

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE



Département de Génie de l'Environnement
Laboratoire de bioengineering et génie des procédés

Mémoire de projet de fin d'études
pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'état en Génie de l'Environnement

Thème

Etude des piles à combustibles microbiennes dans la
production d'électricité

MERAD BOUDIA Karim Abdelhak
Sous la direction de : Professeur N. MAMERI .

Présenté et soutenu publiquement le 24/06/2018

Composition du Jury :

Président de jury : Mr M. DROUCHE

Examinatrice : Mme N. ABDI

Promoteur : Mr N. Mameri

Co-promoteur : Mr M. KHERA

Professeur, ENP

Professeur, ENP

Professeur, ENP

Doctorant, ENP

ENP 2018

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE



Département de Génie de l'Environnement
Laboratoire de bioengineering et génie des procédés

Mémoire de projet de fin d'études
pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'état en Génie de l'Environnement

Thème

Etude des piles à combustibles microbiennes dans la
production d'électricité

MERAD BOUDIA Karim Abdelhak
Sous la direction de : Professeur N. MAMERI .

Présenté et soutenu publiquement le 24/06/2018

Composition du Jury :

Président de jury : Mr M. DROUCHE

Examinatrice : Mme N. ABDI

Promoteur : Mr N. Mameri

Co-promoteur : Mr M. KHERA

Professeur, ENP

Professeur, ENP

Professeur, ENP

Doctorant, ENP

ENP 2018

ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير عدة بارامترات على إنتاج الكهرباء و تطهير المياه العادمة من خلال عمليه خلايا الوقود الميكروبي من أجل إنتاج الكهرباء على نطاق واسع. وقد أجريت الدراسة على دفعات مع عده فضلا عن معدل تدهور المادة العضوية الموجودة في المياه المستعملة. ويتسبب PCM بيوستاچكس لرؤية قوه هذا التحلل من الكائنات المجهرية التي شكلت بيوفيلم على الأنود التي تتالف من لوحه الفولاذ المقاوم للصدأ والجرافيت . وتم الحصول علي معدل هام جدا لخفض السرير بالنسبة لبعض البطاريات والطاقة.

الكلمات المفتاحية:

البكتيريا ، الاستطاعة ، بطاريات منتجة للكهرباء، إنتاج الكهرباء ، تطهير المياه .

Abstract :

The purpose of this work is to study the influence of several parameters on the production of electricity as well as the depollution of wastewater by the process of the microbial fuel cells in order to optimise the latter for the production of electricity on a large scale. The study was done in batches with several biostacks to see the potency of the PCM as well as the rate of degradation of the organic matter present in the wastewater used. This biodegradation is caused by microorganisms that have formed a biofilm on a granular electrode (the anode) consisting of a stainless steel plate and graphite granules. A very important COT abatement rate (between 10% and 95%) was obtained for some batteries and a power in the order of $10^{-6}W$.

Key words :

Depollution of wastewater, production of electricity, microbial fuel cells, biofilm.

Résumé :

L'objectif de ce travail est d'étudier l'influence de plusieurs paramètres sur la production d'électricité ainsi que la dépollution des eaux usées par le procédé des piles à combustibles microbiennes dans le but d'optimiser ces dernières pour la production d'électricité à grande échelle. L'étude a été faite en batch avec plusieurs biopiles pour voir quelle était la puissance fournie par les PCM ainsi que le taux de dégradation de la matière organique présente dans les eaux usées utilisées. Cette biodégradation est provoquée par les micro-organismes qui ont formé un biofilm sur une électrode granulaire (l'anode) composée d'une plaque en acier inoxydable et de granules de graphite. Un taux d'abattement du COT très important (entre 10% et 95%) a été obtenu pour certaines piles ainsi qu'une puissance de l'ordre de $10^{-6}W$.

Mots clés :

Piles à combustibles microbiennes, biomasse, micro-organismes, électro-actifs, électricité, COT.

DEDICACES

« A mes parents, mon frère et ma sœur pour leur amour,

A ma famille pour leur soutien,

A mes amis pour leur aide,

*A mes professeurs pour leurs conseils, ainsi qu'à la promotion
2015/2018 génie de l'environnement pour ces merveilleuses trois
dernières années »*

Karim Abdelhak MERAD BOUDIA

REMERCIEMENTS

Je tiens en premier lieu à remercier ici les personnes sans qui ce travail n'aurait pas été possible :

Tout d'abord Pr. Nabil MAMERI de m'avoir encadré pour ce projet ainsi que pour les divers cours et conseils que m'a dispensé tout au long de mon cursus à l'Ecole Nationale Polytechnique. Merci également à mon co-encadreur Mr. Mohamed KHERAT, j'ai bien apprécié sa rigueur scientifique ainsi que ses conseils plus intéressants les uns que les autres mêlés à une si bonne humeur qu'il en a rendu le travail très agréable; merci à eux deux pour leur encadrement quotidien pour leur patience et pour m'avoir transmis le goût du détail.

Monsieur M. DROUCHE, Professeur à l'E.N.P, pour l'honneur qu'il m'a fait en présidant le jury, qui aura à juger le présent travail.

Madame N. ABDI, Professeur à l'E.N.P, pour l'intérêt qu'elle a porté à mon travail en acceptant de l'examiner.

Un remerciement très spécial à Mr. T. MOUSSAOUI ingénieur HSE à la station de Baraki qui fut mon contact dans cette dernière et m'a permis d'avoir les informations nécessaires pour le bon déroulement de mon étude.

Je tiens à remercier tous les enseignants du département Génie de l'environnement pour leurs aides et leurs conseils et tous les enseignants qui ont contribué, de loin ou de près, à ma formation. Merci également à tout le personnel du département de Génie de l'environnement.

Enfin, je tiens à remercier tous les étudiants de la promotion 2015/2018 du département génie de l'environnement qui m'ont permis de me surpasser pendant ces trois dernières années de formation et de tirer le meilleure de moi-même.

Sommaire

Liste des tableaux	
Liste des figures	
Liste des abréviations	
INTRODUCTION GENERALE.....	13
CHAPITRE 1 : Présentation générale de la technologie des piles à combustibles microbiennes.	16
1-1 : LES PILES A COMBUSTIBLES	16
1-2 : LES PILES A COMBUSTIBLES MICROBIENNES.....	19
1-2-1: HISTORIQUE	20
1-2-2 : PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT	21
1-2-2-1 : Mécanisme de transfert direct	22
1-2-2-2 : Mécanisme de transfert indirect	22
1-2-2-3 : Mécanisme de transfert via des nanopilis	22
1-3 : CONSTITUANTS DES PILES MICROBIENNES	22
1-3-1 : La flore électrogène	23
1-3-2 : Le substrat	24
1-3-3 : Matériaux d'électrodes dans les PCM	24
1-3-3-1 : Les matériaux d'anode	25
1-3-3-2 : Les matériaux de cathode	26
1-3-4 : La membrane échangeuse d'ions (séparateur)	26
1-3-5 : Electrolytes et distance entre électrodes	27
1-3-6 : Architecture des réacteurs	27
1-3-6-1 : PCM à deux compartiments	27
1-3-6-2 : PCM à un seul compartiment avec cathode à air	29
1-3-6-2-1 : Systèmes de PCM à un compartiment sans membrane	29
1-3-6-2-2 : Systèmes de PCM à un compartiment avec membrane	30
1-4 : CARACTERISATION DES PCM	30
1-4-1 : Le rendement faradique	30
1-4-2 : La puissance	31
1-4-3 : Les courbes de polarisation	32
1-4-4 : Le taux d'abattement du carbone organique total (COT)	33
CHAPITRE 2 : Les biofilms.	35
2-1 : DEFINITION	35

2-2 : FORMATION (KETEP 2012b)	35
2-3 : LES BIOFILMS ELECTRO-ACTIFS (EA)	37
2-4 : PROBLEMES LIES AUX BIOFILMS	37
2-5 : AVANTAGES DES BIOFILMS	38
2-6 : METABOLISME ENERGETIQUE ET RESPIRATOIRE	39
2-6-1 : Métabolisme énergétique	39
2-6-1-1 : Micro-organismes phototrophes	39
2-6-1-2 : Micro-organismes chimiotrophes	40
CHAPITRE 3 : Introduction aux plans d'expériences	42
3-1 : LES DIFFERENTS TYPES DE FACTEURS	42
3-1-1 : Facteurs continus	42
3-1-2 : Facteurs discrets	42
3-1-3 : Facteurs booléens	43
3-1-4 : Facteurs ordonnables	43
3-2 : ESPACE EXPERIMENTAL	43
3-3 : DOMAINE D'UN FACTEUR	44
3-4 : LE DOMAINE D'ETUDE	44
3-5 : POINTS EXPERIMENTAUX	45
3-6 : LES PLANS OPTIMAUX	46
3-7 : INTERETS DES PLANS D'EXPERIENCES	46
CHAPITRE 4 : Matériel et méthodes.....	49
4-1 : MATERIEUX ET PRODUITS UTILISES	49
4-1-1 : L'acier inoxydable	49
4-1-2 : Les fils électriques	49
4-1-3 : Le graphite	50
4-1-4 : La boue activée	50
4-1-5 : Les eaux usées	51
4-1-6 : La gaze hydrophyle	51
4-1-7 : Logiciel JMP9	51
4-2 : MATERIELS UTILISES	51
4-3 : DISPOSITIF EXPERIMENTAL	52
4-4 : PARAMETRES ETUDIES ET HYPOTHESES	54
4-5 : TECHNIQUES D'ANALYSES	55
4-5-1 : Mesure du COT	55
4-5-2 : Mesure de la tension	55
CHAPITRE 5 : Résultat et discussion.....	57

5-1 : ETUDE DE LA TENSION	57
5-1-1 : Variation de la tension au cours du temps	57
5-1-2 : Tension maximale U_{\max}	58
5-2 : ETUDE DE LA PUISSANCE	59
5-3 : RESISTANCE INTERNE	60
5-4 : ABATTEMENT DU COT	62
5-5 : PREVISION DES RESULTATS AVEC JMP	64
5-5-1 : Influence des paramètres étudiés sur les courbes réponses	64
5-5-2 : Comparaison des résultats obtenus avec les résultats prédits	66
5-6 : COMPARAISON AVEC LA BIBLIOGRAPHIE	67
CONCLUSION GENERALE	70
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	72

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1: Principales caractéristiques des différents types de piles à combustibles classiques. AFC: Alcaline Fuel cell, PEMFC: Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PAFC: Phosphoric Acid Fuel Cell , MCFC: Molten Carbonate Fuel Cell, SOFC: Solid Oxi de Fuel Cell .

Tableau 4.1: Principales caractéristiques des eaux usées utilisées (mois d'avril).

Tableau 4.2: Plan d'expérimentation.

Tableau 5.1: Variation de la tension des piles numéros (1, 6, 8, 20, 28, 37, 38) au cours du temps.

Tableau 5.1: Tension maximale U_{\max} de chaque pile.

Tableau 5.2: Puissance maximale P_{\max} de chaque pile.

Tableau 5.3: Resistances internes R_i des piles.

Tableau 5.4: Taux d'abattement du COT des piles.

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : Schéma de principe d'une pile à combustible.

Figure 1.2 : Courbe de polarisation d'une pile indiquant les trois régions de fonctionnement pour lesquelles les types de surtension deviennent prépondérants. a) surtension d'activation, b) chute ohmique, c) surtension de concentration.

Figure 1.3 : Schéma d'une pile à combustible microbienne avec une bioanode et une cathode abiotique à oxygène.

Figure 1.4: Schéma d'une pile à combustible microbienne.

Figure 1.5 : Mécanismes de transfert des électrons entre la bactérie et l'anode :1) transfert direct via des protéines intramembranaires,2) médiateurs externes,3) nanopilis.

Figure 1.6: Les huit composantes principales d'une PCM : 1. La flore électrogène, 2. L'anode, 3. Le substrat, 4.Les électrolytes, 5. La séparation anode/cathode, 6. Le circuit externe, 7. La cathode, 8. L'architecture du réacteur.

Figure 1.7 : Photos de matériaux d'anodes utilisés dans les PCM : (A) papier de graphite, (B) plaque de graphite, (C) tissu de carbone, (D) mailles de carbone, (e) graphite granulaire;(F) charbon actif granulaire, (G) feutre de carbone, (H) carbone vitreux réticulé, (I) brosse en fibres de carbone.

Figure 1.8: PCM à deux compartiments de forme rectangulaire schématisé par Du et adapté de Allen et Benetto 1993.

Figure 1.9: PCM miniaturisée à deux compartiments.

Figure 1.10: PCM à deux compartiments en forme de H.

Figure 1.11: PCM à deux compartiments de formes cylindriques configurées pour la recirculation A: membrane inclinée à 15°C.

Figure 1.12: PCM sans membrane avec un flux continu de l'électrolyte de l'anode vers la cathode.

Figure 1.13: PCM avec cathode à air présentée par Liu et Logan adaptée par Du.

Figure 1.14: Exemple de courbes puissance-courant et tension-courant obtenues pour une PCM.

Figure 2.1: Exemple d'un film bactérien.

Figure 2.2 : Les 5 étapes de maturation d'un biofilm de *Pseudomonas aeruginosa* en développement. 1: attachement initial; 2: attachement irréversible; 3: colonisation et croissance; 4 maturation ; 5: dispersion.

Figure 3.1 : Représentation d'un espace expérimental avec deux axes de facteurs.

Figure 3.2 : Représentation d'un domaine d'étude sans contraintes.

Figure 3.3 : Représentation d'un domaine d'étude avec une contrainte.

Figure 4.1 : Plaque en acier inoxydable (4,5 x 5 cm).

Figure 4.2 : Electrode composée de plaque en acier, fil électrique et silicone.

Figure 4.3 : Granules de graphite utilisés lors de l'expérience.

Figure 4.4 : Schéma représentant une pile à combustible microbienne.

Figure 4.5 : Dispositif utilisé pour l'expérience.

Figure 5.1 : Variation de la tension aux bornes des électrodes de la pile n°38.

Figure 5.2 : Variation de la puissance de la pile n°7.

Figure 5.3 : Variation de la tension de la pile n°12 en fonction du courant.

Figure 5.4 : Variation de la tension de la pile n°20 en fonction du courant.

Figure 5.6 : Influence des paramètres étudiés et leurs interactions sur le COT.

Figure 5.7 : Influence des paramètres étudiés et leurs interactions sur la tension..

Figure 5.8 : Influence des paramètres étudiés et leurs interactions sur la résistance interne.

Figure 5.9 : Valeurs observées du taux d'abattement de COT en fonction des valeurs prévues

Figure 5.10 : Valeurs observées de la tension en fonction des valeurs prévues.

Figure 5.11 : Valeurs observées de la résistance interne en fonction des valeurs prévues.

LISTE DES ABREVIATIONS

AFC	Alcaline Fuel cell.
COT	Carbone Organique Total (mg/L).
CONP	Carbone Organique Non Purgeable (mg/L).
EA	Electro-actif.
I	Intensité du courant (A).
MCFC	Molten Carbonate Fuel Cell.
MO	Matière organique (mg/L).
NASA	National Aeronautics and Space Administration.
OCV_{max}	Open Circuit Voltage (V).
P	Puissance (W).
PAC	Piles à combustibles.
PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cell.
PCM	Piles à combustibles microbiennes.
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell.
R_f	Rendement faradique (%).
R_i	Resistance interne (Ohm).
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell.
STEP	Station de traitement des eaux potables.
U	Tension (V).

Introduction générale

Selon l'agence internationale de l'énergie, dans une étude apparue en 2012, la production d'énergie ne cesse de croître grâce au développement économique. Les combustibles fossiles occupent une place importante dans cette production d'énergie. En effet, près de 87% de la production d'énergie finale en 2009 provient de l'exploitation du pétrole, du charbon et du gaz. Or, ces ressources constituent une source finie qui diminue au fur et à mesure de son utilisation.

Notre dépendance vis-à-vis de ces ressources est une problématique et un défi auxquels chaque pays doit faire face car elle engendre des impacts environnementaux majeurs qui déséquilibrent les écosystèmes et la biosphère en général, d'où la recherche d'autres procédés de production d'énergies moins nocifs pour notre environnement.

Dans ce contexte, les dernières décennies ont vu naître de nouvelles méthodes de production d'énergies et d'électricité entre autres les panneaux solaires, les éoliennes ainsi que l'utilisation de la biomasse.

De nombreuses activités industrielles comme les industries agricoles ou alimentaires produisent des effluents et déchets à forte teneurs en matières organiques qui peuvent et doivent être traités. Pour cela, une nouvelle technique vient d'émerger au début des années 2000 appelée « piles à combustibles microbiennes » (PCM), Cette dernière permet de générer du courant électrique tout en consommant la matière organique contenue dans les déchets et effluents industriels et urbains. Autrement dit, ce procédé nous permet de produire de l'électricité tout en dépolluant.

Le présent mémoire expose le travail réalisé sur la conception d'une pile qui sera utilisable en continue et à grande échelle. Pour cela, on a choisi une configuration à un seul compartiment car une conception plus simple se prête mieux à une mise à l'échelle.

Pour atteindre cet objectif, on va étudier l'effet de la quantité de graphite utilisée (surface de l'anode), quantité d'inoculum initial, nature de l'inoculum et l'utilisation d'un séparateur poreux au dessus de l'anode (qui aura pour but d'empêcher la migration de la biomasse vers la cathode) sur les performances des PCM. Ainsi, le taux d'abattement du COT, la résistance interne, OCVmax et la Puissance maximale seront mesurés pour chaque pile.

Partie 1

Etude bibliographique

CHAPITRE 1

Présentation générale de la technologie des piles à combustibles microbiennes

1-1 : LES PILES A COMBUSTIBLES :

Une pile à combustible est un dispositif électrochimique qui transforme l'énergie chimique en énergie électrique tant qu'un combustible et un oxydant sont fournis (Hoogers, 2003). La pile fonctionne par l'oxydation d'un combustible sur l'anode avec le transfert des électrons vers le matériau de l'électrode. Les électrons circulent au-travers du circuit électrique externe vers la cathode et sont finalement transférés sur un accepteur d'électrons. Les réactants doivent être fournis aux deux électrodes et des catalyseurs sont nécessaires afin d'assurer une vitesse de transfert d'électrons suffisante au niveau des électrodes (Larminie & Dicks, 2003).

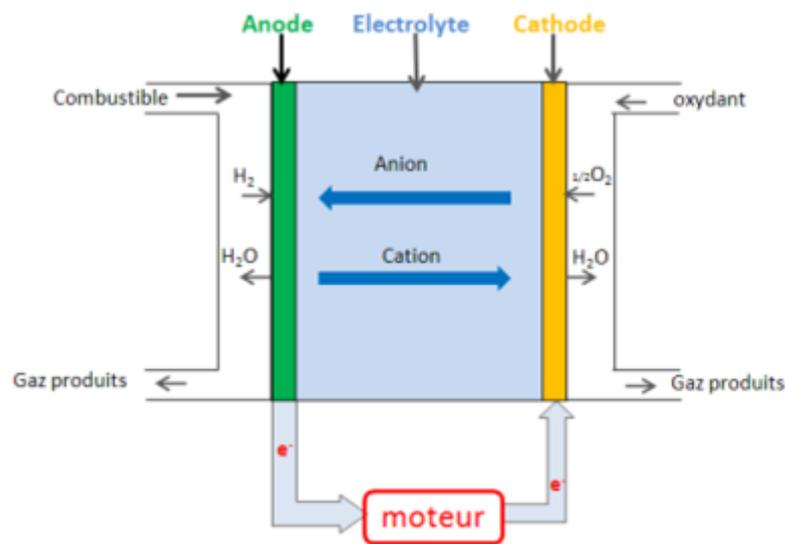


Figure 1.1 : Schéma de principe d'une pile à combustible (Bouabdalaoui, 2013a).

Il existe six types de piles à combustibles (PAC) classiques qui se différencient par leur électrolyte, dont la nature définit la température de fonctionnement et de ce fait l'application de la pile.

