

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la Recherche Scientifique
Ecole Nationale Polytechnique d'Alger
Laboratoire des Biotechnologies Environnementales
& de Génie des Procédés (BIOGEP)



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique



**PROJET DE FIN D'ETUDES POUR L'OBTENTION DU DIPLOME
D'INGENIEUR
D'ETAT EN GENIE DE L'ENVIRONNEMENT**

THÈME :

Bioépuration par biopile à combustible

Réalisé par : TOUAHAR Imad Eddine

Soutenu le : 30/06/2011 devant le jury composé de :

Mr H.Grib
Mme N.ABDI
Mr N.Mameri

Maître de conférences à l'ENP
Professeur à l'ENP
Professeur à l'ENP

Président
Examinatrice
Promoteur

PROMOTION 2011

Dédicaces

Il m'est impossible de dédier ce travail à une personne en particulier.

Je ne peux le dédier qu'à l'amitié.

L'amitié de ma famille que je porte toujours en mon cœur.

L'amitié de tous mes amis, ces personnes que je ne pourrais citer sans en oublier au moins une.

Je tiens donc à dédier ce travail à toutes les personnes que j'aime et qui me sont chères.

Remerciements

Cette étude a été réalisée au sein du Laboratoire des Biotechnologies Environnementales et de Génie des Procédés (BIOGEP), à l'Ecole Nationale Polytechnique, je tiens donc à remercier tous les intervenants au sein de ce labo qui m'ont permis d'aboutir à ce travail.

Je tiens donc à remercier en premier lieu, Monsieur Mameri pour m'avoir confié ce sujet et avoir accepté de me diriger dans le cadre de sa bonne réalisation.

Je tiens aussi à témoigner ma profonde reconnaissance à Mr Grib pour avoir accepté de présider mon jury, et Mme Abdi pour avoir accepté d'examiner mon travail, mais aussi pour l'excellent enseignement qu'ils m'ont dispensé au cours de ma formation, leur disponibilité et leur gentillesse.

Un remerciement tout particulier doit être adressé aux deux Mohamed (M et D, ou cheveux et barbe) sans qui je n'aurais jamais pu mener ce travail à terme et dont l'aide, tant sur le plan scientifique que moral, a été très précieuse.

Je me dois aussi de remercier les étudiants en magistère et en doctorat du labo qui ont contribué de près ou de loin à m'aider à accomplir ce travail, parfois juste par un simple sourire, en espérant n'oublier personne, je remercie donc Dihya, Farid, Latifa, Leila, Mme Chemlal, les deux Mustapha, Naziha, Sarah et Wassila qui m'ont donné envie de continuer dans le monde de la recherche afin de pouvoir continuer à côtoyer de jeunes chercheurs aux qualités humaines et scientifiques incomparables.

Aussi, je remercie mes camarades de promotion, pour leurs aides inqualifiables et inquantifiables, durant mes trois années de spécialité donc merci à Anissa-Alysson, Mimi Echikha, Djidji, Fawzi Ezzi, Doudja Hilwa, Chakib Van cuten, Rabab la timide et Sakoura.

Un remerciement aussi à Maïssa et Isma, mes sources privilégiées d'eau distillée.

Enfin, à ma famille et à mes amis Azz, Bach, Djazia, Khelil, Mehdi² (et même ⁴), Pedro, Sarra, Sihem, Vinda, Zahra et Zak, je dis un grand MERCI.

Sommaire

I.	Introduction générale :	1
II.	Généralités relatives à l'épuration par pile à combustible microbienne :	3
II.1	Effluent et bioépuration :	3
II.1.1	Effluent laitier :	3
II.1.2	Epuration biologique :	4
II.2	Pile à combustible microbienne :	6
II.2.1	Historique de la pile à combustible microbienne :	6
II.2.2	Pile à combustible :	7
II.2.3	Microorganismes et biofilms électroactifs :	12
II.2.4	Principe de la pile à combustible microbienne :	13
III.	Éléments constitutifs de la pile à combustible microbienne et méthodes d'évaluation de son efficacité :	18
III.1	Éléments du dispositif :	18
III.1.1	Réacteurs :	18
III.1.2	Électrodes :	19
III.1.3	Pont salin :	19
III.1.4	Résistance externe :	20
III.1.5	Source de matière organique :	21
III.1.6	Source de microorganismes :	22
III.2	Techniques d'analyse et de mesures des performances de la pile à combustible microbienne:	23
III.2.1	Mesure du pH :	23
III.2.2	Mesure de la conductivité :	23
III.2.3	Paramètre température :	23
III.2.4	Mesure de la demande chimique en oxygène :	24

III.2.5	Mesure du voltage et de la densité de courant :	24
III.2.6	Détermination du rendement faradique :	25
IV.	Estimation de l'efficacité de la pile à combustible microbienne sous l'effet de différents paramètres :	27
IV.1	Effet de la DCO initiale de l'effluent sur les performances de la PCM :	27
IV.1.1	Influence de la concentration en DCO de l'effluent sur les performances épuratoires de la PCM :	27
IV.1.2	Influence de la concentration en DCO de l'effluent sur la densité de courant généré par la PCM :	29
IV.1.3	Influence de la concentration en DCO de l'effluent sur le rendement faradique de la PCM:	33
IV.2	Effet de la température sur les performances de la pile :	34
IV.2.1	Influence de la température sur les performances épuratoires de la PCM :	34
IV.2.2	Influence de la température sur la densité de courant généré par la PCM :	35
IV.2.3	Influence de la température sur le rendement faradique de la PCM:	39
IV.3	Effet du pH sur les performances de la pile:	41
IV.3.1	Influence du pH sur les performances épuratoires de la PCM :	41
IV.3.2	Influence du pH sur la densité de courant généré par la PCM :	42
IV.3.3	Influence du pH sur le rendement faradique de la PCM:	46
IV.4	Suivi en conditions optimales :	47
IV.4.1	Abattement de la DCO :	47
IV.4.2	Densité de courant :	49
IV.4.3	Densité de puissance :	50
IV.4.4	Rendement faradique :	51
V.	Conclusion et perspectives:	52
	Références	53
	Annexes	55

Liste des abréviations

DBO : Demande Biochimique en Oxygène

DCO : Demande Chimique en Oxygène

MFC : Microbial Fuel Cell

NASA : National Aeronautics and Space Administration

PCM : Pile à Combustible Microbienne

PVC : polychlorure de vinyle

SCMFC : Single Chamber Microbial Fuel Cell

Liste des tableaux

Tableau 1 - Différentes filières de pile à combustible.....	8
Tableau 2 - Caractéristiques de l'effluent laitier.....	21
Tableau 3 - Quantités d'électricité réelles et théoriques, et rendements faradiques des différentes piles sous l'effet de la concentration initiale en DCO de l'effluent.....	33
Tableau 4 - Quantités d'électricité réelles et théoriques, et rendements faradiques des différentes piles sous l'effet de la température.....	39
Tableau 5 - Quantités d'électricité réelles et théoriques, et rendements faradiques des différentes piles sous l'effet du pH.....	46
Tableau 6 - Quantités d'électricité réelles et théoriques, et rendements faradiques des différentes piles en conditions optimales.....	51

Liste des figures

Figure 1 Schéma de principe de la pile à combustible.....	9
Figure 2 Courbe de polarisation d'une pile indiquant les trois régions de fonctionnement selon les types de surtension.....	10
Figure 3 Allure des courbes de polarisation « Intensité – Potentiel » de l'anode et de la cathode d'une pile.	11
Figure 4 Voies biochimiques de l'acidogénèse des carbohydrates	15
Figure 5 Schéma général de métabolisme microbien focalisant les produits de l'activité de méthanogénèse	16
Figure 6 A) allure de l'évolution de la tension de la pile et du potentiel des électrodes (bioanode et cathode abiotique), B) allure de l'évolution de l'intensité de courant de la pile.	17
Figure 7 Dispositif expérimental en A) les piles en PVC de 200mL Alpha1, Gamma1 et Gamma2, et en B) pile en verre de 500mL, Thêta1.	20
Figure 8 Influence de la concentration initiale en DCO de l'effluent sur le pourcentage d'abattement de la DCO.....	28
Figure 9 Influence de la concentration en DCO de l'effluent sur la densité de courant généré par Thêta1.....	29
Figure 10 Influence de la concentration en DCO de l'effluent sur la densité de courant généré par Gamma1.	30
Figure 11 Influence de la concentration en DCO de l'effluent sur la densité de courant généré par Gamma2.	31
Figure 12 Influence de la concentration en DCO de l'effluent sur la densité de courant généré par Alpha1.	32
Figure 13 Influence de la température sur le pourcentage d'abattement de la DCO.....	34
Figure 14 Influence de la température sur la densité de courant généré par Thêta1.....	35
Figure 15 Influence de la température sur la densité de courant généré par Gamma1.	36
Figure 16 Influence de la température sur la densité de courant généré par Gamma2.	37
Figure 17 Influence de la température sur la densité de courant généré par Alpha1.	38

Figure 18 Influence du pH sur le pourcentage d'abattement de la DCO.....	41
Figure 19 Influence du pH sur la densité de courant généré par Θ_1	42
Figure 20 Influence du pH sur la densité de courant généré par Γ_1	43
Figure 21 Influence du pH sur la densité de courant généré par Γ_2	44
Figure 22 Influence du pH sur la densité de courant généré par α_1	45
Figure 23 Suivi de la DCO en fonction du temps en conditions optimales.	47
Figure 24 Abattements de la DCO pour les différentes piles et pour l'effluent en conditions optimales.	48
Figure 25 Densité de courant en fonction du temps en conditions optimales.....	49
Figure 26 Densité de puissance en fonction du temps en conditions optimales.	50

I. Introduction générale :

Bien plus que n'importe quelle autre ressource, l'eau est une denrée précieuse indispensable à la vie. Cependant la plupart des activités de l'homme en consomment abondamment, et la polluent très fortement. Il en découle une nécessité de récupérer et de traiter cette eau polluée afin de sauvegarder ce bien précieux qu'on ne peut gaspiller et de ne pas altérer l'environnement dans lequel nous vivons.

D'un autre côté, vu la pollution générée par les sources d'énergie actuelles dites fossiles, ainsi que leur caractère épuisable, il est donc nécessaire de s'intéresser à de nouvelles sources d'énergie moins polluantes et renouvelables dans un temps bien plus acceptable.

C'est dans l'optique de travailler sur une réponse à ces deux problématiques majeures, que s'inscrit le travail suivant. En effet, face à ces deux principaux enjeux environnementaux, l'utilisation d'une technologie permettant à la fois de dépolluer les eaux tout en générant de l'énergie renouvelable et non polluante, semble constituer une solution idéale. Et c'est justement ces deux propriétés d'épuration et de production d'énergie que possède la technologie appelée pile à combustible microbienne (PCM) aussi connue sous le nom de biopile à combustible.

Nous allons donc aborder dans les chapitres suivants des notions relatives à l'épuration par voie biologique et aux effluents de l'industrie laitière que nous avons choisi de traiter, pour ensuite nous intéresser aux piles à combustible microbiennes, à travers leur développement ainsi que les deux éléments essentiels pour la compréhension de leur fonctionnement, c'est-à-dire la pile à combustible classique et les microorganismes capables de produire le courant avant de voir le fonctionnement de la pile à combustible microbienne elle-même, qui est un dispositif qui permet de transformer, en anaérobiose, l'énergie chimique qui se trouve dans la matière organique en énergie électrique par l'action de microorganismes. Ceci pour le premier chapitre.

Dans le second chapitre nous abordons l'aspect pratique du projet, autrement dit les différents éléments constitutifs de la pile, c'est-à-dire les réacteurs, les électrodes, le pont salin, la résistance ainsi que l'effluent utilisé comme alimentation et surtout les microorganismes issus d'un digesteur anaérobie. Ensuite, nous allons décrire les méthodes employées pour suivre et évaluer les performances de la pile.

Enfin, dans le dernier chapitre, nous exposerons les résultats obtenus à l'issue de nos essais réalisés en variant la température, le pH et la concentration de l'effluent en matière oxydable. Nous rechercherons donc à optimiser ces trois paramètres afin d'obtenir des valeurs optimales des rendements épuratoires, de la production de courant et du rendement de production en fonction de la quantité de matière oxydée, ensuite nous suivrons les performances de piles biologiques placées dans les conditions optimales préalablement déterminées.

II. Partie théorique : Généralités relatives à l'épuration par pile à combustible microbienne

II.1 Effluent et bioépuration :

II.1.1 Effluent laitier :

L'industrie laitière revêt une importance certaine dans l'alimentation algérienne. En effet, la consommation par habitant à Alger est estimée à plus de $0,114 \text{ m}^3$ / habitant / an sachant que la population d'Alger est estimée à 2.570 millions d'habitants par son aspect, un calcul rapide nous permet d'estimer la consommation annuelle de la ville d'Alger à plus de 293 mille m^3 par an.

Or on estime que les rejets de l'industrie laitière correspondent à 3,4 fois le volume de lait produit ce qui signifie que les rejets de cette industrie dans le cas où elle satisferait toute la demande pourraient être approximés à presque 1 million de m^3 par an (Colaital, 2004).

Or, si on s'intéresse au principal producteur sur la place d'Alger qui est Colaital, et qui assurait à lui seul en 2004, 30% de la production à Alger on peut donc estimer que ses rejets s'élevaient à hauteur de 300 mille m^3 par an (Colaital, 2004).

Cet effluent part rejoindre directement le réseau de collecte des eaux résiduaires urbaines sans traitement préalable et se voit acheminé vers les différentes stations d'épuration des eaux usées sans recevoir le moindre prétraitement visant à réduire sa charge polluante, augmentant ainsi le coût et la difficulté du traitement au niveau de la station qui traite quotidiennement 114000 m^3 d'eaux usées.

Pourtant, ce type de rejet ne peut être assimilé à des eaux usées domestiques vu la nature des éléments qui le composent.

On distingue généralement dans ce type d'effluent le lactosérum qui constitue la partie liquide issue de la coagulation du lait, et les eaux blanches qui sont constituées des eaux de lavage des laiteries et qui contiennent les différents détergents utilisés ainsi que des résidus de lait (Torrijos et Moletta, 2009).

II.1.2 Epuration biologique :

A la fin du 19e siècle, de nombreuses villes européennes sont dotées de champs d'épandage des eaux usées. Les connaissances en microbiologie se développant avec les travaux de Pasteur, on comprit alors que les micro-organismes étaient responsables de la dégradation de la matière organique.

Cette capacité d'élimination des matières biodégradables est utilisée dans les stations d'épuration biologique. Dès 1914, des scientifiques anglais présentent un système de bassin où les eaux usées sont aérées pour permettre leur dégradation par les microorganismes des effluents.

Dans ce bassin, les eaux usées produisent des sortes de boues qui tombent au fond. L'idée géniale a été de garder ces boues dans le bassin. Faites de micro-organismes, elles vont permettre de dégrader les matières biodégradables encore plus vite.

L'épuration biologique a pour but d'éliminer la matière polluante biodégradable contenue dans l'eau domestique (décantée ou non) en la transformant en matières en suspension : micro-organismes et leurs déchets, plus facilement récupérables.

Le traitement biologique classique des eaux domestiques s'effectue par voie aérobie, mais certains procédés tels que la méthanisation en digesteur nécessite des conditions d'anaérobiose.

Le traitement consiste à dégrader les impuretés grâce à l'action d'une biomasse épuratrice, à laquelle doivent être fournis les éléments nécessaires à son développement. En simplifiant, on peut décrire ce processus par l'équation :

Eau résiduaire + biomasse épuratrice + matière organique → eau purifiée + accroissement de biomasse + gaz résiduaire (CO₂...).

La biomasse utilisée dans le traitement des eaux usées constitue un écosystème très simplifié, ne faisant appel qu'à des microorganismes.

Quand elle est libre, elle est alors intimement mêlée au milieu aqueux à épurer, il s'agit alors de floccs bactériens.

Elle est constituée d'êtres vivants de petite taille, inférieure au millimètre, microflore de bactéries et microfaune d'animaux, protozoaires et métazoaires proches des vers. Ces êtres s'y trouvent à de très fortes concentrations, de l'ordre de 10¹¹ à 10¹² par litre pour les bactéries et 10⁶ à 10⁸ par litre pour la microfaune (Bogelin, 1999).

Les relations entre ces divers groupes sont apparemment simples : les bactéries sont des producteurs primaires qui fixent le substrat apporté par les eaux usées sous forme de matière organique ; la microfaune se nourrit de bactéries et parfois d'autres espèces de la microfaune.

La microfaune est représentée surtout par des protozoaires, organismes prédateurs de taille comprise entre 20 et 200 μm qui jouent un rôle important pour la clarification de l'effluent. Ils sont, en effet, à l'origine de la formation en floc de la biomasse ; celle-ci apparaît alors comme une suspension de particules de quelques millimètres de diamètre, agglomérats constitués de bactéries, levures, protozoaires, matières organiques non assimilées et absorbées, matières minérales flocculées ; elle présente alors une aptitude à la décantation, ce qui offre une possibilité de séparation biomasse-liquide interstitiel par une technique simple (Gaïd, 2006).

L'épuration par voie biologique quand elle est possible est toujours privilégiée, pour son intérêt économique, car elle ne nécessite pas l'ajout de produits, et écologique car l'épuration est naturelle et n'introduit pas de nouveaux éléments dans le milieu.

Cependant, la plupart des unités de traitement actuelles utilisent le traitement par boues activées, qui nécessitent une aération constante, qui se révèle être particulièrement énergivore. Ceci constitue l'inconvénient majeur de ce type de traitement dont il augmente considérablement les coûts. Par conséquent, on recherche actuellement des procédés nécessitant moins d'énergie, tels que les procédés se déroulant en anaérobiose et ne nécessitant pas d'aération.

II.2 Pile à combustible microbienne :

II.2.1 Historique de la pile à combustible microbienne :

Avant de pouvoir aborder les mécanismes et le fonctionnement régissant les piles biologiques il est nécessaire de nous intéresser en premier lieu à leur histoire. Celle-ci est intimement liée à celle de la pile électrochimique puisque déjà lors de l'invention de cette dernière par Alessandro Volta en 1800, Galvani quant à lui parle d'électricité animale dès 1791 (Samueli, 1967). On se rend compte que l'électricité associée au vivant a été étudiée très tôt. Cependant, la pile à combustible microbienne (PCM) quant à elle voit le jour 70 ans après la première pile à combustible classique. En effet, la pile à combustible a été inventée en 1839 par Grove qui a réussi à inverser l'effet de l'électrodialyse et à recombinaison de l'oxygène et de l'hydrogène pour générer de l'eau et de l'électricité seulement (Bullen et al. 2006). Cependant, ce n'est qu'en 1910, que la première pile microbienne voit le jour, et ceci grâce à M.C. Potter professeur de botanique à l'université de Durham, qui est le premier à s'être intéressé à la force électromotrice générée par la décomposition de matière organique (Potter, 1911). Mais ce n'est qu'en 1931 avec l'expérience de Cohen que s'ouvre réellement la perspective de la microbienne puisqu'en connectant plusieurs d'entre elles en série il arrive à obtenir une tension de 35V (Dumas, 2007).

