

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)**



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

THÈME :

Réalisation d'une biopile à biomasse fixée

Réalisé par : KATEB Badreddine-Rafik

Soutenu le : 24/06/2012 devant le jury composé de :

Mr H. Ghib Maître de conférences à l'ENP Président

Mr R. Bouarab Professeur à l'ENP Examineur

Mr N. Mameri Professeur à l'ENP Promoteur

Mr M. Hariti Doctorant à l'ENP Co-Promoteur

PROMOTION 2012

Dédicaces

Je dédie le présent mémoire à toute ma famille.

Notamment mon père, ma mère, et ma sœur qui m'ont toujours apporté leur soutien et encourage pour réussir dans mes études.

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 Ghrib pour avoir accepté de présider mon jury, et Mr Bouarab 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 (el gringo et barbe) dont l'aide, tant sur le plan scientifique que moral, a été très précieuse. Sans oublier aicha qui ma toujours donné de bon conseils pour la conduite et la réussite dans mes études.

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, je remercie donc Dihya, Latifa, Sarah, Mus la spatule, Mustapha, Raida et Wiwi.

Aussi, je remercie mes camarades de promotion, pour leurs aides durant mes trois années de spécialité donc merci à Sofiane, Celia, Lily, Mehdi et Chemimi.

Enfin, à ma famille et à mes amis Rafik, Imad, Raouf, Mehdi, Jilo, Chouaib et Louky.

Sommaire

I. Introduction générale :	1
II. Partie théorique : Généralités relatives à l'épuration par biopile	2
II.1 Effluent et bioépuration :	2
II.1.1 Effluent laitier :	2
II.1.2 Epuration biologique :	2
II.1.2.1 Procèdes biologique aérobie :	4
II.1.2.1.1 Procédés mettant en œuvre une culture libre :	5
II.1.2.1.2 Procédés mettant en œuvre une culture fixe :	5
II.1.2.2 Procèdes biologique anaérobie :	6
II.1.2.2.1 Procèdes mettant en œuvre une culture fixée :	6
II.2 Pile à combustible microbienne :	8
II.2.1 Historique de la pile à combustible microbienne :	8
II.2.2 Pile à combustible :	9
II.2.3 Principe de la pile à combustible microbienne :	13
II.2.4 Mode de fonctionnement d'une pile a combustible microbienne :	16
II.3 Amélioration des performances par l'optimisation des constituants et des conditions opératoires :	20
II.3.1 Sélection du biocatalyseur :	20
II.3.2 Sélection du combustible :	21
II.3.3 Sélection de l'électrode :	22
II.3.4 Sélection du support :	23
III Matériels et Méthodes :	24
III.1 Source de biocatalyseur :	24
III.2 Combustible :	24
III.3 Support :	25
III.3.1 Graphite :	25
III.3.2 Polyéthylène :	25
III.4. Réacteur aérobie :	26
III.5. Eléments du dispositif des piles :	26
III.5.1. Piles à biomasse libre :	26
III.5.2 Pile à biomasse fixée :	27
III.5.4. Pont salin :	30

III.5.5. résistance externe :	30
III.6. Techniques d'analyse et de mesures des performances de la pile à combustible microbienne:	31
III.6.1. Mesure du PH et de la conductivité :	31
III.6.2. Mesure de la demande chimique en oxygène :	31
III.6.3. Mesure du voltage et de la densité de courant :	32
III.6.4. Détermination du rendement faradique :	33
III.6.5. Détermination de la résistance interne :	34
IV. Résultats et discussion : Estimation de l'efficacité de la pile à combustible microbienne sous l'effet de différents paramètres	35
IV.1 Performances du réacteur aérobie :	35
IV.2 Performance de la PCM a biomasse libre :	37
IV.3 Performance de la PCM a biomasse fixée :	39
IV.3.1 Influence de l'inoculum sur les performances de la PCM :	39
IV.3.1.1 Pile à boue digère :	40
IV.3.1.2 Pile a boue activée :	42
IV.3.2 Influence du volume du réacteur sur les performances de la PCM :	46
IV.3.2.1 Pile à volume 30ml :	47
IV.3.2.2 Pile à volume 65ml :	49
IV.3.2.3. Pile à volume 95ml :	51
IV.3.3 Influence de la nature de l'électrode sur les performances de la PCM :	55
IV.4. Rendement faradique :	60
V. Conclusion et perspectives :	61
Références bibliographiques	63
Annexes	70

Liste des abréviations

DBO : Demande biologique en oxygène

DCO : Demande chimique en oxygène

NASA : National Aeronautics and Space Administration

OCV : Open circuit voltage

PCM : Pile a combustible microbienne

PEBD : Polyéthylène basse densité

PVC : Polychlorure de vinyle

Liste des tableaux

Tableau 1 - Caractéristiques de l'effluent laitier. 25

Tableau 2 - Caractéristiques des piles à biomasse fixée. 28

Tableau 3 - Caractéristiques des piles (2), (4), (5), (6), (7), et (8) 46

Tableau 4 - Quantités d'électricité réelles et théoriques, et rendements faradiques des piles (7) et (8). 60

Liste des figures

Figure 1 Schéma du principe de fonctionnement de la pile à combustible.....	10
Figure 2 Courbe de polarisation d'une pile indiquant les trois régions de fonctionnement selon les types de surtension.....	12
Figure 3 Allure des courbes de polarisation < Intensité – Potentiel > de l'anode et de la cathode d'une pile	13
Figure 4 Exemple de transport intracellulaire d'électrons (Omc : cytochrome de la membrane externe; Ppc : cytochrome périplasmique)	17
Figure 5 Mécanismes de transfert des électrons à l'anode via : A) nanofils, B) médiateurs externes et C) par transfert direct via protéines intramembranaires.....	19
Figure 6 Dispositif expérimental de la pile à biomasse libre.	27
Figure 7 Dispositif expérimental de la pile à biomasse fixée.....	29
Figure 8 Evolution de DCO résiduelle en fonction du temps pour le réacteur aérobic.	35
Figure 9 Evolution du voltage à circuit ouvert des piles à biomasse libre.	37
Figure 10 Evolution de la puissance en fonction du temps des piles à biomasse libre.	38
Figure 11 Evolution de DCO en fonction du temps des piles à biomasse libre.	39
Figure 12 Evolution de la puissance en fonction du temps des Piles (1) et (3).....	40
Figure 13 Evolution de la DCO résiduelle en fonction du temps des Piles (1) et (3).	41
Figure 14 Evolution de la puissance en fonction du temps des piles (9) et (10).....	42

Figure 15 Evolution de la DCO résiduelle en fonction du temps des Piles (9) et (10).....	43
Figure 16 Courbe de polarisation des piles (9) et (10).....	44
Figure 17 Taux d'abattement et Puissance maximale pour les Piles (1),(3),(9) et (10).....	45
Figure 18 Evolution de la puissance en fonction du temps des Pile (2) et (4).....	47
Figure 19 Evolution de la DCO résiduelle en fonction du temps des Piles (2) et (4).....	48
Figure 20 Evolution de la puissance en fonction du temps des Pile (5) et (6).....	49
Figure 21 Evolution de la DCO résiduelle en fonction du temps des Piles (5) et (6).....	50
Figure 22 Evolution de la puissance en fonction du temps des Pile (7) et (8).....	51
Figure 23 Evolution de la DCO résiduelle en fonction du temps des Piles (7) et (8).....	52
Figure 24 Courbe de polarisation des piles (5) et (6).....	53
Figure 25 Courbe de polarisation des piles (5) et (6).....	53
Figure 26 Taux d'abattement durant dix jours et Puissance maximale pour les Piles (2), (4), (5), (6), (7) et (8).	54
Figure 27 Evolution de la puissance en fonction du temps des Piles (11) et (12).....	56
Figure 28 Evolution de la DCO résiduelle en fonction du temps des Piles (11) et (12).....	57
Figure 29 Courbe de polarisation des piles (11) et (12).....	58
Figure 30 Taux d'abattement et Puissance maximale des Piles (11) et (12).....	59

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.

Les traitements des eaux usées par voie biologique sont essentiellement basés sur l'élimination des composés organiques, présente en majorité sous forme soluble. Compte tenu de l'excellente biodégradabilité des effluents laitiers, les procédés par voie biologique occupent une place très importante dans le traitement des eaux usées issues de l'industrie laitières. Les différentes techniques utilisées peuvent être classées en fonction des conditions d'aération et de mise en œuvre des micro-organismes. Ainsi, on distingue les procédés aérobies à cultures libres ou fixées et les procédés anaérobies à cultures libre ou fixées.

D'un autre côté, la consommation d'énergie a augmenté due à une mauvaise gestion et cela a été la cause d'une sensibilisation sérieuse des sources d'énergie renouvelables.

En raison de cet intérêt accru dans les énergies renouvelables, La technologie des piles a combustibles a gagné en importance ces dernières années. Les micro-organismes se sont révélés être des agents promoteurs pour la production d'électricité. Lorsque les microbes respirent ils libèrent des électrons et cette propriété est exploitée dans les piles à combustible microbienne (PCM). Ainsi les activités métaboliques des micro-organismes peuvent être utilisées pour extraire les électrons qui par la suite seront couplées à un circuit électrique.

Afin de trouver une réponse à ces deux enjeux majeurs environnementaux du XXIème siècle, que s'inscrit le travail suivant. L'utilisation d'une technologie hybride écologique-électrochimique va nous permettre à la fois de dépolluer les eaux tout en générant de l'électricité, il serait intéressant d'utiliser un procédé à biomasse fixe afin de travailler en continue et d'augmenter le rendement énergétique. Et c'est justement le but de ce projet qui s'intitule réalisation d'une biopile à biomasse fixée.

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.

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 combustible 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 le volume des piles, le source du biocatalyseur et la nature de l'électrode. 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.

II. Partie théorique : Généralités relatives à l'épuration par biopile

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 $0,114 \text{ m}^3$ par habitant par 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. (Torrijos et Moletta, 2009).

II.1.2 Epuration biologique :

Les techniques de traitement des eaux usées sont nées pour corriger quelques-unes des conséquences les plus déplorables de la première révolution industrielle. Les premières réalisations font appel à des procédés biologiques extensifs. Ainsi dès 1850, les propriétés épuratoires des sols sont connues en France et en Grande Bretagne.

La plus ancienne installation de lagunage naturel date de 1901, et est toujours en service : elle comprend 275 hectares de bassins, profonds de 1,40 m, à San Antonio (Texas).

Cependant les techniques de traitement se sont véritablement développées avec l'introduction des procédés biologiques intensifs, à l'extrême fin du XIXe siècle : les lits bactériens deviennent opérationnels vers 1889, les boues activées vers 1915, et les biodisques à partir de 1929 (Boutin, 1986 a,b,c).

L'activité microbienne de ces procédés permet d'assimiler les diverses substances indésirables dans le milieu naturel. Ces dernières peuvent être classées en plusieurs groupes.

En premier lieu, les matières organiques biodégradables, qui causent la chute de la concentration en oxygène dans les eaux de surface, sont caractérisées par des paramètres globaux, souvent la DCO ou la DBO. Ensuite, les matières azotées et phosphorées, ou « nutriments », sont à l'origine des phénomènes d'eutrophisation.

L'azote ammoniacal contribue en plus à diminuer la concentration en oxygène du milieu et peut avoir des effets toxiques.

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).

Les stations de traitement de l'eau apparaissent souvent au visiteur comme des systèmes complexes de cuves, tuyauteries, pompes, compresseurs, mélangeurs, dans lesquels s'écoule un liquide dont les caractéristiques sont en perpétuelle fluctuation. Au cœur de ces systèmes on trouve un ou plusieurs réacteurs de traitement. Ils sont constitués le plus souvent par une

cuve agitée ou non dans le cas des « cultures libres » (boues activées) : bassin d'aération, chenal d'activation ... Dans le cas de cultures fixées, ils peuvent revêtir d'autres formes : lit fixe noyé (biofiltre) ou non (lit bactérien).

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.1.2.1 Procèdes biologique aérobie :

Dans les procédés aérobie, les bactéries hétérotrophes utilisent la matière organique qui constitue la pollution comme source de carbone et d'énergie et l'oxygène comme accepteur final d'électrons. La pollution carbonée est transformée :

- soit en CO₂ et H₂O par oxydation totale pour produire l'énergie nécessaire au fonctionnement et à la croissance des cellules.
- soit en composants cellulaire lors de la croissance des bactéries et des autres organismes associés.

Ainsi, la pollution, essentiellement sous forme soluble au départ, est en partie éliminée et en partie transformée en micro-organismes présents sous forme solide. Globalement, la réaction de métabolisation de la matière organique peut être résumée par :

eau + pollution organique + micro-organismes + O₂ → micro-organismes en excès + CO₂ + H₂O.

Environ un tiers de la matière organique est oxydé pour la production d'énergie et les deux tiers restants, qui servent à la croissance bactérienne, se retrouvent sous forme de boues en excès. (Torrijos et Moletta, 2009).

II.1.2.1.1 Procédés mettant en œuvre une culture libre :

Les procédés biologiques par boues activées comportent principalement deux phases successives :

- une première **phase biologique** de mise en contact de la matière organique à éliminer avec une culture bactérienne dans un bassin brassé et aéré où l'on maintient une certaine concentration en oxygène. Les bactéries utilisent la matière organique de l'effluent comme source d'énergie et de carbone pour leur multiplication (production de boues) et l'oxygène comme accepteur final d'électrons.
- une deuxième **phase physique** de séparation des eaux épurées et des micro-organismes en suspension dans un décanteur. On exploite l'aptitude naturelle des boues activées à s'agglomérer pour former des floes dont la densité est supérieure à celle de l'eau et qui vont pouvoir sédimenter au fond du décanteur. L'effluent traité est évacué par sur verse et les boues sont réintroduites dans le bassin d'aération (recirculation) ou éliminées (boues en excès).

II.1.2.1.2 Procédés mettant en œuvre une culture fixe :

Dans les cultures fixées, la tendance naturelle des micro-organismes à se fixer sur un support est utilisée pour maintenir une concentration élevée en micro-organismes dans le réacteur tout en s'affranchissant des risques de perte. Dans les procédés à biomasse fixée, les micro-organismes ne sont plus en suspension dans la phase liquide mais fixés sur un support ou garnissage. Ils se développent à la surface du matériau et forment une couche appelée biofilm. Au cours du temps, l'épaisseur du biofilm augmente et une stratification apparaît avec superposition d'une couche aérobie près de la surface où l'oxygène et les éléments nutritifs peuvent diffuser et d'une zone anaérobie en profondeur, près du support. Ce phénomène provoque la mort des cellules proches du support, ce qui entraîne des décrochages locaux du biofilm.

II.1.2.2 Procèdes biologique anaérobie :

La méthanisation est utilisée avec succès pour éliminer les pollutions d'origine organique tout en produisant de l'énergie et en consommant moins que les traitements aérobies ce qui explique le nombre important de ses applications dans le domaine du traitement des effluents et des déchets solides de diverses origines.