Les principales caractéristiques des différentes PAC sont présentées dans le Tableau suivant :

CHAPITRE 1 : Présentation générale de la technologie des piles à combustibles microbiennes

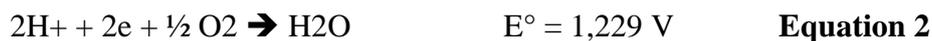
Tableau 1.1: Principales caractéristiques des différents types de piles à combustibles classiques. AFC: Alcaline Fuel cell, PEMFC: Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PAFC: Phosphoric Acid Fuel Cell, MCFC: Molten Carbonate Fuel Cell, SOFC: Solid Oxide Fuel Cell (Miachon 1995; Larminie et Dicks 2003; Mainka 2011).

Type PAC	Combustible	Electrolyte	Porteur de charge	Temperature operationnelle	Rendement systeme	Cathode	Gamme puissance	Domaines d'application
Alcaline (AFC)	H ₂	KOH	OH ⁻	50 – 200°C	35 – 60%	O ₂ (air)	100 kW	Aérospatial militaire
Acide phosphorique (PAFC)	H ₂	H ₃ PO ₄	H ⁺ (à partir d'hydrocarbures et de méthanol)	150 – 250°C	40%	O ₂ (air)	200 kW – 11 MW	Electricité distribuée, installations stationnaires
Carbonate fondu (MCFC)	H ₂ , CO, CH ₄ et autres hydrocarbures	Sels carbonates (Li ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃ ...) mélangés dans une matrice LiAlO ₂	CO ₃ ²⁻	500 – 750°C	54%	O ₂ (air) + CO ₂	25-100 kW	Centrales terrestres de cogénération de chaleur Alimentation électrique des navires en mer. Une centrale stationnaire produit 2 MW dans la ville de Santa Clara en Californie
Méthanol direct (DMFC)	Méthanol ou H ₂ SO ₄	Polymère solide	H ⁺	20-100°C	45%	O ₂ (air)	5 kW	Systèmes électroniques portables de faible puissance. Longue période de fonctionnement
Oxyde solide (SOFC)	H ₂ , CO, CH ₄ et autres hydrocarbures	Céramique: oxyde de zircon (ZrO ₂) et yttrium (Y ₂ O ₃)	O ²⁻	500 - 1100°C	45-55%	O ₂ (air)	2 kW – multi MW	Electricité distribuée et cogénération dans les autobus
Membrane échangeuse de protons (PEMFC)	H ₂ produit à partir d'hydrocarbures et de méthanol	Polymère solide (membrane échangeuse de protons)	H ⁺	30 – 100°C	35 – 50%	O ₂ (air)	5 – 250 kW	Véhicules, source de puissance portable

Les principes électrochimiques de la pile à combustible peuvent être facilement illustrés par l'exemple de la pile hydrogène-oxygène (Wingard et al 1982). La réaction à l'anode est l'oxydation de l'hydrogène:



Ensuite on a une réduction de l'oxygène au niveau de la cathode



Ce qui conduit à la réaction globale



E° est le potentiel d'équilibre standard des demi-réactions. La quantité théorique de travail (W_u) qui peut être obtenue dépend de la différence d'enthalpie libre (ΔG) de la réaction, dans le sens de transformation des réactifs vers les produits à température et pression constantes. Elle peut être exprimée par la différence des potentiels de demi-réactions anodique et cathodique selon la loi :

$$W_u = -\Delta G = nFE \quad \text{Equation 4}$$

Où :

- n est le nombre d'électrons transférés par la réaction (ici $n = 2$)
- F la constante de Faraday, 96 485 Coulomb/mole e⁻.
- E le potentiel de la demi-réaction.

A partir de la définition de l'enthalpie libre, à pression et température constantes, l'énergie libre est corrélée à la variation d'enthalpie (ΔH) et d'entropie (ΔS) par :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{Equation 5}$$

Le rendement d'une pile à combustible est défini comme le rapport de l'énergie électrique qu'elle fournit à l'énergie qui serait générée par la combustion totale du combustible. Ainsi le rendement maximum s'exprime :

$$\text{RENDEMENT} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H} \quad \text{Equation 6}$$

Le rendement théorique peut atteindre 85 à 90%. Par contre, ces valeurs théoriques ne pourraient être atteintes que lorsque les réactions sont à l'équilibre, c'est-à-dire en l'absence de passage de courant. Les rendements mesurés se trouvent plutôt dans l'intervalle 25-70 %. {En fonctionnement une pile est le siège de nombreuses irréversibilités qui diminuent son rendement. Au niveau des électrodes, les irréversibilités se traduisent par une différence entre les potentiels d'électrodes (E) et les potentiels d'équilibre des demi-réactions (E_{eq}). Cette différence appelée surtension (η) a deux sources principales:

- Les surtensions d'activation
- Les surtensions de concentration

Au sein d'une pile complète, la chute ohmique est la troisième cause importante d'irréversibilités (**Cercado Quezada, 2009a**).

La surtension d'activation correspond à la cinétique du transfert d'électrons au niveau des électrodes. Elle exprime l'écart à l'équilibre qui est nécessaire pour assurer le transfert des électrons du composé qui s'oxyde ou se réduit vers ou depuis le matériau de l'électrode. Ce type de surtension est majoritaire à bas courant.

La surtension de concentration est due au transfert de matière de combustibles ou des produits vers ou provenant des électrodes.

La chute ohmique est liée au transport des ions au-travers de l'électrolyte et du séparateur qui est parfois disposé entre compartiments anodique et cathodique Ces types d'irréversibilités deviennent plus importants aux courants élevés. La **figure 2** montre les trois types de surtension observables sur la courbe de polarisation d'une pile (**Cercado Quezada, 2009**).

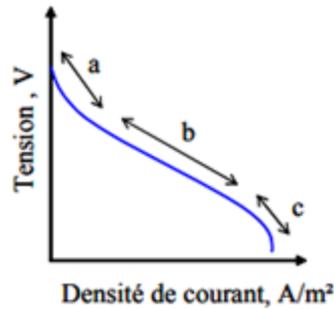


Figure 1.2 : Courbe de polarisation d'une pile indiquant les trois régions de fonctionnement pour lesquelles les types de surtension deviennent prépondérants. a) surtension d'activation, b) chute ohmique, c) surtension de concentration (Cercado Quezada, 2009).

Pour qu'une pile débite, le potentiel de la cathode (E_c) doit être supérieur au potentiel de l'anode (E_a), ainsi la tension de la pile (U) est donnée par :

$$U = E_c - E_a - \text{chute ohmique} \quad \text{Equation 7}$$

En termes de potentiels d'équilibre et de surtension l'équation s'écrit :

$$U = (E_{eqc}^{\circ} - \eta_c) - (E_{eqa}^{\circ} - \eta_a) - \text{chute ohmique} \quad \text{Equation 8}$$

De nombreux catalyseurs métalliques ont été testés pour les piles à combustible à hydrogène tels que Pb, Zn, Ag, Ni, Pt ou Pd. Le meilleur catalyseur reste le platine. Au début du développement de ce type de pile il était utilisé en concentration surfacique de 28 mg/cm², cependant à l'heure actuelle les concentrations nécessaires ont été réduites à environ 0,2 mg/cm², ce qui diminue considérablement le coût des systèmes (Larminie & Dicks, 2003).

1-2 : LES PILES A COMBUSTIBLES MICROBIENNES:

L'emploi des piles à combustibles microbiennes offre une nouvelle opportunité pour la production durable d'énergie, car une pile microbienne est caractérisée par l'utilisation de microorganismes dits « électrochimiquement actifs » comme catalyseurs, ces derniers ont la capacité d'échanger des électrons avec le matériau d'une électrode en utilisant leurs métabolismes.

Elles peuvent être définies aussi comme des dispositifs électrochimiques qui utilisent l'action catalytique des bactéries organisées en biofilms pour réaliser l'oxydation de composés organiques ou inorganiques en produisant du courant électrique (Manohar et al. 2008; Logan et al. 2006; Schroder 2007).

1-2-1: HISTORIQUE:

En 1911, Potter a montré la possibilité de produire de l'électricité en plaçant une électrode de platine dans des cultures de levure ou d'*Escherichia coli* (**Potters, 1911**).

Dans cette publication, Potter arrive à la conclusion que l'énergie électrique peut être libérée de la désintégration microbienne des composés organiques. La poursuite des travaux par Cohen (1931) a conduit au développement de batteries de piles à combustible microbiennes (PCM) capables de générer des potentiels de plus de 35 V, par l'introduction de ferricyanure de potassium ou de benzoquinone comme médiateurs artificiels d'électrons à l'anode (**B, C 1931**).

Ce n'est que dans les années 60 que le développement des piles à combustible microbiennes s'est accentué lorsque la NASA s'est intéressée à la transformation des déchets organiques en électricité pour ses vols spatiaux, dès lors les recherches sur les PCM se sont orientées vers l'exploitation des déchets organiques mais elles n'ont malheureusement pas permis le développement de systèmes produisant de l'électricité de façon régulière et continue (**Davis, 1962 ; Lewis, 1966 ; He, 2006**). Dans les années 80, Peter H. Bennetto a développé une PCM utilisant des cultures pures de bactéries comme *Escherichia coli* ou la levure pour catalyser l'oxydation des matières organiques, en présence de médiateurs électroniques (thionine et resorufin) à l'anode (**Bennetto et al. 1983 ; Roller et al. 1984 ; Delaney et al. 1984**).

Au début des années 2000, la pile microbienne a connu un nouvel essor avec les travaux de chercheurs de l'Université du Massachusetts qui ont utilisé un dispositif constitué d'une électrode immergée connectée à une seconde enfouie dans les sédiments marins (**Reimers et al. 2001**). Ils se sont rendu compte au bout de quelques semaines qu'un courant électrique était créé entre les deux électrodes.

De nombreuses recherches se sont ensuite orientées vers l'utilisation des bactéries sous forme de biofilms pour la catalyse des réactions aux anodes (**Shukla et al. 2004; Rabaey et Verstraete 2005; Logan et Regan 2006b; Lovley 2006; He et Angenent 2006; Watanabe 2008**).

Actuellement, la demande mondiale en électricité ne cesse de croître ce qui implique une forte activité autour des sources d'énergies alternatives et les recherches sur les PCM se sont multipliées ces deux dernières décennies (**Angenent 2004; Logan 2004; Rabaey 2005; Lovley 2008**), en particulier celles utilisant les eaux usées industrielles et domestiques comme combustibles (**Min et al. 2004 ; He 2005**).

Durant ces dix dernières années, de nombreuses thèses de doctorat ont été réalisées concernant les piles à combustibles microbiennes et leurs possibilités d'applications à grande échelle pour le traitement des différents effluents comme les eaux usées dans le but de produire de l'électricité à grande échelle.

1-2-2 : PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT:

Le principe des piles microbiennes est simple: transformer l'énergie chimique contenue dans la matière organique pour produire de l'électricité. Les bactéries oxydent les composés organiques et transfèrent les électrons vers l'anode. Les protons produits à l'anode migrent à travers la solution vers la cathode. Si la réaction de 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 & Ringeisen, 2008).

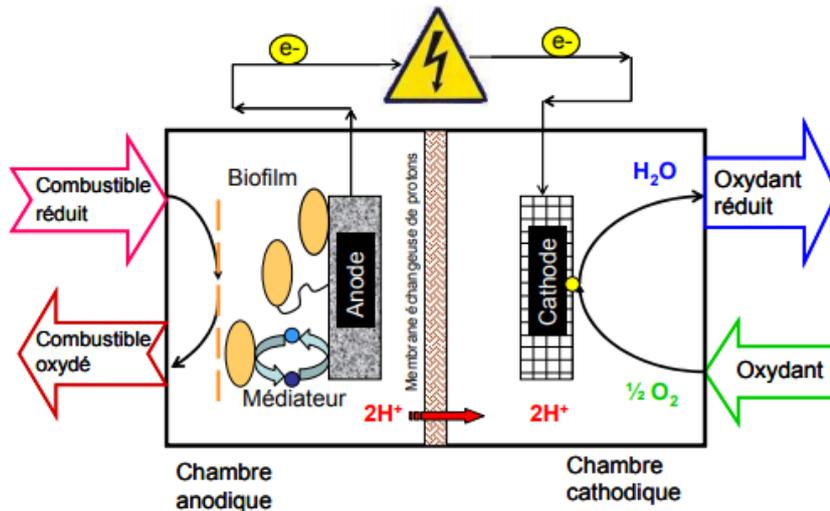


Figure 1.3 : Schéma d'une pile à combustible microbienne avec une bioanode et une cathode abiotique à oxygène (Cercado Quezada, 2009b).

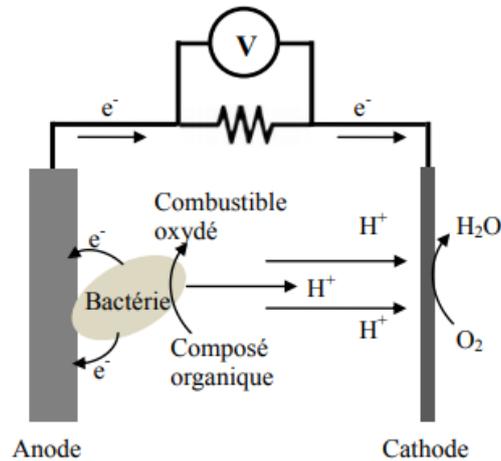


Figure 1.4: Schéma d'une pile à combustible microbienne (Martin, 2011).

Le transfert des électrons entre les bactéries et les électrodes se fait selon les mécanismes suivants :

1-2-2-1 : Mécanisme de 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).

1-2-2-2 : Mécanisme de 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).

1-2-2-3 : Mécanisme de transfert via des nanopilis:

Les nanopilis permettent aux cellules bactériennes d'atteindre à distance l'électrode ou d'autres cellules bactériennes (Gorby et al. 2006).

Les trois mécanismes de transfert cités précédemment sont résumés dans le schéma suivant :

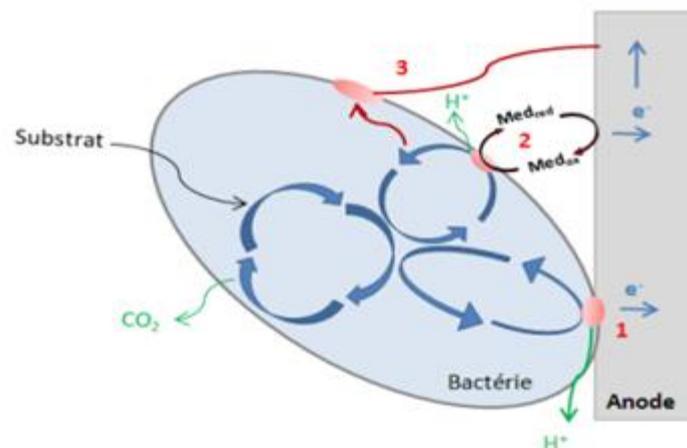


Figure 1.5 : Mécanismes de transfert des électrons entre la bactérie et l'anode : 1) transfert direct via des protéines intramembranaires, 2) médiateurs externes, 3) nanopilis (Logan et al. 2006 ; Lovley et al. 2006 ; Rismani-Yazdi et al. 2008).

1-3 : CONSTITUANTS DES PILES MICROBIENNES :

Comme il est expliqué dans le schéma ci-dessous, les piles microbiennes qui sont étudiées à l'échelle laboratoire sont composées des éléments suivants :

- Les électrodes (Anode et Cathode).
- Une membrane échangeuse d'ions (séparateur) (optionnelle).
- Un compartiment anodique contenant un anolyte.
- Un compartiment cathodique contenant un catholyte.
- La flore électrogène.
- Le substrat.

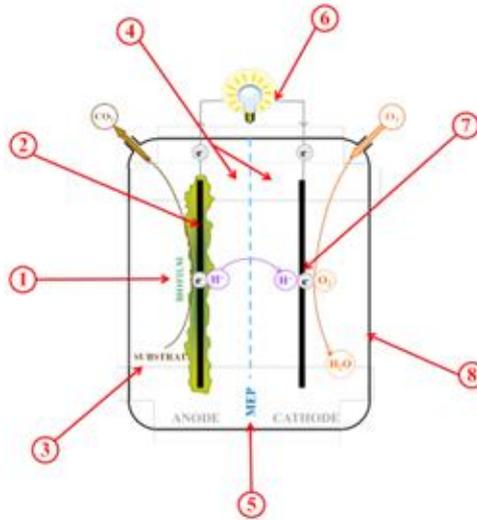


Figure 1.6: Les huit composants principaux d'une PCM : 1. La flore électrogène, 2. L'anode, 3. Le substrat, 4. Les électrolytes, 5. La séparation anode/cathode, 6. Le circuit externe, 7. La cathode, 8. L'architecture du réacteur (Lepage, 2012).

1-3-1 : LA FLORE ELECTROGENE:

Le choix des bactéries pour la production d'électricité repose d'une part sur leur capacité à oxyder la matière organique et d'autre part sur leur pouvoir de régénération. Les réactions bactériennes peuvent être réalisées sur une large gamme de températures en fonction de la tolérance des bactéries. La majorité des bactéries peuvent vivre à des températures modérées de 15-35°C, par contre les bactéries appelées thermophiles vivent à des températures entre 50-60°C (Rampelotto, 2010), ainsi que les bactéries dites psychrophiles tolèrent des basses températures en dessous de 15°C pour se développer (Murata et al, 2006).

L'utilisation des bactéries dans les PCM était jusqu'à récemment limitée à des cultures pures. Parmi celles-ci, on retrouve des espèces qui utilisent leur propre métabolisme pour transférer les électrons telles que *Geobacter sulfurreducens* (Bond, 2003 ; Reguera et al. 2006 ; Trinh et al.2009), ou d'autres espèces microbiennes comme *E. coli* (Potters 1911 ; Habermann 1991 ; Zhang et al.2006 ; Qiao et al. 2008 ; Zou et al. 2008 ; Xi et al.2008) et *Pseudomonas aeruginosa* (Rabaey et al. 2004 ; Rabaey et al.2005). Mais elles ne sont applicables qu'à un milieu électrolytique et un combustible organique contrôlés. Par contre, si les applications visent le traitement des eaux usées ou l'utilisation de déchets, ce sont des cultures mixtes qui sont plus adaptées pour ces procédés (Kim et al. 2007).

Des PCM utilisant des cultures mixtes ont récemment donné des résultats de puissance comparables à ceux obtenus avec des cultures pures (Ringeisen et al. 2007 ; Xing et al. 2008). Ces cultures mixtes peuvent être prélevées à partir de

sédiments marins ou fluviaux (**Sacco et al. 2012**), de boues anaérobies (**Rabaey et al. 2003**) ou d'eaux usées domestiques et industrielles (**Bergel et al. 2002**). Des populations bactériennes mixtes ont été prélevées dans des boues (aérobie, anaérobie) de stations d'épuration pour développer des biofilms sur les électrodes des PCM (**Aelterman et al. 2006**).

1-3-2 : LE SUBSTRAT:

Le substrat est un facteur important pour la production d'électricité dans les PCM car il constitue la source de carbone (**Liu et al. 2009**), il peut être un composé pur ou un mélange complexe. Dans le cas d'une culture pure, on choisit plutôt un substrat pur ou spécifique, de façon à bénéficier d'une facile dégradation par la bactérie correspondante. Par contre, des mélanges de matières organiques pourront être dégradés si on utilise des cultures mixtes de bactéries viables dans ces milieux (**Pant et al. 2010**). L'acétate est le substrat le plus facile à dégrader par les bactéries et il est donc fréquemment utilisé dans les PCM (**Logan et al. 2007 ; Biffinger et al. 2008**), d'autres substrats sont aussi utilisés comme le glucose (**Catal et al. 2008**), et le formate (**Ha et al. 2007**).

L'intérêt majeur des PCM est l'utilisation des déchets comme substrats et de les éliminer tout en les valorisant par une production d'électricité. Ces sources de déchets sont très diversifiées : eaux usées domestiques (**Rodrigo et al. 2007**), rejets de l'industrie agroalimentaire (bière, maïs, amidon, yaourt) (**Veer Raghavulu et al. 2009 ; Cercado-Quezada et al. 2010**), eaux d'usines de recyclage du papier (**Huang et Logan 2008**) et lixiviats de produits organiques et inorganiques (**Greenman et al. 2009 ; Galvez et al. 2009**).

