

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
19 mars 2020 (19.03.2020)



(10) Numéro de publication internationale
WO 2020/053528 A1

(51) Classification internationale des brevets :

C25B 15/00 (2006.01) C02F 3/00 (2006.01)
C02F 1/461 (2006.01) C25B 1/04 (2006.01)
C12M 1/00 (2006.01) C25B 3/00 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2019/052109

(22) Date de dépôt international :

12 septembre 2019 (12.09.2019)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1858238 13 septembre 2018 (13.09.2018) FR

(71) Déposants : **CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE** [FR/FR] ; 3, rue Michel-Ange, 75016 PARIS (FR). **INSTITUT NATIONAL DE RECHERCHE EN SCIENCES ET TECHNOLOGIES POUR L'ENVIRONNEMENT ET L'AGRICULTURE (IRSTEA)** [FR/FR] ; 1 rue Pierre-Gilles de Gennes, CS 10030, 92761 ANTONY CEDEX (FR).

(72) Inventeurs : **BERGEL, Alain** ; 42 rue Pigni, 31500 TOULOUSE (FR). **BLANCHET, Elise** ; Ibis Chemin du Clos, 31570 BOURG ST BERNARD (FR). **BOUCHEZ, Théodore** ; 5 rue de la Loutre, 91630 VILLEMORIS (FR). **ERABLE, Benjamin** ; Impasse du Tigou, 81500 GIROUSSENS (FR). **ETCHEVERRY, Luc** ; 100 rue de l'Eglise, 31450 MONTLAUR (FR). **TIAN, Jianghao** ; 17 Avenue Nationale, 91300 MASSY (FR).

(54) Title: METHOD FOR IN SITU REGENERATION OF A BIO-ANODE OF A BIO-ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS DEVICE

(54) Titre : PROCÉDÉ DE RÉGÉNÉRATION IN SITU D'UNE BIO-ANODE D'UN DISPOSITIF DE SYNTHÈSE BIO-ÉLECTROCHIMIQUE

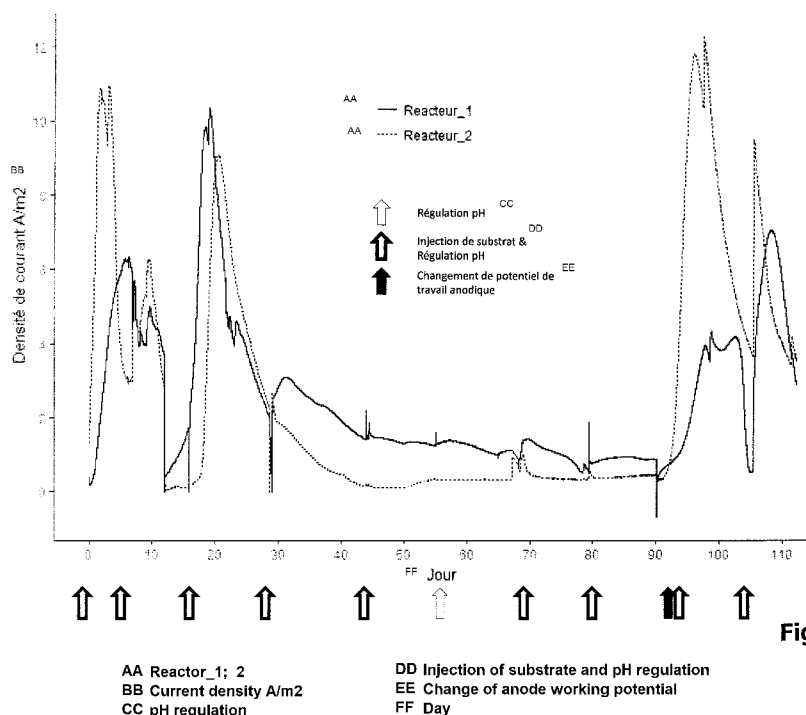


Fig. 3

(57) Abstract: A method for regenerating a working electrode of an electrochemical device functioning in electrolyser mode comprising a working electrode (bio-anode) covered with a biofilm, a cathode and optionally a reference electrode, a positive nominal potential difference (ddp) being applied, during nominal operation, either between the bio-anode and the cathode, or between the bio-anode and the reference electrode, characterised in that it comprises either a reduction in the ddp of at least 10% of the ddp applied between the bio-anode to be regenerated and the cathode, in the absence of a reference electrode, or a reduction in the working potential imposed on the working electrode (the bio-anode) to be regenerated relative to the reference electrode of at least 0.05

(74) **Mandataire : LE CLOIREC, Claudine** et al. ; IPSILON,
3, rue Edouard Nignon, 44300 Nantes (FR).

(81) **États désignés** (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible*) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) **États désignés** (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2(h))

V/SHE, allowing the nominal operation of the electrolyser to be restored. Regeneration can be carried out by the production of H₂ at the surface of the bio-anode by changing its polarity by inserting a counter-electrode into the anode chamber of the bio-anode.

(57) **Abbrégé** : Procédé de régénération d'une électrode de travail d'un dispositif électrochimique fonctionnant en mode électrolyseur comportant une électrode de travail (bio-anode) recouverte d'un biofilm, une cathode et éventuellement une électrode de référence, une différence de potentiel (ddp) nominale positive étant appliquée, en fonctionnement nominal, soit entre la bio-anode et la cathode, soit entre la bio-anode et l'électrode de référence, caractérisé en ce qu'il comprend soit une diminution de la ddp d'au moins 10 % de ddp appliquée entre la bio-anode à régénérer et la cathode, en l'absence d'électrode de référence, soit une diminution du potentiel de travail imposé à l'électrode de travail (la bio-anode) à régénérer par rapport à l'électrode de référence d'au moins 0,05 V/ESH, permettant de restaurer le fonctionnement nominal de l'électrolyseur. La régénération peut être poursuivie par la production de H₂ à la surface de la bionode en changeant sa polarité par insertion d'une contre-électrode dans le compartiment anodique de la bio-anode.

Procédé de régénération *in situ* d'une bio-anode d'un dispositif de synthèse bio-électrochimique

5

DOMAINE DE L'INVENTION

La présente invention concerne les procédés d'électrolyse bio-électrochimiques, notamment les procédés mettant en œuvre des électrodes appelées bio-électrodes au contact de microorganismes, et concerne plus particulièrement un procédé de
10 régénération de ces bio-électrodes et son utilisation à partir de solutions renfermant des déchets organiques.

ETAT DE LA TECHNIQUE

Ces procédés d'électrolyse bio-électrochimiques permettent notamment, à partir de
15 solutions renfermant des déchets organiques, de produire des molécules d'intérêt telles que des acides organiques et/ou des alcools.

