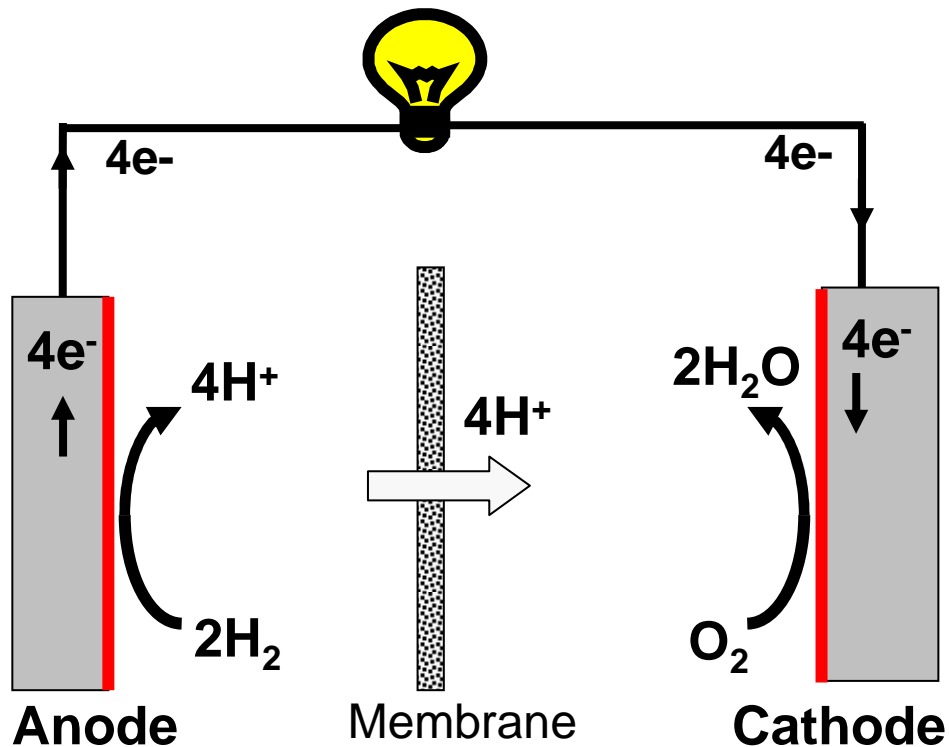


# AgriElec: Piles à combustible microbiennes pour la production d'électricité à partir de déchets des filières agricole et forestière

Alain BERGEL  
CNRS - Université de Toulouse  
*alain.bergel@ensiacet.fr*

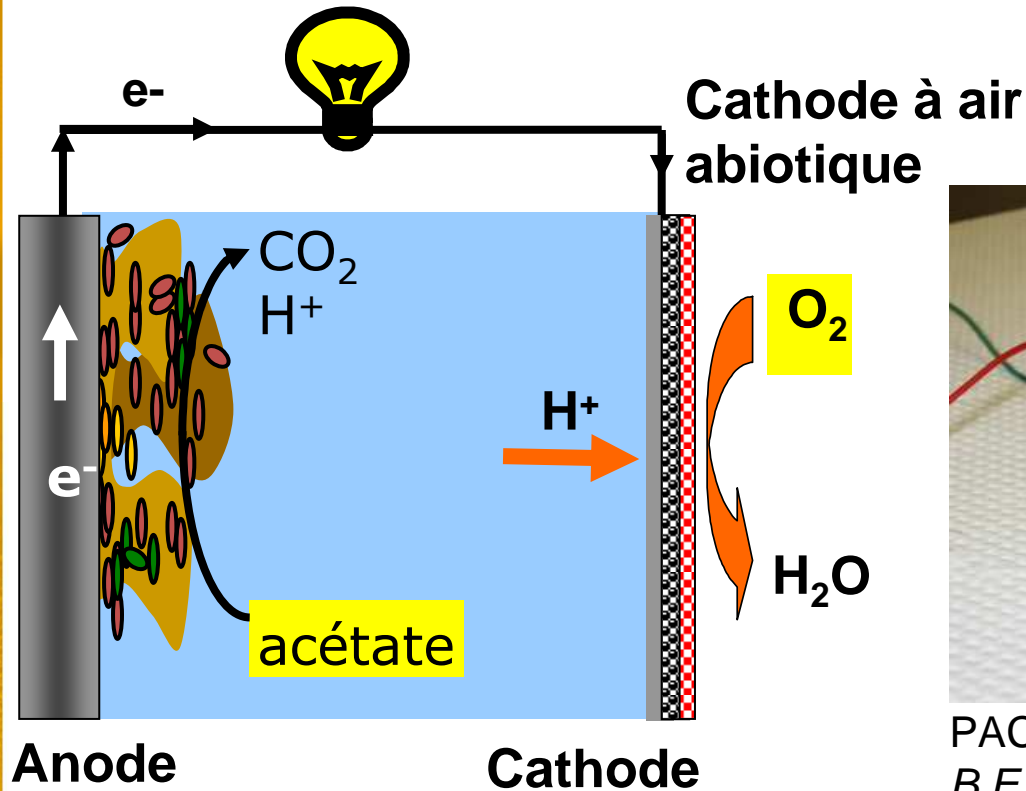
# Principe d'une pile à combustible (PAC)



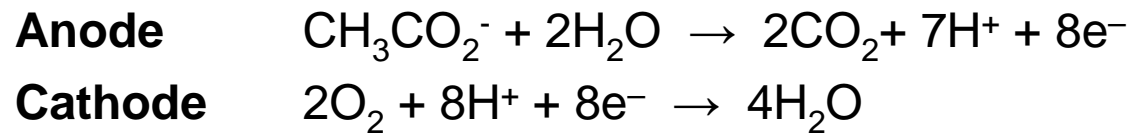
Densité de puissance nominale environ  $7000 \text{ W/m}^2$   
(maximum de l'ordre de  $14 \text{ kW/m}^2$ )

Pour comparaison:  
photovoltaïque nominal  
environ  $100 \text{ W/m}^2$   
soit  $150 \text{ A/m}^2$

# PAC microbienne: dispositif le plus utilisé



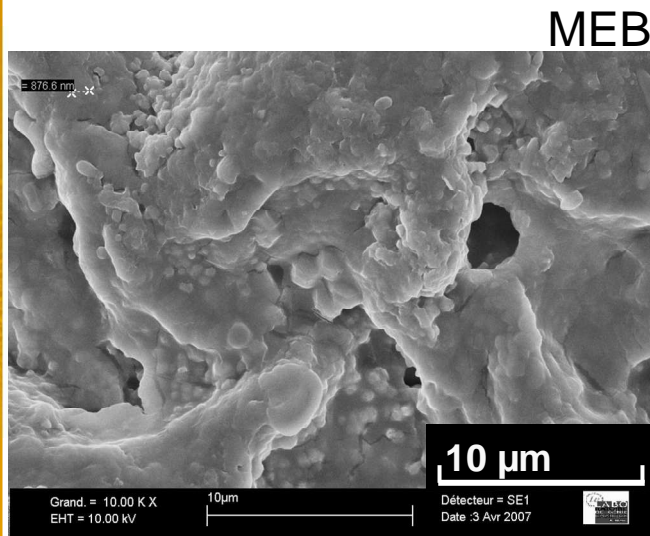
PACM 28 mL avec cathode à air  
B.E. Logan Penn State university



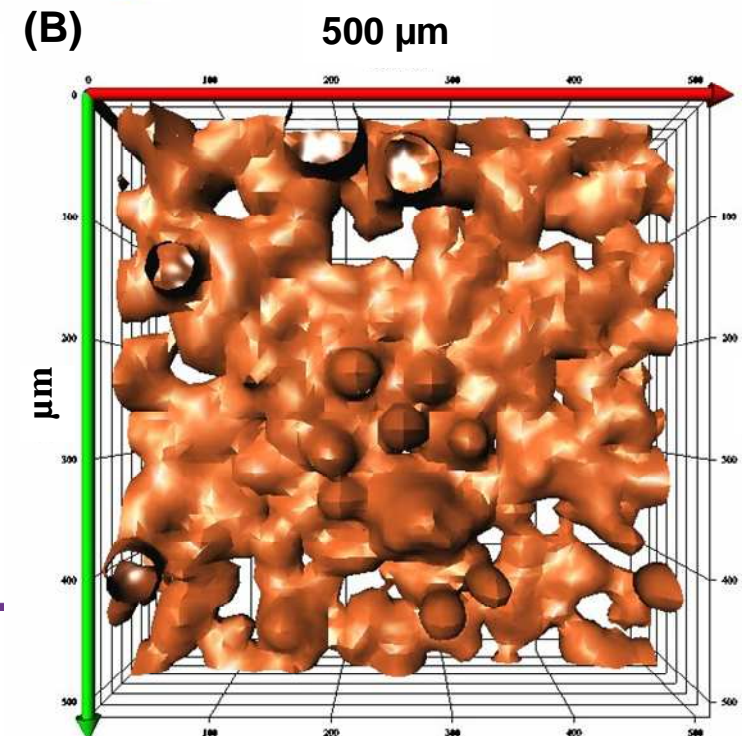
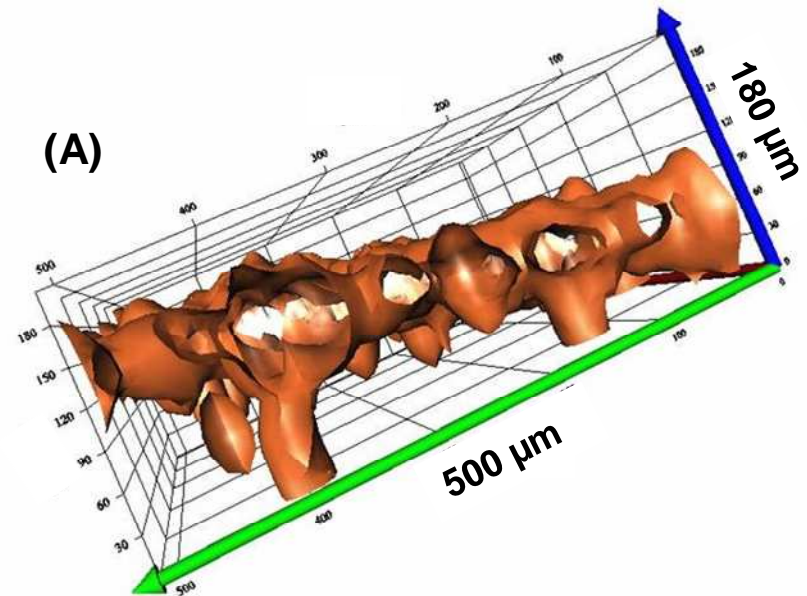
# Biofilm

