairement que le biochar était capable de produire plus de courant que le feutre de carbone, ce qui peut s'expliquer par un courant capacitif plus important. Malgré cela, le pic de courant faradique est nettement supérieur dans le cas des anodes en biochar, spécialement pour l'anode de la biopile BCh2. Curieusement, les anodes les plus performantes en courant pour chacune des conditions (BCh2 pour le biochar, CFt3 pour le feutre de carbone) étaient celles qui se trouvaient dans les biopiles les plus performantes. Une corrélation

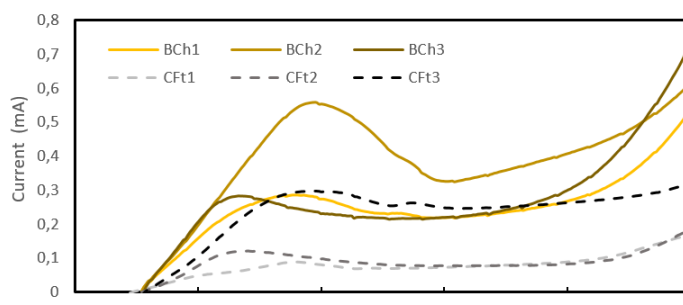


Figure V-26 : Voltammétrie linéaire des anodes, depuis le potentiel d'équilibre jusqu'à 0 mV vs Ag/AgCl, à la vitesse de balayage de 1 mV/s

positive peut être réalisée entre l'activité catalytique des cathodes, et les performances des biofilms anodiques. Il est fortement probable qu'un plus haut potentiel cathodique impose un potentiel anodique plus haut également en cas de génération de courant (cas d'une résistance externe branchée tout le temps), et une meilleure opportunité pour un biofilm de croître à l'anode. En effet, un potentiel anodique plus élevé permet d'être plus sélectif envers les bactéries électro-actives. Cela souligne l'importance des conditions de développement du biofilm, et l'importance du matériau de cathode choisi.

V.E.3.i.d. *Conclusion avec des cathodes limitantes*

En conclusion, une anode en biochar a obtenu les meilleures performances pour la production d'énergie électrique ainsi que pour ces propriétés électro-catalytiques. Cependant, les performances cathodiques ont joué un rôle important dans les résultats. En effet, les performances des cathodes se sont révélées très variables, à cause des différents biofilms se développant sur l'électrode (biocatalyseurs ou biofouling). Non seulement les limitations cathodiques ont affecté la production d'énergie globale, mais elles ont joué un rôle dans la structuration des biofilms anodiques. En effet, une biocathode catalysée par un biofilm a permis d'imposer un potentiel anodique supérieur à celui imposé par une cathode avec du biofouling, ce qui a favorisé la formation d'un biofilm anodique plus robuste et plus performant. Pour comparer les performances réelles entre les anodes en biochar et en feutre de carbone, les cathodes ne doivent pas être limitantes, elles requièrent une fonctionnalisation.

V.E.3.ii. *Performances avec des cathodes non limitantes*

Dans cette dernière partie de l'expérience, les cathodes ont été changées par des nouvelles, puis fonctionnalisées avec les deux catalyseurs étudiées (BC900-Nafion et PtAC-Nafion). L'étude s'intéresse aux variations de performances anodiques suite à ce changement de cathode, et à la comparaison entre anode en biochar/en feutre de carbone à surface égale.

V.E.3.ii.a. *Adaptation du biofilm*

Les suivis de potentiels d'électrodes ont pu démontrer l'adaptation du biofilm anodique lorsque les cathodes changeaient étaient fonctionnalisées avec du Platine PtAC. Deux exemples de suivi sont présentés Figure V-27. Pour chaque biopile, quatre suivis sont réalisés : deux potentiels anodiques (en bleu) et deux cathodiques (en rouge). Les pointillés correspondent aux potentiels en circuit ouvert, tandis que les traits pleins sont mesurés lorsque la biopile est connectée à la résistance externe de 680Ω . La biopile du haut (BCh2) illustre la biocatalyse d'un biofilm cathodique. En effet, le potentiel de la cathode en circuit ouvert ne chute pas beaucoup les 30 premiers jours. A l'inverse, l'apparition d'un biofilm induisant du biofouling à la cathode peut se voir dès le jour 5 avec la chute du potentiel cathodique en circuit ouvert comme fermé (graphe du bas, biopile CFt2). La chute du potentiel cathodique a impliqué de mauvaises performances anodiques, comme indiqué plus haut. Au passage de la phase 1 le jour 36 (nouvelles cathodes en feutre de carbone, CF2), les nouveaux potentiels d'équilibre cathodiques étaient hauts pour toutes les

biopiles, probablement dû à la forte concentration en dioxygène autour des nouvelles électrodes fraîchement installées. Trois jours plus tard, les potentiels d'électrodes avaient légèrement chuté, témoignage de légères dégradations des conditions (pH, concentration en dioxygène...). Cette chute de potentiels après quelques jours a aussi été remarquée lors de la phase 2 avec les nouvelles cathodes en biochar, mais pas de manière aussi intense. Pour cette phase les potentiels d'équilibre cathodique étaient plus élevés que pour le feutre de carbone seul. A la phase 3, les potentiels d'équilibre des cathodes fonctionnalisés au PtAC étaient beaucoup plus haut, à $+300\text{mV vs Ag/AgCl}$, et les potentiels des deux électrodes en circuit fermé sont devenus également plus élevés. C'est particulièrement le cas pour les anodes qui avaient des mauvaises performances à cause du biofouling sur leurs précédentes cathodes. Après quelques jours, les potentiels anodiques en circuit fermé se mirent à descendre petit à petit, illustrant une augmentation des performances anodiques, capables de se rapprocher de leur potentiel d'équilibre. La période d'adaptation a duré 10 jours. Cela montre que même si les biofilms ont pu souffrir de mauvaises performances à cause de potentiel anodique non optimal, ceux-ci sont capables de se réadapter et de devenir plus performants. Cette évolution dans les performances peut être démontrée de manière plus quantitative avec les graphes d'évolution des courbes de polarisation avant et après adaptation du biofilm Figure V-28. Curieusement, les anodes déjà performantes sont restées vraiment stables.

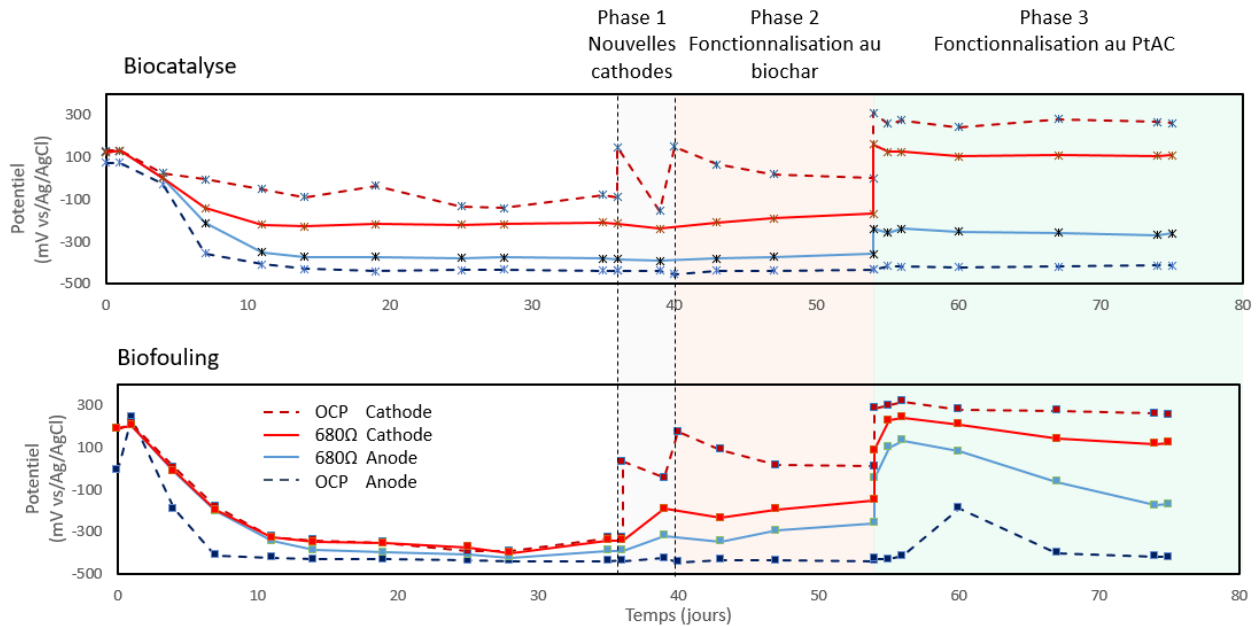


Figure V-27 : Suivi de potentiels anodiques (bleu) et cathodique (rouge), en circuit ouvert (pointillés) et en circuit fermé (trait plein) pour une biopile avec une biocathode catalyseur (haut) et une biopile avec du biofouling (bas)

V.E.3.ii.b. Caractérisation électrochimique des anodes

Les graphes de Nyquist issus des mesures EIS des anodes sont présentés Figure V-30. Comme l'impédance a été mesurée autour du potentiel d'équilibre, aucune résistance de polarisation ne doit être prise en compte. Premièrement, dans les hautes fréquences, entre $10\text{k}\Omega$ et $1\text{k}\Omega$, il arrivait souvent que la partie imaginaire de l'impédance soit positive, révélant un comportement inductif (donnée non montrée). Cela peut être attribué aux parties non isolées des câbles, agissant comme une inductance. Aussi, si l'impact des câbles se voyait au travers de l'impédance, il a été supposé que

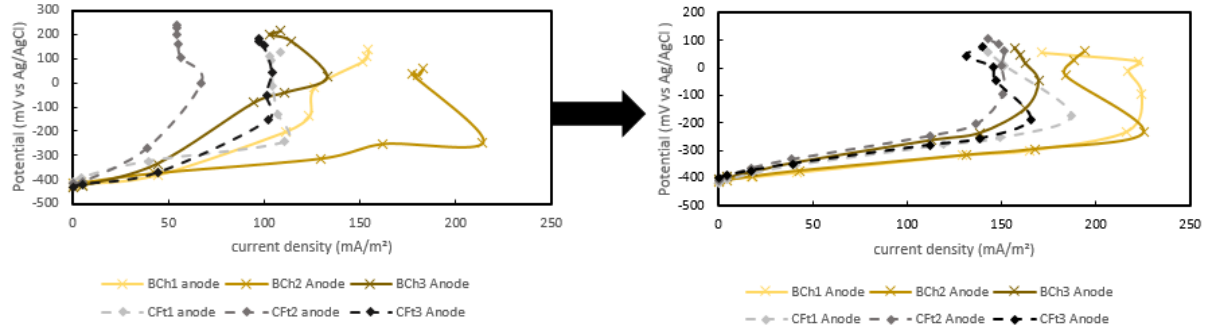


Figure V-28 : adaptation du biofilm anodique dans la phase 3, du jour 56 (à droite) au jour 74 (à gauche)

le rayonnement électromagnétique environnant pouvait impacter les mesures d'impédance. Toutefois les mesures à 50Hz (fréquence de fonctionnement du réseau EDF) n'étaient pas impactées, ce qui montre que les mesures ne souffraient pas d'interférences électromagnétiques trop intenses. La partie inductive n'a juste pas été prise en compte dans le reste de l'étude.

Les graphes de Nyquist ont révélé deux demi-cercles à la suite, un très petit à haute fréquence, et un plus important à basse fréquence. A partir de la thèse de Paitiet *et al.* [295], la configuration en deux demi-cercles peut être expliquée par les deux différentes interfaces : une interface capacitive entre l'électrode et le biofilm, et une autre interface, capacitive également, entre le biofilm et l'électrolyte (voir Figure V-29).

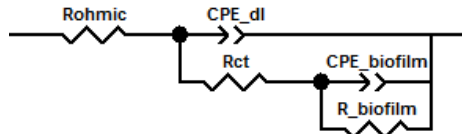


Figure V-29 : modèle électrique des deux interfaces (électrochimique et biofilm)

Cependant, d'autres modèles sont également possibles : présent dans les basses fréquences, le deuxième demi-cercle pourrait aussi être interprété comme un élément de diffusion limitée par la longueur de la couche de diffusion : l'élément Warburg court (W_s) :

$$Z_{W_s} = W_{sR} \frac{\tanh(W_{sC}\sqrt{j\omega})}{\sqrt{j\omega}} \quad (V-8)$$

Où W_{sR} est le coefficient de Warburg, et $W_{sC} = d/\sqrt{D}$ avec d l'épaisseur de la couche de diffusion, et D le coefficient de diffusion. Cependant, les ajustements des courbes avec le logiciel zView® n'étaient pas aussi performants qu'en utilisant le premier modèle aux deux interfaces. A partir de ces résultats, il est possible d'affirmer qu'au potentiel d'équilibre les réactions électrochimiques n'étaient pas contrôlées par la diffusion/le transfert de masse.

Le premier paramètre identifié est la résistance ohmique R_{ohmic} . R_{ohmic} peut être trouvé par l'intersection de la courbe avec l'axe des réels à haute fréquence. A cause la position de l'électrode de référence (à côté de la cathode), R_{ohmic} est essentiellement dû à la résistance de l'électrolyte, donc devrait être lié à la conductivité du sol, la diffusivité des ions dans le sol, la porosité et tortuosité du sol, le placement de l'électrode de référence, et la distance inter-électrode. Dans cette étude, tous ces paramètres étaient censés être identiques. Cependant, les résultats indiquaient une variabilité non négligeable dans la résistance ohmique, que ce soit avec le biochar ($71.9 \pm 43.0 \Omega$) ou le feutre de carbone ($62.6 \pm 34.3\Omega$). Cette variabilité était déjà apparue dans la section IV.F. du précédent chapitre. Elle est due à la combinaison

de plusieurs facteurs : hétérogénéité des structures des électrodes, des résistances de contact entre les collecteurs et les électrodes, et de la structure du sol. Les contacts étaient vérifiés avant le démarrage de l'expérience. Des différences de résistance ohmique pour le même échantillon ont également été remarqués, ce qui suggère que la variabilité des mesures peut également être liée à un paramètre changeant dans le temps : le placement de l'électrode de référence, la teneur en eau, le déplacement du collecteur modifiant la résistance de contact ou peut-être même le changement de conductivité du biofilm.

La capacité de double-couche électrochimique était le paramètre le plus difficile à estimer, avec une erreur non négligeable du paramètre T_{dl} . Cela est particulièrement dû à la forte impédance de l'interface du biofilm, cachant partiellement la réponse de la double couche. Malgré tout, P_{dl} restait stable, autour de 0.7, ce qui montre un comportement plus capacitif que résistif. Les écart-types sur C_{dl} montrent que ce paramètre ne peut pas être interprété correctement. Enfin, l'interface biofilm-électrolyte a montré une différence nette entre le feutre de carbone et le biochar. En effet, la partie résistive $R_{biofilm}$ était plus importante et plus variable pour le feutre de carbone ($391.3 \pm 182.2\Omega$ pour le feutre de carbone vs $167.6 \pm 19.9\Omega$ pour BC900). Les mesures d'impédance au 74^{ème} jour ont montré que l'impédance de **BCh3** avait changé en basse fréquence, certainement à cause de l'apparition d'une limite de diffusion. Cela a conduit à une grande variabilité du biochar pour $R_{biofilm}$ à cette date, donc ce résultat n'a pas été pris en compte. La capacité du biofilm était moins variable, et nettement plus grande pour le biochar que pour le feutre de carbone (une décade, voir $C_{biofilm}$ dans la

Table V-8). Ce résultat est cohérent avec une plus grande surface couverte par le biofilm pour le biochar, grâce à une plus grande surface spécifique et une structure macroporeuse.

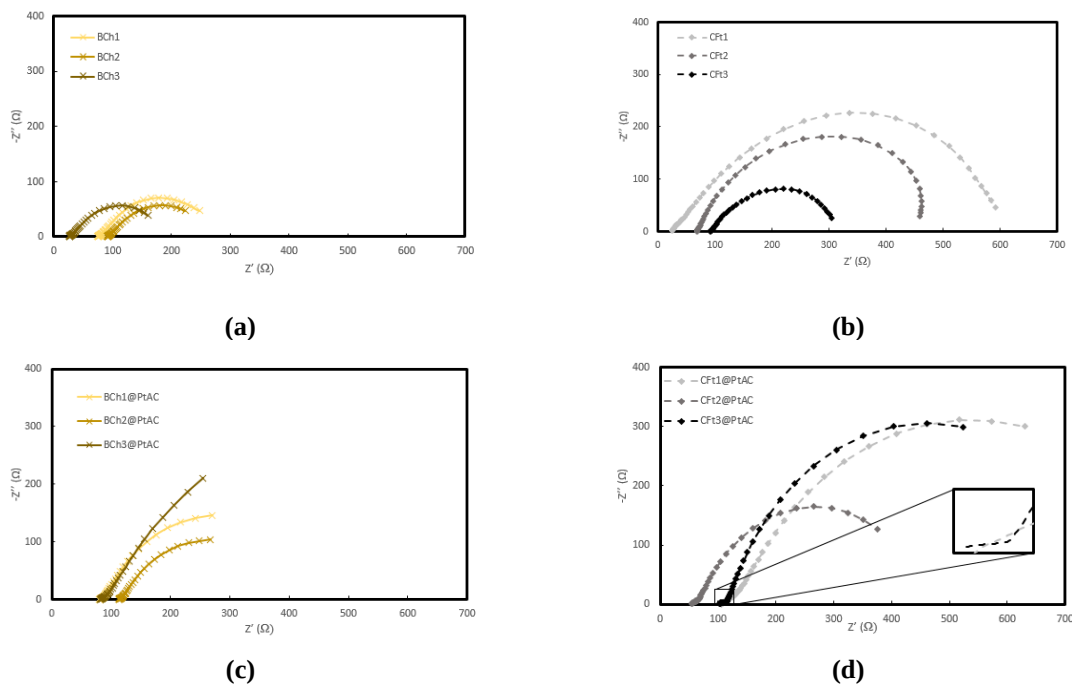


Figure V-30 : graphes de Nyquist pour les anodes en biochar (gauche) et les anodes en feutre de carbone (droite), à j=29 (haut) et j=74 (bas)

Table V-8 : Estimation des paramètres du modèle électrique de l'interface anode-électrolyte, entre le biochar et le feutre de carbone, pour

la phase 0 (jour 29) et la phase 3 (jour 74)

Phase	Anode	$R_{ohmic} (\Omega)$	$C_{dl} (F)$	$R_{ct} (\Omega)$	$C_{biofilm} (F)$	$R_{biofilm} (\Omega)$
0	Biochar	71.9 ± 43.0	$(1.61 \pm 0.45)e^{-3}$	13.4 ± 6.0	$(1.73 \pm 0.47)e^{-2}$	167.6 ± 19.9
	Carbon Felt	62.6 ± 34.3	$(6.50 \pm 8.34)e^{-4}$	33.2 ± 6.7	$(1.54 \pm 1.26)e^{-3}$	391.3 ± 182.2
3	Biochar	92.7 ± 18.2	$(1.44 \pm 2.89)e^{-2}$	11.0 ± 4.7	$(5.74 \pm 2.35)e^{-2}$	694.0 ± 525.9
	Carbon Felt	87.6 ± 30.9	$(3.40 \pm 5.36)e^{-3}$	18.5 ± 5.3	$(1.46 \pm 0.34)e^{-2}$	803.4 ± 511.5

Toutes les mesures d'impédance présentées jusque-là ont été réalisées autour du potentiel d'équilibre. Lorsqu'un potentiel continu est appliqué sur l'anode en plus du potentiel alternatif, une nouvelle mesure d'impédance peut être

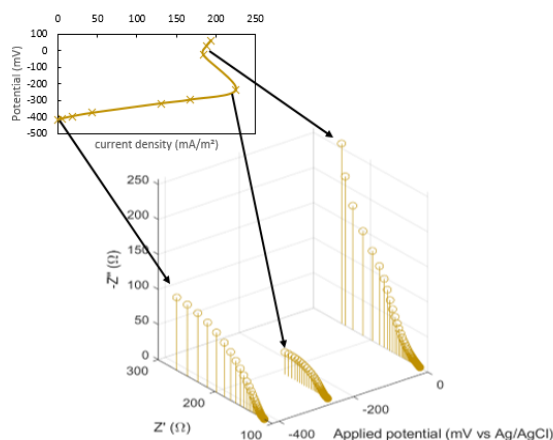


Figure V-31 : graphes de Nyquist de l'anode BCh2 selon différents potentiels continus appliqués

réalisée. Pour la meilleure anode et la plus stable, BCh2, des mesures d'impédance ont été réalisées à trois potentiels continus différents, correspondant à trois modes de la biopile (voir Figure V-31): le potentiel à l'équilibre, le potentiel à courant maximal sur la courbe de polarisation ($-250mV$ vs $Ag/AgCl$), et un potentiel à fortes pertes de concentration, $0mV$ vs $Ag/AgCl$. Chaque mesure était réalisée après une phase de stabilisation de 10 minutes pour assurer un courant DC stable. La résistance R_{ohmic} n'était pas affectée par le potentiel appliqué. Cependant, l'interface biofilm-électrolyte était impactée par le potentiel : à $-250mV$, l'activité catalytique du biofilm est augmentée, ce qui explique la chute de résistance. A $0mV$ vs $Ag/AgCl$, un nouveau comportement apparaît en basse fréquence, correspondant à la limite imposée par la diffusion du substrat. Cette tendance peut être modélisée par un élément de Warburg limité dans l'espace (aussi connu sous le nom d'élément de Warburg ouvert W_o). Les mesures d'impédance semblent tout-à-fait cohérentes avec les phénomènes biophysiques en jeu.