Cependant, c'est à la National Aeronautics and Space Administration (NASA) que l'on doit la médiatisation des biopiles à combustible dans les années 60, en effet ils envisageaient d'utiliser ces biopiles afin de convertir les déchets organiques en électricité, en 1963, on pouvait même en trouver dans le commerce pour alimenter des radios ou des signaux lumineux (Shukla et al. 2004). Cependant, leur manque de succès commercial, qui peut être imputé au faible coût des énergies fossiles, a mené à leur retrait du marché. Mais l'intérêt pour cette technologie peu conventionnelle s'est de nouveau manifesté avec les deux chocs pétroliers de 1973 et 1979, qui ont mené à la recherche de solutions énergétiques alternatives pouvant remplacer les sources d'énergie fossiles (Cercado-Quezada, 2009).

C'est ensuite grâce à Benneto et al. Que l'histoire des PCMs connaît un nouveau revirement important à travers l'ajout de médiateurs électrochimiques pouvant accélérer les réactions et améliorer l'efficacité de la pile. Enfin, le transfert direct d'électrons entre les bactéries et les électrodes constitue la dernière découverte majeure qui a permis à la fois d'augmenter les rendements faradiques ainsi que la puissance de ces dispositifs. (Dumas, 2007)

A noter que c'est en 2004 que le groupe de recherche du professeur Logan, propose pour la première fois d'utiliser une PCM pour produire de l'électricité tout en épurant des eaux usées, les bactéries trouvant leurs sources de matières organiques directement dans l'effluent (Liu et al. 2004).

Nous avons donc vu comment se sont développées les PCM, donc avant d'étudier la pile à combustible microbienne, il est d'abord nécessaire de nous intéresser aux piles à combustibles conventionnelles qui ne font appel à aucun composé biologique.

II.2.2 Pile à combustible :

La pile à combustible est une pile électrochimique dans laquelle l'enthalpie libre d'une réaction chimique est convertie en énergie électrique à l'aide d'un dispositif électrochimique faisant appel à un combustible tel que l'hydrogène et un oxydant tel que l'oxygène aussi appelé comburant (Carette et al. 2001; Cercado-Quezada 2009). Le combustible est oxydé transférant ainsi des électrons à l'anode, ils sont ensuite transmis à la cathode à travers le circuit électrique externe et participent alors à la réaction de réduction de l'accepteur d'électrons au niveau de la cathode. 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 (Cercado-Quezada 2009; Larminie & Dicks 2003).

A noter qu'il existe six types de piles à combustible différentes et qui sont les suivantes :

- Pile à combustible à oxyde solide
- Pile à combustible à carbonate fondu
- Pile à combustible à acide phosphorique
- Pile à combustible à membrane
- Pile à combustible au méthanol direct
- Pile à combustible alcaline

Elles se distinguent de par l'électrolyte utilisé, ainsi que leur température de fonctionnement, comme le montre le tableau suivant (Stevens et al. 2003) :

Tableau 1 – Différentes filières de piles à combustible					
Sigle	Appellation	Électrolyte	Température de fonctionnement (°C)	Niveau d'avancement (puissance électrique)	Industrialisation
SOFC	Pile à combustible à oxyde solide (<i>Solid Oxide Fuel Cell</i>)	ZrO ₂ - Y ₂ O ₃	700 à 1 000	prototype (100 kW)	2006
MCFC	Pile à combustible à carbonate fondu (<i>Molten Carbonate Fuel Cell</i>)	Li ₂ CO ₃ / K ₂ CO ₃	650	prototype (2 MW)	2008
PAFC	Pile à combustible à acide phosphorique (<i>Phosphoric Acid Fuel Cell</i>)	H ₃ PO ₄	200	série précommerciale (200 kW)	-
PEMFC	Pile à combustible à membrane (<i>Proton Exchange Membrane Fuel Cell</i>)	Polymère conducteur protonique	90	prototype (250 kW)	2002
DMFC	Piles à combustible au méthanol direct (<i>Direct Methanol Fuel Cell</i>)	Polymère conducteur protonique	60-90	recherche et développement	2015
AFC	Pile à combustible alcaline (<i>Alkaline Fuel Cell</i>)	KOH	80	prototype (10 kW) et production unitaire	2002

Le meilleur exemple permettant de comprendre le fonctionnement de la pile à combustible est celui de l'oxydation de l'hydrogène à l'anode selon l'équation :



Tandis qu'à la cathode l'oxygène est réduit comme suit



On obtient alors la réaction globale dont le seul produit est l'eau



E° étant le potentiel d'équilibre standard des demi-réactions. La quantité théorique de travail (Wu) qui peut être obtenue dépend de la variation d'enthalpie libre ($-\Delta G$) de la réaction, dans le sens de transformation des réactifs vers les produits à température et pression constantes (Cercado-Quezada 2009).

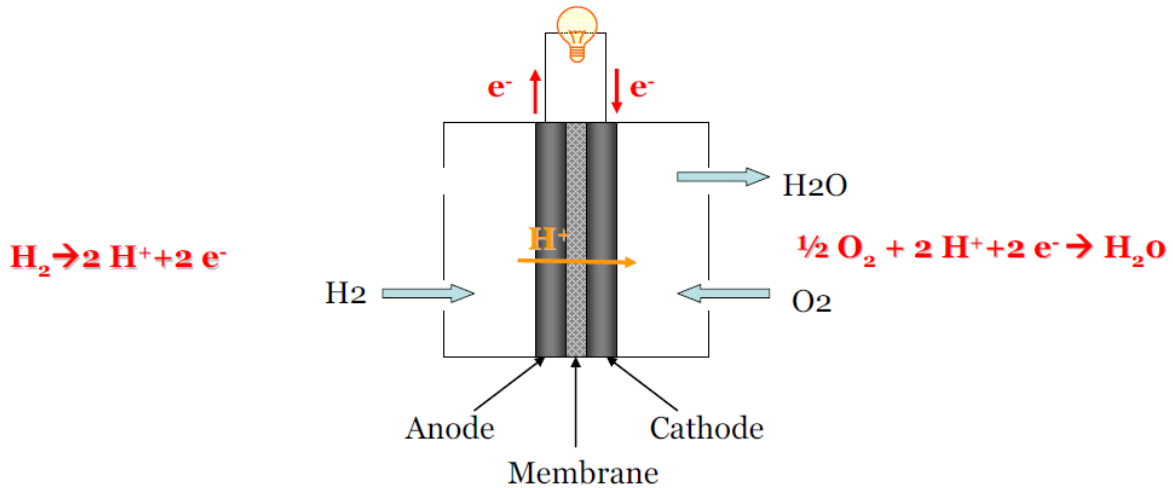


Figure 1 Schéma de principe de la pile à combustible.

La Figure 1 (Dumas, 2003), montre le parcours des électrons au sein d'une pile à combustible à oxygène et hydrogène, Sur l'anode a lieu la réaction d'oxydation de l'hydrogène qui produit deux électrons et deux protons par molécule d'hydrogène. Les électrons circulent du côté anodique vers le compartiment cathodique via le circuit électrique, il y a ainsi production de courant. Les ions H⁺, sont transférés de l'anode à la cathode au travers de la PEM. Sur la cathode se produit la réduction de l'oxygène qui consomme les protons et les électrons libérés au cours de la réaction précédente (Dumas, 2003).

La quantité théorique de travail peut être exprimée par la différence des potentiels de demi-réactions anodique et cathodique selon l'équation :

$$W_u = -\Delta G = nFE \quad (4)$$

Avec n est le nombre d'électrons transférés par la réaction (ici n = 2), F la constante de Faraday, 96 485 Coulomb/mole et 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 :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (5)$$

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, c'est-à-dire en valeur absolue à l'enthalpie de formation du combustible. Ainsi le rendement maximum s'exprime :

$$\text{Rendement} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H} \quad (6)$$

Le rendement théorique peut atteindre 85 à 90%. Néanmoins 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

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.

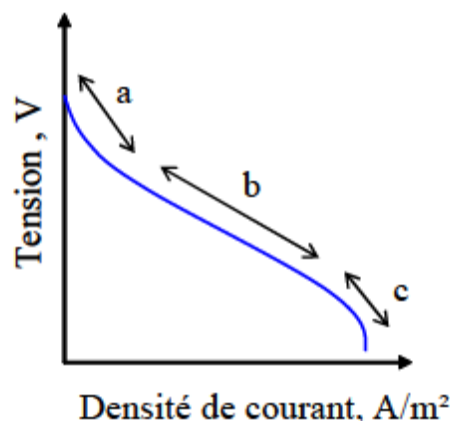


Figure 2 Courbe de polarisation d'une pile indiquant les trois régions de fonctionnement selon les types de surtension.

On peut voir qu'il existe trois zones distinctes sur la courbe de polarisation d'une pile indiquant les trois régions de fonctionnement pour la zone (a) il s'agit de la surtension d'activation, tandis que la zone (b) correspond à la chute ohmique, et enfin la zone (c) montre la surtension de concentration.

Pour qu'une pile débite, le potentiel de la cathode (E_c) doit être supérieur à celui de l'anode (E_a), et donc on a la relation qui donne la tension de la pile (U) :

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

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

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

La Figure 3 représente les courbes de polarisation de l'anode et de la cathode pour une pile qui débite avec un courant $I = I_a = -I_c$ et pour laquelle on néglige la chute ohmique. Pour l'anode, le potentiel déterminé à courant zéro ($I = 0$) est indiqué par $E_{a(I=0)}$ et la surtension par η_a . Les mêmes notations s'appliquent à la cathode. Il est évident sur ce schéma que plus les courbes seront écartées meilleure sera la tension délivrée par la pile.

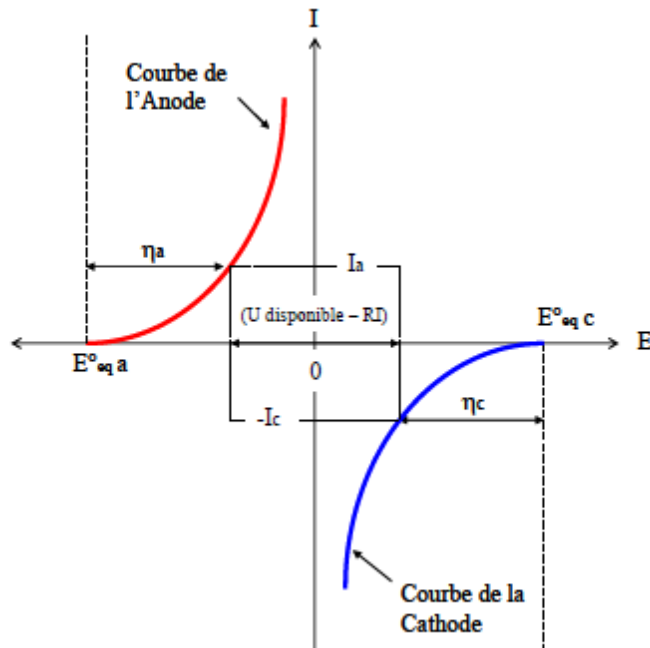


Figure 3 Allure des courbes de polarisation « Intensité – Potentiel » de l'anode et de la cathode d'une pile.

Ceci concernant les piles à combustibles classiques, mais l'élément essentiel distinguant ces dernières des PCMs étant la présence de microorganismes ou biocatalyseurs, il est donc nécessaire de leur accorder un certain intérêt et c'est justement l'objet du paragraphe suivant.

II.2.3 Microorganismes et biofilms électroactifs :

Les microorganismes mis en cause dans le phénomène de transfert d'électrons vers l'anode, sont le plus souvent appelés microorganismes électroactifs, cependant d'autres appellations sont aussi rencontrées dans la littérature telles que microorganismes exoélectrogènes, ou anodophiles.

Ces derniers ont la capacité de se fixer sur une électrode sous forme de biofilm, autrement dit « une communauté microbienne sessile caractérisée par des cellules attachées de manière irréversible à un substrat, une interface ou tout simplement entre elles, enrobées d'une matrice extracellulaire de substances polymériques (en général d'exopolysaccharides) qu'elles ont elles-mêmes produites et qui présentent un phénotype particulier en terme de taux de croissance et de transcription de gènes. » (Cournet, 2010). Le développement sous forme de biofilm étant celui qui est privilégié dans la nature, en effet plus de 99% des bactéries se développent sous cette forme dans la nature plutôt que sous forme libre ou planctonique (Parot, 2007).

Bien que les biofilms aient été découverts au XVII^e siècle par Van Leeuwenhoek, ce n'est que récemment que l'on a commencé à s'intéresser aux aspects positifs que peut revêtir le développement des microorganismes sous cette forme. (Parot, 2007)

Nous nous attardons sur les biofilms car c'est à travers ce mode que les bactéries arrivent le mieux à échanger des électrons avec l'électrode, et pour expliquer cet échange trois modèles ont été proposés (Cercado-Quezada, 2009):

- Par 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.
- Par transfert indirect. Le transfert d'électrons a lieu grâce à des médiateurs exogènes comme le rouge neutre ou des médiateurs endogènes produits par les microorganismes eux-mêmes, tel que les phénazines.
- Par transfert grâce à des pili nommés « nanowires » qui permettent aux cellules bactériennes d'atteindre à distance l'électrode ou d'autres cellules bactériennes.

De nombreux microorganismes ont été étudiés et identifiés comme capables de céder des électrons à une électrode parmi lesquelles nous citerons *Pseudomonas aeruginosa* (Cournet, 2010), *Geobacter sulfurreducens* (Bond et Lovely, 2003) ainsi que *Shewanella oneidensis* (Peng et al, 2010). Cependant la tendance est de privilégier des cultures mixtes de plusieurs souches ou des consortiums bactériens qui semblent donner de meilleurs résultats que des cultures pures (Davis et al, 2007).

De manière générale, quel que soit le mécanisme considéré, le principe d'électroactivité est toujours le même. La bactérie, en absence de son accepteur final d'électrons naturel utilise pour le remplacer une électrode, participant ainsi à la génération d'un courant électrique. Par exemple, *Geobacter sulfurreducens*, qui est une des bactéries les plus étudiées dans ce domaine, utilise en culture de laboratoire l'acétate comme donneur d'électrons et le fumarate comme accepteur final d'électrons. Si l'on ne fournit que l'acétate à la bactérie, elle est capable d'utiliser l'électrode comme accepteur final d'électrons en remplacement du fumarate (Cournet, 2010).

Après avoir vu le principe de base d'une pile à combustible classique et les microorganismes nécessaires pour qu'une pile à combustible soit dite microbienne, nous avons à présent le bagage nécessaire pour pouvoir aborder la pile à combustion microbienne.

II.2.4 Principe de la pile à combustible microbienne :

La pile à combustible microbienne (PCM) est généralement constituée de (Cercado-Quezada, 2009):

- Un compartiment anodique renfermant l'anolyte qui peut être synthétique constitué d'eau, d'un électrolyte et d'une solution tampon ou bien directement un effluent ou une eau usée ou n'importe quelle eau riche en matière organique et en éléments nécessaires à la croissance des microorganismes. On trouve aussi dans ce compartiment l'anode qui doit avoir la plus grande surface possible pour le développement du biofilm, être biocompatible, autrement dit ne pas être toxique pour les microorganismes, avoir une bonne conductivité électrique et une grande porosité et être inoxydable c'est pourquoi on utilise du graphite ou le carbone, mais aussi l'acier inoxydable pour sa grande disponibilité bien qu'il ne possède pas une très bonne porosité généralement.

- Un compartiment cathodique avec le catholyte qui est le plus souvent constitué d'un sel en milieu acide afin de fournir la quantité initiale de protons et la cathode qui n'est pas nécessairement identique à l'anode.
- Une séparation entre les deux compartiments tels qu'une membrane échangeuse d'ions ou un pont salin qui empêche les deux solutions de se mélanger mais permet tout de même le passage des ions entre les deux compartiments gardant ainsi le circuit fermé.
- une résistance externe permettant de dissiper l'électricité produite sous forme de chaleur et de fermer le circuit, certains auteurs tels que Katuri et al. (2010) estiment que l'influence de la résistance s'exerce aussi sur la production de courant et même le rendement épuratoire.

Afin de déterminer le potentiel d'équilibre de l'anode E_{eqa} on se réfère à la loi de Nernst:

$$E_{eqa} = E_{eqa}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{Ox}}{C_{Red}} \quad (9)$$

Avec E_{eqa}^0 le potentiel d'équilibre standard de la demi-réaction en V

R la constante des gaz parfaits, 8,31447 J/mol K

T la température, K

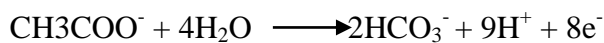
n le nombre d'électrons échangés,

F la constante de Faraday, 96 485 Coulomb/mol

C_{Ox} est la concentration du composé en état oxydé, M

C_{Red} est la concentration du composé en état réduit, M

Donc en considérant la réaction d'oxydation de l'acétate au niveau de l'anode, on a d'après Logan et al. (2006) on a :



Donc en remplaçant on a au niveau de l'anode :

$$E_a = E_a^0 + \frac{RT}{8F} \ln \frac{(CH_3COO^-)}{[(HCO_3^-)^2(H^+)^9]}$$

Et pour la cathode :

$$E_c = E_c^0 + \frac{RT}{4F} \ln \frac{1}{[pO_2(H^+)^4]}$$

La production d'électricité par des microorganismes se fait par des microorganismes anaérobies stricts ou facultatifs, ces derniers nécessitent donc des conditions anaérobies pour que se réalise l'une des trois voies nécessaires à ce processus et qui sont la digestion anaérobie, la respiration anaérobie et la fermentation.

Dans la digestion anaérobie un consortium de microorganismes dégrade la matière en absence d'oxygène. L'activité des anaérobies stricts comme les méthanogènes est souvent très importante dans les piles microbiennes (Pham et al. 2006). Ce type de procédé est réalisé en deux étapes :

La première étape étant l'acidogénèse et qui consiste en l'hydrolyse de la matière organique qui produit des acides organiques simples (acide acétique, acide propionique, ...) ; elle est effectuée par des bactéries anaérobies et anaérobies facultatives (bactéries acidogéniques). Comme on peut le voir sur la Figure 1, extraite de l'œuvre de Cercado-Quezada (2009).