La demande de brevet WO2016/051064 décrit un dispositif bio-électrochimique, qui comporte à la fois une bio-anode et une bio-cathode, l'électrolyte du compartiment
20 anodique ainsi que l'électrolyte du compartiment cathodique renfermant des microorganismes en suspension ou sous forme de biofilm(s). Dans ce dispositif, l'activité de la bio-cathode est optimisée en vue de la production d'espèces chimiques particulières dans l'électrolyte, tels que des acides acétique, lactique et/ou propionique ou des alcools. Ces synthèses de molécules organiques par voie microbienne sont
25 réalisées grâce à des bactéries électro-actives présentes à la surface de l'électrode.

Un des problèmes actuels à résoudre est d'améliorer la fiabilité et durabilité de ces procédés bio-électrochimiques, en vue d'applications au stade industriel.

30 Plus particulièrement dans le procédé mentionné ci-dessus, l'objectif principal est d'augmenter la durabilité de la bio-anode. Il a en effet été constaté que l'activité de cette bio-anode diminue considérablement après quelques semaines de

fonctionnement. Ce phénomène a été défini comme le « vieillissement » de la bio-anode, probablement dû à un colmatage du biofilm sur cette électrode. En effet, un biofilm composé de bactéries électro-actives (notamment du genre *Geobacter*) est nécessaire pour le fonctionnement de la bio-anode. D'autres microorganismes non électro-actifs se développent également sur ce biofilm et inhibent ainsi son activité. Le dépôt de particules non-solubles aggrave encore cet effet.

Un but de l'invention est donc de proposer un moyen d'agir contre le « vieillissement » de cette bio-anode.

10 L'art antérieur donne des exemples de procédés de nettoyage des capteurs de mesure en contact avec des fluides biologiques, sujets à l'encrassement par formation d'un film bactérien. Ces procédés de nettoyage impliquent souvent de vider la cellule électrochimique pour laver ledit capteur par passage d'un fluide de nettoyage (solution aqueuse, organique ou gazeuse).

15

Une autre solution est présentée dans la demande de brevet WO 2014/108689 qui prévoit une étape de circulation d'air, selon un flux laminaire, après incorporation d'un échantillon à tester, dans la cellule de mesure à flux continu, afin de nettoyer la cellule et le capteur pendant le protocole de mesure.

20

Une telle solution, avec injection d'air, est tout à fait déconseillée pour les électrodes (notamment des bio-anodes) fonctionnant en milieu anaérobie, notamment dans les dispositifs de synthèse électrochimiques. Il n'est pas non plus possible de vider le compartiment anodique ou cathodique pour nettoyer l'électrode correspondante, ce qui interromprait le fonctionnement du dispositif électrochimique et nécessiterait une réadaptation des électrodes pour rétablir les microorganismes électro-actifs sur ces dernières.

25 Le document JP5924241 décrit un dispositif de mesure en continu de l'oxygène dissous dans l'eau au moyen d'une sonde placée dans une enveloppe cylindrique dans laquelle circule l'eau. Pour éviter les dépôts pouvant affecter la mesure de la sonde, un fort courant d'eau ascendant autour de la sonde est créé par l'injection de bulles d'air dans la partie supérieure de l'enveloppe, au-dessus de ladite sonde.

Le document JPH0416746 décrit un système de nettoyage de sondes destinées à mesurer certains paramètres physicochimiques en continu dans les eaux usées, notamment la concentration en O₂ dissous. Un système de bullage d'air permet de
5 générer des courants afin de détacher les dépôts formés à la surface de la fenêtre de détection optique, qui altèrent la mesure par exemple de l'oxygène dissous. La génération de ces bulles s'effectue à l'intérieur de la cellule de mesure soit par l'introduction d'électrodes permettant l'électrolyse de l'eau, lesdites électrodes étant disposées respectivement de part et d'autre de la fenêtre de mesure à nettoyer, soit
10 par l'introduction d'une résistance chauffante placée au-dessous de la fenêtre de mesure provoquant l'ébullition. De telles solutions ne sont pas non plus adaptables à des bio-anodes (un chauffage est à exclure pour ne pas détruire le biofilm actif et la génération d'oxygène par électrolyse est à éviter pour un fonctionnement en milieu anaérobie).

15

Les solutions de l'art antérieur ne sont nullement satisfaisantes, pour résoudre le vieillissement des bio-anodes qui provoque une réduction importante de la densité de courant, dans un procédé d'électrolyse bio-électrochimique.

20 BUTS DE L'INVENTION

Un premier but de l'invention est de pallier les inconvénients de l'art antérieur en proposant, dans un procédé d'électrolyse bio-électrochimique, un moyen permettant de débarrasser la surface d'une bio-anode des impuretés ou microorganismes gênant ou inhibant son fonctionnement.

25

Un autre but de l'invention est de proposer un procédé de régénération de la surface de la bio-anode sans détruire totalement, c'est-à-dire en maintenant au moins en partie, le biofilm électro-actif présent sur cette surface.

30 Un autre but de l'invention est de proposer, un procédé de régénération de l'activité électrochimique d'une bio-électrode « vieillissante », sans introduire de moyens complexes dans le dispositif électrochimique, sans vider le compartiment anodique ni sans changer l'anode

DESCRIPTION DE L'INVENTION

A cet effet la présente invention concerne un procédé de régénération d'une électrode de travail d'un dispositif électrochimique fonctionnant en mode électrolyseur
5 comportant :

- au moins une électrode de travail, dénommée bio-anode, présentant une surface immergée dans un électrolyte renfermant des microorganismes électro-actifs dans un compartiment anodique, ladite bio-anode étant recouverte d'un biofilm,
- une contre électrode, dénommée cathode, plongeant dans un électrolyte d'un
10 compartiment cathodique,
- et éventuellement une électrode de référence,

une différence de potentiel (ddp) nominale positive étant appliquée, en fonctionnement nominal, soit entre l'électrode de travail, correspondant à la bio-anode, et la contre électrode, correspondant à la cathode, soit entre l'électrode de travail et l'électrode de
15 référence (correspondant à un potentiel imposé)

caractérisé en ce que le procédé de régénération de la bio-anode recouverte d'un biofilm comprend l'une des actions I ou II suivantes :

- Soit l'action I) : une étape de diminution de la ddp d'au moins 10 % de la valeur de la différence de potentiel appliquée entre l'électrode de travail, correspondant à la
20 bio-anode à régénérer, et la contre électrode, dénommée contre-électrode primaire, lors du fonctionnement du dispositif électrochimique en mode électrolyseur ne faisant pas intervenir une électrode de référence,
- Soit l'action II) : lorsque le dispositif comprend une électrode de référence, une première étape de diminution du potentiel imposé à l'électrode de travail (la bio-anode) à régénérer d'au moins 0,05 V par rapport à l'électrode de référence, ledit
25 potentiel imposé étant exprimé en Volt par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH),
permettant de restaurer le fonctionnement nominal de l'électrolyseur.

