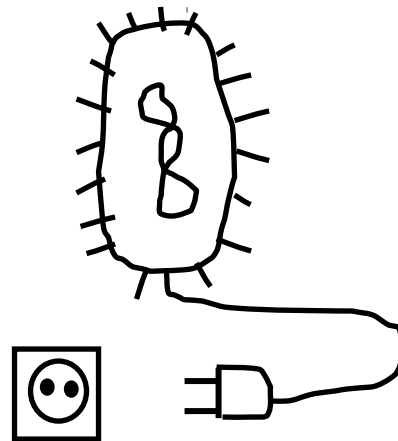




APRES EDF, BDF BACTERIES DE FRANCE



C.gENial

Fondation pour la culture
scientifique et technique



METRA Elisa	2J
RAABE Juliette	2J
MAURIE Mélanie	1STLA
HARDY Thomas	1SA
ROUX Victor	1SA
VERGNAUD Enzo	1SC
GALLET Jean-Philippe	Prof Biotech
LAPEYRE Gilles	Prof Phys/Chim

Table des matières

TABLE DES MATIERES	1
RESUME	2
PROBLEMATIQUE	3
HISTORIQUE	3
CONNAISSANCES THEORIQUES	3
NOS TRAVAUX	5
1 ^{ère} tentative	5
2 ^{ème} tentative	6
I – Pile microbienne avec un seul récipient	6
II – Pile microbienne avec deux récipients	7
III – Pile microbienne avec un seul récipient à deux compartiments sans risques de fuite	11
CONCLUSION ET PERSPECTIVES	12
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	13

RESUME

Un article scientifique sur une pile à combustible qui pourrait alimenter un stimulateur cardiaque est notre point de départ. Mais celle-ci est une pile enzymatique difficilement à mettre en œuvre.

Notre problématique apparaît alors : peut-on fabriquer simplement une pile microbienne ? Et quels paramètres modifient alors son fonctionnement ?

Les membranes échangeuses de protons (PEM) nous bloquaient, grâce à des sites en anglais nous avons pu utiliser des ponts salins.

Dans le compartiment anodique nous utilisons de la vase, ou un bouillon de culture ; dans le compartiment cathodique de l'eau distillée avec un apport de dioxygène à l'aide d'un bulleur.

Nous obtenons des puissances électriques de l'ordre du mW. L'influence de certains paramètres a pu être étudiée : nature des électrodes, température de fonctionnement, nombre de bactéries mises en jeu.

Des pistes futures de nouveaux paramètres : pont salin, pH, type de bactéries mises en jeu, concentration en matière nutritive, médiateurs électrochimiques et enfin remplacer notre pont salin par une PEM ou une membrane plus simple.

PROBLEMATIQUE

Notre thème d'étude est la pile microbienne : comment générer de l'électricité à partir de vase ou de bactéries ?

Peut-on fabriquer simplement une pile microbienne ? Et quels paramètres modifient alors son fonctionnement ?

Ce thème d'étude dont l'origine remonte au début du XX^{ème} siècle fait maintenant la une de plusieurs magazines ou site web car la valorisation énergétique de nos déchets ou l'utilisation de l'énergie solaire est un enjeu mondial. Des projets innovants voient le jour : « une toiture végétalisée pourrait subvenir à 50% des besoins d'un ménage en électricité, selon Marjolein Helder » ; « une pile à combustible microbienne dans les stations d'épuration » d'après quelques titres d'articles récents sur le web.

Une biopile à glucose a déjà été implantée sur un mammifère et ceci ouvre des voies pour l'alimentation électrique de petits dispositifs médicaux à l'aide de piles enzymatiques.

HISTORIQUE :

Les premiers travaux sur les biopiles sont effectués en 1911 par M.C. Potter, professeur à l'Université de Durham (Royaume-Uni), qui a observé la production d'électricité par *E. coli*. Il a obtenu un courant électrique d'intensité 1,25 mA à partir de 6 piles (avec des électrodes en cuivre) branchées en série.

Cohen, en 1931, réussit à obtenir une tension de 35 V en connectant plusieurs biopiles en série.

Dans les années 60, la NASA chercha à développer ce domaine pour leurs futures missions spatiales.

Dans les années 80, Peter Bennetto utilisa des médiateurs électrochimiques (thionine et résorufine) pour améliorer le transfert d'électrons entre les microorganismes et les électrodes.

Les biopiles avaient alors une architecture semblable aux piles à combustible actuelle : une anode et une cathode séparée par une membrane échangeuse d'ions.

Depuis la recherche a progressé et le nombre de publications sur ce domaine augmente fortement chaque année.

CONNAISSANCES THEORIQUES :

- Nous avons étudié en premier les piles chimiques. Nous avons observé l'évolution technique des piles à travers les années ; nous avons découvert qu'elle avait plusieurs formes : des hypothétiques piles de Bagad, puis de la pile de Volta (cylindrique) à la pile Daniell (un seul compartiment) et la pile à deux demi-piles, reliées par un pont salin. Nous avons ensuite réalisé une pile chimique à deux compartiments et expliqué son fonctionnement.