Les courbes de voltammétrie cyclique étaient clairement différentes entre les anodes en biochar et celles en feutre de carbone (voir Figure V-32a et b, respectivement). A la vitesse de balayage de $25mV \cdot s^{-1}$, les courbes du biochar ont révélé un courant capacitif très important, certainement dû à une surface spécifique plus importante, ou un biofilm plus capacitif (expliqué précédemment avec les mesures d'impédance), et deux couples de pics redox, aux différences de pic importantes ($\Delta E_p > 400mV$, réactions clairement irréversibles). Cela implique que le biofilm sur le biochar présentait des voies métaboliques de transfert électronique multiples, qui peut être expliqué par la présence probable de médiateurs redox. Pour les anodes en feutre de carbone, un courant capacitif plus faible a permis de voir apparaître clairement un couple de pic redox dominant autour de $-450mV$, lié à une voie de transfert électronique dominante, et

quelques autres pics beaucoup plus faibles. Cette forme de courbe a déjà été documentée dans la littérature par Yuan *et al.*, et est une signature des biopiles alimentées à l'acétate [165].

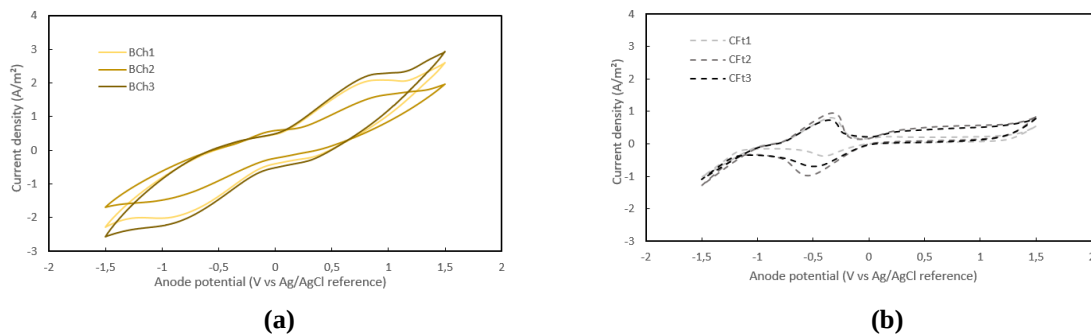


Figure V-32 : Courbes de voltammétrie cyclique entre (a) les anodes en biochar BC900 et (b) les anodes en feutre de carbone

V.E.3.ii.c. Comparaison des performances entre BC900 et CF

Grâce aux nouvelles cathodes à base de PtAC, non limitantes et homogènes, l'adaptation de l'anode a permis d'établir une comparaison pertinente entre les performances des anodes en biochar et en feutre de carbone. Les performances sont mesurées en densité de puissance maximale, par rapport à la surface d'anode, mais aussi à la surface de sol, dans l'objectif d'harmoniser les résultats avec les études sur les biopiles à base de plantes qui utilisent ces deux surfaces de référence. La Figure V-33 montre le processus d'homogénéisation des performances. Les biopiles avec les anodes en biochar BC900 ont pu atteindre une densité de puissance maximale de $61.62 \pm 12.96 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}$ de surface d'anode ($27.46 \pm 5.77 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}$ de surface de sol), alors que pour les biopiles dont les anodes sont faites en feutre de carbone, la densité de puissance maximale était de $48.58 \pm 5.28 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}$ de surface d'anode ($21.65 \pm 2.35 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}$ de surface de sol). Par conséquent, à surface géométrique égale, le biochar était capable d'augmenter les performances des biopiles de 27%, relativement au feutre de carbone.

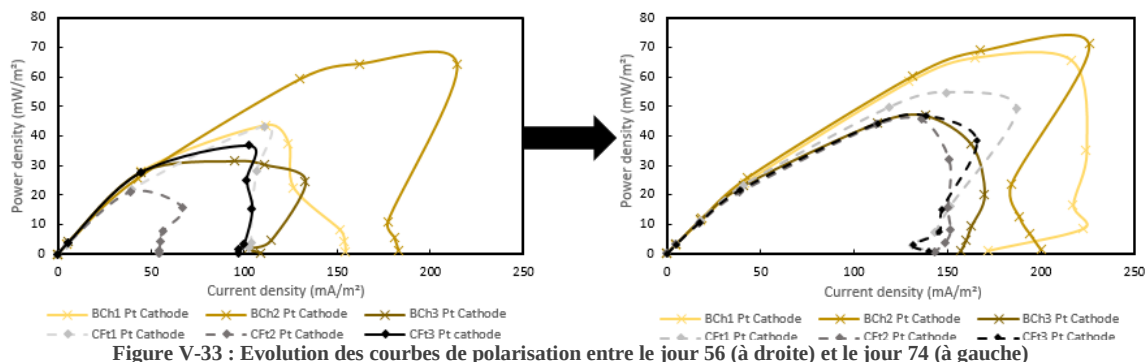


Figure V-33 : Evolution des courbes de polarisation entre le jour 56 (à droite) et le jour 74 (à gauche)

V.E.4. Conclusion sur la fonctionnalisation des cathodes

En conclusion, le biochar monolithique à base de bois de cèdre, pyrolysé à 900°C, a été intégré avec succès comme

anode dans une biopile à base de sol substituant le feutre de carbone, dérivé de pétrole. Il a été montré que le biochar pouvait même augmenter les performances des biopiles de 27% comparé au feutre de carbone. Cette étude met en exergue également l'importance d'une cathode catalysée pour obtenir des bonnes performances de la biopile. La cathode joue même un rôle crucial dans la croissance et la structuration du biofilm anodique, car elle impose un potentiel de fonctionnement à l'anode. Les cathodes peuvent également subir du biofouling, inhibant leur performance et impactant toute la biopile. Cependant, les biofilms anodiques ont démontré leur capacité à s'adapter, et à se renforcer si une cathode plus performante est installée.

Le biochar a également été étudié comme catalyseur potentiel de la réaction de réduction du dioxygène. L'impact de ce catalyseur sur l'impédance est principalement situé dans la diffusion, plus résistive avec le catalyseur. Par ailleurs, les potentiels d'équilibre des cathodes catalysées étaient plus faibles qu'en utilisant du PtAC, mais beaucoup plus homogènes qu'avec du feutre de carbone seul, mais les performances en courant étaient sensiblement les mêmes. Ces résultats combinés à l'absence de biofouling sur les cathodes semblent suggérer que le biochar offre une sélectivité envers la réaction de réduction du dioxygène à deux électrons, produisant du peroxyde d'hydrogène, toxique pour les bactéries. Cette sélectivité pourrait offrir au biochar des propriétés « anti-fouling ». Même si cette propriété offre des nouvelles perspectives, le biochar n'a pas montré de performances intéressantes comme catalyseur de cathode. Cela s'explique par le fait que BC900 a été optimisé pour être utilisé comme anode et support de bactéries électro-actives. Un catalyseur de cathode requiert d'autres spécifications : une plus grande surface spécifique, des sites catalytiques intéressants, une hydrophobicité, une sélectivité pour la réaction de réduction du dioxygène à 4 électrons... Un nouveau cahier des charges sera donc nécessaire avant de mener de nouvelles études.

V.F. Conclusion et perspectives

En conclusion, une méthodologie permettant le dimensionnement d'un biochar performant comme matériau d'électrodes dans les biopiles à base de plantes a été proposée dans ce chapitre. Basé sur des spécifications devant être respectées par le biochar, quatre biochars conçus à partir de biomasse de nature différente (peaux de bananes, boues de station d'épuration, bois de cèdre, bois de cèdre prétraité au NaOH) ont été soumis à une partie du cahier des charges. À partir des mesures d'imagerie MEB, de surface spécifique et de résistance ohmiques, le bois a été sélectionné comme meilleur candidat pour répondre au cahier des charges. L'étude s'est donc intéressée aux biochars à base de bois de cèdre pyrolysés à quatre différentes températures (400°C, 600°C, 700°C et 900°C). Les mesures de caractérisations physicochimiques, électriques et électrochimiques ont conduit à retenir seulement 2 températures de pyrolyse, 700°C et 900°C, comme températures optimales pour la fabrication de biochars performants. Ces derniers ont été testés sous leur forme monolithique comme anode dans les biopiles à base d'eau usées, et ont donné des performances supérieures à celles obtenues avec le feutre de carbone (surtout 900°C). Le biochar a également été utilisé comme anode dans les biopiles à base de sol. L'étude comparative avec le feutre de carbone a tout d'abord mis en lumière l'importance de la fonctionnalisation de la cathode afin d'éviter les phénomènes de biofouling et de cathodes limitantes. Ainsi, non seulement les cathodes limitantes font chuter les performances des biopiles, mais elles limitent les performances anodiques, en imposant un potentiel anodique plus proche du potentiel d'équilibre, ce qui limite les transferts

électroniques et entraîne la formation de biofilm anodique moins performant. L'utilisation du biochar comme catalyseur sur les cathodes a montré des propriétés anti-biofouling intéressantes, probablement par sélectivité de la réduction du dioxygène à deux électrodes, produisant l'oxydant H_2O_2 . Cependant, il n'est pas un bon catalyseur seul pour la réduction du dioxygène, contrairement aux catalyseurs en platine. Avec des cathodes performantes, il a été montré que le biofilm anodique, même si peu performant initialement, pouvait se réadapter et devenir plus performant. Dans cette condition, le biochar monolithique à 900°C surpasse le feutre de carbone de 27% en termes de performances, ce qui en fait un matériau de choix, bio-sourcé et à empreinte carbone négative, permettant de se substituer aux anodes en feutre de carbone issus de dérivés de pétrole. D'autres études sont nécessaires pour définir un nouveau cahier de spécifications pour l'utilisation du biochar comme réel catalyseur cathodique. Par ailleurs, les performances du biochar comme matériau d'anode doivent également être évaluées dans une configuration de biopile à base de plante. En effet, il est important de déterminer l'influence de la plante sur les performances du biochar et l'impact de ce matériau sur la croissance et l'activité des plantes.

Conclusion générale

Au cours de ce travail de thèse, le principe de fonctionnement des biopiles à base de plantes a été explicité, et un état de l'art des pratiques réalisées dans la littérature sur l'élaboration de ces technologies a été établi. Les modèles et méthodes de caractérisation des biopiles à base de plante présents dans la littérature ont également été détaillés. Plusieurs approches d'optimisations et de réduction des coûts économiques et environnementaux des biopiles à base de plantes ont été présentées, et un démonstrateur d'alimentation de capteurs autonomes a été développé.

Des biopiles à base de *Lobelia queen cardinalis* et de *Papyrus* ont été caractérisées expérimentalement. Les Lobelias semblaient plus performantes que les papyrus, mais plus sensibles à la condition d'immersion du sol. Il est probable que l'apport d'oxygène par les racines ait inhibé le biofilm anodique et/ou favorisé la croissance d'un biofilm cathodique performant. L'impact de la plante reste difficile à déterminer. Toutefois, les biopiles à base de lobelias ont pu atteindre une densité de puissance maximale de $70mW.m^{-2}$ de surface géométrique d'anode, ce qui correspond bien aux résultats relevés dans la littérature pour ce type d'environnement (pour la *Glyceria maxima* par exemple [61]). Pour optimiser la mise à l'échelle des biopiles à base de plantes, celles-ci ont été connectées selon différentes configurations (série/parallèle) et étudiées. La présence du phénomène de polarisation inverse décourage la mise en série, même si les niveaux de tension atteints simplifient l'électronique utilisée en aval. Pour des biopiles partageant le même sol, le court-circuit ionique rend même la connexion en parallèle obligatoire. Le couplage avec l'électronique doit se faire au moyen d'un système de gestion d'énergie faible puissance. Plusieurs systèmes ont été utilisés. Des expériences ont montré que les constantes de temps demandées par les biopiles pour changer de point de fonctionnement ne permettent pas d'utiliser les systèmes de gestion d'énergie à adaptation d'impédance par un algorithme de fraction de tension en circuit ouvert (FOCV). Grâce à un paramétrage de sa résistance interne, le convertisseur flyback a démontré une compatibilité remarquable avec les biopiles. Ce convertisseur a été utilisé pour charger une supercapacité, qui, une fois chargée, alimentait un microcontrôleur qui transmettait sans fil des mesures

de température/humidité à un serveur web. Une interface pédagogique a été développée pour afficher le suivi de la température et de l'humidité en temps réel.

Ses premières expériences ont démontré la difficulté d'obtenir des résultats reproductibles avec les biopiles à base de plantes. Une étude a été lancée pour analyser le comportement de l'impédance électrochimique du système à deux électrodes en feutre de carbone, sans impact du biofilm ni de la plante. Le couple redox ferricyanure/ferrocyanure de potassium a été utilisé comme modèle. Premièrement, cette étude a permis de se rendre compte que certaines conditions présentaient des mauvaises reproductibilités, comme le choix de surfaces d'électrodes ($d=4.5\text{cm}$) ou d'électrodes à faible épaisseur (2.5mm), ceci dû à la difficulté d'établir des contacts. Le placement de l'électrode de référence et le choix des paramètres des mesures d'EIS était aussi très important. La conductivité est un paramètre clé dans la reproductibilité et la diminution de l'impédance du système. Les résistances de l'impédance diminuent jusqu'à $11,5\text{mS.cm}^{-1}$, conductivité au-delà de laquelle l'impédance devient limitée par la résistivité des matériaux d'électrodes et de collecteurs. Cela pourrait expliquer pourquoi les biopiles à base de plantes atteignent un optimum à cette valeur de conductivité dans la littérature [99]. Par ailleurs, la distance inter-électrode joue un rôle sur l'impédance qu'à la condition de faible conductivité. Malheureusement, c'est aussi dans cette condition que les systèmes ne sont pas reproductibles, c'est pourquoi seule une analyse qualitative est possible. Malgré cette limite d'interprétation, il est possible d'affirmer que le principal impact de la distance inter-électrode porte sur la résistance ohmique, qui augmente avec la distance. Par ailleurs, la présence du sol augmente fortement la résistance ohmique en particulier pour le limon. Ainsi, l'impédance semble optimisée lorsque la conductivité est élevée (cas des sols salins). Dans les lieux pour lesquels cette condition semble difficile à obtenir pour la survie des plantes, la diminution de la distance inter-électrode et l'utilisation d'un sol sableux peut favoriser le transfert de masse.

Enfin, il a été montré que le biochar constituait un matériau de substitution très prometteur pour remplacer le feutre de carbone comme matériau d'anode dans les biopiles à base de plantes. Les conditions de pyrolyse (choix de la biomasse, température de pyrolyse) ont été optimisées pour garantir un bon respect du cahier des charges défini en premier lieu. Cette méthodologie a permis de sélectionner les meilleurs biochars pour le confronter au feutre de carbone typiquement utilisé dans la littérature. Les bois de cèdre pyrolysés à 700°C et 900°C ont été retenus comme bons candidats grâce à leur grande surface spécifique, à leur macrostructure en nid d'abeille provenant de la résistance de la lignine dans les parois des cellules végétales, et à leur bonne conductivité. Les anodes de biopiles à base d'eaux usées ont été remplacées par les deux biochars précités. La biopile avec l'anode en biochar pyrolysé à 900°C a généré plus de puissance électrique que les autres. Cela provenait de la meilleure conductivité du biochar pyrolysé à cette température, même si une perte en surface spécifique avait été observée. Le biochar pyrolysé à 900°C a donc été testé comme anode dans des biopiles à base de sol, et toujours comparé au feutre de carbone. Les biopiles avec l'anode en biochar ont pu produire jusqu'à 27% de plus de densité de puissance maximale que les biopiles avec l'anode en feutre de carbone. Ces résultats montrent que le biochar, un matériau bio-sourcé, potentiellement produit à partir d'énergie renouvelable, et capable de séquestrer le carbone, est moins cher, plus écologique et plus performant que le feutre de carbone.

Références

- [1] M. Yuan, Z. Cao, J. Luo, et X. Chou, « Recent Developments of Acoustic Energy Harvesting: A Review », *Micromachines*, vol. 10, n° 1, Art. n° 1, janv. 2019, doi: 10.3390/mi10010048.
- [2] H. Wang, A. Jasim, et X. Chen, « Energy harvesting technologies in roadway and bridge for different applications – A comprehensive review », *Applied Energy*, vol. 212, p. 1083-1094, févr. 2018, doi: 10.1016/j.apenergy.2017.12.125.
- [3] K. Uchida *et al.*, « Thermoelectric Generation Based on Spin Seebeck Effects », *Proceedings of the IEEE*, vol. 104, n° 10, p. 1946-1973, oct. 2016, doi: 10.1109/JPROC.2016.2535167.
- [4] D. CHAMPIER, « Générateurs thermoélectriques : de la conception aux applications », *Ref: TIP301WEB - « Conversion de l'énergie électrique »*, 10 février 2018. <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/energies-th4/convertisseurs-electriques-et-applications-42253210/generateurs-thermo-electriques-de-la-conception-aux-applications-d3241/> (consulté le 24 juin 2020).
- [5] D. Champier, « Thermoelectric generators: A review of applications », *Energy Conversion and Management*, vol. 140, p. 167-181, mai 2017, doi: 10.1016/j.enconman.2017.02.070.
- [6] « Home | BeFC - Bioenzymatic Fuel Cells ». <https://www.befc.global/> (consulté le 16 mai 2022).
- [7] R. Rossi et B. E. Logan, « Using an anion exchange membrane for effective hydroxide ion transport enables high power densities in microbial fuel cells », *Chemical Engineering Journal*, vol. 422, p. 130150, oct. 2021, doi: 10.1016/j.cej.2021.130150.
- [8] J. Ajayan, D. Nirmal, P. Mohankumar, M. Saravanan, M. Jagadesh, et L. Arivazhagan, « A review of photovoltaic performance of organic/inorganic solar cells for future renewable and sustainable energy technologies », *Superlattices and Microstructures*, vol. 143, p. 106549, juill. 2020, doi: 10.1016/j.spmi.2020.106549.
- [9] M. Piñuela, P. D. Mitcheson, et S. Lucyszyn, « Ambient RF Energy Harvesting in Urban and Semi-Urban Environments », *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, vol. 61, n° 7, p. 2715-2726, juill. 2013, doi: 10.1109/TMTT.2013.2262687.
- [10] G. Despesse, J. J. Chaillout, S. Boisseau, et C. Jean-Mistral, « Mechanical Energy Harvesting », in *Energy Autonomous Micro and Nano Systems*, John Wiley & Sons, Ltd, 2012, p. 115-151. doi: 10.1002/9781118561836.ch5.
- [11] R. Nitisoravut et R. Regmi, « Plant microbial fuel cells: A promising biosystems engineering », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 76, p. 81-89, sept. 2017, doi: 10.1016/j.rser.2017.03.064.
- [12] « Existe-t-il 36 façons de respirer ? », *France Culture*. <https://www.franceculture.fr/emissions/le-pourquoi-du-comment-science/existe-t-il-36-facons-de-respirer> (consulté le 3 mars 2022).
- [13] M. Madigan, K. Bender, D. Buckley, W. Sattley, et D. Stahl, *Brock Biology of Microorganisms*, 15th edition. NY, NY: Pearson, 2017.
- [14] B. Jagannathan et J. H. Golbeck, « Photosynthesis: Microbial », in *Encyclopedia of Microbiology (Third Edition)*, M. Schaechter, Éd. Oxford: Academic Press, 2009, p. 325-341. doi: 10.1016/B978-012373944-5.00352-7.
- [15] P. Jurtshuk, « Bacterial Metabolism », in *Medical Microbiology*, 4th éd., S. Baron, Éd. Galveston (TX): University of Texas Medical Branch at Galveston, 1996. Consulté le: 31 janvier 2022. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK7919/>
- [16] J. Hirst, « Towards the molecular mechanism of respiratory complex I », *Biochemical Journal*, vol. 425, n° 2, p. 327-339, déc. 2009, doi: 10.1042/BJ20091382.
- [17] Y. Anraku, « BACTERIAL ELECTRON TRANSPORT CHAINS », *Annual Review of Biochemistry*, vol. 57, n° 1, p. 101-132, 1988, doi: 10.1146/annurev.bi.57.070188.000533.
- [18] B. E. Logan, R. Rossi, A. Ragab, et P. E. Saikaly, « Electroactive microorganisms in bioelectrochemical systems », *Nat Rev Microbiol*, vol. 17, n° 5, p. 307-319, mai 2019, doi: 10.1038/s41579-019-0173-x.
- [19] R. A. Yoho, S. C. Popat, et C. I. Torres, « Dynamic Potential-Dependent Electron Transport Pathway Shifts in Anode Biofilms of *Geobacter sulfurreducens* », *ChemSusChem*, vol. 7, n° 12, p. 3413-3419, 2014, doi: 10.1002/cssc.201402589.
- [20] G. Reguera, K. D. McCarthy, T. Mehta, J. S. Nicoll, M. T. Tuominen, et D. R. Lovley, « Extracellular electron transfer via microbial nanowires », *Nature*, vol. 435, n° 7045, Art. n° 7045, juin 2005, doi: 10.1038/nature03661.