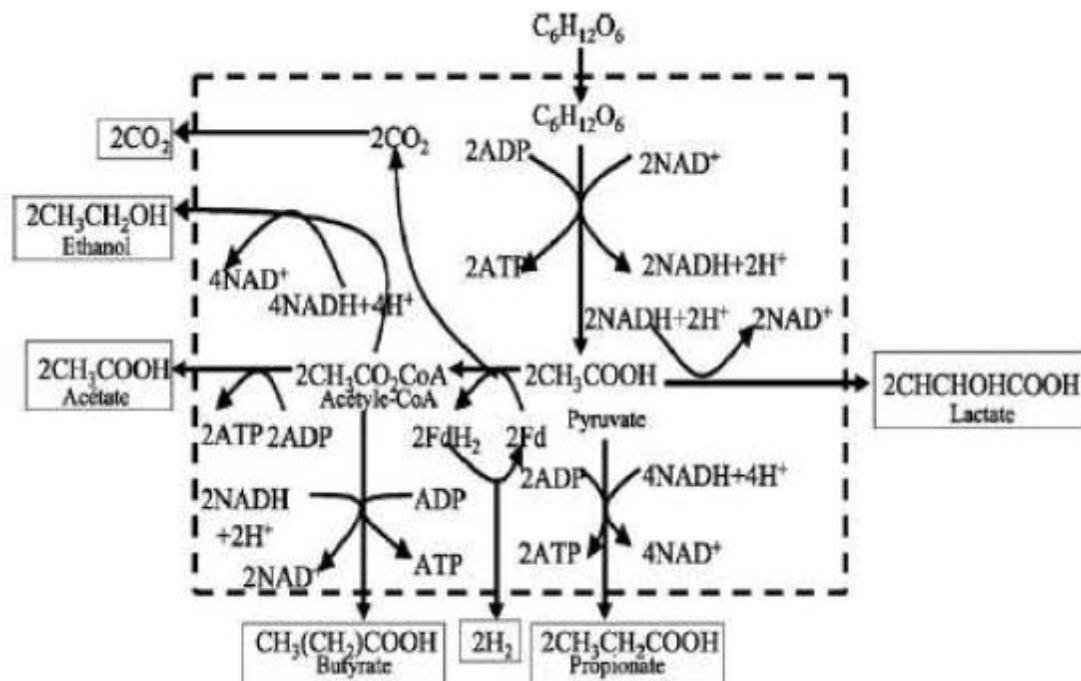


Figure 4 Voies biochimiques de l'acidogénèse des carbohydrates

La seconde étape est ensuite méthanogénèse. Les acides de l'étape précédente sont métabolisés par des Archae méthanogènes (anaérobies strictes) pour produire du méthane et du gaz carbonique. La composition du « biogaz » est d'environ 60 – 70% CH_4 , 30 – 40% CO_2

avec des traces de H_2S et H_2 , composition qui correspond à l'équilibre de l'activité biologique des populations microbiennes présentes.

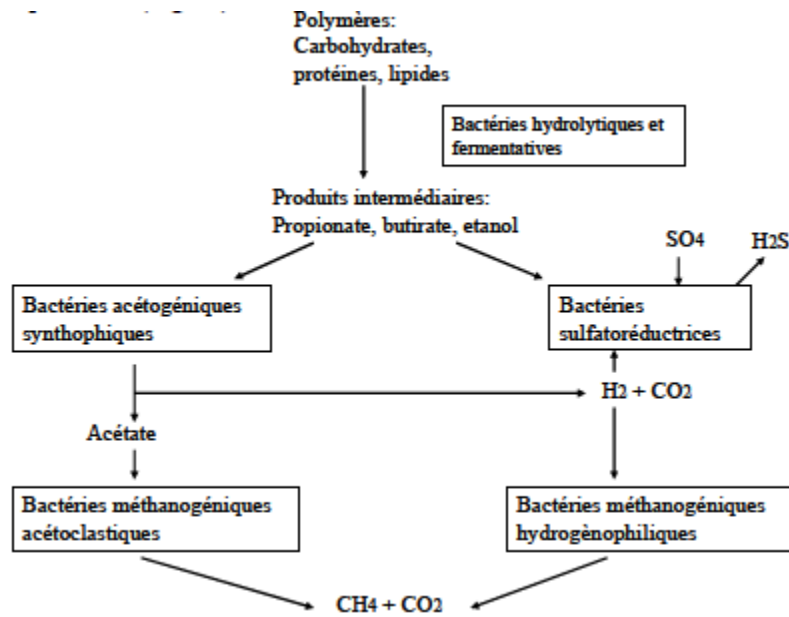


Figure 5 Schéma général de métabolisme microbien focalisant les produits de l'activité de méthanogène

Lors de la respiration anaérobie les électrons sont détournés de la chaîne respiratoire vers un accepteur final d'électrons autre que l'oxygène. Les microorganismes anaérobies facultatifs ou anaérobies stricts utilisent comme accepteur final d'électrons des nitrates, sulfates, CO_2 (méthanogènes), des ions métalliques ($Fe\ III$) ou des acides organiques (fumarate). La réduction du sulfate est une voie commune des bactéries anaérobies, qui est particulièrement mise à profit dans les piles utilisant des effluents et des sédiments.

La fermentation est une voie métabolique pour laquelle une partie des composés organiques sont réduits, alors que l'autre partie est oxydée. Ces oxydations ne sont pas complètes, la plupart de l'énergie contenue dans le composé organique reste contenue dans les produits de la fermentation, produits réduits tels que l'hydrogène, l'éthanol ou l'acide formique, qui sont susceptibles d'être ensuite oxydés sur l'anode (Cercado-Quezada, 2009).

A signaler qu'il existe aussi des piles à combustible considérées par certains auteurs comme biologiques ou piles à biocombustible qui utilisent uniquement les enzymes sans les microorganismes qui les ont synthétisés ou alors d'autres produits du métabolisme des microorganismes dans un bioréacteur qui sont ensuite introduits dans une pile à combustible classique de type pile à hydrogène ou méthanol, mais ces dernières ne font pas l'objet de notre étude (Davis et al, 2007).

Généralement l'évolution du comportement d'une pile microbienne au cours du temps est déterminé en faisant simplement débiter la pile au-travers d'une résistance électrique, souvent prise égale à 1000 W afin de comparer avec les systèmes similaires de piles alimentées avec des eaux résiduaires. La différence de potentiel entre l'anode et la cathode de la pile, (tension de la pile) est mesurée en fonction du temps. Pour obtenir plus d'information sur le fonctionnement de la pile il est aussi possible de suivre la différence de potentiel entre l'anode et/ou de la cathode et une électrode de référence (par exemple Ag/AgCl) en fonction du temps. La Figure 6 présente l'allure de ces courbes en prenant comme exemple une bioanode et une cathode abiotique supposée stable dans le temps (Cercado-Quezada.2009).

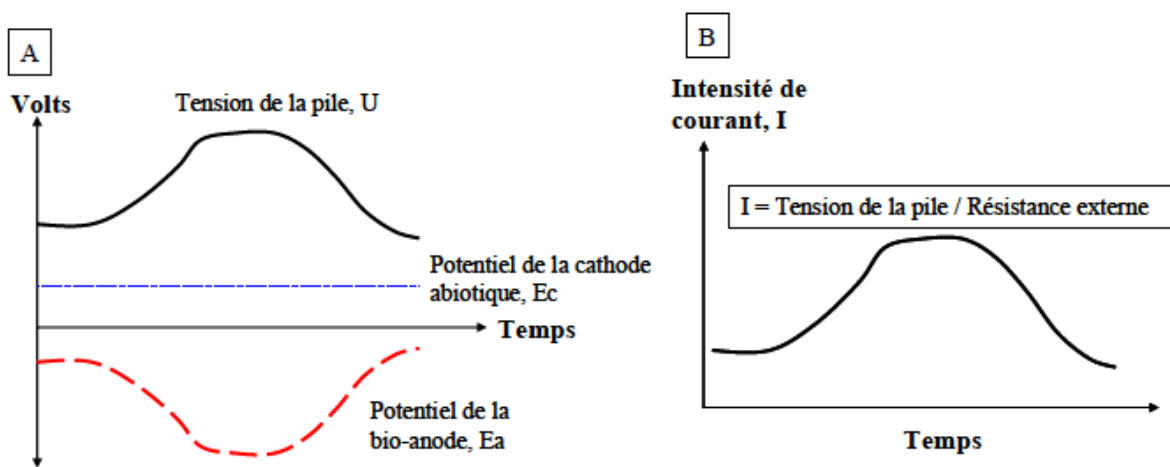


Figure 6 A) allure de l'évolution de la tension de la pile et du potentiel des électrodes (bioanode et cathode abiotique), B) allure de l'évolution de l'intensité de courant de la pile.

Il est donc essentiel et peut être suffisant de suivre une pile dans le temps en mesurant la tension à ses bornes en présence d'une résistance extérieure.

A présent que nous avons les connaissances théoriques nécessaires à la compréhension de la PCM, nous allons nous intéresser à l'aspect pratique et donc au matériel nécessaire pour son suivi ainsi que les méthodes utilisées.

III. Matériel et méthodes : Eléments constitutifs de la pile à combustible microbienne et méthodes d'évaluation de son efficacité

III.1 Eléments du dispositif :

III.1.1 Réacteurs :

L'élément principal du dispositif étant les compartiments anodiques et cathodiques, intéressons-nous donc aux réacteurs qui les constituent.

Les réacteurs qui sont le siège de l'épuration et de la production d'énergie sont constitués de récipients cylindriques en polychlorure de vinyle (PVC) ou en verre (recouvert d'aluminium pour éviter le développement des algues dû à la lumière au niveau du compartiment anodique), les volumes respectifs sont de 200mL et 500mL.

Notons Alpha1, Gamma1 et Gamma2 les réacteurs en PVC de volume 200mL, et Thêta1 est un réacteur en verre de 500mL.

Dans le cas des récipients en verre, un récipient identique a été utilisé à la cathode et à l'anode, à la différence près que le compartiment anodique était toujours maintenu fermé afin d'empêcher un apport d'oxygène du milieu extérieur.

En ce qui concerne les récipients en PVC, ils étaient utilisés uniquement au compartiment anodique, car leur aspect opaque empêche la lumière de pénétrer, évitant ainsi le développement des algues qui pourraient produire de l'oxygène et donc détruire les conditions d'anaérobiose créées au sein du compartiment, inhibant ainsi le développement des microorganismes électroactifs. Ces derniers sont évidemment maintenus fermés afin d'empêcher un apport d'oxygène du milieu extérieur. Le compartiment cathodique est constitué d'un récipient en plastique transparent, en l'absence de biocathode dans ce compartiment, le développement des algues n'est donc pas à redouter pas plus que la présence de l'oxygène qui au contraire participe à la réaction cathodique.

Les réacteurs étant cylindriques sont donc dans les mêmes conditions que de nombreux décanteurs utilisés dans l'industrie du traitement des eaux, le passage à l'échelle pilote puis à l'échelle industrielle pourra se faire donc plus facilement en se basant sur ce modèle qui a l'avantage de posséder une configuration similaire à celle des dispositifs préexistants à plus grande échelle.

A présent que nous avons indiqué les spécifications de nos réacteurs, nous allons aborder un autre élément essentiel de la PCM et qui est l'électrode.

III.1.2 Electrodes :

Nous avons utilisé des électrodes identiques comme cathode et comme anode. Elles sont en acier inoxydable de référence AISI 304 et donc de composition 0.05% C, 17 à 19% de Cr, 8 à 10% de Ni, 2% de Mn, 1% de Si, 0.04% de P et 0.03% de S.

et de dimensions $9,0 \times 2,0 \times 0,1 \text{ cm}^3$. Leur immersion dans le catholyte ou l'anolyte était totale, la surface utile (à l'anode) A est donc de 36 cm^2 , ce qui représente la surface sur laquelle peut se fixer le biofilm, cependant de par la nature faiblement poreuse du matériau, ce type d'électrode ne constitue pas un matériau idéal pour le développement du biofilm. Par contre, il confère un avantage certain par rapport aux autres électrodes métalliques, ceci à travers sa nature inoxydable qui protège de l'éventualité de réactions électrochimiques qui viendraient parasiter la production de courant par voie biologique ou même inhiber la croissance des microorganismes dans le milieu à travers des réactions d'oxydoréduction libérant des métaux sous leur forme réduite dans le milieu.

A ceci vient s'ajouter le prix relativement faible de ce type de matériau, ce qui le rend encore plus intéressant si on envisage de passer à une plus grande échelle.

Ayant toutes les informations relatives aux électrodes utilisées, il est indispensable à présent de voir comment ces dernières sont reliées entre elles à l'aide du pont salin.

III.1.3 Pont salin :

Nous avons choisi un dispositif dit de type H pour les piles en PVC, les deux compartiments étaient donc reliés par un pont salin rigide de longueur 9cm et de diamètre intérieur 1.4cm se situant à un tiers de la hauteur du réacteur, (afin de garder le contact entre les deux compartiments même quand le réacteur a été vidé à un certain point).

Concernant les piles en verre, le pont salin est de longueur 10cm et de diamètre intérieur 0.5cm et se trouve immergé directement dans les compartiments anodique et cathodique.

La composition du pont salin était de l'Agar-agar et nitrate d'ammonium NH_4NO_3 , dans les proportions de 2g d'agar et 10g de nitrate d'ammonium le tout dissout dans 25mL d'eau distillée.

L'avantage d'utiliser un pont salin pour relier les deux compartiments au lieu d'une membrane est principalement d'ordre économique puisque la fabrication de ce dernier est bien moins coûteuse et plus réalisable que l'achat d'une membrane. En effet, il suffit d'avoir un tube et de disposer d'un sel et d'un gélifiant adéquat (Min et al. 2005).

Nous avons donc vu comment le contact entre les deux électrodes est assuré grâce aux échanges ioniques qui se font à travers le pont salin, il est à présent nécessaire de s'intéresser à la liaison électrique entre les deux électrodes qui passe par la résistance externe.

III.1.4 Résistance externe :

Lors de l'étude des cinétiques de dégradation de la matière organique et de production de courant, nous avons choisi d'utiliser une résistance de $1.2k\Omega$.

Nous avons donc choisi d'utiliser une résistance de valeur proche de la valeur la plus utilisée qui est de $1k\Omega$, de plus cette valeur n'étant pas trop élevée elle permet donc d'atteindre des densités de courant relativement élevées (Katuri et al. 2010)

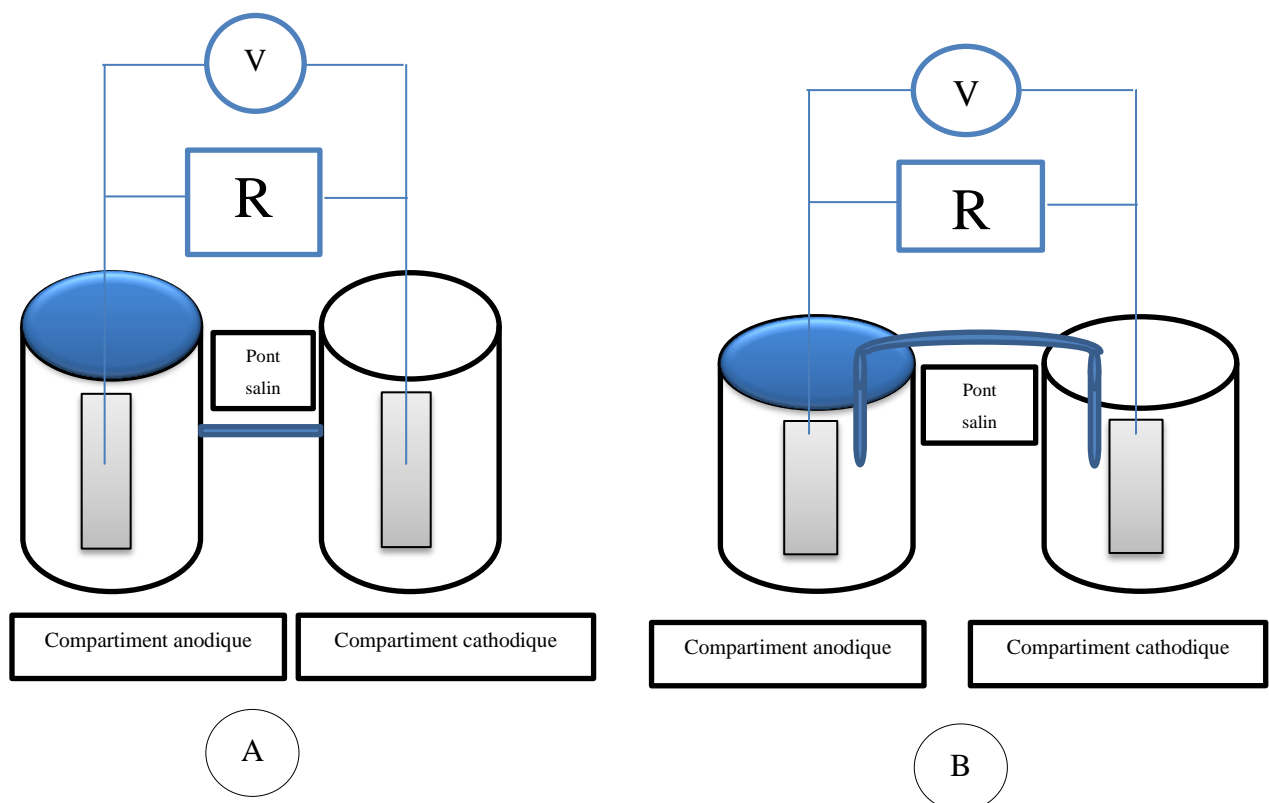


Figure 7 Dispositif expérimental en A) les piles en PVC de 200mL Alpha1, Gamma1 et Gamma2, et en B) pile en verre de 500mL, Thêta1.

Eléments constitutifs de la pile à combustible microbienne et méthodes d'évaluation de son efficacité

Nous connaissons à présent l'ensemble des éléments à caractère non biologique qui constituent notre dispositif, et qui sont présentés dans la figure ci-dessus. Intéressons-nous à présent aux composés biologiques ou intervenants de manière essentielle dans le processus biologique.

III.1.5 Source de matière organique :

Pour faire office de source de matière organique pour les bactéries électroactives, autrement dit le combustible, nous avons choisi d'utiliser l'effluent laitier pour ses propriétés très intéressantes en l'occurrence sa forte teneur en matière organique qui est révélée par une DCO assez élevée oscillant entre 1800 et 2000mg/L DCO.

Il constitue donc un milieu riche en matières organiques, ce qui est indispensable au bon développement des microorganismes, de plus les composés carbonés généralement rencontrés dans ce type d'effluent sont le plus souvent faciles à dégrader.

Ceci d'autant plus que l'on trouve aussi, comme dans la plupart des effluents issus d'industries agro-alimentaires, une population microbienne autochtone qui aura plus de facilité à dégrader les substrats présents dans l'effluent puisqu'elle aura été en contact avec lui pendant plus longtemps. Ces microorganismes peuvent être intéressants si à l'aide de leurs enzymes ils arrivent à dégrader des substrats relativement complexes en composés plus simples plus faciles à dégrader pour des bactéries n'ayant pas été en contact avec l'effluent.