Il y a deux compartiments, l'un rempli d'une solution aqueuse de sulfate de zinc avec une lame de zinc, l'autre d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre avec une lame de cuivre, ces deux solutions étant ioniques. Pour relier nos deux demi-piles, nous utilisons un pont salin composé de nitrate

d'ammonium en solution aqueuse, dont on a imbibé du papier filtre qui permet le passage d'ions pour conserver l'électro neutralité de nos deux solutions.

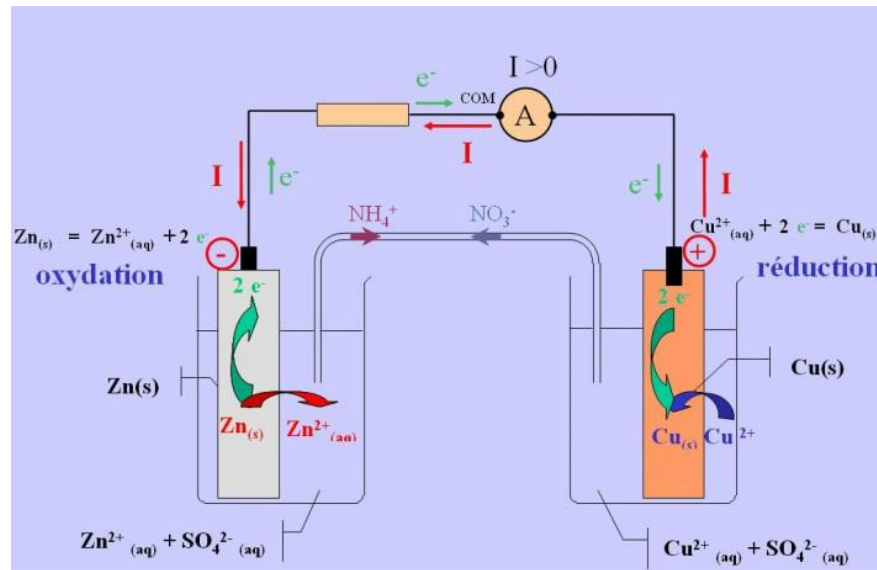
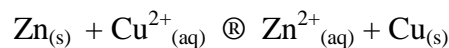


Fig 1 : schéma du fonctionnement d'une pile

C'est une réaction d'oxydoréduction qui s'effectue : il y a un échange d'électrons entre le métal zinc et l'ion cuivre (II). C'est cette réaction qui est à l'origine du courant électrique. L'équation de cette réaction d'oxydoréduction est :



Les électrons circulent à l'extérieur de la pile du pôle négatif (l'anode) au pôle positif (la cathode).

- Après avoir étudié les piles chimiques, notre professeur de biotechnologies nous a donné quelques notions sur les bactéries.

Ce sont des êtres monocellulaires, procaryotes (sans noyau, ni organites délimités par des membranes), qui vivent en colonies. A l'intérieur de ces colonies, les bactéries peuvent être reliées par un biofilm protéique, ou non. Certaines bactéries peuvent être aérobies, c'est-à-dire ayant besoin de dioxygène pour survivre, ou anaérobies (dans ce cas, cette molécule est comme un poison pour elles). On trouve aussi des bactéries pouvant vivre avec ou sans dioxygène (aéro-anaérobies)

Pour survivre, les bactéries stockent l'énergie qu'elles ont amassée sous forme de matières organiques grâce à des molécules d'ATP (adénosine triphosphate). Lors de cette transformation, se produisent de nombreuses réactions d'oxydo-réduction qui, globalement, produisent trois « déchets »: des protons, du dioxyde de carbone et des électrons.

En effet, l'idée de la biopile bactérienne repose sur cette idée : séparer les électrons émis des protons, et leur faire traverser tout un circuit électrique, avant de s'en servir pour réduire un milieu. Le substrat présent dans le compartiment anodique est oxydé dans un métabolisme microbien (respiration cellulaire) en conditions anaérobies, ce qui produit des électrons et des protons. Le transfert de ces électrons peut être direct si le site redox de la bactérie est connecté électriquement à l'anode, ou indirect par l'intermédiaire de médiateurs chimiques (navettes électroniques) présents dans le milieu ou produits par la bactérie. Les électrons sont ensuite transférés via le circuit électrique externe, vers la cathode où ils sont consommés dans une réaction de réduction.

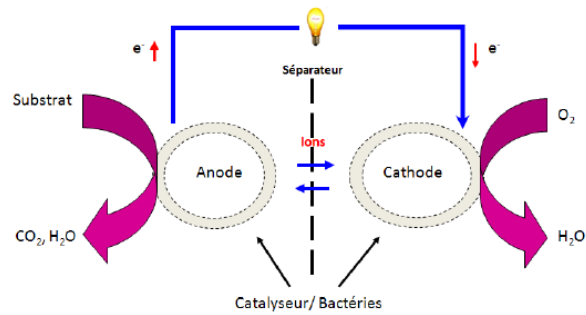


Fig 2 : Schéma d'une pile à combustible microbienne

Nous avons effectué un grand nombre de recherches documentaires sur les biopiles, et découvert plusieurs faits : les bactéries les plus intéressantes pour la production d'électricité sont anaérobies, et on en trouve, notamment, dans la terre humide et riche de nos cours d'eau. De plus, un des meilleurs composés à réduire semble être l'eau.