- [21] G. Reguera, « Microbial nanowires and electroactive biofilms », *FEMS Microbiology Ecology*, vol. 94, n° 7, p. fiy086, juill. 2018, doi: 10.1093/femsec/fiy086.
- [22] J.-F. Morot-Gaudry, *Biologie végétale: nutrition et métabolisme*, 3e éd. Paris: Dunod, 2017.
- [23] F. E. Clark, « Soil Microorganisms and Plant Roots », in *Advances in Agronomy*, vol. 1, A. G. Norman, Éd. Academic Press, 1949, p. 241-288. doi: 10.1016/S0065-2113(08)60750-6.
- [24] J. M. Whipps, « Microbial interactions and biocontrol in the rhizosphere », *Journal of Experimental Botany*, vol. 52, n° suppl_1, p. 487-511, mars 2001, doi: 10.1093/jexbot/52.suppl_1.487.
- [25] M. G. Lopez-Guerrero, P. Wang, F. Phares, D. P. Schachtman, S. Alvarez, et K. van Dijk, « A glass bead semi-hydroponic system for intact maize root exudate analysis and phenotyping », *Plant Methods*, vol. 18, n° 1, p. 25, mars 2022, doi: 10.1186/s13007-022-00856-4.
- [26] L. Jaitz *et al.*, « LC-MS analysis of low molecular weight organic acids derived from root exudation », *Anal Bioanal Chem*, vol. 400, n° 8, p. 2587-2596, juin 2011, doi: 10.1007/s00216-010-4090-0.
- [27] A. D. Rovira, R. C. Foster, et J. K. Martin, « NOTE ON TERMINOLOGY: ORIGIN, NATURE AND NOMENCLATURE OF THE ORGANIC MATERIALS IN THE RHIZOSPHERE », in *The Soil-Root Interface*, J. L. Harley et R. S. Russell, Éd. London: Academic Press, 1979, p. 1-4. doi: 10.1016/B978-0-12-325550-1.50007-0.
- [28] P. R. Ryan, E. Delhaize, et D. L. Jones, « FUNCTION AND MECHANISM OF ORGANIC ANION EXUDATION FROM PLANT ROOTS », *Annu Rev Plant Physiol Plant Mol Biol*, vol. 52, p. 527-560, juin 2001, doi: 10.1146/annurev.arplant.52.1.527.
- [29] Y. Kuzyakov et D. L. Jones, « Glucose uptake by maize roots and its transformation in the rhizosphere », *Soil Biology and Biochemistry*, vol. 38, n° 5, p. 851-860, mai 2006, doi: 10.1016/j.soilbio.2005.07.012.
- [30] A. Ligaba, M. Katsuhara, P. R. Ryan, M. Shibasaki, et H. Matsumoto, « The BnALMT1 and BnALMT2 Genes from Rape Encode Aluminum-Activated Malate Transporters That Enhance the Aluminum Resistance of Plant Cells », *Plant Physiology*, vol. 142, n° 3, p. 1294-1303, nov. 2006, doi: 10.1104/pp.106.085233.
- [31] T. Negishi *et al.*, « cDNA microarray analysis of gene expression during Fe-deficiency stress in barley suggests that polar transport of vesicles is implicated in phytosiderophore secretion in Fe-deficient barley roots », *The Plant Journal*, vol. 30, n° 1, p. 83-94, 2002, doi: 10.1046/j.1365-313X.2002.01270.x.
- [32] J. L. Morel, M. Mench, et A. Guckert, « Measurement of Pb²⁺, Cu²⁺ and Cd²⁺ binding with mucilage exudates from maize (*Zea mays* L.) roots », *Biol Fert Soils*, vol. 2, n° 1, p. 29-34, mars 1986, doi: 10.1007/BF00638958.
- [33] A. E. Richardson, J.-M. Barea, A. M. McNeill, et C. Prigent-Combaret, « Acquisition of phosphorus and nitrogen in the rhizosphere and plant growth promotion by microorganisms », *Plant Soil*, vol. 321, n° 1, p. 305-339, août 2009, doi: 10.1007/s11104-009-9895-2.
- [34] Y. Kuzyakov et G. Domanski, « Carbon input by plants into the soil. Review », *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, vol. 163, n° 4, p. 421-431, 2000, doi: 10.1002/1522-2624(200008)163:4<421::AID-JPLN421>3.0.CO;2-R.
- [35] J. Swinnen, J. A. Van Veen, et R. Merckx, « Rhizosphere carbon fluxes in field-grown spring wheat: Model calculations based on ¹⁴C partitioning after pulse-labelling », *Soil Biology and Biochemistry*, vol. 26, n° 2, p. 171-182, févr. 1994, doi: 10.1016/0038-0717(94)90160-0.
- [36] D. L. Jones, C. Nguyen, et R. D. Finlay, « Carbon flow in the rhizosphere: carbon trading at the soil-root interface », *Plant Soil*, vol. 321, n° 1, p. 5-33, août 2009, doi: 10.1007/s11104-009-9925-0.
- [37] L. Philippot, S. Hallin, G. Börjesson, et E. M. Baggs, « Biochemical cycling in the rhizosphere having an impact on global change », *Plant Soil*, vol. 321, n° 1, p. 61-81, août 2009, doi: 10.1007/s11104-008-9796-9.
- [38] R. Conrad, « Microbial Ecology of Methanogens and Methanotrophs », in *Advances in Agronomy*, vol. 96, Academic Press, 2007, p. 1-63. doi: 10.1016/S0065-2113(07)96005-8.
- [39] J. E. Champine, B. Underhill, J. M. Johnston, W. W. Lilly, et S. Goodwin, « Electron Transfer in the Dissimilatory Iron-reducing Bacterium *Geobacter metallireducens* », *Anaerobe*, vol. 6, n° 3, p. 187-196, juin 2000, doi: 10.1006/anae.2000.0333.
- [40] J. V. Weiss, D. Emerson, et J. P. Megonigal, « Geochemical control of microbial Fe(III) reduction potential in wetlands: comparison of the rhizosphere to non-rhizosphere soil », *FEMS Microbiology Ecology*, vol. 48, n° 1, p. 89-100, avr. 2004, doi: 10.1016/j.femsec.2003.12.014.
- [41] J. Neira, M. Ortiz, L. Morales, et E. Acevedo, « Oxygen diffusion in soils: Understanding the factors and processes needed for modeling », *Chilean J. Agric. Res.*, vol. 75, p. 35-44, août 2015, doi: 10.4067/S0718-58392015000300005.

- [42] S. R. B. Arulmani *et al.*, « Sustainable bioelectricity production from *Amaranthus viridis* and *Triticum aestivum* mediated plant microbial fuel cells with efficient electrogenic bacteria selections », *Process Biochemistry*, vol. 107, p. 27-37, août 2021, doi: 10.1016/j.procbio.2021.04.015.
- [43] « chapter 1 - rice in the world ». <https://www.fao.org/3/w8439e/w8439e08.htm> (consulté le 14 mars 2022).
- [44] A. Kouzuma, N. Kaku, et K. Watanabe, « Microbial electricity generation in rice paddy fields: recent advances and perspectives in rhizosphere microbial fuel cells », *Appl Microbiol Biotechnol*, vol. 98, n° 23, p. 9521-9526, déc. 2014, doi: 10.1007/s00253-014-6138-0.
- [45] Y. Inohana, A. Matsumoto, M. Nagoya, A. Hirose, A. Kouzuma, et K. Watanabe, « Rice Paddy-Field Microbial Fuel Cells: Fundamental and Recent Progress », in *Bioelectrochemical Systems: Vol.2 Current and Emerging Applications*, P. Kumar et C. Kuppam, Éd. Singapore: Springer, 2020, p. 287-298. doi: 10.1007/978-981-15-6868-8_13.
- [46] N. Kaku, N. Yonezawa, Y. Kodama, et K. Watanabe, « Plant/microbe cooperation for electricity generation in a rice paddy field », *Appl Microbiol Biotechnol*, vol. 79, n° 1, p. 43-49, mai 2008, doi: 10.1007/s00253-008-1410-9.
- [47] L. D. Schamphelaire *et al.*, « Microbial Fuel Cells Generating Electricity from Rhizodeposits of Rice Plants », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 42, n° 8, p. 3053-3058, avr. 2008, doi: 10.1021/es071938w.
- [48] N. Ueoka, N. Sese, M. Sue, A. Kouzuma, et K. Watanabe, « Sizes of Anode and Cathode Affect Electricity Generation in Rice Paddy-Field Microbial Fuel Cells », *Journal of Sustainable Bioenergy Systems*, vol. 6, n° 1, Art. n° 1, mars 2016, doi: 10.4236/jsbs.2016.61002.
- [49] P. Bombelli *et al.*, « Comparison of power output by rice (*Oryza sativa*) and an associated weed (*Echinochloa glabrescens*) in vascular plant bio-photovoltaic (VP-BPV) systems », *Appl Microbiol Biotechnol*, vol. 97, n° 1, p. 429-438, janv. 2013, doi: 10.1007/s00253-012-4473-6.
- [50] J. B. A. Arends *et al.*, « Greenhouse gas emissions from rice microcosms amended with a plant microbial fuel cell », *Appl Microbiol Biotechnol*, vol. 98, n° 7, p. 3205-3217, avr. 2014, doi: 10.1007/s00253-013-5328-5.
- [51] K. Wetser, E. Sudirjo, C. J. N. Buisman, et D. P. B. T. B. Strik, « Electricity generation by a plant microbial fuel cell with an integrated oxygen reducing biocathode », *Applied Energy*, vol. 137, p. 151-157, janv. 2015, doi: 10.1016/j.apenergy.2014.10.006.
- [52] D. P. B. T. B. Strik, H. V. M. Hamelers (Bert), J. F. H. Snel, et C. J. N. Buisman, « Green electricity production with living plants and bacteria in a fuel cell », *International Journal of Energy Research*, vol. 32, n° 9, p. 870-876, 2008, doi: 10.1002/er.1397.
- [53] N. Klaisongkram et K. Holasut, « Electricity generation of plant microbial fuel cell (PMFC) using *Cyperus Involucratus* R », *KKU Eng J*, vol. 42, n° 1, p. 117-124, 2019.
- [54] P. J. Sarma et K. Mohanty, « *Epipremnum aureum* and *Dracaena braunii* as indoor plants for enhanced bio-electricity generation in a plant microbial fuel cell with electrochemically modified carbon fiber brush anode », *Journal of Bioscience and Bioengineering*, vol. 126, n° 3, p. 404-410, sept. 2018, doi: 10.1016/j.jbiosc.2018.03.009.
- [55] P. A. Castresana, S. M. Martinez, E. Freeman, S. Eslava, et M. Di Lorenzo, « Electricity generation from moss with light-driven microbial fuel cells », *Electrochimica Acta*, vol. 298, p. 934-942, mars 2019, doi: 10.1016/j.electacta.2018.12.108.
- [56] N. F. Tapia, C. Rojas, C. A. Bonilla, et I. T. Vargas, « Evaluation of *Sedum* as driver for plant microbial fuel cells in a semi-arid green roof ecosystem », *Ecological Engineering*, vol. 108, p. 203-210, nov. 2017, doi: 10.1016/j.ecoleng.2017.08.017.
- [57] E. Sudirjo, C. J. N. Buisman, et D. P. B. T. B. Strik, « Activated Carbon Mixed with Marine Sediment is Suitable as Bioanode Material for *Spartina anglica* Sediment/Plant Microbial Fuel Cell: Plant Growth, Electricity Generation, and Spatial Microbial Community Diversity », *Water*, vol. 11, n° 9, p. 1810, sept. 2019, doi: 10.3390/w11091810.
- [58] K. Wetser, J. Liu, C. Buisman, et D. Strik, « Plant microbial fuel cell applied in wetlands: Spatial, temporal and potential electricity generation of *Spartina anglica* salt marshes and *Phragmites australis* peat soils », *Biomass and Bioenergy*, vol. 83, p. 543-550, déc. 2015, doi: 10.1016/j.biombioe.2015.11.006.
- [59] R. A. Timmers, D. P. B. T. B. Strik, H. V. M. Hamelers, et C. J. N. Buisman, « Long-term performance of a plant microbial fuel cell with *Spartina anglica* », *Appl Microbiol Biotechnol*, vol. 86, n° 3, p. 973-981, avr. 2010, doi: 10.1007/s00253-010-2440-7.
- [60] M. Helder, D. P. B. T. B. Strik, H. V. M. Hamelers, A. J. Kuhn, C. Blok, et C. J. N. Buisman, « Concurrent bio-electricity and biomass production in three Plant-Microbial Fuel Cells using *Spartina anglica*, *Arundinella*

- anomala and Arundo donax », *Bioresource Technology*, vol. 101, n° 10, p. 3541-3547, mai 2010, doi: 10.1016/j.biortech.2009.12.124.
- [61] R. A. Timmers *et al.*, « Microbial community structure elucidates performance of *Glyceria maxima* plant microbial fuel cell », *Appl Microbiol Biotechnol*, vol. 94, n° 2, p. 537-548, avr. 2012, doi: 10.1007/s00253-012-3894-6.
- [62] V. Nguyen et R. Nitisoravut, « Bioelectricity Generation in Plant Microbial Fuel Cell Using Forage Grass under Variations of Circadian Rhythm, Ambient Temperature, and Soil Water Contents », présenté à 2019 Asia Power and Energy Engineering Conference, APEEC 2019, 2019, p. 240-244. doi: 10.1109/APEEC.2019.8720344.
- [63] S. Venkata Mohan, G. Mohanakrishna, et P. Chiranjeevi, « Sustainable power generation from floating macrophytes based ecological microenvironment through embedded fuel cells along with simultaneous wastewater treatment », *Bioresource Technology*, vol. 102, n° 14, p. 7036-7042, juill. 2011, doi: 10.1016/j.biortech.2011.04.033.
- [64] K. R. S. Pamintuan, A. J. S. Gonzales, B. M. M. Estefanio, et B. L. S. Bartolo, « Simultaneous phytoremediation of Ni²⁺ and bioelectricity generation in a plant-microbial fuel cell assembly using water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) », *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.*, vol. 191, p. 012093, nov. 2018, doi: 10.1088/1755-1315/191/1/012093.
- [65] Y.-L. Oon *et al.*, « Hybrid system up-flow constructed wetland integrated with microbial fuel cell for simultaneous wastewater treatment and electricity generation », *Bioresource Technology*, vol. 186, p. 270-275, juin 2015, doi: 10.1016/j.biortech.2015.03.014.
- [66] L. Lu, D. Xing, et Z. J. Ren, « Microbial community structure accompanied with electricity production in a constructed wetland plant microbial fuel cell », *Bioresource Technology*, vol. 195, p. 115-121, nov. 2015, doi: 10.1016/j.biortech.2015.05.098.
- [67] Y. Yang, Y. Zhao, C. Tang, L. Xu, D. Morgan, et R. Liu, « Role of macrophyte species in constructed wetland-microbial fuel cell for simultaneous wastewater treatment and bioenergy generation », *Chemical Engineering Journal*, vol. 392, p. 123708, juill. 2020, doi: 10.1016/j.cej.2019.123708.
- [68] P. Chiranjeevi, G. Mohanakrishna, et S. Venkata Mohan, « Rhizosphere mediated electrogenesis with the function of anode placement for harnessing bioenergy through CO₂ sequestration », *Bioresource Technology*, vol. 124, p. 364-370, nov. 2012, doi: 10.1016/j.biortech.2012.08.020.
- [69] R. Regmi, R. Nitisoravut, S. Charoenroongtavee, W. Yimkhaophong, et O. Phanthurat, « Earthen Pot-Plant Microbial Fuel Cell Powered by Vetiver for Bioelectricity Production and Wastewater Treatment », *CLEAN – Soil, Air, Water*, vol. 46, n° 3, p. 1700193, 2018, doi: 10.1002/clen.201700193.
- [70] K. Chen *et al.*, « Iron phthalocyanine with coordination induced electronic localization to boost oxygen reduction reaction », *Nat Commun*, vol. 11, n° 1, p. 4173, août 2020, doi: 10.1038/s41467-020-18062-y.
- [71] F. Zhao, F. Harnisch, U. Schröder, F. Scholz, P. Bogdanoff, et I. Herrmann, « Challenges and Constraints of Using Oxygen Cathodes in Microbial Fuel Cells », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 40, n° 17, p. 5193-5199, sept. 2006, doi: 10.1021/es060332p.
- [72] R. Regmi et R. Nitisoravut, « AZOLLA ENHANCES ELECTRICITY GENERATION OF PADDY MICROBIAL FUEL CELL », *ASEAN Engineering Journal*, vol. 10, n° 1, Art. n° 1, mai 2020, doi: 10.11113/aej.v10.15539.
- [73] Z. Chen, Y. Huang, J. Liang, F. Zhao, et Y. Zhu, « A novel sediment microbial fuel cell with a biocathode in the rice rhizosphere », *Bioresource Technology*, vol. 108, p. 55-59, mars 2012, doi: 10.1016/j.biortech.2011.10.040.
- [74] S. Cheng, H. Liu, et B. E. Logan, « Power Densities Using Different Cathode Catalysts (Pt and CoTMPP) and Polymer Binders (Nafion and PTFE) in Single Chamber Microbial Fuel Cells », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 40, n° 1, p. 364-369, janv. 2006, doi: 10.1021/es0512071.
- [75] X. Wang et N. Li, « Chapter 1.5 - Air-Cathodes », in *Microbial Electrochemical Technology*, S. V. Mohan, S. Varjani, et A. Pandey, Éd. Elsevier, 2019, p. 99-115. doi: 10.1016/B978-0-444-64052-9.00005-4.
- [76] H. Liu, S. Cheng, et B. E. Logan, « Production of Electricity from Acetate or Butyrate Using a Single-Chamber Microbial Fuel Cell », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 39, n° 2, p. 658-662, janv. 2005, doi: 10.1021/es048927c.
- [77] P. P. Rajesh, M. T. Noori, et M. M. Ghangrekar, « Improving Performance of Microbial Fuel Cell by Using Polyaniline-Coated Carbon-Felt Anode », *Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste*, vol. 24, n° 3, p. 04020024, juill. 2020, doi: 10.1061/(ASCE)HZ.2153-5515.0000512.
- [78] Y. L. Tang, X. W. Bi, H. Sun, J. X. Fu, M. Peng, et H. F. Zou, « Effect of Anode with Pretreatment on the

- Electricity Generation of a Single Chamber Microbial Fuel Cell », *Advanced Materials Research*, vol. 156-157, p. 742-746, 2011, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.156-157.742.
- [79] X. Wang, S. Cheng, Y. Feng, M. D. Merrill, T. Saito, et B. E. Logan, « Use of Carbon Mesh Anodes and the Effect of Different Pretreatment Methods on Power Production in Microbial Fuel Cells », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 43, n° 17, p. 6870-6874, sept. 2009, doi: 10.1021/es900997w.
- [80] M. Helder, D. P. B. T. B. Strik, R. A. Timmers, S. M. T. Raes, H. V. M. Hamelers, et C. J. N. Buisman, « Resilience of roof-top Plant-Microbial Fuel Cells during Dutch winter », *Biomass and Bioenergy*, vol. 51, p. 1-7, avr. 2013, doi: 10.1016/j.biombioe.2012.10.011.
- [81] X. Wu, T. Song, X. Zhu, P. Wei, et C. C. Zhou, « Construction and Operation of Microbial Fuel Cell with *Chlorella vulgaris* Biocathode for Electricity Generation », *Appl Biochem Biotechnol*, vol. 171, n° 8, p. 2082-2092, déc. 2013, doi: 10.1007/s12010-013-0476-8.
- [82] X. Zhu et B. E. Logan, « Copper anode corrosion affects power generation in microbial fuel cells », *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, vol. 89, n° 3, p. 471-474, 2014, doi: 10.1002/jctb.4156.
- [83] F. Bensalah, J. Pézard, N. Haddour, M. Erouel, F. Buret, et K. Khirouni, « Carbon Nano-Fiber/PDMS Composite Used as Corrosion-Resistant Coating for Copper Anodes in Microbial Fuel Cells », *Nanomaterials*, vol. 11, n° 11, Art. n° 11, nov. 2021, doi: 10.3390/nano11113144.
- [84] M. A. Moqsud, J. Yoshitake, Q. S. Bushra, M. Hyodo, K. Omine, et D. Strik, « Compost in plant microbial fuel cell for bioelectricity generation », *Waste Management*, vol. 36, p. 63-69, févr. 2015, doi: 10.1016/j.wasman.2014.11.004.
- [85] A. Paitier, N. Haddour, C. Gondran, et T. M. Vogel, « Effect of Contact Area and Shape of Anode Current Collectors on Bacterial Community Structure in Microbial Fuel Cells », *Molecules*, vol. 27, n° 7, p. 2245, mars 2022, doi: 10.3390/molecules27072245.
- [86] P. Bombelli *et al.*, « Electrical output of bryophyte microbial fuel cell systems is sufficient to power a radio or an environmental sensor », *Royal Society Open Science*, vol. 3, n° 10, p. 160249, oct. 2019, doi: 10.1098/rsos.160249.
- [87] F. L. Lobo, X. Wang, et Z. J. Ren, « Energy harvesting influences electrochemical performance of microbial fuel cells », *Journal of Power Sources*, vol. 356, p. 356-364, juill. 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.03.067.
- [88] K. Takanezawa, K. Nishio, S. Kato, K. Hashimoto, et K. Watanabe, « Factors Affecting Electric Output from Rice-Paddy Microbial Fuel Cells », *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, vol. 74, n° 6, p. 1271-1273, 2010, doi: 10.1271/bbb.90852.
- [89] S. J. Dunaj, J. J. Vallino, M. E. Hines, M. Gay, C. Kobyljanec, et J. N. Rooney-Varga, « Relationships between Soil Organic Matter, Nutrients, Bacterial Community Structure, And the Performance of Microbial Fuel Cells », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 46, n° 3, p. 1914-1922, févr. 2012, doi: 10.1021/es2032532.
- [90] B. Liu, M. Ji, et H. Zhai, « Anodic potentials, electricity generation and bacterial community as affected by plant roots in sediment microbial fuel cell: Effects of anode locations », *Chemosphere*, vol. 209, p. 739-747, oct. 2018, doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.06.122.
- [91] P. Clauwaert *et al.*, « Biological Denitrification in Microbial Fuel Cells », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 41, n° 9, p. 3354-3360, mai 2007, doi: 10.1021/es062580r.
- [92] M. Helder, D. P. B. T. B. Strik, H. V. M. Hamelers, R. C. P. Kuijken, et C. J. N. Buisman, « New plant-growth medium for increased power output of the Plant-Microbial Fuel Cell », *Bioresource Technology*, vol. 104, p. 417-423, janv. 2012, doi: 10.1016/j.biortech.2011.11.005.
- [93] I. Rusyn, « Role of microbial community and plant species in performance of plant microbial fuel cells », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 152, p. 111697, déc. 2021, doi: 10.1016/j.rser.2021.111697.
- [94] C. Rivalland, F. Radouani, S. Gonzalez-Rizzo, F. Robert, et P. Salvin, « Enrichment of Clostridia enhances *Geobacter* population and electron harvesting in a complex electroactive biofilm », *Bioelectrochemistry*, vol. 143, p. 107954, févr. 2022, doi: 10.1016/j.bioelechem.2021.107954.
- [95] J.-Y. Nam, H.-W. Kim, K.-H. Lim, H.-S. Shin, et B. E. Logan, « Variation of power generation at different buffer types and conductivities in single chamber microbial fuel cells », *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 25, n° 5, p. 1155-1159, janv. 2010, doi: 10.1016/j.bios.2009.10.005.
- [96] R. Karthikeyan, A. Selvam, K. Y. Cheng, et J. W.-C. Wong, « Influence of ionic conductivity in bioelectricity production from saline domestic sewage sludge in microbial fuel cells », *Bioresour Technol*, vol. 200, p. 845-852, janv. 2016, doi: 10.1016/j.biortech.2015.10.101.
- [97] O. Lefebvre, Z. Tan, S. Kharkwal, et H. Y. Ng, « Effect of increasing anodic NaCl concentration on microbial fuel cell performance », *Bioresource Technology*, vol. 112, p. 336-340, mai 2012, doi:

- 10.1016/j.biortech.2012.02.048.
- [98] N. F. Tapia, C. Rojas, C. A. Bonilla, et I. T. Vargas, « A New Method for Sensing Soil Water Content in Green Roofs Using Plant Microbial Fuel Cells », *Sensors*, vol. 18, n° 1, p. 71, janv. 2018, doi: 10.3390/s18010071.
 - [99] J. Md Khudzari, J. Kurian, Y. Gariépy, B. Tartakovsky, et G. S. V. Raghavan, « Effects of salinity, growing media, and photoperiod on bioelectricity production in plant microbial fuel cells with weeping alkaligrass », *Biomass and Bioenergy*, vol. 109, p. 1-9, févr. 2018, doi: 10.1016/j.biombioe.2017.12.013.
 - [100] R. A. Timmers, D. P. B. T. B. Strik, H. V. M. Hamelers, et C. J. N. Buisman, « Electricity generation by a novel design tubular plant microbial fuel cell », *Biomass and Bioenergy*, vol. 51, p. 60-67, avr. 2013, doi: 10.1016/j.biombioe.2013.01.002.
 - [101] Z. Fang, H. Song, N. Cang, et X. Li, « Electricity production from Azo dye wastewater using a microbial fuel cell coupled constructed wetland operating under different operating conditions », *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 68, p. 135-141, juin 2015, doi: 10.1016/j.bios.2014.12.047.
 - [102] Y. M. Azri, I. Tou, M. Sadi, et L. Benhabyles, « Bioelectricity generation from three ornamental plants: *Chlorophytum comosum*, *Chasmanthe floribunda* and *Papyrus diffusus* », *International Journal of Green Energy*, vol. 15, n° 4, p. 254-263, mars 2018, doi: 10.1080/15435075.2018.1432487.
 - [103] N. Uria-Molto *et al.*, « Self-contained and integral microbial fuel cells as portable and sustainable energy sources for low-power field devices », *Electronic Journal of Biotechnology*, vol. 57, p. 44-51, mai 2022, doi: 10.1016/j.ejbt.2022.04.004.
 - [104] J. Vymazal, « Plants used in constructed wetlands with horizontal subsurface flow: a review », *Hydrobiologia*, vol. 674, n° 1, p. 133-156, oct. 2011, doi: 10.1007/s10750-011-0738-9.
 - [105] X. Shen, J. Zhang, D. Liu, Z. Hu, et H. Liu, « Enhance performance of microbial fuel cell coupled surface flow constructed wetland by using submerged plants and enclosed anodes », *Chemical Engineering Journal*, vol. 351, p. 312-318, nov. 2018, doi: 10.1016/j.cej.2018.06.117.
 - [106] J. Villaseñor, P. Capilla, M. A. Rodrigo, P. Cañizares, et F. J. Fernández, « Operation of a horizontal subsurface flow constructed wetland – Microbial fuel cell treating wastewater under different organic loading rates », *Water Research*, vol. 47, n° 17, p. 6731-6738, nov. 2013, doi: 10.1016/j.watres.2013.09.005.
 - [107] Ç. Saz, C. Türe, O. C. Türker, et A. Yakar, « Effect of vegetation type on treatment performance and bioelectric production of constructed wetland modules combined with microbial fuel cell (CW-MFC) treating synthetic wastewater », *Environ Sci Pollut Res*, vol. 25, n° 9, p. 8777-8792, mars 2018, doi: 10.1007/s11356-018-1208-y.
 - [108] Y.-L. Oon *et al.*, « Role of macrophyte and effect of supplementary aeration in up-flow constructed wetland-microbial fuel cell for simultaneous wastewater treatment and energy recovery », *Bioresource Technology*, vol. 224, p. 265-275, janv. 2017, doi: 10.1016/j.biortech.2016.10.079.
 - [109] O. C. Türker et A. Yakar, « A hybrid constructed wetland combined with microbial fuel cell for boron (B) removal and bioelectric production », *Ecological Engineering*, vol. 102, p. 411-421, mai 2017, doi: 10.1016/j.ecoleng.2017.02.034.
 - [110] P. Xu, E. Xiao, J. Wu, F. He, Y. Zhang, et Z. Wu, « Enhanced nitrate reduction in water by a combined bio-electrochemical system of microbial fuel cells and submerged aquatic plant *Ceratophyllum demersum* », *Journal of Environmental Sciences*, vol. 78, p. 338-351, avr. 2019, doi: 10.1016/j.jes.2018.11.013.
 - [111] L. Zhao, J. Deng, H. Hou, J. Li, et Y. Yang, « Investigation of PAH and oil degradation along with electricity generation in soil using an enhanced plant-microbial fuel cell », *Journal of Cleaner Production*, vol. 221, p. 678-683, juin 2019, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.02.212.
 - [112] M. Sherafatmand et H. Y. Ng, « Using sediment microbial fuel cells (SMFCs) for bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) », *Bioresource Technology*, vol. 195, p. 122-130, nov. 2015, doi: 10.1016/j.biortech.2015.06.002.
 - [113] N. Habibul, Y. Hu, Y.-K. Wang, W. Chen, H.-Q. Yu, et G.-P. Sheng, « Bioelectrochemical Chromium(VI) Removal in Plant-Microbial Fuel Cells », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 50, n° 7, p. 3882-3889, avr. 2016, doi: 10.1021/acs.est.5b06376.
 - [114] N. Tongphanpharn, C.-H. Chou, C.-Y. Guan, et C.-P. Yu, « Plant microbial fuel cells with *Oryza rufipogon* and *Typha orientalis* for remediation of cadmium contaminated soil », *Environmental Technology & Innovation*, vol. 24, p. 102030, nov. 2021, doi: 10.1016/j.eti.2021.102030.
 - [115] M. Etminan, G. Myhre, E. J. Highwood, et K. P. Shine, « Radiative forcing of carbon dioxide, methane, and nitrous oxide: A significant revision of the methane radiative forcing », *Geophysical Research Letters*, vol. 43, n° 24, p. 12,614-12,623, 2016, doi: 10.1002/2016GL071930.

- [116] A. Zhang *et al.*, « Effects of biochar amendment on soil quality, crop yield and greenhouse gas emission in a Chinese rice paddy: A field study of 2 consecutive rice growing cycles », *Field Crops Research*, vol. 127, p. 153-160, févr. 2012, doi: 10.1016/j.fcr.2011.11.020.
- [117] D. Majumdar, « Methane and nitrous oxide emission from irrigated rice fields: Proposed mitigation strategies », *Current Science*, vol. 84, n° 10, p. 1317-1326, 2003.
- [118] M. S. Aulakh, R. Wassmann, H. Rennenberg, et S. Fink 4, « Pattern and Amount of Aerenchyma Relate to Variable Methane Transport Capacity of Different Rice Cultivars », *Plant Biology*, vol. 2, n° 2, p. 182-194, 2000, doi: 10.1055/s-2000-9161.
- [119] J. Md Khudzari, Y. Gariépy, J. Kurian, B. Tartakovsky, et G. S. V. Raghavan, « Effects of biochar anodes in rice plant microbial fuel cells on the production of bioelectricity, biomass, and methane », *Biochemical Engineering Journal*, vol. 141, p. 190-199, janv. 2019, doi: 10.1016/j.bej.2018.10.012.
- [120] S. Liu, X. Feng, et X. Li, « Bioelectrochemical approach for control of methane emission from wetlands », *Bioresource Technology*, vol. 241, p. 812-820, oct. 2017, doi: 10.1016/j.biortech.2017.06.031.
- [121] D. Brunelli, P. Tosato, et M. Rossi, « Flora Health Wireless Monitoring with Plant-Microbial Fuel Cell », *Procedia Engineering*, vol. 168, p. 1646-1650, janv. 2016, doi: 10.1016/j.proeng.2016.11.481.
- [122] B. E. Logan, *Microbial Fuel Cells*. John Wiley & Sons, 2008.
- [123] C. Xia, D. Zhang, W. Pedrycz, Y. Zhu, et Y. Guo, « Models for Microbial Fuel Cells: A critical review », *Journal of Power Sources*, vol. 373, p. 119-131, janv. 2018, doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.11.001.
- [124] S. Gadkari, S. Gu, et J. Sadhukhan, « Towards automated design of bioelectrochemical systems: A comprehensive review of mathematical models », *Chemical Engineering Journal*, vol. 343, p. 303-316, juill. 2018, doi: 10.1016/j.cej.2018.03.005.
- [125] « Chapter 2: Fuel Cell Thermodynamics », in *Fuel Cell Fundamentals*, John Wiley & Sons, Ltd, 2016, p. 25-76. doi: 10.1002/9781119191766.ch2.
- [126] A. J. Bard et L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. Wiley, 2000.
- [127] « Chapter 3: Fuel Cell Reaction Kinetics », in *Fuel Cell Fundamentals*, John Wiley & Sons, Ltd, 2016, p. 77-116. doi: 10.1002/9781119191766.ch3.
- [128] Q. Wen, Y. Wu, D. Cao, L. Zhao, et Q. Sun, « Electricity generation and modeling of microbial fuel cell from continuous beer brewery wastewater », *Bioresource Technology*, vol. 100, n° 18, p. 4171-4175, sept. 2009, doi: 10.1016/j.biortech.2009.02.058.
- [129] M. M. Mardanpour, S. Yaghmaei, et M. Kalantar, « Modeling of microfluidic microbial fuel cells using quantitative bacterial transport parameters », *Journal of Power Sources*, vol. 342, p. 1017-1031, févr. 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.01.012.
- [130] S. Kazemi, M. Barazandegan, M. Mohseni, et K. Fatih, « Systematic Study of Separators in Air-Breathing Flat-Plate Microbial Fuel Cells—Part 2: Numerical Modeling », *Energies*, vol. 9, n° 2, Art. n° 2, févr. 2016, doi: 10.3390/en9020079.
- [131] Y. Zeng, Y. F. Choo, B.-H. Kim, et P. Wu, « Modelling and simulation of two-chamber microbial fuel cell », *Journal of Power Sources*, vol. 195, n° 1, p. 79-89, janv. 2010, doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.06.101.
- [132] « Chapter 5: Fuel Cell Mass Transport », in *Fuel Cell Fundamentals*, John Wiley & Sons, Ltd, 2016, p. 167-202. doi: 10.1002/9781119191766.ch5.
- [133] M. Esfandyari, M. A. Fanaei, R. Gheshlaghi, et M. Akhavan Mahdavi, « Mathematical modeling of two-chamber batch microbial fuel cell with pure culture of *Shewanella* », *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 117, p. 34-42, janv. 2017, doi: 10.1016/j.cherd.2016.09.016.
- [134] Z. Z. Ismail et A. J. Jaeel, « Modelling study of an upflow microbial fuel cell catalysed with anaerobic aged sludge », *International Journal of Ambient Energy*, vol. 37, n° 1, p. 85-93, janv. 2016, doi: 10.1080/01430750.2014.882866.
- [135] B. E. Logan *et al.*, « Microbial Fuel Cells: Methodology and Technology », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 40, n° 17, p. 5181-5192, sept. 2006, doi: 10.1021/es0605016.
- [136] T. Jafary, A. A. Ghoreyshi, G. D. Najafpour, S. Fatemi, et M. Rahimnejad, « Investigation on performance of microbial fuel cells based on carbon sources and kinetic models », *International Journal of Energy Research*, vol. 37, n° 12, p. 1539-1549, 2013, doi: 10.1002/er.2994.
- [137] R. P. Pinto, B. Srinivasan, M.-F. Manuel, et B. Tartakovsky, « A two-population bio-electrochemical model of a microbial fuel cell », *Bioresource Technology*, vol. 101, n° 14, p. 5256-5265, juill. 2010, doi: 10.1016/j.biortech.2010.01.122.
- [138] A. K. Marcus, C. I. Torres, et B. E. Rittmann, « Conduction-based modeling of the biofilm anode of a microbial

- fuel cell », *Biotechnology and Bioengineering*, vol. 98, n° 6, p. 1171-1182, 2007, doi: 10.1002/bit.21533.
- [139] V. B. Oliveira, M. Simões, L. F. Melo, et A. M. F. R. Pinto, « A 1D mathematical model for a microbial fuel cell », *Energy*, vol. 61, p. 463-471, nov. 2013, doi: 10.1016/j.energy.2013.08.055.
- [140] H. V. M. Hamelers, A. ter Heijne, N. Stein, R. A. Rozendal, et C. J. N. Buisman, « Butler–Volmer–Monod model for describing bio-anode polarization curves », *Bioresource Technology*, vol. 102, n° 1, p. 381-387, janv. 2011, doi: 10.1016/j.biortech.2010.06.156.
- [141] N. Jayasinghe, A. Franks, K. P. Nevin, et R. Mahadevan, « Metabolic modeling of spatial heterogeneity of biofilms in microbial fuel cells reveals substrate limitations in electrical current generation », *Biotechnology Journal*, vol. 9, n° 10, p. 1350-1361, 2014, doi: 10.1002/biot.201400068.
- [142] X.-C. Zhang et A. Halme, « Modelling of a microbial fuel cell process », *Biotechnology Letters*, vol. 17, p. 809-814, août 1995, doi: 10.1007/BF00129009.
- [143] S. Yao, Y.-L. He, B.-Y. Song, et X.-Y. Li, « A two-dimensional, two-phase mass transport model for microbial fuel cells », *Electrochimica Acta*, vol. 212, p. 201-211, sept. 2016, doi: 10.1016/j.electacta.2016.06.167.
- [144] T. H. Cheng, K. B. Ching, C. Utraphan, et Y. M. Heong, « Electrical energy production from plant biomass: An analysis model development for Pandanus amaryllifolius plant microbial fuel cell », *Indonesian Journal of Electrical Engineering and Computer Science*, vol. 18, n° 3, p. 1163-1171, 2020, doi: 10.11591/ijeecs.v18.i3.pp1163-1171.
- [145] T. R. Sinclair et T. Horie, « Leaf Nitrogen, Photosynthesis, and Crop Radiation Use Efficiency: A Review », *Crop Science*, vol. 29, n° 1, p. crops1989.0011183X002900010023x, 1989, doi: 10.2135/cropsci1989.0011183X002900010023x.
- [146] D. L. Kelting, J. A. Burger, et G. S. Edwards, « Estimating root respiration, microbial respiration in the rhizosphere, and root-free soil respiration in forest soils », *Soil Biology and Biochemistry*, vol. 30, n° 7, p. 961-968, juill. 1998, doi: 10.1016/S0038-0717(97)00186-7.
- [147] F. J. Cook, J. H. Knight, F. M. Kelliher, F. J. Cook, J. H. Knight, et F. M. Kelliher, « Modelling oxygen transport in soil with plant root and microbial oxygen consumption: depth of oxygen penetration », *Soil Res.*, vol. 51, n° 6, p. 539-553, nov. 2013, doi: 10.1071/SR13223.
- [148] R. P. Bartholomeus, J.-P. M. Witte, P. M. van Bodegom, J. C. van Dam, et R. Aerts, « Critical soil conditions for oxygen stress to plant roots: Substituting the Feddes-function by a process-based model », *Journal of Hydrology*, vol. 360, n° 1, p. 147-165, oct. 2008, doi: 10.1016/j.jhydrol.2008.07.029.
- [149] M. B. Jackson et W. Armstrong, « Formation of Aerenchyma and the Processes of Plant Ventilation in Relation to Soil Flooding and Submergence », *Plant Biology*, vol. 1, n° 3, p. 274-287, 1999, doi: 10.1111/j.1438-8677.1999.tb00253.x.
- [150] R. R. Suralta et A. Yamauchi, « Root growth, aerenchyma development, and oxygen transport in rice genotypes subjected to drought and waterlogging », *Environmental and Experimental Botany*, vol. 64, n° 1, p. 75-82, sept. 2008, doi: 10.1016/j.envexpbot.2008.01.004.
- [151] P. Verboven *et al.*, « Root aeration via aerenchymatous phellem: three-dimensional micro-imaging and radial O₂ profiles in *Melilotus sculus* », *New Phytologist*, vol. 193, n° 2, p. 420-431, 2012, doi: 10.1111/j.1469-8137.2011.03934.x.
- [152] M. Li et M. B. Jones, « CO₂ and O₂ transport in the aerenchyma of *Cyperus papyrus* L. », *Aquatic Botany*, vol. 52, n° 1, p. 93-106, sept. 1995, doi: 10.1016/0304-3770(95)00484-H.
- [153] K. R. Fradler, J. R. Kim, H. C. Boghani, R. M. Dinsdale, A. J. Guwy, et G. C. Premier, « The effect of internal capacitance on power quality and energy efficiency in a tubular microbial fuel cell », *Process Biochemistry*, vol. 49, n° 6, p. 973-980, juin 2014, doi: 10.1016/j.procbio.2014.02.021.
- [154] A. Dutta *et al.*, « A review on power management systems: An electronic tool to enable microbial fuel cells for powering range of electronic appliances », *Journal of Power Sources*, vol. 517, p. 230688, janv. 2022, doi: 10.1016/j.jpowsour.2021.230688.
- [155] F. Fang, G.-L. Zang, M. Sun, et H.-Q. Yu, « Optimizing multi-variables of microbial fuel cell for electricity generation with an integrated modeling and experimental approach », *Applied Energy*, vol. 110, p. 98-103, oct. 2013, doi: 10.1016/j.apenergy.2013.04.017.
- [156] E. J. Martínez-Conesa *et al.*, « A Box–Behnken Design-Based Model for Predicting Power Performance in Microbial Fuel Cells Using Wastewater », *Chemical Engineering Communications*, vol. 204, n° 1, p. 97-104, janv. 2017, doi: 10.1080/00986445.2016.1236336.
- [157] Y.-J. He et Z.-F. Ma, « A Data-Driven Gaussian Process Regression Model for Two-Chamber Microbial Fuel Cells », *Fuel Cells*, vol. 16, n° 3, p. 365-376, 2016, doi: 10.1002/fuce.201500109.