II.1.2.2.1 Procèdes mettant en œuvre une culture fixée :

L'aptitude des micro-organismes à se fixer naturellement sur un support a été utilisée dans la conception de digesteurs anaérobies. Le support peut être fixe ou en suspension.

La présence d'un support permet d'augmenter la quantité de micro-organismes présents dans le digesteur et de séparer l'âge des boues et le temps de séjour du liquide.

On obtient ainsi des digesteurs d'un volume plus faible et plus compact avec des performances élevées.

Filtre anaérobie, film bactérien anaérobie se développe sur un support fixe, souvent en matériau plastique qui peut être réparti en vrac dans le réacteur ou bien orienté. Il est traversé par l'effluent à traiter en flux ascendant ou descendant.

Lors de l'utilisation de garnissages en vrac, une remise en suspension de l'ensemble du garnissage est nécessaire de temps à autre pour décolmater et éviter les chemins préférentiels qui peuvent se créer à la longue. Un recyclage de l'effluent permet de bien mélanger la pollution à traiter et de faire travailler l'ensemble du réacteur de manière homogène. La surface spécifique des garnissages est un paramètre important qui influence fortement les performances des réacteurs biologiques à biofilm.

Un garnissage orienté consiste en une disposition coordonnée des surfaces de fixation du biofilm comme par exemple un faisceau de tuyaux sur lesquels va se fixer le biofilm et au

travers desquels passera l'effluent à traiter. La distance entre les surfaces est tellement grande que les risques de colmatage par le développement du biofilm sont pratiquement nuls.

Lit fluidisé, ces réacteurs à biomasse fixée contiennent un matériau granulaire très fin dont le diamètre est inférieur à 0,5 mm, sur lequel se développe le biofilm. Les surfaces spécifiques sont de plusieurs milliers de mètres carrés par mètre cube de matériaux.

Les grains du support sont mis en fluidisation par un courant de liquide ascendant s'ils ont une densité supérieure à 1, ou descendante si la densité du support est inférieure à 1.

Ce type de réacteur permet d'obtenir de très fortes concentrations en micro-organismes (30 à 40 g · L⁻¹) et peut donc accepter les charges volumiques les plus élevées.

Compte tenu des temps de séjour qui peuvent être très courts, une acidification préalable peut être nécessaire. Pour assurer la fluidisation du matériau, il faut maintenir une vitesse de 5 à 10 m · h⁻¹, ce qui demande un recyclage de l'effluent. Un séparateur triphasique en sortie permet de récupérer le matériau qui pourrait être entraîné et de le recycler à l'intérieur du réacteur.

Les principaux avantages de ce procédé sont l'absence de risque de colmatage, le faible encombrement, les surfaces spécifiques importantes et la grande variation de débit possible dans la limite de la vitesse de fluidisation.

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).

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). 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).

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

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 (W_u) 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).

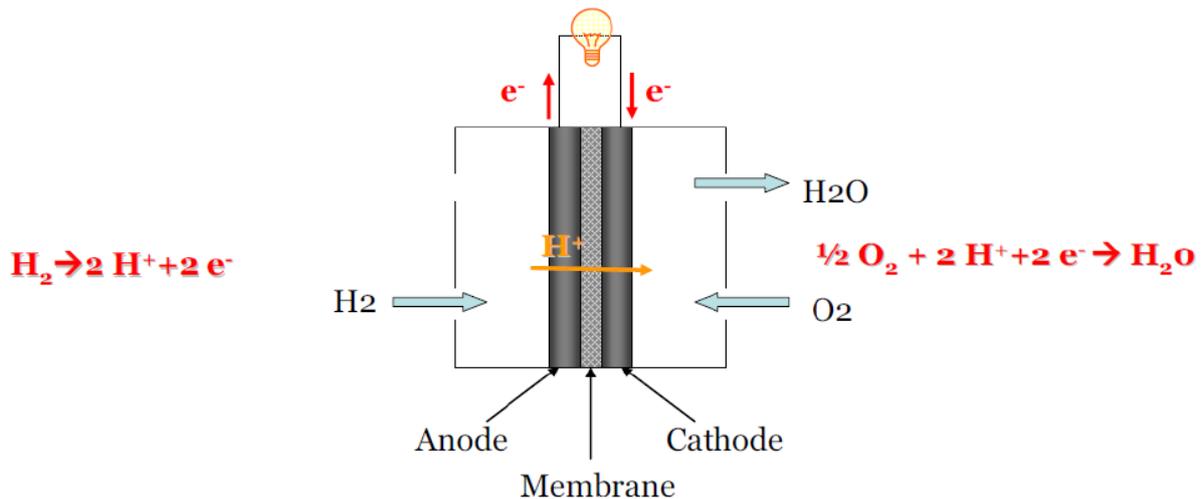


Figure 1 Schéma de principe de la pile à combustible

La 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 :

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

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.

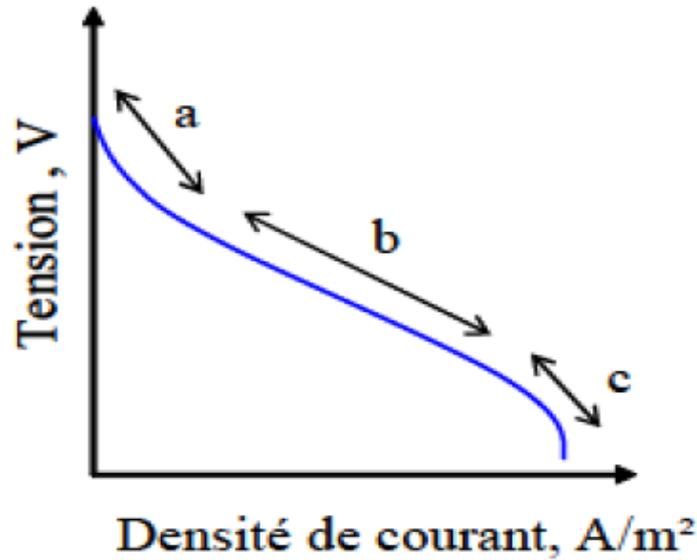


Figure 2 Courbe de polarisation d'une pile indiquant les trois régions de fonctionnement selon les types de surtension.

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 2 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.

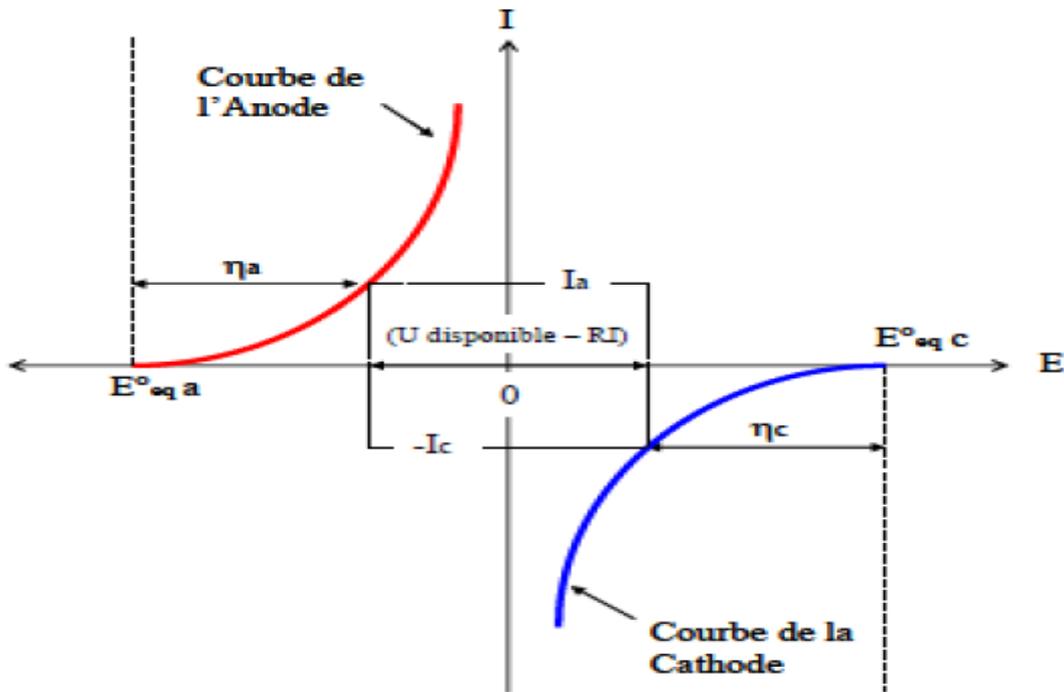


Figure 3 Allure des courbes de polarisation < Intensité – Potentiel > de l'anode et de la cathode d'une pile.

II.2.3 Principe de la pile à combustible microbienne :

La pile à combustible microbienne (PCM) est généralement constituée de :

- les électrodes ;
 - une résistance externe ;
 - une membrane échangeuse d'ions ;
 - un compartiment anodique contenant un anolyte ;
 - un compartiment cathodique contenant un catholyte
- (Cercado-Quezada, 2009)

Les électrodes

Les électrodes utilisées peuvent être sous forme de fil, de grille, de feuille, de plaque, d'éponge, de feutre, de barreau, de tube ou de granules. Les matériaux rencontrés dans les piles microbiennes sont le carbone et le graphite, l'acier inoxydable, le platine et le carbone vitreux réticulé. L'objectif est d'avoir une aire d'électrode la plus grande possible.

La résistance externe

Les électrodes sont connectées au-travers d'une résistance externe qui dissipe l'énergie produite par la pile. Le courant produit par la pile est faible pour les valeurs élevées de résistance et *vice-versa*, suivant la loi d'Ohm ($I = U/R$). La performance d'une pile est mesurée en variant la résistance externe et en mesurant la puissance produite pour chaque résistance.

Un nombre important de travaux reportent l'utilisation d'une résistance de 1000 Ω comme valeur standard pour faire débiter les piles sur de longues périodes, d'autres préfèrent utiliser la valeur de la résistance que génère la puissance maximale, 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.

La membrane

Les séparateurs sont utilisés afin d'éviter le mélange entre anolyte et catholyte lorsqu'ils sont différents et que les produits de réaction d'une électrode n'arrivent au voisinage de l'autre .

Les membranes échangeuses de protons des fournisseurs Nafion® et Ultrex® comptent parmi les plus utilisées pour les piles microbiennes.

Anolyte

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.

Catholyte

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.

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

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

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

II.2.4 Mode de fonctionnement d'une pile a combustible microbienne :

La pile à combustible microbienne est un dispositif utilisant comme catalyseurs les bactéries qui forment un biofilm à l'anode et y oxydent les matières organiques et inorganiques avec l'ultime objectif de générer un courant électrique. Cette propriété est possible grâce à la respiration anaérobie intracellulaire effectuée par les micro-organismes, processus leur permettant de subvenir à leur besoins énergétiques (Franks, Malvankar & Nevin, 2010; Schroder, 2007).

Pendant la métabolisation des composés organiques par les micro-organismes, les substrats sont oxydés, produisant ainsi des électrons (e^-) à l'intérieur de la bactérie. Ceux-ci sont par la suite éjectés de la cellule par une multitude de réactions cellulaires jusqu'au dernier échange avec l'accepteur final d'électron, situé à l'extérieur de la bactérie (Logan *et al.*, 2006; Shukla, Suresh, Berchmans & Rajendran, 2004). La chaîne respiratoire intracellulaire transportant les électrons et les protons peut comporter la déshydrogénase, les quinones, les coenzymes Q, les protéines fer/soufre et les cytochromes (Rabaey & Verstraete, 2005). La figure 4 présente le schéma d'un exemple de transport intracellulaire des électrons au sein de micro-organismes.

Les composés organiques peuvent aussi être fermentés, dépendamment de la complexité du substrat et des micro-organismes présents. Dans ce cas précis, une fraction du composé organique dégradé sert elle-même d'accepteur d'électrons et est réduite, alors qu'une autre part s'oxyde. Ce processus apporte toutefois le plus faible gain énergétique aux micro-organismes l'effectuant (Heider & Fuchs, 1997; Schroder, 2007). Les parties des composés organiques qui sont réduites lors de la fermentation peuvent par la suite servir à leur tour de substrat pour d'autres espèces microbiennes (Freguia, Rabaey, Yuan & Keller, 2008).

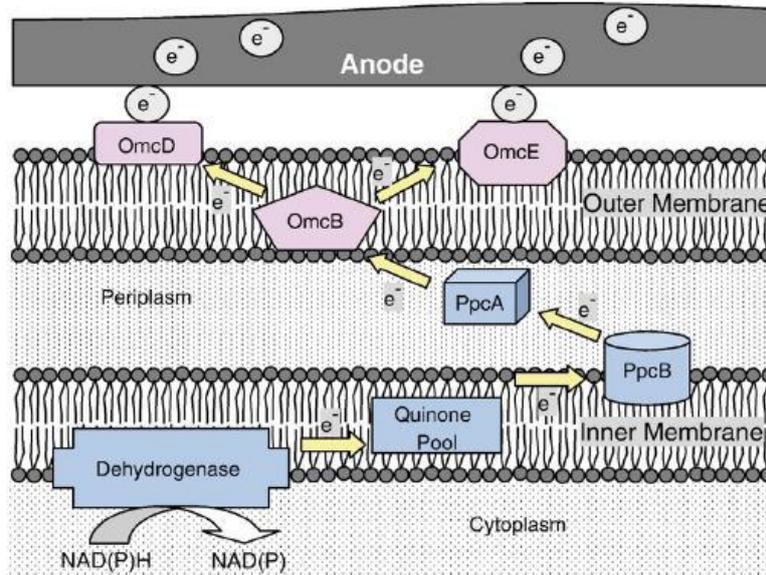


Figure 4 Exemple de transport intracellulaire d'électrons (Omc : cytochrome de la membrane externe; Ppc : cytochrome périplasmique) (Du, Li & Gu, 2007)

Tel qu'illustré à la Figure 4, les électrons générés par la métabolisation microbienne sont transférés de la bactérie à l'anode, la vitesse de ce transfert pouvant être augmentée en ajoutant un surfactant qui accroît la perméabilité membranaire (Wen, Kong, Ma, Ren & Pan, 2011). Ils voyagent ensuite par le biais d'un circuit électrique externe jusqu'à la cathode où ils sont consommés pour effectuer la réduction de l'oxygène (voir figure 3). Cette réaction, nécessite aussi les protons (H^+) qui sont également produits par les micro-organismes lors de l'oxydation des substrats, ceux-ci diffusant de l'anode à la cathode dans l'électrolyte (Logan *et al.* 2006).

Divers mécanismes de transfert des électrons entre les bactéries et l'anode sont proposés :

- par le biais de nanofils conducteurs, appendices externes conducteurs formés de protéines et produits par la bactérie.
- par l'intermédiaire de médiateurs externes effectuant la navette entre la bactérie et l'anode.

- par contact direct via des protéines intramembranaires tel qu'illustré à la Figure 4. De plus, la matrice du biofilm formé sur l'anode peut être conductrice, permettant le transport d'électrons éjectés entre les bactéries très éloignées de la surface et cette dernière, ce transfert étant effectué par des composantes telles que des nanofils, des cytochromes extracellulaires ou encore des médiateurs d'électrons liés à la matrice (Busalmen, Esteve-Núñez, Berná & Feliu, 2008; Debabov, 2008; Du *et al.*, 2007; Hernandez & Newman, 2001; Logan *et al.*, 2006; Lovley, 2008; Richter *et al.*, 2009; Schroder, 2007; Torres *et al.*, 2009).