30 Les inventeurs ont en effet constaté que la diminution de la ddp d'au moins 10 % de la valeur de la différence de potentiel appliquée entre la bio-anode à régénérer et la cathode (ici contre électrode primaire) (action I) ou lorsque le dispositif comprend une électrode de référence, la diminution d'au moins 0,05 V /ESH du potentiel de travail imposé à la bio-anode à régénérer (action II) pouvait être suffisante pour régénérer la
35 bio-anode et restaurer le fonctionnement nominal de l'électrolyseur.

Au sens de l'invention, une « bio-électrode » (« bio-anode » ou « bio-cathode ») est une électrode recouverte au moins en partie d'un biofilm bactérien comprenant des organismes électro-actifs, c'est-à-dire recouverte au moins sur une partie de sa surface
5 immergée dans l'électrolyte par un biofilm bactérien. Selon un mode de réalisation, la totalité de la surface immergée de la bio-électrode est recouverte de biofilm. Alternativement, selon un autre mode de réalisation, une partie seulement de la surface de la bio-électrode est recouverte de biofilm. Dans ce dernier mode de réalisation, la surface recouverte de biofilm est suffisante pour générer l'activité
10 recherchée, notamment dans le cas d'une oxydation de déchets organiques ou d'une synthèse bio-électrochimique.

Les microorganismes électro-actifs sont typiquement des microorganismes anaérobies. Les microorganismes diffèrent en fonction de l'électrode sur laquelle ils se développent
15 sous forme de biofilm, et des caractéristiques de l'électrolyte dans lequel ils sont immergés. Par exemple, lorsque des eaux usées ou des biodéchets sont injectés dans l'électrolyte anodique, on observe une population abondante affiliée au genre *Geobacter*. Par contre, dans un milieu salin, d'autres genres tels que *Geoalkalibacter* ou *Desulforomonas* peuvent devenir dominants. Ainsi, lorsque les micro-organismes
20 sont situés sur l'anode, on parle de microorganismes électro-actifs anodiques, tandis que lorsque les micro-organismes sont situés sur la cathode, on parle de microorganismes électro-actifs cathodiques ou électrotrophes.

Selon un mode de réalisation de l'invention, lorsqu'une la première étape de
25 régénération, comprenant l'une des actions I ou II, est insuffisante pour la restauration du fonctionnement nominal de l'électrolyseur, ces actions sont suivies d'une seconde étape comprenant :

- l'introduction dans le compartiment anodique d'une contre-électrode secondaire, ou la connexion d'une électrode secondaire déjà en place dans le compartiment
30 anodique, ou la connexion d'une surface conductrice déjà présente dans le compartiment anodique en contact avec l'électrolyte jouant alors le rôle d'électrode secondaire,
- la déconnection de la contre-électrode primaire (la cathode initiale),

- puis une diminution de la différence de potentiel dans le cas de l'action I, ou du potentiel imposé dans le cas de l'action II, entre la bio-anode à régénérer et la contre électrode secondaire jusqu'à l'apparition d'un courant de réduction sur la bio-anode à régénérer, cette dernière fonctionnant alors temporairement en mode cathode, ce fonctionnement conduisant temporairement à l'apparition de bulles d'hydrogène sur la bio-anode à régénérer, lesdites bulles permettant un "décrochage" du biofilm de la bio-anode à régénérer.

Selon un mode de réalisation particulier du procédé selon l'invention, le dispositif électrochimique peut comprendre plusieurs bio-anodes dans le compartiment anodique. Dans ce cas, dans la seconde étape de régénération d'une des bio-anodes, dénommée première bio-anode, l'une des bio-anodes, dénommée seconde bio-anode, sert de contre-électrode secondaire.

De manière préférée, dans la première étape de régénération :

- soit ladite action I comprend une diminution de la ddp comprise entre 10 % et 70 % de la valeur de la différence de potentiel appliquée l'électrode de travail (bio-anode) et la cathode lors du fonctionnement du dispositif électrochimique en mode électrolyseur.
- soit ladite action II, dans la première étape de régénération, ladite action II comprend une diminution du potentiel imposé à l'électrode de travail (la bio-anode) à régénérer jusqu'à un potentiel imposé à l'électrode de travail compris entre 0,05 V et -0,15 V par rapport à l'électrode de référence, ledit potentiel imposé étant indiqué par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH).

De manière préférée, lorsque la seconde étape de régénération est mise en œuvre :

- dans le cas d'un dispositif électrochimique ne faisant pas intervenir une électrode de référence, la seconde étape comprend l'application d'une différence de potentiel (ddp) négative entre l'électrode de travail (bio-anode) et ladite seconde contre électrode, jusqu'à l'établissement d'un courant de réduction inférieur à -1A/m^2 sur la bio-anode à régénérer qui fonctionne alors temporairement en cathode ;
- dans le cas d'un dispositif électrochimique faisant intervenir une électrode de référence, la seconde étape comprend l'application à la bio-anode à régénérer

d'un potentiel inférieur ou égal à $-0,65 \text{ V/ESH}$ conduisant à un courant de réduction inférieur à -1 A/m^2 sur ladite bio-anode à régénérer. En variante, la seconde étape peut comprendre l'application à la bio-anode à régénérer d'un potentiel compris entre $-0,65 \text{ V/ESH}$ et $-1,7 \text{ V/ESH}$, intensifiant la production des bulles d'hydrogène.

Un tel procédé permet de déclencher la production de dihydrogène au niveau de la surface de l'électrode de travail (bio-anode) à traiter et il a été constaté que cette production de dihydrogène génère la formation de fines bulles de ce gaz qui permettent de « décrocher » des impuretés du biofilm, ainsi que des microorganismes de la couche externe du biofilm recouvrant ladite bio-électrode.

Les bulles de dihydrogène générées n'impactent pas négativement le milieu anaérobie dans le compartiment anodique nécessaire à l'oxydation de matières organiques solubles issus de déchets tels que les hydrolysats de biodéchets.

Ce procédé peut être appliqué pendant une courte durée, par exemple une minute, ou une durée plus longue si nécessaire.

Une fraction des microorganismes électro-actifs restent néanmoins « accrochés » à ladite bio-électrode. Le biofilm électro-actif est ainsi en partie préservé, et peut à nouveau se développer sur les zones décolmatées à la surface de l'électrode, permettant la reprise du fonctionnement nominal du dispositif électrochimique.

Selon un mode de réalisation avantageux, la cathode du dispositif électrochimique est une bio-cathode. L'invention s'applique avantageusement aux dispositifs de synthèse bio-électrochimique comportant au moins une bio-anode et une bio-cathode tels que décrits dans la demande de brevet WO2016/051064.

Le procédé décrit ci-dessus vise à régénérer une bio-anode dont les performances sont dégradées, mais il est également possible d'appliquer ce procédé à titre préventif, avant même que des performances du dispositif électrochimique commencent à se dégrader.