- [158] A. Garg, V. Vijayaraghavan, S. S. Mahapatra, K. Tai, et C. H. Wong, « Performance evaluation of microbial fuel cell by artificial intelligence methods », *Expert Systems with Applications*, vol. 41, n° 4, Part 1, p. 1389-1399, mars 2014, doi: 10.1016/j.eswa.2013.08.038.
- [159] H. C. Boghani, J. R. Kim, R. M. Dinsdale, A. J. Guwy, et G. C. Premier, « Analysis of the dynamic performance of a microbial fuel cell using a system identification approach », *Journal of Power Sources*, vol. 238, p. 218-226, sept. 2013, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.03.061.
- [160] H. C. Boghani, I. Michie, R. M. Dinsdale, A. J. Guwy, et G. C. Premier, « Control of microbial fuel cell voltage using a gain scheduling control strategy », *Journal of Power Sources*, vol. 322, p. 106-115, août 2016, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.05.017.
- [161] A. Yewale, R. Methekar, et S. Agrawal, « Dynamic analysis and split range control for maximization of operating range of continuous microbial fuel cell », *Chinese Journal of Chemical Engineering*, vol. 28, n° 9, p. 2368-2381, sept. 2020, doi: 10.1016/j.cjche.2020.06.030.
- [162] R. Rossi, D. Pant, et B. E. Logan, « Chronoamperometry and linear sweep voltammetry reveals the adverse impact of high carbonate buffer concentrations on anode performance in microbial fuel cells », *Journal of Power Sources*, vol. 476, p. 228715, nov. 2020, doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.228715.
- [163] K. Fricke, F. Harnisch, et U. Schröder, « On the use of cyclic voltammetry for the study of anodic electron transfer in microbial fuel cells », *Energy Environ. Sci.*, vol. 1, n° 1, p. 144-147, juill. 2008, doi: 10.1039/B802363H.
- [164] H. J. Kim, H. S. Park, M. S. Hyun, I. S. Chang, M. Kim, et B. H. Kim, « A mediator-less microbial fuel cell using a metal reducing bacterium, *Shewanella putrefaciens* », *Enzyme and Microbial Technology*, vol. 30, n° 2, p. 145-152, févr. 2002, doi: 10.1016/S0141-0229(01)00478-1.
- [165] Y. Yuan, S. Zhou, N. Xu, et L. Zhuang, « Electrochemical characterization of anodic biofilms enriched with glucose and acetate in single-chamber microbial fuel cells », *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 82, n° 2, p. 641-646, févr. 2011, doi: 10.1016/j.colsurfb.2010.10.015.
- [166] « Electrochemistry », in *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Ltd, 2008, p. 73-96. doi: 10.1002/9780470381588.ch5.
- [167] M. Hu, Y. Li, S. Li, C. Fu, D. Qin, et Z. Li, « Lithium-ion battery modeling and parameter identification based on fractional theory », *Energy*, vol. 165, p. 153-163, déc. 2018, doi: 10.1016/j.energy.2018.09.101.
- [168] « Experimental Methods », in *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Ltd, 2017, p. 139-164. doi: 10.1002/9781119363682.ch7.
- [169] D. Kashyap *et al.*, « Application of electrochemical impedance spectroscopy in bio-fuel cell characterization: A review », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, n° 35, p. 20159-20170, déc. 2014, doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.10.003.
- [170] A. K. Manohar, O. Bretschger, K. H. Neilson, et F. Mansfeld, « The use of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in the evaluation of the electrochemical properties of a microbial fuel cell », *Bioelectrochemistry*, vol. 72, n° 2, p. 149-154, avr. 2008, doi: 10.1016/j.bioelechem.2008.01.004.
- [171] S. P. Jung, « Impedance Analysis of *Geobacter sulfurreducens* PCA, *Shewanella oneidensis* MR-1, and their Coculture in Bioelectrochemical Systems », *undefined*, 2012, Consulté le: 31 mai 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.semanticscholar.org/paper/Impedance-Analysis-of-Geobacter-sulfurreducens-PCA%2C-Jung/6c17a76cf4458e3d9c21ab67ac387af540dbfd00>
- [172] X. Dominguez-Benetton, S. Sevda, K. Vanbroekhoven, et D. Pant, « The accurate use of impedance analysis for the study of microbial electrochemical systems », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, n° 21, p. 7228-7246, oct. 2012, doi: 10.1039/C2CS35026B.
- [173] P. Liang, X. Huang, M.-Z. Fan, X.-X. Cao, et C. Wang, « Composition and distribution of internal resistance in three types of microbial fuel cells », *Appl Microbiol Biotechnol*, vol. 77, n° 3, p. 551-558, déc. 2007, doi: 10.1007/s00253-007-1193-4.
- [174] Z. He, N. Wagner, S. D. Minter, et L. T. Angenent, « An Upflow Microbial Fuel Cell with an Interior Cathode: Assessment of the Internal Resistance by Impedance Spectroscopy », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 40, n° 17, p. 5212-5217, sept. 2006, doi: 10.1021/es060394f.
- [175] T. Kim, J. Kang, J.-H. Lee, et J. Yoon, « Influence of attached bacteria and biofilm on double-layer capacitance during biofilm monitoring by electrochemical impedance spectroscopy », *Water Research*, vol. 45, n° 15, p. 4615-4622, oct. 2011, doi: 10.1016/j.watres.2011.06.010.
- [176] R. P. Ramasamy, V. Gadhamshetty, L. J. Nadeau, et G. R. Johnson, « Impedance spectroscopy as a tool for non-intrusive detection of extracellular mediators in microbial fuel cells », *Biotechnol Bioeng*, vol. 104, n° 5,

- p. 882-891, déc. 2009, doi: 10.1002/bit.22469.
- [177] A. P. Borole, C. Y. Hamilton, D. S. Aaron, et C. Tsouris, « Investigating microbial fuel cell bioanode performance under different cathode conditions », *Biotechnol Prog*, vol. 25, n° 6, p. 1630-1636, déc. 2009, doi: 10.1002/btpr.273.
 - [178] R. P. Ramasamy, Z. Ren, M. M. Mench, et J. M. Regan, « Impact of initial biofilm growth on the anode impedance of microbial fuel cells », *Biotechnol Bioeng*, vol. 101, n° 1, p. 101-108, sept. 2008, doi: 10.1002/bit.21878.
 - [179] Z. Ren, R. P. Ramasamy, S. R. Cloud-Owen, H. Yan, M. M. Mench, et J. M. Regan, « Time-course correlation of biofilm properties and electrochemical performance in single-chamber microbial fuel cells », *Bioresour Technol*, vol. 102, n° 1, p. 416-421, janv. 2011, doi: 10.1016/j.biortech.2010.06.003.
 - [180] Z. He, Y. Huang, A. K. Manohar, et F. Mansfeld, « Effect of electrolyte pH on the rate of the anodic and cathodic reactions in an air-cathode microbial fuel cell », *Bioelectrochemistry*, vol. 74, n° 1, p. 78-82, nov. 2008, doi: 10.1016/j.bioelechem.2008.07.007.
 - [181] E. Martin, B. Tartakovsky, et O. Savadogo, « Cathode materials evaluation in microbial fuel cells: A comparison of carbon, Mn₂O₃, Fe₂O₃ and platinum materials », *Electrochimica Acta*, vol. 58, p. 58-66, déc. 2011, doi: 10.1016/j.electacta.2011.08.078.
 - [182] « Accueil RTE Bilan électrique 2020 ». <https://bilan-electrique-2020.rte-france.com/#> (consulté le 15 novembre 2022).
 - [183] A. Dewan, H. Beyenal, et Z. Lewandowski, « Scaling up Microbial Fuel Cells », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 42, n° 20, p. 7643-7648, oct. 2008, doi: 10.1021/es800775d.
 - [184] I. Ieropoulos, J. Greenman, et C. Melhuish, « Microbial fuel cells based on carbon veil electrodes: Stack configuration and scalability », *International Journal of Energy Research*, vol. 32, n° 13, p. 1228-1240, 2008, doi: 10.1002/er.1419.
 - [185] J. Greenman et I. A. Ieropoulos, « Allometric scaling of microbial fuel cells and stacks: The lifeform case for scale-up », *Journal of Power Sources*, vol. 356, p. 365-370, juill. 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.04.033.
 - [186] H. Hiegemann *et al.*, « An integrated 45L pilot microbial fuel cell system at a full-scale wastewater treatment plant », *Bioresource Technology*, vol. 218, p. 115-122, oct. 2016, doi: 10.1016/j.biortech.2016.06.052.
 - [187] Z. Ge et Z. He, « Long-term performance of a 200 liter modularized microbial fuel cell system treating municipal wastewater: treatment, energy, and cost », *Environ. Sci.: Water Res. Technol.*, vol. 2, n° 2, p. 274-281, mars 2016, doi: 10.1039/C6EW00020G.
 - [188] H. Bird, E. S. Heidrich, D. D. Leicester, et P. Theodosiou, « Pilot-scale Microbial Fuel Cells (MFCs): A meta-analysis study to inform full-scale design principles for optimum wastewater treatment », *Journal of Cleaner Production*, vol. 346, p. 131227, avr. 2022, doi: 10.1016/j.jclepro.2022.131227.
 - [189] C. Corbella, M. Guivernau, M. Viñas, et J. Puigagut, « Operational, design and microbial aspects related to power production with microbial fuel cells implemented in constructed wetlands », *Water Research*, vol. 84, p. 232-242, nov. 2015, doi: 10.1016/j.watres.2015.06.005.
 - [190] M. S. Bhagat, A. K. Mungray, et A. A. Mungray, « Performance of pilot-scale constructed wetland osmotic microbial fuel cell under different gravel conditions », *Environ Sci Pollut Res*, mai 2022, doi: 10.1007/s11356-022-20493-7.
 - [191] K. R. S. Pamintuan, A. M. C. Katipunan, P. A. O. Palaganas, et A. R. Caparanga, « An analysis of the stacking potential and efficiency of plant-microbial fuel cells growing green beans (*Vigna unguiculata* ssp. *sesquipedalis*) », *International Journal of Renewable Energy Development*, vol. 9, n° 3, p. 439-447, 2020, doi: 10.14710/ijred.2020.29898.
 - [192] K. R. S. Pamintuan, A. J. G. Ancheta, et S. M. T. Robles, « Stacking efficiency of terrestrial Plant-Microbial Fuel Cells growing *Ocimum basilicum* and *Origanum vulgare* », présenté à E3S Web of Conferences, 2020, vol. 181. doi: 10.1051/e3sconf/202018101004.
 - [193] S.-E. Oh et B. E. Logan, « Voltage reversal during microbial fuel cell stack operation », *Journal of Power Sources*, vol. 167, n° 1, p. 11-17, mai 2007, doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.02.016.
 - [194] G. Papaharalabos, A. Stinchcombe, I. Horsfield, C. Melhuish, J. Greenman, et I. Ieropoulos, « Autonomous Energy Harvesting and Prevention of Cell Reversal in MFC Stacks », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, n° 3, p. H3047, déc. 2016, doi: 10.1149/2.0081703jes.
 - [195] B. Kim, B.-G. Lee, B. H. Kim, et I. S. Chang, « Assistance Current Effect for Prevention of Voltage Reversal in Stacked Microbial Fuel Cell Systems », *ChemElectroChem*, vol. 2, n° 5, p. 755-760, 2015, doi: 10.1002/celec.201402388.

- [196] H. C. Boghani *et al.*, « Controlling for peak power extraction from microbial fuel cells can increase stack voltage and avoid cell reversal », *Journal of Power Sources*, vol. 269, p. 363-369, déc. 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.06.059.
- [197] A. Meehan, H. Gao, et Z. Lewandowski, « Energy Harvesting With Microbial Fuel Cell and Power Management System », *IEEE Transactions on Power Electronics*, vol. 26, n° 1, p. 176-181, janv. 2011, doi: 10.1109/TPEL.2010.2054114.
- [198] N. Degrenne, « Gestion de l'énergie des piles à combustible microbiennes », 2012.
- [199] H. Gao, A. Meehan, et Z. Lewandowski, « New microbial fuel cell power system for efficiency improvement », in *2011 International Conference on Electrical Machines and Systems*, août 2011, p. 1-5. doi: 10.1109/ICEMS.2011.6073381.
- [200] R. Alipanahi, M. Rahimnejad, et G. Najafpour, « Improvement of sediment microbial fuel cell performances by design and application of power management systems », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, n° 31, p. 16965-16975, juin 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.04.162.
- [201] F. D. Stasi, « Working with Boost Converters », p. 11, 2015.
- [202] H. Yu, H. Wu, Y. Wen, et L. Ping, « An ultra-low input voltage DC-DC boost converter for micro-energy harvesting system », in *The 2nd International Conference on Information Science and Engineering*, déc. 2010, p. 86-89. doi: 10.1109/ICISE.2010.5691809.
- [203] X. A. Walter, C. Santoro, J. Greenman, et I. A. Ieropoulos, « Scalability and stacking of self-stratifying microbial fuel cells treating urine », *Bioelectrochemistry*, vol. 133, p. 107491, juin 2020, doi: 10.1016/j.bioelechem.2020.107491.
- [204] F. Khaled, O. Ondel, et B. Allard, « Microbial fuel cells as power supply of a low-power temperature sensor », *Journal of Power Sources*, vol. 306, p. 354-360, févr. 2016, doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.12.040.
- [205] « LTC3108 Datasheet and Product Info | Analog Devices ». <https://www.analog.com/en/products/ltc3108.html#product-overview> (consulté le 11 juillet 2022).
- [206] « bq25570.pdf ». Consulté le: 24 novembre 2021. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.ti.com/lit/ds/symlink/bq25570.pdf>
- [207] Y. Asensio, E. Mansilla, C. M. Fernandez-Marchante, J. Lobato, P. Cañizares, et M. A. Rodrigo, « Towards the scale-up of bioelectrogenic technology: stacking microbial fuel cells to produce larger amounts of electricity », *J Appl Electrochem*, vol. 47, n° 10, p. 1115-1125, oct. 2017, doi: 10.1007/s10800-017-1101-2.
- [208] T. Kim *et al.*, « Boosting voltage without electrochemical degradation using energy-harvesting circuits and power management system-coupled multiple microbial fuel cells », *Journal of Power Sources*, vol. 410-411, p. 171-178, janv. 2019, doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.11.010.
- [209] S. S. Mary, « ENHANCED POWER GENERATION FROM PLANTS PLANT-E TECHNOLOGY USING HIGH VOLTAGE GAIN DC-DC CONVERTER TOPOLOGY », *INTERNATIONAL JOURNAL OF ELECTRICAL ENGINEERING AND TECHNOLOGY*, vol. 11, n° 4, avr. 2020, doi: 10.34218/IJEET.11.4.2020.020.
- [210] J. Ahmad, « A fractional open circuit voltage based maximum power point tracker for photovoltaic arrays », in *2010 2nd International Conference on Software Technology and Engineering*, oct. 2010, vol. 1, p. V1-247-V1-250. doi: 10.1109/ICSTE.2010.5608868.
- [211] S.-E. Adami, « Optimisation de la récupération d'énergie dans les applications de rectenna », Thèse de doctorat, Ecully, Ecole centrale de Lyon, 2013. Consulté le: 27 octobre 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.theses.fr/2013ECDL0051>
- [212] « Interface web Suivi météo - Gitlab », *GitLab*. <https://gitlab.com/GregoryBataillou/webweather> (consulté le 17 novembre 2022).
- [213] « LT1389 Datasheet and Product Info | Analog Devices ». <https://www.analog.com/en/products/lt1389.html#product-overview> (consulté le 25 juillet 2022).
- [214] S. Maddalwar, K. Kumar Nayak, M. Kumar, et L. Singh, « Plant microbial fuel cell: Opportunities, challenges, and prospects », *Bioresource Technology*, vol. 341, p. 125772, déc. 2021, doi: 10.1016/j.biortech.2021.125772.
- [215] S. Ou, H. Kashima, D. S. Aaron, J. M. Regan, et M. M. Mench, « Multi-variable mathematical models for the air-cathode microbial fuel cell system », *Journal of Power Sources*, vol. 314, p. 49-57, mai 2016, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.02.064.
- [216] D. Recio-Garrido, M. Perrier, et B. Tartakovsky, « Modeling, optimization and control of bioelectrochemical systems », *Chemical Engineering Journal*, vol. 289, p. 180-190, avr. 2016, doi: 10.1016/j.cej.2015.11.112.
- [217] L. Bernstein, « Effects of Salinity and Sodicity on Plant Growth », *Annual Review of Phytopathology*, vol. 13,

- n° 1, p. 295-312, 1975, doi: 10.1146/annurev.py.13.090175.001455.
- [218] W. T. McGeorge, « Diagnosis and Improvement of Saline and Alkaline Soils », *Soil Science Society of America Journal*, vol. 18, n° 3, p. 348-348, 1954, doi: 10.2136/sssaj1954.03615995001800030032x.
- [219] J. D. Rhoades et J. D. Oster, « Solute Content », in *Methods of Soil Analysis*, John Wiley & Sons, Ltd, 1986, p. 985-1006. doi: 10.2136/sssabookser5.1.2ed.c42.
- [220] C. W. Robbins et C. L. Wiegand, « Field and laboratory measurements », n° 71, K. K. Tanji, Éd. 345 East 47th St., New York, NY 10017.: ASCE, 1990, p. 203-219. Consulté le: 30 août 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://eprints.nwisrl.ars.usda.gov/id/eprint/804/>
- [221] M. R. Carter et E. G. Gregorich, Éd., *Soil Sampling and Methods of Analysis*, 2^e éd. Boca Raton: CRC Press, 2007. doi: 10.1201/9781420005271.
- [222] G. W. Thomas, « Soil pH and Soil Acidity », in *Methods of Soil Analysis*, John Wiley & Sons, Ltd, 1996, p. 475-490. doi: 10.2136/sssabookser5.3.c16.
- [223] « II.1. Test de sédimentation », *FD Civam 30*. <https://formationcivamgard.fr/?SolFina> (consulté le 30 août 2022).
- [224] « NF EN ISO 17892-4 », *Afnor EDITIONS*. <https://www.boutique.afnor.org/fr-fr/norme/nf-en-iso-178924/reconnaissance-et-essais-geotechniques-essais-de-laboratoire-sur-les-sols-p/fa166662/80069> (consulté le 30 août 2022).
- [225] J. M. Foley, R. A. Rozendal, C. K. Hertle, P. A. Lant, et K. Rabaey, « Life Cycle Assessment of High-Rate Anaerobic Treatment, Microbial Fuel Cells, and Microbial Electrolysis Cells », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 44, n° 9, p. 3629-3637, mai 2010, doi: 10.1021/es100125h.
- [226] « Piles bactériennes : principe, origine et applications », *Techniques de l'Ingénieur*. <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/gestion-durable-des-dechets-et-des-polluants-42495210/piles-bacteriennes-de-l-energie-propre-avec-de-l-eau-sale-in406/piles-bacteriennes-principe-origine-et-applications-in406niv10002.html> (consulté le 19 juillet 2022).
- [227] C. Minke, U. Kunz, et T. Turek, « Carbon felt and carbon fiber - A techno-economic assessment of felt electrodes for redox flow battery applications », *Journal of Power Sources*, vol. 342, p. 116-124, févr. 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.12.039.
- [228] M. Poliakoff, J. M. Fitzpatrick, T. R. Farren, et P. T. Anastas, « Green Chemistry: Science and Politics of Change », *Science*, vol. 297, n° 5582, p. 807-810, août 2002, doi: 10.1126/science.297.5582.807.
- [229] A. Bridgwater, S. Czernik, et J. Piskorz, « An Overview of Fast Pyrolysis », in *Progress in Thermochemical Biomass Conversion*, John Wiley & Sons, Ltd, 2001, p. 977-997. doi: 10.1002/9780470694954.ch80.
- [230] M. K. Hossain, V. Strezov, K. Y. Chan, A. Ziolkowski, et P. F. Nelson, « Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar », *Journal of Environmental Management*, vol. 92, n° 1, p. 223-228, janv. 2011, doi: 10.1016/j.jenvman.2010.09.008.
- [231] D. Angin, « Effect of pyrolysis temperature and heating rate on biochar obtained from pyrolysis of safflower seed press cake », *Bioresource Technology*, vol. 128, p. 593-597, janv. 2013, doi: 10.1016/j.biortech.2012.10.150.
- [232] S. K. Malyan *et al.*, « Biochar for environmental sustainability in the energy-water-agroecosystem nexus », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 149, 2021, doi: 10.1016/j.rser.2021.111379.
- [233] P. Roy et G. Dias, « Prospects for pyrolysis technologies in the bioenergy sector: A review », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 77, p. 59-69, sept. 2017, doi: 10.1016/j.rser.2017.03.136.
- [234] « SMO Solar Process ». https://www.feedelios.com/projects/index/show/lang/fr/project_id/25 (consulté le 3 août 2022).
- [235] M. Fintz, « L'autorisation du chlrodécone en France, 1968-1981 », p. 22.
- [236] B. Glaser, M. Parr, C. Braun, et G. Kopolo, « Biochar is carbon negative », *Nature Geosci.*, vol. 2, n° 1, Art. n° 1, janv. 2009, doi: 10.1038/ngeo395.
- [237] N. Jafri, W. Y. Wong, V. Doshi, L. W. Yoon, et K. H. Cheah, « A review on production and characterization of biochars for application in direct carbon fuel cells », *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 118, p. 152-166, août 2018, doi: 10.1016/j.psep.2018.06.036.
- [238] H. Yang, R. Yan, H. Chen, D. H. Lee, et C. Zheng, « Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis », *Fuel*, vol. 86, n° 12, p. 1781-1788, août 2007, doi: 10.1016/j.fuel.2006.12.013.
- [239] T. Li, D. W. Kirk, et C. Q. Jia, « Monolithic wood biochar as functional material for sustainability », *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 99, n° 3, p. 640-656, 2021, doi: 10.1002/cjce.23944.
- [240] K. Weber et P. Quicker, « Properties of biochar », *Fuel*, vol. 217, p. 240-261, avr. 2018, doi:

- 10.1016/j.fuel.2017.12.054.
- [241] R. Gabhi, L. Basile, D. W. Kirk, M. Giorcelli, A. Tagliaferro, et C. Q. Jia, « Electrical conductivity of wood biochar monoliths and its dependence on pyrolysis temperature », *Biochar*, vol. 2, n° 3, p. 369-378, sept. 2020, doi: 10.1007/s42773-020-00056-0.
 - [242] A. Tomczyk, Z. Sokołowska, et P. Boguta, « Biochar physicochemical properties: pyrolysis temperature and feedstock kind effects », *Rev Environ Sci Biotechnol*, vol. 19, n° 1, p. 191-215, mars 2020, doi: 10.1007/s11157-020-09523-3.
 - [243] N. Hue, « Biochar for Maintaining Soil Health », in *Soil Health*, B. Giri et A. Varma, Éd. Cham: Springer International Publishing, 2020, p. 21-46. doi: 10.1007/978-3-030-44364-1_2.
 - [244] J. Mao, K. Zhang, et B. Chen, « Linking hydrophobicity of biochar to the water repellency and water holding capacity of biochar-amended soil », *Environmental Pollution*, vol. 253, p. 779-789, oct. 2019, doi: 10.1016/j.envpol.2019.07.051.
 - [245] L. S. de Almeida, E. Q. Oreste, J. V. Maciel, M. G. Heinemann, et D. Dias, « Electrochemical devices obtained from biochar: Advances in renewable and environmentally-friendly technologies applied to analytical chemistry », *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, vol. 26, p. e00089, juin 2020, doi: 10.1016/j.teac.2020.e00089.
 - [246] J. Wang *et al.*, « Treatment of refractory contaminants by sludge-derived biochar/persulfate system via both adsorption and advanced oxidation process », *Chemosphere*, vol. 185, p. 754-763, oct. 2017, doi: 10.1016/j.chemosphere.2017.07.084.
 - [247] J. Wei, Y. Liu, J. Li, Y. Zhu, H. Yu, et Y. Peng, « Adsorption and co-adsorption of tetracycline and doxycycline by one-step synthesized iron loaded sludge biochar », *Chemosphere*, vol. 236, p. 124254, déc. 2019, doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.06.224.
 - [248] M. I. Inyang *et al.*, « A review of biochar as a low-cost adsorbent for aqueous heavy metal removal », *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, vol. 46, n° 4, p. 406-433, févr. 2016, doi: 10.1080/10643389.2015.1096880.
 - [249] C. Zhang *et al.*, « Biochar for environmental management: Mitigating greenhouse gas emissions, contaminant treatment, and potential negative impacts », *Chemical Engineering Journal*, vol. 373, p. 902-922, oct. 2019, doi: 10.1016/j.cej.2019.05.139.
 - [250] X. Ji *et al.*, « Sustainable phosphorus recovery from wastewater and fertilizer production in microbial electrolysis cells using the biochar-based cathode », *Science of The Total Environment*, vol. 807, p. 150881, févr. 2022, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.150881.
 - [251] M. Chiappero *et al.*, « Review of biochar role as additive in anaerobic digestion processes », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 131, p. 110037, oct. 2020, doi: 10.1016/j.rser.2020.110037.
 - [252] J. Mumme, F. Srocke, K. Heeg, et M. Werner, « Use of biochars in anaerobic digestion », *Bioresource Technology*, vol. 164, p. 189-197, juill. 2014, doi: 10.1016/j.biortech.2014.05.008.
 - [253] D. Bal Altuntaş, G. Akgül, J. Yanik, et U. Anik, « A biochar-modified carbon paste electrode », *Turkish Journal of Chemistry*, vol. 41, p. 455-465, 2017, doi: 10.3906/kim-1610-8.
 - [254] X. Li, J. Zhang, B. Liu, et Z. Su, « A critical review on the application and recent developments of post-modified biochar in supercapacitors », *Journal of Cleaner Production*, vol. 310, p. 127428, août 2021, doi: 10.1016/j.jclepro.2021.127428.
 - [255] D. V. Cuong *et al.*, « A critical review on biochar-based engineered hierarchical porous carbon for capacitive charge storage », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 145, p. 111029, juill. 2021, doi: 10.1016/j.rser.2021.111029.
 - [256] I. Chakraborty, S. M. Sathe, B. K. Dubey, et M. M. Ghangrekar, « Waste-derived biochar: Applications and future perspective in microbial fuel cells », *Bioresource Technology*, vol. 312, 2020, doi: 10.1016/j.biortech.2020.123587.
 - [257] S. B. Patwardhan *et al.*, « Recent advances in the application of biochar in microbial electrochemical cells », *Fuel*, vol. 311, p. 122501, mars 2022, doi: 10.1016/j.fuel.2021.122501.
 - [258] F. Zhang, S. Cheng, D. Pant, G. V. Bogaert, et B. E. Logan, « Power generation using an activated carbon and metal mesh cathode in a microbial fuel cell », *Electrochemistry Communications*, vol. 11, n° 11, p. 2177-2179, nov. 2009, doi: 10.1016/j.elecom.2009.09.024.
 - [259] X. Shi *et al.*, « Application of nitrogen-doped carbon powders as low-cost and durable cathodic catalyst to air-cathode microbial fuel cells », *Bioresource Technology*, vol. 108, p. 89-93, mars 2012, doi: 10.1016/j.biortech.2011.12.078.