La figure 5 illustre les trois premiers mécanismes cités. Un même micro-organisme peut éjecter les électrons par plus d'un mécanisme ; de la même façon, un consortium microbien peut utiliser plusieurs systèmes pour transférer ses électrons à l'anode, dépendamment de leur position au sein du biofilm formé (Hernandez & Newman, 2001; Lovley, 2008).

Comme son nom l'indique, le transfert direct d'électrons nécessite un contact direct entre les bactéries et l'électrode puisque les micro-organismes ne sont pas conducteurs en soi. Ainsi, le transfert se fait par le biais des protéines de transport d'électrons intégrées dans la membrane cellulaire bactérienne externe tel les cytochromes (Debabov, 2008; Du *et al.*, 2007; Schroder, 2007). Les micro-organismes relativement rapprochés de la surface de l'anode sans contact direct ont développé une approche alternative pour effectuer un transfert quasi-direct, soit les nanofils. En effet, ces pilis, récemment découverts, seraient connectés aux mêmes cytochromes concernés par le transfert direct des électrons de la bactérie à l'anode (Debabov, 2008; Reguera *et al.*, 2005; Schroder, 2007).

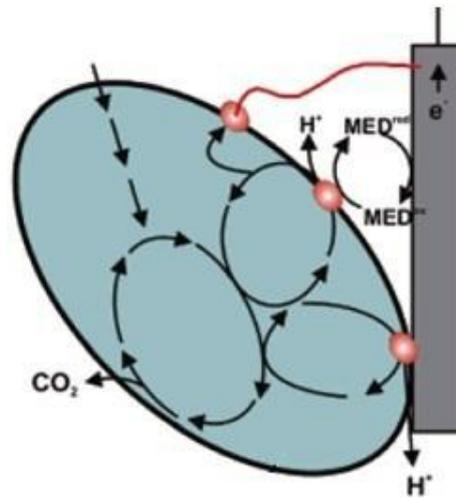


Figure 5 Mécanismes de transfert des électrons à l'anode via : A) nanofils, B) médiateurs externes et C) par transfert direct via protéines intramembranaires (Logan *et al.* 2006)

Tel que mentionné, le transfert des électrons à l'anode peut aussi s'effectuer en utilisant un médiateur externe pouvant être ajouté dans la solution de la pile à combustible microbienne (thionine, colorants organiques, anthraquinone-2,6-disulfonate) ou produit naturellement par les micro-organismes (phénazine, quinones, flavines, acide humique, hydrogène, formate). Ces médiateurs sont employés par les bactéries comme accepteur final d'électron sous leur forme oxydée en les réduisant, la forme réduite s'oxydant ensuite à l'anode, permettant ainsi de recommencer le cycle. Un médiateur peut être une substance produite à l'intérieur même des cellules et qui peut en sortir pour être oxydée à l'anode, pouvant ensuite dans certains cas entrer de nouveau dans les bactéries (Debabov, 2008; Hernandez & Newman, 2001; Logan *et al.*, 2006; Schroder, 2007; Shukla *et al.*, 2004).

Certaines exigences doivent être remplies afin qu'un tel processus soit efficace, dont entre autres : (Fricke, Harnisch & Schroder, 2008; Schroder, 2007; Shukla *et al.*, 2004).

- La correspondance du potentiel du médiateur et des métabolites impliqués.
- La non-interférence du médiateur avec d'autres processus métaboliques.
- La stabilité des états d'oxydation du médiateur.
- La grande activité du processus d'oxydation du médiateur à l'électrode.

Les piles à combustible microbiennes basées sur des médiateurs excrétés naturellement par les micro-organismes se sont montrées plus performantes que celles fonctionnant avec un médiateur ajouté, mais toutefois moins qu'une pile basée exclusivement sur le transfert direct d'électrons (Ieropoulos, Greenman, Melhuish & Hart, 2005), cette conclusion étant basée sur l'efficacité coulombique (taux de transformation du substrat en électricité). Il est toutefois important de noter que l'addition d'un médiateur doit se répéter périodiquement afin de conserver la capacité d'échange d'électrons entre les micro-organismes et l'électrode (Schroder, 2007), alors que la génération de médiateurs par les bactéries est naturellement augmentée par la présence de l'anode chargée, ces médiateurs pouvant être utilisés par d'autres bactéries que celles les ayant produits (Hernandez & Newman, 2001; Rabaey, Boon, Hofte & Verstraete, 2005a).

II.3 Amélioration des performances par l'optimisation des constituants et des conditions opératoires :

II.3.1 Sélection du biocatalyseur :

Le biocatalyseur des piles, c'est-à-dire les microorganismes qui vont adhérer aux électrodes et assurer le rôle d'électro-catalyseur, peut provenir d'une culture pure, d'une culture mixte ou d'un consortium naturel. Ces microorganismes ont été appelés « anodophiles », « exoelectrogens », « electrogenic », « anode-respiring bacteria » et « electrochemically active bacteria » (Lovley DR, 2008).

Des analyses ADN montrent que les populations microbiennes varient suivant le combustible ajouté. La pile alimentée avec de l'acétate présentait majoritairement des Proteobactéries. Cette pile a atteint des densités de puissance égale à 364 mW/m² avec une résistance de 500Ω, (Lee et al. 2003). Même si les populations microbiennes des boues aérobies peuvent devenir anaérobies, l'utilisation des populations déjà anaérobies a parfois paru plus judicieux (Kim et al. 2007), ces auteurs utilisent des boues anaérobies provenant d'un digesteur anaérobie secondaire. Ces études ont été menées avec deux sortes de piles, l'une à deux compartiments séparés par une membrane échangeuse de protons, l'autre d'un seul compartiment avec une cathode à air. Cette étude insiste sur l'influence du design de la pile, ainsi en utilisant de l'éthanol comme combustible, la pile à deux compartiments donne 40 mW/m² alors que la mono-compartiment atteignait 488 mW/m².

Similairement aux observations de (Lee et al. 2003), l'analyse des populations microbiennes a montré la présence de bactéries avec des séquences similaires à *Proteobacterium*. Les autres groupes trouvés étaient *Clostridia*, *Bacteroides*, *Flavobacteria* et *Sphingobacteria*.

Les piles qui utilisent une culture mixte ou un consortium comme source de biocatalyseur ont généralement une résistance plus élevée aux perturbations en cours de fonctionnement, une grande adaptabilité dans l'utilisation des combustibles et des puissances produites supérieures (Pham & Verstraete, 2006).

II.3.2 Sélection du combustible :

Le combustible doit être un composé biodégradable et non toxique pour les microorganismes. Les premières études menées sur les combustibles ont été focalisées sur les composés de faible poids moléculaire, tels que des carbohydrates comme le glucose (Chaudury & Lovley, 2003; Kim et al. 2000), des acides organiques tels que l'acétate, le propionate, le malate, le lactate et le succinate (Bond & Lovely, 2005; Holmes et al. 2004; Min & Logan, 2004), des alcools comme l'éthanol (Kim et al. 2007), ainsi que pour l'abattement simultanée des composés inorganiques tels que le sulfate (Cooney et al. 1996; Rabaey et al. 2006) ou le chrome (Li et al. 2008). Plus tard, l'intérêt pour les combustibles complexes a conduit à tester de la cellulose, des mélasses, ainsi que de la chitine (Melhuish et al. 2006; Niessen et al. 2005; Rezaei et al. 2007).

Simultanément, des études se sont développées sur la possibilité d'utiliser les déchets domestiques (Liu et al. 2004 ; Rabaey et al. 2005) ou industriels (Gil et al. 2003 ; Heilmann & Logan 2006 ; Oh and Logan, 2005 ; Rabaey et al. 2005), des déchets agricoles parfois directement issus des fermes (Min et al. 2005 ; Zuo et al. 2006 ; Scott and Murano, 2007) et même des composés récalcitrants comme la dechloration du tri-chloroethene ou la dégradation de composés phénoliques (Aulenta et al. 2008 ; Catal et al. 2008) ont été envisagés par des groupes surtout engagés dans le génie environnemental.

II.3.3 Sélection de l'électrode :

Plusieurs travaux ont tenté d'améliorer les cinétiques de transfert d'électrons en modifiant la surface des électrodes. Des tentatives de modifications électrochimiques de la surface d'une électrode ont été décrites (Scott et al. 2007). Ils ont créé à la surface d'électrodes en feutre de graphite des groupes quinones destinés à former des sites actifs pour améliorer le transfert électronique avec les cellules microbiennes.

Les effets de la concentration et du type de catalyseur ont aussi été étudiés sur des anodes, essentiellement sur des cas spécifiques. Certaines piles ne mettent pas en œuvre des transferts direct entre cellules microbiennes et électrodes, mais utilisent des microorganismes capables de produire de l'hydrogène. Dans ce cas, le problème de la catalyse de l'oxydation de l'hydrogène sur l'anode reste entier et il est nécessaire d'utiliser des catalyseurs métalliques tels que le platine. (Cheng et al. 2006) diminuent la charge de platine d'un facteur cinq, avec une réduction de la performance de seulement 1,2. D'autres auteurs proposent un catalyseur CoTMPP (cobalt tétraméthylphénylporphyrine) comme substitut du platine. (Niessen et al. 2004) utilisent des polyanilines fluorées pour modifier la surface de l'anode et protéger le platine de la pollution chimique et microbienne. Dans le même groupe de recherche (Rosenbaum et al. 2007) ont évalué le carbure de tungstène comme catalyseur d'anode. A notre connaissance, beaucoup moins d'études ont tenté d'améliorer l'adhésion des biofilms microbiens sur les électrodes. (Cheng & Logan 2007) ont proposé un traitement d'une anode en tissu de carbone par de l'ammoniac. Ils obtiennent une augmentation de la charge électrostatique de la surface qui améliore l'adhésion microbienne et augmente les performances de la pile. Cette amélioration est expliquée par l'augmentation de l'adhésion bactérienne qui a lieu dès le démarrage de la pile couplée à l'augmentation de la vitesse des transferts d'électrons. (Liu et al. 2007) prétraitent l'anode d'une pile marine par oxydation électrochimique en milieu acide sulfurique. Les auteurs observent que la distribution de la flore constituant le biofilm sur l'anode est remarquablement modifiée.

II.3.4 Sélection du support :

Un des aspects les plus importants pour les traitements anaérobies à biomasse fixée est la sélection du matériau de support. Parmi les matériaux qui ont été utilisés pour l'adhésion de la biomasse sont : les pousses de bambou, Graphite (Colin et al, 2007.), Des coquilles de noix de coco (Torres et al, 2003)., De cendres provenant des fours, des céramiques poreuses (Gourari et Achkari-Begdouri, 1997), mousse de polyuréthane (Zaiat et al, 1996;.. Ribeiro et al, 2005), des fibres de nylon (Chaiprasert et al, 2003), PVC (Ruiz et al, 1997;.. Show et Tay, 1999).

III Matériels et Méthodes :

Ce chapitre décrit les matériaux utilisés comme source de biocatalyseurs ou inoculum, les supports pour fixer la biomasse ainsi que l'effluent laitier testé comme combustible ou substrat, les différents montages utilisés, les techniques d'analyse chimique et les méthodes d'évaluation de l'efficacité des piles.

Afin de mieux comprendre les mécanismes de nos piles nous allons faire varier différents paramètres qui sont :

- la nature des boues
- la nature du support
- la nature de l'électrode
- les dimensions du réacteur

III.1 Source de biocatalyseur :

Les boues ont été collectées dans le digesteur secondaire de la station d'épuration des eaux usées de Baraki. En effet, sachant que le transfert d'électrons de nos piles se fait à l'aide d'une biomasse en anaérobiose, pour cela nous avons choisie cette source très riche en microorganisme.

Concernant les boues activées les prélèvements ont été faits dans la même station au niveau des aérateurs.

III.2 Combustible :

Nous avons choisi d'utiliser l'effluent laitier comme combustible pour ses propriétés très intéressantes dues à une forte teneur en matière organique qui permettra le développement et le survie des microorganismes.

Matériels et Méthodes

La collecte a été faite au niveau du centre de production de Colaital à Birkhadem, les échantillons ont été congelés à -7°C jusqu'à leur utilisation.

Les caractéristiques de notre effluent sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau 1 - Caractéristiques de l'effluent laitier.

DCO (mg/L DCO)	pH	Conductivité (mS/cm ²)	Nitrites (mg/L)	Nitrates (mg/L)	Ammoniaque (mg/L)
600-800	10.82	0.2	3.5	5.7	6.5

III.3 Support :

Pour faire office de support aux bactéries électroactives, nous avons choisi d'utiliser le graphite et le polyéthylène.

III.3.1 Graphite :

Le graphite en granules a été offert par la société SNVI, qui se trouve dans la zone industrielle de Rouiba.

Le graphite est conducteur et servira donc d'anode en plus de support. Il possède une bonne stabilité chimique, n'interfère pas avec les réactions métaboliques des bactéries et possède une surface spécifique élevée. (Srikanth et al, 2011).

III.3.2 Polyéthylène :

Le PEBD a été offert par la société TRANSPOLYMER, qui se situe à El-Harrach. Il a pour avantage d'être un support inerte qui ne va pas intervenir dans les réactions qui auront lieu.

III.4. Réacteur aérobie :

Le réacteur est constitué d'un erlen-meyer de 1000mL en verre, remplie avec 200mL de boue activée et 800mL d'effluent laitier.

Le réacteur était aère avec une pompe d'aquarium et agité en continue.

III.5. Eléments du dispositif des piles :

On a utilisé des piles a deux compartiments qui sont constitués de compartiments cathodiques anodiques et d'un pont salin pour les relier.

III.5.1. Piles à biomasse libre :

Les piles étaient constituées de deux compartiments (cathodique et anodique) reliés par un pont salin.

Le compartiment anodique est constitué d'un récipient cylindrique en verre de 500ml hermétiquement fermé et recouvert de papier d'aluminium afin d'éviter la formation d'algues due à la lumière et d'une électrode en acier inoxydable. Ce compartiment était rempli avec 100ml de boue digérée et 400ml d'effluent.