L'effluent a été récupéré à partir de l'unité de production de Colaital à Birkhadem. Le stockage s'est fait dans des bouteilles en plastique au congélateur, à une température avoisinant le 0°C. Les bouteilles étant retirées et décongelées en fonction des besoins.

Les caractéristiques de notre effluent étant celles présentées dans le tableau suivant :

Tableau 2 – Caractéristiques de l'effluent laitier.

DCO (mg/L DCO)	DBO (mg/L DBO)	pH	Conductivité (mS/cm ²)	MES (mg/L)
1800-2000	190	6.8	1.6	1100

Ceci concernant le combustible nécessaire à la réaction donnant naissance au courant électrique. Atteignons-nous à présent à l'étude des acteurs responsables de la production de cette énergie c'est-à-dire les microorganismes électroactifs.

III.1.6 Source de microorganismes :

La source de microorganismes ou biocatalyseur, trouve son origine au sein du digesteur anaérobie de la station d'épuration des eaux usées. En effet, sachant que les microorganismes impliqués dans la réaction de transfert d'électrons vers l'anode sont essentiellement anaérobies ou anaérobies facultatifs, nous avons donc choisi de faire appel à cette source très riche en microorganismes anaérobies, qu'il ne sera pas nécessaire de conditionner à l'anaérobiose pendant une durée trop importante.

De plus, étant donné que nous n'avons pas utilisé d'azote pour expulsé complètement l'oxygène présent dans notre milieu, l'utilisation de souches initialement anaérobies permet d'éviter un développement rémanent de souches aérobies qui se développeraient sur les quantités résiduelles d'oxygène présentes dans le milieu.

Aussi, nous avons étudié le paramètre de l'acclimatation des boues. En effet, une certaine quantité de boues issues du digesteur a tout de suite été mise en contact avec l'effluent dans de faibles proportions afin de leur permettre de se « familiariser » à l'effluent et d'apprendre à le dégrader en synthétisant les enzymes nécessaires à sa décomposition, avant d'être introduite dans le réacteur dans une proportion de 10% en volume, le reste étant constitué d'effluent.

Une autre partie des boues quant à elle a été utilisée directement comme inoculum sans subir au préalable une préacclimatation à l'effluent ou à sa dégradation.

Enfin, ayant remarqué que les boues non acclimatées produisaient plus de courant mais ne dégradait pas très bien, et les boues acclimatées ayant le comportement inverse (ce qui est totalement prévisible puisque dans ce cas une grande partie de la matière organique dégradée n'est pas utilisée pour la production d'énergie, mais comme à l'accoutumée, pour le métabolisme et la synthèse de nouvelles cellules). Nous avons donc décidé d'inoculer l'une de nos piles avec un mélange équitable (50% de chaque) de boues acclimatées et non acclimatées à l'effluent laitier afin de coupler les bonnes performances de chaque boue.

Nous avons donc inoculé Gamma2 et Thêta1 avec des boues non acclimatées, tandis que Gamma1 et Bêta2 sont inoculées de boues acclimatées, et enfin Alpha1 constitue le réacteur où nous avons essayé le mélange de boues acclimatées et non acclimatées.

Ceci concernant les éléments qui constituent notre dispositif expérimental, nous allons maintenant voir comment évaluer les performances de notre pile ainsi que les différents paramètres liés à son fonctionnement.

III.2 Techniques d'analyse et de mesures des performances de la pile à combustible microbienne:

III.2.1 Mesure du pH :

Le premier paramètre auquel on s'est intéressé lors de notre expérimentation est le pH, en effet il revêt une importance considérable dans tous les processus impliquant des mécanismes biologiques, il est donc nécessaire de s'y intéresser et de voir son influence. Le suivi du pH a donc été réalisé à l'aide d'un pH-mètre (HANNA Instruments, pH 211) régulièrement étalonné à l'aide d'une solution tampon de pH 7 et d'une autre de pH 4.

III.2.2 Mesure de la conductivité :

Un autre paramètre tout aussi important que le pH est celui de la conductivité, d'autant plus qu'on étudie un processus électrochimique, il est donc essentiel d'avoir une information sur ce paramètre, afin de voir si la conductivité ne serait pas la cause d'un mauvais fonctionnement de la pile, ou d'une faible production de courant.

Nous avons donc mesuré la conductivité initiale de l'effluent grâce à un conductimètre (Hanna Instruments, EC 214)

III.2.3 Paramètre température :

Mise à part le pH, l'un des paramètres, qu'il faut indéniablement étudié lorsqu'il s'agit de procédés faisant appel à des microorganismes, est celui de la température.

Nous avons donc maintenu toutes nos piles à certaines températures, ceci en utilisant une étuve (LabTech, LIB-060M) qui a permis d'obtenir une température identique et stable dans toutes nos piles.

Il s'agissait donc de fixer la température et de voir si à une température donnée les performances de la pile étaient accrues ou non.

III.2.4 Mesure de la demande chimique en oxygène :

Nous avons choisi de nous intéresser à la demande chimique en oxygène (DCO), afin de quantifier la matière organique présente dans le milieu et d'en mesurer l'élimination, ceci suivant le principe :

« La matière oxydable contenue dans un échantillon est oxydée par chauffage à reflux en milieu fortement acide avec une quantité connue de bichromate de potassium dans une éprouvette fermée.

La consommation d'oxygène par l'échantillon provoque un changement de couleur dont l'absorbance est proportionnelle à la quantité de bichromate de potassium réduit et se mesure en équivalent d'oxygène. » (CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC, 2006)

Nous avons donc utilisé la norme canadienne MA. 315 – DCO 1.0, et nous sommes conformés à son protocole comme indiqué en annexe.

Le pourcentage d'abattement de la DCO étant calculé à partir de la DCO initiale de l'effluent DCO_0 et de la DCO finale à la sortie du réacteur DCO_f comme suit :

$$\text{Pourcentage d'abattement} = \frac{DCO_0 - DCO_f}{DCO_0} \times 100 \quad (10)$$

Ceci permet de déterminer l'efficacité du procédé d'un point de vue épuratoire, puisqu'il permet de connaître, la variation de la quantité de matière oxydable éliminée, en rapportant le résultat à la quantité de matière oxydable initialement présente dans le milieu.

Ceci pour le suivi de la performance épuratoire de la PCM, à présent l'autre aspect important de la performance de la pile est évidemment celui de la performance électrique et électrochimique, autrement dit le voltage déterminé à ses bornes ainsi que l'intensité du courant généré et évidemment la puissance qui découle de ces deux paramètres et qui permet de mesurer l'efficacité électrique de notre dispositif.

III.2.5 Mesure du voltage et de la densité de courant :

Le suivi de la pile a été réalisé en mesurant, toutes les heures, le voltage U (V) en circuit fermé avec la résistance R de $1.2k\Omega$ comme indiqué précédemment, ceci donnant une valeur obtenue par calcul de l'intensité du courant I (A) dans le circuit puisque la pile débite en continu et on a donc d'après la loi d'Ohm :

$$I = \frac{U}{R} \quad (11)$$

Cependant lorsqu'il s'agit de procédés électrochimiques on s'intéresse généralement à la densité de courant J (A/m²) qui représente l'intensité du courant I (A) rapportée à la surface d'électrode A (m²), selon l'expression :

$$J = \frac{I}{A}$$

Et donc à partir de l'équation (11) on en déduit l'expression de la densité de courant J (A/m²) en fonction de la résistance R (Ω), de la tension de la pile U (V) et de la surface de l'électrode A (m²) :

$$J = \frac{U}{R.A} \quad (12)$$

Enfin, la densité de puissance P (w/m²), qui correspond à la puissance rapportée à la surface d'électrode, la puissance étant elle-même le produit de la tension U (V) et de l'intensité du courant I (A), est déterminée comme suit :

$$P = \frac{U.I}{A}$$

Et donc en utilisant l'équation (11) de l'expression de l'intensité du courant I (A), on obtient :

$$P = \frac{U^2}{A.R} \quad (13)$$

Ceux-ci sont donc les paramètres mesurant la performance purement électrique de notre pile. A présent, nous devons nous intéresser à un paramètre permettant de relier performance électrique et consommation du substrat organique présent dans le milieu, le paramètre en question est le rendement faradique.

III.2.6 Détermination du rendement faradique :

Afin de déterminer le rendement faradique qui permet de quantifier l'efficacité de la conversion de l'énergie chimique en énergie électrique (Cercado-Quezada, 2009), il est d'abord nécessaire de définir deux notions essentielles et qui sont la quantité d'électricité effectivement générée C_E (Coulomb) et la quantité d'électricité théorique C_T .

Le C_E (C) est déterminé par le calcul de l'intégrale de I (A) en fonctions du temps (s), selon l'expression suivante:

$$C_E = \int_{t_0}^{t_f} I. dt \quad (14)$$

Cette intégrale étant calculée à partir des valeurs expérimentales à l'aide du logiciel Matlab par la fonction Trapz, utilisant la méthode des trapèzes.

Le $C_T(C)$ quant à lui se calcule comme suit :

$$C_T = \frac{F.n.S.V}{M} \quad (15)$$

Avec F est la constante de Faraday (96 485 C/mole d'électrons)

n est le nombre d'électrons générés par mole de combustible, soit 4 mole d'électrons par mole de DCO

S est la concentration de combustible consommée dans l'anolyte (g/L)

V est le volume de l'anolyte (L)

M est la masse molaire du combustible, soit 32 g/mole pour la DCO.

(Cercado-Quezada, 2009)

A partir de la valeur du C_E et du C_T on peut déterminer le rendement faradique RF selon l'expression :

$$RF = \frac{C_E}{C_T} \times 100$$

Ceci permet de déterminer le taux de conversion de la matière organique dégradée en électricité, autrement dit il permet de savoir quelle proportion de DCO consommée a servi à produire du courant et non à d'autres activités métaboliques pouvant être réalisées par les bactéries exoélectrogènes ou d'autres bactéries n'intervenant pas dans le mécanisme de production d'électricité.

Nous allons à présent aborder la partie traitant des résultats obtenus en utilisant ces outils techniques et ces méthodes de calcul.

IV. Résultats et discussion : Estimation de l'efficacité de la pile à combustible microbienne sous l'effet de différents paramètres

Afin de pouvoir déterminer les conditions optimales de fonctionnement de notre pile nous sommes intéressés à l'influence de trois paramètres et qui sont la concentration initiale de l'effluent en DCO, la température et le pH, ensuite nous avons suivi les performances de piles placées dans les conditions optimales préalablement déterminées.

Intéressons-nous donc dans un premier temps à l'influence de la DCO à l'entrée sur les performances épuratoires et la production d'électricité de la PCM.

IV.1 Effet de la DCO initiale de l'effluent sur les performances de la PCM :

Concernant la concentration de notre effluent en DCO à l'entrée nous avons décidé de tester les piles avec l'effluent concentré, puis avec de l'effluent dilué au demi et enfin avec de l'effluent dilué au dixième. Les dilutions ayant été faites à l'aide de solutions tampons phosphates de composition : 2,75g/L de Na_2HPO_4 , 3,67g/L de NaH_2PO_4 , et 0,584g/L de NaCl , qui permettaient de garder un pH stable de 7.

Notons que les concentrations en DCO mesurées sont des concentrations de DCO totales et non uniquement les valeurs de la DCO dissoutes qui sont obtenues après filtration ou décantation de l'échantillon. Dans de nombreux travaux utilisent la quantité de DCO dissoute car les effluents industriels utilisés sont généralement prélevés à la sortie de décanteurs se trouvant déjà dans le système de traitement des eaux usées de l'industrie en question, tandis que dans notre cas il n'existe pas encore d'installation de traitement des eaux usées pour l'unité industrielle choisie, on peut donc imaginer le traitement par PCM comme un traitement global ou primaire, et non comme un traitement secondaire.

Intéressons-nous donc en premier lieu à l'efficacité épuratoire du processus pour ces trois concentrations.

IV.1.1 Influence de la concentration en DCO de l'effluent sur les performances épuratoires de la PCM :

Nous avons donc déterminé le pourcentage d'abattement de la DCO pour chacune de nos piles selon la loi (10) exprimée dans la partie III.2.4. *Pourcentage d'abattement* =

$$\frac{DCO_0 - DCO_f}{DCO_0} \times 100$$

Rappelons que les piles Alpha1, Gamma1 et Gamma2 sont dotées de réacteurs en PVC de volume 200mL et Thêta1 d'un réacteur en verre de volume 500mL, et que cette dernière ainsi que Gamma2 contiennent des boues non acclimatées comme biocatalyseur, tandis que Gamma1 dispose de boues déjà acclimatées, enfin Alpha1 contient un mélange de boues acclimatées et de boues non acclimatées.

Les résultats obtenus sont rapportés dans la Figure 8:

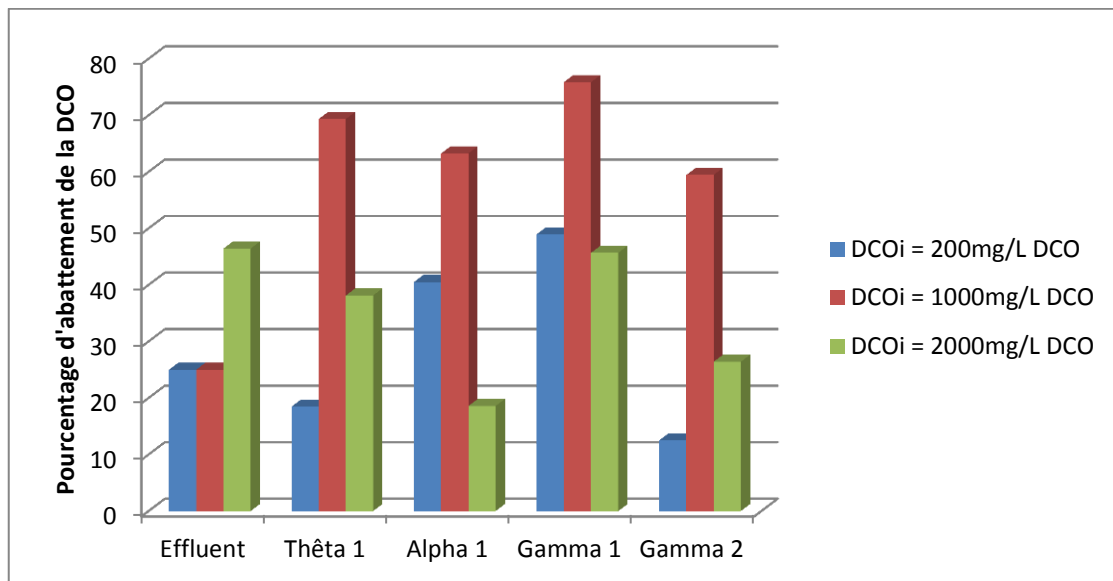


Figure 8 Influence de la concentration initiale en DCO de l'effluent sur le pourcentage d'abattement de la DCO.

On constate donc à partir de la Figure 8, que mis à part l'effluent qui a été pris comme témoin toutes nos piles semblent réaliser la meilleure dégradation pour la concentration médiane de 1000mg/L DCO puisqu'elle atteint jusqu'à 75% d'abattement pour la pile Gamma1, inoculée en boues préacclimatées ce qui explique l'excellente performance de cette dernière. En effet, on peut imputer cet excellent résultat à la présence d'une microflore déjà habituée à dégrader ce type d'effluent. Cette même interprétation peut s'appliquer aussi à l'effluent pour lequel la concentration la plus élevée donne les meilleurs résultats, contrairement à nos piles.

En effet, on constate que pour la concentration maximale de 2000mg/L DCO, les résultats restent inférieurs à ceux de la concentration intermédiaire de 1000mg/L DCO, de même la concentration très faible de 200mg/L DCO donne de tout aussi mauvais abattements.

Ceci peut s'expliquer par une inhibition par excès de substrat dans le cas de la concentration trop élevée, et par une trop faible quantité de substrat dans le second cas, les bactéries auraient donc rapidement dégradé le substrat qu'elles sont capables de métaboliser et seraient ensuite confrontées à l'incapacité de dégrader les quantités restantes car constituées de substrats plus difficiles à dégrader.

De même, l'équipe du Professeur Logan, a obtenu un meilleur abattement (98% d'abattement) pour une valeur médiane 1600mg/L DCO, ils ont aussi observé une faible diminution de l'abattement (87% d'abattement) pour un effluent fortement concentré en DCO à 2240mg/L DCO, et une forte diminution (54% d'abattement) pour une très faible DCO de 84mg/L DCO (Feng et al. 2008).

IV.1.2 Influence de la concentration en DCO de l'effluent sur la densité de courant généré par la PCM :

Nous allons nous intéresser dans cette partie à la densité de courant J généré au fil du temps par chacune de nos 4 piles, rappelons que cette dernière est calculée à partir de la tension mesurée à intervalles réguliers d'une heure, à l'aide de l'expression (11) mentionnée au paragraphe III.2.5

$$J = \frac{U}{R.A}$$

IV.1.2.1 Θ_1 :

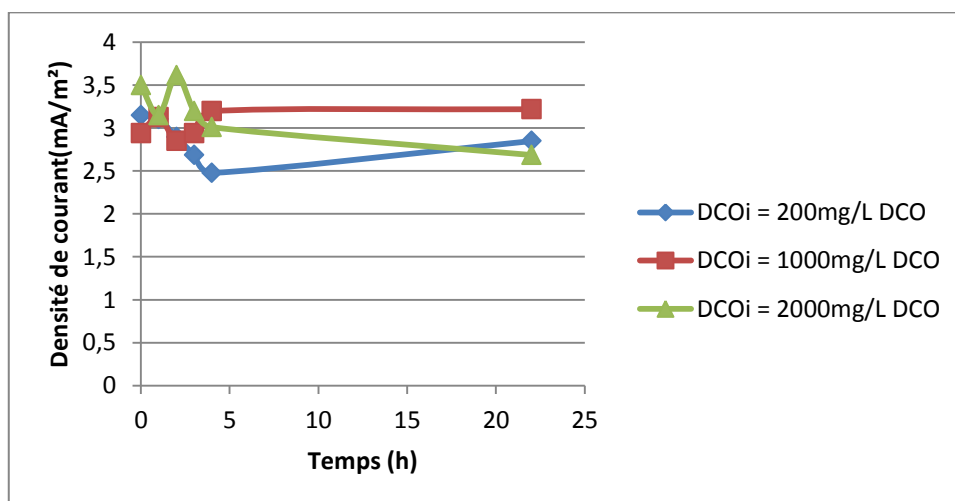


Figure 9 Influence de la concentration en DCO de l'effluent sur la densité de courant généré par Θ_1 .

