

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



École Nationale Polytechnique
Département du Génie de l'Environnement

MEMOIRE DE MASTER EN GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

Rédigé par :

Monsieur Houssam BELAIB

THÈME

**Contribution au suivi de fonctionnement d'une biopile en
semi-continu**

Soutenu le : 16/06/2015 devant le jury suivant :

Président :	M. H. GRIB	Professeur à l'ENP
Promoteurs :	M. N. MAMERI	Professeur à l'ENP
	M. M. HARITI	Doctorant à l'ENP
Examinatrice:	Mme. N. ABDI	Professeur à l'ENP

PROMOTION 2015

Remerciements

Ce travail de PFE a été mené au sein de l'unité de recherche en ingénierie et environnement (URIE).

Cette étude fait partie intégrante de la thèse d'état de M. HARITI, doctorant à l'école nationale polytechnique.

J'aimerais remercier le Pr. MAMERI de m'avoir confié un sujet de recherche aussi d'actualité que passionnant et de m'avoir encadré et conseillé tout au long de ce projet.

Je remercie également le Pr. GRIB d'avoir accepté de présider le jury, le Pr. ABDI d'avoir bien voulu examiner ce travail et de m'avoir tous deux aidé et conseillé lors de mes travaux au sein de l'URIE.

Je ne remercierai jamais assez M. Hariti qui n'a ménagé aucun effort pour m'aider à conduire cette étude, il a été pour moi un véritable mentor aussi bien sur le plan technique que personnel.

J'adresse également mes vifs remerciements à Mme. KACI, responsable environnement à NCA-Rouiba, Mr. BENSAYEH et Mme. MELLAK de SEAAL pour leur disponibilité et extrême gentillesse.

Liste des abréviations

CNRS : Centre national de la recherche scientifique

DBO : Demande Biochimique en Oxygène

DCO : Demande Chimique en Oxygène

MES : Matières en suspension

NASA : National Aeronautics and Space Administration

PACM: Pile à combustible microbienne

Table de matière

Introduction	1
Chapitre I : Synthèse bibliographique	2
I.1. Principe d'une pile à combustible microbienne	3
I.2. Eléments importants d'une PACM	4
I.2.1. Biocatalyseurs	4
I.2.2. Combustible	5
I.3. Grandeurs caractéristiques des PACMs	6
I.3.1. Tension	6
I.3.2. Puissance	7
I.3.3. Rendement faradique	8
I.4 Quelques résultats d'application des PACMs utilisées dans le traitement d'effluents	9
Chapitre II : Matériels et méthodes	10
II.1 Méthode analytique : Demande chimique en oxygène	11
II.2. Matériel	11
II.2.1. Combustible	11
II.2.1. Source du biocatalyseur	12
II.2.1. Electrodes	13

II.2. Configuration du réacteur	13
II.3 Mise en marche	13
Chapitre III : Résultats et discussions	14
III.1 Suivi : dépollution - génération d'énergie en fonction du temps	15
III.2 Evaluation de la puissance maximale générée	16
Conclusion	18
Références bibliographiques	I
Annexes	

Liste des tableaux

Tableau I-1:	Exemples de cultures utilisées comme biocatalyseurs pour les piles à combustible microbiennes	4
Tableau I-2 :	Quelques PACMs liées au traitement d'effluents présentées par ordre chronologique. Abat DCO : abattement de DCO	9
Tableau II-1:	Caractéristiques physicochimiques du combustible	12
Tableau III-1 :	Performances obtenus	17

Liste des figures

Figure I-1 :	A) allure de l'évolution de la tension de la pile et du potentiel des électrodes (bioanode et cathode abiotique), B) allure de l'évolution de l'intensité de courant de la pile	6
Figure I-2 :	Caractéristiques Puissance =f(i) et Tension=f(i) pour une pile à combustible	7
Figure III-1-a :	Relation voltage généré - abattement de la DCO à l'entrée du réacteur	15
Figure III-1-b :	Relation voltage généré - abattement de la DCO à la sortie du réacteur	15

INTRODUCTION

Les énergies renouvelables sont de nos jours au cœur de l'actualité et considérées comme une solution pour la diminution des émissions de gaz à effet de serre, ces dernières sont en constante augmentation depuis le début de l'ère industrielle. Ces gaz sont générés principalement par la combustion des sources énergétiques fossiles, ce qui entraîne des changements climatiques qui perturbent les écosystèmes à l'équilibre fragile de notre planète. La disponibilité de plus en plus réduite de ces sources d'énergie causée par leur exploitation massive, et les impacts environnementaux de plus en plus marqués de leur exploitation poussent à la recherche de solutions alternatives.

C'est justement à un objectif de diversification de la production de l'électricité que la présente étude a été conduite en mettant en place une technique de production d'énergie durable via les piles à combustible microbiennes

Les PACMs sont similaires à des piles à combustible classiques, mais ce sont des microorganismes adhérents sur l'anode sous forme de biofilms qui assurent la catalyse des réactions d'oxydation de la matière organique. Il résulte de cette réaction une libération d'électrons à l'origine de la production de courant électrique.

Au cours de cette étude, on tentera donc de mettre en évidence ce phénomène tout en cherchant à optimiser quelques paramètres qui le régissent via la mise en marche d'une PACM capable de convertir l'énergie chimique d'un combustible d'origine agroalimentaires en énergie électrique

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1.Principe d'une pile à combustible microbienne :

Le principe de base d'une biopile est semblable à celui d'une pile à combustible classique, son fonctionnement est régi par un ensemble de réactions d'oxydo-réduction qui ont lieu dans deux compartiments distincts : un premier anodique dans lequel un combustible est oxydé et un second cathodique où a lieu la réduction d'un comburant.

La particularité des biopiles réside dans le fait que le catalyseur responsable de l'oxydation du combustible soit un consortium de microorganismes, ces derniers dits « électroactifs » (Chang et al. 2006), « exoelectrogènes » (Logan. 2008) ou encore anodophiles, ils possèdent la capacité de céder des électrons à l'anode en utilisant des réactions propres de leur métabolisme, c'est précisément ce qui est exploitée pour la production de bioélectricité.