Concernant les compartiments cathodiques, on a utilisé des récipients ouverts pleins d'eau dans lesquels on a introduit une électrode en acier inoxydable. La pile est représentée sur le schéma suivant :

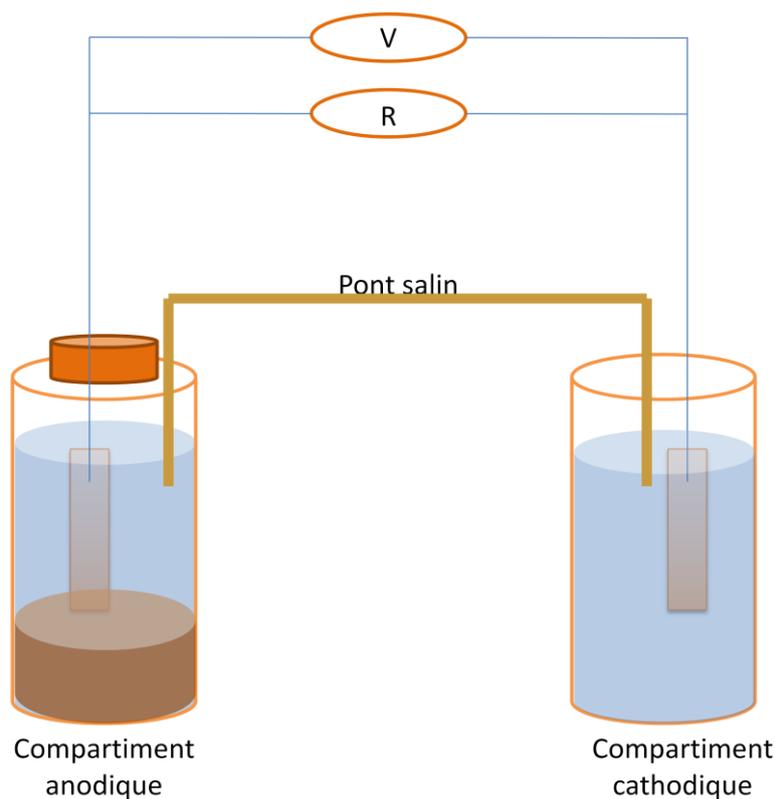


Figure 6 Dispositif expérimental de la pile à biomasse libre.

III.5.2 Pile à biomasse fixée :

Les piles sont constituées de récipients cylindrique en PVC ou en plexiglas de différent volume afin d'étudier l'effet de ce paramètre sur les performances des PCM.

Les compartiments anodiques en plexiglas ont été recouverts avec du papier aluminium pour éviter la formation d'algues et ont été fermés. Par contre ceux en PVC leurs aspect opaque empêche la pénétration de la lumière évitant le développement des algues qui pourrait produire de la matière organique augmentant la DCO et aussi produire de l'oxygène qui à son tour risque d'inhiber la production d'électricité par les microorganismes électroactifs.

Le compartiment anodique a été rempli avec le support (billes de polyéthylène ou granules de graphite) sur lequel la biomasse a été fixée par une simple mise en contact durant plusieurs jours. Une électrode a également été introduite elle servira de collecteur d'électrons.

Matériels et Méthodes

Concernant les compartiments cathodiques, on a utilisé des récipients ouverts plein d'eau dans lesquels on a introduit une électrode en inox ou en graphite.

Les caractéristiques de nos piles sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau 2 - Caractéristiques des piles à biomasse fixée.

Pile / contenus	Inoculum	Electrode	Effluent	Support
Pile 1	Boue digérée	Acier inoxydable	Laitier	Graphite
Pile 2	Boue digérée	Acier inoxydable	Laitier	Graphite
Pile 3	Boue digérée	Acier inoxydable	Laitier	PEBD
Pile 4	Boue digérée	Acier inoxydable	Laitier	PEBD
Pile 5	Boue digérée	Acier inoxydable	Laitier	Graphite
Pile 6	Boue digérée	Acier inoxydable	Laitier	PEBD
Pile 7	Boue digérée	Acier inoxydable	Laitier	Graphite
Pile 8	Boue digérée	Acier inoxydable	Laitier	PEBD
Pile 9	Boue activée	Acier inoxydable	Laitier	Graphite
Pile 10	Boue activée	Acier inoxydable	Laitier	PEBD
Pile 11	Boue digérée	Graphite	Laitier	PEBD
Pile 12	Boue digérée	Acier inoxydable	Laitier	PEBD

La pile est représentée sur le schéma suivant :

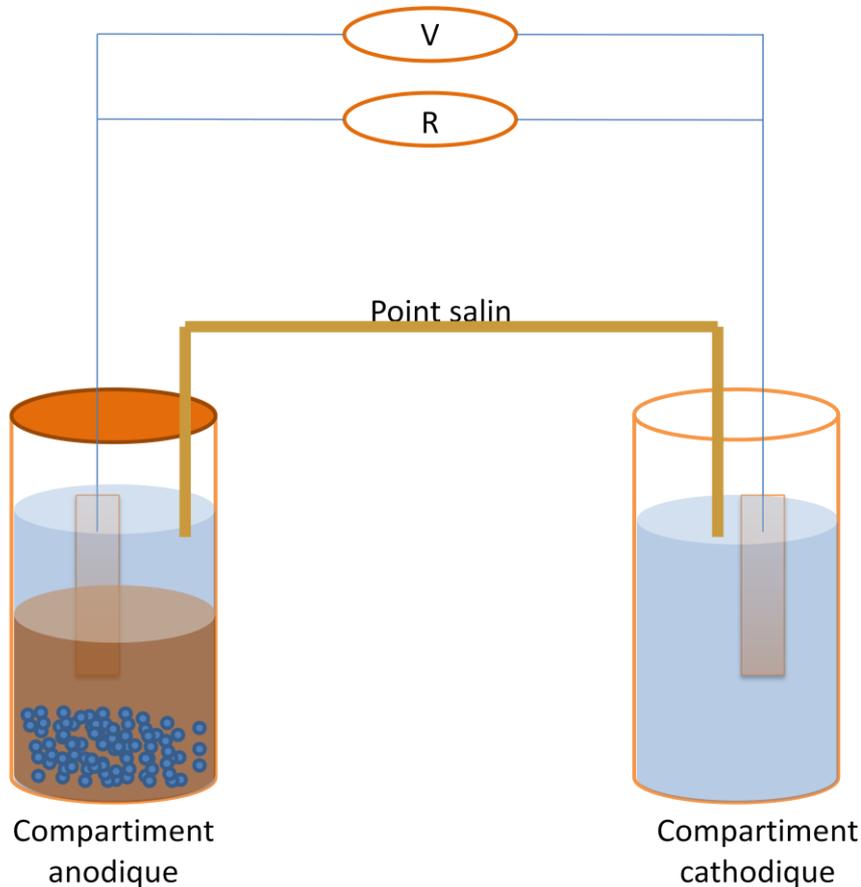


Figure 7 Dispositif expérimental de la pile à biomasse fixée.

III.5.3. Electrodes :

Nous avons utilisé des électrodes de même nature pour la cathode et l'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.

Nous avons également utilisé des tiges de graphite comme électrodes.

Les dimensions des électrodes en inox sont de 36cm^2 et 72cm^2 , concernant ceux en graphite la dimension est de 36cm^2 .

La nature faiblement poreuse de l'acier inoxydable fait que 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.

L'électrode en graphite quant à elle possède une surface rugueuse qui permet une meilleure adhésion des microorganismes, ce qui devrait permettre, en théorie, une meilleure production d'énergie.

III.5.4. Pont salin :

Les deux compartiments étaient reliés par un pont rigide de différentes longueurs selon le volume du réacteur entre 8 et 14 cm de longueur et 0.2cm de diamètre. On a pris le soin de bien immerger le pont salin dans le réacteur.

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

L'avantage d'utiliser un pont salin pour relier les deux compartiments est 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). Le principal désavantage du pont salin est l'augmentation de la résistance interne de la pile.

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.5.5. résistance externe :

Lors du suivi de la dégradation de la matière organique et de production de courant, nous avons choisi d'utiliser une résistance de 1.2k Ω , qui est la résistance moyenne utilisée dans les publications.

En effet, les biopiles sont des procédés récents et il n'existe pas pour l'instant de conventions concernant les résistances à utiliser.

III.6. Techniques d'analyse et de mesures des performances de la pile à combustible microbienne:

Afin de caractériser notre effluent laitier nous avons procédé aux analyses suivantes.

III.6.1. Mesure du PH et de la conductivité :

Le premier paramètre auquel on s'est intéressé lors de la caractérisation de l'effluent laitier est le pH, en effet il revêt une importance considérable dans tous les processus impliquant des mécanismes biologiques et électrochimique, il est donc nécessaire de s'y intéresser et de voir son influence. La mesure du pH a donc été réalisée à l'aide d'un pH-mètre (HANNA Instruments, pH 211).

Concernant la conductivité il est important de la mesure dans tous procédés électrochimique, il est donc essentiel d'avoir une information sur ce paramètre. Nous avons donc mesuré la conductivité initiale de l'effluent grâce à un conductimètre (Hanna Instruments, EC 214).

III.6.2. Mesure de la demande chimique en oxygène :

Nous avons choisi de nous intéresser à la demande chimique en oxygène (DCO), afin d'estimer la variation de la quantité de 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 :

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

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.

III.6.3. Mesure du voltage et de la densité de courant :

Le suivi de la pile a été réalisé en mesurant le voltage avec un multimètre et on a enregistré aussi à l'aide d'un enregistreur afin de voir comment évolue le voltage durant 72h sans interruption l'enregistreur est de type (LINSEIS –L6512B), la courbe obtenue est linéaire.

Le voltage U (V) en circuit fermé avec la résistance R de 1.2 k Ω 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, ce qui donne 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 :

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

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 en m² :

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

Enfin, la densité de puissance P (w/m^2), qui correspond à la puissance rapportée à la surface d'électrode, cette puissance étant elle-même le produit de la tension U (V) et de l'intensité du courant I (A), est déterminé comme suit :

$$P = U.I / A$$

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 la performance électrique et la consommation du substrat organique présent dans le milieu, qu'on appelle le rendement faradique.

III.6.4. 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 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 consommé 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 exo électrogènes ou d'autres bactéries n'intervenant pas dans le mécanisme de production d'électricité.

III.6.5. Détermination de la résistance interne :

Afin de déterminer la résistance interne des piles, nous avons renouvelé le milieu et avons laissé le voltage atteindre sa valeur maximale.

Nous avons ensuite utilisé une résistance variable et avons mesuré le voltage pour chaque valeur de la résistance.

A partir de ces résultats la courbe du voltage en fonction de l'intensité a été tracée et la pente de la région linéaire de la courbe correspond à la résistance interne.

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 constituants adéquats de notre pile nous nous sommes intéressés à l'influence de plusieurs paramètres des réacteurs qui composent nos PCM et qui sont la nature du support, la nature des boues, la nature des électrodes et enfin le volume des piles.

IV.1 Performances du réacteur aérobie :

Afin d'estimer les qualités épuratoires des piles, nous allons comparer leur efficacité avec celles d'un réacteur aérobie avec boues activées.

Le traitement par boues activées étant la méthode de traitement biologique la plus utilisée actuellement.

Rappelons que le réacteur a été inoculé avec 200ml de boue activée et 800ml d'effluent laitier, puis nous avons procédé à une aération et une agitation. Le graphique suivant montre l'évolution de la DCO résiduelle au cours du temps :

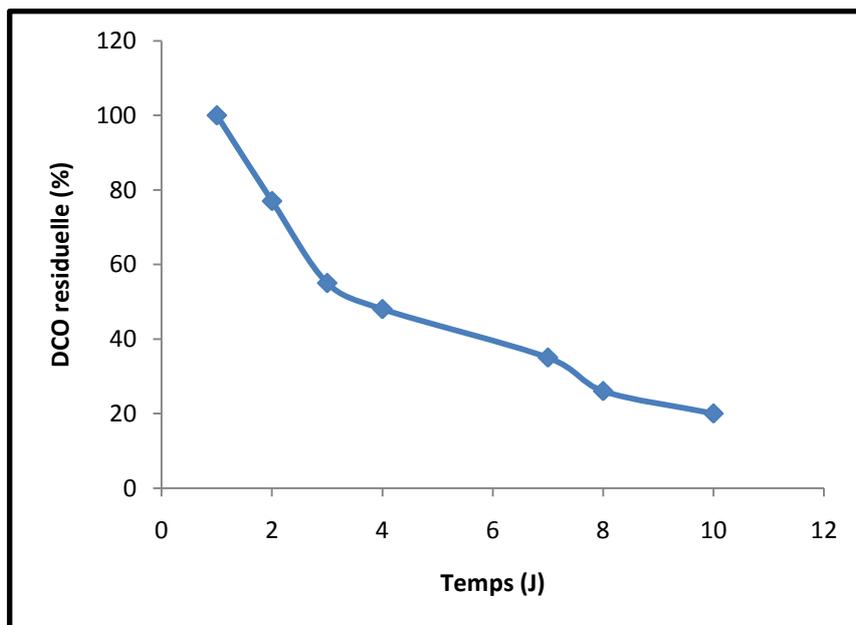


Figure 8 Evolution de DCO résiduelle en fonction du temps pour le réacteur aérobie.

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

On voit bien que la DCO résiduelle diminue en fonction du temps, cela correspond à une dégradation de la matière organique due à une activité bactérienne. Cela dit on remarque qu'après trois jours seulement, On atteint un taux d'abattement de 50%. On constate également qu'on atteint un taux d'abattement de 80% après 10 jours.

Ces résultats sont parfaitement cohérents car il est connu que les procédés aérobies sont plus rapides que les procédés anaérobies, par contre les procédés aérobies sont très gourmands en énergie car ils nécessitent une aération constante. (Nadais et *al*, 2010)

La recherche sur les piles à combustible microbiennes se concentre sur le traitement des eaux usées d'une part parce que ces déchets organiques sont à disposition en masse et contiennent une grande quantité d'énergie. D'autre part, la gestion énergétique des stations d'épuration n'apparaît pas optimale aujourd'hui et peut être rendue plus efficace par l'utilisation de PCM.

L'eau usée d'une zone urbaine contient 8 à 10 fois plus d'énergie que nécessaire pour son traitement (Shizas et *al*, 2004). Or, une station d'épuration ultramoderne n'en récupère que 25 %. Actuellement, le bilan énergétique du traitement des eaux usées est même négatif à cause du traitement biologique. En effet, l'aération des bassins biologiques correspond à env. 50 % du coût d'énergie total d'une station d'épuration. (Fabian Fischer, 2011).

Avec une pile à combustible microbienne, l'aération du bassin biologique est fortement réduite et déplacée vers la cathode où l'on utilise beaucoup moins d'énergie pour l'aération. Certaines cathodes sont même conçues pour une aération passive.

Les piles vertes offrent donc la possibilité de générer de l'énergie renouvelable pendant le traitement biologique des eaux usées dont les coûts seront considérablement réduits. Le bilan énergétique sera alors positif et les stations de traitement des eaux usées deviendront des producteurs d'énergie nette : au lieu de payer pour l'électricité, les stations d'épuration d'eau pourront en générer. (Fabian Fischer, 2011).

Intéressons-nous donc dans un premier temps au procédé à biomasse libre sur les performances épuratoires et la production d'électricité de la PCM.

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

IV.2 Performance de la PCM à biomasse libre :

Intéressons-nous en premier lieu au voltage a circuit ouvert de nos piles, rappelons que les piles sont dotées de réacteur en verre, remplie avec 100mL de boue digère et 400mL d'effluent laitier.