NOS TRAVAUX :

1^{ère} tentative :

À partir de recherche sur le web nous avons lus que certains chercheurs utilisaient une membrane de dialyse comme membrane séparatrice des deux électrodes et l'hexacyanoferrate (III) de potassium à la cathode ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ est alors l'oxydant accepteur d'électrons).

Avant de se lancer dans la réalisation d'une telle pile nous avons voulu vérifier si le « boudin » à dialyse du laboratoire de biotechnologie ne permettait pas à l'hexacyanoferrate (III) de potassium de migrer d'un compartiment à l'autre. Malheureusement notre expérience à prouver le contraire.



Fig 3 : boudin de dialyse contenant une solution aqueuse d'hexacyanoferrate (III) de potassium

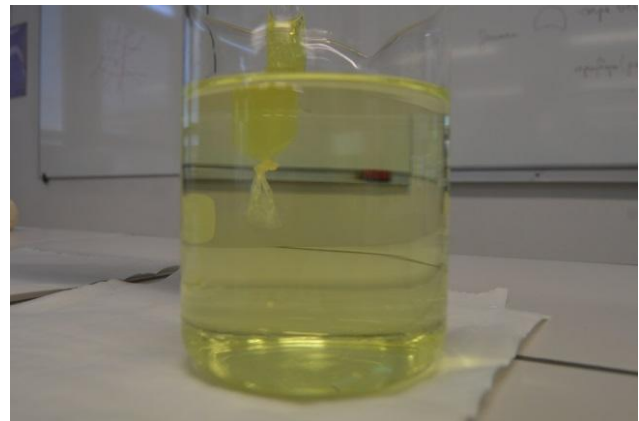


Fig 4 : la solution aqueuse d'hexacyanoferrate (III) de potassium a migré à travers la membrane

2^{ème} tentative :

Toutes nos recherches, en français, sur les biopiles nous ramenaient à des montages utilisant une membrane échangeuse de protons (PEM). Nous n'avons pas de membrane de ce type qui sont très chères.

À partir de recherche en anglais (« how to make a microbial fuel cell ? ») nous avons trouvé différents types de biopiles qui utilisent de simples ponts salins.

Cette approche simple d'un point de vue matériel est confirmée : une recherche en 2005 publiée en mai 2005 a comparé des piles microbiennes à membrane et à pont salin (Electricity generation using membrane and salt bridge microbial fuel cells).

I – Pile microbienne avec un seul récipient :

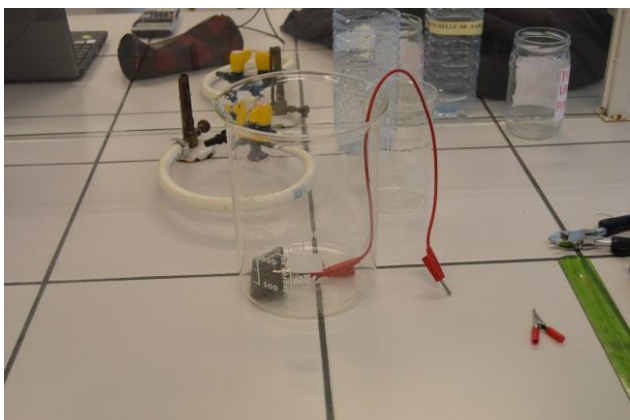


Fig 5 : tressage métallique jouant le rôle d'électrode



Fig 6 : remplissage du fond du bécher avec de la vase



Fig 7 : préparation de la solution d'agar-agar saturé en chlorure de sodium



Fig 8 : coulage du pont salin

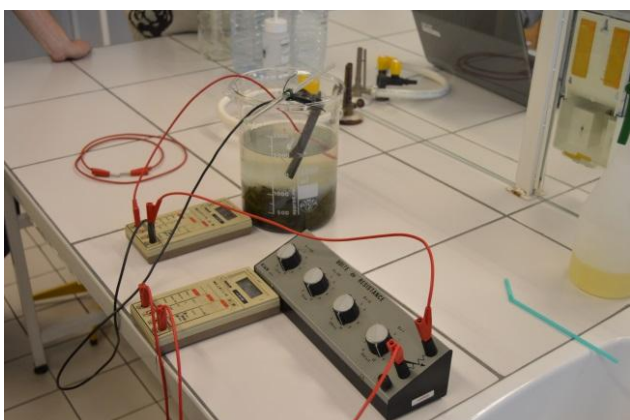


Fig 9 : montage électrique afin de tracer la caractéristique de la pile

Les 2 électrodes sont des tressages métalliques en fer et le pont salin est de l'agar-agar saturé en chlorure de sodium.