Biofilm sauvage formé sur acier inoxydable suprausténitique par 18 jours de polarisation à  $-0.1V/ECS$  en eau de mer

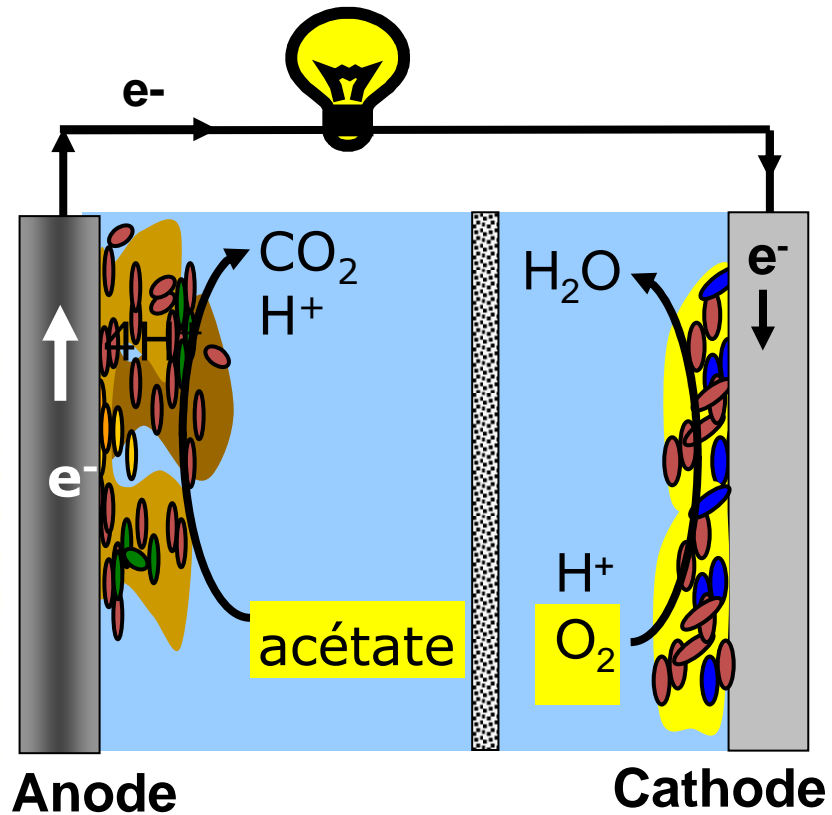
Microscopie à épifluorescence et reconstruction 3D



B.Erable et al., *Bioresource Technology*  
100 (2009) 3302



# PAC microbienne avec cathode microbienne



Module à deux compartiments

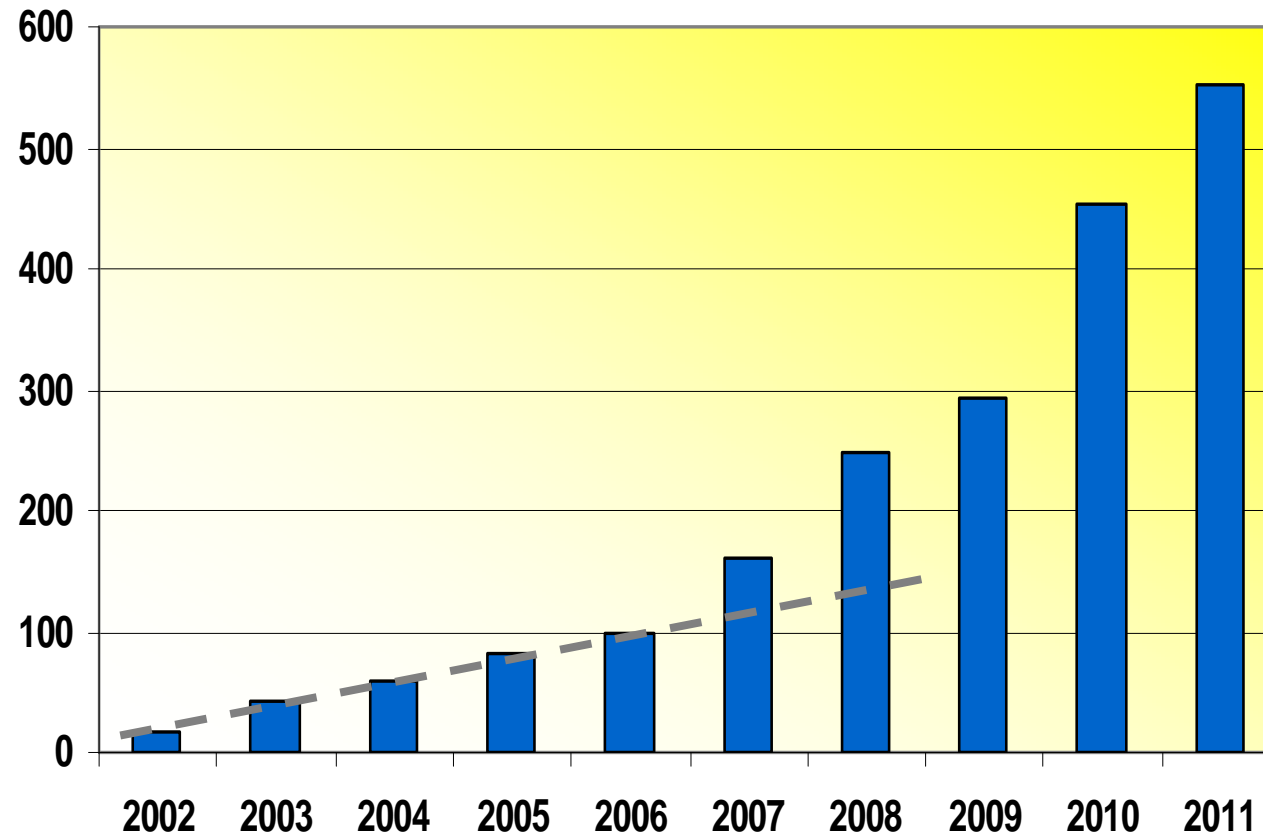


D.E. Lovley, Nature Reviews, Microbiology 4 (2006) 497

# PACM: avantages

- ✓ Le catalyseur microbien se développe **spontanément** à la surface de l'électrode sur des matériaux peu coûteux (carbone, graphite, aciers...) et s'adapte à la variabilité du combustible
- ✓ Exploite de **nombreux combustibles**: acétate, acides gras volatils, sucres, alcools...
- ✓ **From waste to power**: n'exigent pas de combustibles pur (comme les PEMFC) mais exploite directement des matières organiques contenues dans les sédiments marins, effluents industriels et urbains, biomasse, lisiers...
- ✓ Les PACM qui consomment de la matière organique sont aussi des **procédés de traitement des effluents**
- ✓ **Nombreuses technologies associées**: capteur, électrolyseurs pour la production de H<sub>2</sub> et d'autres molécules, procédés de dépollution (sols), association au solaire...

# Un domaine en croissance exponentielle



Nombre d'articles/an, mot clé "Microbial fuel cell", source Web of Science

# Scaling up?



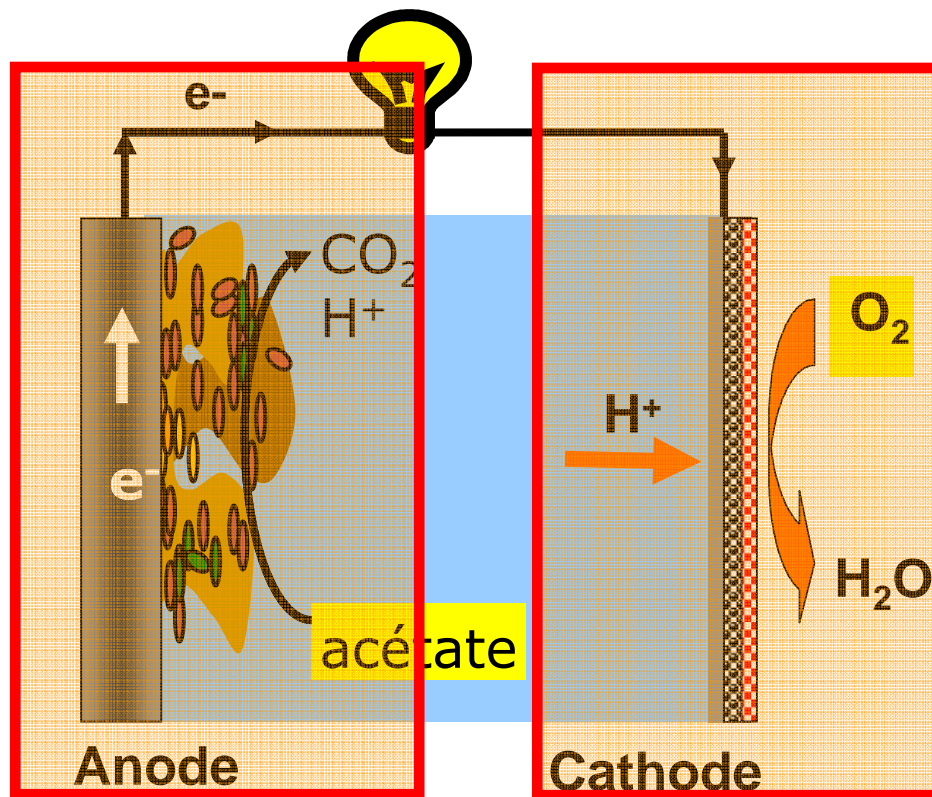
University of Queensland, J.Keller, K.Rabaey,  
in Foster's brewery in Yatala, Australia  
12 modules, each 3 m high,  
with a total volume of approximately 1 m<sup>3</sup>

*« Little is known about MFC performance at the site, other than solution conductivity was low, limiting current generation, and that excess biochemical oxygen demand in the wastewater leaving the anode chamber resulted in the buildup of excessive biofilm on the cathodes as the wastewater was exposed to air »*