Le graphe représente l'OCV en fonction du temps de nos six piles :

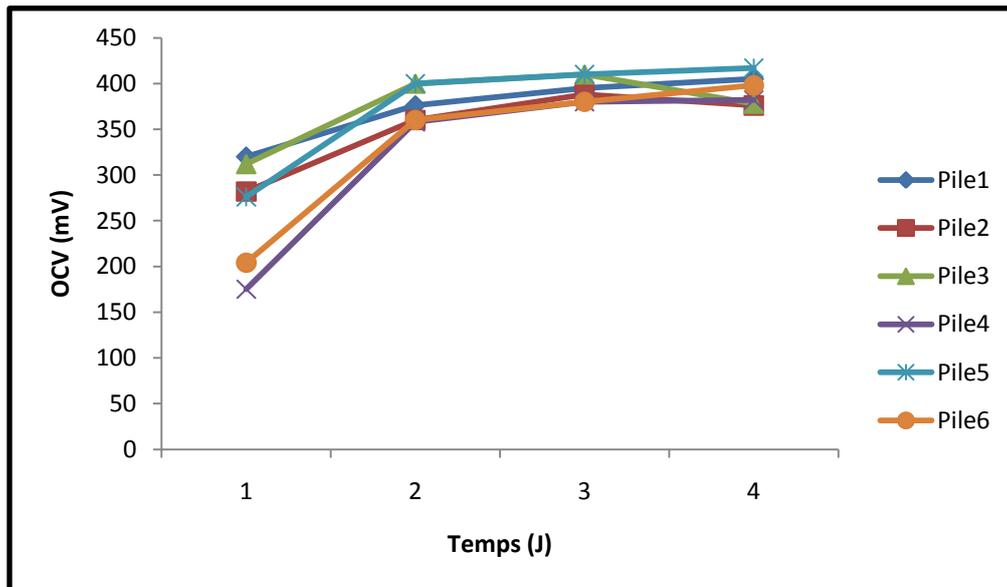


Figure 9 Evolution du voltage à circuit ouvert des piles à biomasse libre.

Il semble évident d'après les six courbes représentées dans la Figure 9 que la tendance est à l'augmentation, mais au bout de trois jours on constate que le voltage est constant, d'une valeur de 350mV à 400mV.

Cela veut dire qu'il faut un certain temps aux bactéries pour s'acclimater au milieu dont ils disposent, afin de synthétiser les enzymes nécessaires pour dégrader la matière organique présente dans l'effluent.

Des résultats similaires ont été observés par l'équipe de Babu et Lenin, qui ont aussi mesuré l'OCV et ont obtenu des courbes similaires. (Babu, M Lenin, Mohan, S Venkata, 2012).

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

Afin de mesurer la puissance on a fermé les circuits des piles ce qui va permettre aux piles de débiter, le graphe obtenu représente l'évolution de la puissance en fonction du temps.

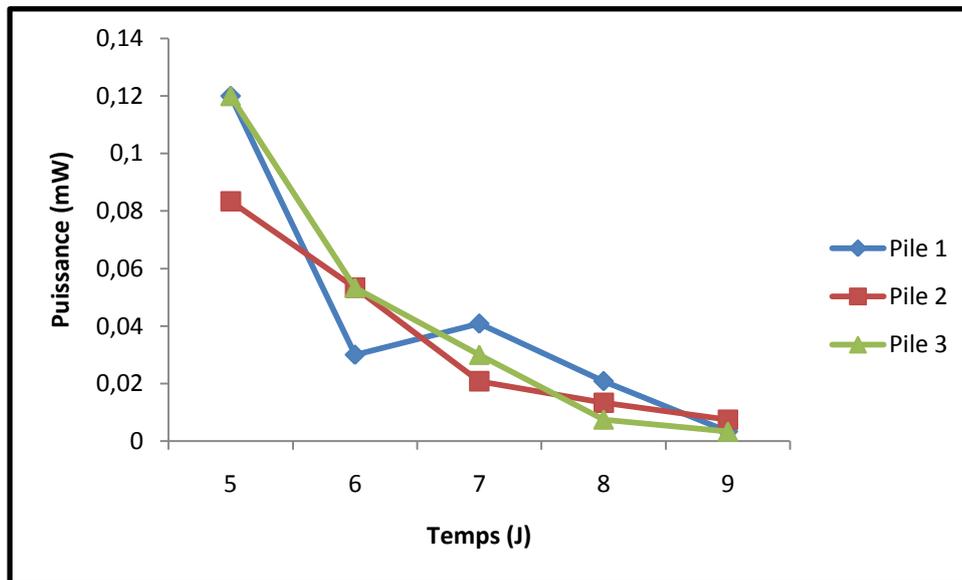


Figure 10 Evolution de la puissance en fonction du temps des piles à biomasse libre.

On constate qu'il y a une tendance décroissante, la puissance diminue et cela correspond à une diminution de la quantité de matière organique présente dans le milieu en effet, l'énergie produite est liée à la quantité de substrat, c'est-à-dire de matière organique (Min et al, 2005).

On a calculé les densités de puissance maximales pour chaque pile, les valeurs sont de 3.3 mW/m², 2.6 mW/m² et 3.5 mW/m². On regrettera cependant les faibles valeurs qui dépassent à peine les 3 mW/m², ceci étant attribué à la résistance interne élevée que l'on ne peut éliminer et qui est due à l'utilisation d'un pont salin pour relier les deux compartiments de la pile. D'autres chercheurs qui ont utilisé des ponts salins ont obtenu des résultats similaires (Min et al, 2005).

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).

Il est nécessaire de connaître l'évolution de la DCO afin de confirmer les résultats précédents et de mieux comprendre les mécanismes des piles, d'après le graphe suivant :

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

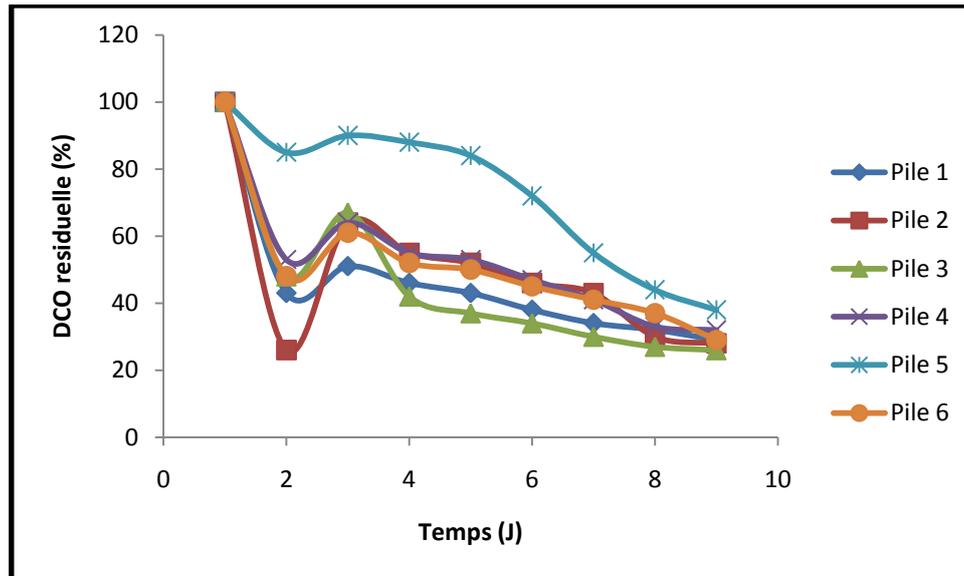


Figure 11 Evolution de DCO en fonction du temps des piles à biomasse libre.

On voit bien d'après le graphe qu'il ya une tendance décroissante, c'est durant les trois 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.

Après le quatrième jour on peut supposer que 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. (Min et al, 2005).

IV.3 Performance de la PCM à biomasse fixée :

On s'intéressera dans ce chapitre à l'influence du volume du réacteur et de la nature de l'inoculum et des électrodes sur des piles dans lesquelles la biomasse a été fixée sur deux supports qui sont des granules de graphite et des billes de polyéthylène basse densité.

IV.3.1 Influence de l'inoculum sur les performances de la PCM :

Afin d'étudier l'influence de l'inoculum sur nos piles nous allons comparer les performances de chacune d'elle, en utilisant des consortiums bactériens différents.

Nous allons noter les piles qui ont été inoculées avec de la boue digérée mélangée à du graphite et à du polyéthylène respectivement par (1) et (3). Par contre les piles (9) et (10) sont

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

munies d'un réacteur identique mais inoculé avec de la boue activée mélangée a du graphite et du polyéthylène respectivement.

Intéressons-nous en premier lieu à la puissance générée par les piles et l'évolution de la DCO résiduelle, les résultats sont présentés dans les graphes suivants :

IV.3.1.1 Pile à boue digère :

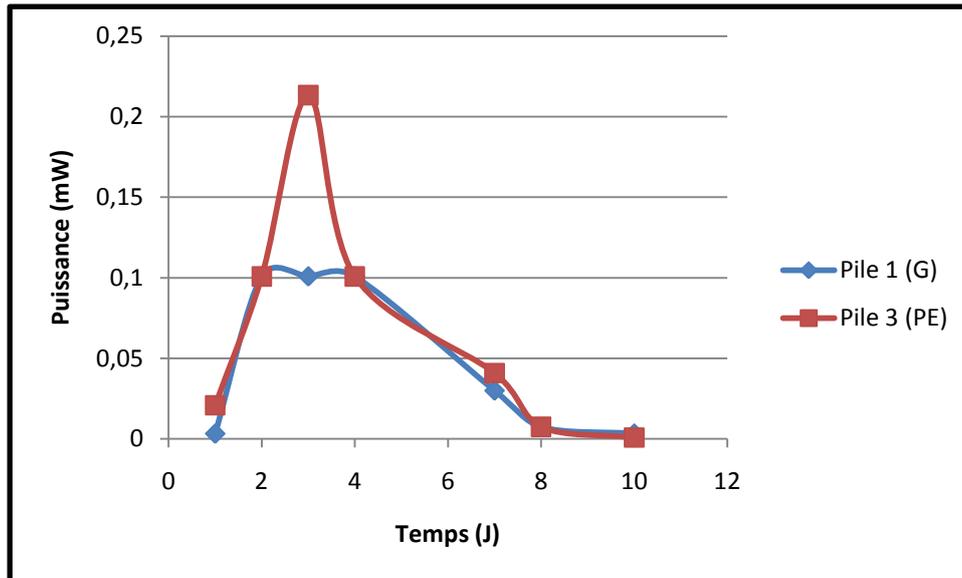


Figure 12 Evolution de la puissance en fonction du temps des Piles (1) et (3).

On observe une augmentation de la puissance progressive ce qui est normal car il faut du temps pour que les bactéries colonisent l'électrode et synthétisent les médiateurs qui vont transporter les électrons vers l'anode. Une puissance maximale est atteinte après trois jours, on a obtenu 0,1mW pour les piles qui contiennent du graphite et 0,2mW pour celles qui contiennent du polyéthylène. Ces puissances maximales sont faibles, cela est du en partie à une résistance interne très élevée.

Au bout du quatrième jour la puissance diminue progressivement, ceci correspond à une réduction de la quantité de substrat, il a été mentionné précédemment que la puissance dépendait de la quantité de substrat présente (Min et al, 2005).

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

Les graphes suivants montrent l'évolution de la DCO résiduelle au cours du temps :

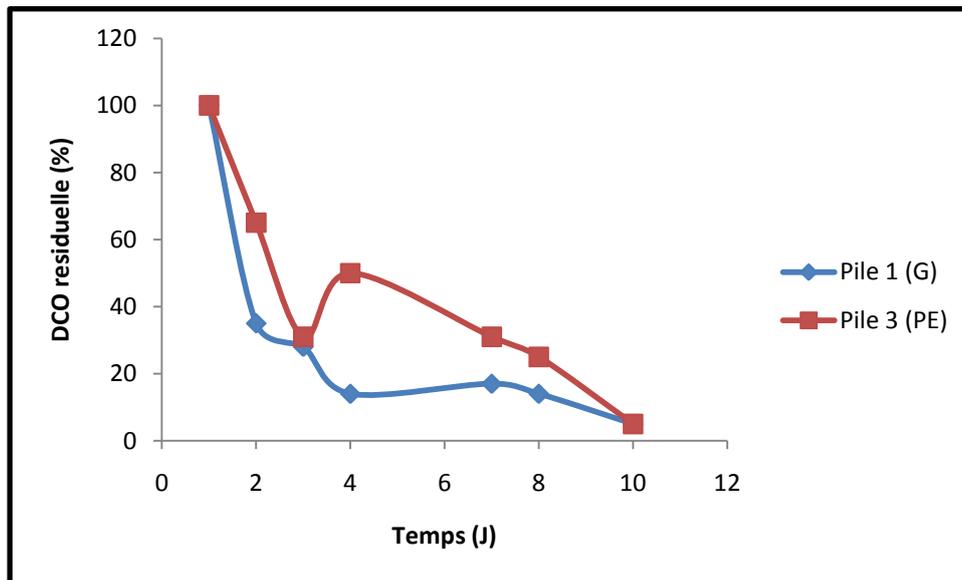


Figure 13 Evolution de la DCO résiduelle en fonction du temps des Piles (1) et (3).

Il semble évident que d'après les deux courbes de la Figure 13, la DCO résiduelle diminue de manière significative surtout durant les trois premiers jours durant lesquels la puissance générée est maximale.

A partir du quatrième jour on remarque que l'abattement de la DCO devient moins rapide ceci serait dû à la présence de matière organique plus récalcitrante, on constate également qu'à partir de ce jour la puissance générée devient plus faible.

Le taux d'abattement est de 95% pour les deux piles ce qui est élevé cela peut être expliqué par une bonne fixation de la biomasse sur les supports graphite ou le polyéthylène et une éventuelle adsorption de la matière organique sur le support.

Dans d'autres études un support en polyuréthane a été utilisé, ce qui a permis une bonne rétention de la biomasse et un abattement de la DCO de 86% (Ratusznei, S. M et al, 2000).

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

IV.3.1.2 Pile à boue activée :

Le graphe suivant montre l'évolution de la puissance générée par les piles au cours du temps :

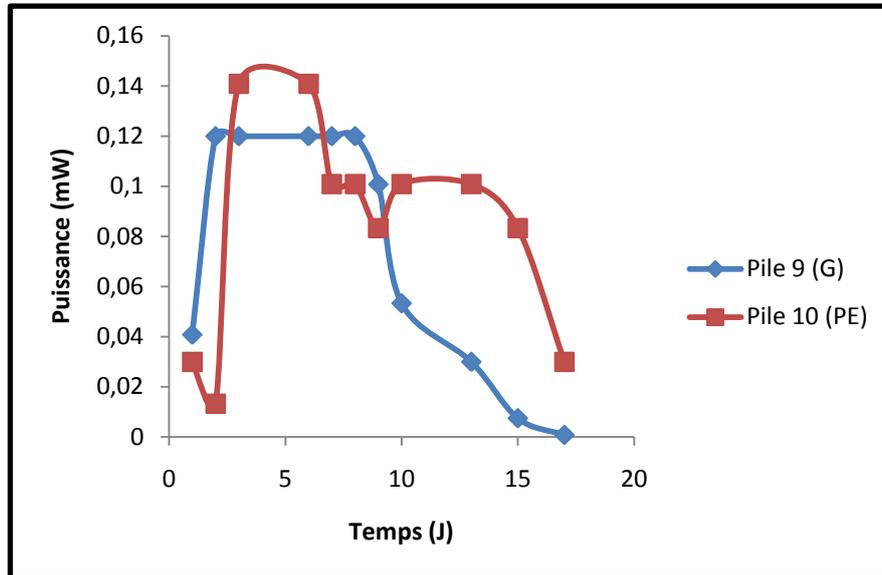


Figure 14 Evolution de la puissance en fonction du temps des piles (9) et (10).