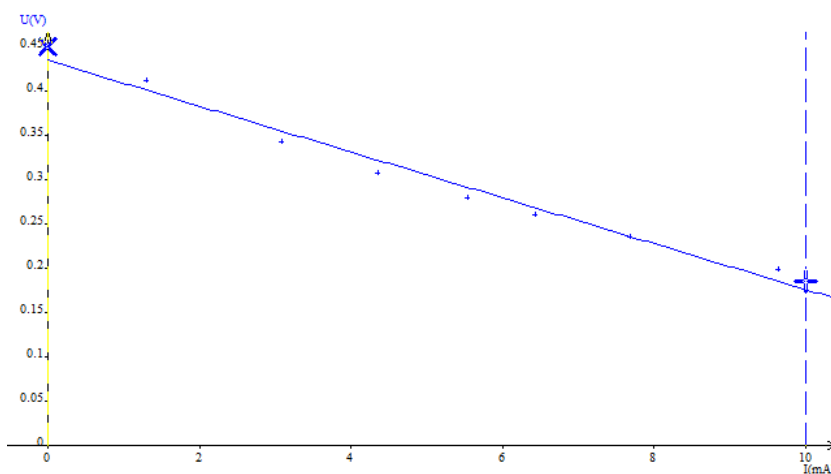
Pour le milieu avec une activité bactérienne forte nous avons pris de la vase d'un canal. Les bactéries que nous utilisons ne sont pas encore identifiées, d'autant plus que plusieurs organismes différents pourraient être actifs dans notre pile.

Nous mesurons une tension à vide de 0,20 V et le signe de cette tension avec les polarités de branchement nous permettent d'affirmer que le compartiment anodique est en bas dans la vase en condition anaérobie et le compartiment cathodique est en haut dans l'eau distillée. La température de la pièce est à 17 °C.

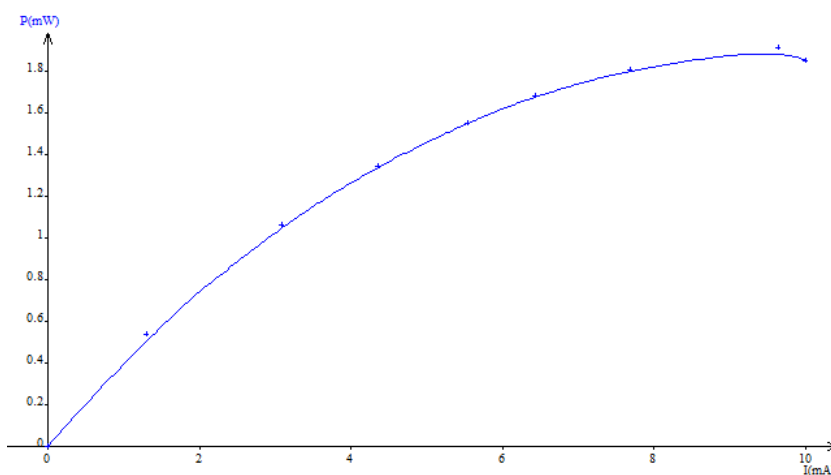
Sans bulleur, nous obtenons une tension à vide de 0,20 V et une puissance maximale de 39,6 μW. Avec un bulleur d'aquarium dans le compartiment cathodique, nous obtenons la même tension à vide de 0,20 V mais une puissance maximale de 50 μW.

En remplaçant le tressage métallique de la cathode par une lame de carbone, nous obtenons une tension à vide de 0,45 V et la caractéristique suivante (avec un bulleur et toujours à 17 °C) :

$U_{PN}(V)$	0,450	0,412	0,343	0,308	0,280	0,261	0,235	0,198	0,185
$I (mA)$	0	1,30	3,10	4,36	5,54	6,43	7,69	9,64	10,0



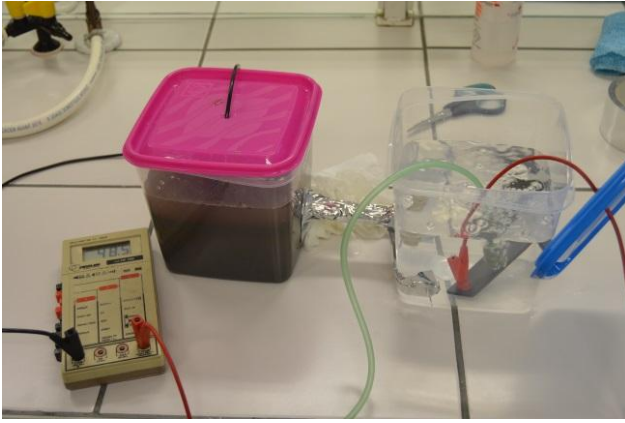
La force électromotrice de cette pile vaut $E_1 = 435 \text{ mV}$; sa résistance électrique interne vaut $r_1 = 26 \Omega$.



La puissance électrique fournie par cette pile vaut $P = U \times I$ et on note que la puissance électrique maximale que peut fournir cette biopile vaut $P_{\max 1} = 1,91 \text{ mW}$.

II – Pile microbienne avec deux récipients :

1) Dans ce deuxième prototype, nous avons relié deux compartiments distincts par une corde en chanvre trempée dans une solution aqueuse de chlorure de sodium saturée puis enveloppée par un ruban adhésif imperméable. Dans ce cas les deux électrodes sont des lames de carbone.



Avec un bulleur et à une température de 19,5 °C, la fem de cette pile vaut $E_2 = 75 \text{ mV}$ et sa résistance interne vaut $r_2 = 60 \text{ k}\Omega$. La puissance électrique maximale que peut délivrer cette pile vaut $P_{\text{max } 2} = 0,013 \text{ }\mu\text{W}$.