B.E. Logan, Appl. Microbiol. Biotechnol. 85 (2010)1665-1671



# Convevoir une pile

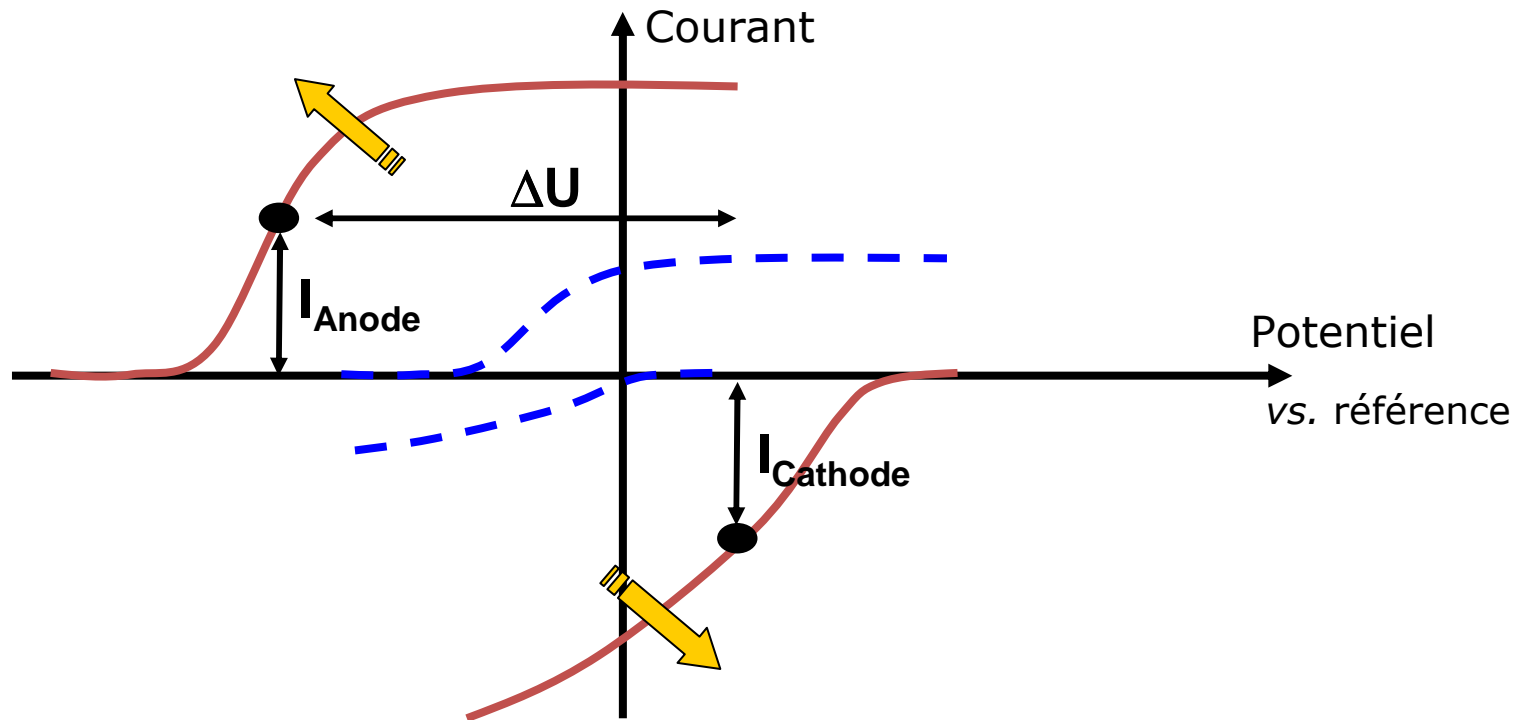


← *Evaluation des performances des électrodes en  $\text{A}/\text{m}^2$*

**Pile = Anode + Cathode + INTERACTIONS**

***Evaluation des performances de la pile en  $\text{W}/\text{m}^2$***

# Objectifs

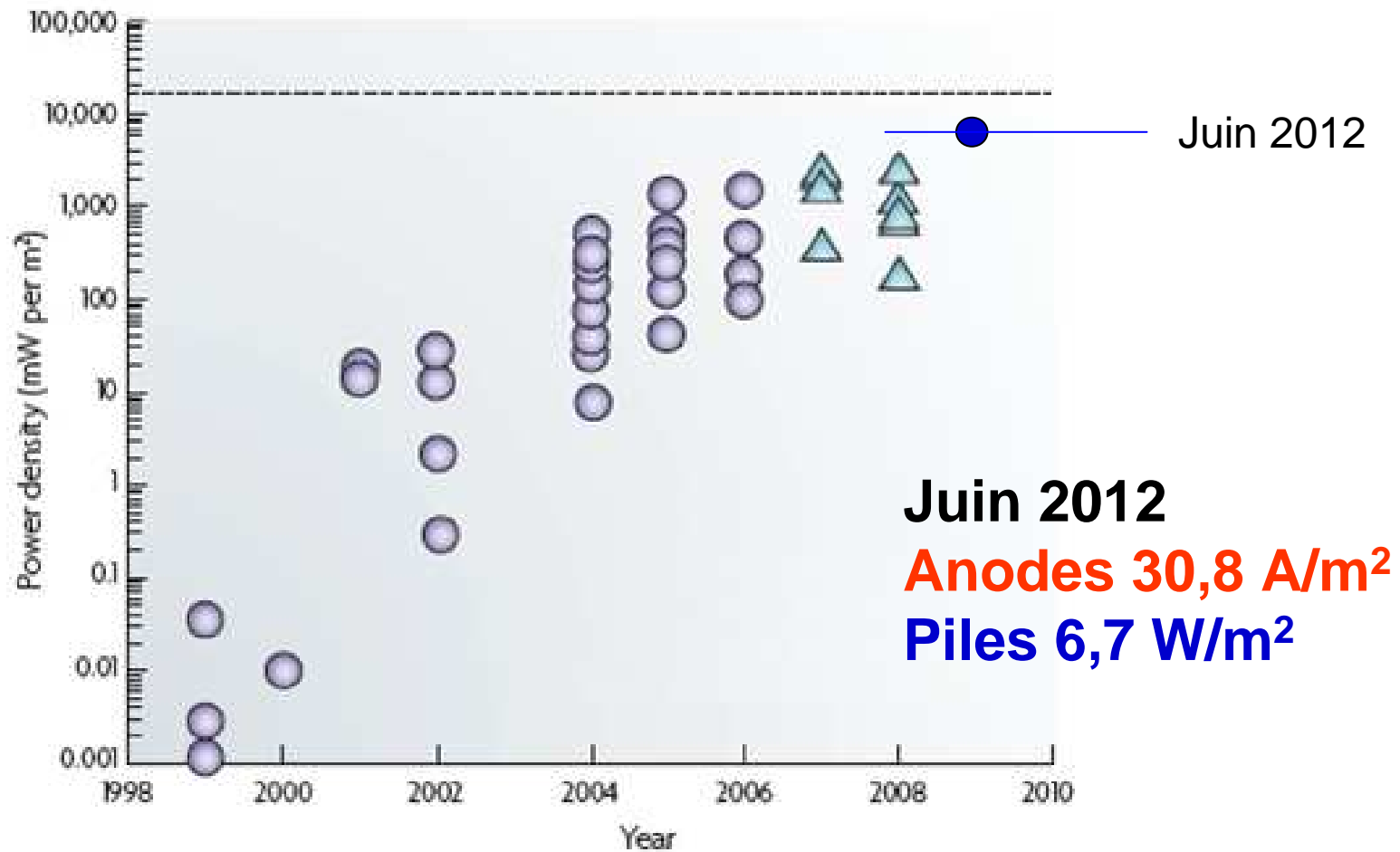


$$\text{Puissance} = \Delta U \times I$$

Anode : courant le plus élevé possible aux potentiels les plus bas possible

Cathode : courant le plus élevé (valeur absolue) possible aux potentiels les plus hauts possible

# PACM: évolution des performances



B.E.Logan, Nat Rev Microbiol 7 (2009) 375-381

*Densité de puissance normalisée par rapport à la surface de la cathode*

# Le projet AgriElec



- Conception basée sur la connaissance de piles à combustible microbiennes pour la production d'électricité
- à partir de déchets des filières agricole
- et forestière (bois et effluents des industries papetières)

Date de démarrage 15 déc. 2008

Durée 48 mois

# Le projet AgriElec



**LGC** - Laboratoire de génie chimique  
CNRS - Université de Toulouse



**LEMIRE** - Laboratoire d'écologie microbienne de la rhizosphère et d'environnements extrêmes  
CEA-CNRS-Université Aix Marseille II



**ECOFOG** - Ecologie des forêts guyanaises, Cayenne  
Université des Antilles et de la Guyane-CNRS-INRA-CIRAD-AgroParisTech