A cet effet, il existerait trois modes de transfert d'électrons qui participent à la génération d'un courant électrique :

- Le transfert direct : Il a lieu par le contact physique de la membrane cellulaire bactérienne avec le matériau de l'électrode. L'échange d'électrons est assuré par des complexes transporteurs d'électrons liés à la membrane cellulaire tels que les cytochromes (Holmes et al. 2004; Chang et al. 2006) ;
- Le transfert indirect : Le transfert d'électrons a lieu grâce à des médiateurs exogènes comme le rouge neutre (Park et al. 1999) ou des médiateurs endogènes produits par les microorganismes eux-mêmes, tel que les phenazines (Rabaey et al. 2004) ;
- Le transfert grâce à des pili nommés « nanowires » qui permettent aux cellules bactériennes d'atteindre à distance l'électrode ou d'autres cellules bactériennes (Gorby et al. 2006).

Une pile à combustible microbienne transforme donc l'énergie chimique contenue dans la matière organique du combustible en électricité. Les bactéries sur l'anode oxydent ce dernier et transfèrent les électrons vers l'anode qui devient ainsi leur accepteur de substitution, ils rejoignent ensuite la cathode créant un flux électrique. Les protons produits à l'anode migrent à travers la solution vers la cathode. Si la réaction de la cathode est, comme c'est souvent le cas, la réduction de l'oxygène, les protons se combinent avec l'oxygène et les électrons issus du circuit électrique vont produire de l'eau (Biffinger et Ringeisen. 2008).

I. 2. Eléments importants d'une PACM :

I.2.1. Biocatalyseurs :

Les biocatalyseurs des piles sont les microorganismes qui vont adhérer aux électrodes et assurer le rôle d'électro-catalyseur sous forme de biofilms électroactifs. Responsables de la dégradation du combustible, de la production d'électrons et de ce fait de génération d'électricité, ils ont diverses origines et peuvent provenir d'une culture pure, d'une culture mixte ou d'un consortium naturel. Le tableau I- 1 suivant en résume les diverses sources :

Tableau I-1: Exemples de cultures utilisées comme biocatalyseurs pour les piles à combustible microbiennes (d'après Cercado Quezada 2009)

Type de culture	Microorganismes	Référence
Culture pure	<i>Shewanella putrefaciens</i>	Kim et al. 2002
	<i>Geobacter sulfurreducens</i>	Bond et Lovley, 2003
	<i>Rhodospirillum rubrum</i>	Chaudhuri et Lovley, 2003
Culture mixte	<i>Clostridium cellulolyticum</i> et <i>Geobacter sulfurreducens</i> .	Ren et al. 2008
	<i>Proteus vulgaris</i> , <i>Bacillus subtilis</i> et <i>Escherichia coli</i>	Delaney et al. 1984
	Sédiments marins	Reimers et al. 2001
	Boues aérobies	Lee. 2003
Consortia	Boues anaérobies	Kim et al. 2007
	Sol	Niessen et al. 2006
	Terreau de jardin	Parot et al. 2007
	Fumier	Scott et Murano, 2007
	Rumen de vache	Rismani et al. 2007

Il est généralement admis que des communautés mixtes produisent plus de densités de puissance dans les PACMs que les cultures pures (Nevin et al. 2008; Logan et al. 2006).

Elles peuvent être obtenus à partir de divers environnements naturels tels que les eaux usées, les sols, les sédiments, les boues provenant des stations d'épuration... Ces cultures contiennent un nombre important de bactéries électroactives. Elles peuvent s'adapter spontanément aux

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

changements de conditions environnementales et de ce fait sont considérées comme robustes dans les systèmes de PACMs. Elles offrent en plus l'accès à une large gamme de substrats pouvant provenir d'environnements dont les caractéristiques sont variables (Niessen et al. 2004; Liu et al. 2008).

I.2.2. Combustible :

Dans le but d'en savoir plus sur les mécanismes qui régissent la production de courant électrique, on s'est intéressé dans un premier temps à l'utilisation de composés simples et disponibles comme combustibles, notamment le glucose (Kim et al. 2000) ainsi que des acides organiques à l'exemple de l'acétate, le propionate, le malate, le lactate et le succinate (Bond et Lovely, 2005; Holmes et al. 2004; Min et Logan, 2004), mais aussi des alcools comme l'éthanol (Kim et al. 2007).

On a assisté par la suite à l'utilisation de composés beaucoup plus complexes à l'instar de la cellulose, des mélasses, ainsi que de la chitine (Melhuish et al. 2006; Niessen et al. 2005; Rezaei et al. 2007, Cercado Quezada 2009).

Dans un double intérêt de réduction des coûts induits par les combustibles d'un côté et du traitement des eaux usées domestiques (Liu et al. 2004, Rabaey et al. 2005) et industrielles (Gil et al. 2003 ; Heilmann et Logan 2006 ; Oh et Logan 2005) de l'autre, ces rejets ont fait office de combustibles donnant des résultats satisfaisants.

Tout combustible utilisé doit cependant répondre à des critères de biodégradabilité et de non toxicité vis-à-vis des microorganismes.

I.3. Grandeurs caractéristiques des PACMs :

I.3.1 Tension :

Généralement l'évolution du comportement d'une pile microbienne au cours du temps est caractérisée en déterminant sa tension et ce, en faisant simplement débiter la pile au-travers d'une résistance électrique, souvent prise égale à 1000 Ω afin de comparer avec les systèmes similaires de piles alimentées avec des eaux résiduaires.

La différence de potentiel entre l'anode et la cathode de la pile est mesurée en fonction du temps.

Quant aux calculs, ils reposent sur l'expression de la charge Q (en coulomb C) qui traverse un milieu conducteur qui est donnée par :

$$Q = \int_0^t I \times dt \tag{1}$$

La loi d'Ohm permet de calculer la tension aux bornes de la pile (U en V) qui débite un courant I (A) au travers d'une charge R (Ω) :

$$U = R \times I \tag{2}$$

Pour obtenir plus d'information sur le fonctionnement de la pile il est aussi possible de suivre la différence de potentiel entre l'anode et/ou de la cathode et une électrode de référence (par exemple Ag/AgCl) en fonction du temps. La Figure I- 4 présente l'allure de ces courbes en prenant comme exemple une bioanode et une cathode abiotique supposée stable dans le temps.