La présente invention concerne également l'utilisation du procédé de régénération, tel que décrit ci-dessus, d'une électrode de travail d'un dispositif électrochimique fonctionnant en mode électrolyseur à la régénération de bio-anode immergée dans un électrolyte alimenté en substrats carbonés organiques.

Plus particulièrement, il peut s'appliquer à la régénération d'une électrode de travail d'un dispositif électrochimique fonctionnant en mode électrolyseur à la régénération de bio-anode couplée à une bio-cathode d'un réacteur d'électrosynthèse microbienne, mettant en œuvre des substrats carbonés organiques.

Lesdits substrats carbonés organiques peuvent être des déchets organiques choisis parmi : des hydrolysats de bio-déchets, des boues hydrolysées de stations d'épuration, différentes fractions liquides organiques de stations d'épuration, des eaux usées urbaines après décantation primaire, des effluents industriels organiques, des effluents d'industries agro-alimentaires, des digestats de stations d'épuration, ou un mélange de plusieurs de ceux-ci.

BREVE DESCRIPTION DES FIGURES

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront dans la description ci-dessous d'exemples de réalisation, non limitatifs, en référence aux schémas annexés, dans lesquels :

La figure 1 schématise un dispositif électrochimique de laboratoire comportant une bio-anode et une bio-cathode ;

La figure 2 est une vue de dessus en perspective d'un dispositif électrochimique pilote ;

La figure 3 est un diagramme présentant la variation de la densité de courant, en fonction du temps, du dispositif de la figure 1 avec changement de potentiel anodique (flèche noire) ;

La figure 4 est un diagramme présentant la variation de la densité de courant, en fonction du temps, du dispositif de la figure 2 avec changement de potentiel anodique (flèche noire).

EXEMPLES

Exemple 1

Le dispositif électrochimique, présenté à la figure 1, est un électrolyseur 1 à double compartiments comportant une bio-anode 3 et une bio-cathode 5. Les deux
5 compartiments anodique 13 et cathodique 15 sont constitués de récipients en verre de 1,5 L de volume total séparés par une membrane 14 échangeuse de cations (MEC, Fumasep® FKE, Germany). Les deux compartiments sont fermés par un couvercle et étanches au gaz.

10 L'électrolyte de base 12A, 12C utilisé est le milieu synthétique du test de BMP (Biochemical Methane Potential ISO 11734).

Substrat

Un bio-déchets de produits alimentaires a été utilisé en tant que substrat du
15 compartiment anodique. Il est composé de pommes de terre (8,1%), de tomates (3,4%), de steak haché (8,1%), de poudre de lait (0,7%), de biscuits secs (4,1%) et d'eau (75,6%). Après le mélange de toutes les fractions, le biodéchets est laissé fermenter pendant 5 jours à 35 degrés C°. Ainsi, la composition du biodéchets en acides gras volatils (AGVs) est: l'acide lactique (55%), l'acide butyrique (24%), l'acide
20 propionique (10%), l'acide acétique (7%), l'acide formique (3%) et l'acide valérique (1%). Le biodéchets a été centrifugé à 7000 g pendant 5 min pour récolter sa fraction liquide (le surnageant). La DCO (demande chimique en oxygène) moyenne de cette fraction est d'environ 100 g/L. Le surnageant du biodéchets a été injecté dans le
25 compartiment anodique pour avoir un DCO de 2,5 g/L à chaque alimentation en substrat.

Le matériau de base de la bio-anode est un morceau de 4 cm * 4 cm de tissu de carbone (Paxitech®, France) il est connecté au circuit électrique par un fil 23 de platine. Le matériau de la bio-cathode est une plaque d'acier inoxydable (Outokumpu®,
30 254 SMO) de 4 cm * 4 cm connectée au circuit électrique par une tige d'acier 25.

Une électrode de référence au calomel saturée ECS est également présente dans le compartiment anodique 13. La bio-anode a été utilisée comme électrode de travail et la bio-cathode en tant que contre-électrode.

5 L'anode 3 est polarisée à +0,158 V par rapport à l'électrode de référence ECS au moyen d'un potentiostat (BioLogic®, France, VMP3 non représenté, piloté par le logiciel EC-Lab).

10 Afin de quantifier l'activité d'une bio-anode, la méthode la plus utilisée est de mesurer la densité de courant maximum qu'elle est capable de produire en présence d'un substrat organique. La densité de courant (A/m^2) à la bio-anode a ainsi été suivie en fonction du temps dans deux dispositifs électrochimiques (voir la courbe de la figure 3 présentant la densité de courant en traits pleins pour le réacteur n°1 et en traits pointillés pour le réacteur n°2).

15 Après environ 30 jours de fonctionnement à cette différence de potentiel, le diagramme de la figure 3 montre que la densité de courant à la bio-anode chute fortement, malgré des injections de substrat régulières (flèches blanches épaisses).

20 Le potentiel imposé à la bio-anode du réacteur n°2 a été diminué à 90 jours jusqu'à une valeur de -0,2 V/ECS (correspondant à -0,04 V/ESH).

Le diagramme de la figure 3 montre alors une très nette augmentation de la densité de courant, confirmant la restauration de l'activité à la bio-anode, et donc la régénération de cette dernière.

25

Exemple 2

30 Le réacteur 20 bio-électrochimique schématisé à la figure 2, a été conçu pour mimer les conditions industrielles. Cet électrolyseur comprend trois compartiments séparés par deux membranes échangeuses d'ions : un compartiment anodique 43 qui enferme deux bio-anodes 32 et 33 (reliées électriquement à l'extérieur du réacteur). Ce compartiment est séparé par une membrane échangeuse de cations, d'un compartiment inter-membranaire 30 qui est lui-même séparé par une membrane

échangeuse d'anions du compartiment cathodique 45 qui enferme la bio-cathode 35. Les volumes de ces trois compartiments sont de 5,25 L, 2 L et 5,25 L respectivement.

La *bio-cathode* 35 est une électrode granulaire comprenant des grains de carbone, logés dans des paniers métalliques eux-mêmes maintenus dans un cadre métallique. Le cadre est connecté à un collecteur de courant. Les bio-anodes 32, 33 se composent chacune d'un cadre métallique formé de deux parties parallèles qui enserrant entre elles deux grilles inox logeant entre elles un tissu de carbone. Ce tissu de carbone peut se présenter sous la forme d'un élément unique ou sous la forme d'un élément de bandes de tissu.

Ces bio-électrodes sont connectées à un potentiostat (BioLogic®, France, VMP3 non représenté, piloté par le logiciel EC-Lab), une différence de potentiel de 1,1 V étant imposée entre les bio-anodes et la bio-cathode.