On constate que c'est la même allure de celle des piles (1) et (3), une tendance croissante et rapide au début, jusqu'aux quatrièmes jours ou le maximum de puissance est atteint.

Après le cinquième jour on remarque que la puissance est constante, on peut supposer que durant cette période la quantité de substrat est suffisante et la vitesse de sa dégradation relativement constante. Après le dixième jour la puissance commence à diminuer pour la pile (9) et le même phénomène est observé pour la pile (10) à partir du treizième jour, ces résultats sont semblables à ceux observés pour les piles (1) et (3).

Les graphes suivants montrent l'évolution de la DCO résiduelle au cours du temps :

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

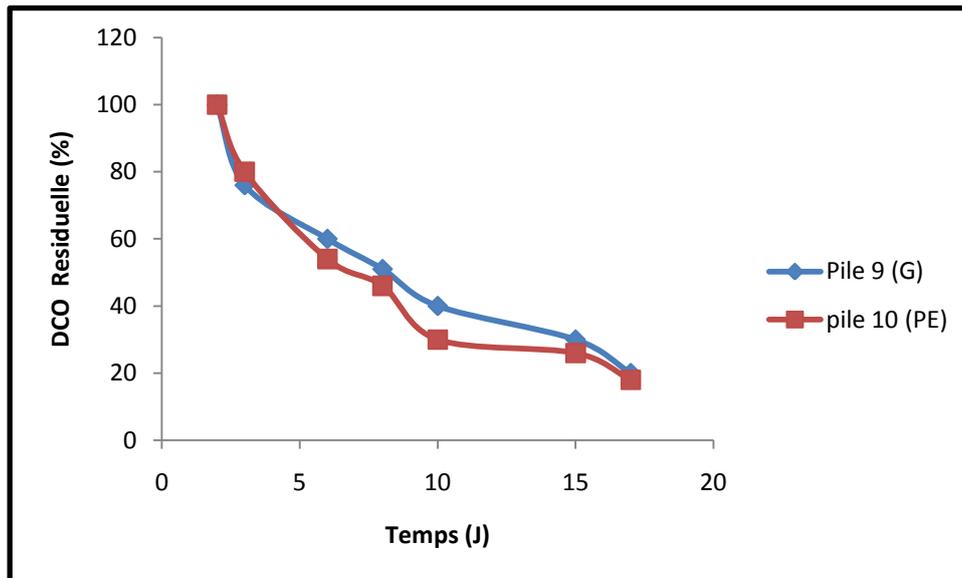


Figure 15 Evolution de la DCO résiduelle en fonction du temps des Piles (9) et (10).

On constate que comme pour les premières piles on a un abattement rapide durant les dix premiers jours pour la pile (10) et huit jours pour la pile (9), suivi d'un abattement plus lent durant les jours restants.

Après le dixième jour l'abattement de la DCO devient moins rapide, cela pourrait être dû à la présence de matière non biodégradable ou à de la matière organique plus difficile à dégrader par voie biologique. (Min et *al*, 2005).

Le taux d'abattement après dix jours est de 60% et de 70% pour les piles (9) et (10) respectivement, ce qui est moins élevé par rapport aux résultats précédents ceci est dû à une DCO initiale plus élevée pour ces piles, ce qui explique également pourquoi on a une génération de puissance constante durant plusieurs jours.

Pour pouvoir calculer la résistance interne des piles on doit tracer la courbe de polarisation qui est représentée par le potentiel (U) en fonction de l'intensité, d'après le graphe suivant :

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

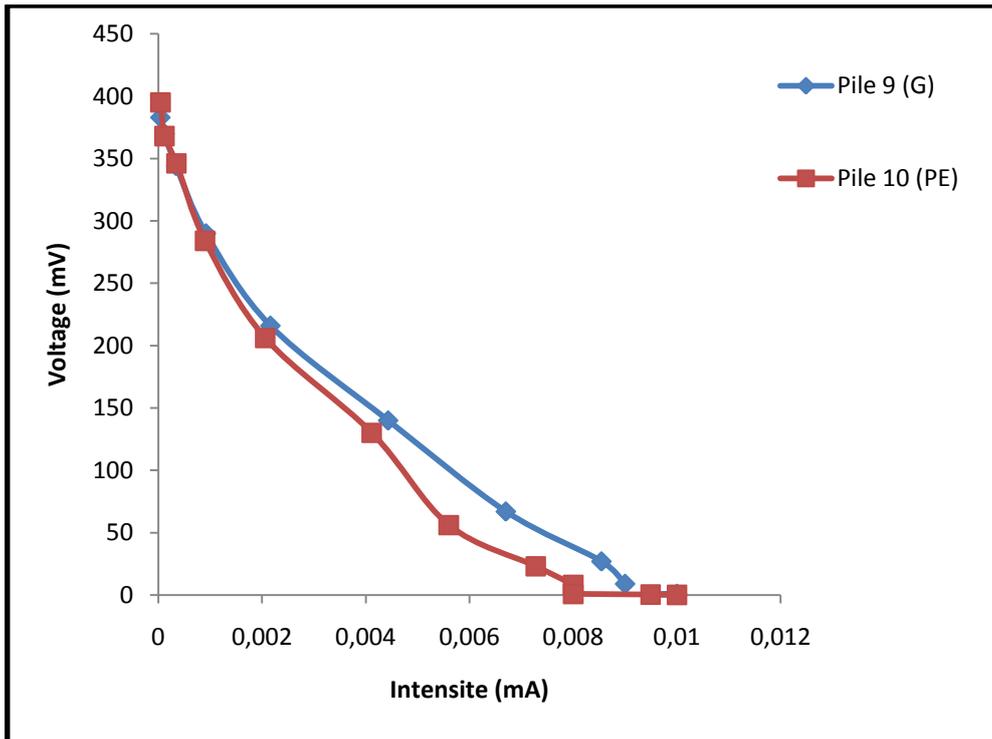


Figure 16 Courbe de polarisation des piles (9) et (10).

Après avoir pris les points les plus linéaires on calcule leurs pentes à partir des équations ($y(9) = -33795x + 301,78$ et $y(10) = -33611x + 292,75$) et on déduit la résistance interne de nos deux piles qui ont pour valeur $33,8 \text{ k}\Omega$ et $33,6 \text{ k}\Omega$ respectivement ce qui est assez élevée, et du au pont salin qu'on a utilisé pour relier les deux compartiments, (Min et *al*, 2005).

D'autres études s'intéressant aux résistances internes, ou le volume du réacteur était de 7L ont trouvé une résistance d'une valeur de $3,3 \text{ M}\Omega$ et ont montré que cette résistance limitait la production d'énergie (Jang J et *al*, 2010).

A titre de comparaison, le graphe suivant montre les puissances maximales et les taux d'abattement des différentes piles :

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

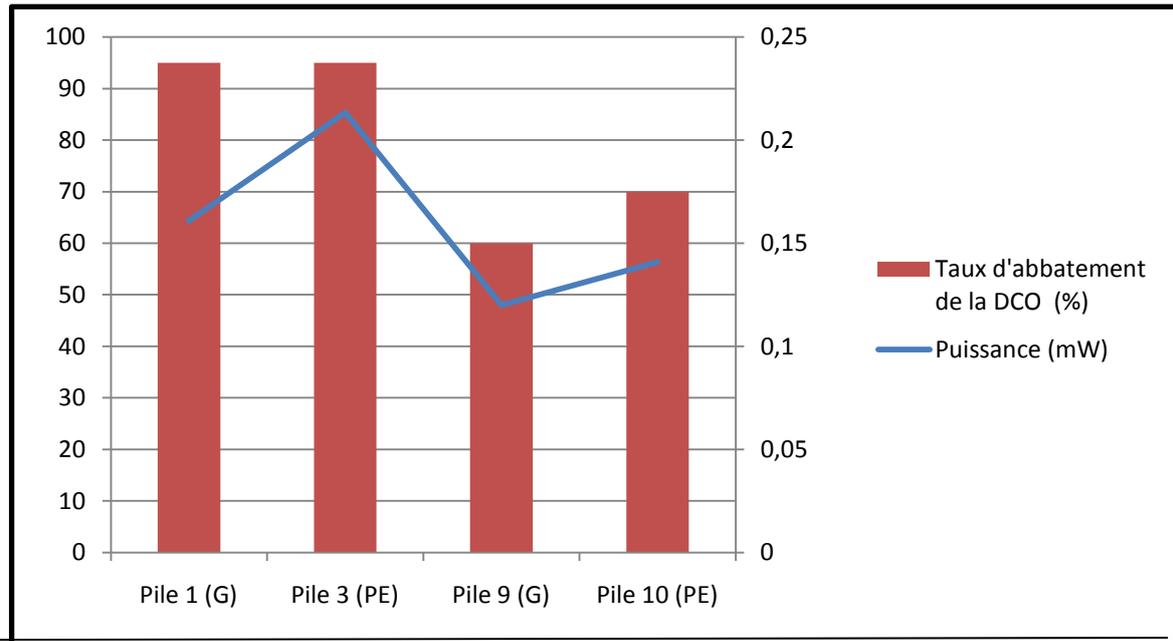


Figure 17 Taux d'abattement et Puissance maximale pour les Piles (1),(3),(9) et (10).

D'après cette figure on observe que pour les piles qui ont été inoculées avec des boues digérées on obtient des taux d'abattement de la DCO de l'ordre de 95% alors que pour celles inoculées avec des boues activées on atteint des taux qui ne dépassent pas 70%, ceci serait dû à la présence de microorganismes habitués à dégrader la matière organique en anaérobiose dans les boues digérées, puisqu'on travaille en anaérobiose ces microorganismes étant dans des conditions de vie adéquates.

Ceci n'est pas le cas des boues activées, en effet, celles-ci sont constituées en grande partie de microorganismes aérobies strictes qui ne vont pas survivre aux conditions d'anaérobiose. Les microorganismes aérobies facultatifs qui vont survivre sont moins nombreux et il leur faudra plus de temps pour s'adapter à leur nouveau milieu. (Nadai et al, 2010).

On constate aussi que les puissances générées par les boues digérées sont plus élevées pour les mêmes raisons.

Concernant le support, on remarque que les piles qui ont comme support le polyéthylène ont une puissance plus élevée que celle des piles qui ont comme support le graphite. Cela est dû

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

a une bonne diffusion des médiateurs et un meilleur contact avec l'électrode du aux formes régulières du PEBD.

Cela peut paraître étrange car le graphite a une meilleure conductivité que le PEDB cela s'explique sûrement par un mauvais contact entre les granules a cause de leur forme irrégulière et leur contact avec l'électrode. Cependant la puissance reste faible, conséquence de l'utilisation d'un pont salin pour relier les deux compartiments. (Min et *al*, 2005).

En conclusion l'influence de l'inoculum est importante, car il permet d'obtenir de meilleurs rendements qui influent directement sur les performances de la PCM. Dans notre cas les boues digérées sont meilleures que les boues activées.

Intéressons-nous à présent aux volumes des piles, afin d'étudier son influence sur les performances de la PCM.

IV.3.2 Influence du volume du réacteur sur les performances de la PCM :

Afin d'étudier l'influence du volume sur nos piles nous allons comparer les performances de chacune d'elle, en inoculant toutes les piles avec de la boue digérée mélangée a du graphite ou du PEBD en variant le volume du réacteur qui constitue la PCM.

Les caractéristiques de nos piles sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau 3 - Caractéristiques des piles (2), (4), (5), (6), (7), et (8)

Pile	Volume du réacteur (ml)	Diamètre du réacteur (cm)	Dimension de l'électrode (cm ²)
Piles (2) et (4)	30	4	36
Piles (5) et (6)	65	6	36
Piles (7) et (8)	95	4	72

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

IV.3.2.1 Pile à volume 30ml :

Le graphe suivant montre l'évolution de la puissance au cours du temps :

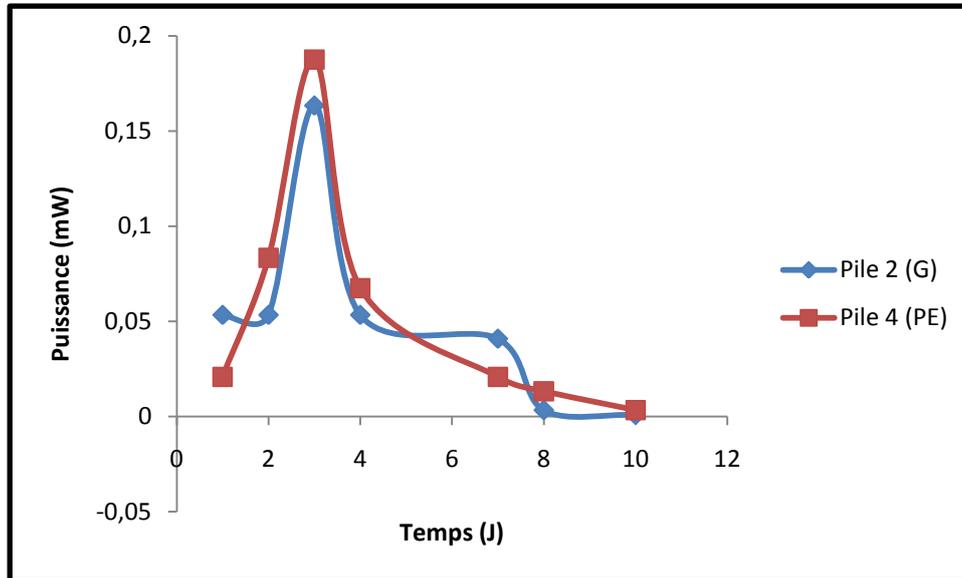


Figure 18 Evolution de la puissance en fonction du temps des Pile (2) et (4).

L'allure du graphe est similaire aux premières piles, en effet on a une première période de trois jours durant laquelle la puissance augmente et qui correspond à la colonisation de l'électrode et la synthèse de médiateurs par les microorganismes, suivie d'une décroissance après le troisième jour qui pourrait correspondre encore une fois à une diminution de la quantité de substrat facilement biodégradable présente dans le milieu (Min et *al*, 2005). La décroissance se poursuit jusqu'au dixième jour où la puissance devient pratiquement nulle.