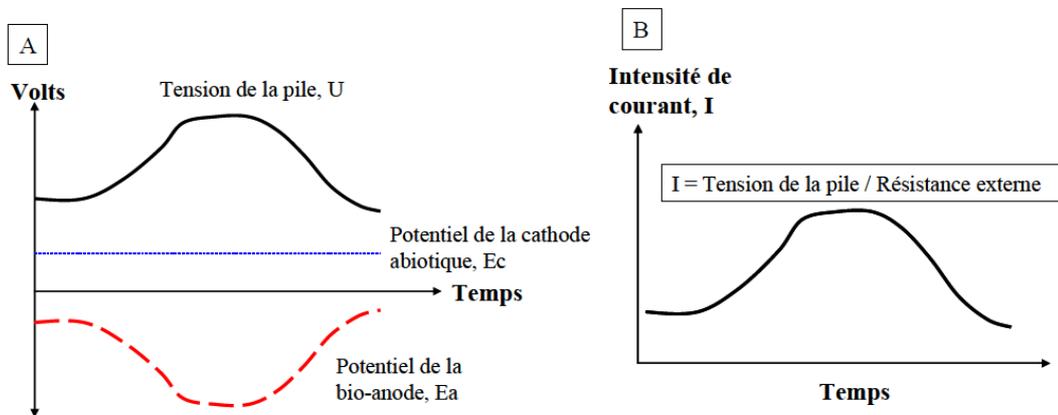


Figure I- 1 : A) allure de l'évolution de la tension de la pile et du potentiel des électrodes (bioanode et cathode abiotique), B) allure de l'évolution de l'intensité de courant de la pile. (D'après Cercado Quezada 2009)

I.3.2 Puissance

La puissance (P) délivrée par une PACM s'exprime classiquement par:

$$P = U \times I \quad (3)$$

Avec: U: tension de la cellule (V)

I: courant (A)

Dans le cas où la pile débite au-travers d'une résistance électrique externe (R_{ext}):

$$I = U/R_{ext} \quad (4)$$

En combinant les équations (3) et (4), on obtient :

$$P = U^2 / R_{ext} \quad (5)$$

Ces valeurs peuvent être exprimées par unité de surfaces d'électrodes (anode ou cathode).

Un moyen de caractériser une pile consiste à tracer des courbes de densité de puissance et de tension en fonction de la densité de courant (Figure I- 5).

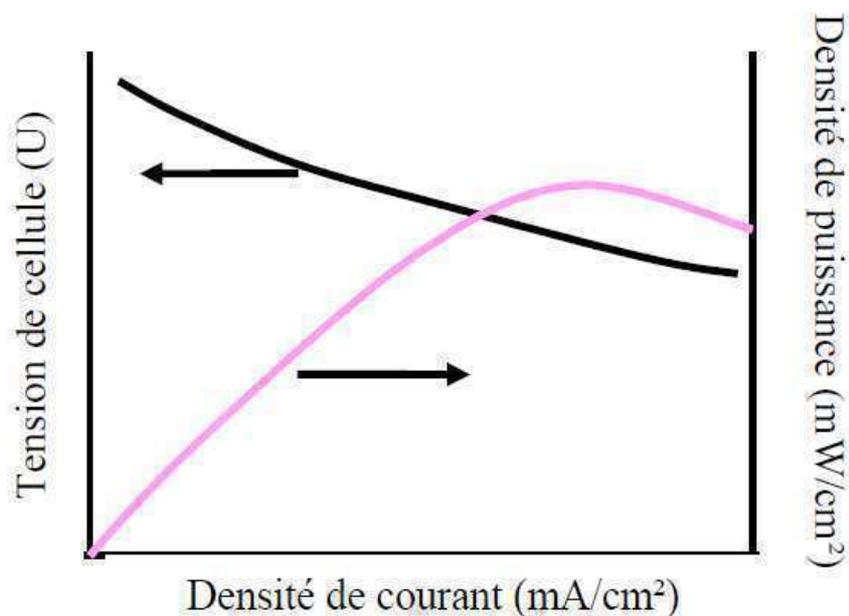


Figure I-2 : Caractéristiques Puissance =f(i) et Tension=f(i) pour une pile à combustible (d'après (Larminie et al. 2003)).

I.3.3. Rendement faradique :

Le rendement faradique est défini comme le rapport de la quantité d'électricité totale (Coulomb) transférée à l'anode (Q_p), calculée en intégrant le courant par rapport au temps, sur la quantité d'électricité disponible dans le substrat (Q_t).

Le rendement faradique d'une PACM dépend des micro-organismes responsables de l'oxydation, de la nature du carbone organique servant de combustible et de toutes les réactions alternatives qui consomment ce carbone organique (Franks et Nevin 2010). Des processus tels que la respiration aérobie et anaérobie, la croissance de la biomasse ou la formation d'intermédiaires réactionnels issus de la fermentation peuvent réduire le rendement faradique (Huang et Logan 2008).

$$R_f(\%) = Q_p / Q_t \times 100 \quad (6)$$

$$\text{Avec: } Q_p = \int_0^t i dt \quad (7)$$

$$\text{Et: } Q_t = nFCV/M_i \quad (8)$$

Dans le cas d'un substrat simple :

$$R_f = M_i \int_0^t i dt / nFCV \quad (9)$$

Dans le cas du traitement d'effluent la matière organique disponible est mesurée en termes de demande chimique en oxygène (DCO) et le rendement faradique est calculé à partir de la DCO éliminée :

$$R_f = M_i \int_0^t i dt / nFV\Delta DCO \quad (10)$$

Avec:

Mi: masse molaire du substrat (g/mol)

n: nombre d'électrons échangés au cours de la réaction (mol e⁻ /mol)

F: constante de Faraday (C/mol e⁻)

V: volume de l'effluent mis en jeu (L)

ΔDCO : variation de la DCO en entrée et à la sortie du réacteur (g/L) Dans le cas du traitement d'effluent, $M_i = 32$ g/mol d'O₂, et donc ΔDCO s'exprime en g équivalent O₂/L.