15

Des électrodes de référence (Ag/AgCl) 36, 37 sont présentes respectivement dans les compartiments anodique 43 et cathodique 45. Dans un réacteur à échelle industrielle, ces électrodes de référence peuvent être absentes.

L'électrolyte cathodique est le milieu BMP modifié avec 30 g/L de NaHCO_3 . L'électrolyte anodique de base est composé de 12,5 g/L de $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 3 g/L de KH_2PO_4 , 0,5 g/L de NaCl , 1 g/L de NH_4Cl et 30 g/L de NaHCO_3 . L'électrolyte du compartiment inter-membranaire 30 est composé de 35 g/L de KCl et 32,6 g/L de KH_2PO_4 .

25

Le même substrat que l'exemple 1 a été introduit dans le compartiment anodique.

Le pH de l'électrolyte du compartiment anodique est maintenu à 7 par injection automatique d'une solution de K_2CO_3 . Des systèmes de régulation du niveau du liquide anodique 40 et/ou cathodique 41 peuvent être prévus.

30

Malgré une alimentation quotidienne du compartiment anodique en substrat qui génère une légère augmentation de l'activité à la bio-anode (voir sur la figure 4 la densité de courant en A/m²), l'activité globale décroît dans le temps et devient très basse dès le 15^e jour. A ce stade, a alors été réalisé un traitement de régénération par application
5 d'un potentiel de -1 V à la bio-anode (flèche en pointillés) qui a provoqué la production de dihydrogène sous la forme de bulles.

La courbe de la figure 4 montre alors une augmentation sensible de la densité de courant, preuve d'une restauration *in situ* de l'activité à la bio-anode, et donc de la régénération de cette dernière.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de régénération d'une électrode de travail d'un dispositif (1, 20) électrochimique fonctionnant en mode électrolyseur comportant :
 - 5 - au moins une électrode de travail, dénommée bio-anode (3 ; 32, 33), présentant une surface immergée dans un électrolyte (12A) renfermant des microorganismes électro-actifs dans un compartiment anodique (13 ; 43), ladite bio-anode étant recouverte d'un biofilm,
 - une contre électrode, dénommée cathode (5 ; 35), plongeant dans un électrolyte
10 (12C) d'un compartiment cathodique (15 ; 45),
 - et éventuellement une électrode de référence (ECS ; 36),une différence de potentiel (ddp) nominale positive étant appliquée, en fonctionnement nominal, soit entre l'électrode de travail, correspondant à la bio-anode, et la contre électrode, correspondant à la cathode, soit entre l'électrode de travail et l'électrode de
15 référence (correspondant à un potentiel imposé)
caractérisé en ce que le procédé de régénération de la bio-anode recouverte d'un biofilm comprend l'une des actions I ou II suivantes :
 - Soit l'action I) : une étape de diminution de la ddp d'au moins 10 % de la valeur de la
différence de potentiel appliquée entre l'électrode de travail, correspondant à la bio-
20 anode à régénérer, et la contre électrode, dénommée contre-électrode primaire, lors du fonctionnement du dispositif électrochimique en mode électrolyseur ne faisant pas intervenir une électrode de référence,
 - Soit l'action II) : lorsque le dispositif comprend une électrode de référence, une étape
de diminution du potentiel imposé à l'électrode de travail (la bio-anode) à régénérer
25 d'au moins 0,05 V par rapport à l'électrode de référence, ledit potentiel imposé étant indiqué par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH),
permettant de restaurer le fonctionnement nominal de l'électrolyseur.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que lorsqu'une première étape
30 de régénération, comprenant l'une des actions I ou II, est insuffisante pour la restauration du fonctionnement nominal de l'électrolyseur, ces actions sont suivies d'une seconde étape comprenant :
 - l'introduction dans le compartiment anodique (13 ; 43) d'une contre-électrode
secondaire, ou la connexion d'une électrode secondaire déjà en place dans le
35 compartiment anodique, ou la connexion d'une surface conductrice déjà présente dans le compartiment anodique en contact avec l'électrolyte jouant alors le rôle d'électrode

secondaire,

- la déconnection de la contre-électrode primaire (la cathode initiale),
 - puis une diminution de la différence de potentiel dans le cas de l'action I, ou du potentiel imposé dans le cas de l'action II, entre la bio-anode à régénérer et la contre
- 5 électrode secondaire jusqu'à l'apparition d'un courant de réduction sur la bio-anode à régénérer, cette dernière fonctionnant alors temporairement en mode cathode, ce fonctionnement conduisant temporairement à l'apparition de bulles d'hydrogène sur la bio-anode à régénérer, lesdites bulles permettant un « décrochage » du biofilm de la bio-anode à régénérer.

10

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le dispositif électrochimique comprend plusieurs bio-anodes (32, 33) dans le compartiment anodique (43), et dans la seconde étape de régénération d'une des bio-anodes, dénommée première bio-anode, l'une des bio-anodes, dénommée seconde bio-anode, sert de contre-électrode

15 secondaire.

15

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que ladite action I comprend une diminution de la ddp comprise entre 10 % et 70 % de la valeur de la différence de potentiel appliquée entre l'électrode de travail (bio-anode)

20 et la cathode lors du fonctionnement du dispositif électrochimique en mode électrolyseur.

20

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que dans la première étape de régénération, ladite action II comprend une diminution du

25 potentiel imposé à l'électrode de travail (la bio-anode) à régénérer jusqu'à un potentiel imposé à l'électrode de travail compris entre 0,05 V et -0,15 V par rapport à l'électrode de référence, ledit potentiel de travail étant exprimé en Volt par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH).

25

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 4 caractérisé en ce que, dans le cas d'un dispositif électrochimique ne faisant pas intervenir une électrode de référence, la seconde étape comprend l'application d'une différence de potentiel (ddp) négative entre l'électrode de travail (bio-anode) et ladite seconde contre électrode, jusqu'à l'établissement d'un courant inférieur à -1A/m^2 sur la bio-anode à régénérer.

30

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 ou 3 caractérisé en ce que,

35

dans le cas d'un dispositif électrochimique faisant intervenir une électrode de référence (ECS ; 36), la seconde étape comprend l'application à la bio-anode à régénérer d'un potentiel inférieur ou égal à -0,65 V/ESH conduisant à un courant inférieur à -1A/m² sur ladite bio-anode à régénérer.

5

8. Procédé selon la revendication 7 caractérisé en ce que la seconde étape comprend l'application à la bio-anode à régénérer d'un potentiel compris entre -0,65 V/ESH et -1,7 V /ESH, intensifiant la production des bulles d'hydrogène.

10 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la cathode est une bio-cathode.

10. Utilisation du procédé de régénération selon l'une quelconque des revendications précédentes, d'une électrode de travail d'un dispositif électrochimique fonctionnant en mode électrolyseur à la régénération de bio-anode immergée dans un électrolyte alimenté en substrats carbonés organiques.