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

Le graphe suivant montre l'évolution de la DCO résiduelle au cours du temps :

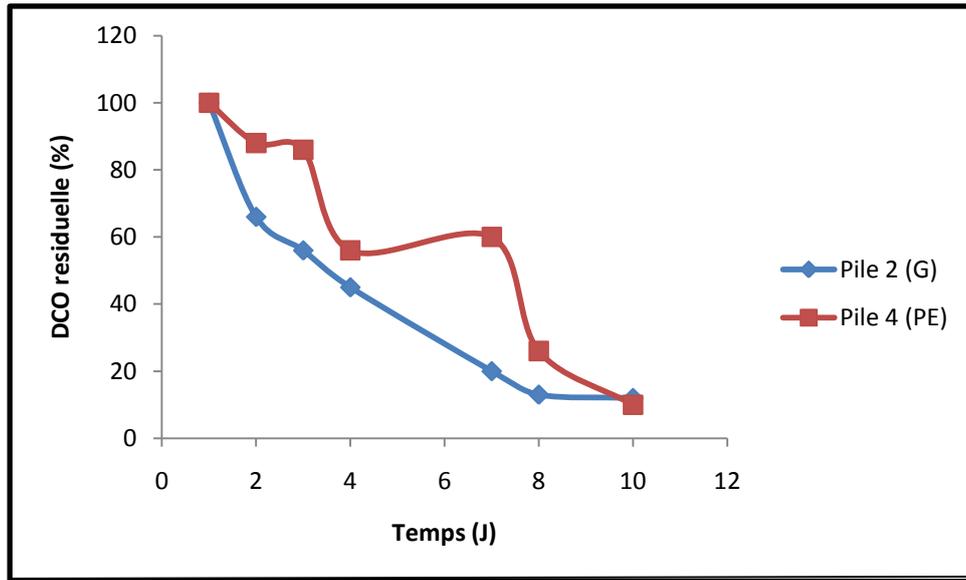


Figure 19 Evolution de la DCO résiduelle en fonction du temps des Piles (2) et (4).

Encore une fois on constate qu'il y a un abattement de la DCO, rapide pendant les deux premiers jours pour la pile (2) suivie par un abattement plus lent.

Pour la pile (4) il est évident qu'il y a un abattement de la DCO mais l'allure de la courbe est irrégulière, ceci serait dû aux erreurs expérimentales lors des dosages.

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

IV.3.2.2 Pile à volume 65ml :

Le graphe suivant montre l'évolution de la puissance au cours du temps pour les piles de 65ml :

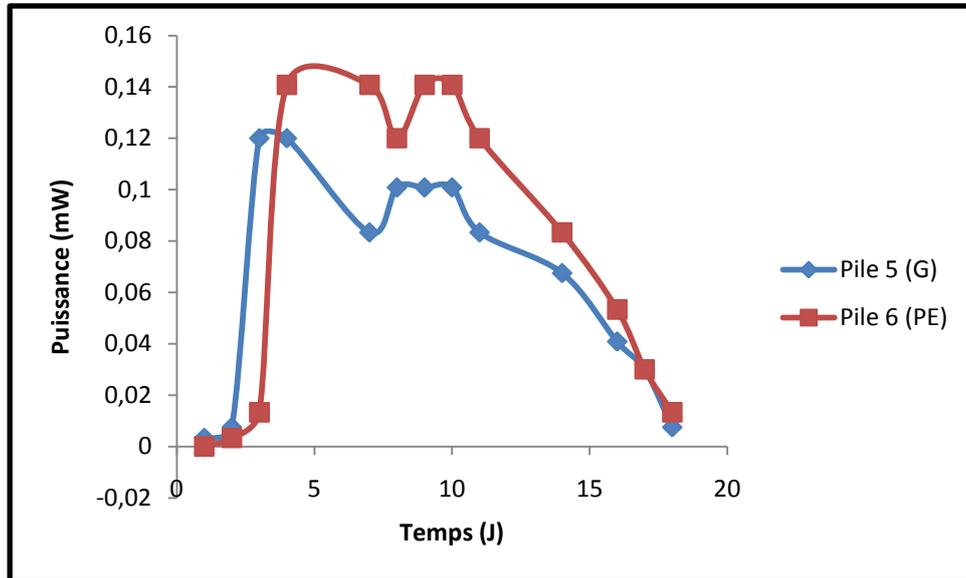


Figure 20 Evolution de la puissance en fonction du temps des Pile (5) et (6).

Il est évident qu'on a la même allure que les autres, nous remarquons qu'il y a une première partie durant laquelle la puissance monte et qui dure quatre jours, suivie d'une autre durant laquelle la puissance est relativement constante (six jours environ) et finalement une dernière partie durant laquelle la puissance diminue.

Le graphe suivant montre l'évolution de la DCO résiduelle au cours du temps :

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

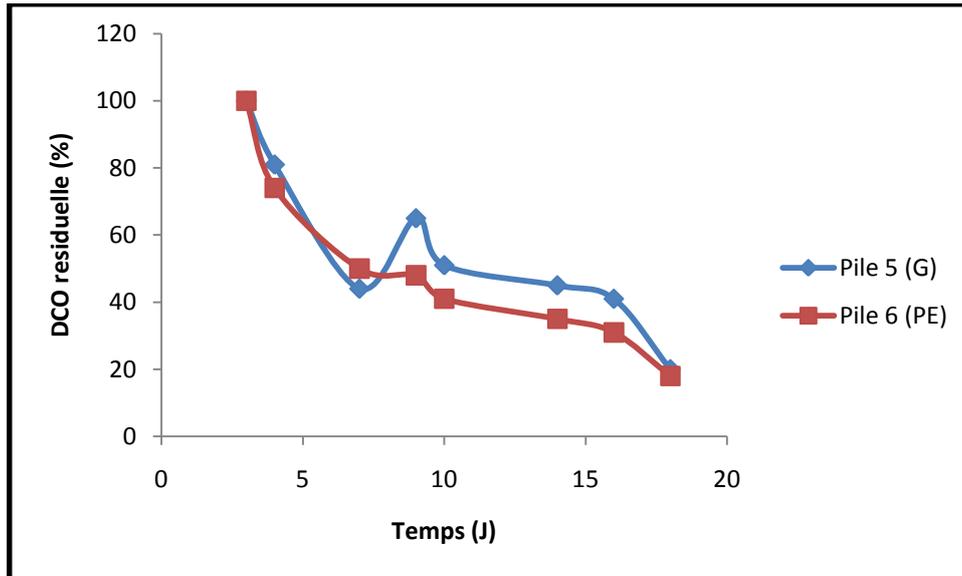


Figure 21 Evolution de la DCO résiduelle en fonction du temps des Piles (5) et (6).

On voit parfaitement que la DCO résiduelle diminue, cela nous laisse dire qu'il y a bien eu dégradation de la matière organique par les microorganismes.

On a une première région où l'abattement est rapide et qui correspond à la période durant laquelle la puissance augmente suivie d'une autre après dix jours où l'abattement est plus lent et qui correspond à la période durant laquelle il y a diminution de la puissance générée.

Ce qui attire notre attention c'est le taux d'abattement après dix jours de valeur respective 49% et 59% pour les piles (5) et (6) ce qui est relativement faible par rapport aux piles (2) et (4).

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

IV.3.2.3. Pile à volume 95ml :

Les graphes suivants montrent l'évolution de la puissance et de la DCO résiduelle au cours du temps :

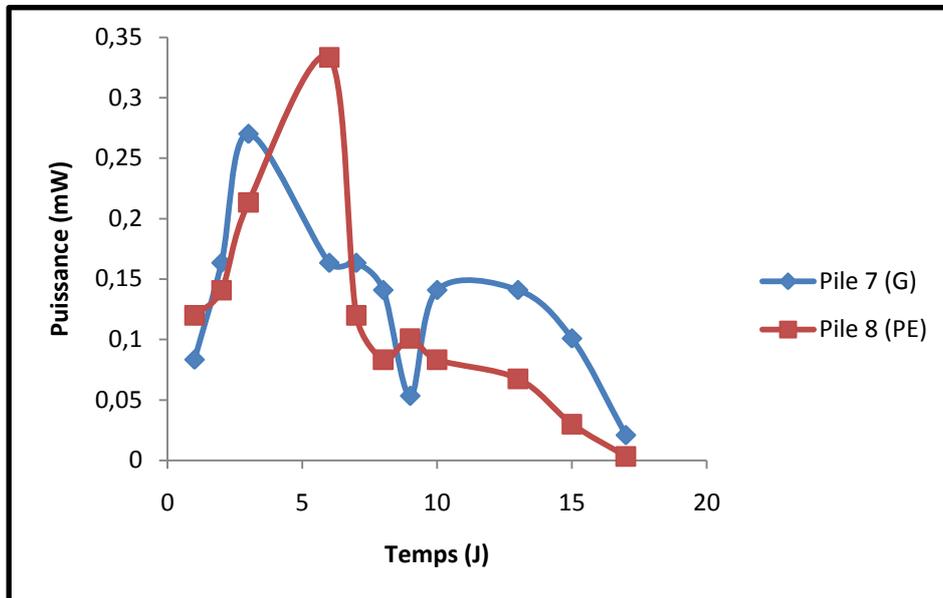


Figure 22 Evolution de la puissance en fonction du temps des Pile (7) et (8).

D'après la Figure 22, on constate qu'au début la puissance augmente, après cinq jours les piles ont atteint leur puissance maximale qui sont de 0,27mW pour la pile (7) et 0,33mW pour la piles (8), ces puissances sont plus élevées que celles qui ont été obtenues par les piles de volume inférieur.

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

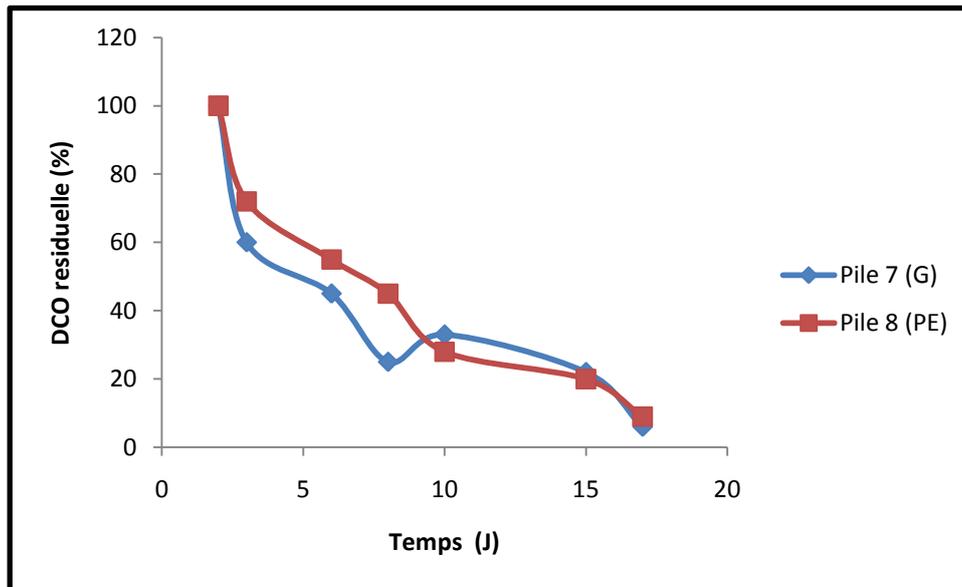


Figure 23 Evolution de la DCO résiduelle en fonction du temps des Piles (7) et (8).

De même que pour les autres piles, on observe que durant les premiers jours une quantité assez importante de matière organique a été oxydée, ce qui est parfaitement cohérent car les microorganismes dégradent les substrats faciles à dégrader.

Après le dixième jour on remarque qu'il y a une dégradation moins rapide cela peut être dû à la présence de molécules plus grandes qui sont moins faciles à dégrader donc les bactéries prennent plus de temps à dégrader. Au bout du dix-septième jour le taux de DCO résiduelle atteint une valeur de 6% pour la pile (8) et 9% pour la pile (7).

Ces taux d'abattement plus élevés que les autres peuvent être expliqués par un phénomène d'adsorption sur les supports qui est plus prononcée dans ce cas à cause du volume élevé des piles et à la présence d'une quantité plus grande de microorganismes, en effet la vitesse et le taux d'abattement de la DCO dépendent de la quantité de microorganisme présente.

Afin de comparer le taux d'abattement au bout du dixième jour, les taux obtenus sont de valeur respective 67% et 72% pour les piles (7) et (8) qui sont relativement élevés.

Intéressons-nous à présent aux résistances internes de nos piles. D'après les graphes suivants :

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

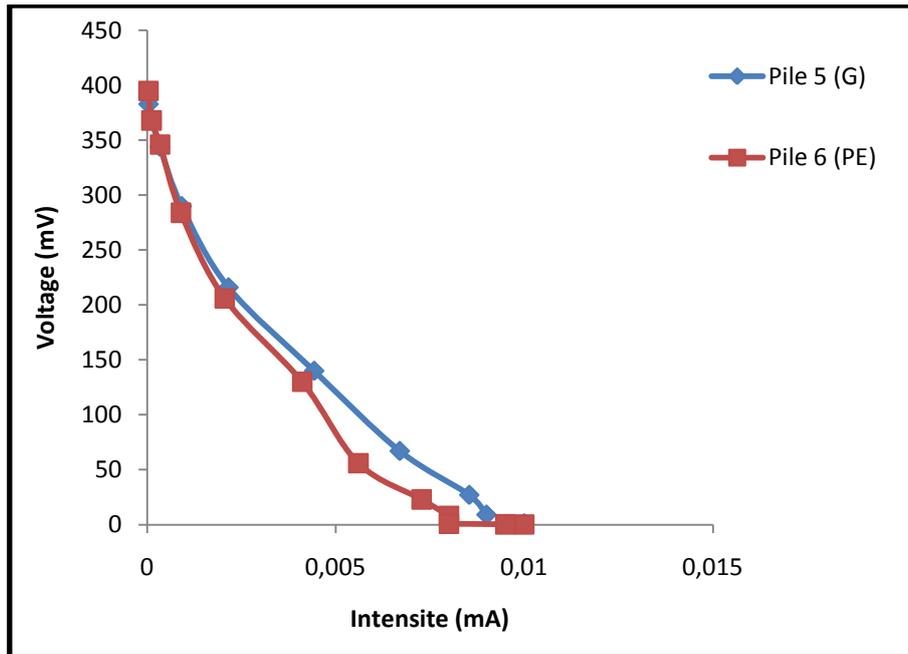


Figure 24 Courbe de polarisation des piles (5) et (6).