1-3-3 : MATERIAUX D'ELECTRODES DANS LES PCM:

Les piles à combustibles microbiennes doivent incorporer des matériaux d'électrodes qui optimisent les transferts électroniques. De ce fait, plusieurs études ont eu pour objectif le développement de matériaux d'électrodes performants (**Liu et al. 2005**). Les critères de sélection reposent sur des paramètres physiques ou chimiques comme par exemple : la surface spécifique, la conductivité électrique, la stabilité chimique, la résistance à la corrosion (**Zhou et al. 2011**). Ces paramètres influent sur l'adhésion microbienne (biofilm) et sur le transfert d'électrons en surface. En outre, comme composants principaux des PCM, les matériaux d'électrodes constituent une part importante du coût global du dispositif. On notera que les termes de bio-anode ou bio-cathode peuvent être utilisés lorsqu'un biofilm bactérien est présent sur la surface des matériaux d'électrode.

1-3-3-1 : Les matériaux d'anode:

Les matériaux d'électrodes utilisés à l'anode doivent être biocompatibles et chimiquement stables dans l'électrolyte (Logan et al. 2006). Ce sont les matériaux à base de carbone disponibles sous forme de plaques, barres, granules ou encore sous forme de matériaux fibreux (feutre, tissu, papier, fibre, mousse) qui sont les plus fréquemment utilisés comme anodes (Pham et al. 2009).

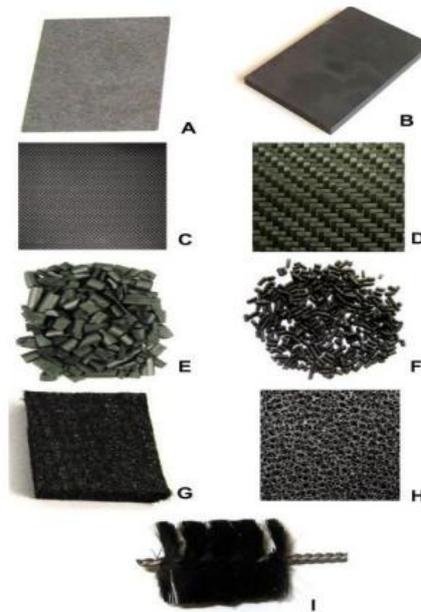


Figure 1.7 : Photos de matériaux d'anodes utilisés dans les PCM : (A) papier de graphite, (B) plaque de graphite, (C) tissu de carbone, (D) mailles de carbone, (E) graphite granulaire; (F) charbon actif granulaire, (G) feutre de carbone, (H) carbone vitreux réticulé, (I) brosse en fibres de carbone (Wei et al. 2011).

En effet, ils sont non seulement stables dans les cultures microbiennes, peu chers, faciles à utiliser, mais ils possèdent en outre de grandes surfaces actives qui permettent d'obtenir de meilleurs rendements pour les piles (Logan et al. 2006; Watanabe 2008). La morphologie complexe des matériaux rend les surfaces spécifiques difficiles à évaluer. Les densités de courant sont donc exprimées le plus souvent par rapport à leur surface projetée.

Parmi les matériaux cités ci-dessus, certains semblent toutefois moins adéquats pour une mise en œuvre dans une PCM à cause de leur manque implicite de durabilité (papiers de carbone) ou de leur coût (barres de graphite), le prix des matériaux étant un facteur clé pour une application prospère à grande échelle (Logan et Regan 2006a).

Des métaux résistants à la corrosion ont également été envisagés comme matériaux d'anode mais les courants observés sont généralement moins élevés qu'avec le graphite, ceci s'expliquant en partie par une moins bonne adhésion des

bactéries. Ainsi, même si l'acier inoxydable apparaît comme un matériau très intéressant d'un point de vue mécanique (usinage, soudabilité), ses performances dans les PCM restent en deçà de celles du graphite (**Dumas et al. 2007 ; Erable et Bergel 2009**).

1-3-3-2 : Les matériaux de cathode:

La performance des PCM est souvent limitée par la cathode car cette dernière doit avoir une aptitude à capter les ions. Actuellement, ce sont les matériaux carbonés qui sont les plus utilisés comme cathode et on peut citer par exemple :

- Plaques de graphite (**Ter Heijneet al. 2010**).
- Papier carbone et feutre de carbone (**Freguia et al. 2007; Deng et al. 2010**).
- Granules de graphite (**Clauwaert et al. 2007**).
- L'acier inoxydable (**Zuo et al. 2008**).

Dans le cas de l'utilisation de l'oxygène comme oxydant, la réduction de celui-ci sur les électrodes de carbone/graphite pur est très lente (**Osman et al. 2010**), l'ajout d'un catalyseur est ainsi nécessaire pour diminuer la surtension et donc améliorer les performances des PCM. Différents catalyseurs, chimiques ou biologiques, ont été testés. Le platine est souvent employé car il possède une excellente capacité catalytique mais son coût et sa disponibilité restent de sérieux inconvénients si une large utilisation est envisagée.

Des matériaux non précieux ont été aussi envisagés pour catalyser la réduction de l'oxygène. Morris et coll. ont montré que le dioxyde de plomb (PbO_2) présentait une capacité catalytique très élevée, comparable au platine (**Morris et al. 2007**), mais le relâchement possible d'ions $Pb(II)$, toxiques pour les bactéries, limite son utilisation.

1-3-4 : LA MEMBRANE ECHANGEUSE D'IONS (SEPARATEUR) :

Dans le cas des PCM avec cathode à air, une membrane spécifique doit être utilisée comme séparateur entre l'anode et la cathode. Elle doit être non conductrice, avoir une forte perméabilité aux ions et une faible perméabilité à l'oxygène. Les protons doivent facilement la traverser et elle doit limiter la diffusion de l'oxygène vers l'anode sans trop affecter la résistance interne de la pile (**Fan et al.2007b**).

Dans la plupart des PCM, le transfert ionique entre anode et cathode est un phénomène limitant. En effet, pendant que les électrons se déplacent rapidement de l'anode vers la cathode par conduction électronique dans le circuit externe, les ions sont plus lents à équilibrer les charges par migration dans l'électrolyte. Ce transfert ionique est la cause majeure de la résistance interne. De plus, le transfert lent des protons, qui sont en faible concentration aux pH proches de la neutralité, crée des gradients de pH aux électrodes qui affectent les vitesses de réactions. L'accumulation des protons à l'anode provoque une acidification locale qui ralentit l'activité

microbienne d'oxydation. Inversement, la faible disponibilité des protons au voisinage de la cathode réduit la vitesse de la réaction cathodique. L'utilisation de membranes échangeuse de protons (le plus souvent la membrane Nafion®) constitue une barrière supplémentaire. L'utilisation de membrane échangeuse d'anions s'est révélée plus judicieuse (Kim et al. 2012)

1-3-5 : ELECTROLYTE ET DISTANCE ENTRE ELECTRODES :

La nature de l'électrolyte est évidemment très importante. La chute ohmique au sein de la cellule dépend de la concentration ionique de l'électrolyte et de la distance entre les électrodes. Généralement une solution tamponnée de phosphate à 50 mM est utilisée dans les dispositifs de laboratoire et la distance entre les électrodes est inférieure à 4 cm (Wang et al. 2010).

L'électrolyte est appelé anyolite s'il est ajouté dans le compartiment anodique, le plus souvent c'est l'eau qui est utilisée à ce niveau. Il est appelé catholyte s'il est mis dans le compartiment cathodique. Les cathodes utilisent la réduction de l'oxygène gazeux contenu dans l'air en utilisant des cathodes dites « respirantes ». Dans d'autre cas le catholyte contient un oxydant qui est consommé par la pile, le plus répandu étant l'hexacyanoferrate (Wang et al. 2010).

1-3-6 : ARCHITECTURE DES REACTEURS :

Différents types d'architectures des PCM peuvent être utilisés et ont été décrits dans la bibliographie, les plus souvent utilisés sont cités ci-dessous :

1-3-6-1 : PCM à deux compartiments:

Les systèmes à deux compartiments contiennent un compartiment anodique et un compartiment cathodique séparés par un séparateur, qui peut être soit une membrane échangeuse d'ions ou un pont salin. Le séparateur doit non seulement éviter la migration ionique mais aussi la diffusion de l'oxygène vers l'anode. Du et al ont listé dans une revue cinq formes de PCM à deux compartiments (Du et al 2007).

Le premier système de PCM a été présenté en 1993 par Allen et Benetto. Il comporte deux électrodes de carbone séparées par une membrane

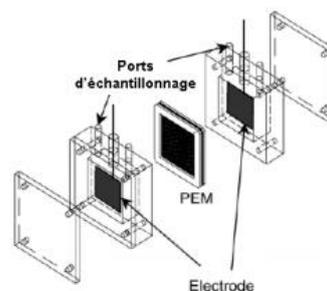


Figure 1.8: *PCM à deux compartiments de forme rectangulaire schématisé par (Du et al, 2007) et adapté de Allen et Benetto 1993.*

CHAPITRE 1 : Présentation générale de la technologie des piles à combustibles microbiennes

Ringeisen et al ont présenté une pile à deux compartiments avec un design miniaturisé. Elle est constituée d'électrodes de carbone vitreux de 2 cm² de surface avec 2 cm³ de volume utile pour chaque compartiment.

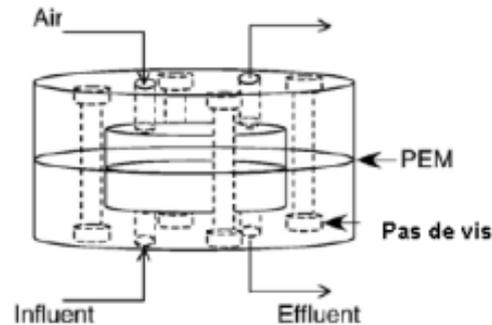


Figure 1.9: PCM miniaturisée à deux compartiments (Ringeisen et al. 2006).

Min et al. ont présenté pour la première fois une PCM à deux compartiments en forme de H (Min et Logan 2004; Min et al. 2005). Elle consiste en deux flacons en verre connectés par un tube équipé en son milieu d'un séparateur.

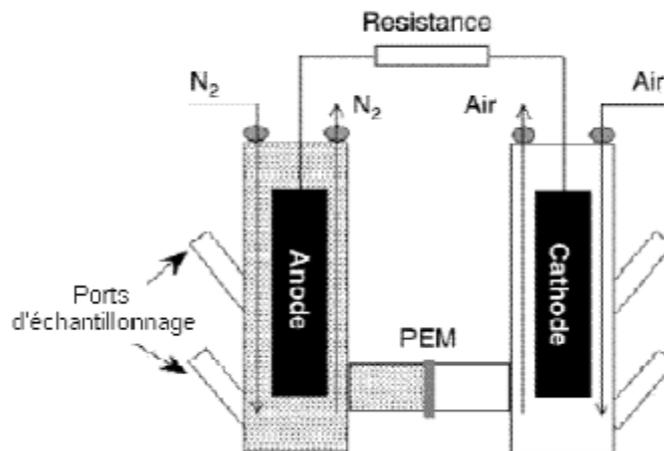


Figure 1.10: PCM à deux compartiments en forme de H (Min et Logan 2004; Min et al. 2005).

He et al ont présenté deux designs de PCM à deux compartiments (2 tubes en plexiglass) adaptés pour la recirculation et donc pour le traitement d'effluents. Dans le cas du design A, les électrodes sont en carbone vitreux avec un degré de vide élevé pour éviter l'encrassement. La membrane est placée entre les 2 compartiments avec un angle de 15° par rapport à l'horizontale pour prévenir l'accumulation des bulles de gaz (He et al. 2005). Par contre, pour le design B, une cathode en forme de U est incorporée dans l'anode. Les deux électrodes sont en granules de carbone activées.

Des boues anaérobies issues d'une usine de traitement d'effluent de brasserie sont utilisées comme inoculum (**He et al. 2006**).

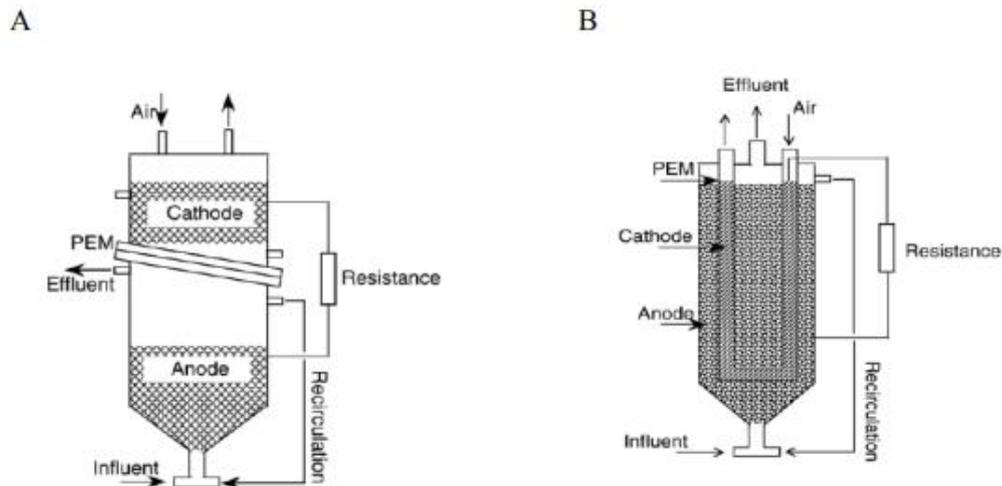


Figure 1.11: PCM à deux compartiments de formes cylindriques configurées pour la recirculation A: membrane inclinée à 15°C (**He et al. 2005**), B: cathode en U (**He et al. 2006**.)

1-3-6-2 : PCM à un seul compartiment avec cathode à air:

1-3-6-2-1 : Systèmes de PCM à un compartiment sans membrane :

Du fait de la difficulté de mise en œuvre des PCM à deux compartiments, les PCM avec cathode à air présentent de nombreux avantages sur le plan pratique (**Fan et al. 2007**):

- Aucune énergie n'est nécessaire pour l'aération à la cathode.
- Aucun recyclage ou régénération chimique des produits du catholyte n'est utile puisque la réduction de l'oxygène produit de l'eau.
- Le système permet des designs de piles simples donc à bas coût.
- Des cellules de petit volume permettent d'atteindre facilement des valeurs élevées de puissances volumiques.

L'intérêt des PCM sans membrane réside dans leur faible coût, leur potentiel à fournir des densités de puissance relativement élevées et leur configuration simple. Par contre, ces designs de piles présentent deux inconvénients majeurs:

- La distance entre les électrodes est diminuée pour éviter les chutes ohmiques mais qui doit néanmoins rester relativement importante, de l'ordre de 1 à 2 cm, pour éviter l'effet négatif de l'oxygène sur l'activité des bactéries anaérobies dans le compartiment anodique (**Fan et al. 2007**).

- Des rendements faradiques faibles par rapport à ceux obtenus avec des systèmes à membrane lorsque des cultures mixtes sont utilisées à cause de la consommation du substrat par les bactéries aérobies.

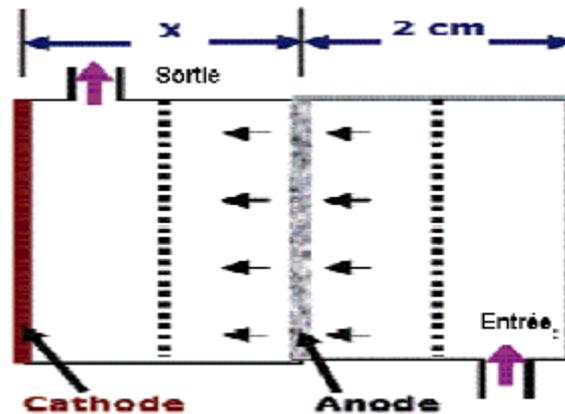


Figure 1.12: PCM sans membrane avec un flux continu de l'électrolyte de l'anode vers la cathode (Cheng et al. 2006).

1-3-6-2-2 : Systèmes de PCM à un compartiment avec membrane :

La PCM avec cathode à air ne possède que le seul compartiment anodique. La forme la plus simple, présentée par (Liu et Logan, 2004) consiste en une anode en papier de carbone ($25 \text{ m}^2 / \text{m}^3$) et une cathode en tissu de carbone.

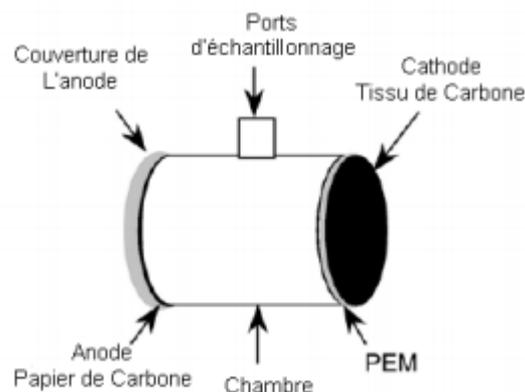


Figure 1.13: PCM avec cathode à air présentée par (Liu et Logan, 2004) adaptée par (Du et al. 2007).

1-4 : CARACTERISATION DES PCM :

1-4-1 : Le rendement faradique :

Le rendement faradique représente 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) suivant l'équation ci-dessous :

Dans le cas d'un substrat simple :

$$Rf(\%) = \frac{Qp}{Qt} \times 100 \quad \text{Equation 9}$$

Avec : $Qt = \frac{n \cdot F \cdot C \cdot V}{Mi}$ **Equation 10**

$$Qp = \int_0^t i \cdot dt \quad \text{Equation 11}$$

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

$$Rf(\%) = \frac{Mi \cdot \int_0^t i \cdot dt}{n \cdot F \cdot V \cdot \Delta DCO} \times 100 \quad \text{Equation 12}$$

Avec :

- F: constante de Faraday (C/mol e-).
- V: volume de l'effluent mis en jeu (L).
- n: nombre d'électrons échangés au cours de la réaction (mol e- /mol).
- Mi: masse molaire du substrat (g/mol).
- ΔDCO : variation de la DCO en entrée et à la sortie du réacteur (g/L).

Dans le cas du traitement d'un effluent, $Mi = 32$ g/mol d' O_2 , et donc ΔDCO s'exprime en g équivalent O_2/L .

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**). De ce fait, Le rendement faradique d'une PCM dépend des micro-organismes responsables de l'oxydation et de la nature du carbone organique servant de combustible (**Franks et Nevin 2010**).

1-4-2 : La puissance :

La puissance (P) délivrée par une PCM est exprimé selon la loi:

$$P = U \cdot I \quad \text{Equation 13}$$

Avec:

- I : Courant aux bornes des électrodes.
- U: Tension de la cellule.

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

$$P = \frac{U^2}{R_{ext}} \quad \text{Equation 14}$$

Avec : $I = \frac{U}{R_{ext}} \quad \text{Equation 15}$

Le tracé de la puissance et de la tension délivrée par une pile en fonction du courant permet d'évaluer la valeur maximale de la puissance que peut atteindre une pile. Ce tracé est effectué en connectant les électrodes de la PCM au-travers d'une résistance externe dont la valeur varie. Plus la résistance est élevée, plus la résistance au transport des électrons de l'anode à la cathode est grande (Li et al. 2010). Un nombre important d'études utilisent une résistance de 1000 ohm pour faire débiter la pile sur de longues périodes (Wang et al. 2010 ; Cercado Quezada, 2009c).