11. Utilisation du procédé de régénération, selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, d'une électrode de travail d'un dispositif électrochimique fonctionnant en mode électrolyseur à la régénération de bio-anode couplée à une bio-cathode d'un réacteur d'électrosynthèse microbienne, mettant en œuvre des substrats carbonés organiques.

12. Utilisation selon l'une des revendications 10 ou 11, dans laquelle les substrats carbonés organiques sont des déchets organiques choisis parmi : des hydrolysats de bio-déchets, des boues hydrolysées de stations d'épuration, différentes fractions liquides organiques de stations d'épuration, des eaux usées urbaines après décantation primaire, des effluents industriels organiques, des effluents d'industries agro-alimentaires, des digestats de stations d'épuration, ou un mélange de plusieurs de ceux-ci.

30

1/3

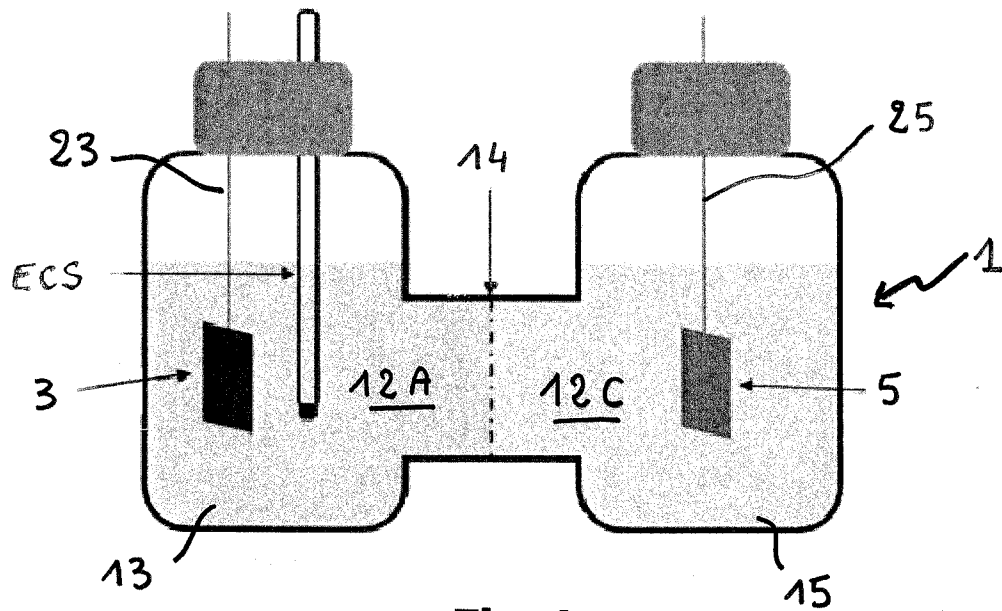


Fig. 1

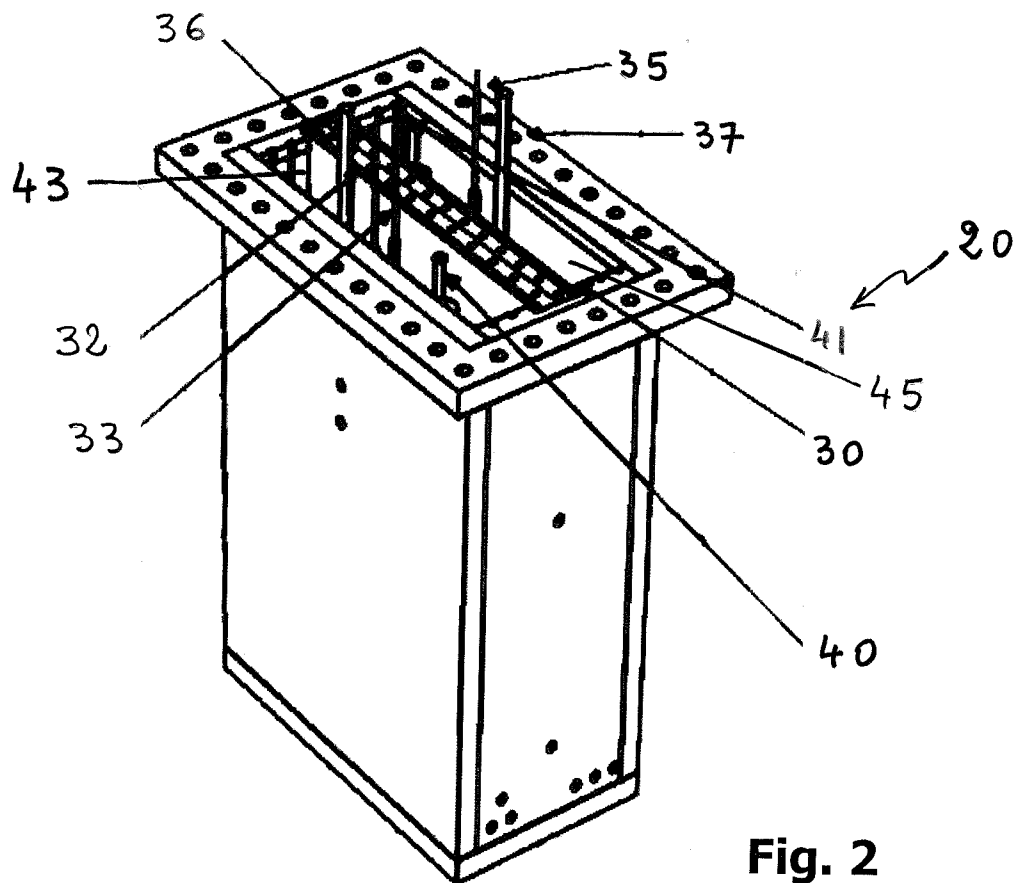


Fig. 2

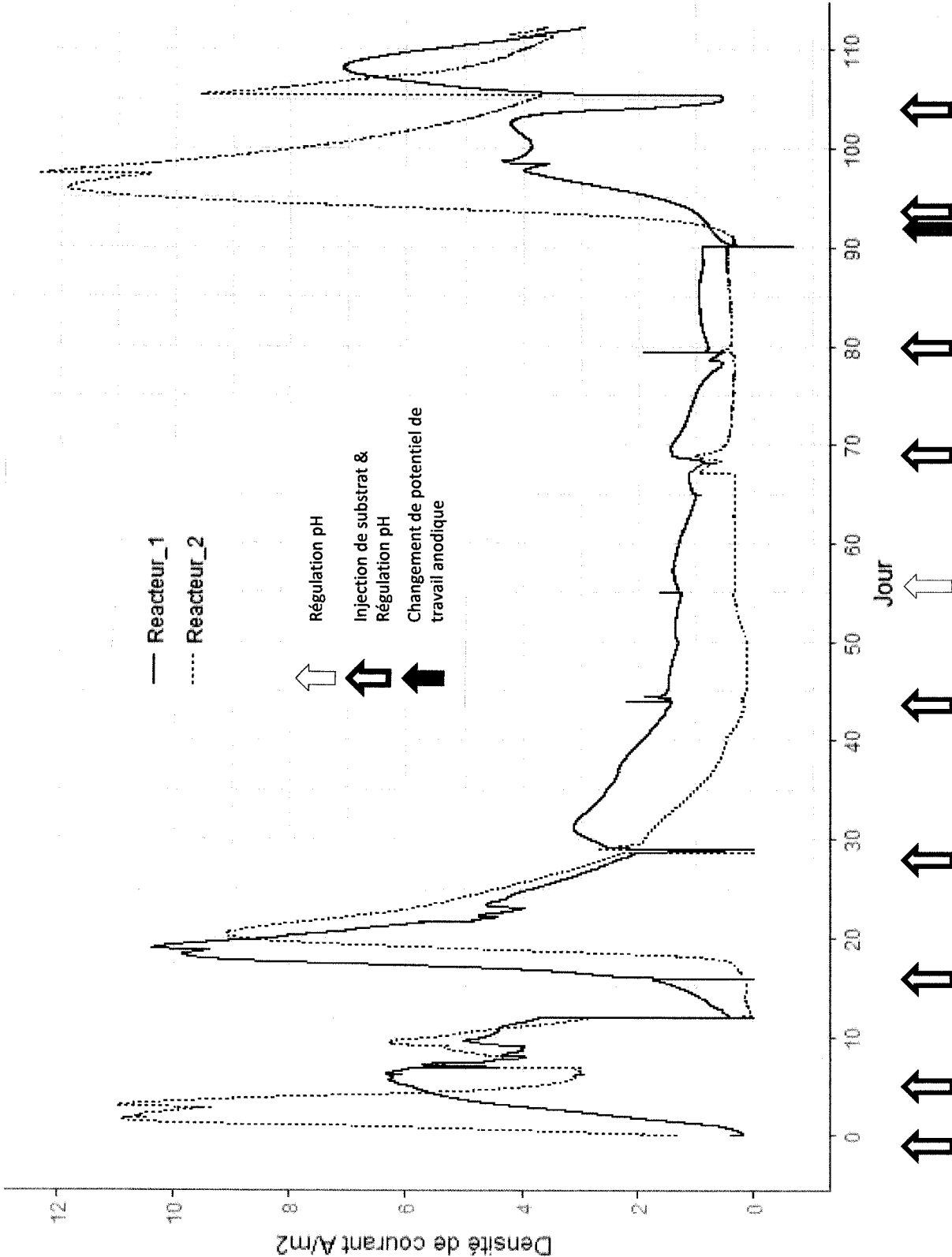


Fig. 3

3/3

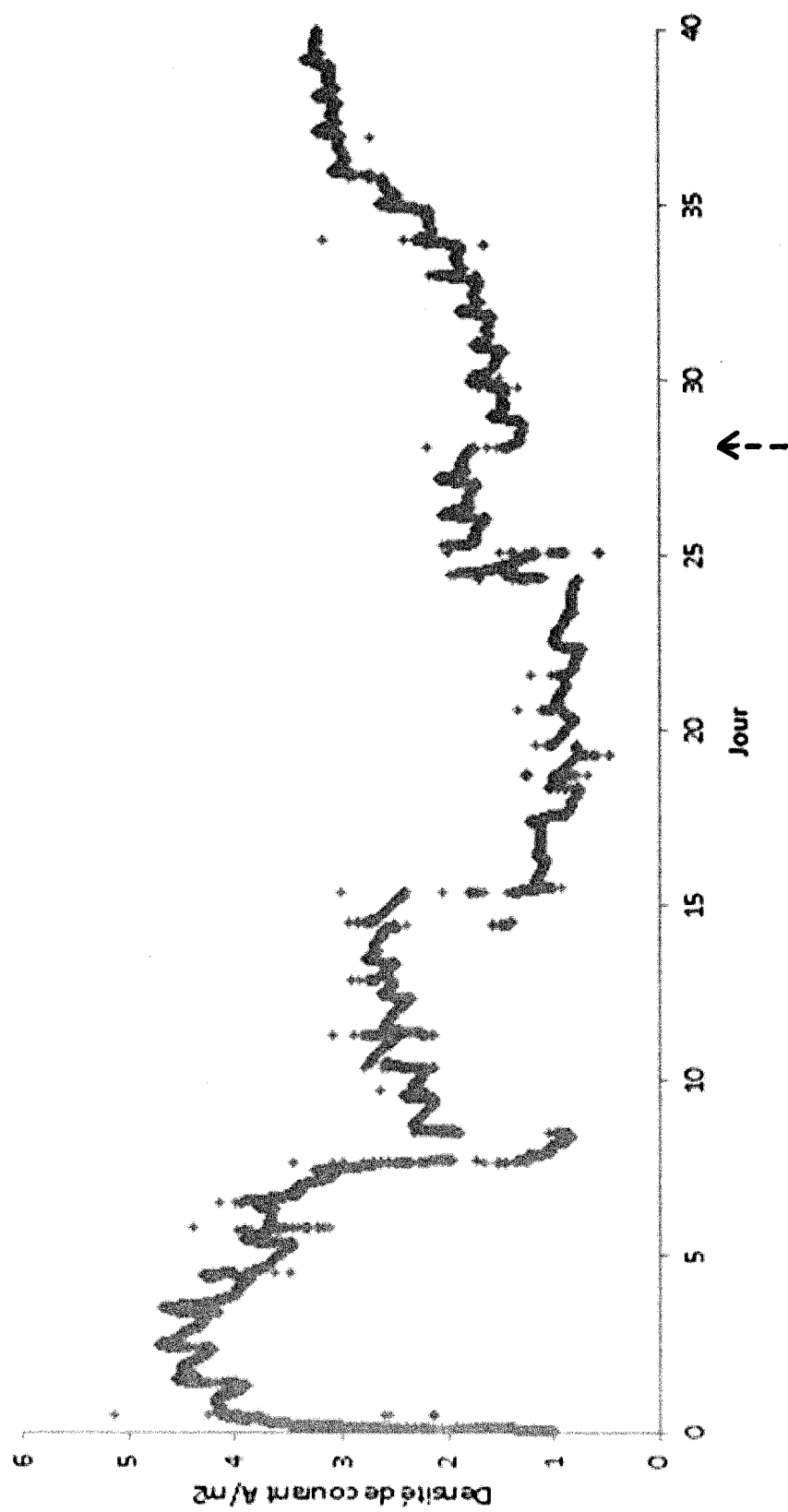


Fig. 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR2019/052109

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C25B 15/00 (2006.01)i; C02F 1/461 (2006.01)i; C12M 1/00 (2006.01)i; C02F 3/00 (2006.01)i; C25B 1/04 (2006.01)i; C25B 3/00 (2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC														
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C25B; C02F; C12M Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data														
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>MARIANNA VILLANO ET AL. "Electrochemically assisted methane production in a biofilm reactor" <i>JOURNAL OF POWER SOURCES, ELSEVIER SA, CH</i>, Vol. 196, No. 22, 05 July 2011 (2011-07-05), pages 9467-9472, [retrieved on 2011-07-12] DOI: 10.1016/J.JPOWSOUR.2011.07.016 ISSN: 0378-7753, XP028283674 abstract page 9467 - page 9468</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2003205458 A1 (ROYCHOWDHURY SUKOMAL [US]) 06 November 2003 (2003-11-06) paragraph [0017] claim 1 paragraph [0036] paragraph [0041]</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>GB 2033428 A (NAT RES DEV) 21 May 1980 (1980-05-21) claims 1, 5, 8, 9, 12</td> <td>1-12</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	A	MARIANNA VILLANO ET AL. "Electrochemically assisted methane production in a biofilm reactor" <i>JOURNAL OF POWER SOURCES, ELSEVIER SA, CH</i> , Vol. 196, No. 22, 05 July 2011 (2011-07-05), pages 9467-9472, [retrieved on 2011-07-12] DOI: 10.1016/J.JPOWSOUR.2011.07.016 ISSN: 0378-7753, XP028283674 abstract page 9467 - page 9468	1-12	A	US 2003205458 A1 (ROYCHOWDHURY SUKOMAL [US]) 06 November 2003 (2003-11-06) paragraph [0017] claim 1 paragraph [0036] paragraph [0041]	1-12	A	GB 2033428 A (NAT RES DEV) 21 May 1980 (1980-05-21) claims 1, 5, 8, 9, 12	1-12