**LECA** – Laboratoire d'étude de la corrosion aqueuse  
CEA-Saclay



**CTP** - Centre technique du papier, Grenoble



**PaxiTech SAS**, Grenoble

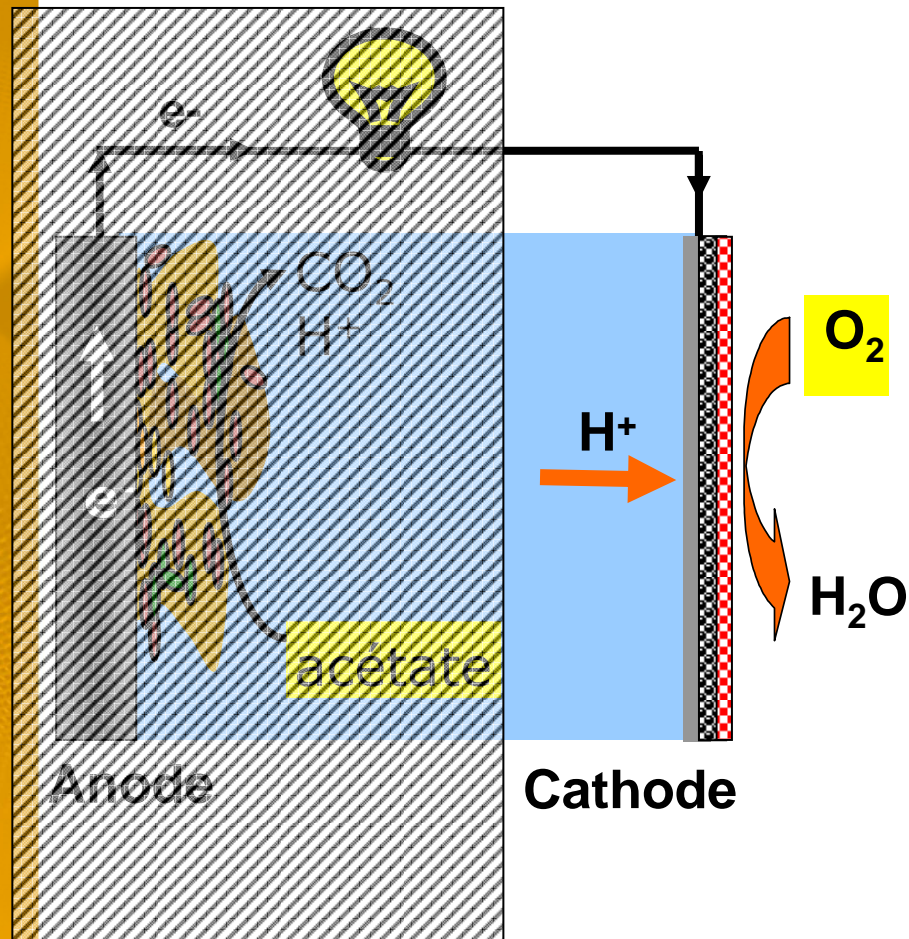


**LCA** - Laboratoire de chimie agro-industrielle  
Université de Toulouse-INRA



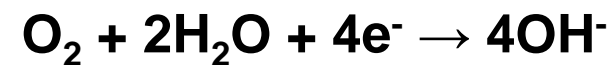
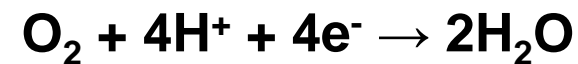
# Les cathodes

# Cathode à air abiotique



**O<sub>2</sub>** **Objectif:** définir une cathode abiotique efficace pour la réduction de l'oxygène à des pH proches de la neutralité

**H<sub>2</sub>O**



# Cathode à air abiotique

- ✓ Comparaison de différents **supports** carbone
- ✓ Essai de **catalyseurs**: Pt, PtRu, PtCo, Pd, Fe-Co, Co-based => Pt
- ✓ Minimisation de la charge en platine => division par 2 de la charge
- ✓ Essai de différents **liants** (Nafion, PTFE) à différentes charges => division par 3 de la charge
- ✓ **Ajout d'un séparateur** pour protéger du biofouling en milieux riches (mangrove, effluents papetiers). Essais de membranes dialyse, polyoléfine, polypropylène, fibre de verre téflonée, membrane d'électrolyse en milieu alcalin, PEM de différentes épaisseurs, membrane d'échange d'anions)  
=> membrane polyoléfine



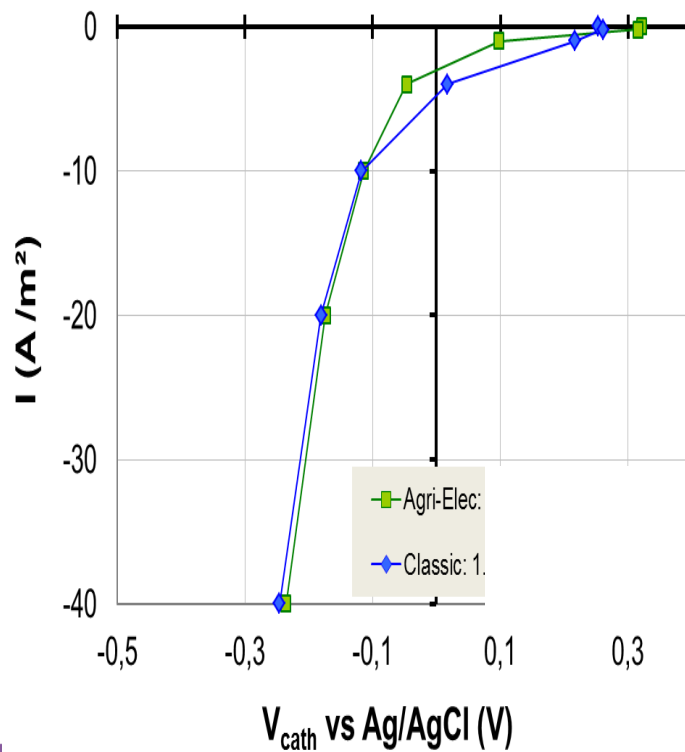
Nouvelle méthode de fabrication des cathodes à air pour PACM  
PaxiTech est capable de fournir des cathodes à air  
avec un niveau de performance «au moins égal» à l'état de l'art



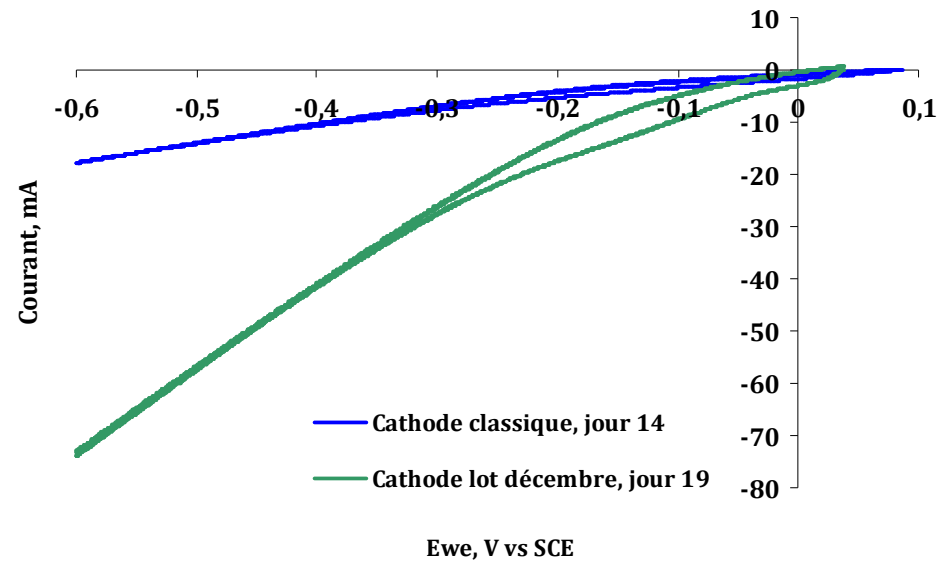
# Cathode à air abiotique

Amélioration des performances i-E des cathodes à air et de leur stabilité avec moins de Pt et moins de PTFE

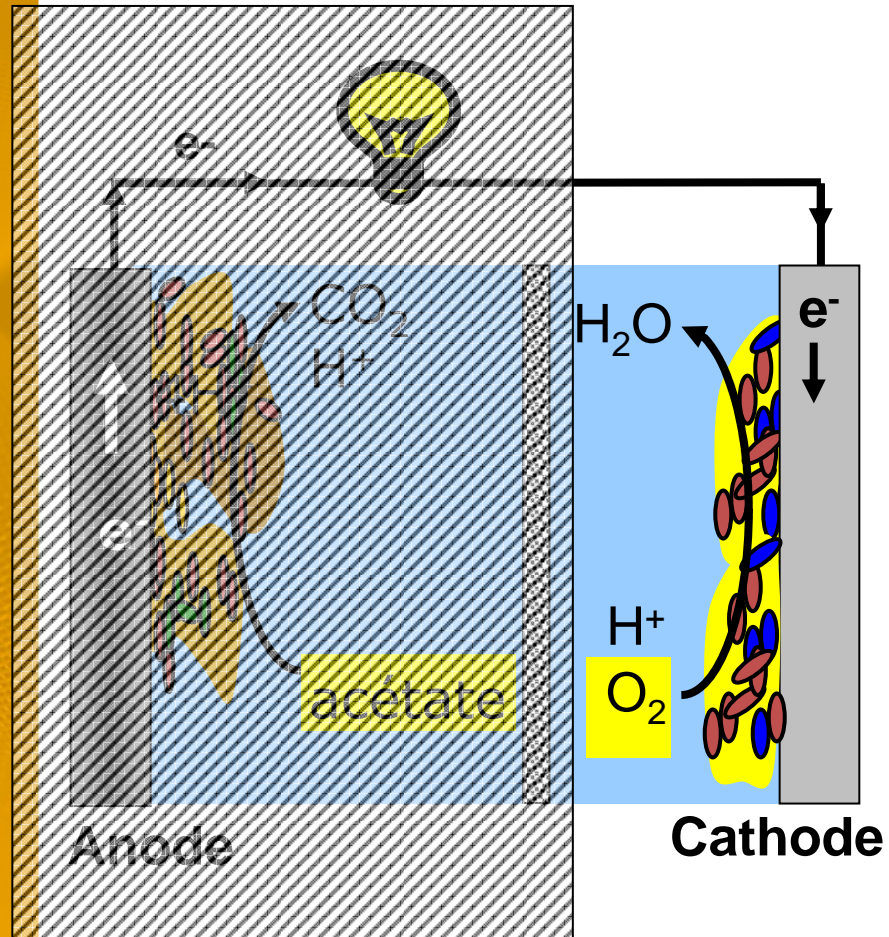
Courants imposés dans cellule test H<sub>2</sub>/air «AgriElec» (PaxiTech), jour 1



CV dans une PACM de type «Logan» inoculée avec un sol (LGC), 2 mV/s, après 2 semaines d'opération