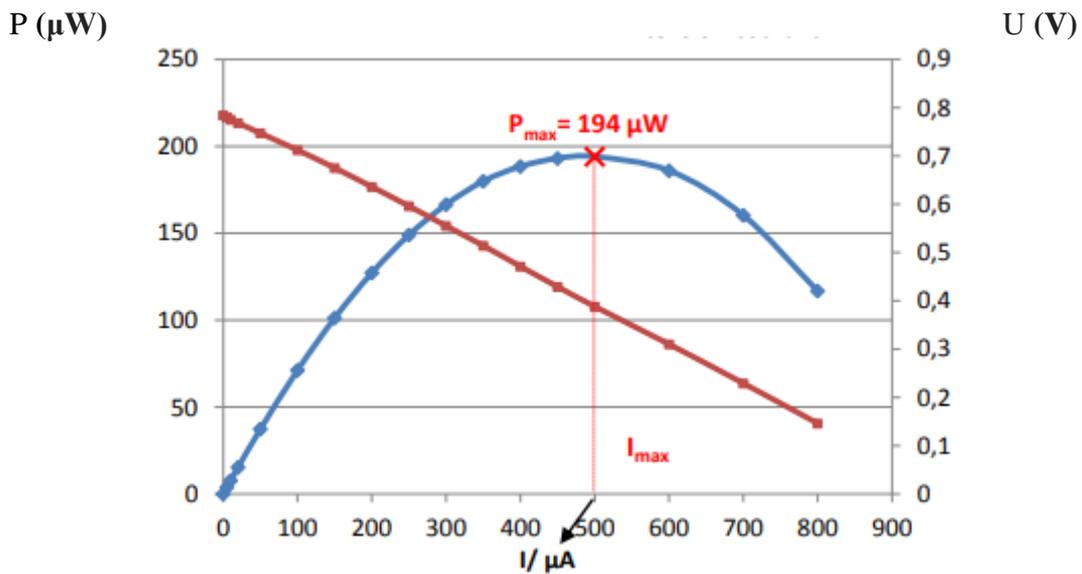


Figure 1.14: Exemple de courbes puissance-courant et tension-courant obtenues pour une PCM (Bouabdalaoui, 2013b).

1-4-3 : Les courbes de polarisation :

Les courbes de polarisation tracées pour chacune des électrodes permettent de corrélérer le fonctionnement de la PCM à la cinétique des électrodes. On trace à faible vitesse de balayage le courant qui traverse la pile en fonction du potentiel de chaque électrode mesuré par rapport à une électrode de référence. Ce tracé peut être effectué à l'aide d'un potentiostat ou simplement en faisant débiter la pile à travers des résistances électriques externes de différentes valeurs. Les valeurs de potentiels et de courant sont enregistrées pour chaque résistance lorsque le système atteint un état

pseudo-stationnaire, état qui s'établit généralement après quelques minutes en fonction du système et de la valeur de la résistance utilisée (KETEP, 2012a).

1-4-4 : Le taux d'abattement du carbone organique total (COT) :

Le terme Carbone Organique Total (COT) est utilisé pour décrire la teneur en contaminants organiques à base de carbone présents dans les systèmes de purification d'eau. Cette matière organique est sous forme de saccharose, alcool, pétrole, ciment PVC, les dérivés à base de plastique... La mesure du taux d'abattement du COT à l'entrée et à la sortie constitue un moyen de contrôle de la qualité et de l'efficacité de l'équipement dans le cadre de nombreux procédés de purification d'eau comme dans les piles à combustibles microbiennes.

CHAPITRE 2

Les biofilms

Les procédés utilisant des piles à combustible microbiennes font intervenir différents types de microorganismes qui vivent généralement au sein de communautés microbiennes organisées sur des surfaces ou à des interfaces appelées biofilms qui se concentrent à la surface des électrodes.

2-1 : Définition:

Il a été démontré que plus de 99% des bactéries se développent en biofilms sur une grande variété de surfaces telles que les métaux, les plastiques, les tissus vivants (tissus humains, feuilles, racines des végétaux...) et les surfaces minérales (pierres, bétons...) (**Donlan et Costeron 2002**). Tous les systèmes dans lesquels l'eau est en contact avec une surface solide sont susceptibles de servir de support à la formation de biofilms (**Patching et Fleming 2003**).

D'une manière générale, un biofilm peut être défini comme une communauté microbienne caractérisée par des cellules attachées à une couche, une interface ou les unes aux autres, enrobées dans une matrice de biopolymères extracellulaires auto-produits (**Donlan et Costeron 2002**).

Un biofilm est constitué d'environ 15% en volume de cellules microbiennes contenues dans 85% d'une matrice d'exopolymères hydratée. Cette matrice est responsable des propriétés physiques et physico-chimiques du biofilm (**Flemming et al. 2000**).

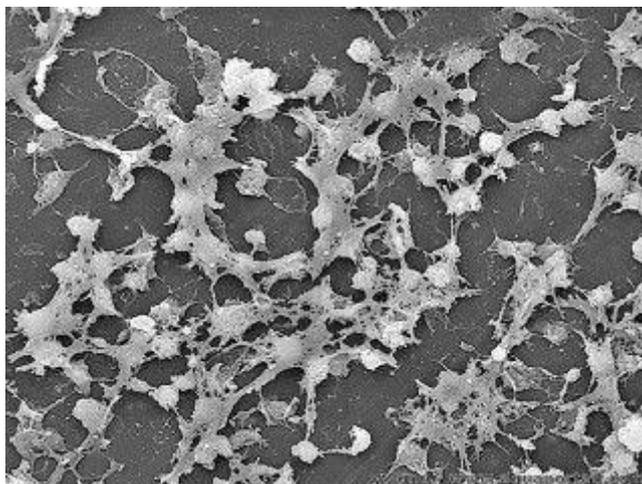


Figure 2.1: Exemple d'un film bactérien (*aquaportail*).

2-2 : FORMATION : (KETEP 2012b)

Les biofilms constitués de microorganismes sont formés suivant un processus de 5 étapes consécutives : (**Bellon-Fontaine et Cerf, 1991**)

- Durant les phases préliminaires de transport et d'adhésion primaire, les bactéries qui sont sous forme planctonique se déplacent sous l'effet de l'hydrodynamique ou par nage dirigée, grâce à leur flagelle, pour adhérer à une surface. Les liaisons mises en jeu à ce stade sont non covalentes (liaisons de type Van der Waals ou électrostatiques) donc fragiles. Cette adhésion primaire des bactéries peut être réversible.
- La deuxième étape constitue l'installation des micro-organismes. Les bactéries sécrètent des polysaccharides et des protéines possédant des propriétés adhésives. L'adhésion devient irréversible avec la production de ces macromolécules appelées glycocalyx ou glycolemmes et la formation de nombreuses liaisons de faible énergie de nature ioniques, hydrophobes ou hydrogènes entre les bactéries et le substrat.
- Pendant la troisième étape qui concerne la colonisation et la croissance, les microorganismes se divisent pour former des micro-colonies qui vont recouvrir toute ou une partie de la surface. Le taux de recouvrement dépend de la nature et des propriétés de surface. Les bactéries adhérentes produisent des exopolymères qui forment la matrice du biofilm, favorisant son maintien et sa plasticité.
- Le biofilm entre ensuite dans la phase de maturation. Il en résulte la formation de canaux qui permettent la circulation des nutriments et de l'oxygène dans les régions profondes du biofilm, ainsi que l'évacuation des produits issus de l'activité métabolique. Le biofilm s'étend et s'épaissit jusqu'à une structure macroscopique tridimensionnelle. Lors de cette étape s'établissent des gradients de nutriments et d'accepteurs d'électrons (oxygène, nitrates, sulfates...) qui déterminent les métabolismes des différentes communautés microbiennes du biofilm.
- La dernière étape est le détachement ou la dispersion du biofilm, dû au vieillissement, à des carences ou stress liés à l'environnement. Il en résulte un relargage de matières inertes et de bactéries qui retrouvent leur état planctonique, prêtes pour une nouvelle colonisation.

Les bactéries dans les biofilms (bactéries sessiles) développent des caractéristiques différentes de leurs homologues libres ou en suspension (bactéries planctoniques) (**Donlan et Costeron 2002**). Ces différences incluent une augmentation de la résistance aux agents antimicrobiens (désinfectants ou antibiotiques) et aux stress environnementaux (déshydratation, privation nutritionnelle, rayonnements ultra-violet...) qui peuvent provoquer divers problèmes dans de nombreux secteurs d'activités comme la dégradation de matériaux ou de graves problèmes sanitaires (**Donlan et Costeron 2002; Patching et Fleming 2003**).

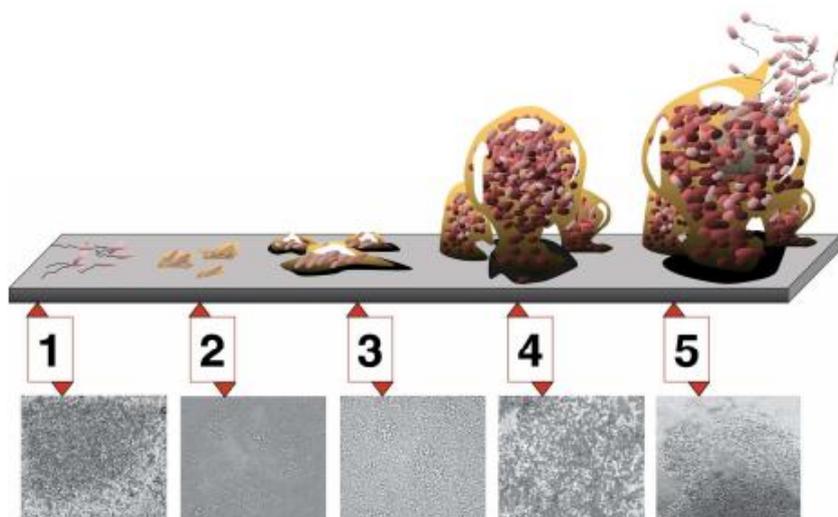


Figure 2.2 : Les 5 étapes de maturation d'un biofilm de *Pseudomonas aeruginosa* en développement. 1: attachement initial; 2: attachement irréversible; 3: colonisation et croissance; 4 maturation; 5: dispersion. (Davis, 2008).

2-3 : LES BIOFILMS ELECTRO-ACTIFS (EA) :

La découverte de la capacité de certains biofilms à échanger des électrons avec les surfaces conductrices sur lesquelles ils se développent a ouvert de nouvelles perspectives technologiques pour la catalyse aux électrodes des piles à combustible.

La procédure de formation d'un biofilm EA est très simple: une électrode inerte, le plus souvent en graphite ou carbone est immergée dans une solution anoxique contenant un substrat, souvent de l'acétate, et inoculée par un échantillon de milieu possédant une flore microbienne riche, par exemple des boues activées. L'électrode est polarisée à un potentiel constant ou simplement reliée à une cathode au-travers d'une connexion électrique. On observe ainsi la formation d'un consortium de micro-organismes capables d'utiliser l'électrode comme accepteur d'électrons c'est-à-dire de véritablement «respirer» une électrode (Liu et al. 2008). Au début de la formation du biofilm, l'activité électrocatalytique augmente avec le temps en corrélation avec l'augmentation de la densité des cellules à la surface de l'électrode et/ou du fait de l'amélioration des capacités individuelles de transfert d'électrons de chaque cellule (Fricke et al. 2008).

2-4 : PROBLEMES LIES AUX BIOFILMS :

Lutter contre le développement des biofilms est un enjeu important dans le domaine médical car ils sont impliqués dans 65% des infections bactériennes chez l'homme (Chicurel 2000). Le problème le plus commun concerne la formation de la plaque dentaire à l'origine des caries.

Les biofilms peuvent aussi être responsables de problèmes plus sérieux lorsqu'ils se forment sur le matériel médical (seringues, cathéters, prothèses, implants...) ou sur les tissus corporels (yeux, oreilles, poumons...) (**Donlan et Costeron 2002**).

Dans le domaine industriel aussi, les problèmes induits par les biofilms qui se forment sur toute sorte de matériaux (métaux, polymères, bétons...) sont fréquents. Les biofilms sont aussi capables d'induire de multiples mécanismes de corrosion directs ou indirects en fonction des conditions du milieu, de la nature du support et de l'écologie des populations microbiennes présentes. On parle alors de corrosion microbienne ou biocorrosion (**Patching et Fleming 2003**), ce qui entraîne non seulement des pertes économiques importantes mais aussi des problèmes environnementaux liés aux traitements anti-biofilms (biocides, anti-adhésifs...) nécessaires pour limiter ces phénomènes microbiologiques indésirables.

En gros, tout équipement non stérilisé abrite des micro-organismes qui peuvent s'organiser en biofilms en quelques heures, permettant ainsi aux bactéries de devenir résistantes aux agents extérieurs.

2-5 : AVANTAGES DES BIOFILMS :

Tous les biofilms ne sont pas néfastes pour l'homme, car ils jouent des rôles positifs dans plusieurs domaines. Dans la nature, les biofilms apportent des contributions essentielles au recyclage des nutriments dans le sol. Ils sont également importants dans la fixation de l'azote et du carbone mais aussi dans des processus de biominéralisation de l'eau accumulée dans les nappes souterraines (**Banwart et al. 2007**).

Les biofilms peuvent aussi assurer des processus de biorémediation en transformant les matières organiques et inorganiques toxiques en sous-produits inoffensifs. Ce phénomène est exploité dans des sites naturels contaminés à la suite d'une pollution chimique après adaptation de la population bactérienne à la nouvelle composition du milieu. (**Cunningham et al. 2003**). On peut citer comme exemple la réduction ou l'oxydation des contaminants de l'eau. Ainsi, les nitrates (NO_3^-) et nitrites (NO_2^-) peuvent être réduits biologiquement en azote (N_2), le perchlorate en H_2O et Cl^- , les solvants chlorés en éthène et Cl^- . La matière organique dissoute et nocive présente dans les effluents peut être convertie par différents microorganismes en produits utiles pour la société tels que méthane, hydrogène, électricité, éthanol et biodiesel (**Rittman 2007**).

Les biofilms fluviaux sont souvent utilisés comme indicateurs de pollution car ils sont capables d'accumuler des polluants sur de longues périodes donnant ainsi une indication sur le degré de pollution chronique de leur habitat (**Sabater et al. 2007**).

On peut citer comme exemple pour mettre en évidence l'effet bénéfique des biofilms l'utilisation de ces derniers dans le domaine du traitement des effluents et de la production d'eau potable grâce à leur capacité à dégrader les polluants contenus dans ces effluents (**Rittman 2007**). Les biofilms se développant par exemple sur des filtres à sable sont utilisés pour éliminer la matière organique ou les métaux lourds dans divers milieux aqueux (**Davis et Higson 2007**).

Dans les PCM, les biofilms jouent un rôle très important car lorsque les biocatalyseurs forment le biofilm, ce dernier restera collé à l'électrode, ainsi, il sera possible de travailler en régime continue.

2-6 : METABOLISME ENERGETIQUE ET RESPIRATOIRE :

2-6-1 : Métabolisme énergétique :

Une bactérie, pour qu'elle puisse synthétiser ses constituants et se déplacer, doit dépenser de l'énergie. Cette énergie est procurée soit par photosynthèse (cas des bactéries photosynthétiques) soit par des réactions biochimiques d'oxydoréduction. On définit dans ce cas là deux types trophiques qui sont la phototrophie et la chimiotrophie.

Cette énergie est stockée dans des liaisons chimiques comme l'ATP (Adénosine triphosphate) qui est un nucléotide formé à partir d'un nucléoside à un triphosphate. L'ATP fournit l'énergie nécessaire aux réactions chimiques du métabolisme, à la division cellulaire, ou encore au transport actif d'espèces chimiques à travers les membranes biologiques. Afin de libérer cette énergie, la molécule d'ATP est clivée, par hydrolyse, en adénosine diphosphate (ADP) et en phosphate, les cellules régénèrent ensuite l'ATP à partir de l'ADP essentiellement de trois manières différentes :

- Phosphorylation oxydative dans le cadre de la respiration cellulaire.
- Photophosphorylation dans le cadre de la photosynthèse.
- Phosphorylation au niveau du substrat.

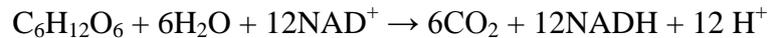
2-6-1-1 : Micro-organismes phototrophes :

La phototrophie est le type trophique des organismes vivants qui tirent leur énergie à partir de la lumière, par photosynthèse ou grâce à des protéines. Le phototrophe qualifie un autotrophe disposant de cette capacité de phototrophie, on peut cependant distinguer 2 types trophiques selon la nature chimique du donneur d'électrons : Photolithotrophie si le donneur d'électrons est minéral par exemple H₂O ou H₂S et photoorganotrophie si le donneur d'électrons est organique.

2-6-1-2 : Micro-organismes chimiotrophes :

La majorité des bactéries rencontrées dans la nature sont dépourvues de pigments chlorophylliens et sont par conséquent incapables de faire la photosynthèse. Elles doivent donc se procurer de l'énergie à partir de réactions chimiques d'oxydoréduction, ces dernières sont appelées alors bactéries chimiotrophes. L'ATP est produite lors de deux types de réactions de phosphorylation : Phosphorylation au niveau du substrat et Phosphorylation oxydative.

L'oxydation complète du glucose par la voie aérobie du cycle tricarboxylique correspond à la réaction globale suivante:



Le NAD est une coenzyme qui intervient dans le métabolisme comme transporteur d'électrons dans les réactions d'oxydoréduction, le NAD⁺ comme oxydant et le NADH comme réducteur.

Différents accepteurs finaux d'électrons sont utilisés lors de la respiration chez les bactéries parmi ces accepteurs finaux d'électrons on retrouve l'oxygène O₂ pour la respiration aérobie, le NO₃⁻ et SO₄²⁻ pour la respiration anaérobie et le CO₂ pour la méthanogène.

CHAPITRE 3

Introduction aux plans d'expériences

CHAPITRE 3: Introduction aux plans d'expériences (Goupy et Creighton, 2006a).

L'étude d'un phénomène revient souvent à s'intéresser à une grandeur particulière. Cette grandeur, dépend d'un grand nombre de variables. La résistance d'une plaque dépend du type de matériaux, la durée de vie de ce dernier, de l'utilisation antérieure de la plaque, de la température ambiante, la pression pratiquée sur la plaque, l'humidité, le contact avec d'autres matériaux... Autre exemple, La vitesse d'un cycliste est fonction de la puissance développée par ce dernier, le braquet utilisé sur le vélo, le poids du vélo, le poids du cycliste, la route pratiqué (descente, montée ou plat) ainsi que la diminution de l'énergie du cycliste.

Les deux exemples cités auparavant peuvent être exprimés sous une forme mathématique. En effet, on peut écrire deux variables y et x_i , qu'on appellera dans l'ordre grandeur d'intérêt ou réponse et les facteurs, comme suit:

$$y = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_k) \qquad \text{Equation 16}$$

L'étude du phénomène se ramène donc à déterminer la fonction $f(\)$ qui lie la réponse y aux différents facteurs x_1, x_2, \dots, x_k . Ou en d'autres termes, étudier l'influence des facteurs sur une réponse.

3-1 : LES DIFFERENTS TYPES DE FACTEURS :

3-1-1 : Facteurs continus :

Les facteurs continus sont des variables qui peuvent varier dans un intervalle précis et peuvent prendre toutes les valeurs comprises dans l'intervalle en question. Par exemple, la concentration est un facteur continu car, dans un intervalle donné, on peut choisir toutes les valeurs possibles de cette dernière. Il est de même pour la température, la tension ou le courant...

3-1-2 : Facteurs discrets :

Au contraire des facteurs continus, les facteurs discrets ne peuvent prendre que des valeurs particulières, ces valeurs ne sont pas forcément numériques. On peut représenter un facteur discret par un nom, une lettre, une propriété ou même par un nombre qui n'a alors en soi aucune valeur numérique mais qu'une signification de repère. Par exemple, on peut utiliser comme facteur discret le type d'un matériau: acier inoxydable, cuivre, carbone, aluminium...

3-1-3 : Facteurs booléens :

Les facteurs booléens sont des facteurs discrets qui ne peuvent prendre que deux valeurs. On peut citer comme deux valeurs : vieux ou jeune, haut ou bas, direct ou indirect...

3-1-4 : Facteurs ordonnables :

Comme leur nom l'indique, les facteurs ordonnables sont des facteurs discrets que l'on peut mettre dans un ordre logique. Par exemple, premier, deuxième, troisième et quatrième.