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
A	MARIANNA VILLANO ET AL. "Electrochemically assisted methane production in a biofilm reactor" <i>JOURNAL OF POWER SOURCES, ELSEVIER SA, CH</i> , Vol. 196, No. 22, 05 July 2011 (2011-07-05), pages 9467-9472, [retrieved on 2011-07-12] DOI: 10.1016/J.JPOWSOUR.2011.07.016 ISSN: 0378-7753, XP028283674 abstract page 9467 - page 9468	1-12												
A	US 2003205458 A1 (ROYCHOWDHURY SUKOMAL [US]) 06 November 2003 (2003-11-06) paragraph [0017] claim 1 paragraph [0036] paragraph [0041]	1-12												
A	GB 2033428 A (NAT RES DEV) 21 May 1980 (1980-05-21) claims 1, 5, 8, 9, 12	1-12												
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.														
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family														
Date of the actual completion of the international search 07 January 2020		Date of mailing of the international search report 20 January 2020												
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Desbois, Valérie Telephone No.												

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR2019/052109**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	LORI ZACHAROFF ET AL. "Reduction of low potential electron acceptors requires the CbcL inner membrane cytochrome of <i>Geobacter sulfurreducens</i> " <i>BIOELECTROCHEMISTRY</i> , NL, Vol. 107, 05 September 2015 (2015-09-05), pages 7-13 DOI: 10.1016/j.bioelechem.2015.08.003 ISSN: 1567-5394, XP055585706 abstract 4. Conclusions; page 13, line 1	1-12
A	FR 2843490 A1 (CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR] ET AL.) 13 February 2004 (2004-02-13) claims 1, 2, 7, 9, 10, 12, 13, 15, 16, 17	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/FR2019/052109

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)	
US	2003205458	A1	06 November 2003	US	2003205458	A1	06 November 2003
				US	2007056842	A1	15 March 2007
				US	2011083971	A1	14 April 2011
GB	2033428	A	21 May 1980	NONE			
FR	2843490	A1	13 February 2004	AT	421777	T	15 February 2009
				AU	2003267685	A1	25 February 2004
				CA	2494747	A1	19 February 2004
				EP	1552577	A2	13 July 2005