- [260] Y. Yuan, T. Yuan, D. Wang, J. Tang, et S. Zhou, « Sewage sludge biochar as an efficient catalyst for oxygen reduction reaction in an microbial fuel cell », *Bioresource Technology*, vol. 144, p. 115-120, sept. 2013, doi: 10.1016/j.biortech.2013.06.075.
- [261] H. Yuan, L. Deng, Y. Qi, N. Kobayashi, et J. Tang, « Nonactivated and Activated Biochar Derived from Bananas as Alternative Cathode Catalyst in Microbial Fuel Cells », *Scientific World Journal*, vol. 2014, 2014, doi: 10.1155/2014/832850.
- [262] T. M. Huggins, A. Haeger, J. C. Biffinger, et Z. J. Ren, « Granular biochar compared with activated carbon for wastewater treatment and resource recovery », *Water Research*, vol. 94, p. 225-232, mai 2016, doi: 10.1016/j.watres.2016.02.059.
- [263] L. Deng *et al.*, « Alfalfa Leaf-Derived Porous Heteroatom-Doped Carbon Materials as Efficient Cathodic Catalysts in Microbial Fuel Cells », *ACS Sustainable Chem. Eng.*, vol. 5, n° 11, p. 9766-9773, nov. 2017, doi: 10.1021/acssuschemeng.7b01585.
- [264] M. Li *et al.*, « Low-cost biochar derived from corncob as oxygen reduction catalyst in air cathode microbial fuel cells », *Electrochimica Acta*, vol. 283, p. 780-788, sept. 2018, doi: 10.1016/j.electacta.2018.07.010.
- [265] K. Zhong *et al.*, « Nitrogen-doped biochar derived from watermelon rind as oxygen reduction catalyst in air cathode microbial fuel cells », *Applied Energy*, vol. 242, p. 516-525, mai 2019, doi: 10.1016/j.apenergy.2019.03.050.
- [266] Y. Yuan, T. Liu, P. Fu, J. Tang, et S. Zhou, « Conversion of sewage sludge into high-performance bifunctional electrode materials for microbial energy harvesting », *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, n° 16, p. 8475-8482, avr. 2015, doi: 10.1039/C5TA00458F.
- [267] T. M. Huggins, J. J. Pietron, H. Wang, Z. J. Ren, et J. C. Biffinger, « Graphitic biochar as a cathode electrocatalyst support for microbial fuel cells », *Bioresource Technology*, vol. 195, p. 147-153, nov. 2015, doi: 10.1016/j.biortech.2015.06.012.
- [268] I. Chakraborty, G. D. Bhowmick, D. Ghosh, B. K. Dubey, D. Pradhan, et M. M. Ghangrekar, « Novel low-cost activated algal biochar as a cathode catalyst for improving performance of microbial fuel cell », *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, vol. 42, 2020, doi: 10.1016/j.seta.2020.100808.
- [269] S. Chen *et al.*, « A Three-Dimensionally Ordered Macroporous Carbon Derived From a Natural Resource as Anode for Microbial Bioelectrochemical Systems », *ChemSusChem*, vol. 5, n° 6, p. 1059-1063, 2012, doi: 10.1002/cssc.201100783.
- [270] T. Huggins, H. Wang, J. Kearns, P. Jenkins, et Z. J. Ren, « Biochar as a sustainable electrode material for electricity production in microbial fuel cells », *Bioresource Technology*, vol. 157, p. 114-119, avr. 2014, doi: 10.1016/j.biortech.2014.01.058.
- [271] T. M. Huggins, A. Latorre, J. C. Biffinger, et Z. J. Ren, « Biochar Based Microbial Fuel Cell for Enhanced Wastewater Treatment and Nutrient Recovery », *Sustainability*, vol. 8, n° 2, Art. n° 2, févr. 2016, doi: 10.3390/su8020169.
- [272] K. Zhu *et al.*, « Sludge Derived Carbon Modified Anode in Microbial Fuel Cell for Performance Improvement and Microbial Community Dynamics », *Membranes*, vol. 12, n° 2, Art. n° 2, févr. 2022, doi: 10.3390/membranes12020120.
- [273] L. Leng *et al.*, « An overview on engineering the surface area and porosity of biochar », *Science of the Total Environment*, vol. 763, 2021, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.144204.
- [274] I. Miccoli, F. Edler, H. Pfnür, et C. Tegenkamp, « The 100th anniversary of the four-point probe technique: the role of probe geometries in isotropic and anisotropic systems », *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 27, n° 22, p. 223201, mai 2015, doi: 10.1088/0953-8984/27/22/223201.
- [275] J. J. Lyczakowski, M. Bourdon, O. M. Terrett, Y. Helariutta, R. Wightman, et P. Dupree, « Structural Imaging of Native Cryo-Preserved Secondary Cell Walls Reveals the Presence of Macrofibrils and Their Formation Requires Normal Cellulose, Lignin and Xylan Biosynthesis », *Frontiers in Plant Science*, vol. 10, p. 1398, 2019, doi: 10.3389/fpls.2019.01398.
- [276] A. B. Fuertes *et al.*, « Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by pyrolysis and hydrothermal carbonisation of corn stover », *Soil Res.*, vol. 48, n° 7, p. 618-626, sept. 2010, doi: 10.1071/SR10010.
- [277] S. M. Notley et M. Norgren, « Surface Energy and Wettability of Spin-Coated Thin Films of Lignin Isolated from Wood », *Langmuir*, vol. 26, n° 8, p. 5484-5490, avr. 2010, doi: 10.1021/la100337.
- [278] K. Guo *et al.*, « Effects of Surface Charge and Hydrophobicity on Anodic Biofilm Formation, Community Composition, and Current Generation in Bioelectrochemical Systems », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 47, n° 13,

- p. 7563-7570, juill. 2013, doi: 10.1021/es400901u.
- [279] S. Rattanaweeranon, P. Limsuwan, V. Thongpool, V. Piriya Wong, et P. Asanithi, « Influence of Bulk Graphite Density on Electrical Conductivity », *Procedia Engineering*, vol. 32, p. 1100-1106, janv. 2012, doi: 10.1016/j.proeng.2012.02.061.
 - [280] S. Mia, B. Singh, et F. A. Dijkstra, « Aged biochar affects gross nitrogen mineralization and recovery: a 15N study in two contrasting soils », *GCB Bioenergy*, vol. 9, n° 7, p. 1196-1206, 2017, doi: 10.1111/gcbb.12430.
 - [281] J.-H. Yuan et R.-K. Xu, « The amelioration effects of low temperature biochar generated from nine crop residues on an acidic Ultisol », *Soil Use and Management*, vol. 27, n° 1, p. 110-115, 2011, doi: 10.1111/j.1475-2743.2010.00317.x.
 - [282] Y. Yuan, M. P. Hays, P. R. Hardwidge, et J. Kim, « Surface characteristics influencing bacterial adhesion to polymeric substrates », *RSC Adv.*, vol. 7, n° 23, p. 14254-14261, févr. 2017, doi: 10.1039/C7RA01571B.
 - [283] C. Deng, R. Lin, X. Kang, B. Wu, D. M. Wall, et J. D. Murphy, « What physicochemical properties of biochar facilitate interspecies electron transfer in anaerobic digestion: A case study of digestion of whiskey by-products », *Fuel*, vol. 306, p. 121736, déc. 2021, doi: 10.1016/j.fuel.2021.121736.
 - [284] L. Zhang, C. Li, L. Ding, K. Xu, et H. Ren, « Influences of initial pH on performance and anodic microbes of fed-batch microbial fuel cells », *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, vol. 86, n° 9, p. 1226-1232, 2011, doi: 10.1002/jctb.2641.
 - [285] E. Cárdenas- Aguiar, G. Gascó, J. Paz-Ferreiro, et A. Méndez, « The effect of biochar and compost from urban organic waste on plant biomass and properties of an artificially copper polluted soil », *International Biodeterioration & Biodegradation*, vol. 124, p. 223-232, oct. 2017, doi: 10.1016/j.ibiod.2017.05.014.
 - [286] W. Ding, X. Dong, I. M. Ime, B. Gao, et L. Q. Ma, « Pyrolytic temperatures impact lead sorption mechanisms by bagasse biochars », *Chemosphere*, vol. 105, p. 68-74, juin 2014, doi: 10.1016/j.chemosphere.2013.12.042.
 - [287] M. J. Antal et M. Grønli, « The Art, Science, and Technology of Charcoal Production », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 42, n° 8, p. 1619-1640, avr. 2003, doi: 10.1021/ie0207919.
 - [288] Y.-F. Guan, F. Zhang, B.-C. Huang, et H.-Q. Yu, « Enhancing electricity generation of microbial fuel cell for wastewater treatment using nitrogen-doped carbon dots-supported carbon paper anode », *Journal of Cleaner Production*, vol. 229, p. 412-419, août 2019, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.05.040.
 - [289] C. Feng, L. Ma, F. Li, H. Mai, X. Lang, et S. Fan, « A polypyrrole/anthraquinone-2,6-disulphonic disodium salt (PPy/AQDS)-modified anode to improve performance of microbial fuel cells », *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 25, n° 6, p. 1516-1520, févr. 2010, doi: 10.1016/j.bios.2009.10.009.
 - [290] C. Santoro *et al.*, « The effects of carbon electrode surface properties on bacteria attachment and start up time of microbial fuel cells », *Carbon*, vol. 67, p. 128-139, févr. 2014, doi: 10.1016/j.carbon.2013.09.071.
 - [291] P. Champigneux, M.-L. Delia, et A. Bergel, « Impact of electrode micro- and nano-scale topography on the formation and performance of microbial electrodes », *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 118, p. 231-246, oct. 2018, doi: 10.1016/j.bios.2018.06.059.
 - [292] X.-F. Sima *et al.*, « Robust biochar-assisted alleviation of membrane fouling in MBRs by indirect mechanism », *Separation and Purification Technology*, vol. 184, p. 195-204, août 2017, doi: 10.1016/j.seppur.2017.04.046.
 - [293] P. Clauwaert *et al.*, « Open Air Biocathode Enables Effective Electricity Generation with Microbial Fuel Cells », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 41, n° 21, p. 7564-7569, nov. 2007, doi: 10.1021/es0709831.
 - [294] K. Y. Cheng, G. Ho, et R. Cord-Ruwisch, « Affinity of Microbial Fuel Cell Biofilm for the Anodic Potential », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 42, n° 10, p. 3828-3834, mai 2008, doi: 10.1021/es8003969.
 - [295] A. Paitier, « Etude de la mise à l'échelle des piles à combustible microbiennes : collecteurs de courant et hydrodynamique », Thèse de doctorat, Lyon, 2017. Consulté le: 19 juillet 2022. [En ligne]. Disponible sur: <http://theses.fr/2017LYSE1107>

Annexes

A. Conception d'un dispositif pour la mesure des performances des biopiles à base de plantes

La conception et l'instrumentation des essais est un enjeu très important pour garantir des résultats fiables. Au cours de ce travail de thèse, des instruments de mesure ont dû être conçus pour répondre au besoin de la mise en place de bancs d'expérimentation. Deux bancs ont été réalisés, le premier répondait à un besoin de lancer des expériences rapidement, tandis que le deuxième dispositif était plus élaboré et automatisé.

A.1. Premier dispositif

Pour pouvoir lancer des expériences rapidement, un premier dispositif à mesures manuelles a été construit. L'instrument permettait de suivre la tension/les potentiels de 16 voies en tout, soit 32 câbles (cathode et anode). Chacune des voies était connectée à une fiche « banane » permettant l'accès aux mesures avec des câbles standards. Les fiches bananes étaient ensuite reliées à une carte électronique très simple (voir schéma Figure 0-1), constituée de borniers pour connecter les fils, d'une résistance de 680Ω et d'un interrupteur manuel mettant en connexion ou non la résistance aux bornes de la biopile (des interrupteurs 2 voies ont été utilisés pour diminuer leur nombre). Des data loggers commerciaux (Easylog, Lascar Electronics) pouvaient alors être connectés grâce aux fiches banane et suivre l'évolution des tensions des biopiles au cours du temps (voir Figure 0-2). Si d'autres méthodes de caractérisation électrochimique étaient envisagées (EIS, LV, CV, polarisation, etc.), la résistance était déconnectée et l'accès aux fiches bananes était particulièrement simple.

L'avantage d'un tel dispositif est de pouvoir centraliser les mesures. Cela permettait de réduire l'effort physique nécessaire au relevé des mesures, mais aussi d'éviter de manipuler sans cesse les fils sortant des biopiles, qui, avec l'usure, pouvaient finir par provoquer des faux contacts.

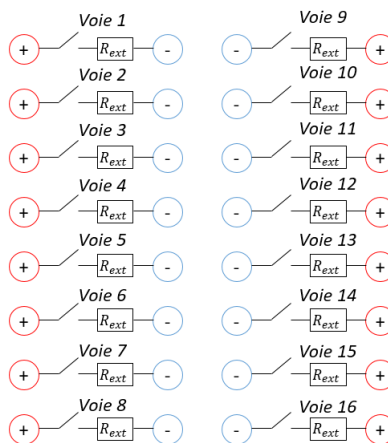


Figure 0-1 : schéma du dispositif contrôlant 16 biopiles

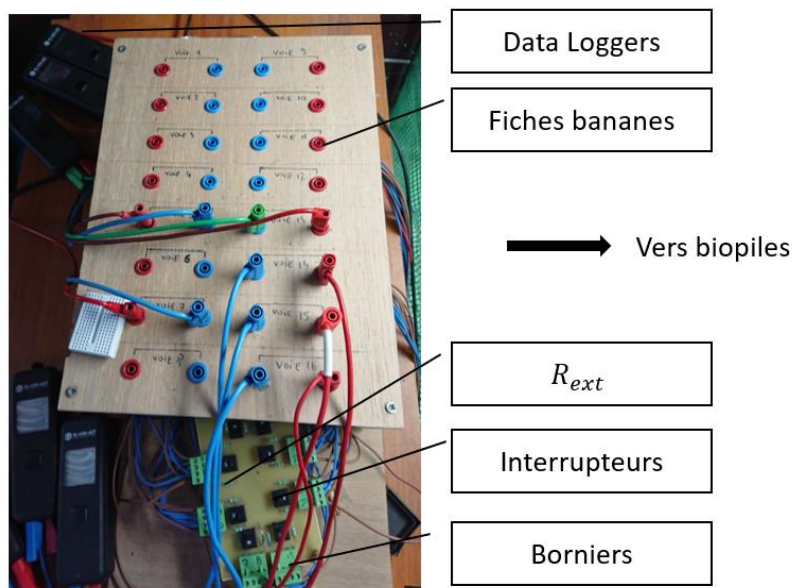


Figure 0-2 : photo du dispositif de centralisation des mesures

A part le suivi de tension, cet instrument ne permettait pas d'automatiser les mesures, et nécessitait de récupérer les données régulièrement (tous les deux jours), ce qui était très consommateur de temps.

A.2. Deuxième dispositif

A.2.i. Cahier des charges

Après réalisation du premier dispositif, le besoin d'automatisation a amené à la réalisation d'un cahier des charges plus élaboré pour la conception d'un nouveau système. La liste des fonctions et contraintes encadrant ce nouveau système est présentée Table 0-1. Le nouveau système devait être capable de recevoir toujours 16 biopiles et de prendre les mesures à intervalle choisi, paramétrable. Il devait également être capable de mesurer les tensions des biopiles en circuit ouvert, de mesurer les potentiels des électrodes séparément, et de réaliser des courbes de polarisation.

Table 0-1 : Cahier des charges fonctionnel pour la réalisation d'un système d'instrumentation

Fonction principale	Fonction secondaire	Contrainte
Gérer un nombre suffisant de biopiles		16 biopiles
Réaliser des mesures de potentiels à intervalles réguliers	Mesure de la différence de potentiels à intervalles définis, en charge et en circuit ouvert	Fréquence max 1 mesure / minute
	Mesure de potentiels d'électrode, en charge et en circuit ouvert	Résolution $\leq 5mV$
Réalisation de courbes de charge	Imposer des points de fonctionnement à une biopile	Jusqu'à 16 points de fonctionnement

Contrôler et visualiser à distance	Réaliser une interface de visualisation des données de manière dynamique	Suivi des tensions et potentiels, courbes de polarisation
	Lancer une courbe de polarisation par l'interface	Choix de la biopile, du nombre de résistances, de l'intervalle de temps
	Modifier les paramètres de mesure	Fréquence des mesures en circuit ouvert et fermé
	Rendre les interfaces accessibles par réseau	Connecté au réseau local
Analyse et collecte des données	Mesures récupérables sur ordinateur personnel rapidement	Format CSV
	Pré-analyse des données sur l'interface	Régression linéaire des courbes de polarisation
Impact Carbone	Réutilisation de pièces récupérées	Au maximum

A.2.ii. Interface administrateur

La première étape du système a été de développer une interface de visualisation des données. Comme il était préférable de pouvoir commander cette interface par internet en raison des contraintes imposées sur les présences au laboratoire pendant la crise Covid, l'interface a été développée à partir d'un Framework web connu développé en python, Django [181]. Ce Framework est basé sur le principe du Modèle-Vue-Contrôleur (MVC), qui permet la mise en place d'une base de données et de requêtes de façon robuste et intuitive, en fournissant une interface administrative adaptable. La base de données permettant de gérer l'interface a été conçue à partir des tables suivantes (voir Figure 0-3) :

- La table **Type** : Cette table recense les différentes conditions/types de biopiles étudiées pour les classer dans l'interface. Le nom complet est défini dans le champ « verbose », tandis que le nom raccourci de deux lettres se situe dans le champ « slug »
- La table **MFC** : cette table permet de définir la liste des biopiles étudiées. Chaque MFC possède un champ *slug* unique, un champ *nom*, un champ *potentiel_reference* permettant la correction de l'électrode de référence utilisée, un champ *surface_area* correspondant à l'aire géométrique de référence (pour exprimer les densités de puissance et de courant), un champ *pcb_id* permettant de faire correspondre la biopile avec le numéro de voie sur le dispositif et un champ *type* lié à une instance de la table Type.
- La table **Unity** : elle permet de définir l'unité des mesures, elle contient un champ abbréviation, nom et coefficient (facteur de multiplication par rapport à l'unité plus standard)
- La table **ChargeValue** liste toutes les valeurs de résistance externe utilisées pour mesurer les courbes de polarisation ou les suivis de tensions en un point de fonctionnement.
- La table **Measurement** : Cette table recense l'ensemble des mesures réalisées. Elle associe une valeur mesurée, une biopile de la table MFC, une date, et une résistance externe provenant d'une instance de la table **ChargeValue**. Un champ *in_pol* permet de s'assurer que la mesure appartient à une courbe de polarisation

ou non

Table	Champs
Type	Slug (2 lettres), verbose
MFC	Slug, name, type, pcb_id, pol_dates, surface_area, potential_reference
Unity	Name, coeff_from_ref, abbreviation
ChargeValue	Value, is_default
Measurement	Date, MFC, charge_ext, in_pol

Figure 0-3 : liste des tables de la base de données pour gérer l'interface

L'avantage d'utiliser un Framework dès la conception de l'interface de visualisation réside dans la possibilité d'entrer manuellement les données réalisées avec le premier dispositif rapidement. Elle réalise une bonne transition entre les deux dispositifs.