L'expérimentateur peut tirer un avantage du fait que certains facteurs qui appartiennent à un type peuvent être utilisés comme un autre type de facteur. On peut citer par exemple la pression, cette dernière, qui est un facteur continu, peut être transformé en facteur discret ou ordonnable: pression A et pression B ou haute et basse. Grâce à cet avantage, on peut d'adapter la réponse à l'objectif de l'étude. Par exemple, on possède différentes valeurs de vitesse d'une voiture enregistrées chaque 10km parcourus tout au long de l'autoroute Est-Ouest de Tlemcen à Alger. Si l'on cherche la vitesse moyenne, la variable « vitesse » sera choisie continue. Par contre, si l'on cherche le pourcentage des différentes valeurs de vitesses, la variable « vitesse » sera choisie ordonnable.

3-2 : ESPACE EXPERIMENTAL :

La compréhension des plans d'expériences doit passer par la notion d'espace expérimental des grandeurs étudiées. Pour présenter ce dernier, nous utiliserons un espace à deux dimensions, ce qui facilitera les représentations graphiques. Un facteur continu peut être représenté par un axe gradué et orienté. S'il y a un second facteur continu, il est représenté, lui aussi, par un axe gradué et orienté. Ce second axe est disposé orthogonalement au premier comme il est montré sur la figure suivante :

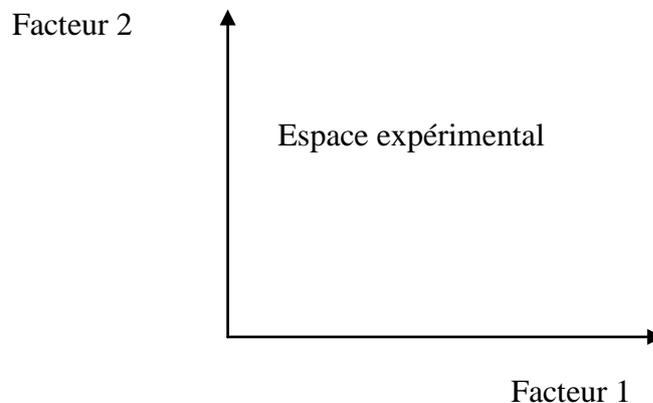


Figure 3.1 : Représentation d'un espace expérimental avec deux axes de facteurs.

On obtient ainsi un repère cartésien qui définit un espace euclidien à deux dimensions. Cet espace est appelé l'espace expérimental et qui comprend tous les points du plan « facteur 1 × facteur 2 » et chacun d'eux représente une expérience.

Il est ensuite facile d'étendre les notions introduites à des espaces multidimensionnels. S'il y a un troisième facteur, on le représente aussi par un axe orienté et gradué, et on le positionne perpendiculairement aux deux premiers. À partir de quatre facteurs, on adopte une représentation purement mathématique de l'espace expérimental.

3-3 : DOMAINE D'UN FACTEUR :

Le domaine d'un facteur représente l'intervalle de variation du facteur dont on étudie l'influence sur une réponse. La borne inférieure de cet intervalle représente la valeur basse que peut atteindre ce facteur, ainsi que la borne supérieure qui représente la valeur maximale atteinte par le facteur durant notre étude. Afin d'avoir une représentation commune pour tous les facteurs, on a l'habitude d'indiquer les niveaux bas par -1 et les niveaux hauts par $+1$. L'expérimentateur doit définir ces deux niveaux en fonction des spécificités de l'étude, par exemple, si l'on étudie l'influence de la concentration d'un substrat sur la production de micro-organismes, la concentration du substrat peut varier entre 0.015 mol/l qui représentent le niveau -1 et 0.03 mol/l qui représente le niveau $+1$. À l'intérieur de ce domaine d'un facteur continu toutes les valeurs sont théoriquement possibles. Si l'on veut établir un modèle du second degré par exemple, on choisira trois ou quatre niveaux, c'est-à-dire trois ou quatre concentrations différentes.

3-4 : LE DOMAINE D'ETUDE :

Le domaine d'étude représente la partie de l'espace expérimental sélectionné par l'expérimentateur pour réaliser son étude et qui est définie par les niveaux hauts et bas de chaque facteur ainsi que les contraintes éventuelles entre les facteurs.

Prenons l'exemple cité précédemment dans la partie (domaine d'étude) et supposons que le niveau bas de production de micro-organismes est $10^7 \mu\text{org/ml}$ ainsi que le niveau haut est $10^9 \mu\text{org/ml}$. S'il n'y a pas de contraintes, le domaine d'étude est représenté par tous les points dont les concentrations sont comprises entre $0,015 \text{ mol/l}$ et $0,03 \text{ mol/l}$ et dont le nombre de micro-organismes est compris entre $10^7 \mu\text{org/ml}$ et $10^9 \mu\text{org/ml}$.

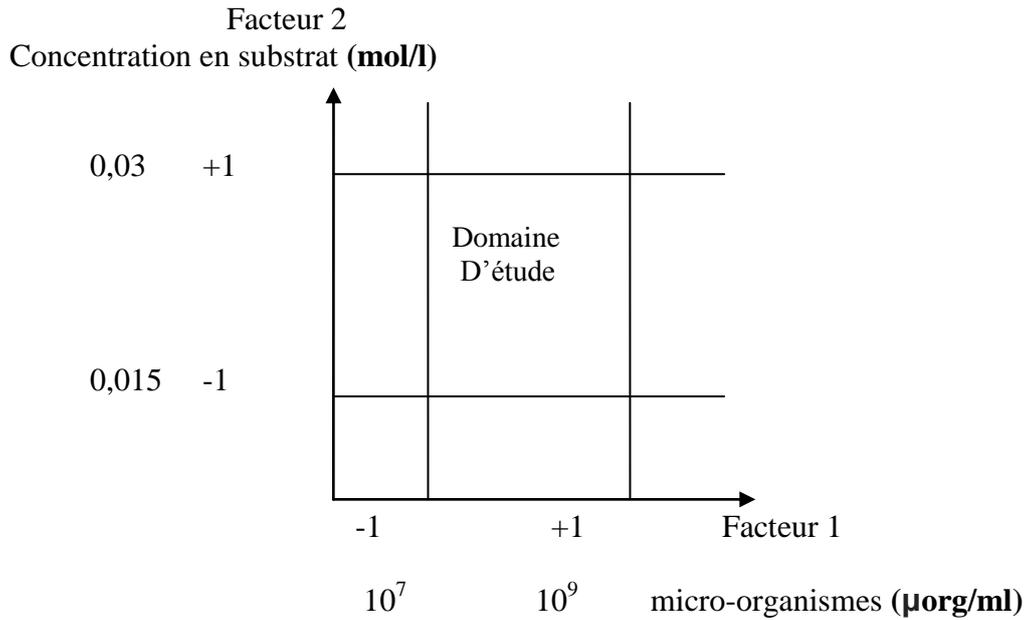


Figure 3.2 : Représentation d'un domaine d'étude sans contraintes.

Des contraintes peuvent avoir lieu dans notre domaine d'étude. Par exemple, lorsque la concentration en substrat est élevée, c'est-à-dire en excès, la production de micro-organismes atteindra son maximum. Dans ce cas la, on aura une réduction de notre domaine d'étude.

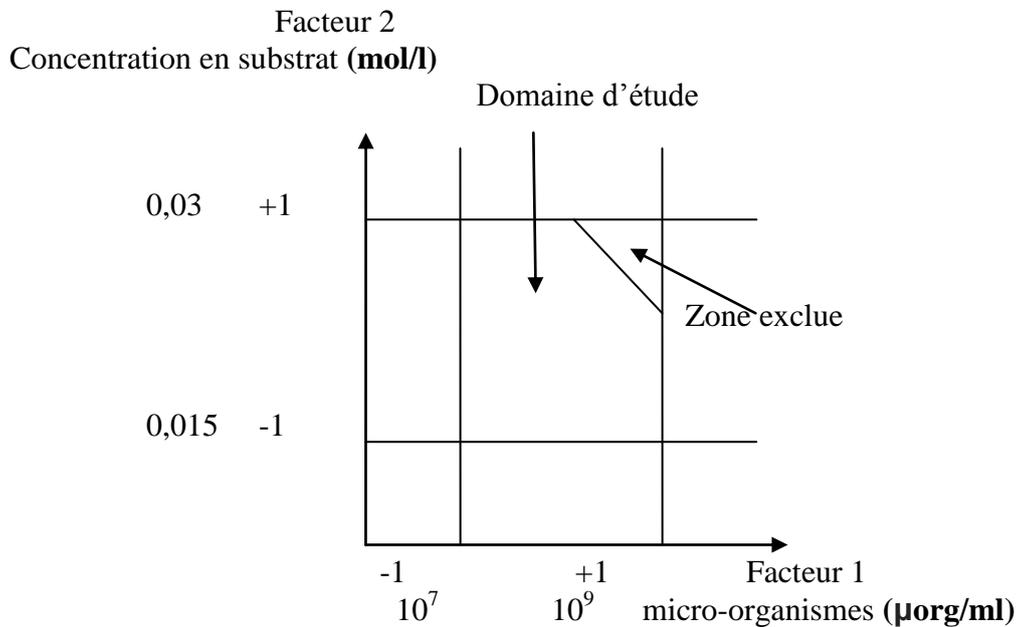


Figure 3.3 : Représentation d'un domaine d'étude avec une contrainte.

3-5 : POINTS EXPERIMENTAUX :

Dans l'espace expérimental, les niveaux des facteurs définissent des points expérimentaux et donc chaque point expérimental représente une expérience. Un plan d'expériences est alors représenté par un ensemble de points expérimentaux.

3-6 : LES PLANS OPTIMAUX :

Un plan optimal est un plan qui fournit les estimations des effets avec la meilleure précision possible. Les mathématiciens ont démontré que ce but était atteint lorsque le déterminant de la matrice atteignait sa valeur maximale. Le calcul du déterminant d'une matrice est fort long sauf pour les plus petites matrices. C'est la raison pour laquelle on fait appel aux logiciels et aux ordinateurs pour générer les matrices des plans optimaux (**Goupy et Creighton, 2006b**).

3-7 : INTERETS DES PLANS D'EXPERIENCES :

Les plans d'expériences sont utilisés dans les études industrielles en recherche et développement. Ils interviennent dans de nombreux domaines industriels. On peut notamment citer :

- Les industries chimiques, pétrochimiques et pharmaceutiques.
- Les industries métallurgiques.
- Les industries mécaniques et automobiles

Leur utilisation vise aux buts suivants :

- Optimisation des réglages d'un procédé de fabrication ou d'un d'appareil de mesure.
- Prédiction, par modélisation, du comportement d'un procédé
- Ils s'inscrivent dans une démarche générale d'amélioration de la qualité.
- Détermination des facteurs clés dans la conception d'un nouveau produit ou d'un nouveau procédé.

Le succès de la démarche originale des plans d'expériences réside dans la possibilité d'interprétation de résultats expérimentaux avec un effort minimal sur le plan expérimental : la minimisation du nombre nécessaire d'expériences permet un gain en temps et en coût financier. C'est pour cela qu'on utilisera cette méthode pour planifier nos expériences et les différentes caractéristiques de celles-ci.

Partie 2

Etude expérimentale

CHAPITRE 4

Matériel et méthodes

Dans ce chapitre, on présentera une description sur les produits, matériels utilisés, le dispositif expérimental employé tout au long de notre travail, ainsi que les modes opératoires et les méthodes d'analyses.

4-1 : MATERIAUX ET PRODUITS UTILISES :

4-1-1 : L'acier inoxydable :

Durant notre expérience, on a utilisé une grande plaque en acier inoxydable qu'on a découpé en des rectangles de (4,5cm x 5cm) puis percé dans un des coins afin de les utiliser comme électrodes (Acier inoxydable pour la cathode et acier inoxydable + graphite pour l'anode).



Figure 4.1 : *Plaque en acier inoxydable (4,5 x 5 cm).*

4-1-2 : Les fils électriques :

Des fils électriques de longueur de 23cm pour l'anode et 12cm pour la cathode ont été collés à ces dernières par de la silicone à fin de permettre la circulation du courant.



Figure 4.2 : *Electrode composée de plaque en acier, fil électrique et silicone.*

4-1-3 : Le graphite :

Le graphite est une espèce minérale qui est un des allotropes naturels du carbone. Sa formule chimique est « C » mais les formes natives permettent de retrouver des traces d'hydrogène, d'azote, d'oxygène, de silicium, d'aluminium ou encore de fer. C'est un élément natif qui se trouve surtout dans les sédiments de roches ou les météorites.

Comme cité auparavant, on a utilisé une électrode granulaire comme anode avec des granules de graphite de différents diamètres.



Figure 4.3 : *Granules de graphite utilisés lors de l'expérience.*

4-1-4 : La boue activée :

Les procédés d'épuration des eaux polluées à base de boue activée sont très répandus dans les stations de traitement des eaux usées (STEPs). Ces boues sont très riches en micro-organismes et matière organique (bactéries mortes). Cette biomasse va dégrader la matière organique, et donc, dépolluer les eaux au cours du traitement.

Afin de réaliser notre manipulation, on a ramené des boues activées de la station de Baraki, cette dernière reçoit les eaux usées de Oued El Harrach pour leur traitement. Ces boues ont été prélevées à deux niveaux différents, donc au cours de notre expérience on aura à comparer entre deux types de biomasse contenue dans les boues :

- Boue activée prélevée du bassin d'aération gardé à température ambiante et qui contient une biomasse aérobie. Le pourcentage de matière organique est de 49%.
- Boue activée prélevée du digesteur dont la température est de 36°C et qui contient une biomasse anaérobie. Le pourcentage de matière organique est de 50%.

4-1-5 : Les eaux usées :

Pour notre expérience, on utilisera comme substrat des eaux usées prélevées dans la station de Baraki et plus précisément au niveau du décanteur primaire car cette eau ne contient plus les déchets solides qui ont été filtrés en amont. Les caractéristiques biologiques et physico-chimiques de cette eau sont représentées dans le tableau ci-dessous :

Tableau 4.1: *Principales caractéristiques des eaux usées utilisées (mois d'avril).*

DCO (mgO₂/l)	DBO (mgO₂/l)	DBO₅ (mg/l)	Temps de séjour (h)	pH
479	216	216	24	7,8
Conductivité (us/cm)	MES (mg/l)	T°	Matière organique (%)	
1480	301	Température ambiante	45	

4-1-6 : La gaze hydrophyle :

Au cours de notre manipulation, on utilisera de la gaze hydrophile (7,5 x 7,5 cm) comme séparateur entre la boue activée + graphite+ anode et la partie eaux usées + cathode à fin de maintenir le biofilm au niveau de l'anode et éviter sa migration vers la cathode.

4-1-7 : Logiciel JMP9 :

JMP est un programme informatique de statistiques qui est utilisé dans diverses applications telles que le contrôle de qualité, l'ingénierie, la conception d'expériences et la recherche scientifique. Il permet à l'utilisateur de mener des recherches, d'explorer les données ainsi que l'analyse et la visualisation de ces derniers. Il est conçu de manière à permettre à l'expérimentateur de déterminer l'influence des paramètres étudiés lors de l'expérience ainsi que l'interaction entre eux.

4-2 : MATERIELS UTILISES :

- Multimètre : Digital Multimeter DT-830B.
- Balance : Explorer Pro EP12001.

- Balance de précision : AR1240CN.
- COT AnalytikJena : multi N/C 2100.
- Resistance variable : TACUSSEL électronique.
- Logiciel JMP version 9.

4-3 : DISPOSITIF EXPERIMENTAL :

Les PCM ont été réalisées dans des demi-bouteilles en plastique. Le schéma ci-dessous a été mis en place pour chaque pile :

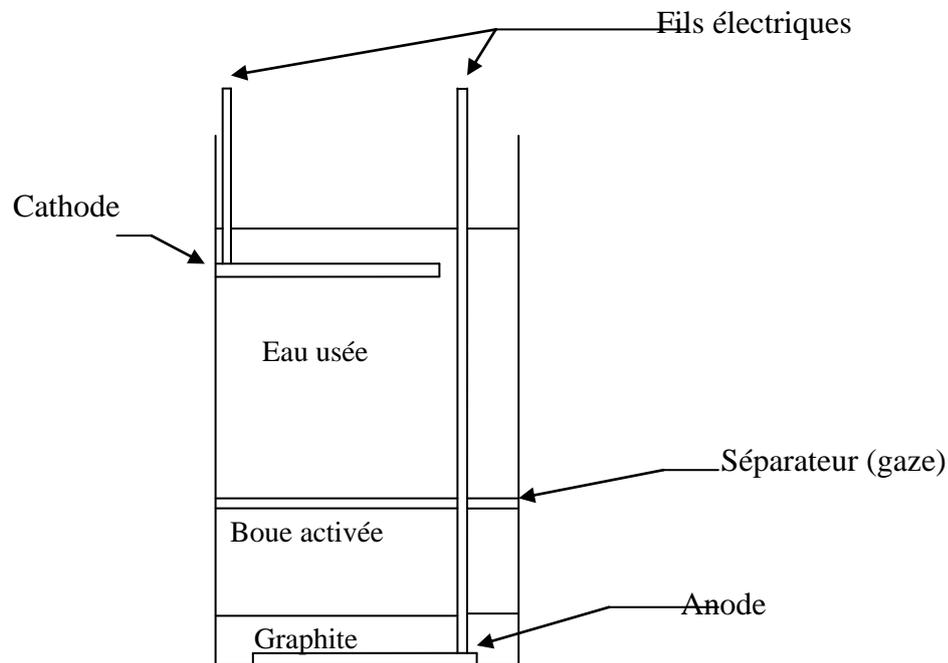


Figure 4.4 : Schéma représentant une pile à combustible microbienne.

Ce montage a été choisi de telle sorte que les micro-organismes présents dans la boue activée puissent former un biofilm sur l'électrode granulaire, ces derniers seront maintenus dans au niveau de l'anode par le séparateur poreux utilisé qui est la gaze. Elle permettra aussi le transfert du substrat (eau usée) vers les bactéries.

Lors de notre expérience, on a utilisé le logiciel JMP afin de réaliser un plan d'expérience I-optimal et optimiser les performances des PCM et étudier l'influence de 4 paramètres qui sont :

- Type de biomasse (boue activée du bassin d'aération ou boue activée du digesteur).
- Quantité de boue activée.
- Quantité de graphite.

CHAPITRE 4 : Matériel et méthodes

- Présence ou absence de séparateur (gaze).

Le plan d'expérience contient au total 38 expériences, pour chacune d'elles une pile de 750ml est réalisée, et avec des caractéristiques différentes qui sont représentées dans le tableau suivant :

Tableau 4.2: *Plan d'expérimentation.*

Numéro de la pile	Type de boue	Quantité de boues (%)	Quantité de graphite (g)	Gaze
1	B.aération	20	90	Avec
2	B.aération	30	120	Avec
3	Digesteur	10	60	Avec
4	Digesteur	20	90	Avec
5	B.aération	20	90	Avec
6	Digesteur	20	120	Sans
7	Digesteur	20	90	Avec
8	Digesteur	20	90	Sans
9	B.aération	30	120	Avec
10	B.aération	20	60	Sans
11	B.aération	10	90	Sans
12	B.aération	20	90	Sans
13	Digesteur	30	89.2	Sans
14	B.aération	20	90	Sans
15	Digesteur	10	60	Avec
16	B.aération	10	90	Sans
17	B.aération	20	90	Avec
18	Digesteur	20	90	Sans
19	B.aération	20	60	Sans
20	Digesteur	20	90	Avec
21	Digesteur	30	89.2	Sans
22	B.aération	20	90	Sans
23	B.aération	20	90	Avec
24	B.aération	30	120	Avec
25	Digesteur	20	90	Sans
26	B.aération	20	90	Avec
27	B.aération	10	90	Sans
28	Digesteur	20	90	Avec
29	Digesteur	20	120	Sans
30	B.aération	20	90	Avec
31	Digesteur	10	60	Avec
32	Digesteur	20	90	Avec
33	B.aération	20	60	Sans
34	Digesteur	30	89.2	Sans
35	Digesteur	20	90	Avec
36	Digesteur	20	120	Sans
37	Digesteur	10	60	Avec
38	B.aération	10	80	avec

Les expériences sont faites en triplicata pour étudier la variabilité des résultats

Les piles numéros 1 jusqu'à 36 sont remplies avec de l'eau usée jusqu'à 750ml, par contre les deux piles numéros 37 et 38 sont remplies avec de l'eau distillée et serviront de témoins.