				ES	2321603	T3	09 June 2009
				FR	2843490	A1	13 February 2004
				JP	5004422	B2	22 August 2012
				JP	2005535095	A	17 November 2005
				KR	20050083606	A	26 August 2005
				US	2006234110	A1	19 October 2006
				WO	2004015806	A2	19 February 2004

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2019/052109

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C25B15/00 C02F1/461 C12M1/00 C02F3/00 C25B1/04 C25B3/00 ADD. Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C25B C02F C12M Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	MARIANNA VILLANO ET AL: "Electrochemically assisted methane production in a biofilm reactor", JOURNAL OF POWER SOURCES, ELSEVIER SA, CH, vol. 196, no. 22, 5 juillet 2011 (2011-07-05), pages 9467-9472, XP028283674, ISSN: 0378-7753, DOI: 10.1016/J.JPOWSOUR.2011.07.016 [extrait le 2011-07-12] abrégé page 9467 - page 9468 ----- -/--	1-12
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 7 janvier 2020		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 20/01/2020
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Desbois, Valérie

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 2003/205458 A1 (ROYCHOWDHURY SUKOMAL [US]) 6 novembre 2003 (2003-11-06) alinéa [0017] revendication 1 alinéa [0036] alinéa [0041] -----	1-12
A	GB 2 033 428 A (NAT RES DEV) 21 mai 1980 (1980-05-21) revendications 1, 5, 8, 9, 12 -----	1-12
A	LORI ZACHAROFF ET AL: "Reduction of low potential electron acceptors requires the CbcL inner membrane cytochrome of Geobacter sulfurreducens", BIOELECTROCHEMISTRY, vol. 107, 5 septembre 2015 (2015-09-05), pages 7-13, XP055585706, NL ISSN: 1567-5394, DOI: 10.1016/j.bioelechem.2015.08.003 abrégé 4. Conclusions; page 13, ligne 1 -----	1-12
A	FR 2 843 490 A1 (CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR] ET AL.) 13 février 2004 (2004-02-13) revendications 1, 2, 7, 9, 10,12, 13, 15, 16, 17 -----	1-9

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2019/052109

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2003205458 A1	06-11-2003	US 2003205458 A1	06-11-2003
		US 2007056842 A1	15-03-2007
		US 2011083971 A1	14-04-2011

GB 2033428 A	21-05-1980	AUCUN	

FR 2843490 A1	13-02-2004	AT 421777 T	15-02-2009
		AU 2003267685 A1	25-02-2004
		CA 2494747 A1	19-02-2004
		EP 1552577 A2	13-07-2005
		ES 2321603 T3	09-06-2009
		FR 2843490 A1	13-02-2004
		JP 5004422 B2	22-08-2012
		JP 2005535095 A	17-11-2005
		KR 20050083606 A	26-08-2005
		US 2006234110 A1	19-10-2006
		WO 2004015806 A2	19-02-2004