Rappelons que Thêta1 est la pile dotée d'un réacteur en verre de 500mL, inoculée par des boues non acclimatées. On observe pour cette dernière, une densité de courant relativement élevée de l'ordre de 3mA/m², cependant une DCO initiale trop élevée tend à abaisser la densité de courant même si on observe un pic traduisant une certaine augmentation dans les premières heures, la tendance reste tout de même à la décroissance dans ce cas, l'inhibition par excès de substrat est encore l'explication à privilégier.

Dans le cas de la concentration la plus faible, la décroissance s'explique très facilement par la rareté du substrat servant à ces microorganismes pour produire de l'énergie, ce qui se traduit par une baisse de la densité de courant au fil du temps comme le montre la Figure8.

Enfin, remarquons que c'est encore une fois la concentration intermédiaire de DCO en entrée de valeur 1000mg/L DCO, qui donne le meilleur résultat à long terme, ce qui correspond aux résultats observés précédemment pour l'abattement de la DCO.

IV.1.2.2 *Gamma1* :

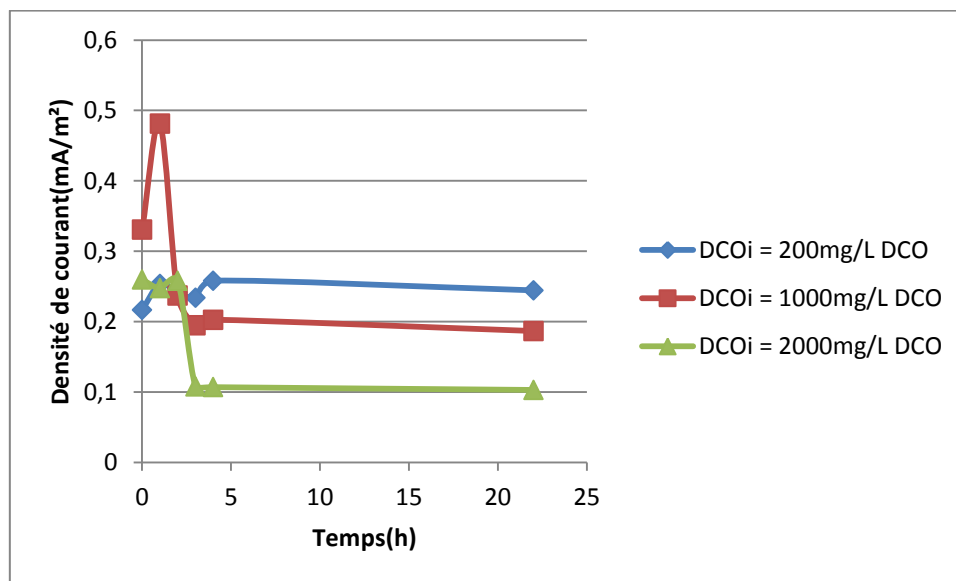


Figure 10 Influence de la concentration en DCO de l'effluent sur la densité de courant généré par Gamma1.

Gamma1 étant la pile de réacteur en PVC de 200mL inoculée avec une boue préalablement acclimatée. De même que pour Thêta1 on observe une diminution de la densité de courant débité au cours du temps, ceci pouvant s'expliquer de la même façon que pour Thêta1 par un excès de substrat empêchant une croissance correcte des microorganismes et donc la production de courant.

Cependant pour la concentration la plus faible on observe une certaine augmentation de la densité de courant, ce comportement peut être imputé au plus faible volume de ce réacteur, notons tout de même que cette augmentation reste tout de même très faible (+0,02mA/m²) et ne constitue donc pas une augmentation significative.

Notons par contre le pic observé dans les premières heures qui suivent l'alimentation de Gamma1 avec un effluent de concentration initiale en DCO égale à 1000mg/L DCO, cette nette augmentation que l'on pourrait imputer à une forte activité des bactéries exoélectrogènes qui pourrait correspondre à une phase de croissance exponentielle, et qui se trouve ensuite être ralentie.

Des résultats similaires ont été obtenus par Cercado-Quezada et al. (2009), en effet ils ont constaté que l'augmentation de la concentration d'un effluent issu de l'industrie laitière en matière oxydable pouvait se révéler néfaste pour une bonne production de courant, et même abaisser cette dernière pour des valeurs trop élevées.

IV.1.2.3 Gamma2 :

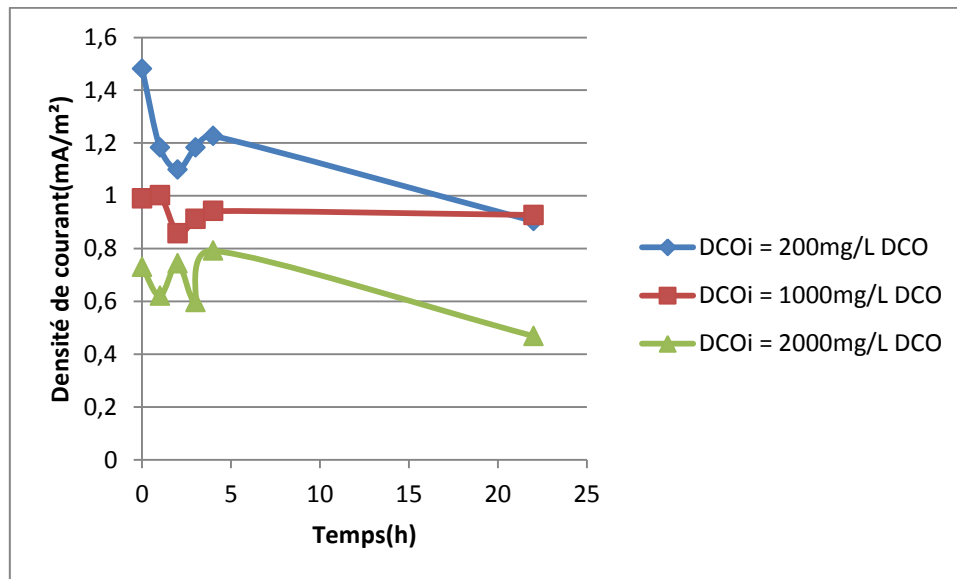


Figure 11 Influence de la concentration en DCO de l'effluent sur la densité de courant généré par Gamma2.

Gamma2 se trouve être la pile dotée d'un réacteur en PVC de 200mL et inoculée avec des boues n'ayant pas été mises en contact avec notre effluent au préalable. Nous pouvons constater à travers les courbes de la Figure 11 que pour une très forte concentration en DCO, cette pile montre une diminution assez marquée de la densité de courant au fil du temps, même si elle passe par des diminutions et des augmentations dans les premières heures, il

reste indéniable qu'une concentration trop élevée nuit à la génération de courant dans ce cas-là. De même, une trop faible concentration n'améliore pas la densité de courant, mais tend plutôt à abaisser la densité de courant débité par la pile, comme le montrent les travaux précédents qui se sont intéressés à l'influence de ce paramètre sur la densité de courant produit (Cercado-Quezada et al. 2009).

IV.1.2.4 Alpha1 :

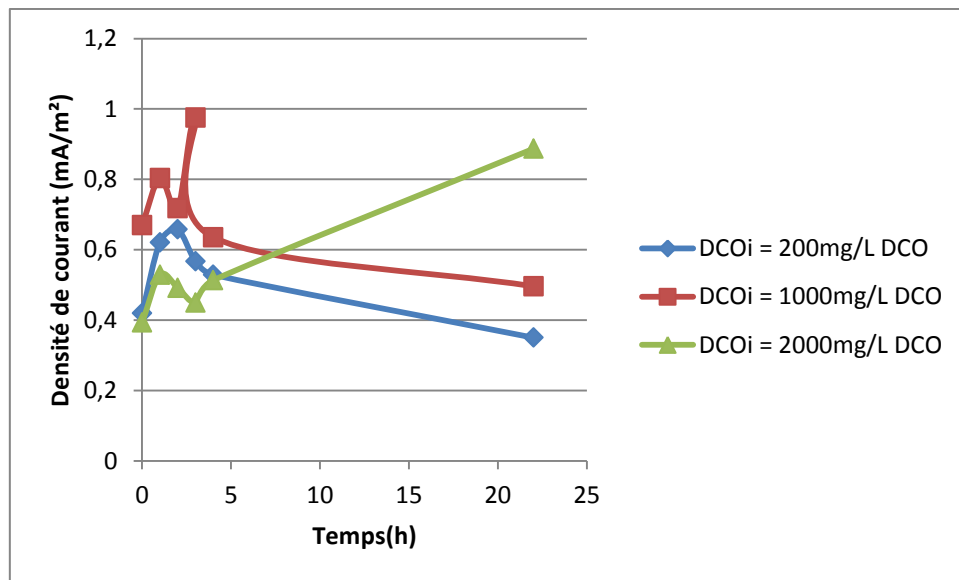


Figure 12 Influence de la concentration en DCO de l'effluent sur la densité de courant généré par Alpha1.

Enfin, notons que la pile Alpha1, celle munie d'un réacteur en PVC de volume 200mL, et inoculée avec un mélange de boues acclimatées et de boues non acclimatées, nous observons pour les faibles concentrations une diminution de la densité de courant. Il en est de même pour la valeur médiane. Cependant, pour la concentration la plus élevée, on observe une tendance à l'augmentation qui pourrait s'expliquer par l'action commune des deux types de boues ; les bactéries acclimatées permettant de dégrader rapidement un substrat fortement concentré permettant ensuite aux bactéries non acclimatées d'utiliser un substrat se trouvant dans une bonne gamme de concentration afin de produire de l'énergie.

Il découle de l'étude des 4 piles en faisant varier la concentration de l'effluent à l'entrée, que c'est pour une valeur médiane de 1000mg/L DCO, que les meilleurs résultats ont été observés, puisqu'elle est toujours la concentration qui donne les meilleures densités de courant ou alors les valeurs obtenues pour cette concentration restent très proches de celles obtenues pour la concentration la plus productive en terme de densité de courant.

IV.1.3 Influence de la concentration en DCO de l'effluent sur le rendement faradique de la PCM:

Tableau 3 – Quantités d'électricité réelles et théoriques, et rendements faradiques des différentes piles sous l'effet de la concentration initiale en DCO de l'effluent.

DCO _i (mg/L DCO)	Thêta1			Alpha1			Gamma1			Gamma2		
	C _E (C)	C _T (C)	RF (%)	C _E (C)	C _T (C)	RF (%)	C _E (C)	C _T (C)	RF (%)	C _E (C)	C _T (C)	RF (%)
200	0,77	724	0,11	2,94	772	0,38	2,17	555	0,39	4,52	145	3,12
1000	0,90	6272	0,01	3,36	2014	0,17	1,99	2690	0,07	4,19	1290	0,32
2000	0,80	2714	0,03	3,33	507	0,66	1,43	1399	0,10	3,29	796	0,41

A partir des valeurs extraites du Tableau 3 nous pouvons remarquer qu'hormis Alpha1, toutes les piles semblent donner un meilleur rendement faradique pour la concentration minimale, un tel résultat est semblable à ce que rapportent d'autres auteurs en effet le rendement faradique semble être inversement proportionnel à la concentration en DCO initiale de l'effluent, par exemple l'équipe de Min et al. a noté un rendement faradique de 10% pour un effluent porcin ayant une DCO de 4470mg/L DCO et 26% pour le même effluent dilué jusqu'à une DCO de 494mg/L DCO (Min et al. 2005), de même l'équipe de Liu et al. a obtenu un rendement faradique de 28% pour une solution d'acétate de DCO valant 80mg/L DCO et un rendement faradique de 10% pour une solution d'acétate à 800mg/L DCO (Liu et al. 2005).

En effet, une augmentation de la concentration en substrat favorise la dégradation de matière organique sans production d'énergie puisqu'elle offre l'opportunité à plus de microorganismes de se développer en dehors du biofilm électroactif.

A l'issue de l'étude des performances épuratoires, de production de courant et de rendement faradique, en fonction des différentes concentrations choisies, il apparaît clairement que c'est pour la concentration intermédiaire de 1000mg/L DCO, que les meilleures performances ont été obtenues, nous retiendrons donc cette valeur pour une étude ultérieure des PCM placées en conditions optimales de fonctionnement.

IV.2 Effet de la température sur les performances de la pile :

Trois températures ont été retenues afin d'étudier l'influence de ce paramètre sur nos PCM, 25°C, 45°C et 60°C, l'Algérie étant un pays chaud, ce sont donc des températures supérieures ou égales à 25°C qui peuvent rendre l'industrialisation de ce procédé, comme méthode de traitement des eaux et de production d'énergie, intéressant.

A noter que très peu d'études se sont intéressées aux performances des PCM pour des températures supérieures à 35°C.

IV.2.1 Influence de la température sur les performances épuratoires de la PCM :

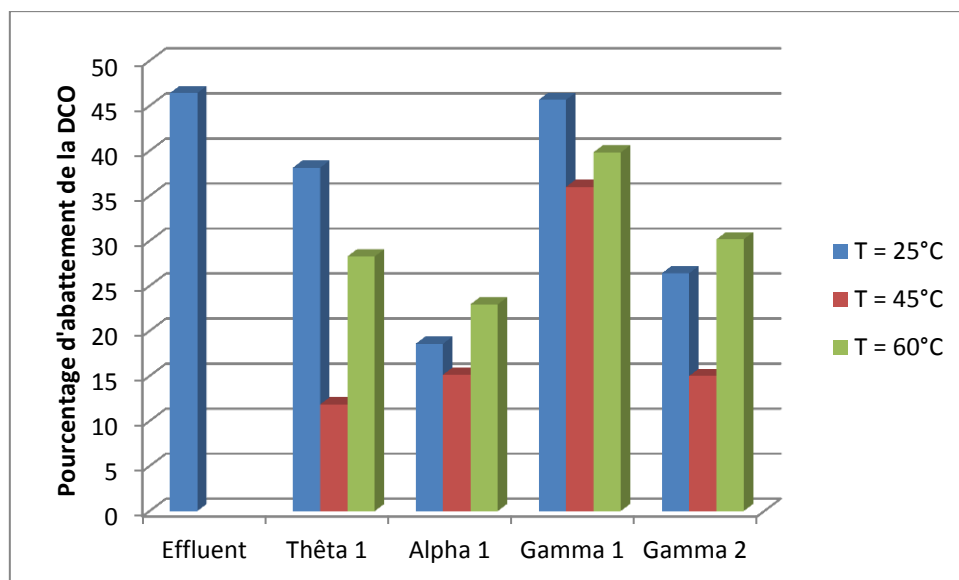


Figure 13 Influence de la température sur le pourcentage d'abattement de la DCO.

On observe des valeurs très proches de l'abattement de la DCO pour nos différentes températures pour la pile Gamma2, en effet le pourcentage d'abattement à 60°C est de 30%,

tandis que celui obtenu à 25°C est de 26%, et celui de 45°C vaut 25%. Cependant on constate tout de même que c'est à température ambiante que les meilleurs rendements d'épuration sont obtenus.

On remarque donc que l'augmentation de la température n'améliore pas particulièrement l'abattement de la DCO. Ceci peut s'expliquer par une diminution de l'activité de la population bactérienne à température élevée.

IV.2.2 Influence de la température sur la densité de courant généré par la PCM :

De même que pour l'effet de la concentration initiale en DCO, l'effet de la température sur la densité de courant est étudié séparément pour chacune de nos piles :

IV.2.2.1 Thêta1 :

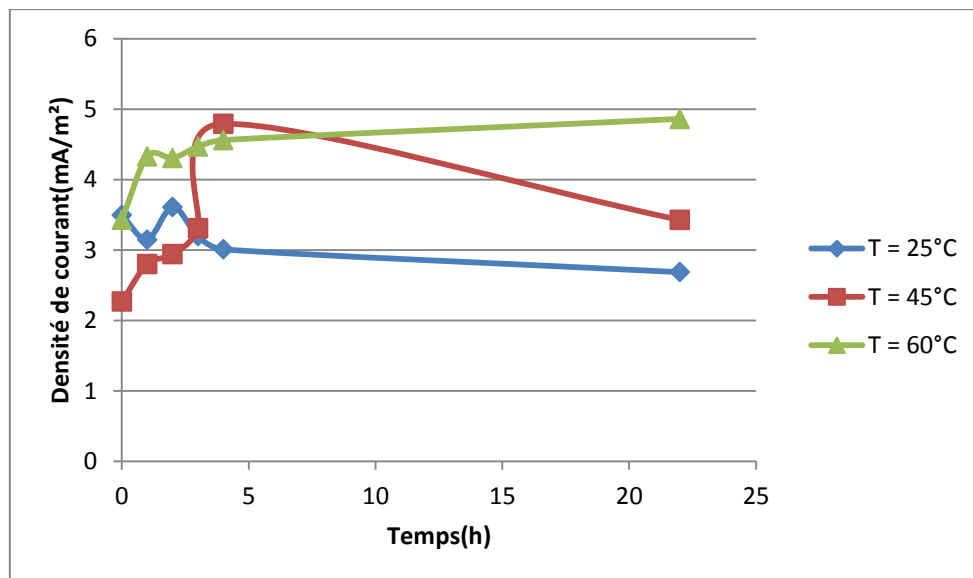


Figure 14 Influence de la température sur la densité de courant généré par Thêta1.

Il semble évident d'après les trois courbes représentées dans la Figure 14 que l'augmentation de la température accroît nettement les performances de la pile Thêta1 en ce qui concerne la génération de courant électrique, en effet on remarque qu'à 45°C, la tendance est à l'augmentation, on notera même l'apparition d'un pic assez prononcé dans les premières heures où la densité de puissance a littéralement doublé, cette tendance est confirmée pour une température de 60°C, puisqu'on observe un passage de la densité de courant d'une valeur de 3,4mA/m² à 4,9mA/m².

L'augmentation de la température permet donc d'augmenter de manière significative la densité de courant pour la pile Thêta1.

IV.2.2.2 *Gamma1 :*

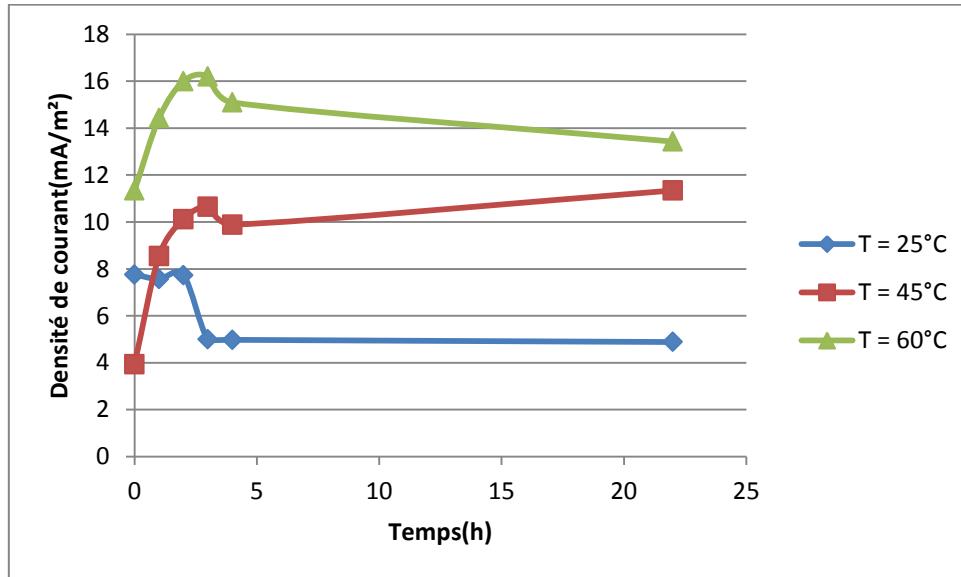


Figure 15 Influence de la température sur la densité de courant généré par Gamma1.