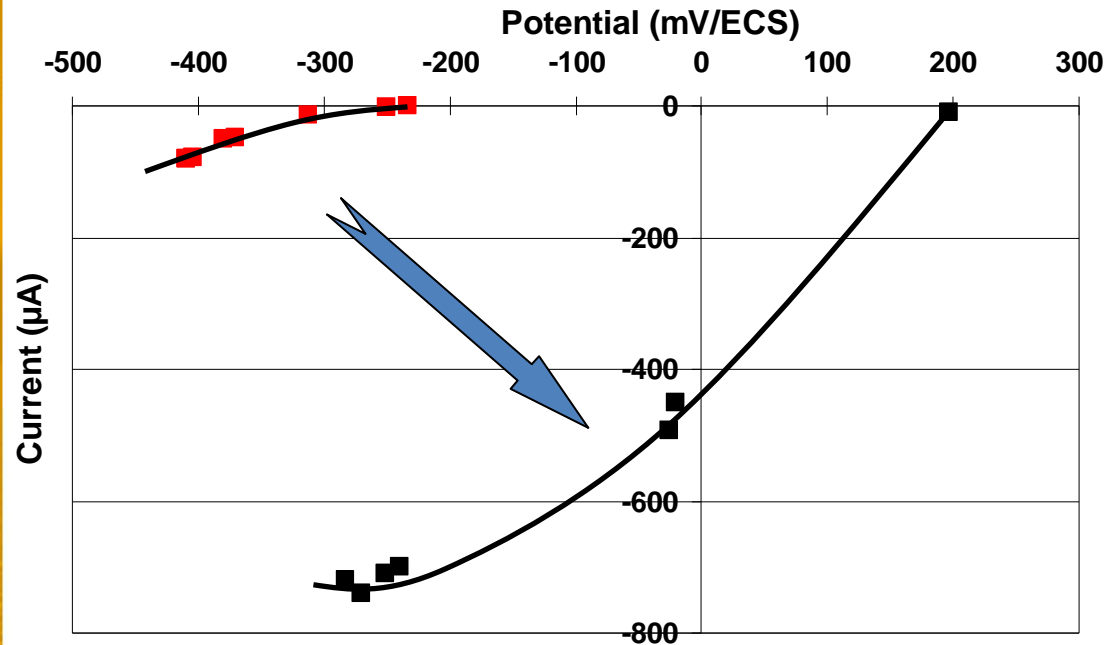


# Cathode microbienne



**Objectif:** Maîtriser en laboratoire la cathode microbienne que nous savions concevoir en mer

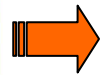
# Cathode microbienne



Biofilm formé en eau de mer à -0.2 V/SCE

**1.3 A/m<sup>2</sup>**     **[O<sub>2</sub>] 0,24 mM**

A.Bergel, D.Féron,  
A.Mollica, *Electrochem.  
Comm.* **7** (2005) 900 - 904



Une souche électroactive isolée et culture maîtrisée sur boîtes  
La 1<sup>er</sup> souche pour la réduction de O<sub>2</sub> à pH neutre (1,5 A/m<sup>2</sup> avec air)  
Large marge de progrès en améliorant la colonisation  
ANR JCJC Biocathinox, B.Erable, 2011-2014

A close-up photograph of a brick wall with a white rectangular box in the center containing the text 'Les anodes'. The bricks are reddish-brown and arranged in a standard running bond pattern. The mortar is a light tan color. The lighting is even, highlighting the texture of the bricks.

# Les anodes

# Anodes dans les effluents papetiers

## Criblage de nombreux effluents d'industries papetières

✓ La plupart des effluents donnent des anodes efficaces (6 A/m<sup>2</sup> sur graphite lisse)

## Choix d'un effluent pour avancer dans l'ingénierie des biofilms

✓ Approche originale: utiliser des effluents bruts: pas de contrôle du pH, pas d'ajout de nutriments (N, P) > dérive du pH vers 9-10

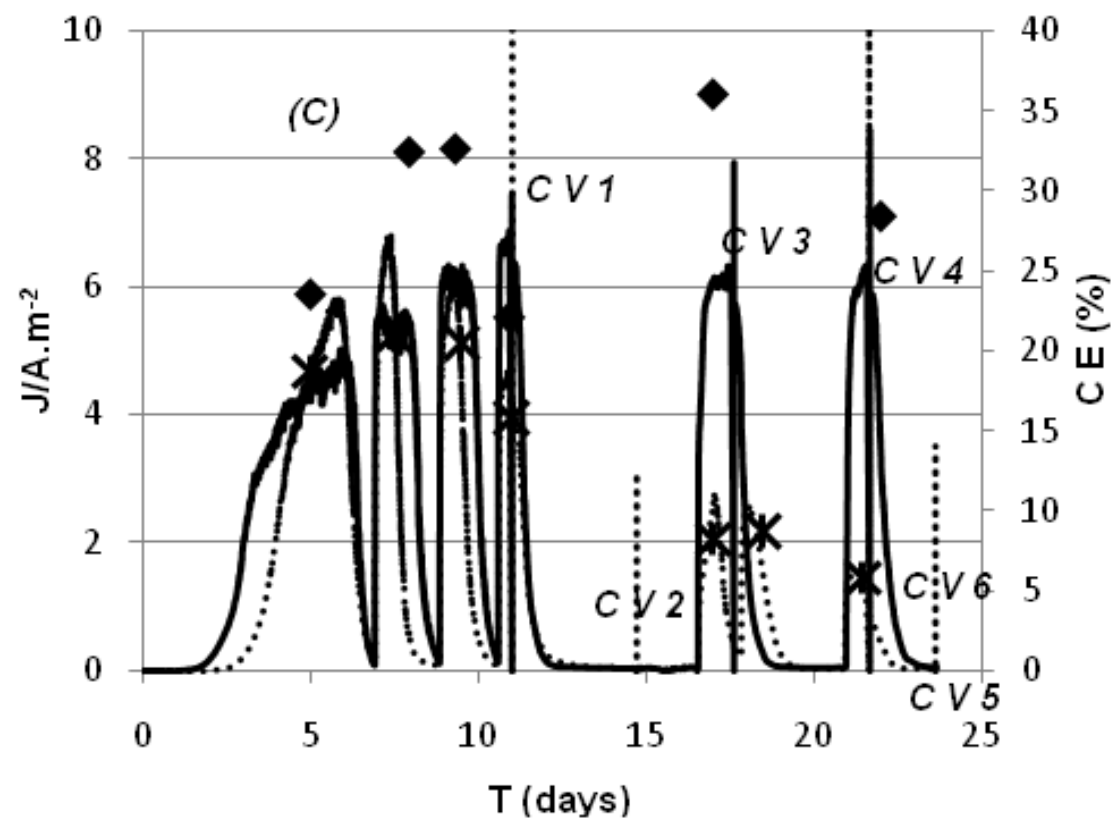
✓ Définition d'une nouvelle procédure pour abaisser le potentiel opératoire jusqu'à -0,4 V/ECS

✓ Identification d'une nouvelle souche électroactive efficace à pH alcalin

S.Ketep, A.Bergel, M.Bertrand, W.Achouak, E.Fourest, *Bioresource Technology*, acceptée

# Anodes avec un effluent de machine à papier

Biofilm tertiaire formé à  $-0,4$  V/SCE, après deux constructions à  $-0,2$  V/SCE avec des ajouts d'acétate  $2,5$  mM



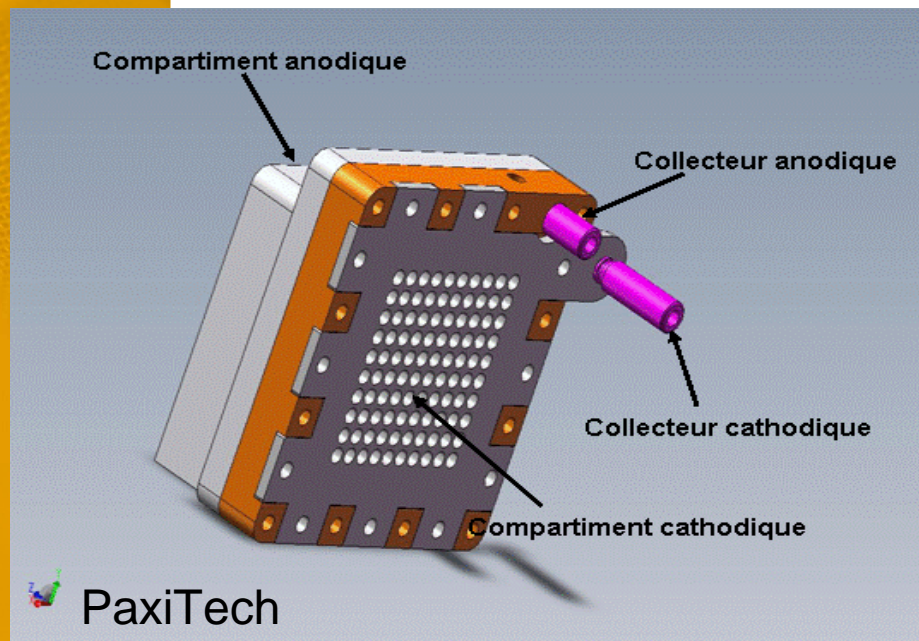
# Anodes dans les effluents papetiers

## Avancer dans l'ingénierie des biofilms

- ✓ Les biofilms formés avec de l'acétate (très grande majorité des travaux de la bibliographie) sont inefficaces avec la DCO des effluents bruts
- ✓ Approche originale: utiliser des effluents bruts: pas de contrôle du pH, pas d'ajout de nutriments (N, P), pas d'ajout d'acétate
- ✓ Détermination de conditions optimales pour des procédés continus en termes de temps de séjour et plage de DCO

# Les prototypes de PACM avec cathode abiotique

- ✓ Conception d'un prototype fonctionnant en continu, extrapolable  
Appliqué aux effluents papetiers = 0,1 à 0,4 mW/m<sup>2</sup> avec les effluents bruts  
Meilleures performances de la bibliographie avec des effluents bruts
- ✓ Impact sur l'abattement de DCO en milieu anaérobie



⇒ Envisager les PACM plutôt comme un nouveau procédé de traitement des effluents que comme un procédé de production d'énergie



# Vers les résidus agricoles et forestiers

## Choix de résidus : matière lignocellulosique et coproduit céréalier

- Hydolysat de bois (*Virola Miichaeli*) d'intérêt pour la Guyane
- Hydrolysats de jus d'amidon issu de son de blé
- Jus d'amidon non hydrolysé

## Tests avec une anode (sol) polarisée

acétate 30 A/m<sup>2</sup>

jus d'amidon non hydrolysé 8 A/m<sup>2</sup>

hydrolysats de jus < 4 A/m<sup>2</sup>

hydrolysats de bois < 4 A/m<sup>2</sup>

## Tests en pile avec une anode (sol) et une cathode à air PaxiTech

acétate 3,5 W/m<sup>2</sup> (conditions non optimales)

jus d'amidon non hydrolysé: mousse sur la cathode

hydrolysats du jus d'amidon 0,5 W/m<sup>2</sup>

hydrolysats de bois 0,25 W/m<sup>2</sup>

Résultats parmi les plus élevés de la bibliographie

# Vers les résidus agricoles et forestiers

## Analyse bibliographique exhaustive

La majorité des études sur les MFC sont menées à partir de substrats modèles (acétate ou glucose) aisément assimilables par les bactéries

