**thèse en cotutelle de M. Abdelghani GHANAM**

* **Résumé de la thèse en français**

L'industrialisation rapide et l'augmentation de la population sont aujourd'hui les principales causes des problèmes énergétiques et environnementaux liés à l'assainissement. Les technologies de traitement des eaux usées conventionnelles (stations de traitement, STEP) sont gourmandes en énergie et en coûts. De plus, les STEP ne sont pas assez qualifiées pour le traitement des contaminants non biodégradables (antibiotiques, métaux lourds…). Un rejet hautement toxique peut perturber les processus biologiques traditionnels des STEP. La surveillance en temps réel de la qualité des eaux usées joue donc un rôle crucial dans le bon fonctionnement des STEP.

Dans ce contexte, la présente thèse vise le développement de nouveaux (bio)capteurs auto-alimentés basés sur la technologie des piles à combustible organique. Des (bio)capteurs, généralement, offrent l'avantage d'être à la fois des outils pour traiter l'eau, produire de l'énergie et surveiller en temps réel la (bio)toxicité dans les eaux usées.

Premièrement, des catalyseurs abiotiques à base de palladium et d'or ont été synthétisés et testés vis-à-vis la réaction d'électrooxydation du glucose (ROG) dans un milieu neutre (pH = 7.4). Une méthode électrochimique simple et rentable a été utilisée pour déposer les catalyseurs sur la surface des électrodes sérigraphiées modifiées avec des nanotubes de carbone (NTC). Les résultats obtenus ont montré que la forme et la taille des catalyseurs métalliques ont un effet significatif sur l'activité électrocatalytique envers l'ROG. Et grâce aux propriétés intrinsèques de chaque catalyseur métallique individuel, les deux catalyseurs ont montré un effet synergique. L'anode offrant la plus grande sensibilité vis-à-vis du glucose a été choisie comme anode dans une configuration de pile à combustible non enzymatique à glucose (n-EFC) sans membrane. L'anode a été ensuite connectée à une cathode à air composée d'un tissu de carbone recouvert de Pt pour l’électroréduction de l'oxygène. Cette pile abiotique a montré qu’une densité de puissance maximale de 129 ± 11 µW.cm-2 à 20 mM de glucose a été atteinte. Cette pile pourrait être une alternative aux coûteuses enzymes naturelles dans des applications de piles à combustible direct du glucose.

Deuxièmement, l’optimisation de certains paramètres de fonctionnement des piles à combustible microbiennes (PACM) est essentielle pour atteindre une meilleure performance. Ainsi, l'anode 3D de feutre de carbone (FC) vierge a été soumise à différents modes de traitement, y compris le traitement acide et thermique ainsi que l'enrobage avec des nanofibres de carbone (CNF) hautement conductrices. L’anode vierges FC a fourni une puissance plus élevée, offrant de grandes perspectives pour améliorer les performances des PACM avec un cout de matériau réduit. Ces anodes ont ensuite été utilisées dans une architecture innovante des PACM, fabriquée au laboratoire Ampère, pour étudier le matériau de cathode. Aussi, une nouvelle stratégie pour la fabrication de cathodes à air a été proposée, utilisant un spray PTFE pour élaborer des couches de diffusion d'air sans carbone. Avec cette architecture de PACM, on peut avec la même PCAM et le même biofilm : (1) caractériser différents matériaux de cathode sans endommager ou perturber le biofilm développé à l’anode ; (2) optimiser différents paramètres (distance inter-électrodes, nombre d’anodes et de cathodes, etc.).

Finalement, des biocapteurs autoalimentés à base des PACM ont été proposés pour la détection en temps réel d’une biotoxicité dans les eaux usées. La sélectivité et la sensibilité des biocapteurs ont été améliorées en adaptant les biofilms anodiques au polluant ciblé. Le sulfate de néomycine (NS) et les ions Pb2+ ont été utilisés comme modèles de toxicité. L'utilisation de biofilms adaptés aux polluants pourrait être une nouvelle approche pour améliorer la spécificité des biocapteurs basés sur les PACM.