De même que pour Thêta1, c'est pour la température la plus faible seulement que l'on observe une diminution de la densité de courant au fil du temps, même si elle est relativement stable au début, au bout de quelques heures, on observe une nette diminution de la densité de courant qui passe de 7,7mA/m² à 4,9mA/m² tandis que pour les deux autres températures de 45°C et de 60°C, on observe un accroissement impressionnant de la densité de courant particulièrement pour la température de 45°C pour laquelle la densité de courant a quasiment triplé passant de 3,9mA/m² à 11,3mA/m², cependant la valeur la plus élevée reste celle obtenue à 60°C et qui est de 13,4mA/m², notons que dans les premières heures pour cette même température un pic a été décelé atteignant jusqu'à 16mA/m², avant de redescendre ensuite à des valeurs un peu plus faibles de l'ordre de 13mA/m².

Ces résultats confirment ceux obtenus pour notre première pile Thêta1 qui n'était pas inoculée avec le même type de boues, et qui pourtant montre le même comportement, on peut donc supposer que l'influence de la température sur la génération de courant est indépendante du type de boues utilisées, qu'elles soient acclimatées préalablement ou non à l'effluent.

IV.2.2.3 Gamma2 :

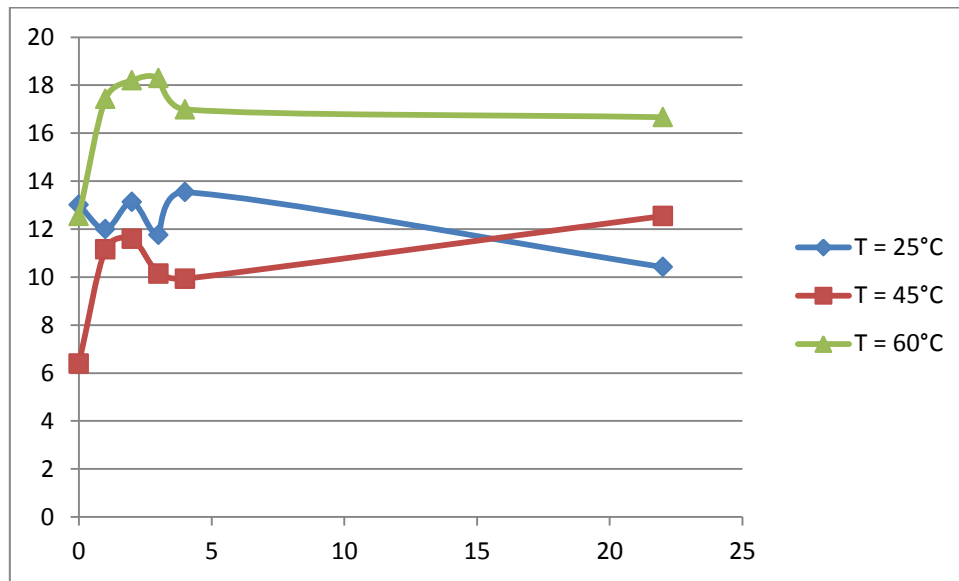


Figure 16 Influence de la température sur la densité de courant généré par Gamma2.

De même que pour les deux piles précédentes, la pile Gamma2 ne fait pas exception et montre un comportement parfaitement similaire à celui observé précédemment. En effet, une fois de plus l'action de la température sur cette pile et plus particulièrement sur la densité de courant généré semble être des plus bénéfiques. On voit parfaitement que c'est pour une température de 60°C que la densité de courant la plus élevée (pic à 18mA/m²) est obtenue, de plus on constate cette fois une certaine stabilité au cours du temps autour d'une valeur oscillant entre 16,5mA/m² et 17mA/m², ceci alors que la densité de courant initiale à 25°C et 65°C est quasiment identique (autour de 12,5mA/m²). Mais elle décroît indéniablement pour l'une tandis qu'elle croît de manière significative pour l'autre.

Il en est de même pour la densité de courant généré à 45°C, qui est relativement faible au début mais augmente jusqu'à dépasser la valeur obtenue à 25°C.

IV.2.2.4 Alpha1 :

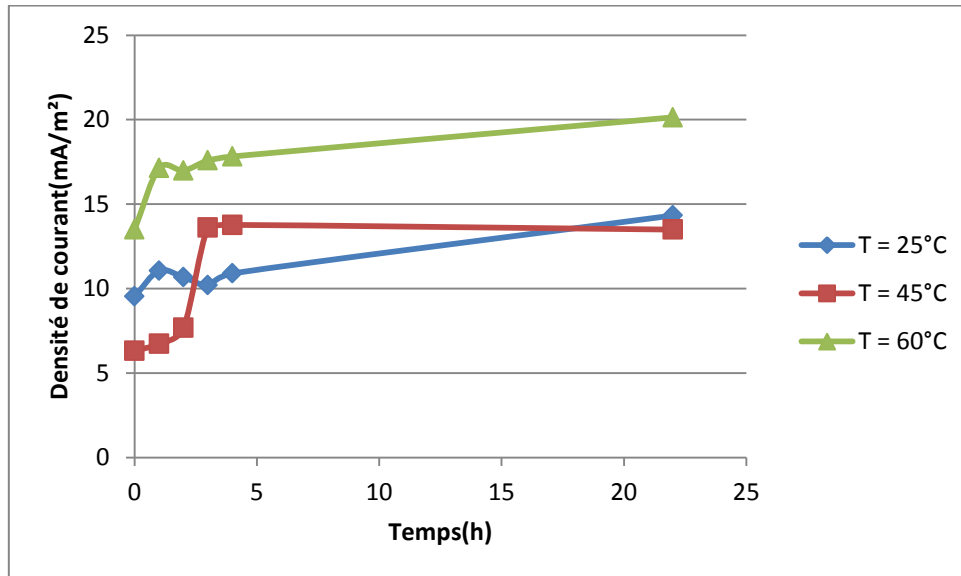


Figure 17 Influence de la température sur la densité de courant généré par Alpha1.

Contrairement aux autres piles, Alpha1 adopte un comportement différent en ce qui concerne la température de 45°C, pour laquelle la densité de courant (13,5mA/m²) est assez proche de celle obtenue à 25°C (14,3mA/m²), même si elles ne débutent au même point vu qu'à 25°C elle démarre avec une densité de courant initiale de 9.5mA/m², tandis que pour la température de 45°C elle débute à 6,3mA/m² et fini par atteindre plus du double de cette valeur initiale, ce qui confirme une fois de plus que l'augmentation de la température s'accompagne d'une augmentation de la densité de courant généré par la PCM.

Ce résultat est encore une fois étayé par les valeurs de la densité de courant obtenues à notre température maximale de 60°C, qui donne sans équivoque les meilleurs résultats en terme de densité de courant à hauteur de 20,1mA/m². Ce qui représente la densité de courant la plus élevée qu'on ait obtenu depuis le début de nos essais sur les PCM.

Nous pouvons donc conclure que pour l'ensemble de nos piles, l'augmentation de la température constitue un facteur améliorant les performances de ces dernières, ceci particulièrement pour la température maximale utilisée et qui est de 60°C. Cette dernière ayant même permis de franchir le cap des 20mA/m² qui représente jusque-là, la meilleure valeur de densité de courant obtenue lors de nos expériences.

IV.2.3 Influence de la température sur le rendement faradique de la PCM:

Tableau 4 – Quantités d'électricité réelles et théoriques, et rendements faradiques des différentes piles sous l'effet de la température

T (°C)	Thêta1			Alpha1			Gamma1			Gamma2		
	C _E	C _T	RF	C _E	C _T	RF	C _E	C _T	RF	C _E	C _T	RF
	(C)	(C)	(%)	(C)	(C)	(%)	(C)	(C)	(%)	(C)	(C)	(%)
25	0,80	2714	0,03	3,33	507	0,66	1,43	1399	0,10	3,29	796	0,41
45	0.16	482	0.03	0.49	121	0.41	0.47	326	0.14	0.53	145	0.37
60	1,32	2141	0,06	5,30	712	0,74	4,10	1134	0,36	4,82	844	0,57

De même que pour la densité de courant, on observe une tendance générale à l'amélioration des performances des PCM avec l'augmentation de la température, en effet les meilleures valeurs du rendement faradique ont été obtenues pour la température la plus élevée, c'est-à-dire celle de 60°C, ceci est valable pour toutes nos piles sans exception, il faut aussi noter que la quantité d'électricité effectivement obtenue la plus élevée pour Gamma2 reste celle obtenue pour une température de 60°C pour une valeur de 4,82C obtenue au bout de 22h.

Les faibles valeurs obtenues pour les rendements faradiques peuvent être expliqués de différentes manières, en premier lieu les conditions d'anaérobiose imparfaite dans lesquelles nous nous sommes placés, en effet nous n'avons pas effectué un barbotage à l'azote, pour chasser l'oxygène présent en solution, un semblant d'anaérobiose était maintenu uniquement en gardant nos réacteurs fermés, négligeant ainsi les concentrations d'oxygène déjà présentes dans la solution. Ces conditions se rapprochent de celles que nous envisagerions lors d'un passage à plus grande échelle, car l'utilisation de l'azote pour créer l'anaérobiose risque d'être peu avantageuse d'un point de vue économique. De plus, un autre facteur déterminant est l'utilisation d'un pont salin pour relier les deux compartiments, ce dernier augmente de manière notable la résistance interne.

Des résultats similaires concernant la température, ont été observés par l'équipe de Cercado-Quezada et al. qui ont aussi noté une amélioration réelle des performances de la pile en augmentant la température au-delà de la limite habituelle des 35°C, cependant la valeur optimale obtenue dans leur cas était autour de 40°C, mais la température de 60°C leur a tout

de même permis d'obtenir de meilleurs résultats que pour les autres températures inférieures à 40°C (Cercado-Quezada et al. 2009).

IV.3 Effet du pH sur les performances de la pile:

Afin d'étudier l'influence du pH sur nos piles nous avons ajusté ce dernier à l'aide d'une solution de NaOH 1N aux valeurs souhaitées, autrement dit les pH 7 et 8, nous n'avons pas dépassé la valeur de pH 8, car au-delà de cette valeur critique nous avons observé une certaine précipitation, qui provoque la décantation d'une très grande partie des matières en suspension et probablement d'une partie de la matière organique dissoute, c'est pourquoi nous nous sommes limités à cette valeur limite de 8 pour le pH, afin de pouvoir garder une bonne comparabilité entre les performances épuratoires et électriques aux différents pH, bien que des études antérieures aient suggéré que les performances de la pile étaient meilleures pour des valeurs plus élevées du pH (Zhuang et al. 2010 ; Yuan et al. 2011).

IV.3.1 Influence du pH sur les performances épuratoires de la PCM :

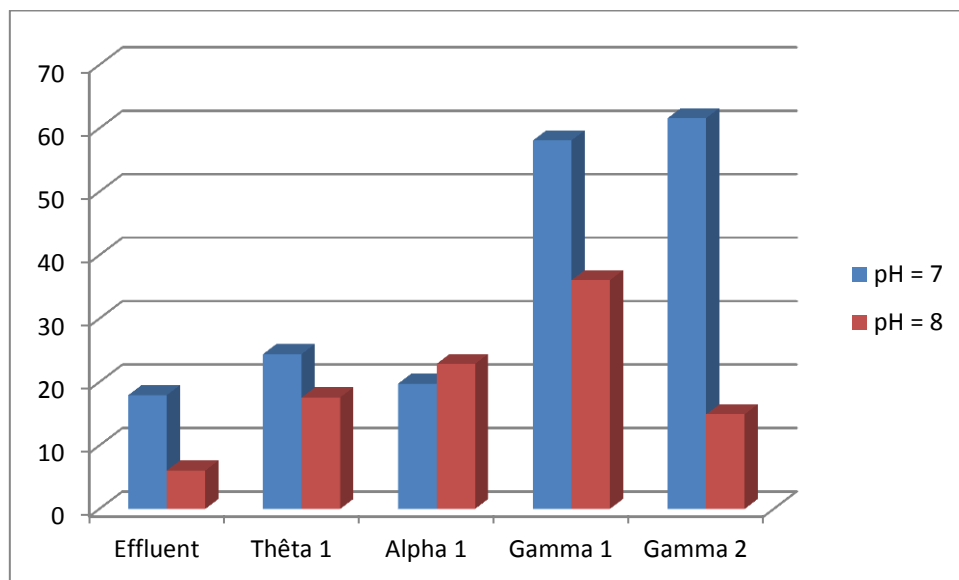


Figure 18 Influence du pH sur le pourcentage d'abattement de la DCO.

On remarque qu'à pH 7 les performances épuratoires de nos piles sont toutes bien meilleures hormis celles obtenues pour la pile Alpha1, la tendance générale montre donc que l'abattement de la DCO est bien meilleur à pH neutre ceci est particulièrement visible pour Gamma1 et Gamma2 qui assurent un abattement de la DCO égal à 58% et 61% respectivement à pH 7, et de 36% et 15% respectivement à pH 8.

Ceci peut s'expliquer très simplement par l'influence du pH sur la méthanogénèse, en effet un pH proche de 7, favorise cette dernière permettant ainsi une meilleure épuration, cependant la matière oxydable éliminée par cette voie n'est pas à favoriser car il s'agit de matière oxydable

éliminée sans production de courant, les voies métaboliques des deux mécanismes étant très différents. De telles hypothèses devraient être confirmées par de meilleurs rendements faradiques pour les piles au pH le plus élevé (Jadhav et Ghangrekar, 2011), nous vérifierons ces hypothèses dans le paragraphe IV.3.3.

IV.3.2 Influence du pH sur la densité de courant généré par la PCM :

IV.3.2.1 Thêta1 :

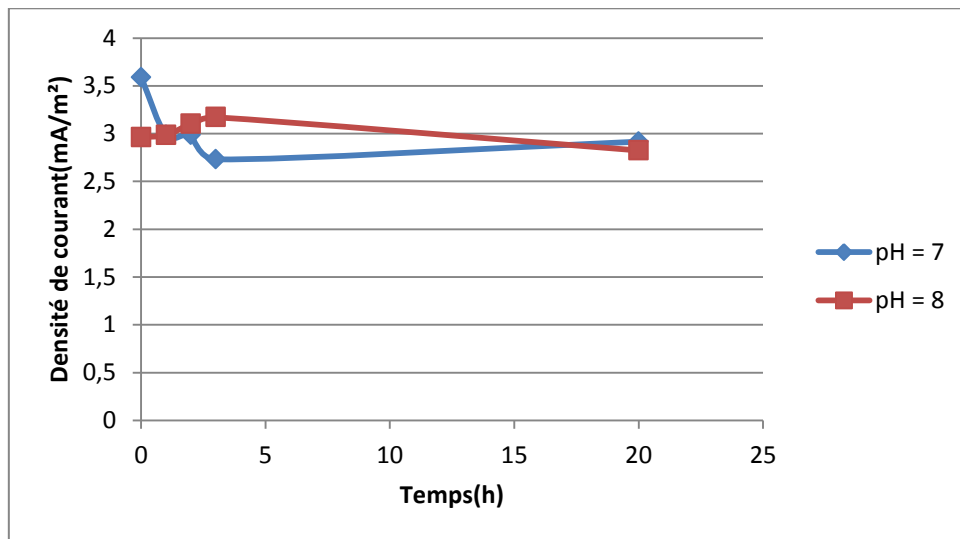


Figure 19 Influence du pH sur la densité de courant généré par Thêta1.

On constate que pour le pH 8, Thêta1 débite un courant relativement stable s'approchant de la valeur de 3mA/m^2 , tandis que pour le pH 7, la densité de courant observée décroît rapidement dans les premières heures pour remonter vers une valeur assez stable s'approchant de celle obtenue à pH 8. Ceci, bien que les densités de courant initiales soient différentes pour les deux pH. Puisque la densité de courant à pH 8 démarre à 3mA/m^2 et que celle obtenue à pH 7 débute à $3,6\text{mA/m}^2$. La cinétique de la densité de courant en fonction du pH ne révèle donc pas de meilleurs résultats notables pour l'un des deux pH. On appréciera cependant la relative stabilité de la densité de courant obtenue à pH 8.

IV.3.2.2 Gamma1 :

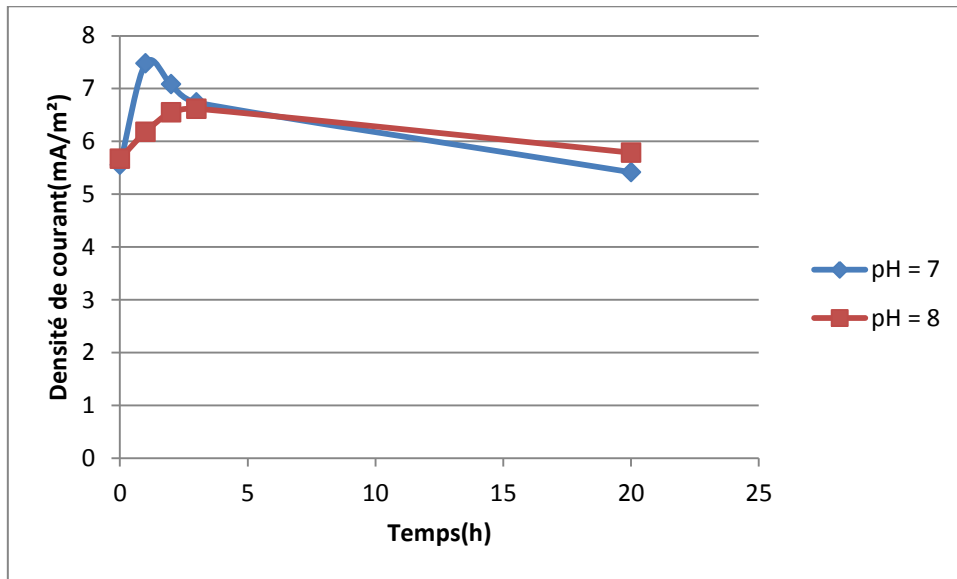


Figure 20 Influence du pH sur la densité de courant généré par Gamma1.