I.4. Quelques résultats d'application des PACMs utilisées dans le traitement d'effluents:

Le **Tableau I-2** présente quelques exemples de PACM utilisées dans le traitement de divers effluents avec notamment les performances réalisées pour chaque conception.

Tableau I-2: *Quelques PACMs liées au traitement d'effluents présentées par ordre chronologique. Abat DCO : abattement de DCO. (D'après Ketep.2013)*

Combustible	Inoculum	Accepteur d'électrons à la cathode	Design de la PACM	Performance (mW/m ²)	Référence
Glucose	Effluent domestique	Air	1 compartiment	P= 262 avec membrane P= 494 sans membrane Abat DCO 20%	(Liu et Loagan 2004)
Effluent domestique	Effluent domestique	Hexacyanoferrate	2 compartiments	P= 18000	(Rabaey et al. 2005)
Effluent d'une chocolaterie	Boues anaérobies	Hexacyanoferrate	2 compartiments	P= 1500	(Patil et al. 2009)
Effluent d'une rizerie	Boues anaérobies	O ₂ dissout	2 compartiments	P= 48,64	(Behera et al. 2010)
Effluent d'une porcherie	Biofilm pré formé avec le même effluent pendant un an	Air	5 modules de piles à 1 compartiment	P= 67,5 en série P= 175,7 en parallèle	(Zhuang. 2012)
Effluent d'une usine de traitement d'huile de palme	Effluent d'une usine de traitement d'huile de palme	Air humidifié	2 compartiments	P = 622 mW/m ²	(Jong et al. 2012)

CHAPITRE II : Matériel et méthodes

CHAPITRE II : MATERIEL ET METHODES

Dans ce chapitre seront présentés méthode analytique et caractéristiques des matériaux utilisés comme source de biocatalyseurs ou de combustible. Aussi, le dispositif expérimental et les stratégies d'optimisation de la dépollution et de la génération de l'énergie y sont décrits.

II.1. Méthode analytique : Demande chimique en oxygène (DCO) :

La DCO est la mesure de la quantité d'oxygène requise pour oxyder la matière organique et inorganique oxydable contenue dans un échantillon.

Toutes les mesures de la DCO sont réalisées suivant la norme Canadienne MA.315 DCO 1.0 (APHA, 1999), dont le principe repose sur l'oxydation de la matière organique oxydable contenue dans un échantillon par chauffage à reflux en milieu fortement acide avec une quantité connue de bichromate de potassium dans une éprouvette fermée. La consommation de l'oxygène par l'échantillon provoque un changement de couleur dont l'absorbance est proportionnelle à la quantité de bichromate de potassium réduit et se mesure en équivalent d'oxygène.

L'efficacité de l'épuration est déterminée par la relation donnant le taux d'abattement de la DCO (Abat DCO) :

$$Abat\ DCO\ \% = \frac{DCO_{Initiale} - DCO_{Finale}}{DCO_{Initiale}} \times 100 \quad (11)$$

II.2. Matériel :

II.2.1. combustible :

Le combustible principalement utilisé est une eau de lavage issue d'une usine de production de jus de fruits (NCA ROUIBA). Des échantillons ont été prélevés dans des bouteilles en plastique de 1,5L, la caractérisation des échantillons est réalisée dès l'arrivée au laboratoire. Une conservation au réfrigérateur à 5°C permet de maintenir la qualité de ces échantillons jusqu'aux utilisations ultérieures.

Les résultats de sa caractérisation sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau II- 1 : caractéristiques physicochimiques du combustible

Paramètre	Unités	Résultats
pH	/	3,20 – 3,30
Conductivité	mS.cm ⁻¹	1,10 – 1,20
Turbidité	NTU	1000 – 1020
MES	g.L ⁻¹	90 – 91
Concentration en sucres	g.L ⁻¹	79 – 80
DCO	mg.L ⁻¹ d'O ₂	71000 – 71050
DBO ₅	mg.L ⁻¹ d'O ₂	17000 – 17500
NO ₂ ⁻	mg.L ⁻¹	0,015 – 0,020
NO ₃ ⁻	mg.L ⁻¹	0,200 – 0,400
PO ₄ ³⁻	mg.L ⁻¹	0,160 – 0,20

Cet effluent de par ses caractéristiques physicochimiques dépasse largement les normes de rejets admises (voir annexe 3), ce qui nécessite de le prétraiter.

Néanmoins, sa composition ne semble pas comprendre d'éléments toxiques vis-à-vis du développement bactérien, le rapport DBO₅/DCO indique une bonne biodégradabilité.

Pour des études ultérieures d'optimisation la DCO initiale du combustible des dilutions ont été réalisé avec une solution phosphate/NaCl composé de (g/l) : 2,75 Na₂HPO₄; 3,67 NaH₂PO₄ et 0,584 NaCl, tamponné a pH 6,7.

II.2.2. Source du biocatalyseur :

Les microorganismes qui ont servis de biocatalyseurs sont issus de boues activées du bassin d'aération de la station d'épuration de SEAAL à Beni Messous.

A noter que le biocatalyseur a subi une acclimatation au combustible par un ajout journalier d'un ml de ce dernier durant un mois dans des conditions d'anaérobiose.

II.2.3. Electrodes :

- Anode :

Une électrode plane en graphite a été utilisée de dimensions 8 x 2 x 0,4 cm.

- Cathode :

Une électrode cylindrique en graphite de dimensions 9 x 0,3 cm² a fait office de cathodes.

II.2.4. Configuration du réacteur :

Le réacteur utilisé est une colonne cylindrique d'un volume de 1,80 L. La jonction entre les compartiments anodique et cathodique est assurée par un séparateur membranaire.

II.3. Mise en marche :

La mise en marche du réacteur s'est faite par une alimentation en semi continu par recirculation à l'aide d'une pompe péristaltique de 2 mL/minute de biocombustible, ce dernier subit un pré fermentation avant son introduction dans le réacteur.