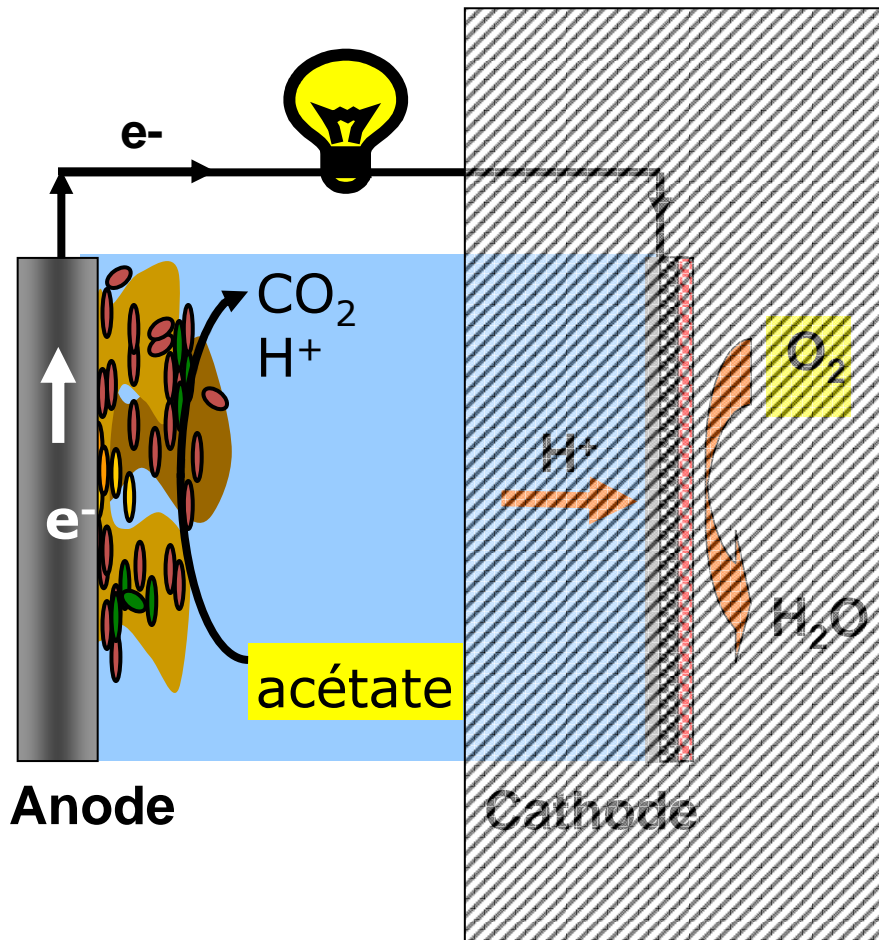
**Source végétale complexe:** L'exploitation des substrats complexes par des PACM nécessite la dépolymérisation des macromolécules de stockage issues des agro-ressources par des technologies de désassemblage de la matière végétale (fractionnement)

➡ L'évaluation de la technologie PACM doit inclure le procédé aval de fractionnement des macromolécules

## Expérimentation

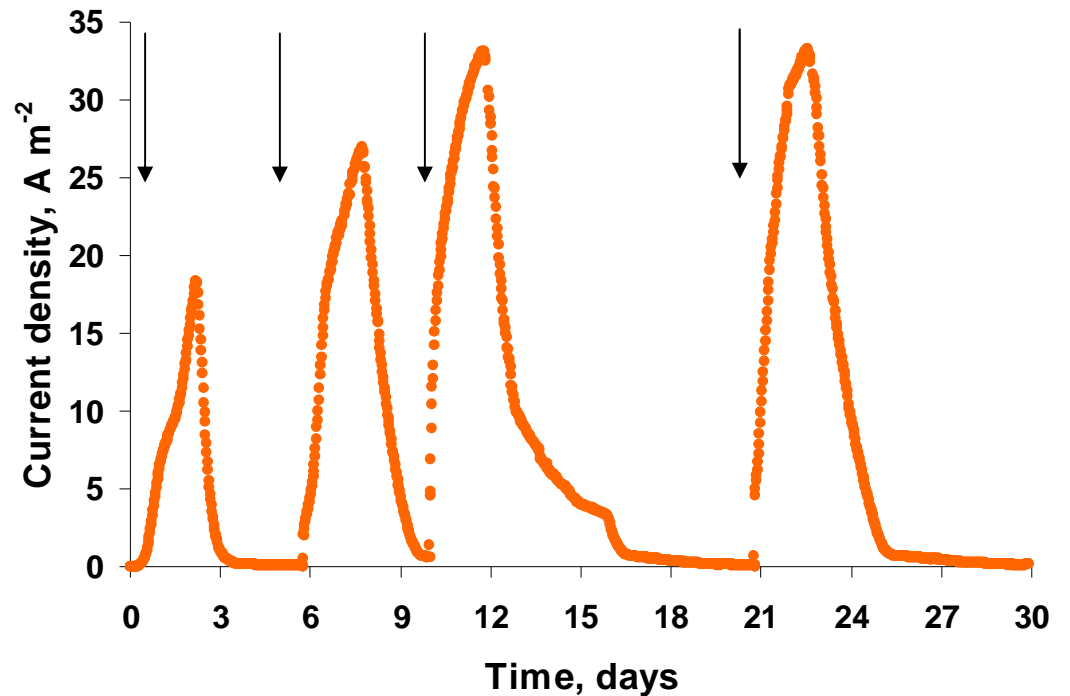
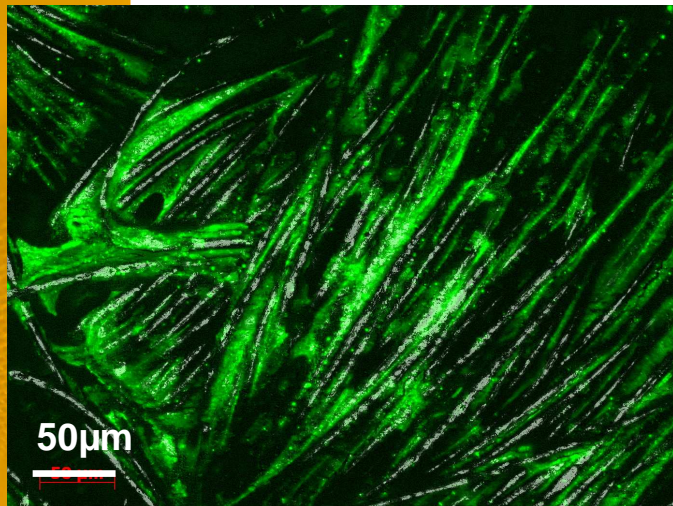
✓ Mise au point d'une procédure d'hydrolyse du bois (hydrolyse acide vs. cocktail enzymatique, effet des US...) avec le souci de réduire les quantités de réactifs

# Les anodes microbiennes



**Objectif:** Augmenter la densité de courant en abaissant les potentiels de travail

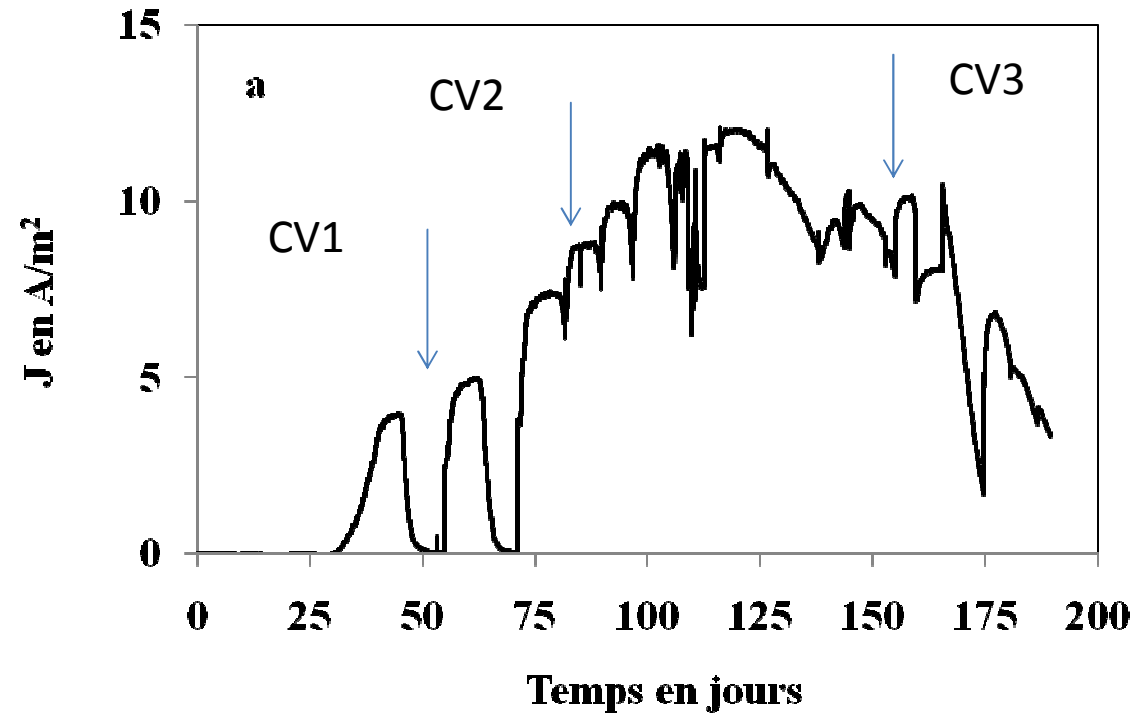
# Anode microbienne à partir de sol sur tissu de carbone



Mise en oeuvre des anodes en prototype non optimal: 6 W/m<sup>2</sup>

D.Pocaznoi, B.Erable, L.Etcheverry, M.-L.Délia, A.Bergel,  
*Physical Chemistry Chemical Physic*, 2012, DOI: 10.1039/C2CP42571H