A.2.iii. Interface de visualisation

L'interface de visualisation comprend trois onglets (voir Figure 0-4) : Suivi de Tension, Potentiels électrodes, et Courbes de Polarisation. Chacun des onglets est divisé en deux compartiments, une partie sélection des biopiles dont on souhaite afficher les graphiques, et la partie graphique. La partie sélection peut se cacher en cliquant sur une flèche pour simplifier la visualisation. Dans l'onglet courbes de polarisation, la partie sélection doit être plus fine : il est souhaitable de pouvoir visualiser une courbe de polarisation à une date précise, ou le profil du potentiel à cette date-là. Ainsi, on observe une sélection en plusieurs temps : biopile → date → électrode/différence de potentiels (choix multiple entre system/cathode/anode). Lorsque la courbe s'affiche, le serveur fait également le calcul de régression linéaire en retirant les deux premiers et deux derniers points (ces points étant souvent dans la partie non linéaire de la courbe). Une zone amovible apparaît pour indiquer les résultats des calculs de régression, sous forme de tableau : pente, ordonnée à l'origine et coefficient de détermination R^2 .

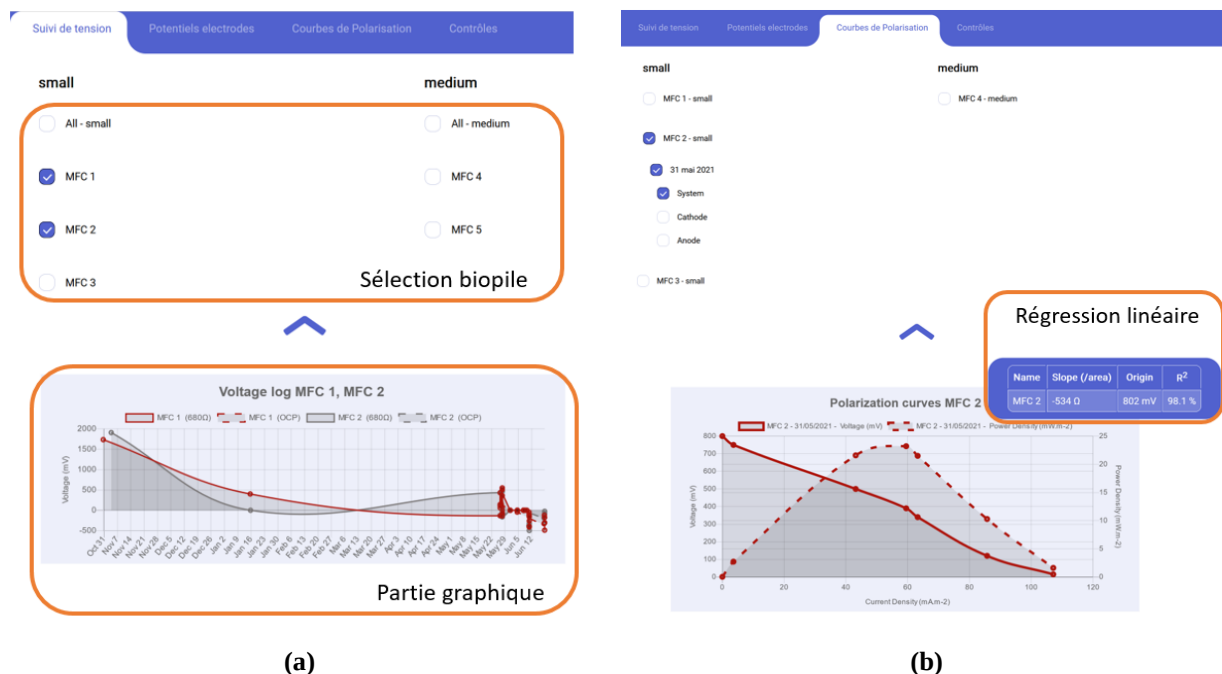


Figure 0-4 : Interface graphique (a) Onglet « Suivi de tension » et (b) Onglet « Courbes de Polarisation » (données factices)

A.2.iv. Commande par Arduino

Le dispositif au centre du système de mesure est relativement simple : il s'agit d'un voltmètre digital. Plus spécifiquement, le micro-contrôleur Arduino (Nano) communique avec le module ADS1115, qui est un amplificateur différentiel permettant de mesurer la tension différentielle (sans se baser sur une référence) à ses bornes. En plus de communiquer avec le module de mesure, l'Arduino commande des cartes relais pour sélectionner la biopile à connecter aux bornes du voltmètre digital, ainsi que la résistance externe à ses bornes (voir Figure 0-5). Cet Arduino est connecté à un serveur qui centralise les commandes, récupère les données fait tourner les programmes de routine. Il est donc important de noter que dans cette conception, l'Arduino n'est qu'un exécutant de programmes requis par le serveur.

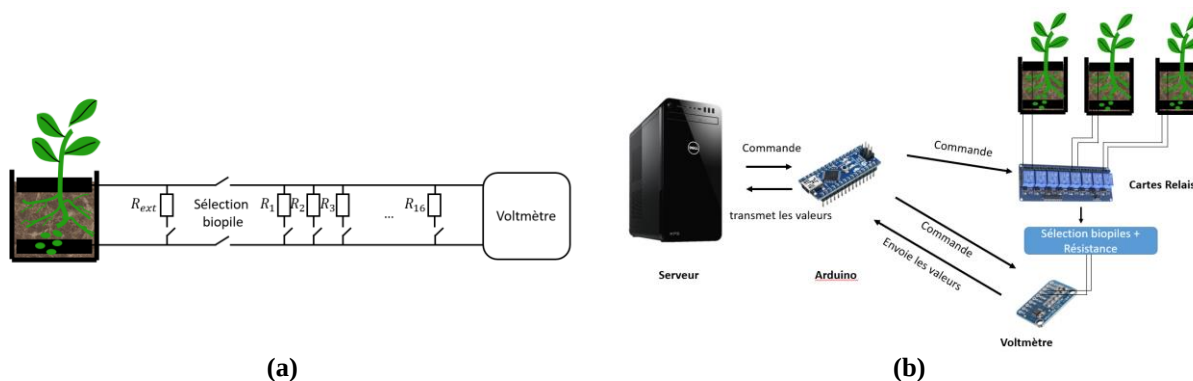


Figure 0-5 : (a) principe de contrôle de la charge externe d'une biopile, (b) schéma global de conception de la mesure

Le choix d'utiliser des relais vient de la volonté de ne pas utiliser de masse commune à appliquer aux biopiles. Il est alors plus simple d'utiliser des relais plutôt que des transistors. Par ailleurs, les cartes relais, déjà isolées et prêtes à

l'emploi avec un micro-contrôleur type Arduino sont bon marché et « plug and play ».

Pour pouvoir sélectionner une biopile parmi 16, il faut sélectionner une cathode parmi 16, une anode parmi 16 et une électrode de référence parmi 16, soit contrôler 48 relais en tout (sans compter le choix de la résistance externe). L'Arduino ne comporte pas assez d'entrées sorties (I/O) pour autant de relais, c'est pourquoi des extenseurs Entrées/Sorties (E/S, « I/O Expander » en Anglais) du modèle *MCP23018* ont été choisis pour interfacer les cartes relais et l'Arduino. L'avantage de ces extenseurs, en plus d'être extrêmement bon marché, est que la commande des 16 pins de sortie peut être réalisée avec le protocole I2C, ce qui signifie que deux pins E/S suffisent à l'Arduino pour commander jusqu'à 8 extenseurs, soit 128 E/S.

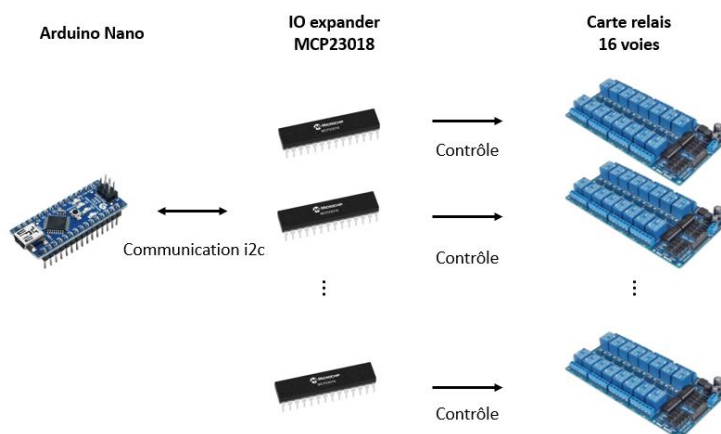


Figure 0-6 : Contrôle des cartes relais avec Arduino par l'intermédiaire d'extenseurs de pins E/S

A.2.v. Gestion de l'Arduino par l'interface

Le nouveau cahier des charges impose une gestion de la mesure et de la sélection des biopiles directement par l'interface. Pour réaliser cette fonctionnalité, Un nouvel onglet « Contrôles » est ajouté à l'interface. Deux modes ont prédéfinis peuvent être sélectionnés, le mode automatique ou le mode manuel (voir Figure 0-7):

- **Le mode manuel** n'enregistre aucune mesure. Il permet la sélection d'une biopile, et la visualisation de la tension à ses bornes. Il permet également d'appliquer ou non la résistance externe par défaut (680Ω) aux bornes de la biopile sélectionnée
- **Le mode automatique**, quand il est sélectionné permet de définir les intervalles de mesure de suivi de tension (en circuit ouvert et fermé). Dans ce mode, il est également possible de paramétrer puis lancer une courbe de polarisation sur une biopile, qui, une fois lancée, bloquera l'accès à l'onglet « Contrôles » le temps des mesures.

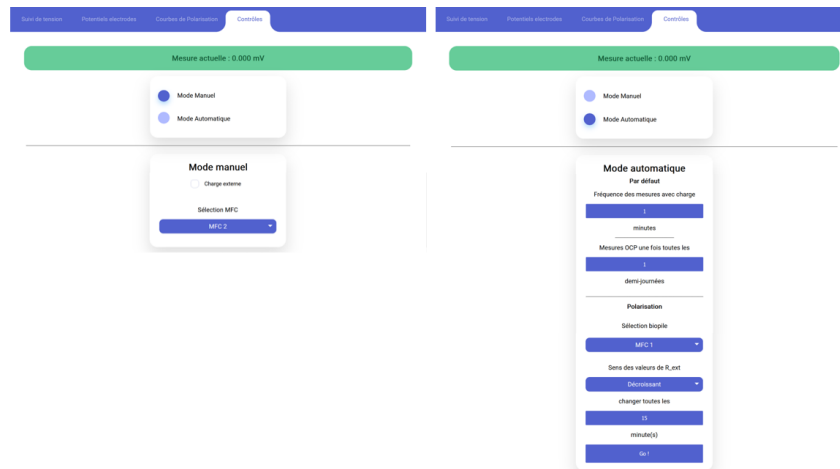


Figure 0-7 : Modes sélectionnables dans l'onglet « Contrôles » : manuel (à gauche) et automatique (à droite)

L'interface de contrôle interagit directement avec une instance d'une nouvelle table « **StateMeasure** », rajoutée dans la base de données. Cette table contient une seule instance qui regroupe l'intégralité des paramètres de mesure (fréquence de mesures en circuit fermé/ouvert, lancement de la courbe de polarisation, etc.) mais aussi des données des dernières mesures, comme la date de la dernière mesure en circuit fermé/ouvert. Lors du chargement de la page web, l'onglet « Contrôles » est pré-rempli à partir des données de la table « StateMeasure ». Dès que l'utilisateur effectue un changement (changement de mode, d'un paramètre, d'une sélection), la table est automatiquement mise à jour.

En parallèle, le serveur fait également tourner un programme en boucle (le programme recommence 10 secondes après avoir terminé), qui permet le contrôle de l'Arduino. A chaque initialisation, le programme se connecte à la base de données pour récupérer les paramètres à partir de la table **StateMeasure** (voir Figure 0-8). En fonction des différents paramètres et de la date actuelle, le programme détermine quelle commande envoyer à l'Arduino. Un schéma de déroulement du code est présenté Figure 0-9.

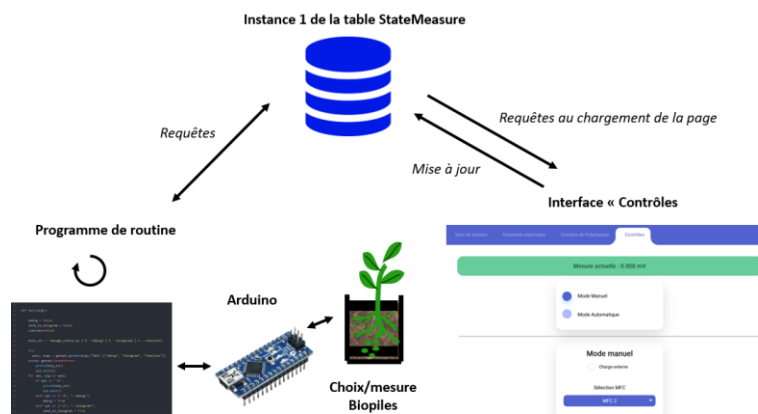


Figure 0-8 : Interactions entre la table StateMeasure de la base de données, le programme de routine et l'interface de contrôle

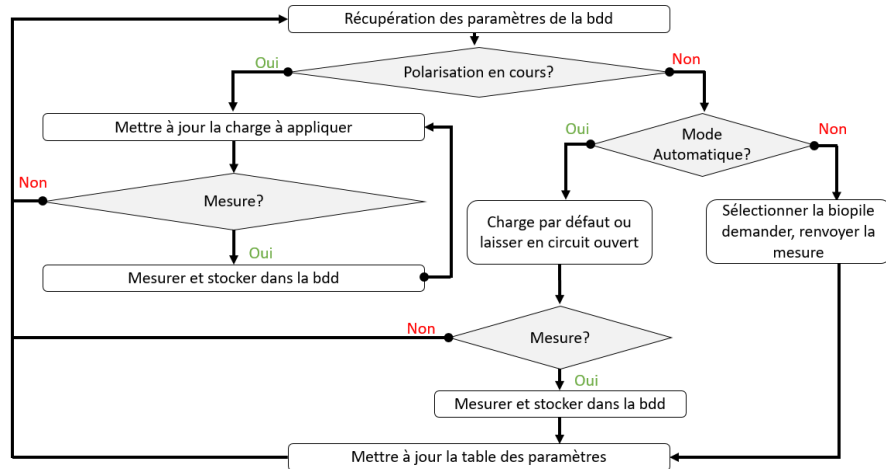


Figure 0-9 : schéma de principe du programme de routine

A.2.vi. Fabrication, discussion et perspectives

Le dispositif réalisé est illustrée par les photos de la Figure 0-10. Premièrement, la volonté de réutiliser des pièces (carter, câbles) apporte une limite esthétique et de dimensionnement du système. En effet, le contenant n'est pas forcément dimensionné pour les besoins du dispositif, et les anciens emplacements d'entrées/sorties ne sont pas adaptées. Cependant, le système est fonctionnel et a prouvé qu'il pouvait respecter le cahier des charges, à l'exception d'un cas. En effet, les mesures en circuit ouvert sont assez sensibles aux perturbations électro-magnétiques, et compte-tenu du nombre de fils, même si la valeur trouvée est moyennée sur plusieurs mesures, il arrive que des valeurs incohérentes apparaissent. Réduire le nombre de fils est la clé pour réduire ces perturbations au maximum, dans une prochaine version. Par ailleurs, l'utilisation de 16 électrodes de référence commerciales n'est pas envisageable compte tenu du prix de ces électrodes. La fabrication d'électrodes de référence au laboratoire réduit grandement le prix, mais augmente le risque de mal fonctionnement de l'électrode (cassure, fuites, décalage par rapport à une électrode de référence performante). Outre ce problème, le système a ou être exploité dans le cadre de ce travail de thèse.



(a)



(b)

Figure 0-10 : photos du dispositif (a) intérieur, (b) connectique face avant.

B. Etude du microcontrôleur

B.1. Etude de la consommation de l'ESP32-WROOM-32E avec des supercapacités

Pour étudier la consommation du dispositif, deux paramètres ont été testés :

- La valeur de la capacité de stockage : trois supercapacités de capacités 0.47, 1, et 2.5F ont été chargées à 3.3V grâce à une alimentation externe. Une fois les supercapacités chargées, elles étaient connectées au microcontrôleur, et la tension était enregistrée avec un oscilloscope digital
- Le programme du microcontrôleur : la supercapacité de 0.47F est chargée et alimente un ESP32 programmé avec un des deux programmes suivants : un programme « deep sleep », qui laisse le microcontrôleur en veille prolongée, et un programme « ble », qui transmet des données en bluetooth. La tension de la supercapacité est suivie au cours du temps.

Les suivis de tensions d'alimentation sont indiqués Figure 0-11. La tension de 2,4V est représentée, valeur limite en dessous de laquelle le microcontrôleur cesse de fonctionner correctement. Sur la figure de gauche, l'étude des différentes valeurs de capacités montre sans surprise que plus la valeur de la capacité est grande, plus la capacité a stocké d'énergie à tension égale, et plus le temps de consommation de cette énergie par le microcontrôleur est long. La relation étant linéaire, il est possible de définir le temps de consommation par $t = \gamma C$, où $\gamma = 20s.F^{-1}$ est le coefficient de proportionnalité entre les deux grandeurs. Ce coefficient change également selon le programme, consommant plus ou d'énergie selon la quantité d'opération, l'activation de modules ou non. Là encore, sans surprise, le programme avec l'activation du Bluetooth est beaucoup plus énergivore que le mode veille, qui peut tenir pendant 80s avec une supercapacité de 0.47F.

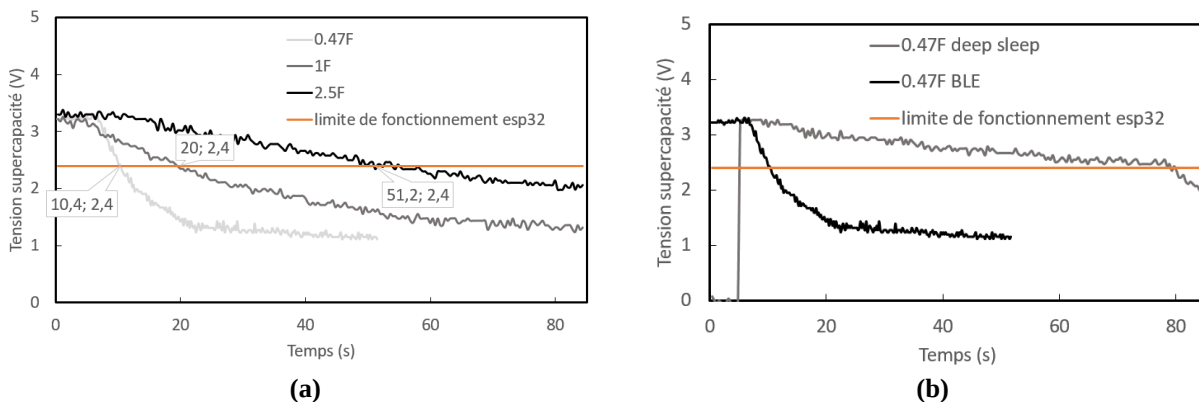


Figure 0-11 : suivi de la décharge de la supercapacité pour alimenter le microcontrôleur esp32 (a) selon la valeur de la supercapacité, (b) selon le programme du microcontrôleur

B.2. Programme du microcontrôleur ESP32 (client BLE)

```

/*
Program to read sensor, send data as a client to a BLE server, and go into deep sleep mode
=====
Author:
gregory Bataillou
*/

#include "BLEDevice.h"
#include <Wire.h>

// I2C Addresses for temperature sensor
#define ADDRESS 0x40
#define TEMP_MEASURE_HOLD 0xE3
#define HUMD_MEASURE_HOLD 0xE5
#define TEMP_MEASURE_NOHOLD 0xF3
#define HUMD_MEASURE_NOHOLD 0xF5
#define TEMP_PREV 0xE0
#define WRITE_USER_REG 0xE6
#define READ_USER_REG 0xE7
#define SOFT_RESET 0xFE

// other constants
#define uS_TO_S_FACTOR 1000000ULL /* Conversion factor for micro seconds to seconds */
#define TIME_TO_SLEEP 10 /* Time ESP32 will go to sleep (in seconds) */
#define donePin 13

// The remote service we wish to connect to.
static BLEUUID serviceUUID("4fafc201-1fb5-459e-8fcc-c5c9c331914b"); // Custom service
// The characteristic of the remote service we are interested in.
static BLEUUID charUUID("beb5483e-36e1-4688-b7f5-ea07361b26a8"); // custom uuid
static String server_adress = "10:97:bd:d2:93:0e";

static String slug = "biopile_papyrus";

static boolean doConnect = false;
static boolean connected = false;
static boolean doScan = false;
static BLERemoteCharacteristic* pRemoteCharacteristic;
static BLEAdvertisedDevice* myDevice;
static BLEClient* pClient = BLEDevice::createClient();

unsigned long time_now = 0;
RTC_DATA_ATTR int bootCount = 0;

float humidity = 0;
float temp = 0;

/*
Class Sensor to communicate with Si7021
*/

//Create class for Si7021 sensor
class Sensor {
public:
//Constructor
Sensor() {}
bool begin() {
Wire.begin();

// Check device ID
Wire.beginTransmission(ADDRESS);
Wire.write(0xFC);
Wire.write(0xC9);
Wire.endTransmission();
Wire.requestFrom(ADDRESS,1);

if(Wire.read() == 0x15) {
Serial.println("Si7021 detected");
return true;
}
return false;
}

float getRH() {
// Measure the relative humidity
uint16_t RH_Code = makeMeasurment(HUMD_MEASURE_NOHOLD);
float result = (125.0*RH_Code/65536)-6;
return result;
}

float readTemp() {
// Read temperature from previous RH measurement.
uint16_t temp_Code = makeMeasurment(TEMP_PREV);
float result = (175.72*temp_Code/65536)-46.85;
return result;
}

float getTemp() {
// Measure temperature
uint16_t temp_Code = makeMeasurment(TEMP_MEASURE_NOHOLD);
float result = (175.72*temp_Code/65536)-46.85;
return result;
}

private:
//Si7021 & HTU21D Private Functions
uint16_t makeMeasurment(uint8_t command) {
// Take one ADDRESS measurement given by command.
// It can be either temperature or relative humidity

uint16_t nBytes = 3;
// if we are only reading old temperature, read only msb and lsb
if (command == 0xE0) nBytes = 2;

Wire.beginTransmission(ADDRESS);
Wire.write(command);
Wire.endTransmission();
// When not using clock stretching (*_NOHOLD commands) delay here
// is needed to wait for the measurement.
// According to datasheet the max. conversion time is ~22ms
time_now = millis();
while(millis() < time_now + 100){
//wait approx. 100 ms
}

Wire.requestFrom(ADDRESS,nBytes);
if(Wire.available() != nBytes)
return 100;

unsigned int msb = Wire.read();
unsigned int lsb = Wire.read();
// Clear the last to bits of LSB to 00.
// According to datasheet LSB of RH is always xxxxxx10
lsb &= 0xFC;
unsigned int mesurment = msb << 8 | lsb;

return mesurment;
}
};

/*
BLE Methods
*/

// Callback when connected/disconnected
class MyClientCallback : public BLEClientCallbacks {
void onConnect(BLEClient* pclient) {}

void onDisconnect(BLEClient* pclient) {
connected = false;
Serial.println("disconnected");
}
};

// find ble server that has the good characteristic and service
bool connectToServer() {
Serial.print("Forming a connection to ");
Serial.println(myDevice->getAddress().toString().c_str());

pClient->setClientCallbacks(new MyClientCallback());

// Connect to the remote BLE Server.
pClient->connect(myDevice); // if you pass BLEAdvertisedDevice instead of address, it
will be recognized type of peer device address (public or private)
Serial.println(" - Connected to server");

// Obtain a reference to the service we are after in the remote BLE server.
BLERemoteService* pRemoteService = pClient->getService(serviceUUID);
if (pRemoteService == nullptr) {
Serial.print("Failed to find our service UUID: ");
Serial.println(serviceUUID.toString().c_str());
pClient->disconnect();
return false;
}
Serial.println(" - Found our service");

// Obtain a reference to the characteristic in the service of the remote BLE server.
pRemoteCharacteristic = pRemoteService->getCharacteristic(charUUID);
if (pRemoteCharacteristic == nullptr) {
Serial.print("Failed to find our characteristic UUID: ");
Serial.println(charUUID.toString().c_str());
pClient->disconnect();
return false;
}
}