Figure 4.5 : *Dispositif utilisé pour l'expérience.*

Les piles ont été recouvertes par du papier film et un carton afin de minimiser la pénétration de l'oxygène et de la lumière pour éviter la photosynthèse et la production d'algues au sein de la biopile.

4-4 : PARAMETRES ETUDIÉS ET HYPOTHESES :

Nous allons étudier, au cours de ce travail, l'influence de quatre paramètres sur les PCM et qui sont la quantité de boue activée et le type de cette dernière, la quantité de graphite ainsi que la gaze comme séparateur.

Nous avons opté pour ces paramètres car on est parti sur plusieurs hypothèses concernant l'influence de ces derniers sur notre procédé, ces hypothèses sont les suivantes :

- L'augmentation de la quantité de graphite augmentera la surface de notre anode granulaire ce qui va augmenter la surface sur laquelle le biofilm se formera entraînant ainsi un rendement de dépollution et une production d'électricité plus importante.

- Une quantité de boue supérieure permettra un apport supplémentaire en biomasse ce qui va entraîner un taux d'abattement de la matière organique plus intéressant ainsi qu'une augmentation de la tension.
- La gaze jouera le rôle de séparateur, ce qui permettra au biofilm de se maintenir dans la partie anodique collé à l'anode.
- Le type de l'inoculum, que ça soit une boue prélevée du digesteur ou du bassin d'aération nous permettra de voir l'effet de plusieurs types de micro-organismes (aérobies et anaérobies).

4-5 : TECHNIQUES D'ANALYSES :

4-5-1 : Mesure du COT :

Le carbone organique total (COT) est mesuré par un appareil à COT de marque AnalytikJena. Des échantillons de 500 μ l sont placés dans l'appareil après les avoir prélevé par une micropipette de 250 μ l et placés dans un congélateur afin de stopper le métabolisme des micro-organismes présents dans nos échantillons. Pour la mesure, on a sélectionné le mode NPOC car la quantité de carbone organique volatile comme les composés aromatiques dans les échantillons est très faible et donc négligeable d'où le NPOC est égal au COT.

4-5-2 : Mesure de la tension :

La tension aux bornes des deux électrodes est mesurée grâce à un multimètre de marque (Digital Multimeter DT-830B), puis après stabilisation de la valeur affichée sur ce dernier, celle-ci est notée en millivolt (mV). La même technique est adaptée pour la mesure de la tension dans le circuit fermé, c'est-à-dire après avoir relié une résistance variable avec la pile. Dans ce cas là, le multimètre est placé en parallèle avec la pile pour mesurer la tension aux bornes de cette dernière.

CHAPITRE 5

Résultats et discussions

Au cours de ce chapitre, on abordera et discutera les différents résultats obtenus pendant la manipulation pour essayer de déterminer l'influence des différents paramètres étudiés sur les PCM ainsi que leurs interactions.

5-1 : ETUDE DE LA TENSION :

5-1-1 : Variation de la tension au cours du temps :

Durant notre expérience, on a suivi la variation de la tension de chaque pile au cours du temps, les résultats de quelques unes sont représentés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 5.1: *Variation de la tension des piles numéros (1, 6, 8, 20, 28, 37, 38) au cours du temps.*

t (h) \ N° pile	24	48	72	120	144	192	240
1	95	167	153	104	113	84	75
6	248	401	148	112	93	27	13
8	419	166	105	94	57	23	34
20	125	135	92	95	65	72	52
28	24	159	110	88	81	87	54
37	43	95	54	43	24	28	16
38	90	87	44	45	24	24	8

On remarque que la tension maximale est atteinte pour certaines piles à t=48h et pour d'autres à t=24h. Ceci s'explique par le fait qu'un biofilm commence à se former sur l'électrode granulaire (anode) après un laps de temps de 24h à 48h, ce qui va provoquer l'oxydation de la matière organique présente dans nos piles par les microorganismes. Cette réaction d'oxydation va engendrer la libération d'électrons par les bactéries et ces derniers vont être transférés vers l'anode par un transfert direct, indirect ou via des nanopilus puis vont migrer vers la cathode, d'où la valeur élevée de la tension lors des 2 premiers jours de l'expérience.

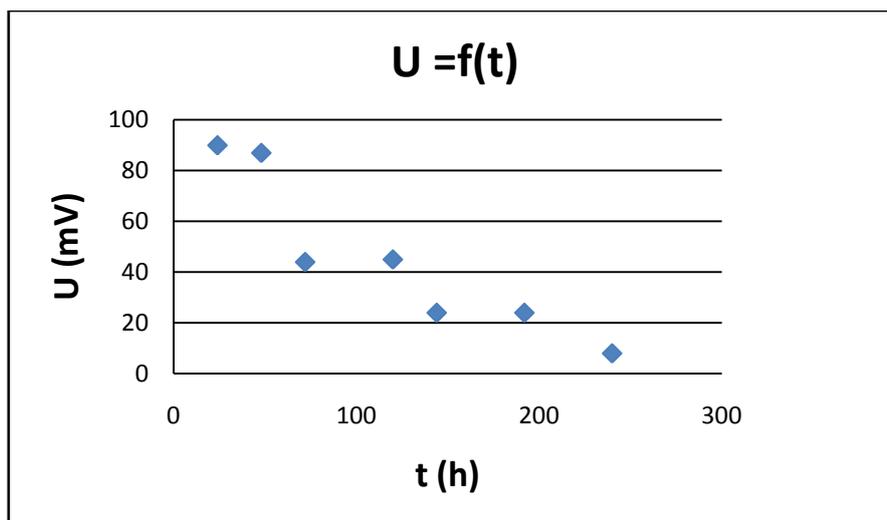


Figure 5.1 : Variation de la tension aux bornes des électrodes de la pile n°38.

D'autre part, après 48h la tension commence à diminuer car le substrat (matière organique) qui est contenu dans les eaux usées commencent à diminuer ce qui ralentit le métabolisme des bactéries et l'oxydation de la matière organique. De ce fait, les électrons libérés sont moindres et la tension aux bornes des électrodes est inférieure à celle mesurée au début de l'expérience.

5-1-2 : Tension maximale U_{max} :

Les valeurs de la tension maximale notées au cours de notre manipulation ont été résumées dans le tableau suivant :

Tableau 5.2: Tension maximale U_{max} de chaque pile.

N° de la pile	1	2	3	4	5	6	7	8	9
U_{max} (mV)	167	220	392	308	152	401	166	419	165
N° de la pile	10	11	12	13	14	15	16	17	18
U_{max} (mV)	247	150	174	380	109	525	295	163	175
N° de la pile	19	20	21	22	23	24	25	26	27
U_{max} (mV)	178	135	426	121	195	90	198	180	94
N° de la pile	28	29	30	31	32	33	34	35	36
U_{max} (mV)	159	480	400	267	180	151	359	410	242
N° de la pile	37	38							
U_{max} (mV)	95	90							

D'après le tableau précédent, on remarque que la tension maximale U_{max} atteinte pour chaque pile diffère suivant les caractéristiques de ces dernières. Ces tensions ont été atteintes à $t=24h$ et à $t=48h$ et cela s'explique par le fait que le substrat était présent en grande quantité à cette période ce qui a permis une oxydation rapide des composés organiques par les micro-organismes qui ont formé un biofilm sur l'électrode granulaire, ce qui a induit le transfert des électrons produits par le biofilm vers l'anode puis leur migration vers la cathode, d'où la valeur de la tension maximale obtenue.

En outre, Pour les deux dernières piles n°37 et n°38, la valeur maximale de la tension n'est pas aussi élevée que les autres piles car ces deux dernières ne contiennent pas de substrat (eau usée) mais de l'eau distillée, donc l'oxydation de la matière organique est limitée par le manque de substrat, la seule source de carbone et d'azote présente est la boue activée donc la production d'électrons par les micro-organismes est limitée, d'où la faible valeur de la tension obtenue.

5-2 : ETUDE DE LA PUISSANCE :

Au cours de notre expérience, on a fait débiter les piles par un circuit fermé en plaçant une résistance variable en série avec la pile en question, puis on a noté la valeur de la tension affichée par le multimètre tout en faisant varier la résistance d'une valeur maximale de $31,6 M\Omega$ jusqu'à une valeur minimale de 100Ω . On obtient alors, en appliquant la loi puissance, une courbe de puissance en fonction du courant comme il est montré sur le graphe ci-dessous :

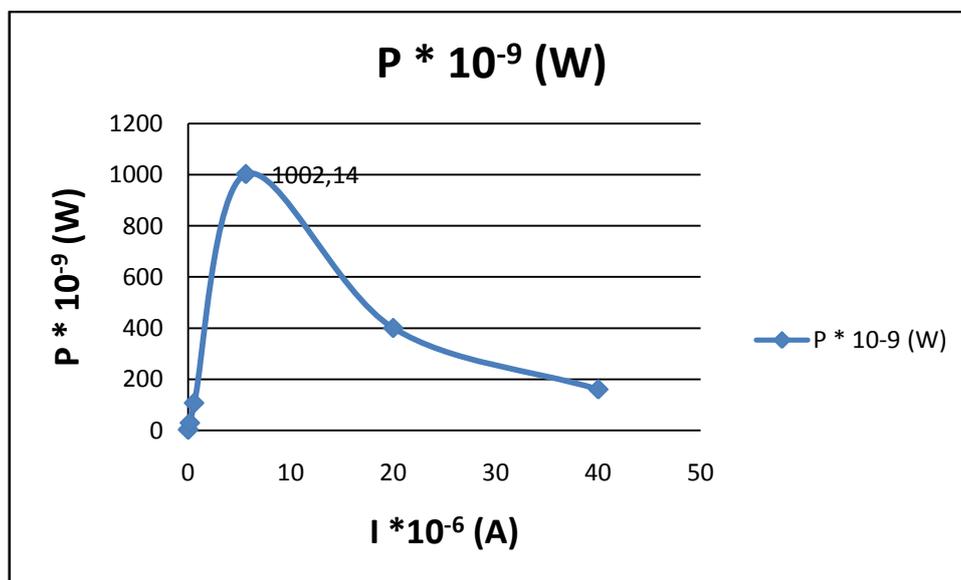


Figure 5.2 : Variation de la puissance de la pile n°7.

La puissance fournie par la PCM augmente lors du début de l'expérience car l'activité microbienne est à son maximum puis elle diminue après avoir atteint son maximum. Cette baisse résulte non seulement de la dégradation des performances de

la cathode mais aussi de l'anode. Rappelons que la solution électrolytique (eau usée) n'est pas renouvelée et qu'un manque de matière facilement biodégradable pourrait être à l'origine d'un ralentissement de l'activité bactérienne.

Les valeurs des puissances maximales atteintes par chaque pile sont différentes les unes des autres, ces valeurs sont exprimées dans le tableau ci dessous :

Tableau 5.3: Puissance maximale P_{max} de chaque pile.

N° de la pile	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$P_{max} * 10^{-9}$ (W)	4	95,73	10	202.4	10	25	1002	10	202
N° de la pile	10	11	12	13	14	15	16	17	18
$P_{max} * 10^{-9}$ (W)	361	417	383	16	16	10	85	13	550.4
N° de la pile	19	20	21	22	23	24	25	26	27
$P_{max} * 10^{-9}$ (W)	1203	245	196	79	121	58	28.2	4	3025
N° de la pile	28	29	30	31	32	33	34	35	36
$P_{max} * 10^{-9}$ (W)	30.3	82	53	510	576	49	146	1225	593
N° de la pile	37	38							
$P_{max} * 10^{-9}$ (W)	7	1							

Les valeurs maximales de puissance atteintes pour chaque pile sont différentes et cela est dû aux caractéristiques non semblables des PCM étudiées. La valeur la plus élevée atteinte est pour la pile n°27 (3,025 μ W), cette dernière est composée de 10% de boue activée prélevée du bassin d'aération ainsi qu'une quantité de graphite de 90g, on note également l'absence de gaze pour la séparation.

Pour les deux dernières piles, la puissance maximale engendrée est très faible et cela se comprend car ces dernières ne contiennent pas une source de substrat pour les micro-organismes (eau distillée) d'où la faible tension et puissance produites.

5-3 : RESISTANCE INTERNE :

Après avoir calculé, par la loi d'ohm, la variation de la tension en fonction du courant, nous avons tracé les courbes $U = f(I)$ à fin de déterminer la résistance interne de chaque pile.

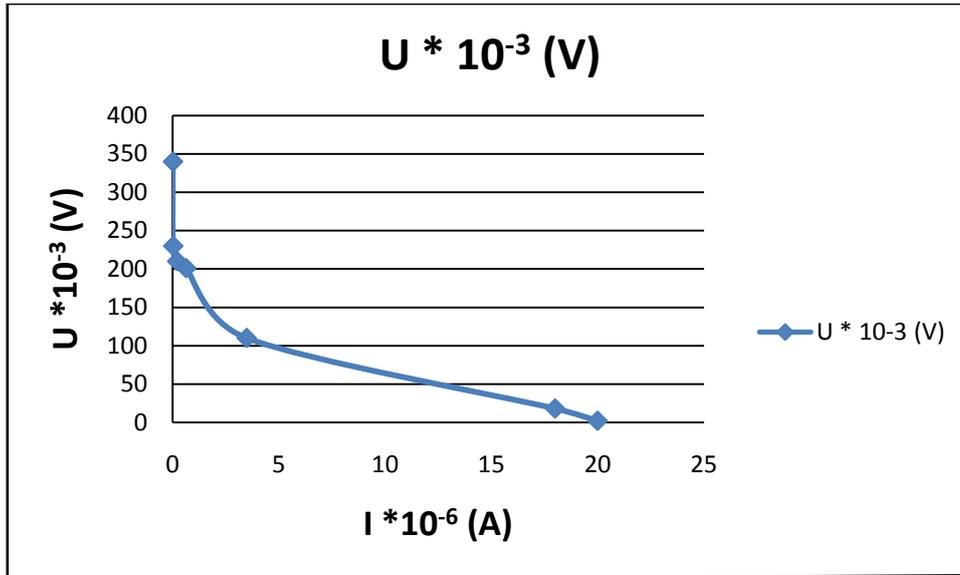


Figure 5.3 : Variation de la tension de la pile n°12 en fonction du courant.

La résistance interne d'une pile est déterminée en calculant la pente de la partie linéaire de la courbe $U = f(I)$.

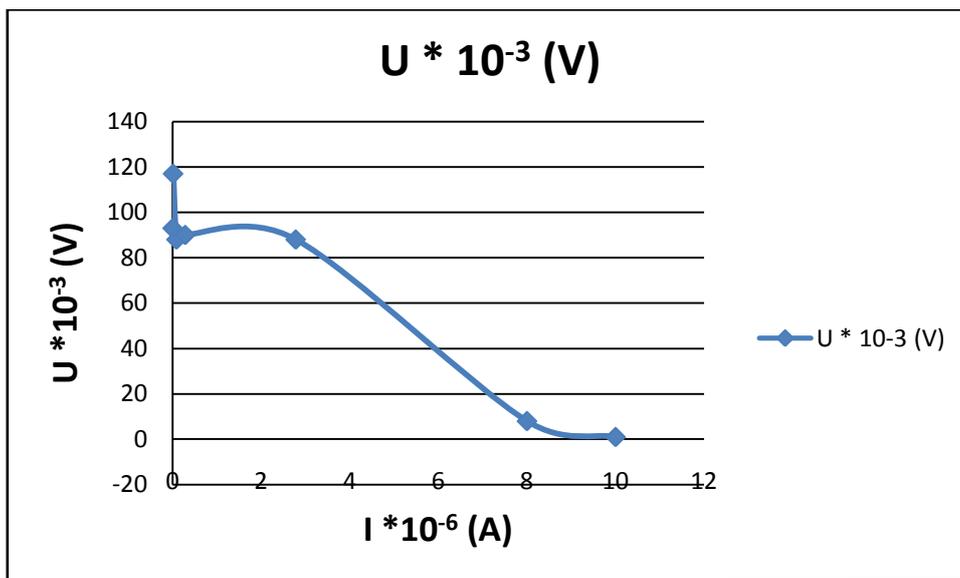


Figure 5.4 : Variation de la tension de la pile n°20 en fonction du courant.

La partie linéaire du graphe est appelée « chute ohmique ». Ce phénomène est liée au transport des ions au-travers de l'électrolyte et du séparateur qui est disposé entre compartiments anodique et cathodique.

Les valeurs des résistances internes de chaque pile ont été calculées et résumées dans le tableau suivant :

Tableau 5.4: *Resistances internes R_i des piles.*

N° de la pile	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$R_i * 10^{-3} (\Omega)$	2.8	11.5	2.6	3.7	0.29	1.29	11	1.63	7.18
N° de la pile	10	11	12	13	14	15	16	17	18
$R_i * 10^{-3} (\Omega)$	5.12	5.8	6.34	1.07	3.34	2.3	36.03	13.14	7.08
N° de la pile	19	20	21	22	23	24	25	26	27
$R_i * 10^{-3} (\Omega)$	12.65	15.33	4.63	6.54	1	6.38	13.11	1.02	3.21
N° de la pile	28	29	30	31	32	33	34	35	36
$R_i * 10^{-3} (\Omega)$	32.5	34.5	2.53	7.8	1.25	1.88	26.32	2.04	48.7
N° de la pile	37	38							
$R_i * 10^{-3} (\Omega)$	3.21	2.02							

On remarque une variation très importante de la résistance interne de chaque pile, cette variation est due à la différence dans les paramètres étudiés au cours de notre expérience (type et quantité de biomasse, quantité de graphite et séparateur). La valeur élevée de la résistance peut être expliquée par plusieurs faits.

En effet, le premier paramètre qui influence cette valeur est la distance entre les 2 électrodes ; plus la distance est grande, plus la résistance interne augmente ce qui diminue la migration des ions. La quantité de graphite ainsi que la taille des granules jouent aussi un rôle important sur la résistance interne, plus le diamètre des granules est grand, plus les interstices entre ces derniers sont grands, ce qui entraîne une augmentation de la résistance interne.

La présence ou non de la gaze influence aussi la résistance interne de la pile car elle joue le rôle de séparateur entre la cathode et l'anode et permet le maintien du biofilm sur l'anode ce qui va diminuer la résistance interne du système.

La valeur élevée de la résistance interne influe sur l'efficacité de la pile, donc à fin de ne pas avoir des pertes de puissance au niveau de la pile il faut minimiser au maximum la résistance interne au sein de notre système.

5-4 : ABATTEMENT DU COT :

Pour juger de l'efficacité du traitement des effluents ainsi que pour déterminer l'efficacité de la pile microbienne, il est nécessaire de calculer le taux d'abattement du COT comme suit :

$$\text{Taux d'abattement} = \frac{\text{COT (entr ée)} - \text{COT (sortie)}}{\text{COT (entr ée)}} \times 100 \quad \text{Equation 19}$$

Les valeurs du COT à l'entrée ont été mesurées lors de l'ajout de l'électrolyte (eau usée) le premier jour de l'expérience, par contre les valeurs du COT à la sortie ont été prises lors du dernier jour de l'expérience (12eme jour).

Les taux d'abattement du COT dans chaque pile sont représentés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 5.5 : Taux d'abattement du COT des piles.