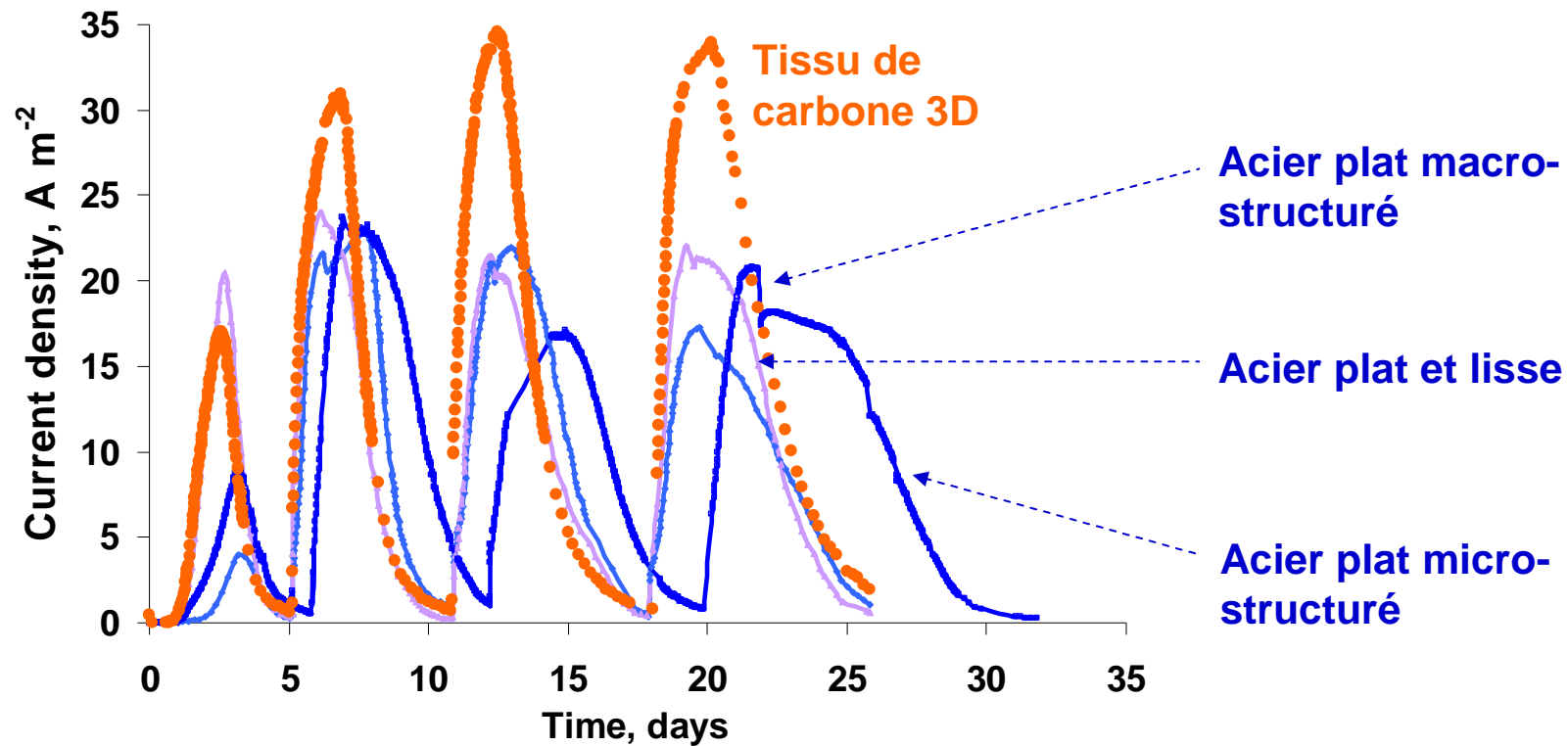
# Anodes maintenues sur de longues périodes



Electrode en tissu de carbone polarisée à  $-0,2$  V/ECS avec des ajouts réguliers d'acétate

P.Salvin, C.Roos, F.Robert, *Bioresource Technology*, 120 (2012) 45-51

# Anodes : tissu de carbone vs. acier

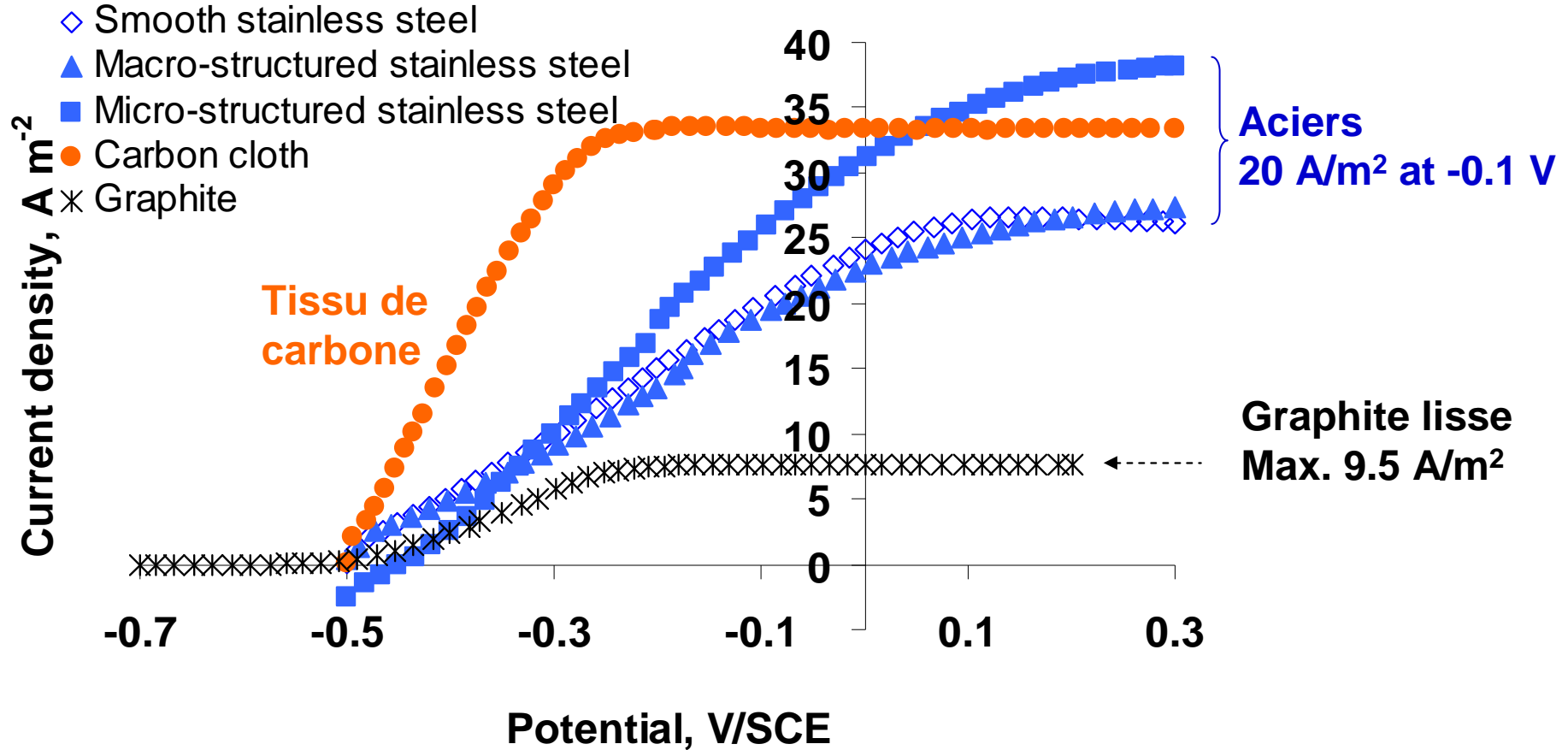


⇒ 20 A/m<sup>2</sup> sur acier lisse à -0.2 V/SCE  
Pas d'effet significatif de la structuration de surface

D.Pocaznoi, A.Calmet, L.Etcheverry, B.Erable, A.Bergel  
*Energy and Environmental Science*, 2012, DOI:10.1039/C2EE22429A

# Anodes : tissu de carbone vs. acier

Voltammétries à 1 mV/s



# Ultra-microelectrodes

Conditions

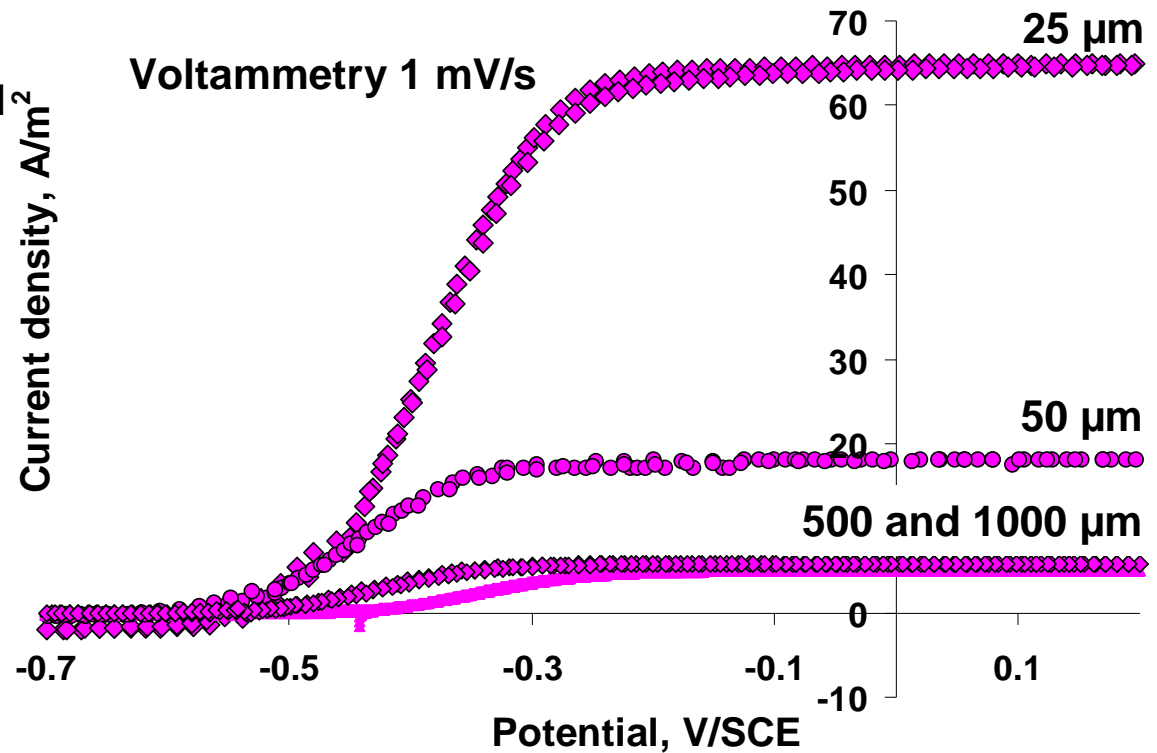
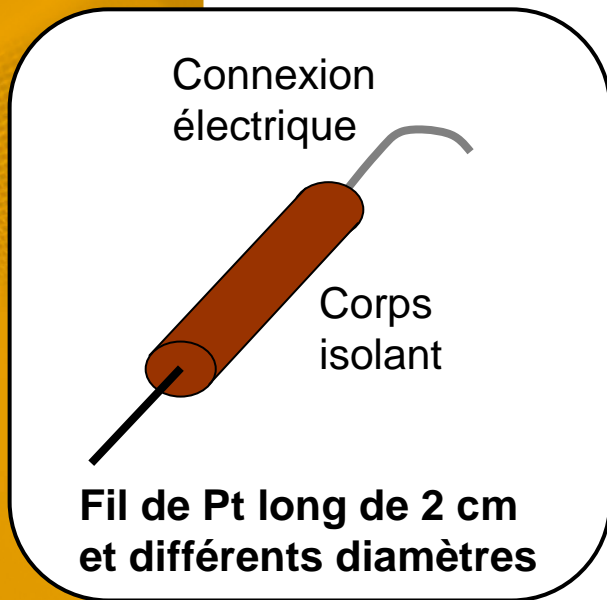
(non optimales)