* **Résumé de la thèse en anglais**

Rapid industrialization and population growth are now the main causes of energy and environmental problems in sanitation. Conventional wastewater treatment technologies (treatment plants, WWTPs) are energy- and cost-intensive. Furthermore, WWTPs are not qualified to treat non-biodegradable contaminants (antibiotics, heavy metals, etc.). A highly toxic discharge can disrupt traditional biological processes in WWTPs. On-line monitoring of wastewater quality is therefore crucial for the safe operation of WWTPs.

In this context, this thesis aimed at the development of new self-powered (bio)sensors based on organic fuel cell (FC) technology. (Bio)sensors that can offer the advantage of being simultaneously tools to treat water, produce energy, and monitor in real-time the (bio)toxicity in wastewater.

First, palladium- and gold-based abiotic catalysts were synthesized and tested for glucose electrooxidation reaction (GOR) in a neutral medium (pH 7.4). A simple and cost-effective electrochemical method was used to deposit the catalysts on the surface of screen-printed electrodes (SPCE) modified with carbon nanotubes (CNT). The results obtained showed that shape and size of metal catalysts have a significant effect on the electrocatalytic activity towards GOR. And thanks to the intrinsic properties of each individual metal catalyst, both catalysts showed a synergistic effect. The anode with the highest sensitivity to glucose was chosen as anode in a novel membrane-less non-enzymatic glucose fuel cell (n-EFC) configuration. The anode was then connected to an air cathode composed of Pt-coated carbon cloth catalyst for oxygen electroreduction. This abiotic cell showed that a maximum power density of 129 ± 11 µW.cm-2 at 20 mM glucose was achieved. Hence, the glucose-O2 n-EFC could be an alternative to expensive natural enzymes in direct glucose fuel cell applications.

Second, optimization of particular operating parameters in microbial fuel cells (MFCs) is essential to achieve better performance. Indeed, the 3D pristine carbon felt (CF) anode was subjected to different treatment modes, including acid-heat treatment as well as coating with highly conductive carbon nanofibers (CNFs). As a result, the pristine CF anode provided higher power, offering great prospects for improving PACM performance with reduced material cost. These anodes were then used in an innovative MFC architecture, fabricated at Ampère laboratory, to study the cathode material. Moreover, a new strategy for air cathode fabrication has been proposed, using PTFE spray to develop carbon-free air diffusion layers. Using this MFC architecture, we can with only one MFC and biofilm: (1) characterize different cathode materials without damaging or disturbing the developed anodic biofilm; (2) optimize different parameters (inter-electrodes distance, number of anodes and cathodes, etc).

Finally, self-powered biosensors based on PACMs have been proposed for real-time detection of biotoxicity in wastewater. Selectivity and sensitivity of the biosensors have been enhanced by adapting anodic biofilms to the targeted pollutant. Neomycin sulfate (NS) and Pb2+ ions were used as toxicity models. Using pollutant-adapted biofilms could be a new approach to improve the specificity of MFC-based biosensors.

* **Titre de la thèse en français**

**Elaboration de capteurs électrochimiques pour la détection des polluants émergents en phase aqueuse**

* **Titre de la thèse en anglais**

***Development of electrochemical sensors for detecting emerging pollutants in aqueous solution***

* **Mots clés en français**

Glucose ; Catalyseur non enzymatique ; Electrodéposition ; Carbone nanotube ; Pile non enzymatique ; Sans membrane ; Pile à combustible bactérienne ; Bactérie ; Cathode à air ; Feutre de carbone ; Biofilm ; modification de l'anode ; Biofilm adapté ; biocapteur de toxicité.

* **Mots clés en anglais**

Glucose; Non-enzymatic catalyst; Electrodeposition; Carbon nanotube; non-enzymatic fuel cell; Membraneless; Microbial fuel cell; Bacteria; Air cathode; Carbon felt; Biofilm; Anode modification; Adapted biofilm; Toxicity biosensor.