Fig 10 : deuxième prototype

2) Ce prototype fuit et la résistance interne est bien trop grande. Nous optons pour un pont salin gélifié et fabriquons notre 3^{ème} prototype :

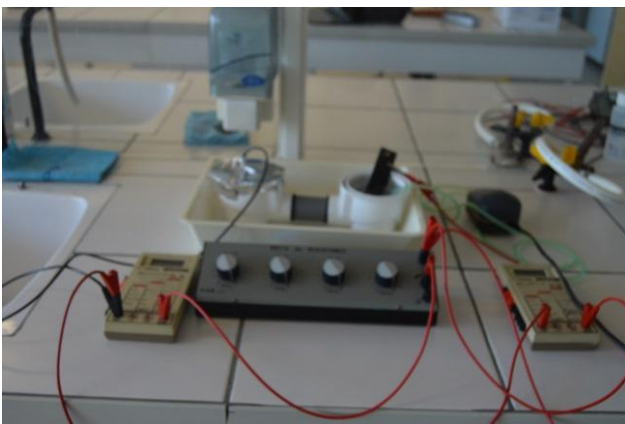
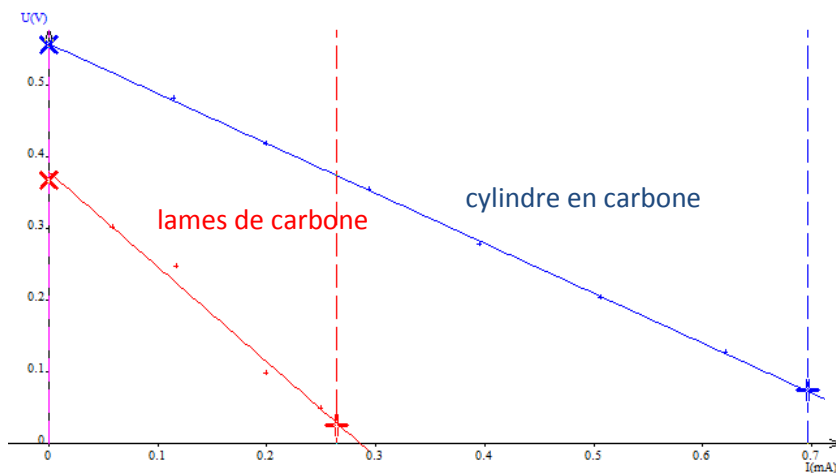


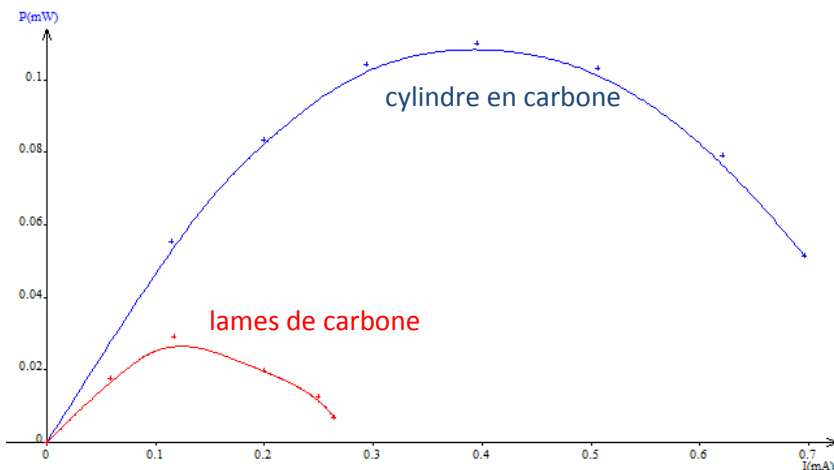
Fig 11 : 3^{ème} prototype

- Nous faisons une première série de mesure avec 2 lames de carbone, avec un bulleur dans le compartiment cathodique, à une température de 18 °C puis nous remplaçons la cathode par une électrode en carbone cylindrique.



Avec des lames de carbone, la fem de cette pile vaut $E_3 = 379 \text{ mV}$; sa résistance électrique interne vaut $r_3 = 1,3 \text{ k}\Omega$.

Avec une cathode cylindrique, la fem de cette pile vaut $E_4 = 558 \text{ mV}$; sa résistance électrique interne vaut $r_4 = 697 \text{ }\Omega$.



Avec des lames de carbone, la puissance électrique maximale que peut délivrer cette pile vaut $P_{\max 3} = 0,029 \text{ mW}$.

Avec une cathode cylindrique, la puissance électrique maximale que peut délivrer cette pile vaut $P_{\max 4} = 0,110 \text{ mW}$.

L'électrode cylindrique en carbone à la cathode permet un gain de puissance disponible d'un facteur multiplicatif 3,8 !!

Ce fait expérimental nous interroge : la lame de carbone a une masse volumique de $1,7 \text{ g/cm}^3$ alors que la tige cylindrique a une masse volumique de $2,2 \text{ g/cm}^3$ et pour une même hauteur immergée de $8,0 \text{ cm}$ la surface d'échange de la lame vaut 53 cm^2 alors que celle de la tige vaut 15 cm^2 . Avec un même matériau, plus dense et de surface d'échange moins grande nous obtenons une meilleure efficacité !! Une explication possible semble être l'état de surface des électrodes : l'aspect de la surface de la tige cylindrique nous semble plus poreux que celui de la lame ; ceci expliquerait une surface d'échange microscopique plus grande. Ceci est d'ailleurs une piste des chercheurs qui utilise des nanotubes de carbone dans les électrodes afin d'améliorer le transfert électronique entre les biocatalyseurs et la surface d'électrode grâce à une conductivité et une surface des électrodes plus importantes : dans 1 ng de nanotubes de carbone on trouve $300\,000 \text{ km}$ de tubes !!