L'évaluation des performances a consisté à:

- Suivre la dépollution en termes d'abattement de la DCO en fonction du temps à l'entrée et à la sortie du réacteur;
- Suivre de la génération d'électricité en mesurant à l'aide d'un multimètre digital les potentiels en circuit ouvert ;
- Etablir les courbes de polarisation à l'aide d'un rhéostat de résistance variable de 10 Ω à 95000 Ω .
- Détermination de la résistance interne on calculant la pente de la droite reliant les points les plus linéaires de la courbe de polarisation donnant l'évolution du potentiel en fonction de la densité de courant $U=f(J)$.

CHAPITRE III : Résultats et discussions

III.1 Suivi : dépollution - génération d'énergie en fonction du temps :

Les résultats de suivi de la dépollution et de la génération d'énergie en fonction du temps sont donnés par les Figures III-1-a et III-1-b.

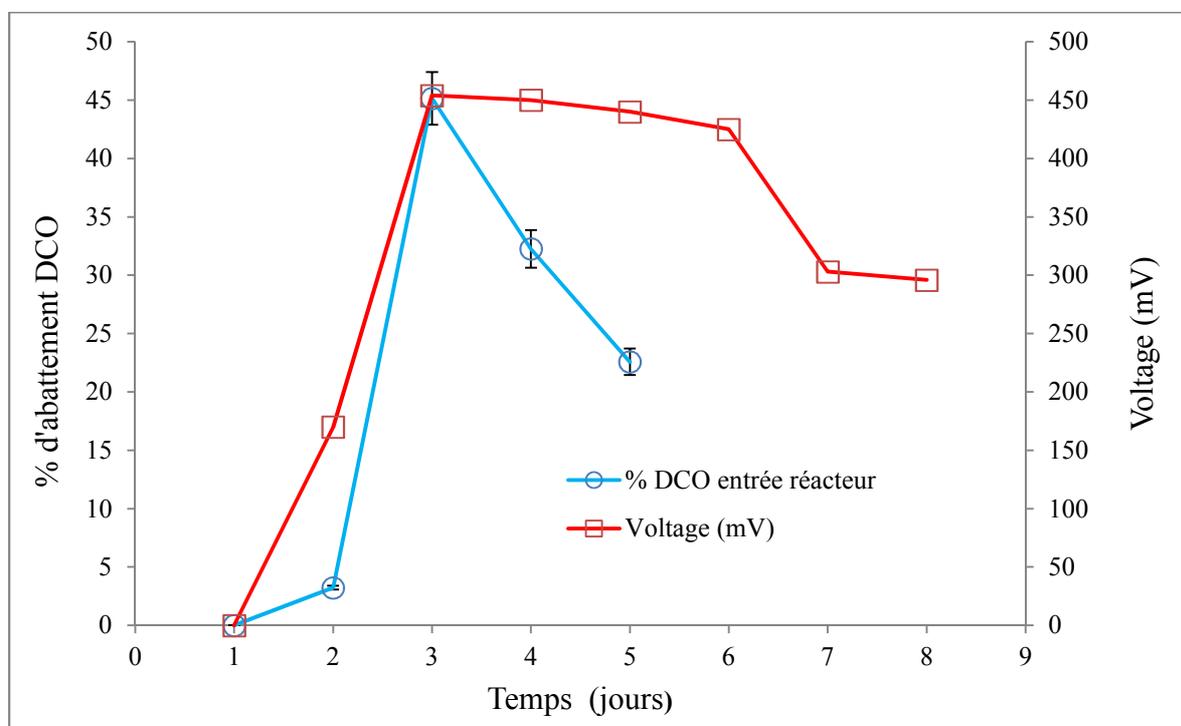


Figure III-1-a : Relation voltage généré - abattement de la DCO à l'entrée du réacteur

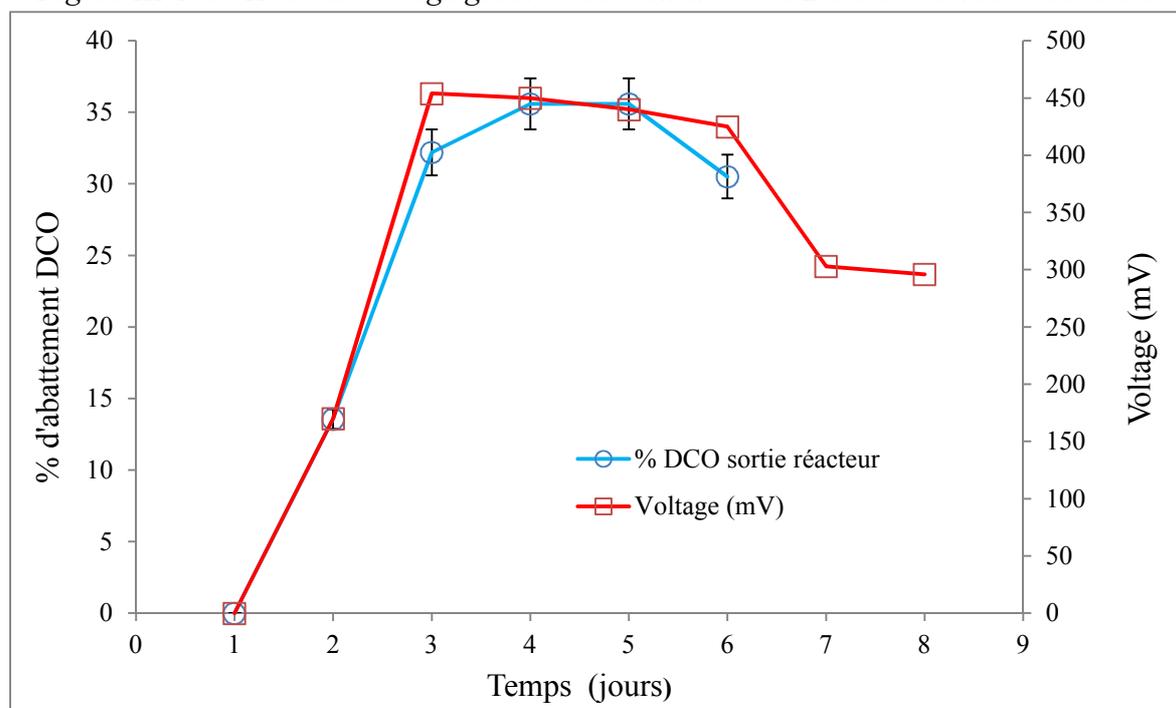


Figure III-1-b : Relation voltage généré - abattement de la DCO à la sortie du réacteur

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

On constate à travers les résultats des figures III-1-a et III-1-b une conversion progressive de l'énergie chimique contenue dans le combustible en énergie électrique. Au bout de deux jours, on atteint des valeurs maximales d'abattement de la DCO de 45% à l'entrée et de 38% à la sortie du réacteur ce qui correspond à des potentiels en circuit ouvert de 450 mV.