Lixiviat de sol, NaCl 60 mM<sup>2</sup>

Acétate 10 mM,

T ambiante

Polarisation -0.2 V/ECS



➡ L'effet ultra-microélectrode accroît la densité de courant de 7 à 66 A/m<sup>2</sup>

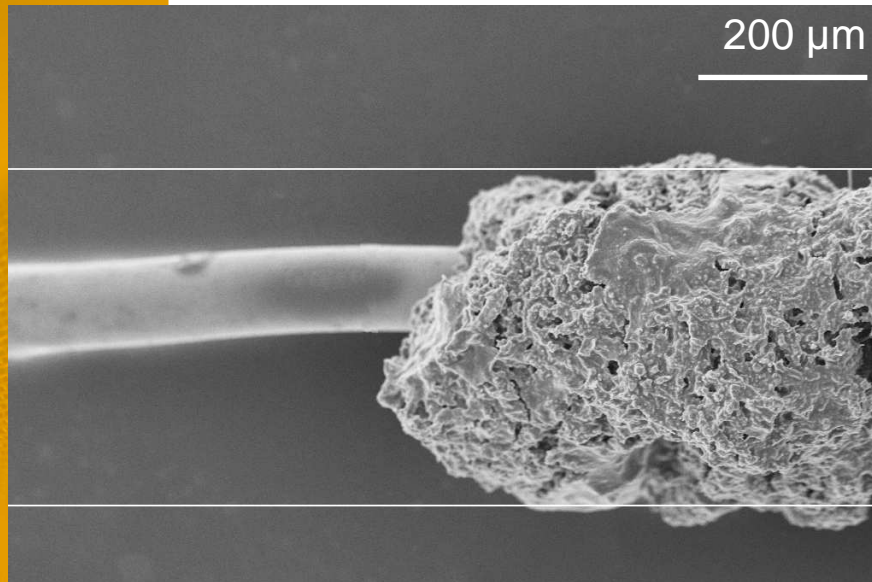
D.Pocaznoi, B.Erable, M.-L.Délia, A.Bergel, *Energy and Environ. Sci.* **5** (2012) 5287



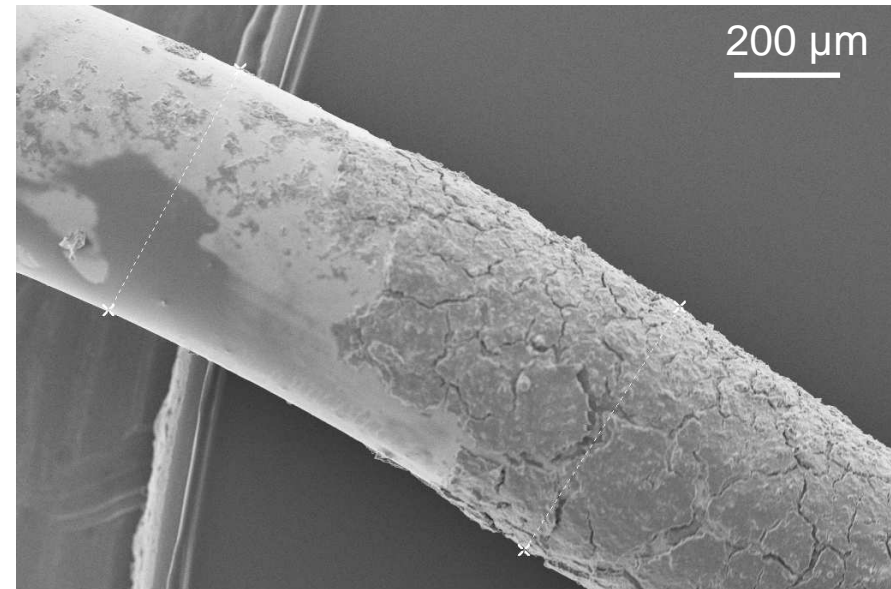
# Ultra-microelectrodes

MEB

Biofilms formés en parallèle avec le même inoculum après 19 jours de polarisation à  $-0.2$  V/ECS



Fil de 50-µm de diamètre  
Épaisseur du biofilm 75 µm



Fil de 500-µm de diamètre  
Épaisseur du biofilm 25 µm

D.Pocaznoi, B.Erable, M.-L.Délia, A.Bergel, *Energy and Environ. Sci.* **5** (2012) 5287

# Anodes : Bilan

- ✓ Densités de courant les plus élevées de l'état de l'art sur des structures carbone 3D: 35 A/m<sup>2</sup>
- ✓ Maîtrise des anodes en acier: 20 A/m<sup>2</sup> sur surface lisse et 75 A/m<sup>2</sup> sur structure 3D
- ✓ Mise en oeuvre des anodes non optimales en prototype dans des conditions non optimales: 6 W/m<sup>2</sup>
- ☐ Mise en oeuvre des anodes optimales en prototype (breveté) en conditions optimales: en cours, objectif 15 W/m<sup>2</sup>

# Conclusions générales

La création d'un cœur de compétences interdisciplinaire

La création d'un savoir-faire original

Formation d'anodes en effluents bruts, mise en œuvre de prototypes continus, identification de bactéries d'intérêt

Redéfinition des objectifs pour l'utilisation de substrats complexes

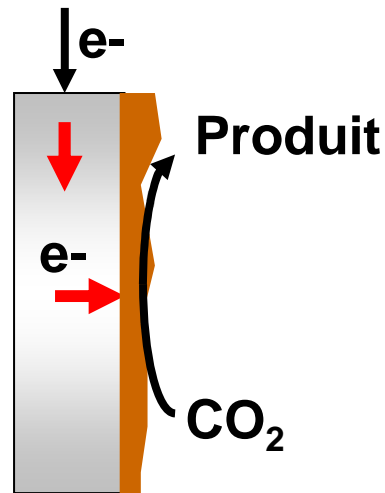
- Effluents papetiers: viser l'optimisation du traitement des effluents plutôt que la production d'énergie
- Sources végétales complexes: illusoire de travailler sur la pile seule, mais nécessaire de coupler fractionnement et pile

Des avancées majeures sur les anodes microbiennes

Ouvertures de nouvelles approches pour les cathodes microbiennes, l'ingénierie des biofilms électroactifs, la réduction électro-microbienne de CO<sub>2</sub>

# Ouvertures d'autres pistes d'intérêt

**Cathode  
polarisée**



✓ Brevet sur la réduction électro-microbienne de CO<sub>2</sub>, courants de 20 A/m<sup>2</sup> sous polarisation à -0.6 V/ECS > hors projet donc stoppé.

- ✓ Souches électro-actives, en particulier *Rhizobium alamii*, bactérie de la rhizosphère du tournesol, qui produisent du courant (mutants sans EPS n'en produisent pas)
- ✓ Les nombreuses analyses de communautés bactériennes (effluents papetiers, mangroves, sols, rhizosphères...) font émerger des lignes communes: bases d'une future ingénierie des biofilms électro-actifs

# Valorisation

## Articles

- D. Pocaznoi, B. Erable, M.-L. Délia, A. Bergel, Ultra-microelectrodes increase the current density provided by electroactive biofilms by improving their electron transport ability, *Energy and Environmental Science* 2012, 5, 5287-5296
- D. Pocaznoi, B. Erable, L. Etchevery, M.-L. Délia, A. Bergel, Forming microbial anodes under delayed polarisation modifies the electron transfer network and decreases the polarisation time required, *Bioresource Technology*, 2012, 114, 334–341
- B. Erable, D. Féron, A. Bergel, Microbial catalysis of the oxygen reduction reaction (ORR) for microbial fuel cells: A review, *ChemSusChem*, 2012, 5, 975-987.
- D. Pocaznoi, B. Erable, L. Etchevery, M.-L. Délia, A. Bergel, First steps towards an engineering-oriented strategy for building microbial anodes for microbial fuel cells, *Physical Chemistry Chemical Physic*, 2012, DOI: 10.1039/C2CP42571H
- S.F. Ketep, A. Bergel, M. Bertrand, W. Achouak, E. Fourest, Lowering the applied potential during successive scratching/re-inoculation improves the performance of microbial anodes for microbial fuel cells, *Bioresource Technology*, acceptée
- P. Salvin, C. Roos, F. Robert, Tropical mangrove sediments as an inoculum for efficient electroactive biofilms, *Bioresource Technology*, acceptée
- D. Pocaznoi, A. Calmet, L. Etchevery, B. Erable, A. Bergel, Stainless steel is a promising electrode material for anodes of microbial fuel cells, *Energy and Environmental Science*, 2012, DOI:10.1039/C2EE22429A.

**7 autres articles en préparation, 2 brevets déposés.**



**LGC** - Laboratoire de génie chimique, Toulouse



**LEMIRE** - Laboratoire d'écologie microbienne de la rhizosphère et d'environnements extrêmes



**ECOFOG** - Ecologie des forêts guyanaises, Cayenne



**LECA** – Laboratoire d'étude de la corrosion aqueuse



**CTP** - Centre technique du papier, Grenoble



**PaxiTech SAS**, Grenoble



**LCA** - Laboratoire de chimie agro-industrielle

**Vous remerciant de votre attention**