N° de la pile	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Abattement du COT (%)	53	35	47	95	44	59	14	45	12
N° de la pile	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Abattement du COT (%)	82	50	36	46	29	39	58	62	56
N° de la pile	19	20	21	22	23	24	25	26	27
Abattement du COT (%)	21	17	59	16	42	35	91	55	57
N° de la pile	28	29	30	31	32	33	34	35	36
Abattement du COT (%)	21	67	64	91	23	48	11	26	71
N° de la pile	37	38							
Abattement du COT (%)	7	5							

On remarque tout d'abord que le taux d'abattement du COT varie selon la pile microbienne étudiée jusqu'à atteindre 95% pour la pile n°4, ce pourcentage d'abattement nous donne une idée bien précise sur le taux de dépollution produite au

sein de la pile. Plus cette valeur est grande, plus la dépollution de la matière organique est efficace.

Après la formation du biofilm sur l'électrode granulaire (anode), les micro-organismes formant ce dernier commencent, en présence de substrat (dans notre cas les eaux usées), à dégrader la matière organique via leurs différents métabolismes. Cependant, cette dégradation dépend de plusieurs paramètres et varie selon la quantité de biomasse présente ainsi que le type de micro-organismes formant le biofilm, d'où les différents taux d'abattement du COT obtenue pour notre expérience où on a utilisé un consortium de bactéries dont on ne maîtrise pas la constitution.

Pour les deux dernières piles n°37 et n°38, le taux d'abattement du COT est très faible car ces dernières ne contiennent pas d'eau usée, donc la croissance et le métabolisme des micro-organismes formant le biofilm seront limités par le manque de substrat, ce qui provoque un très faible rendement de dépollution.

5-5 : PREVISION DES RESULTATS AVEC JMP :

Après avoir mesuré les paramètres U_{max} , P_{max} , abattement du COT et R_i , on a introduit les résultats obtenus dans le logiciel JMP pour comparer ces résultats avec les résultats prédits par le logiciel. Pour cela, on a introduit les paramètres qu'on voulait voir l'influence sur notre procédé et que nous avons fait varier comme la quantité et type de boue activée utilisée, la quantité de graphite et le séparateur, puis nous avons introduits les courbes réponses qui sont ; la tension maximale, puissance maximale, abattement du COT et la résistance interne de chaque PCM avec leurs valeurs obtenues au cours de l'expérience.

Après analyse des données, nous avons comparé les résultats obtenus avec les résultats prédits par le logiciel et que nous allons expliquer par la suite.

5-5-1 : Influence des paramètres étudiés sur les courbes réponses :

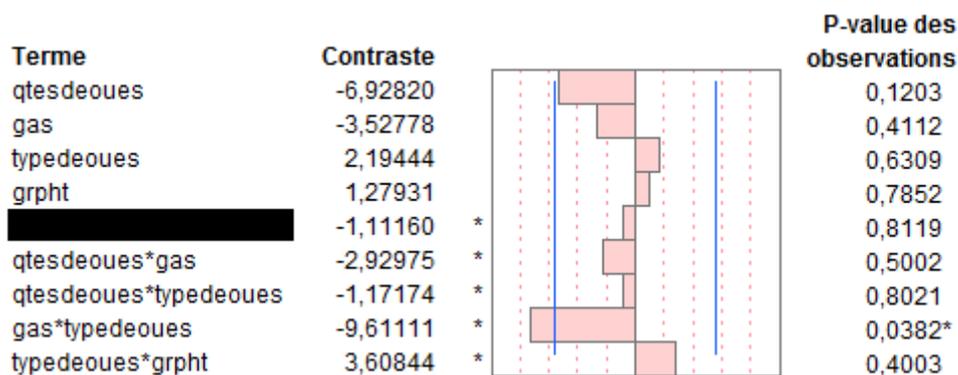


Figure 5.5 : Influence des paramètres étudiés et leurs interactions sur le COT.

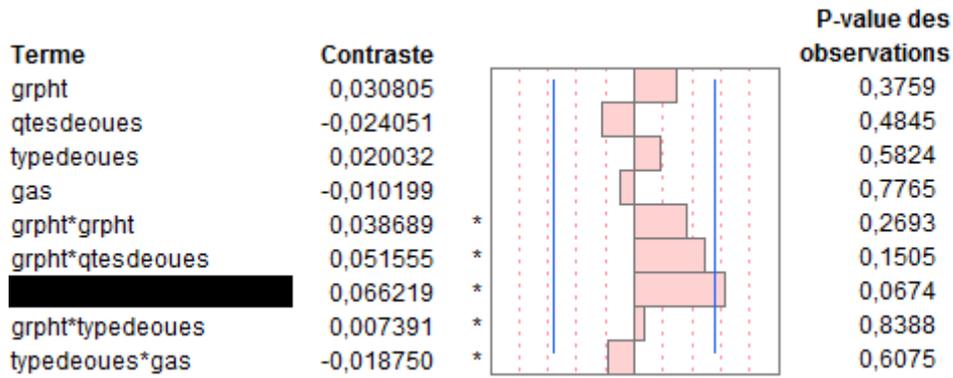


Figure 5.6 : Influence des paramètres étudiés et leurs interactions sur la tension.

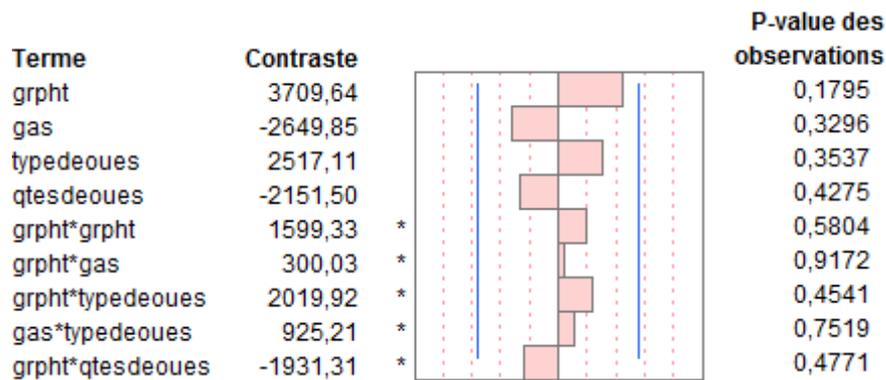


Figure 5.7 : Influence des paramètres étudiés et leurs interactions sur la résistance interne.

Les figures ci-dessus représentent l'influence des paramètres étudiés ainsi que leurs interactions sur les courbes réponses qui sont la tension, le taux d'abattement du COT et la résistance interne des piles. Après analyse de ces données, on remarque les points suivants :

- La quantité de boue utilisée influe négativement sur le taux d'abattement du COT, c'est-à-dire plus la quantité utilisée est élevée plus l'abattement du COT diminue. Elle a la même influence sur la tension et la résistance interne ce qui va diminuer la tension et augmenter la résistance interne.
- La quantité de graphite influe aussi mais positivement sur notre procédé en augmentant le taux d'abattement du COT, la tension et en diminuant la résistance interne.
- Le type de la boue activée et la gaze ont une influence très négligeable statistiquement d'après l'analyse des données obtenues.
- De même pour les interactions entre les paramètres, chaque interaction a une influence différente sur le procédé, certaines interactions peuvent être négligées de par leur effet qui est presque nul sur nos PCM.

L'effet de la quantité de boue obtenu est contraire à l'hypothèse qu'on a supposée au départ, c'est-à-dire que le taux d'abattement du COT et la tension augmentent suivant

l'augmentation de la quantité de boue utilisée. Cela peut s'expliquer par le fait qu'on ne contrôle pas la composition de la boue utilisée et donc on n'a aucun contrôle sur les micro-organismes présents qu'ils soient électroactifs et/ou dégradeurs de la matière organique.

5-5-2 : Comparaison des résultats obtenus avec les résultats prédits :

La technique des plans d'expérience repose sur une comparaison faite entre des résultats prédits par un logiciel, dans notre cas JMP, et les résultats obtenus au cours de notre expérience. Les courbes suivantes nous donnent une idée sur les différents résultats.

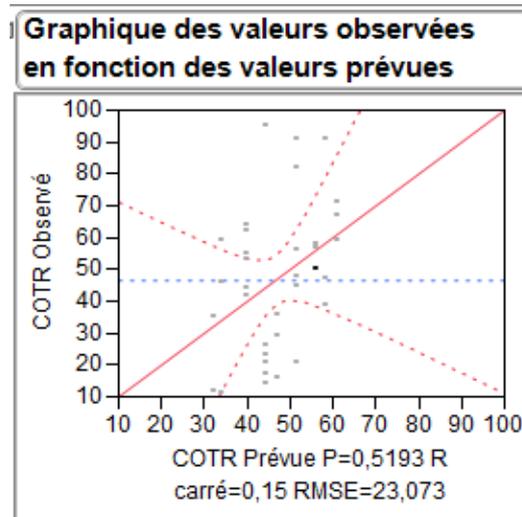


Figure 5.8 : Valeurs observées du taux d'abattement de COT en fonction des valeurs prévues.

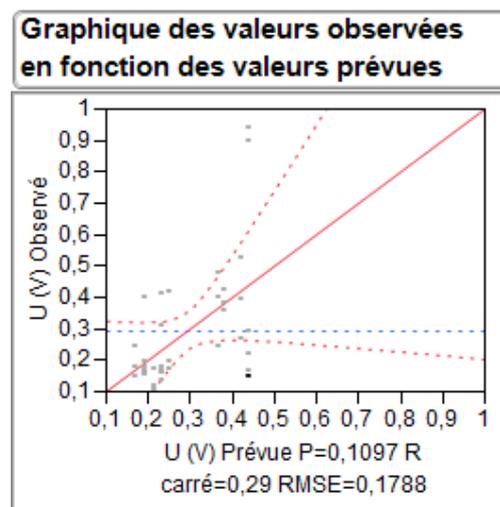


Figure 5.9 : Valeurs observées de la tension en fonction des valeurs prévues.

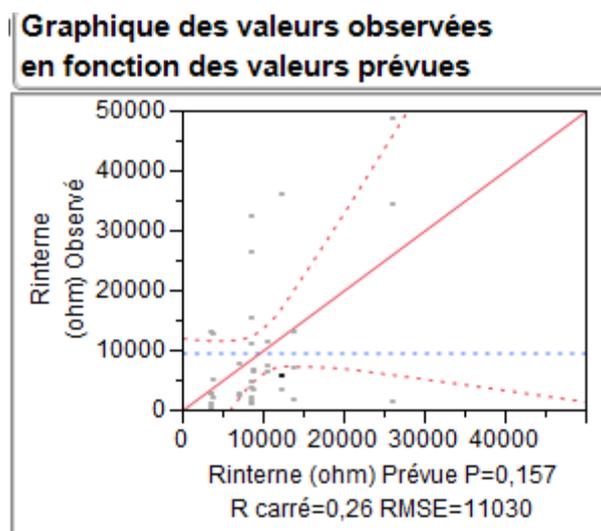


Figure 5.10 : Valeurs observées de la résistance interne en fonction des valeurs prévues.

Les valeurs prévues de la tension, abattement du COT et résistance interne sont représentées dans le graphe par une ligne droite rouge et les différents points noirs représentent les résultats obtenus au cours de notre expérience. On remarque que la valeur du R au carré pour les trois graphes est très faible car les points obtenus par notre expérience sont différents de ceux prévus par la courbe. Cette différence est due aux nombreuses variables qu'on n'a pas pu contrôler durant notre étude. Parmi ces variables, la composition de la boue joue un rôle très important car il est difficile d'utiliser que des micro-organismes électroactifs et capables de dégrader la matière organique, de plus la quantité de biomasse disponible varie d'une pile à l'autre.

Autre variable, la distance entre les électrodes de chaque pile influence la production de courant électrique. Il y a aussi le fait que la surface de l'électrode granulaire n'est pas la même pour toutes les piles à cause des granules de graphite formant l'anode donc la surface sur laquelle le biofilm va se former n'est identique. De même, la formation d'algues et la photosynthèse n'ont pas été prises en compte pour tracer la courbe des valeurs prévues, d'où la différence obtenue entre les valeurs obtenues et les valeurs prévues.

5-6 : COMPARAISON AVEC LA BIBLIOGRAPHIE :

Au cours de ces dernières années, de nombreuses études ont été faites sur les PCM et leurs optimisations pour les différents traitements, des boues et des lixiviats ont été utilisés comme substrat (**Cercado Quezada, 2009**) ou des effluents papetiers (**KETEP, 2012**). L'étude de **KETEP** a permis d'obtenir une puissance maximale de $596 \cdot 10^{-6}$ W alors qu'au cours de notre expérience, nous avons obtenu une puissance maximale égale à $3 \cdot 10^{-6}$ W. Cette différence s'explique par le fait que nous avons

utilisé une source de biomasse dont on ne connaît pas la composition ce qui limitera la présence de micro-organismes électro-actifs et de ce fait la production d'électricité.

D'après les différentes études faites jusqu'à aujourd'hui, la puissance la plus élevée, de 933 – 971 mW/m², a été obtenue avec un mélange d'effluents urbains et d'hydrolysats de paille de maïs. La conductivité du milieu a néanmoins été augmentée à 20 mS/cm. Lorsque la conductivité n'est pas augmentée, la puissance chute à 367 – 371 mW/m² (**Zuo et al. 2006**). Avec les effluents papetiers bruts, la meilleure densité de puissance reportée est de 210 mW/m² (**Huang et al. 2009**).

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de ce travail est d'étudier la faisabilité d'une pile à combustible microbienne, et l'influence de quelques paramètres sur cette dernière notamment la quantité et type de biomasse, quantité de graphite et présence ou non d'un séparateur afin d'optimiser en même temps la production d'électricité par la biopile et le traitement de dépollution de la matière organique présente dans l'électrolyte.

Pour ce faire, on a réalisé différentes expériences à savoir 38 où nous avons fait varier les paramètres cités précédemment ; Le type de boue activée prélevée (digesteur ou bassin d'aération), la quantité de boue activée utilisée (entre 10 et 30%), quantité de graphite formant l'électrode granulaire (entre 60g et 120g) ainsi que l'absence ou non de la gaze comme séparateur.

Après avoir mesuré les valeurs de la puissance maximale ainsi que le taux d'abattement du COT, on remarque que les piles qui ont permis d'obtenir la valeur optimale de ces deux paramètres sont différentes, le meilleur taux d'abattement du COT a été obtenu pour la pile n°4 où on a utilisé 20% de boue activée du digesteur, 90g de graphite et de la gaze. Par contre, la puissance maximale a été obtenue par la pile n°27 qui est composée de 10% de boue activée prélevée du bassin d'aération et de 90g de graphite.

L'utilisation du logiciel JMP nous a permis d'analyser et de comparer les données obtenues au cours de notre expérience avec celles prédites par le logiciel. On remarque par cette comparaison que les deux valeurs sont très différentes et cela s'explique par le fait que, durant notre expérience, plusieurs variables n'ont pas été prises en compte comme par exemple la variété des diamètres des granules de graphites utilisés, variation de la température journalière, distance entre les deux électrodes ainsi que le phénomène de formation d'algues qui a limité le rendement des PCM. Donc, on ne peut dégager un paramètre dominant qui influence le rendement des biopiles étudiées lors de la manipulation.

Enfin, on peut dire que pour pouvoir mettre en place un procédé de production d'électricité à grande échelle via des piles à combustibles microbiennes d'autres expériences doivent être faites sous des conditions bien mieux contrôlées et plusieurs autres paramètres étudiés. De plus, une alimentation en continu en électrolyte (eau usée) doit être faite pour fournir le substrat nécessaire au métabolisme des bactéries et bien sûr car les stations de traitements des eaux polluées travaillent toujours en mode continu, donc une PCM alimentée en continu à grande échelle aura un rendement nettement supérieur aux autres.

Références bibliographiques

Aelterman P., Rabaey K., Pham H.T., Boon N., Verstraete W. (2006). Continuous electricity generation at high voltages and currents using stacked microbial fuel cells. *Environmental Science and Technology*. 40(10): p. 3388-3394.

Angenent L.T., Karim K., Al-Dahhan M.H., Wrenn B.A., Domínguez-Espinosa R. (2004). Production of bioenergy and biochemicals from industrial and agricultural wastewater. *Trends in Biotechnology*. 22(9): p. 477-485.

Banwart S. A., Thornton S., Rees H., Lerner D., Wilson R., Romero-Gonzalez M. (2007). In situ bioremediation by natural attenuation: from lab to field scale. *AIP Conference Proceedings*, 898 (1), 207-210.

Bellon-Fontaine M-N., Cerf O. (1991). Mécanismes d'adhésion des micro-organismes aux surfaces: facteurs influant sur l'adhésion. *Cahier Scientifique et Technique, Industries alimentaires et agricoles* , 108 (1-2), 15-17.

Bennetto H.P., Delaney G. M., Mason J. R., Roller S. D., Stirling J.L., Thurston C. F. (1985), The sucrose fuel cell: Efficient biomass conversion using a microbial catalyst. *Biotechnol. Letts* . 7: p. 699- 705

Bennetto H.P., Stirling J.L., Tanaka K., Vega C.A. (1983), Anodic reactions in microbial fuel cells. *Biotechnology and Bioengineering*. 25(2): p. 559-568.

Bergel A.F. (2006). Pile à combustible utilisant des biofilms en tant que catalyseur de la réaction cathodique et/ou anodique, F.I.e. French patent, Editor.

Biffinger J.C., Byrd J.N., Dudley B.L., Ringeisen B.R. (2006). Oxygen exposure promotes fuel diversity for *Shewanellaoneidensis* microbial fuel cells. *Biosensors and Bioelectronics*. 23(6): p. 820- 826.

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

Bouabdalaoui L. (2013a). Etude de matériaux d'anodes à base de graphite modifié par des composés Fer-Soufre :Applications aux piles à combustibles microbiennes. Thèse de l'Université d'Evry val d'Essone. P.20.

Bouabdalaoui L.(2013b). Etude de matériaux d'anodes à base de graphite modifié par des composés Fer-Soufre :Applications aux piles à combustibles microbiennes. Thèse de l'Université d'Evry val d'Essone. P.105.

Boeckx N., Boon B.R., Verstraete W. (2007). Biological denitrification in microbial fuel cells. *Environmental Science and Technology*. 41(9): p. 3354-3360.

Bond D.R., Lovley D.R. (2006), Electricity production by *Geobactersulfurreducens* attached to electrodes. *Applied and Environmental Microbiology*. 69(3): p. 1548-1555.

- Catal T., Li K., Bermek H., Liu H. (2008).** Electricity production from twelve monosaccharides using microbial fuel cells. *Journal of Power Sources*. 175(1): p. 196-200.
- Cercado-Quezada B., Delia M.-L., Bergel A. (2010).** Testing various food-industry wastes for electricity production in microbial fuel cell. *Bioresource Technology*. 101(8): p. 2748-2754.
- Cercado Quezada B. (2009a).** Traitement de déchets issus de l'industrie agro-alimentaire par pile à combustible. Thèse de doctorat de l'université de Toulouse. p. 7-8.
- CercadoQuezada B. (2009b).** Traitement de déchets issus de l'industrie agro-alimentaire par pile à combustible. Thèse de doctorat de l'université de Toulouse. p.10.
- CercadoQuezada B. (2009c).** Traitement de déchets issus de l'industrie agro-alimentaire par pile à combustible. Thèse de doctorat de l'université de Toulouse. p.11.
- Cheng S., Liu H., Logan B. E. (2006).** Increased power generation in a continuous flow MFC with advective flow through the porous anode and reduced electrode spacing. *Environmental Science and Technology* 40 (7), 2426-2432.
- Chicurel M. (2000).** Bacterial biofilms and infections. *Slimebusters. Nature*, 408 (6810), 284- 286.
- Clauwaert P., Rabaey K., Aelterman P., De Schamphelaire L., Pham T.H. (2006).** The Bacterial Culture as an Electrical Half-Cell. *Journal of bacteriology*. 21: p. 18.
- Cunningham A.B., Sharp R. R., Hiebert R., James G. (2003).** Subsurface biofilm barriers for the containment and remediation of contaminated groundwater *Bioremediation Journal*, 7 (3),151-164.
- Davis D. (2008).** Public Library of Science.
- Davis F., et Higson P.J. S. (2007).** Biofuel cells—Recent advances and applications. *Biosensors and Bioelectronics*, 22(7), 1224-1235.
- Davis J.B. (1962).** Preliminary Experiments on a Microbial Fuel Cell. *science*. 137: p. 615-616.
- Delaney G.M., Bennetto H.P., Mason J.R., Roller S.D., Stirling J.L., Thurston C.F.(1984).** Electrontransfer coupling in microbial fuel cells. 2. performance of fuel cells containing selected microorganism—mediator—substrate combinations. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology. Biotechnology*. 34(1): p. 13-27.