De même que pour Thêta1, il est à noter que la densité de courant obtenue pour Gamma1 à pH 8 est assez stable puisqu'elle passe d'une valeur de 5,7mA/m² à 5,8mA/m², même si elle connaît dans les premières heures une certaine hausse atteignant une valeur de 6.6mA/m². A noter aussi que la courbe obtenue à pH 7 observe une tendance assez similaire, atteignant une même un pic de densité de courant supérieur à celui obtenu à pH 8 et qui est de 7,5mA/m².

Notons aussi que la valeur finale de la densité de courant obtenue à l'issue du suivi est légèrement supérieure pour le pH 8 (5,8mA/m²) par rapport à celle que l'on trouve à pH 7 (5,4mA/m²).

IV.3.2.3 Gamma2 :

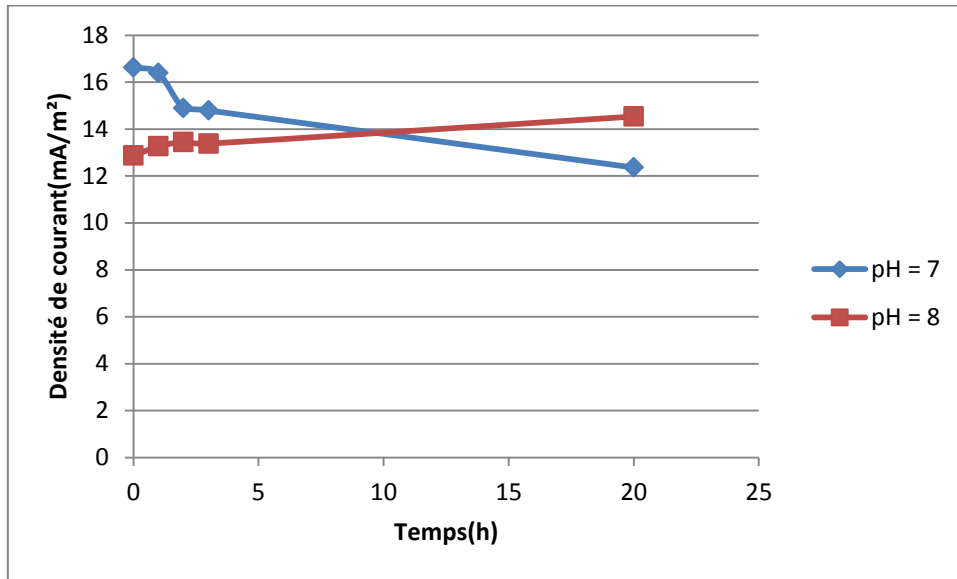


Figure 21 Influence du pH sur la densité de courant généré par Gamma2.

Pour la pile Gamma2, on constate que pour un pH neutre, la densité de courant diminue de manière assez prononcée au fil du temps en passant d'une valeur assez élevée de 16,6mA/m² à une valeur finale de 12,3mA/m², soit une diminution de 25%, tandis que pour le pH 8 c'est la tendance inverse qui est observée, puisque la densité de courant a pour valeur initiale 12.9mA/m² et s'élève finalement à 14.5mA/m², soit une augmentation de 12%.

On en déduit que c'est pour le pH 8, que le meilleur comportement de la densité de courant est observé, cette dernière montrant une tendance à l'augmentation de manière continue, tandis que la densité de courant évaluée à pH 7 tend à diminuer.

IV.3.2.4 Alpha1 :

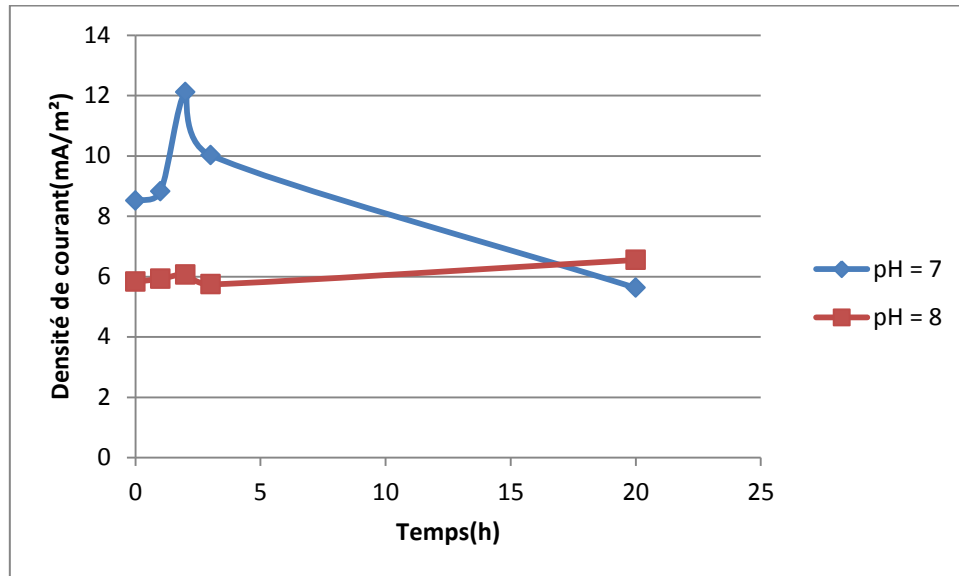


Figure 22 Influence du pH sur la densité de courant généré par Alpha1.

On constate pour la pile Alpha1, que la densité de courant obtenue à pH 8 est relativement stable et montre une légère tendance à la croissance, tout en restant assez proche d'une valeur de 6mA/m².

A l'inverse, on remarque de nettes fluctuations de la densité de courant relevée à pH 7. Cette dernière, débute avec une valeur assez élevée de l'ordre de 8mA/m², et connaît ensuite une phase de croissance jusqu'à dépasser les 12mA/m², soit une augmentation avoisinant les 50%. Après avoir atteint cette valeur maximale, la densité de courant chute brusquement, et décroît même en dessous de sa valeur initiale chutant à 5,6mA/m².

Ces deux tendances complètement contradictoires, montrent qu'à pH basique les performances électrique de la PCM sont bien plus stables tandis qu'à pH neutre les fluctuations sont difficiles à contrôler.

Après avoir étudié l'influence du pH sur la densité de courant générée par nos différentes piles nous avons conclu que c'est au pH basique que les meilleures performances sont obtenues, car ces dernières sont beaucoup plus stables, et montrent souvent une tendance à la croissance, en effet d'autres auteurs ont aussi trouvé de meilleures performances électriques à pH 8 (Behera et Ghangrekar, 2009).

IV.3.3 Influence du pH sur le rendement faradique de la PCM:

Tableau 5 – Quantités d'électricité réelles et théoriques, et rendements faradiques des différentes piles sous l'effet du pH

pH	Thêta1			Alpha1			Gamma1			Gamma2		
	C _E	C _T	RF	C _E	C _T	RF	C _E	C _T	RF	C _E	C _T	RF
	(C)	(C)	(%)	(C)	(C)	(%)	(C)	(C)	(%)	(C)	(C)	(%)
7	0,70	1266	0,06	2,01	362	0,56	1,53	1303	0,12	3,42	1664	0,21
8	0,82	772	0,11	1,76	386	0,46	1,69	748	0,23	3,75	241	1,56

Contrairement aux densités de courant, les rendements faradiques à pH 7 et 8 accusent des différences notables, en effet, elles passent pratiquement du simple au double pour Thêta1 et Gamma1, lorsque le pH passe de 7 à 8. Quant à Gamma2, le rendement faradique au pH 8 est égal à plus de 7 fois celui obtenu à pH 7. Seule Alpha1 donne des valeurs assez proches pour les rendements faradiques à pH 7 et pH 8.

Ces résultats semblent confirmer notre hypothèse concernant la méthanogénèse, en effet les courants théoriques élevés obtenus à pH 7 sont associés à une dégradation poussée de la matière organique, cependant le faible rendement faradique confirme que cette dégradation n'a pas servi à produire du courant, et se trouve donc être inutile pour notre procédé de production d'énergie.

Les résultats obtenus pour le pH 8 confirment ce que d'autres auteurs ont établi précédemment pour la production d'énergie à l'aide de PCM à partir d'un effluent, en effet, même si le pH neutre semble donner de meilleurs résultats dans certains cas, c'est tout de même à pH basique que les PCMs fonctionnant avec des cathodes à air donnent les meilleurs résultats (Puig et al. 2010).

A partir de l'étude de l'influence de chacun des paramètres précédents sur le rendement épuratoire, la production de courant et le rendement faradique, nous avons réussi à déterminer les conditions optimales de température, de pH et de concentration de l'effluent en DCO, qui devraient donner les performances optimales de la PCM, nous allons donc voir dans le chapitre suivant les résultats obtenus en utilisant les valeurs optimales des paramètres étudiés.

IV.4 Suivi en conditions optimales :

A présent nous nous sommes placés dans les conditions optimales de fonctionnement de notre système avec une DCO à l'entrée proche de 1000mg/L DCO, une température de 60°C et un pH basique de 8.

Nous allons donc voir à présent si ces conditions offrent bien les conditions optimales pour l'abattement de la DCO, la production de courant et la conversion de matière oxydable en énergie électrique, c'est-à-dire le rendement faradique.

Intéressons-nous en premier lieu aux performances épuratoires de nos PCM placées en conditions optimales.

IV.4.1 Abattement de la DCO :

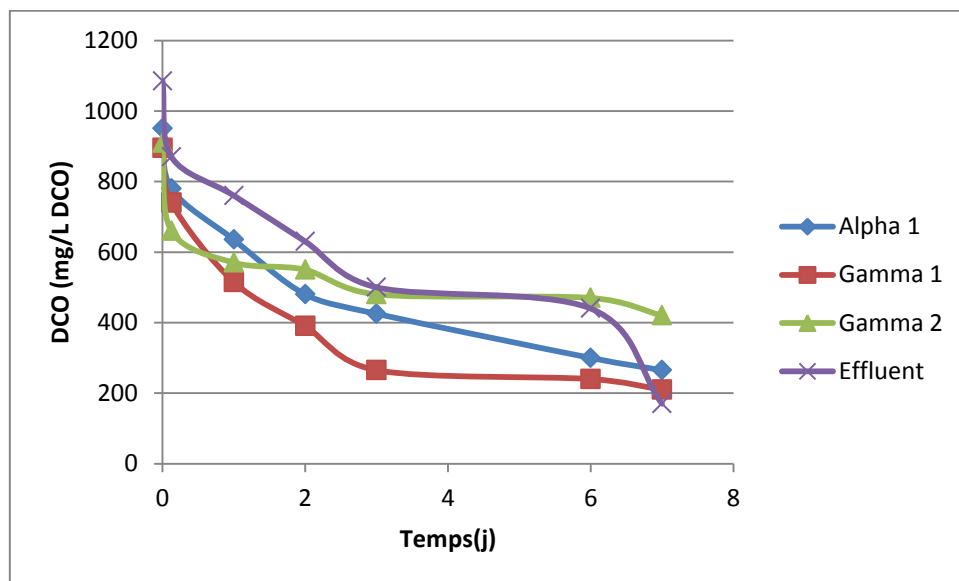


Figure 23 Suivi de la DCO en fonction du temps en conditions optimales.

D'après les courbes de la Figure 23, il apparaît que c'est durant les deux premiers jours que la plus grande quantité de matière oxydable est consommée, ce qui est parfaitement cohérent si l'on prend en compte la facilité de certains substrats à être dégradés par les microorganismes. En effet, on peut supposer que lors des premiers jours c'est la matière organique facile à dégrader qui est consommée par les bactéries, après le troisième jour l'abattement de la DCO devient moins rapide, car la matière organique disponible est plus difficile à dégrader par voie

biologique ou bien non biodégradable. Et donc, il faut envisager un temps de séjour proche de cette valeur afin d'obtenir des abattements de la DCO assez optimaux.

Ceci étant dit, on remarque qu'on atteint un palier au bout de 4 jours pour la plupart des piles, cette durée est donc celle requise pour obtenir un abattement optimal.

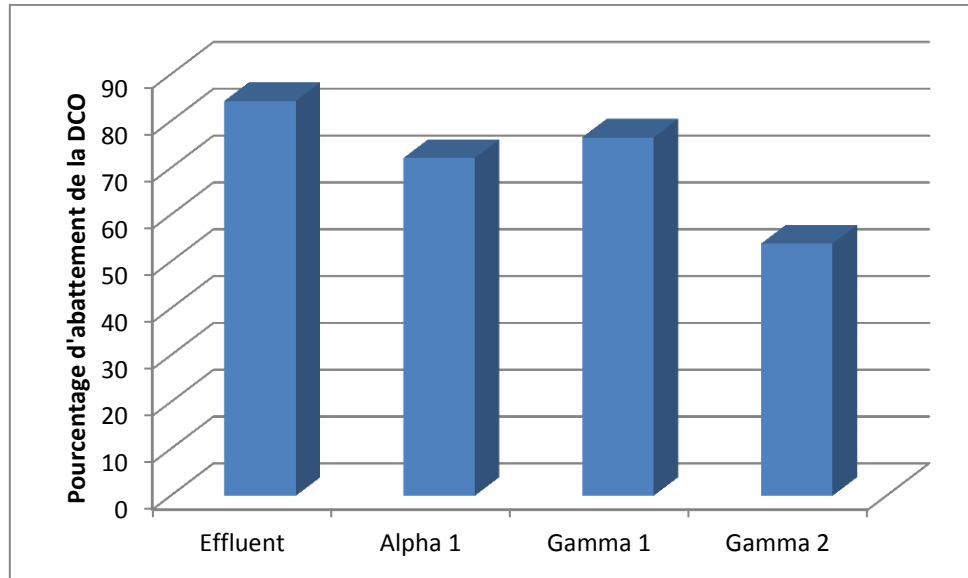


Figure 24 Abattements de la DCO pour les différentes piles et pour l'effluent en conditions optimales.

Notons aussi que la Figure 23 nous permet de voir l'abattement global de la DCO par nos piles dans une durée d'une semaine. On remarque que les valeurs sont très bonnes, de l'ordre de 54% pour la plus mauvaise pile et 76% pour la meilleure. L'effluent n'ayant pas été stérilisé, il contient donc une population bactérienne indigène susceptible de dégrader les substrats présents dans ce dernier, de plus nous n'avons pas placé l'effluent en pareilles conditions d'anaérobiose, sachant que les métabolismes anaérobies dégradent la matière organique plus rapidement, mais ne confèrent pas d'avantage de production de courant.

A noter que d'autres auteurs ont pu obtenir un abattement de la DCO allant jusqu'à 88%, mais il est difficile de comparer de tels travaux par rapport au notre, puisque l'effluent utilisé est issu d'un décanteur primaire, la charge en MES est donc plus faible que dans notre cas (Ahn et Logan, 2010).

Intéressons-nous à présent aux densités de courant débitées par nos piles.

IV.4.2 Densité de courant :

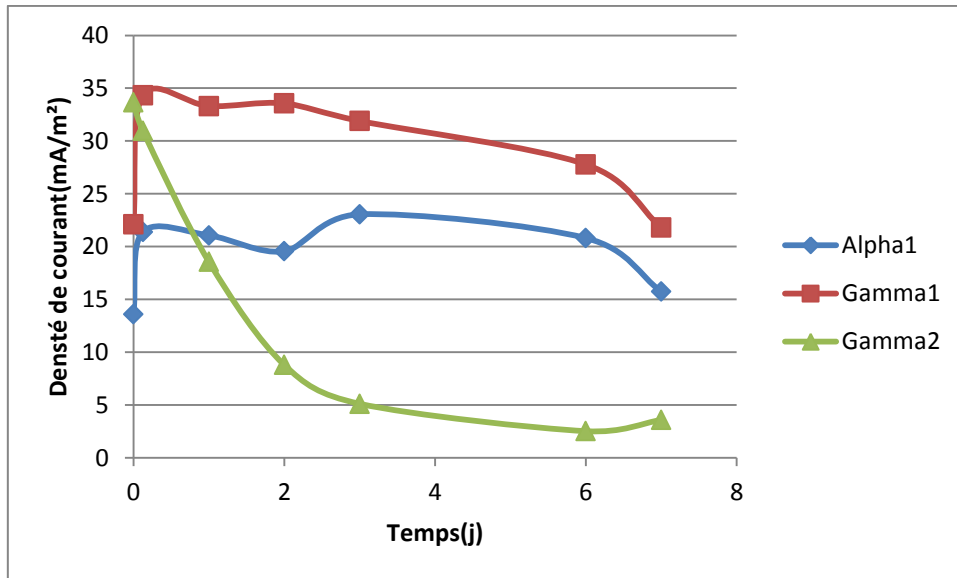


Figure 25 Densité de courant en fonction du temps en conditions optimales.

On peut observer pour les piles Alpha1 et Gamma1, une nette augmentation de la densité de courant dès leur immersion en conditions optimales, atteignant même la valeur de 34mA/m², qui est la meilleure valeur de densité de courant obtenue jusque-là ceci confirme bel et bien que les conditions choisies pour étudier les meilleures performances de notre PCM sont bien celles pour lesquelles nous avons opté.

Il faut cependant déplorer les valeurs obtenues pour Gamma2, dont le pont salin a malheureusement fondu dès le premier jour, la colle utilisée n'ayant pas supporté la température élevée dans laquelle nous avons placé cette pile, nous avons donc recollé le pont salin de manière imparfaite, ceci étant dû au processus de fabrication.

Les résultats obtenus se trouvent être meilleurs que certains travaux récents effectués en effet des études s'intéressant à des bactéries réductrices du fer ont obtenu comme densité de courant maximale une valeur de 12.5mA/m² dans des conditions de batch censées être meilleures que celles que nous avons appliqué puisque ces études ont été menées avec des électrodes en graphite ou en carbone (Paul, 2009).

Maintenant, nous allons voir les densités de puissance obtenues par nos piles une fois mises en conditions favorables.

IV.4.3 Densité de puissance :

La densité de puissance est calculée par la loi de l'équation (12) donnée en II.2.5

$$J = \frac{U}{R.A},$$

Nous donnons dans la figure qui suit la courbe de la densité de puissance en fonction du temps.