Un palier de potentiel maximal s'étalant sur 3 jours est atteint, tout en diminuant à moins de 300 mV le 7eme jour. Cette diminution est due à une diminution du taux d'abattement qui résulte d'un ralentissement du phénomène de conversion d'énergie. Sauf que qu'au niveau de la sortie du réacteur on constate un palier d'abattement de la DCO suivant la même allure que celle du potentiel jusqu'à atteindre une valeur minimale.

Luo et al. 2009 ; Catal et al. 2007 ; Ces auteurs ont constaté une certaine proportionnalité entre abattement de la DCO et génération de courant électrique. Un potentiel maximal de l'ordre de 650 mV et 500 mV, respectivement sont obtenus après une à deux journées suivi d'une diminution du potentiel généré s'étalant sur une même durée.

III.2 Evaluation de la puissance maximale générée :

Les performances en termes de dépollution et de production d'énergie des différents combustibles testées sont reprises et comparées à des résultats bibliographiques dans le tableau III-1. Les résultats obtenus lors de cette étude concordent avec ceux trouvés dans la littérature.

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Tableau III-1 : Résultats obtenus

Combustible	max circuit fermé (mV)	Densité de courant	Densité de Puissance (mW/m ²)	Résistance interne (Ω)	Référence
J.Fruits ¹	134	72	10	1904	Ce travail
Acétate de sodium	190	18	38	1286	Min et al. 2005
Effluent papetier	200 - 300	300	100 - 400	330	Ketep. 2013
Déchets de laiterie	-	117	24	-	Cercado Quezada. 2009
Jus de pommes fermenté	-	188	44	-	Cercado Quezada. 2009

Les résultats obtenus lors de cette étude se rapprochent de résultats trouvés dans la bibliographie.

CONCLUSION

CONCLUSION

Ce travail a été consacré à la conception d'une pile à combustible microbienne pour la production d'électricité couplée au traitement d'un effluent de l'industrie agroalimentaire, ce dernier a servi de combustible. Les microorganismes qui ont servi de biocatalyseurs sont issus de boues activées d'un bassin d'aération d'une station d'épuration.

L'objectif était le suivi dépollution - génération d'énergie en fonction du temps qui a permis la mise en évidence de la conversion de la matière organique en énergie électrique par biofilm bactérien adhérent sur l'anode.

Enfin, des performances énergétiques encourageantes ont été enregistrées (densité de courant de l'ordre de 72 mA/m² et une densité de puissance de l'ordre de 10 mW/m²), elles restent cependant insuffisantes pour un éventuel passage à une échelle supérieure à celle du laboratoire.

En terme de dépollution, l'abattement de la DCO était de l'ordre de 35 - 45%.

Les PACMs sont une technologie d'avenir qui pourrait ouvrir des opportunités pour la production d'une énergie durable à partir d'effluents qui se retrouveraient dépollués. Cependant, les performances obtenues jusqu'à présent restent modestes. Le challenge serait donc d'essayer de les améliorer.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

Biffinger J, Ringeisen B (2008) Engineering microbial fuel cells: Recent patents and new directions. *Recent Patents Biotechnol.* 2:150-155.

Bond DR, Lovley DR (2005) Evidence for involvement of an electron shuttle in electricity generation by *Geothrix fermentans*. *Appl. Environ. Microbiol.* 71(4):2186-2189

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC, Détermination de la demande chimique en oxygène dans les effluents : méthode de reflux en système fermé suivi d'un dosage par colorimétrie avec le bichromate de potassium, MA. 315 – DCO 1.0, Rév. 4, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, 2006, 12 p.

Cercado-Quezada, B. (2009). Traitement de déchets issus de l'industrie agro-alimentaire par pile à combustible microbienne. Thèse de doctorat, Université de Toulouse.

Chang IS, Hyunsoo M, Orianna B, Jae KJ, Ho IP, Kenneth HN, Byung HK (2006). Electrochemically Active Bacteria (EAB) and Mediator-Less Microbial Fuel Cells

Chaudhuri, S.K. and Lovley, D.R. (2003) Electricity generation by direct oxidation of glucose in mediatorless microbial fuel cells. *Nat. Biotechnol.* 21(10), 1229-1232.7:

Gorby Y, et al. (2006) Electrically conductive bacterial nanowires produced by *Shewanella oneidensis* strain MR-1 and other microorganisms. *PNAS.* 103(30):11358-11363

Heilmann J, Logan B (2006) Production of electricity from proteins using a microbial fuel cell. *Water Environ. Res.* 78(5):531-537.

Holmes DE, Bond DR, Lovley DR (2004) Electron transfer by *Desulfobulbus propionicus* to Fe (III) and graphite electrodes. *Appl. Environ. Microbiol.* 70(2):1234-1234.

Kim JR, Jung SH, Regan B, Logan B (2007) Electricity generation and microbial community analysis of alcohol powered microbial fuel cells. *Bioresource Technology.* 98:2568-2577.

Références bibliographiques

Kim, N., Y. Choi, S. Jung et S. Kim, (2000) Effect of initial carbon sources on the performance of microbial fuel cells containing *Proteus vulgaris*. *Biotechnol. Bioeng.* 70: 109-114.