```

```

Serial.println(" - Found our characteristic");

// Read the value of the characteristic.
if(pRemoteCharacteristic->canRead()) {
  std::string value = pRemoteCharacteristic->readValue();
  Serial.print("The characteristic value was: ");
  Serial.println(value.c_str());
}

//if(pRemoteCharacteristic->canNotify())
//pRemoteCharacteristic->registerForNotify(notifyCallback);

connected = true;
return true;
}

// Scan for BLE servers and find the first one that advertises the service we are looking for.
class MyAdvertisedDeviceCallbacks: public BLEAdvertisedDeviceCallbacks {

/**
 * Called for each advertising BLE server.
 */
void onResult(BLEAdvertisedDevice advertisedDevice) {
  Serial.print("BLE Advertised Device found: ");
  Serial.println(advertisedDevice.toString().c_str());
  Serial.print("Name : ");
  String deviceName = advertisedDevice.getName().c_str();
  Serial.println(deviceName);

  // We have found a device, let us now see if it contains the service we are looking for.
  if (advertisedDevice.haveServiceUUID() && advertisedDevice.isAdvertisingService(serviceUUID)) {
    Serial.println("Found UUID Service!");
    BLEDevice::getScan()->stop();
    myDevice = new BLEAdvertisedDevice(advertisedDevice);
    doConnect = true;
    doScan = true;
    // Found our server
  } else {
    Serial.println("not the service we are looking for...");
  }
} // onResult
}; // MyAdvertisedDeviceCallbacks

// initialize Sensor
Sensor si7021;

/*
 * Methods for deep sleep
 * Method to print the reason by which ESP32
 * has been awoken from sleep
 */
void print_wakeup_reason(){
  esp_sleep_wakeup_cause_t wakeup_reason;
  wakeup_reason = esp_sleep_get_wakeup_cause();
  switch(wakeup_reason)
  {
    case ESP_SLEEP_WAKEUP_EXT0 : Serial.println("Wakeup caused by external signal using RTC_IO"); break;
    case ESP_SLEEP_WAKEUP_EXT1 : Serial.println("Wakeup caused by external signal using RTC_CNTL"); break;
    case ESP_SLEEP_WAKEUP_TIMER : Serial.println("Wakeup caused by timer"); break;
    case ESP_SLEEP_WAKEUP_TOUCHPAD : Serial.println("Wakeup caused by touchpad"); break;
    case ESP_SLEEP_WAKEUP_ULP : Serial.println("Wakeup caused by ULP program"); break;
    default : Serial.printf("Wakeup was not caused by deep sleep: %d\n",wakeup_reason); break;
  }
}

// to do when esp32 wake up - main program
void on_wake_up() {
  digitalWrite(donePin, HIGH);

  /*
   * Setup function
   */
  //Initialize the I2C sensors and ping them
  Serial.println("initializing sensor.");
  si7021.begin();
  Serial.println("Starting Arduino BLE Client application...");
  BLEDevice::init("");

  // Retrieve a Scanner and set the callback we want to use to be informed when we
  // have detected a new device. Specify that we want active scanning and start the
  // scan to run for x seconds.
  BLEScan* pBLEScan = BLEDevice::getScan();
  pBLEScan->setAdvertisedDeviceCallbacks(new MyAdvertisedDeviceCallbacks());
  pBLEScan->setInterval(1349);
  pBLEScan->setWindow(449);
  pBLEScan->setActiveScan(true);
  pBLEScan->start(5, false);

  //Get readings from all sensors
  // If the flag "doConnect" is true then we have scanned for and found the desired
  // BLE Server with which we wish to connect. Now we connect to it. Once we are
  // connected we set the connected flag to be true.
  Serial.print("doConnect=");
  Serial.println(doConnect);
  if (doConnect == true) {
    if (connectToServer()) {
      Serial.println("We are now connected to the BLE Server.");
    } else {
      Serial.println("We have failed to connect to the server; there is nothin more we will do.");
    }
    doConnect = false;
  }

  // If we are connected to a peer BLE Server, update the characteristic each time we are
  // reached
  // with the current time since boot.
  if (connected) {
    getWeather();
    String newValue = slug + "," + String(bootCount) + ",humidite " + String(humidity) +
    ",temperature " + String(temp);
    Serial.println("Setting new characteristic value to \"" + newValue + "\"");

    // Set the characteristic's value to be the array of bytes that is actually a string.
    pRemoteCharacteristic->writeValue(newValue.c_str(), newValue.length());
    pClient->disconnect();
    connected=false;
    doConnect=true;
  } else if (doScan){
    BLEDevice::getScan()->start(0); // this is just example to start scan after disconnect, most
    likely there is better way to do it in arduino
  }
  digitalWrite(donePin, LOW);
}

void setup(){
  Serial.begin(115200);

  //Increment boot number and print it every reboot
  ++bootCount;
  Serial.println("Boot number: " + String(bootCount));

  //Print the wakeup reason for ESP32
  print_wakeup_reason();

  /*
   * First we configure the wake up source
   * We set our ESP32 to wake up every 5 seconds
   */
  esp_sleep_enable_timer_wakeup(TIME_TO_SLEEP * uS_TO_S_FACTOR);
  Serial.println("Setup ESP32 to sleep for every " + String(TIME_TO_SLEEP) +
  " Seconds");

  /*
   * Next we decide what all peripherals to shut down/keep on
   * By default, ESP32 will automatically power down the peripherals
   * not needed by the wakeup source, but if you want to be a poweruser
   * this is for you. Read in detail at the API docs
   * http://esp-idf.readthedocs.io/en/latest/api-reference/system/deep_sleep.html
   * Left the line commented as an example of how to configure peripherals.
   * The line below turns off all RTC peripherals in deep sleep.
   */
  //esp_deep_sleep_pd_config(ESP_PD_DOMAIN_RTC_PERIPH,
  ESP_PD_OPTION_OFF);
  //Serial.println("Configured all RTC Peripherals to be powered down in sleep");

  /*
   * Launch on wake up and go to sleep
   */
  on_wake_up();
  Serial.println("Going to sleep now");
  Serial.flush();
  esp_deep_sleep_start();
  Serial.println("This will never be printed");
}

void loop(){
  //This is not going to be called
}
//-----
void getWeather()
{
  // Measure Relative Humidity from the HTU21D or Si7021
  humidity = si7021.getRH();
  // Measure Temperature from the HTU21D or Si7021
  temp = si7021.getTemp();
  // Temperature is measured every time RH is requested.
  // It is faster, therefore, to read it from previous RH
  // measurement with getTemp() instead with readTemp()
}

```


C. Caractérisation du sol

C.1. Sédimentométrie

Calcul de viscosité dynamique η corrigée avec la température θ :

$$\eta(\theta) = \eta_0 + a\theta + b\theta^2$$

Avec $\eta_0 = 0.00179 \text{ Pa} \cdot \text{s}^{-1}$, $a = 0.03368 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ et $b = 0.00022 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$

C.2. Concentration en FFP

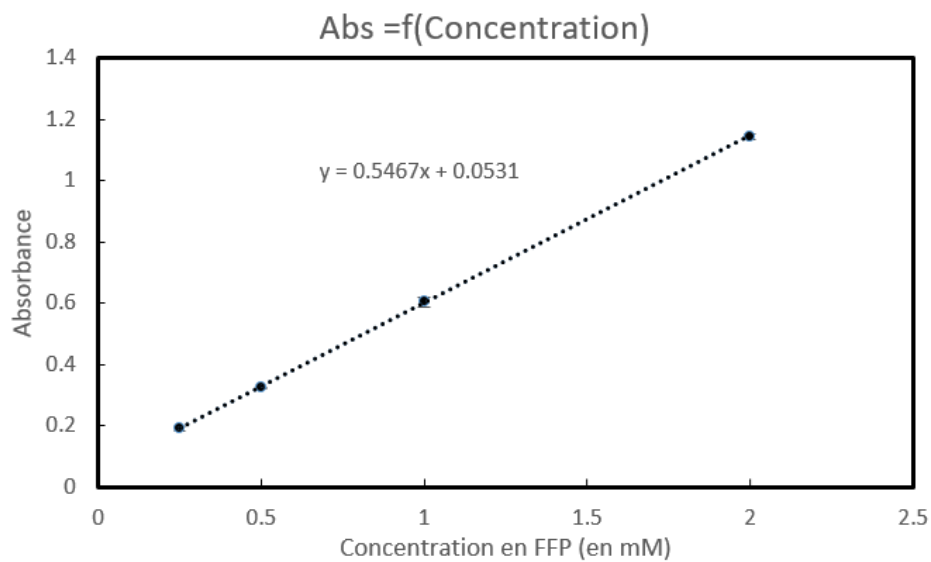


Figure 0-12 : Courbe d'étalonnage de quantification de FFP par absorbance

D. Etude du biochar

D.1. Etude du biochar comme matériau d'électrode

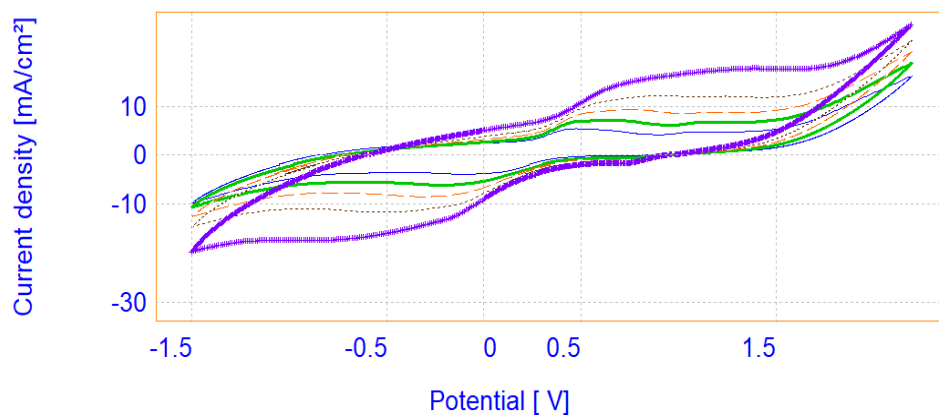
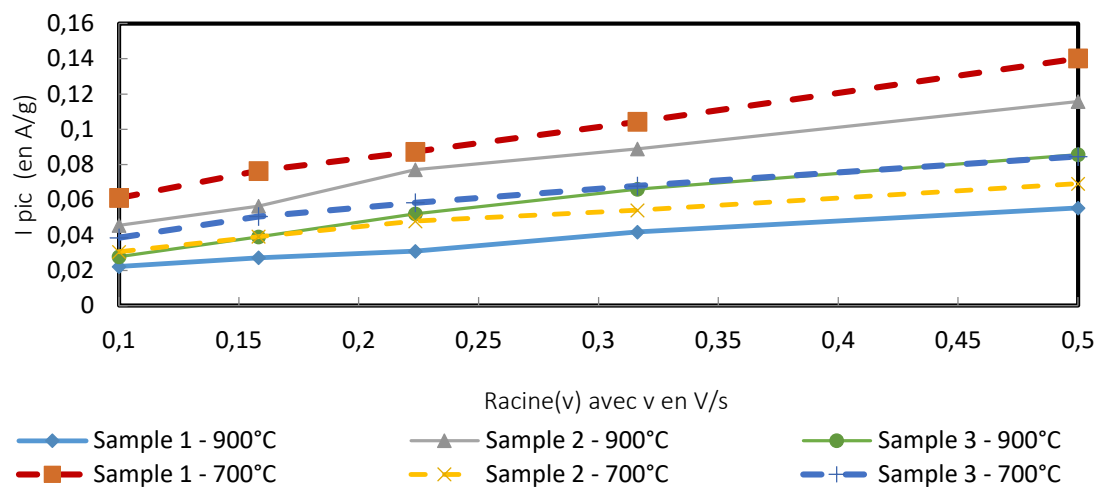
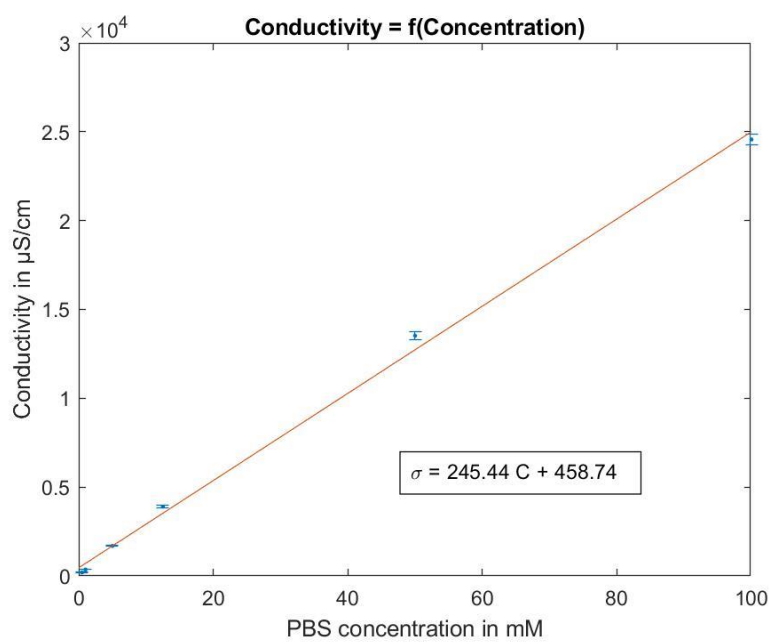


Figure 0-13 : voltammétrie cyclique pour plusieurs vitesses de balayage pour un échantillon de biochar à 900°C



Relation entre le courant de pic et la racine de la vitesse de balayage pour plusieurs échantillons de biochars



Courbe d'étalonnage de la conductivité en fonction de la concentration en PBS $\sigma = f(c)$

D.2. Etude du biochar dans les biopiles à base de plantes

D.2.i. Biochar comme catalyseur

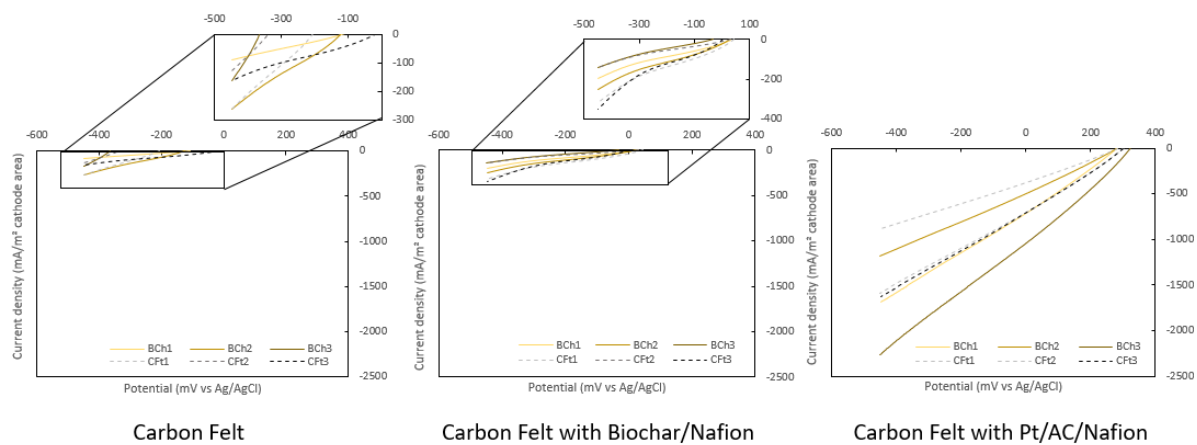


Figure 0-14An: Voltammétrie linéaire des cathodes fonctionnalisées

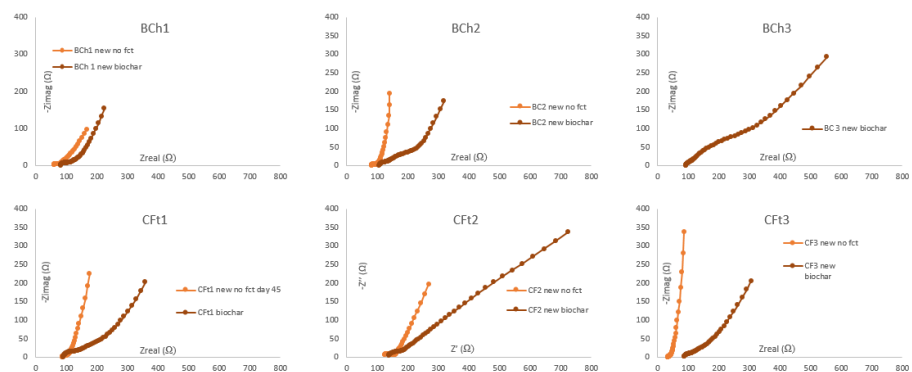


Figure 0-15 : Impact de la fonctionnalisation au biochar sur l'impédance de chaque cathode (donnée non montrée pour BCh3 non fonctionnalisée)

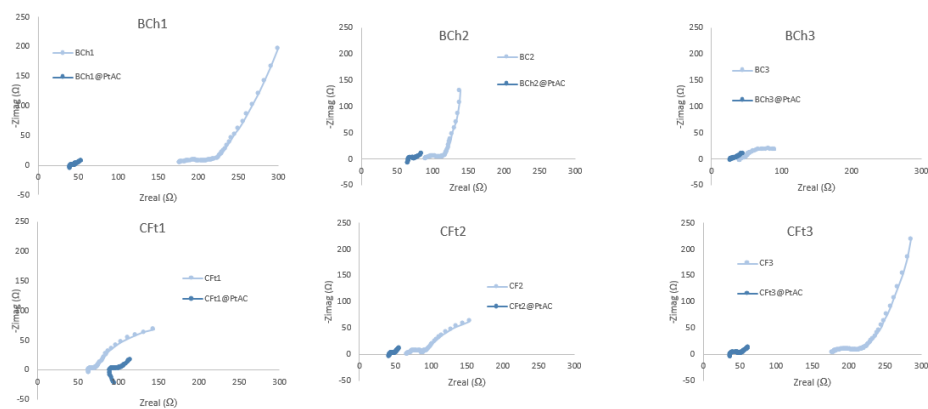


Figure 0-16 : impact de la fonctionnalisation au PtAC sur l'impédance de chaque cathode

D.2.ii. Caractérisation des paramètres d'impédance des anodes

Jour	Matériau	R_{Ohmic}	T_{dl}	P_{dl}	R_{act}	$T_{biofilm}$	$P_{biofilm}$	$R_{biofilm}$
29	BC900	71.9 ± 43	$(5.1 \pm 0.4)e^{-3}$	0.7 ± 0.03	13.4 ± 6.0	$(1.4 \pm 0.3)e^{-2}$	0.8 ± 0.03	167.6 ± 19.9
	CF	62.6 ± 34.3	$(1.4 \pm 1.4)e^{-3}$	0.8 ± 0.06	33.2 ± 6.7	$(1.7 \pm 1.1)e^{-3}$	0.8 ± 0.05	391.3 ± 182.2
74	BC900	92.7 ± 18.2	$(2.5 \pm 3.5)e^{-2}$	0.7 ± 0.03	11.0 ± 4.7	$(1.9 \pm 0.3)e^{-2}$	0.7 ± 0.02	694.0 ± 525.9
	CF	87.6 ± 30.9	$(7.8 \pm 8.5)e^{-3}$	0.7 ± 0.05	18.5 ± 5.3	$(8.9 \pm 1.2)e^{-3}$	0.8 ± 0.01	803.4 ± 511.5