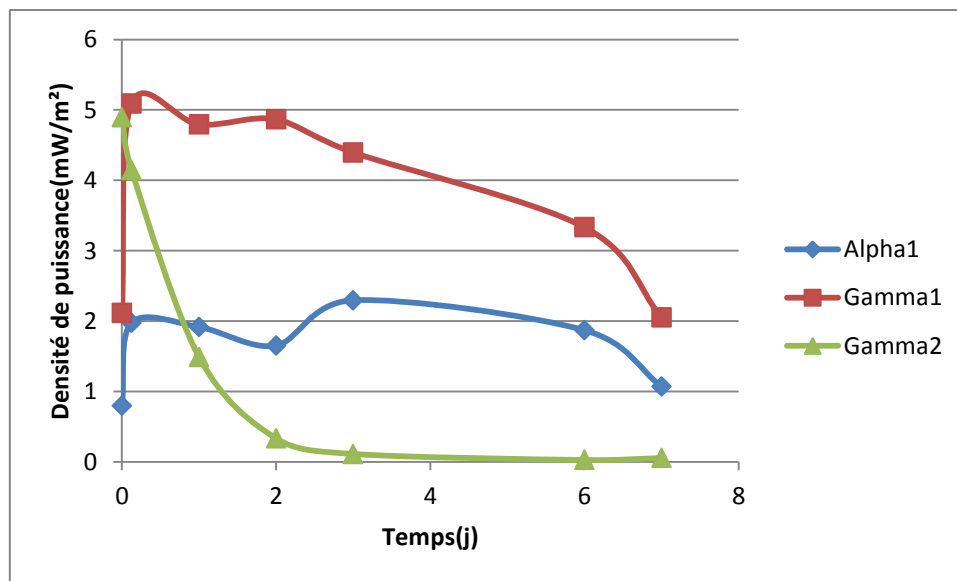


Figure 26 Densité de puissance en fonction du temps en conditions optimales.

De même que pour la densité de courant, les courbes obtenues pour la densité de puissance sont quasiment identiques, on regrettera cependant les faibles valeurs de la densité de puissance qui dépassent à peine les 5mW/m², ceci étant attribué essentiellement à la résistance interne élevée que l'on ne peut éliminer à cause du pont salin.

Cette valeur reste tout de même meilleure que celle rapportée pour des études s'intéressant au transfert direct d'électrons, où les bactéries ont été immobilisées sur des électrodes de carbone, la densité de puissance maximale obtenue était de 1.947mW/m² (Yuan et al. 2010).

Rappelons que le choix du pont salin comme lien et séparation entre les deux compartiments constitue un choix d'ordre économique et pratique, puisqu'il permet d'étudier l'influence des différents paramètres sur le fonctionnement de la pile, tout en empêchant le mélange de l'anolyte et du catholyte qui sont placés dans des conditions différentes.

Afin de confirmer ces propos nous allons voir dans la partie suivante les rendements faradiques que nous avons récolté au bout d'une semaine de fonctionnement de nos piles en conditions adéquates.

IV.4.4 Rendement faradique :

Tableau 6 – Quantités d'électricité réelles et théoriques, et rendements faradiques des différentes piles en conditions optimales.

Pile	C_E (C)	C_T (C)	RF (%)
Alpha1	45,5531	808,0619	5,637328
Gamma1	66,4366	663,3344	10,01555
Gamma2	18,9306	1181,941	1,601653

On voit bien à partir du Tableau 5 que la meilleure valeur de rendement faradique notée jusque –là dans cette étude a été obtenue dans ces conditions-ci pour la pile Gamma1, et qui a donc 10% de conversion de la matière organique oxydable en énergie, ce qui représente une valeur très intéressante pouvant encore être nettement améliorée, en sélectionnant les microorganismes, et en éliminant ceux qui ne produisent pas de courant, ceci revient donc à trouver une propriété des microorganismes électroactifs qui leur permet de se distinguer des autres microorganismes.

La valeur optimale de rendement faradique que nous avons obtenu est assez proche de celle obtenue pour une PCM fonctionnant en batch et dotée de médiateurs et d'électrodes en graphite, en effet la valeur maximale obtenue dans ces conditions fut de 13% (Velasquez-Orta et al. 2010).

Au terme de cette étude, nous pouvons conclure qu'une température suffisamment élevée, un pH basique ainsi qu'une concentration en DCO moyenne permettent d'obtenir de très bons résultats. De plus les valeurs optimales que nous avons déterminé sont assez proches de ce qu'offre l'Algérie comme conditions, la température étant élevée, et le pH des eaux usées urbaines est proche de 8, de plus la concentration de ces eaux résiduaires urbaines est souvent proches de 900mg/L DCO, ce qui se rapproche de notre valeur optimale.

V. Conclusion et perspectives:

Nous avons donc réalisé un premier travail sur les piles à combustible microbiennes, ces dernières permettant d'utiliser les propriétés de certaines bactéries pour procéder à l'épuration d'un effluent ou d'une eau usée et générer en même temps du courant. Ce travail s'est donc porté sur la possibilité d'optimiser certains paramètres afin d'accroître les performances de ce dispositif. Ces paramètres étant la concentration en DCO à l'entrée de l'effluent, la température et le pH.

L'utilisation de boues issues d'un digesteur anaérobie comme source de microorganismes et l'effluent laitier comme source de combustible constitue une spécificité majeure de ce travail, de même que l'utilisation d'un pont salin, et l'absence de médiateurs chimiques.

A l'issue de notre étude, il nous a été donné de trouver des valeurs optimales de la température avoisinant les 60°C, et une concentration en DCO proche des 1000mg/L DCO, ainsi qu'un pH basique de 8. Ceci a permis d'obtenir une épuration maximale de 76%, une densité de courant de 35mA/m² et une densité de puissance de 5mW/m².

Afin d'approfondir ce travail, plusieurs axes s'offrent à nous vu la nouveauté de ce processus et des nombreuses applications qu'il comporte. La continuité logique de ce travail serait un passage du batch au continu, en étudiant les performances d'une pile alimentée continuellement en effluent. Un autre aspect qui s'est avéré important dans certains cas est l'utilisation de boues acclimatées et de boues non acclimatées et le mélange des deux dans des proportions qui restent à optimiser. De plus, l'optimisation de ce processus peut être aussi assurée en comparant plusieurs types d'électrodes et en envisageant aussi des études plus poussées sur le compartiment cathodique aussi.

Références bibliographiques

- Ahn, Y. & Logan, B.E. Effectiveness of domestic wastewater treatment using microbial fuel cells at ambient and mesophilic temperatures. *Bioresource technology* **101**, 469-75(2010).
- Behera, M. & Ghangrekar, M.M. Performance of microbial fuel cell in response to change in sludge loading rate at different anodic feed pH. *Bioresource technology* **100**, 5114-21(2009).
- Bogelin (J.). – *Lutte contre la pollution de l'eau. Inventaire des traitements*. Technologies de l'eau. *Techniques de l'Ingénieur* [G 1 250] (1999).
- Bond, D.R. & Lovley, D.R. Electricity Production by *Geobacter sulfurreducens* Attached to Electrodes. *Society* **69**, 1548-1555(2003).
- Bullen, R. a, Arnot, T. C., Lakeman, J. B., & Walsh, F. C. Biofuel cells and their development. *Biosensors & bioelectronics* **21**, 2015-45(2006).
- Carrette, L., Friedrich, K.A. & Stimming, U. Fuel Cells - Fundamentals and Applications. *Fuel Cells* **1**, 5-39(2001).
- CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC, Détermination de la demande chimique en oxygène dans les effluents : méthode de reflux en système fermé suivi d'un dosage par colorimétrie avec le bichromate de potassium, MA. 315 – DCO 1.0, Rév. 4, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, 2006, 12 p.
- Cercado-Quezada, B. Traitement de déchets issus de l'industrie agro-alimentaire par pile à combustible microbienne. *Program* (2009).at <http://ethesis.inp-toulouse.fr/archive/00000904/>
- Cercado-Quezada, B., Delia, M.-L. & Bergel, A. Treatment of dairy wastes with a microbial anode formed from garden compost. *Journal of Applied Electrochemistry* **40**, 225-232(2009).
- Complexe laitier d'Alger "colaital" *Population (English Edition)* (021): 58-59.(2005).
- Cournet, A.D.A. Etude de la catalyse microbienne de la réduction électrochimique du dioxygène. 1-152(2010).at <http://thesesups.ups-tlse.fr/958/>
- Davis, F. & Higson, S.P.J. Biofuel cells--recent advances and applications. *Biosensors & bioelectronics* **22**, 1224-35(2007).
- Dumas, C. Catalyse électro-microbienne dans les piles à combustible. (2007).at <http://ethesis.inp-toulouse.fr/archive/00000617/>

- Feng, Y., Wang, X., Logan, B. E., & Lee, H. Brewery wastewater treatment using air-cathode microbial fuel cells. *Current* 873-880(2008).
- Gaïd A. – *Traitement des eaux usées urbaines*. Travaux d'hydraulique. *Techniques de l'Ingénieur*. [C 5 220] (2006).
- Jadhav, G.S. & Ghangrekar, M.M. Performance of microbial fuel cell subjected to variation in pH, temperature, external load and substrate concentration. *Bioresource technology* **100**, 717-23(2009).
- Katuri, K. P., Scott, K., Head, I. M., Picioreanu, C., & Curtis, T. P. Microbial fuel cells meet with external resistance. *Bioresource Technology* **102**, 2758-2766(2010).
- Larminie, J. & Dicks, A. *Larminie, J. & Dicks, A. Fuel Cell Systems Explained James Larminie, Andrew Dicks (Eds.), Wiley, Chichester, Weinheim, New York, Brisbane, Singapore and Toronto, ISBN 0-471-49026-1. Journal of Power Sources* **93**, 285(2001). *Fuel Cell Systems Explained Jam. Journal of Power Sources* **93**, 285(2001).
- Liu, H., Ramnarayanan, R. & Logan, B.E. Production of electricity during wastewater treatment using a single chamber microbial fuel cell. *Environmental science & technology* **38**, 2281-5(2004).
- Liu, H., Cheng, S. & Logan, B.E. Production of electricity from acetate or butyrate using a single-chamber microbial fuel cell. *Environmental science & technology* **39**, 658-62(2005).
- Logan, B. E., Hamelers, B., Rozendal, R., Schröder, U., Keller, J., Freguia, S., et al Microbial fuel cells: methodology and technology. *Environmental science & technology* **40**, 5181-92(2006).
- Min, B., Cheng, S. & Logan, B.E. Electricity generation using membrane and salt bridge microbial fuel cells. *Water research* **39**, 1675-86(2005a).
- Min, B., Kim, J., Oh, S., Regan, J. M., & Logan, B. E. Electricity generation from swine wastewater using microbial fuel cells. *Water research* **39**, 4961-8(2005b).
- Parot, S. Biofilms électroactifs: formation, caractérisation et mécanismes. *Biofilms* (2007).at <http://ethesis.inp-toulouse.fr/archive/00000620/>
- Paul, V. ELECTRICITY GENERATION AND ETHANOL PRODUCTION USING IRON- REDUCING, HALOALKALIPHILIC BACTERIA. *Journal of the Electrochemical Society* **129**, 2865(2009).
- Potter M. C., 1911, Proc. Roy. Soc. (London), B84, 260.

- Puig, S., Serra, M., Coma, M., Cabré, M., Balaguer, M. D., & Colprim, J. Effect of pH on nutrient dynamics and electricity production using microbial fuel cells. *Bioresource technology* **101**, 9594-9(2010).
- Samueli, J.-Jacques L'invention de la pile électrochimique par Volta. *Europe* 1-12(1967).
- Stevens, P. Piles à combustible. *Techniques de l'Ingénieur*. [D 3 340] (2006).
- Torrijos, M. & Moletta.R. Traitement des effluents de la filière laitière. *Techniques de l'Ingénieur*. [F 1 501] (1999).
- Velasquez-Orta, S. B., Head, I. M., Curtis, T. P., Scott, K., Lloyd, J. R., & Canstein, H. von.The effect of flavin electron shuttles in microbial fuel cells current production. *Applied microbiology and biotechnology* **85**, 1373-81(2010).
- Yuan, Y., Zhou, S., Xu, N., & Zhuang, L. Microorganism-immobilized carbon nanoparticle anode for microbial fuel cells based on direct electron transfer. *Applied microbiology and biotechnology* (2010).
- Yuan, Y., Zhao, B., Zhou, S., Zhong, S., & Zhuang, L. Electrocatalytic activity of anodic biofilm responses to pH changes in microbial fuel cells. *Bioresource technology* (2011)
- Zhuang, L., Zhou, S., Li, Y., & Yuan, Y. Enhanced performance of air-cathode two-chamber microbial fuel cells with high-pH anode and low-pH cathode. *Bioresource technology* **101**, 3514-9(2010).

Annexes

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

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

Réactifs :

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

Appareillage :

- Bloc chauffant WTW CR 220
- Agitateur vortex Fisher Bioblock Scientific Top-Mix 11118
- Spectrophotomètre Shimadzu UV-mini 1240

Mode opératoire :

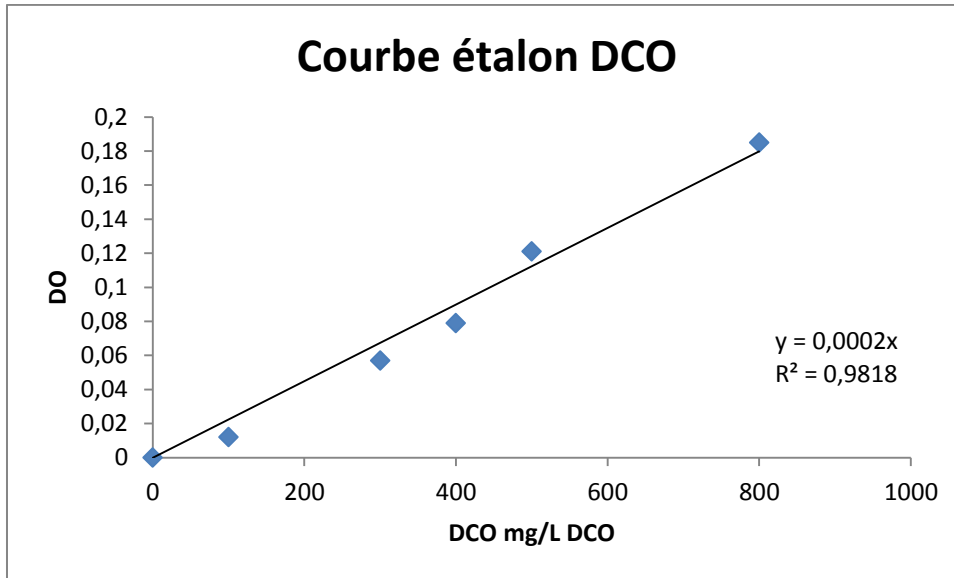
- Introduire dans un tube de DCO 2,5 mL de l'échantillon à analyser.
- Ajouter 1,5 ml de solution de digestion.
- Ajouter lentement et avec précaution 3,5 mL de réactif acide.
- Agiter pendant quelques secondes à l'aide de l'agitateur vortex.
- Porter à l'ébullition dans un bloc chauffant pendant 2 h.
- Laisser refroidir jusqu'à température ambiante.

Expression des résultats :

- Lire la valeur de la densité optique au spectrophotomètre pour une longueur d'onde de 600nm.

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

Annexe2 : courbe d'étalonnage de la DCO.



Annexe 3 : Normes en termes de rejets d'effluents liquides industriels applicables en Algérie.

Paramètres	Unités	Valeurs maximales
pH	-	6,5 – 8,5
Matières en suspension (MES)	mg.l ⁻¹	< 35
Demande Chimique en Oxygène (DCO)	mg O ₂ .l ⁻¹	120
Demande Biochimique en Oxygène (DBO5)	mg O ₂ .l ⁻¹	35
Azote Kjeldahl	mg N.l ⁻¹	30
Cr	mg.l ⁻¹	0,5
Cd	mg.l ⁻¹	0,2
Pb	mg.l ⁻¹	0,5
Hg	mg.l ⁻¹	0,01
Zn	mg.l ⁻¹	3
Cu	mg.l ⁻¹	0,5
Fe	mg.l ⁻¹	3

Source : Journal Officiel de 23 juillet 2006, de l'Algérie. Décret exécutif no 93-160, réglementant les rejets d'effluents liquides industriels.

ملخص:

يدخل هذا العمل في إطار البحث عن وسائل فعالة لتطهير المياه القذرة و توليد الطاقة الكهربائية في نفس الوقت، و هذا بواسطة "خلايا الوقود الميكروبية".

و لتحديد مدى فعالية هذه التقنية، قمنا بدراسة العوامل التالية: درجة الحرارة، درجة الحموضة و تراكيز الماء القذر. و لهذا الغرض استعملنا جهاز مكون من قسمين ذو شكل أسطواني و متصلان فيما بينهما بواسطة "جسر ملحي" مع العلم أننا لم نستعمل وسائط كيميائية لتسهيل نقل الإلكترونات. و نخص بالذكر أن مصدر المحفز البيولوجي هو "الهاضم اللاهوائي" بمركز تطهير المياه القذرة، أما مصدر الماء القذر مصنع الحليب ب"بئر خادم".

ينتج عن هذه الدراسة أن درجة الحرارة المثلى هي 60 درجة، درجة الحموضة هي 8، و أفضل تراكيز الماء القذر هي ما يقارب 1000 مغ/ل. و قد نتج عن هذه العوامل أن نسبة تطهير هذه المياه قد وصلت إلى 76 بالمئة فيما يخص تخفيض الطلب الكيميائي للأوكسجين، مع توليد 35 ميلي أمبير/متر مربع من الكثافة الكهربائية، و 5 ميلي وات/متر مربع من كثافة الطاقة و نسبة 10 بالمئة من كفاءة فاراداي.

الكلمات الدالة: " خلايا الوقود الميكروبية"، التطهير البيولوجي، المياه الناجمة عن مصنع الحليب، البكتيريا اللاهوائية.

Résumé :

Ce travail s'inscrit dans l'optique d'étudier des méthodes de traitement des eaux usées susceptibles de produire de l'énergie. La méthode choisie est l'épuration par pile à combustible microbienne (PCM), dont on a cherché à optimiser certains paramètres de fonctionnement en l'occurrence la concentration de l'effluent en DCO, la température et le pH. Le dispositif utilisé est une PCM à deux compartiments avec pont salin et sans médiateurs chimiques, le biocatalyseur provient d'un digesteur anaérobie et l'effluent d'une unité laitière.

Notre étude a permis d'obtenir une valeur optimale de la température à 60°C, et une concentration en DCO d'environ 1000mg/L DCO, ainsi qu'un pH de 8, ce qui a donné un taux d'abattement de la DCO de 76%, une densité de courant de 35mA/m², une densité de puissance de 5mW/m² et un rendement faradique de 10%.

Mots-clés : Pile à combustible microbienne, bioépuration, effluent laitier, boue anaérobie, énergies renouvelables.

Abstract :

This project is encompassed in the research for water treatment methods that produce energy. Actually, the selected method is water treatment using a microbial fuel cell (MFC), such parameters as the effluent COD, temperature and pH are being optimized for this MFC, which is a two chamber mediatorless MFC equipped with a salt bridge. The biocatalyst is obtained from an anaerobic digester, and the effluent is taken from dairy wastewater.

Through this study we were able to determine the optimal temperature at 60°C, and COD concentration of the effluent which is close to 1000mg/L COD, and the pH at 8. This gave birth to such results as a COD removal of 76%, a current density of 35mA/m², a power density of 5mW/m², and a columbic efficiency of 10%.

Key-words: Microbial fuel cell, biotreatment, dairy wastewater, anaerobic sludge, renewable energies.