Une autre explication est l'état d'oxydation de la surface (en effet, la surface du carbone incorpore des atomes d'oxygène sous forme $-\text{OH}$ ou $=\text{O}$ qui donnent à la surface des degrés d'oxydation différents et lui confèrent des propriétés catalytiques différentes vis-à-vis de la réduction de l'oxygène)

• Nous avons alors étudié l'influence des électrodes, avec bulleur, et une température de $18 \text{ }^\circ\text{C}$:

- la surface immergée de la lame rectangulaire à la cathode :

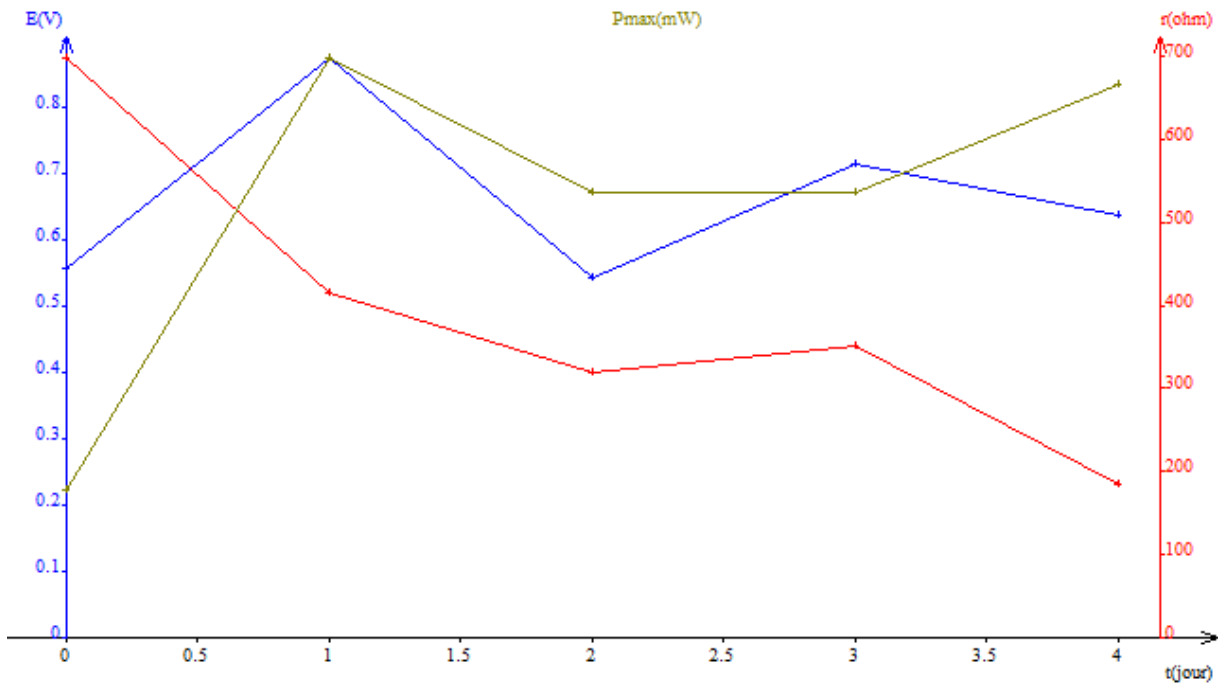
hauteur immergée h (cm)	0,5	4,0	8,0
fem E (V)	0,245	0,394	0,379
résistance interne r (k Ω)	1,32	1,53	1,3
puissance maximale $P_{\text{élect max}}$ (mW)	0,009	0,028	0,029

Si la surface de la cathode diminue significativement alors la puissance électrique maximale délivrable par la pile diminue.

- nature de la cathode avec une même surface immergée (excepté pour le platine):

métal	plomb	cuivre	zinc	fil de platine
fem E (V)	0,111	-0,183	-0,309	0,710
résistance interne r (Ω)	84	716	388	4600
puissance maximale $P_{\text{élect max}}$ (mW)	0,038	0,012	0,057	0,013

- Puis nous avons étudié l'évolution de cette pile sur une semaine, à la même température et avec bulleur, avec une lame de carbone à l'anode et une électrode cylindrique de carbone à la cathode.



- Enfin, nous avons étudié l'influence de la température :

Avec 2 électrodes cylindriques en carbone et avec bulleur :

température (°C)	18	37
fem E (V)	1,04	1,11
résistance interne r (Ω)	503	151
puissance maximale P _{élect max} (mW)	0,54	1,88

Nous remarquons que le fait d'utiliser les deux électrodes cylindriques permet encore un net gain de puissance : d'un facteur 19 par rapport à deux lames de carbone et d'un facteur 5 par rapport à une seule électrode cylindrique à la cathode !! Nous démontrons ainsi que c'est la cathode qui limite les performances de la pile : c'est effectivement « le maillon faible » de toute pile microbienne car il est difficile de réduire l'oxygène ; thermodynamiquement O₂ est un excellent candidat mais la réaction est lente.