Deng L., Zhou M., Liu C., Liu L., Dong S. (2010), Development of high performance of Co/Fe/N/CNT nanocatalyst for oxygen reduction in microbial fuel cells. *Talanta*. 81(1-2): p. 444-448.

Donlan M.R., Costeron J. W. (2002). Biofilms: Survival mechanisms of clinically relevant microorganisms. *Clinical Microbiology Reviews*, 15 (2), 167-193.

Du Z., Li H., Gu T. (2007). A state of the art review on microbial fuel cells: A promising technology for wastewater treatment and bioenergy. *Biotechnology Advances*, 25(5), 464-482.

Dumas C., Mollica A., Féron D., Basséguy R., Etcheverry L., Bergel A. (2007). Marine microbial fuel cell: Use of stainless steel electrodes as anode and cathode materials. *ElectrochimicaActa*. 53(2): p. 468-473.

Erable B, Bergel A. (2009), First air-tolerant effective stainless steel microbial anode obtained from a natural marine biofilm. *Bioresource Technology*. 100(13): p. 3302-3307.

Fan Y., Hu H., Liu H. (2007). Enhanced Coulombic efficiency and power density of aircathode microbial fuel cells with an improved cell configuration. *Journal of Power Sources*, 171(2), 348-354.

Fan Y., Hu H., Liu H. (2007b). Enhanced Coulombic efficiency and power density of aircathode microbial fuel cells with an improved cell configuration. *Journal of Power Sources*, 171(2), 348-354.

Flemming H-C., Wingender J., Moritz R., Borchard W., Mayer C. (2000). Physicochemical properties of biofilms - A short review. Chapitre du livre: *Biofilms in the aquatic environment*, éditeurs: Keevil, C.w.; Dow, C.; Godfree, A.; Holt, D., Cambridge Royal Society of Chemistry, 19-34.

Franks A. E., Nevin K. P. (2010). Microbial fuel cells, A current review. *Energies*, 3(5), 899-919.

Freguia S., Rabaey K., Yuan Z., Keller J. (2007), Non-catalyzed cathodic oxygen reduction at graphite granules in microbial fuel cells. *ElectrochimicaActa*. 53(2): p. 598-603.

Fricke K., Harnisch F., Schroder U. (2008). On the use of cyclic voltammetry for the study of anodic electron transfer in microbial fuel cells. *Energy and Environmental Science* 1(1), 144-147.

Gálvez A., Greenman J., Ieropoulos I. (2009). Landfill leachate treatment with microbial fuel cells; scale-up through plurality. *Bioresource Technology*. 100(21): p. 5085-5091.

Goupy J., Creighton L. (2006a). Introduction aux plans d'expériences 3eme edition. 3-9.

- Goupy J., Creighton L. (2006b)**. Introduction aux plans d'expériences 3eme edition. p.225.
- Gorby Y. (2006)**. Electrically conductive bacterial nanowires produced by *Shewanellaoneidensis* strain MR-1 and other microorganisms. PNAS. 103(30):11358-11363
- Greenman J., Gálvez A., Giusti L., Ieropoulos I. (2009)**. Electricity from landfill leachate using microbial fuel cells: Comparison with a biological aerated filter. Enzyme and Microbial Technology. 44(2): p. 112-119.
- Habermann W., Pommer E.H. (1991)**. Biological fuel cells with sulphide storage capacity. Applied Microbiology and Biotechnology. 35(1): p. 128-133.
- Ha P.T., Tae B., Chang I.S. (2007)**. Performance and Bacterial Consortium of Microbial Fuel Cell Fed with Formate[†]. Energy & Fuels, 2007. 22(1): p. 164-168.
- He Z. (2006)** . Angenent, Application of Bacterial Biocathodes in Microbial Fuel Cells. Electroanalysis. 18(19-20): p. 2009-2015.
- He Z., Angenent L.T. (2006)**. Application of bacterial biocathodes in microbial fuel cells. Electroanalysis, 18(19), 2009-2015.
- He Z., Minteer S.D., Angenent, L.T. (2005)**. Electricity generation from artificial wastewater using an upflow microbial fuel cell. Environmental Science and Technology, 39(14), 5262-5267.
- He, Z., Minteer S.D., L.T. (2005)**. Angenent, Electricity Generation from Artificial Wastewater Using an Upflow Microbial Fuel Cell. Environmental Science & Technology. 39(14): p. 5262-5267.
- Holmes D.E., Bond D.R., Lovely D.R. (2004)**. Electron transfer by *Desulfobulbuspropionicus* to Fe (III) and graphite electrodes. Appl. Environ. Microbiol. 70(2):1234-1234
- Hoogers G. (2003)**. "Fuel Cell Technology Handbook". CRC Press. Boca Raton.
- Huang L., Logan B. (2008)**. Electricity generation and treatment of paper recycling wastewater using a microbial fuel cell. Applied Microbiology and Biotechnology 80, (2), 349-355.
- KETEP F. (2012a)**. Piles à combustible microbiennes pour la production d'électricité couplée au traitement des eaux de l'industrie papetière. Thèse de doctorat de l'université de Grenoble. p.78.
- KETEP F. (2012b)**. Piles à combustible microbiennes pour la production d'électricité couplée au traitement des eaux de l'industrie papetière. Thèse de doctorat de l'université de Grenoble. p.41-43.

Kim B.H., Chang I.S., Gadd G.M. (2007). Challenges in microbial fuel cell development and operation. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 76(3): p. 485-494.

Kim J. R., Cheng S., Oh S.E., Logan B.E. (2012). Power generation using different cation, anion, and ultrafiltration membranes in microbial fuel cells. *Environmental Science and Technology*, 41(3), 1004-1009.

Larminie J., Dicks A. (2003). "Fuel Cell Systems Explained" 2nd ed. Wiley Inc. England. 406p.

Larminie J., Dicks A. (2003). Fuel cell systems explained. deuxième édition. John Wiley & Sons, Ltd.

Lepage G. (2012). Caractérisation et optimisation d'une pile à combustible. Thèse de doctorat de l'université de Grenoble. p.15.

LEWIS K.(1966). Symposium on Bioelectrochemistry of Microorganisms: IV. Biochemical Fuel Cells. *BACTERIOLOGICAL REVIEWS*. 30: p. 101-113.

Li F., Sharma Y., Lei Y., Li B., Zhou Q. (2010). Microbial fuel cells: The effects of configurations, electrolyte solutions, and electrode materials on power generation. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 160(1), 168-181.

Liu H., Cheng S., Logan B.E.. (2006), Power Generation in Fed-Batch Microbial Fuel Cells as a Function of Ionic Strength, Temperature, and Reactor Configuration. *Environmental Science & Technology*. 39(14): p. 5488-5493.

Liu H., Logan B. E. (2004). Electricity generation using an air-cathode single chamber microbial fuel cell in the presence and absence of a proton exchange membrane. *Environmental Science and Technology*, 38(14), 4040-4046.

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.

Liu Z., Liu J., Zhang S., Su Z. (2009). Study of operational performance and electrical response on mediator-less microbial fuel cells fed with carbon- and protein-rich substrates. *Biochemical Engineering Journal*. 45(3): p. 185-191.

Logan B.E., Hamelers B., Rozendal R., Schröder U., Keller J., Freguia S., Aelterman P., Verstraete W., Rabaey K. (2006). Microbial Fuel Cells: Methodology and Technology†. *Environmental Science & Technology*. 40(17): p. 5181-5192.

Logan B.E. (2004). Peer Reviewed: Extracting Hydrogen and Electricity from Renewable Resources. *Environmental Science & Technology*. 38(9): p. 160A-167A.

Logan B.E., Regan J.M. (2006a). Microbial Fuel Cells—Challenges and Applications. *Environmental Science and Technology*, 40(17), 5172-5180.

Logan B. E., Regan J.M. (2006b). Electricity-producing bacterial communities in microbial fuel cells. *Trends in Microbiology*, 14 (12), 512-518.

Logan B., Cheng S., Watson V., Estadt G. (2007). Graphite fiber brush anodes for increased power production in air-cathode microbial fuel cells. *Environmental Science and Technology*. 41(9): p. 3341-3346.

Lovley D.R. (2006b). Microbial fuel cells: novel microbial physiologies and engineering approaches. *Current Opinion in Biotechnology*, 17 (3), 327-332.

Lovley D.R. (2006). Microbial fuel cells: novel microbial physiologies and engineering approaches. *Current Opinion in Biotechnology*. 17(3): p. 327-332.

Lovely D.R. (2009). The microbe electric: conversion of organic matter to electricity. *Current Opinion in Biotechnology*. 19(6): p. 564-571.

Mainka J. (2011). Impédance locale dans une pile à membrane H₂/air (PEMFC) Etudes théoriques et expérimentales. Thèse, Université Henri Poincaré - Nancy 1.

Manohar A.K., Bretschger O., Nealon K.H., Mansfeld F. (2008). The polarization behavior of the anode in a microbial fuel cell. *Electrochimica Acta*, 53(9), 3508-3513.

Martin E. (2011). Etude de la performance des piles à combustibles microbiennes et l'effet des matériaux électrodes. Thèse présentée en vue de l'obtention du diplôme de philosophiaedocteur à l'Ecole Polytechnique de Montréal.

Miachon S. (1995). Développement d'une pile à combustible hydrogène / oxygène à électrolyte polymère solide de 100 cm² à hydratation interne. Thèse de l'Université Joseph Fourier - Grenoble I.

Min B., Logan B.E. (2004), Continuous Electricity Generation from Domestic Wastewater and Organic Substrates in a Flat Plate Microbial Fuel Cell. *Environmental Science & Technology*. 38(21): p. 5809-5814.

Min B., Cheng S., Logan B. E. (2005). Electricity generation using membrane and salt bridge microbial fuel cells. *Water Research*, 39(9), 1675-1686.

Min B., Logan B. E. (2004). Continuous electricity generation from domestic wastewater and organic substrates in a flat plate microbial fuel cell. *Environmental Science and Technology*, 38(1), 5809-5814.

Mohanakrishna A., Sarma P.N. (2009). Behavior of single chambered mediatorless microbial fuel cell (MFC) at acidophilic, neutral and alkaline microenvironments during chemical wastewater treatment. *International Journal of Hydrogen Energy*. 34(17): p. 7547-7554.

Morris J.M., Jin S., Wang J., Zhu C., Urynowicz M.A. (2007). Lead dioxide as an alternative catalyst to platinum in microbial fuel cells. *Electrochemistry Communications*. 9(7): p. 1730-1734.

Murata Y., Homma T., Kitagawa E., Momose Y., Sato M.S., Odani M., Shimizu H., Hasegawa-Mizusawa M., Matsumoto R., Mizukami S., Fujita K., Parveen M., Komatsu Y., Iwahashi H. (2006). Genome-wide expression analysis of yeast response during exposure to 4°C. *Extremophiles*. 10(2): p. 117-128.

Osman M.H., Shah A.A., Walsh F.C. (2010), Recent progress and continuing challenges in bio-fuel cells. Part II: Microbial. *Biosensors and Bioelectronics*. 26(3): p. 953-963.

Pant D., Van Bogaert G., Diels L., Vanbroekhoven K. (2010), A review of the substrates used in microbial fuel cells (MFCs) for sustainable energy production. *Bioresource Technology*. 101(6): p. 1533-1543.

Park D.H., Laivenieks M., Guettler M.V., Jain M.K., Zeikus J.G. (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.

Patching J. W., Fleming G. T. A. (2003). Industrial biofilms: formation, problems and control. Editeurs: Piet Lens, Anthony P. Moran, Therese Mahony, Paul Stoodley and Vincent O'flaherty, 590 pages.

Pham T. H., Aelterman P., Verstraete W. (2009). Bioanode performance in bioelectrochemical systems: Recent improvements and prospects. *Trends in Biotechnology*, 27(3), 168-178.

Potters M.C. (1911). Electrical Effects accompanying the Decomposition of Organic Compounds. *Proceedings of the Royal Society of London*. 84(B): p. 260-276.

Potters M.C. (1911). Electrical Effects accompanying the Decomposition of Organic Compounds. *Proceedings of the Royal Society of London*. 84(B): p. 260-276

Qiao Y., Li C.M., Bao S.J., Lu Z., Hong Y. (2008). Direct electrochemistry and electrocatalytic mechanism of evolved *Escherichia coli* cells in microbial fuel cells. *Chemical Communications*. (11): p. 1290-1292.

Rabaey K., Boon N., Siciliano S.D., Verhaege M., Verstraete W. (2004). Biofuel cells select for microbial consortia that self-mediate electron transfer. *Appl. Environ. Microbiol.* 70(9):5373-5382.

Rabaey K., Verstraete W. (2005). Microbial fuel cells: novel biotechnology for energy generation. *Trends in Biotechnology*. 23(6): p. 291-298.

Rittman E. B. (2007). Role of Biotechnology in Water and Wastewater Technology. *Journal of Environmental Engineering* In press.

Rabaey K., Boon N., Höfte M., Verstraete W. (2005). Microbial Phenazine Production Enhances Electron Transfer in Biofuel Cells. *Environmental Science & Technology*. 39(9): p. 3401-3408.

Rabaey K., Boon N., Siciliano S.D., Verhaege M., Verstraete W. (2004). Biofuel cells select for microbial consortia that self-mediate electron transfer. *Applied and Environmental Microbiology*. 70(9): p. 5373-5382.

Rabaey K., Lissens G., Siciliano S.D., Verstraete W. (2003), A microbial fuel cell capable of converting glucose to electricity at high rate and efficiency. *Biotechnol Lett*. 25(18): p. 1531-5.

Rabaey K., Verstraete W. (2005). Microbial fuel cells: novel biotechnology for energy generation. *Trends in Biotechnology*, 23(6), 291-298.

Rampelotto P.H. (2010), Resistance of Microorganisms to Extreme Environmental Conditions and Its Contribution to Astrobiology. *Sustainability*. 2(6): p. 1602-1623.

Reimers C. E., Tender L. M., Fertig S., Wang W. (2001). Harvesting energy from the marine sediment–water interface. *Environmental Science and Technology*, 35(1), 192- 195.

Reguera G., McCarthy K.D., Mehta T., Nicoll J.S., Tuominen M.T., Lovley D.R. (2005), Extracellular electron transfer via microbial nanowires. *Nature*,. 435(7045): p. 1098-1101.

Reguera G., Nevin K.P., Nicoll J.S., Covalla S.F., Woodard T.L., Lovley D.R. (2006). Biofilm and nanowire production leads to increased current in *Geobactersulfurreducens* fuel cells. *Applied and Environmental Microbiology*. 72(11): p. 7345-7348.

Rismani-Yazdi H., Carver S.M., Christy A.D., Tuovinen O.H. (2008), Cathodic limitations in microbial fuel cells: An overview. *Journal of Power Sources*. 180(2): p. 683-694.

Ringeisen B. R., Henderson E., Wu P. K., Pietron, J., Ray R., Little B., Biffinger J. C., Jones-Meehan J. M. (2006). High Power Density from a Miniature Microbial Fuel Cell Using *Shewanellaoneidensis* DSP10. *Environmental Science and Technology*, 40(8), 2629-2634.

Ringeisen B.R., Ray R., Little B. (2007), A miniature microbial fuel cell operating with an aerobic anode chamber. *Journal of Power Sources*. 165(2): p. 591-597.

Roller S.D., Bennetto H.P., Delaney G.M., Mason J.R., Stirling J.L., Thurston C.F. (1984). Electrontransfer coupling in microbial fuel cells: 1. comparison of redox-mediator reduction rates and respiratory rates of bacteria. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. *Biotechnology*.34(1): p. 3-12.

Rodrigo M.A., Cañizares P., Lobato J., Paz R., Sáez C., Linares J.J. (2007). Production of electricity from the treatment of urban waste water using a microbial fuel cell. *Journal of Power Sources*. 169(1): p. 198-204.

Sacco N.J., Figuerola E.L.M., Pataccini G., Bonetto M.C., Erijman L., Cortón E. (2012), Performance of planar and cylindrical carbon electrodes at sedimentary microbial fuel cells. *Bioresource Technology*. 126(0): p. 328-335.

Sabater S., Guasch H., Ricart M., Romaní A., Vidal G., Klünder C., Schmitt-Jansen M. (2007). Monitoring the effect of chemicals on biological communities. The biofilm as an interface. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 387(4),1425-1434.

Schröder U. (2007). Anodic electron transfer mechanisms in microbial fuel cells and their energy efficiency. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9(21), 2619-2629.

Shukla A.K., Suresh P., Berchmans S., Rajendran A. (2004). Biological fuel cells and their applications. *Current Science* 87(4), 455-468.

TerHeijne A., Strik D.P.B.T.B., Hamelers H.V.M., Buisman C.J.N. (2010). Cathode Potential and Mass Transfer Determine Performance of Oxygen Reducing Biocathodes in Microbial Fuel Cells. *Environmental Science & Technology*. 44(18): p. 7151-7156.

Trinh N.T., Park J.H., Kim B.W. (2009). Increased generation of electricity in a microbial fuel cell using *Geobactersulfurreducens*. *Korean Journal of Chemical Engineering*. 26(3): p. 748-753.

Veer Raghavulu S., Venkata Mohan S., Venkateswar Reddy M., Huang G., Logan B.E. (2008), Electricity generation and treatment of paper recycling wastewater using a microbial fuel cell. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 80(2): p. 349-355.

Wang A., Sun D., Ren N., Liu C., Liu W., Logan B., Wu W.M. (2010). A rapid selection strategy for an anophilic consortium for microbial fuel cells. *Bioresource Technology*, 101, 5733-5735.

Watanabe K. (2008). Recent developments in microbial fuel cell technologies for sustainable bioenergy. *Journal of Bioscience and Bioengineering* 106(6), 528-536.

Wei J., Liang P., Huang X. (2011), Recent progress in electrodes for microbial fuel cells. *Bioresource Technology*. 102(20): p. 9335-9344.

Wingard L.B, Shaw H, Castner J.F. (1982), Bioelectrochemical fuel cells. *Enzyme Microbial Technol.* 4:137-146.

Xi M.Y., Sun Y.P. (2008), Preliminary study on *E. coli* microbial fuel cell and on-electrode taming of the biocatalyst. *GuochengGongchengXuebao/The Chinese Journal of Process Engineering*. 8(6): p. 1179-1184.

Xing D., Zuo Y., Cheng S., Regan J.M., Logan B.E. (2008), Electricity Generation by *Rhodospseudomonas palustris* DX-1. *Environmental Science & Technology*. 42(11): p. 4146-4151.

Zhang T., Cui C., Chen S., Ai X., Yang H., Shen P., Peng Z. (2006), A novel mediatorless microbial fuel cell based on direct biocatalysis of *Escherichia coli*. *Chemical Communications*,(21): p. 2257- 2259.

Zhou M., Chi M., Luo J., He H., Jin T. (2011). An overview of electrode materials in microbial fuel cells. *Journal of Power Sources*. 196(10): p. 4427-4435.

Zuo Y., Maness P.C., Logan B.E. (2006). Electricity production from steam-exploded corn stover biomass. *Energy and Fuels*, 20(4), 1716-1721.

Zou Y., Xiang C., Yang L., Sun L.X., Xu F., Cao Z. (2008). A mediatorless microbial fuel cell using polypyrrole coated carbon nanotubes composite as anode material. *International Journal of Hydrogen Energy*. 33(18): p. 4856-4862.

Zuo Y., Cheng S., Logan B.E. (2008), Ion Exchange Membrane Cathodes for Scalable Microbial Fuel Cells. *Environmental Science & Technology*. 42(18): p. 6967-6972.