Liu, Y., Harnisch, F., Fricke, K., Sietmann, R., Schröder, U. (2008). Improvement of the anodic bioelectrocatalytic activity of mixed culture biofilms by a simple consecutive electrochemical selection procedure. *Biosensors and Bioelectronics*, 24(4), 1006-1011.

Logan, B.E, (2008) *Microbial fuel cells*. ISBN 978-0-470-23948-3

Melhuish C, Ieropoulos I, Greenman J, Horsfield I (2006) Energetically autonomous robots: Food for thought. *Auton Robot.* 21(3):187-198.

Min B, Logan BE (2004) Continuous electricity generation from domestic wastewater and organic substrates in a flat plate microbial fuel cell. *Environ. Sci. Technol.* 38(21):5809-5814.

Niessen J, Schröder U, Harnisch F, Scholz F (2005) Gaining electricity from in situ oxidation of hydrogen produced by fermentative cellulose degradation. *Letters in Applied Microbiology.* 41:286-290.

Niessen J, Schröder U, Rosenbaum M, Scholz F (2004) Fluorinated polyanilines as superior materials for electrocatalytic anodes in bacterial fuel cells. *Electrochem. Commun.* 6:571-575

Oh SE, Logan B (2005) Hydrogen and electricity production from a food processing wastewater using fermentation and microbial fuel cell technologies. *Water Res.* 39:4673-4682.

Park DH, Laivenieks M, Guettler MV, Jain MK, Zeikus JG (1999) Microbial utilization of electrically reduced neutral red as the sole electron donor for growth and metabolite production. *Appl. Environ. Microbiol.* 65(7):2919-2917.

Références bibliographiques

Rabaey K, Lissens G, Siciliano SD, Verstraete W.(2003) A microbial fuel cell capable of converting glucose to electricity at high rate and efficiency. *Biotechnology letters*. 2003;25(18):1531-5.

Rabaey, K., Clauwaert, P., Aelteman, P. and Verstraete, W. (2005) Tubular microbial fuel cells for efficient electricity generation. *Environ. Sci. Technol.* 39(20), 8077-8082.

Ketep, F. (2012) Piles à combustible microbiennes pour la production d'électricité couplée au traitement des eaux de l'industrie papetière. Thèse de doctorat. Université de Grenoble.

Catal, T., Li, K., Bermek. H., Liu,H (2007) Electricity production from twelve monosaccharides using microbial fuel cells

Kim HJ, Park HS, Hyun MS, Chang IS, Kim M, Kim BH (2002) A mediator-less microbial fuel cell using a metal reducing bacterium *Shewanella putrefaciens*. *Enzyme Microbial Technol.* 30:145-152.

Ren Z, Steinberg LM, Regan JM (2008) Electricity production and microbial biofilm characterization in cellulose-fed microbial fuel cells. *Water Science & Technology*. 58(3):617622.

Delaney GM, Benetto HP, Mason JR, Roller SD, Stirling JL, Thurston CF (1984) Electrontransfer coupling in microbial fuel cells – 2. Performance of fuel cells containing selected microorganisms-mediator-substrate-combinations. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 34:13.

Reimers CE, Tender LM, Fertig S, Wang Wei (2001) Harvesting energy from the marine sediment-water interface. *Environ. Sci. Technol.* 35(1) :192-195.

Lee J, Phung N, Chang I, Kim B, Sung H (2003) Use of acetate for enrichment of electrochemically active microorganisms and their 16S rDNA analyses. *FEMS Microbiology Letters*. 223:185-191.

Parot S (2007) Biofilms électroactifs : Formation, caractérisation et mécanismes. Thèse doctoral. Institut National Polytechnique de Toulouse. Toulouse, Fra. 247p

Scott K, Murano C (2007) Microbial fuel cells utilising carbohydrates. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 82:92-100

Rismani-Yazid H, Christy AD, Dehority BA, Morrison M, Yu Z, Tuovinen OH (2007) Electricity generation from cellulose by rumen microorganisms in microbial fuel cells. *Biotechnol. Bioeng.* 97(6):1398-1407.

Patil, S. A., Surakasi, V. P., Koul, S., Ijmulwar, S., Vivek, A., Shouche, Y.S., Kapadnis, B.P. (2009). Electricity generation using chocolate industry wastewater and its treatment in activated sludge based microbial fuel cell and analysis of developed microbial community in the anode chamber. *Bioresource Technology* 100(21), 5132-5139.

Références bibliographiques

Zhuang, L. (2012). Scalable microbial fuel cell (MFC) stack for continuous real wastewater treatment. *Bioresource Technology*, 106, 82-88.

Jong, B.C., Liew, P.W.Y., Juri, M. Lebai., Kim, B.H., Mohd Dzomir, A.Z., Leo, K.W., Awang, M.R. (2012). Performance and microbial diversity of palm oil mill effluent microbial fuel cell. *Letters in Applied Microbiology*, 53(6), 660-667.

Nandy, A.,Kumar, V.,Kundu, P (2013). Utilization of proteinaceous materials for power generation in a mediatorless microbial fuel cell by a new electrogenic bacteria *Lysinibacillus sphaericus* VA5.

Winfield, J., Greenman, J.,Ieropoulos I., Dennis J. (2010) Investigating the effects of fluidic connection between microbial fuel cells.

Annexes :

Annexe 1 : méthode de dosage de la demande chimique en oxygène (DCO)

Principe : Oxydation chimique des matières réductrices par un excès de $K_2Cr_2O_7$. Cette oxydation se réalise en milieu sulfurique (H_2SO_4), en présence de sulfate d'argent (Ag_2SO_4) comme catalyseur et sulfate de mercure ($HgSO_4$), à ébullition à reflux pendant 2 heures dans un bloc chauffant.