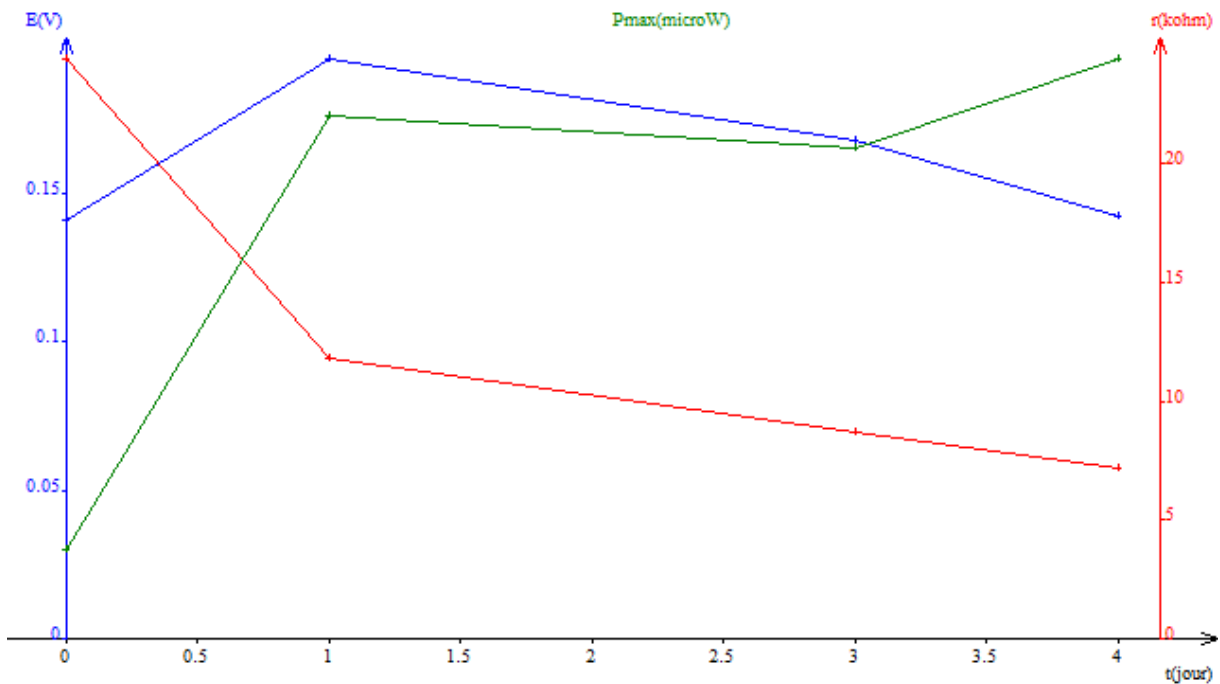
De plus la température a un effet très net sur cette pile : une augmentation de 19 °C (après passage par une étuve) permet un facteur multiplicatif de 3,5 pour la puissance électrique maximale délivrable par cette pile. Cette température de 37 °C a été choisie mais elle est plus optimale pour des bactéries humaines, 30 °C serait plus appropriée pour des bactéries « environnementales ».

En conclusion, la cinétique des réactions microbiennes dépend fortement de la température et une telle augmentation de puissance avec la température pourrait être un signe de l'intervention des micro-organismes dans la production de notre courant électrique.

Avec ce type de pile nous obtenons au maximum une densité de puissance d'environ 125 μW/cm² puisque nos électrodes en graphite ont un diamètre de 6 mm et une hauteur immergée de 8,0 cm.

3) Dans une autre pile de même conception, nous avons remplacé la vase (en milieu anaérobie) par une culture bactérienne d'*E.coli* (toujours en milieu anaérobie); les deux électrodes sont cylindriques et en carbone, et avec un bulleur :

Nous avons mesuré le jour de sa réalisation, avec une température de 19 °C, une fem $E = 141 \text{ mV}$; une résistance électrique interne $r = 24,4 \text{ k}\Omega$ et une puissance électrique maximale délivrable par cette pile $P_{\text{max}} = 0,11 \text{ }\mu\text{W}$. Nous avons alors étudié cette pile sur une semaine en gardant les mêmes conditions opératoires.



Nous observons qu'au bout de 24 heures, la pile atteint une bonne efficacité : c'est le temps nécessaire pour que le biofilm se forme sur l'anode et ensuite la pile garde quasiment le même comportement : le recouvrement de l'anode constant les 3 jours suivants.

III – Pile microbienne avec un seul récipient à deux compartiments sans risques de fuite :

Nous avons décidé, à la suite d'une proposition d'un des agents de laboratoire, de couler, dans le même gel d'agar-agar saturé en chlorure de sodium, les deux compartiments de la pile :



Fig 12 : préparation des deux demi-piles



Fig 13 : solidification du gel d'agar-agar saturé en chlorure de sodium

Avec un bulleur dans l'eau distillée à la cathode, de la vase côté anode (en milieu anaérobie) et deux électrodes cylindriques en carbone, et à une température de 19,0 °C, la fem de cette pile vaut $E = 354 \text{ mV}$ et sa résistance interne vaut $r = 120 \Omega$. La puissance électrique maximale que peut délivrer cette pile vaut $P_{\text{max}} = 0,24 \text{ mW}$.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES :

Grâce à cette étude, nous avons montré la faisabilité de production d'électricité à partir de vase ou de culture bactérienne soit dans une pile avec un seul récipient soit dans une pile avec deux récipients, avec une technologie de pont salin. La pile avec un seul récipient est difficile à mettre en œuvre car le coulage du pont salin est très délicat.

Nous avons alors montré l'influence de la nature des électrodes, de la température de fonctionnement, de la nature des microorganismes mis en jeu dans ce type de pile.

Par la suite nous souhaitons étudier l'influence du pont salin, du pH, du type de bactéries mises en jeu, de la nature de la matière nutritive et de sa concentration, de médiateurs électrochimiques et enfin modifier l'architecture de nos piles en remplaçant notre pont salin par une membrane échangeuse de protons ou n'importe quelle membrane perméable fera l'affaire pourvu qu'elle évite (gêne) le transfert de l'oxygène vers l'anode et le transfert des microorganismes vers la cathode ; un seuil de coupure à 0.2 μm serait un choix judicieux. .

Enfin nous pourrions aussi diriger nos expériences vers les «piles microbiennes à plantes» (Plant Microbial Fuel Cell ou pMFC) qui produisent de l'électricité grâce à l'interaction entre les racines des plantes et les bactéries du sol.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

Diana POCAZNOI. Optimisation d'anodes microbiennes à partir de lixiviat de sol pour la conception de piles à combustible microbiennes.

In <http://ethesis.inp-toulouse.fr/archive/00001935/01/pocaznoi.pdf> [consulté le 19 octobre 2015]

Muhammad Qasim Hayat, PhD ; Syeda Qudsia, MS. BIOTECHNOLOGY FOR ENERGY PRODUCTION: CONSTRUCTION OF A MICROBIAL FUEL CELL USING THE INDUS RIVER SEDIMENT SOIL AND WATER COUPLED WITH THEIR MICROBIAL FLORA In European Scientific Journal, Mai 2014 [consulté le 19 octobre 2015]

<http://www.eujournal.org/index.php/esj/article/viewFile/3257/3039>

<http://www.instructables.com/id/DIY-Microbial-Fuel-Cell-easy/>

<http://www.treehugger.com/slideshows/gadgets/make-microbial-fuel-cell/>

http://www.engr.psu.edu/ce/enve/logan/bioenergy/mfc_make_cell.htm

<http://www.wired.co.uk/magazine/archive/2014/11/how-to/how-to-make-your-own-microbial-fuel-cell>

Science Buddies Staff. "Waste Not, Want Not: Use the Microbial Fuel Cell to Create Electricity from Waste" *Science Buddies*. Science Buddies, 24 Oct. 2015. Web. 5 Mar. 2016

<http://www.sciencebuddies.org/science-fair-projects/project_ideas/Energy_p026.shtml>

Min, B., S. Cheng, and B.E. Logan, Electricity generation using membrane and salt bridge microbial fuel cells. *Water Res*, 2005. In ScienceDirect [consulté le 11 janvier 2016]

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004313540500062X>

<http://www.crpp-bordeaux.cnrs.fr/spip.php?article612>

https://www.researchgate.net/figure/276275684_fig1_Fig-1-Schema-de-la-pile-microbienne-a-plant

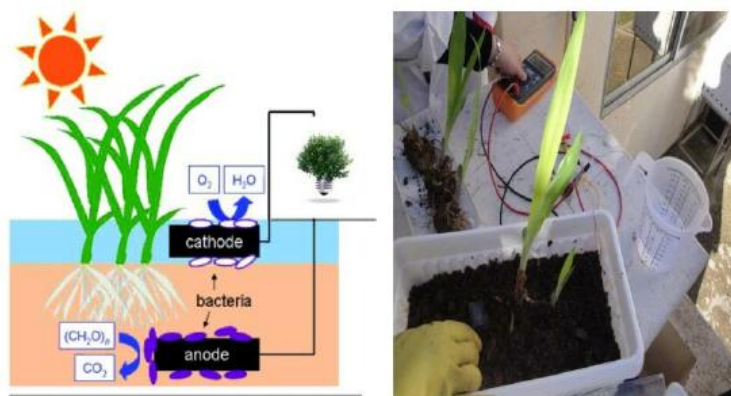


Fig 14 : Pile microbienne à plante

<http://www.electriclove.info/2013/toiture-vegetalisee-electricite/#sthash.32Vn1frn.dpuf>

La pile Daniell, in La chimie.fr [en ligne]-[Consulté le 29 février 2016]

<http://www.lachimie.fr/solutions/oxydoreduction/pile-daniell.php>

Les piles électrochimiques, in weebly.com [en ligne]-[Consultée le 1 Mars 2016]

<http://litchimie.weebly.com/la-pile-chimique-de-daniell.html>

<http://www.gizmag.com/plant-microbial-fuel-cell/25163/>

<http://www.plantpower.eu/>