Réactifs :

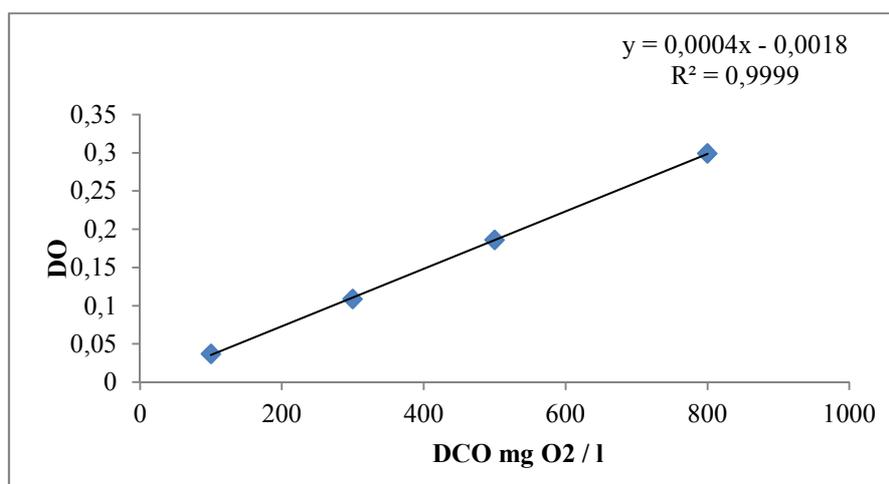
- Acide sulfurique pur - sulfate d'argent, la dissolution du sulfate d'argent dans l'acide sulfurique dans une proportion de 23.4g pour 4.25kg d'acide sulfurique, donne le réactif acide.
- La solution de digestion est préparée à partir de 10.2g de bichromate de potassium préalablement séché, qui est introduit dans 500mL d'eau distillé. On ajoute ensuite à cette solution 167mL d'acide sulfurique pur et 33.3g de sulfate de mercure.

Mode opératoire :

1. Introduire dans un tube de DCO 2,5 mL de l'échantillon à analyser.
2. Ajouter 1,5 ml de solution de digestion.
3. Ajouter lentement et avec précaution 3,5 mL de réactif acide.
4. Agiter pendant quelques secondes à l'aide de l'agitateur vortex.
5. Porter à l'ébullition dans un bloc chauffant pendant 2 h.
6. Laisser refroidir jusqu'à température ambiante
7. Lire la valeur de la densité optique au spectrophotomètre pour une longueur d'onde de 600nm.

La valeur lue est alors convertie en concentration de DCO par le biais d'une courbe d'étalonnage

Annexe 2 : courbe d'étalonnage de la DCO.



Annexe 3 : Valeurs limites des substances nocives dans les eaux de rejets industrielles

Caractéristiques	Unités	Normes utilisées (OMS)
PH	-	6,5-8,5
DBO ₅	mg/L ⁻¹	<30
DCO	mg/L ⁻¹	<90
MES	mg/L ⁻¹	<20
NH ₄ ⁺	mg/L ⁻¹	<0,5
NO ₂ ⁻	mg/L ⁻¹	1
NO ₃ ⁻	mg/L ⁻¹	<1
P ₂ O ₅	mg/L ⁻¹	<2
Température T	°C	<30 °C
Couleur	-	Incolore
Odeur	-	Inodore

Caractéristiques	Unités	Normes Algériennes
PH	-	6,5-8,5
DBO ₅	mg/L ⁻¹	35
DCO	mg/L ⁻¹	120
MES	mg/L ⁻¹	<35
Azote Kjeldahl	mg/L ⁻¹	0,5

الملخص:

الهدف من هذه الدراسة هو انتاج الكهرباء من عمليه تحويل الطاقة الكيميائية للمخلفات الصناعات الغذائية الى طاقة كهربائية باستخدام خلايا الوقود الميكروبية.

ولهذا الغرض استعملنا جهاز مكون من قسمين ذو شكل اسطواني و متصلان فيما بينهما بواسطة غشاء, مع العلم اننا لم كيميائية لتسهيل نقل الإلكترونات. تمت العملية بطريقة شبه مستمرة. نستعمل وسائط ونخص بالذكر ان مصدر المحفز البيولوجي هو الهاضم الهوائي بمركز تطهير المياه القذرة, اما مصدر الوقود المستعمل مخلف الصناعات الغذائية.

هذا العمل تمحور على دراسة مدى فاعلية هذه الخلايا بحساب الطاقة المنتجة و تحديد نسبة تطهير مخلف النتائج التي تحصلنا عليها اظهرت لنا ان نسبة تخفيض معدل استهلاك الاكسجين الكيميائي وصلت الى 35-45 % . اما الطاقة المنتجة عن هذه الخلايا تقدر ب ملي امبير/ متر مربع من الكثافة الكهربائية و 10 ملي وات / متر مربع من كثافة الطاقة

الكلمات الدالة : خلايا الوقود الميكروبية, التطهير البيولوجي, مخلفات الصناعات الغذائية, المحفز البيولوجي, الطاقة الكهربائية.

Résumé :

La présente étude a pour objectif la production d'électricité à partir d'un rejet via une pile à combustible microbienne (PACM).

Le dispositif utilisé est une PACM à deux compartiments séparés par membrane. Aucun médiateur chimique n'a été utilisé, la mise en marche s'est faite en semi continu. Le biocatalyseur utilisé est issu de boues activées, un effluent d'industrie agroalimentaire a été testé comme combustible. Ce travail a consisté principalement au suivi de la dépollution - génération d'énergie. Des résultats encourageants ont été obtenus aussi bien en terme de dépollution (un abattement de la DCO de l'ordre 38 – 45 %) qu'en terme de génération d'électricité (densité de courant de l'ordre de 72 mA/m² et une densité de puissance de l'ordre de 10 mW/m²).

Mots clés : Pile à combustible microbienne, bioépuration, rejets agro-alimentaires biocatalyseur, énergie électrique, DCO.

Abstract:

This study aims to produce electricity from waste by microbial fuel cell (MFC).

The MFC compound by two compartments was separated by membrane. No chemical mediator has been use. The MFC operation was made in semi-continuous conditions. The biocatalyst used is derived from activated sludge; a food industry effluent was tested as fuel. This work consisted mainly in monitoring the pollution - generation of energy.

Encouraging results were obtained both in terms of pollution (reduction of COD about 38-45%) and in terms of electricity generation (order of current density about 72 mA / m² a power density about 10mW / m²).

Key-words: Microbial fuel cell, biotreatment, food wastewaters, biocatalyst, electrical energy, COD.