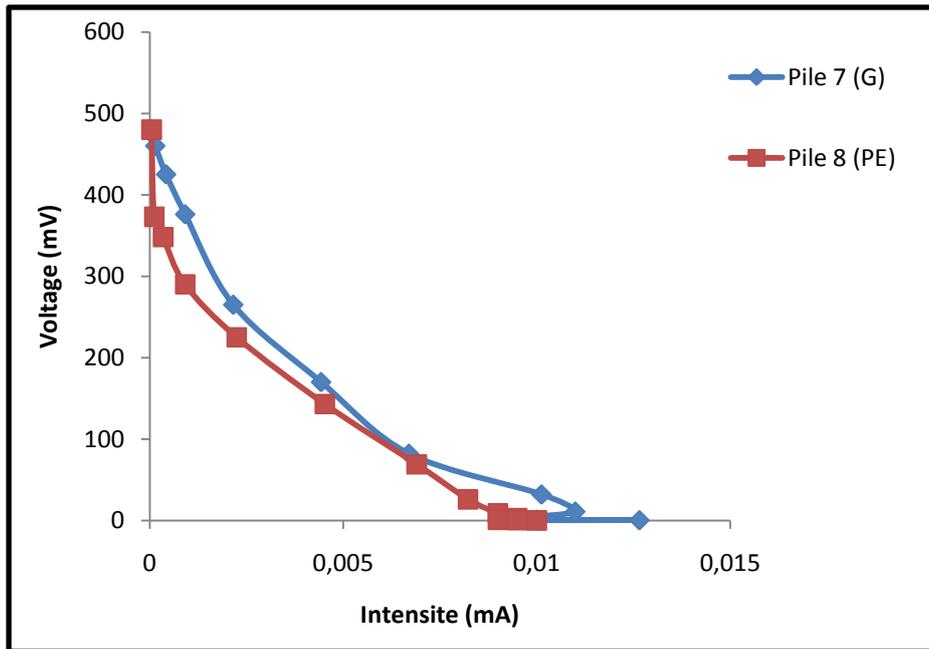


Figure 25 Courbe de polarisation des piles (5) et (6).

Nous avons calculé de la même manière que les autres piles et nous avons trouvé à partir des équations $y(5) = -43032x + 302.1$, $y(6) = -43549x + 478$, $y(7) = -40381x + 639.3$, et $y(8) = -34531x + 542.8$, une résistance interne très élevée de valeurs respectives 43, 43.5, 40.3 et 34.5 k Ω pour les piles (5), (6), (7) et (8) ce qui est parfaitement cohérent avec la faible puissance générée pas nos piles, due indéniablement au pont salin.

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

On constate que pour les piles (5) et (6) les résistances internes sont de même ordre de grandeur, ce qui laisse supposer que la nature du support a une faible influence sur ce paramètre. On constate également que l'augmentation du volume des piles n'a pas augmenté la résistance interne.

Comparons maintenant le taux d'abattement de la DCO après dix jours et la puissance maximale de chaque pile.

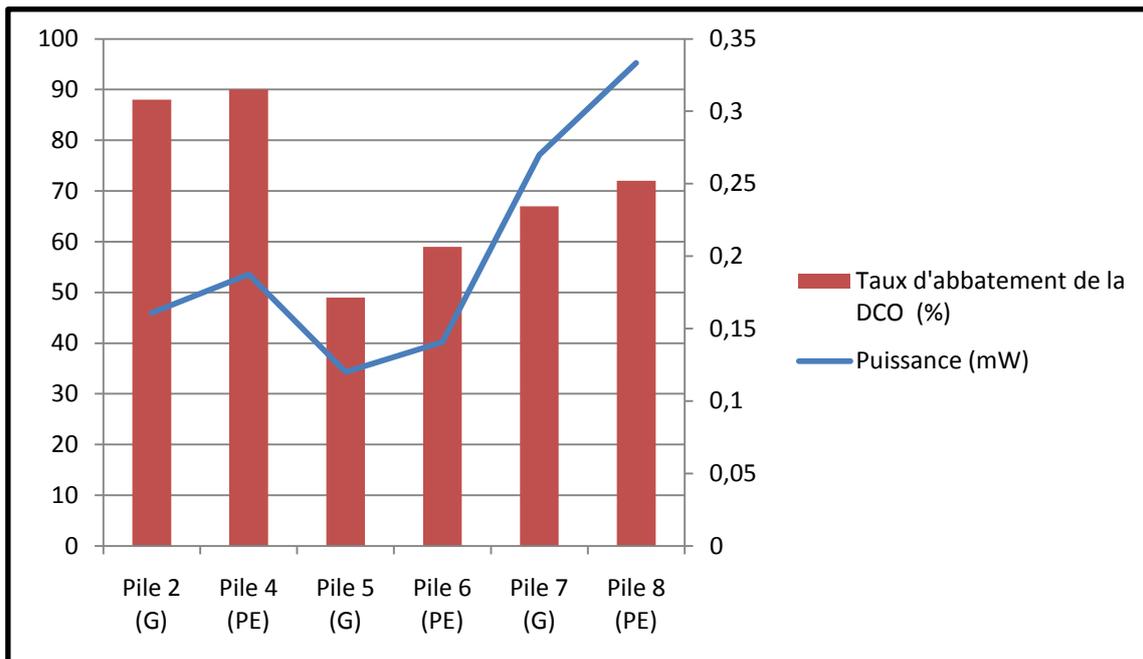


Figure 26 Taux d'abattement durant dix jours et Puissance maximale pour les Piles (2), (4), (5), (6), (7) et (8).

D'après ces résultats, on remarque que les piles (5) et (6) dotées d'un réacteur de volume 65ml et de diamètre 6cm ont une puissance maximale moins élevée que celle des piles (2), (4) et (7), (8) dotées d'un réacteur de volume respectif 30 et 95ml mais d'un diamètre de 4cm.

Ce résultat est cohérent pour les piles contenant du polyéthylène. En effet ce matériau étant non conducteur le transfert d'électron doit se faire à la surface de l'électrode qui se trouve au centre de la pile et une augmentation du diamètre augmente la distance entre la biomasse qui se trouve à la périphérie de la pile et l'électrode, d'où une réduction de la puissance générée.

Les puissances obtenues avec le graphite sont étrangement plus faibles que celles obtenues avec le polyéthylène, ceci serait dû à un mauvais contact entre les granules de graphite et l'électrode en inox qui se trouve au centre de la pile, le transfert d'électron se fait

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

probablement comme dans les piles qui contiennent du polyéthylène, c'est-à-dire à la surface de l'électrode en acier inoxydable.

Une augmentation de la longueur des piles provoque une augmentation de la puissance générée, ceci serait dû à une augmentation de la surface de l'électrode qui se trouve au centre de la pile, en effet il a été démontré que la puissance générée est proportionnelle à la surface de l'électrode utilisée (Dewan, Beyenal & Lewandowski, 2008). Cependant, le polyéthylène donne encore une fois de meilleurs résultats que le graphite

Concernant le taux d'abattement on remarque que les piles (2) et (4) ont un meilleur rendement que les piles (5), (6), (7) et (8) et cela peut être dû à la DCO initiale de ces dernières qui est un peu plus élevée que celle des piles (2) et (4).

Ceci dit les taux d'abattement des piles qui ont comme support le PEDB est meilleur, ce qui confirme les résultats des piles précédentes.

On conclut que le volume du réacteur joue un rôle primordial sur les performances des PCM. Cela dit, dans notre cas les piles dotées d'un réacteur de volume 95ml ont donné de meilleurs rendements.

Maintenant on va s'intéresser à l'influence de la nature de l'électrode.

IV.3.3 Influence de la nature de l'électrode sur les performances de la PCM :

Afin d'étudier l'influence de la nature de l'électrode sur nos piles nous allons comparer les performances de chacune d'elle, en inoculant les piles avec de la boue digérée mélangée à du PEBD seulement mais en variant la nature de l'électrode dans les deux compartiments anodique et cathodique pour chaque PCM.

Notons que la pile (11) est dotée d'une électrode en acier inoxydable de dimension 36 cm^2 , et que la pile (12) est dotée d'une électrode en graphite de dimension 36 cm^2 .

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

Intéressons-nous en premier lieu à la puissance générée et l'évolution de la DCO résiduelle par nos piles d'après les graphes suivants :

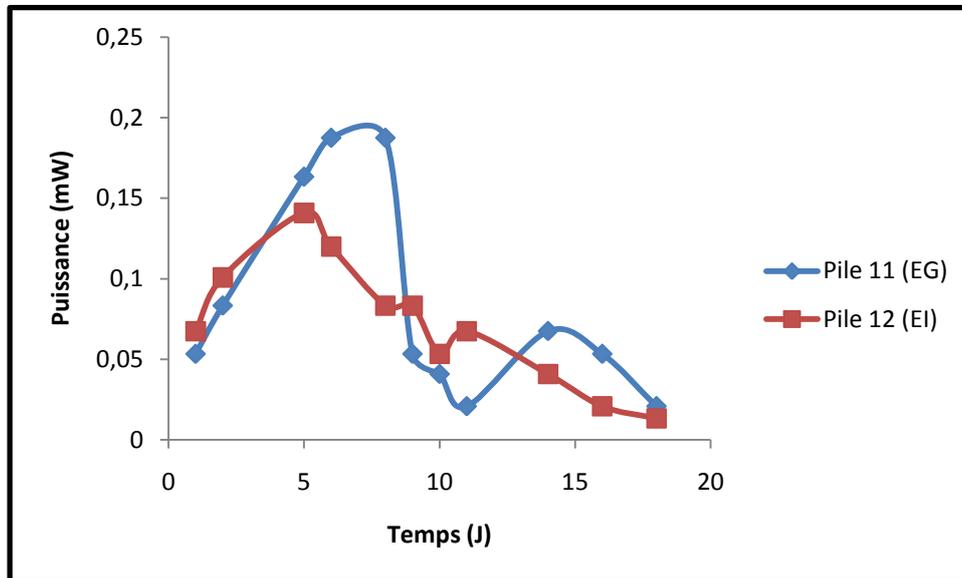


Figure 27 Evolution de la puissance en fonction du temps des Piles (11) et (12).

On obtient des courbes similaires aux premières piles, pour les électrodes en graphite il faut autant de temps pour atteindre la puissance maximale, c'est-à-dire environ cinq jours.

On remarque que la puissance générée par les piles qui contiennent une électrode en graphite est plus élevée. En effet on atteint une valeur de 0,2mW avec le graphite et 0,13mW avec l'acier inoxydable, ceci est probablement dû à la formation d'un biofilm à la surface du graphite.

D'autres travaux ont montré que l'inox offrait une mauvaise surface de fixation (C.Dumas et *al*, 2007). Pour cette raison la production d'électricité se fera essentiellement par l'intermédiaire de médiateurs, d'où une production d'énergie plus faible.

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

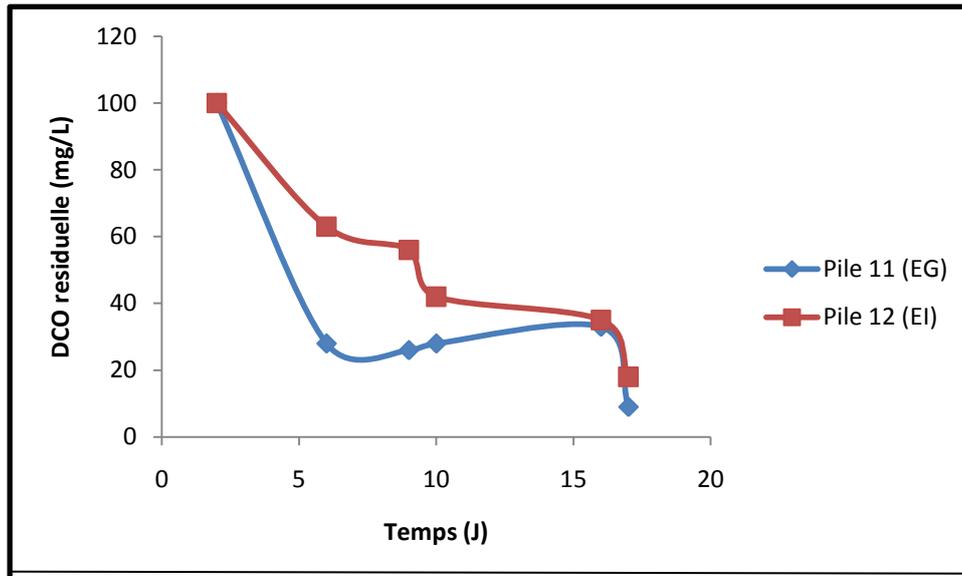


Figure 28 Evolution de la DCO résiduelle en fonction du temps des Piles (11) et (12).

Des courbes similaires ont été obtenues pour les autres piles. On observe une diminution de la DCO résiduelle ce qui veut dire qu'il y a bien oxydation de la matière organique, surtout pour la pile (11) qui dégrade plus rapidement que la pile (12) ce qui coïncide parfaitement avec la puissance générée par la pile (11).

Cependant au dixième jour on remarque que la DCO diminue moins rapidement, ce qui nous ramène à dire que la matière organique présente dans l'effluent est plus difficile à dégrader, donc les bactéries ont besoin de plus de temps.

Après le quinzième jour la DCO diminue et devient quasiment nulle ce qui laisse supposer que le substrat utilisable a été entièrement consommé.

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

On s'intéresse maintenant aux résistances internes de nos deux piles. D'après les graphes suivant :

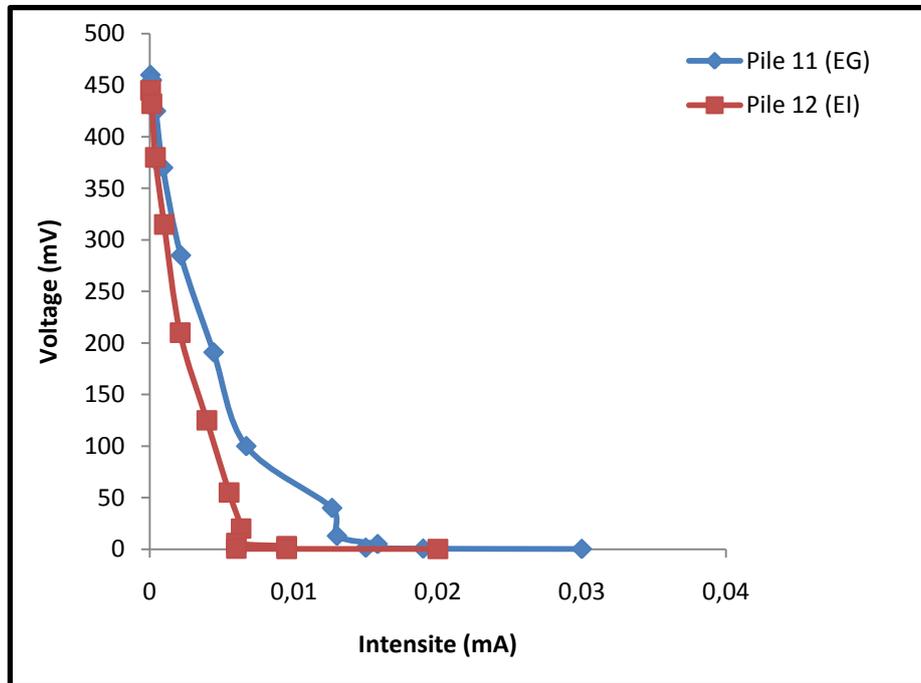


Figure 29 Courbe de polarisation des piles (11) et (12).

Des résultats similaires ont été observés pour les autres piles. On a obtenu à partir des équations ($y(11) = -40823x + 334.3$, $y(12) = -34103x + 731$), des résistances internes très élevées de valeur respective 40.8 et 34.1 k Ω , pour les piles (12) et (11).

Comparons maintenant le taux d'abattement de la DCO après dix-huit jours et la puissance maximale de chaque pile. D'après le graphe suivant :

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

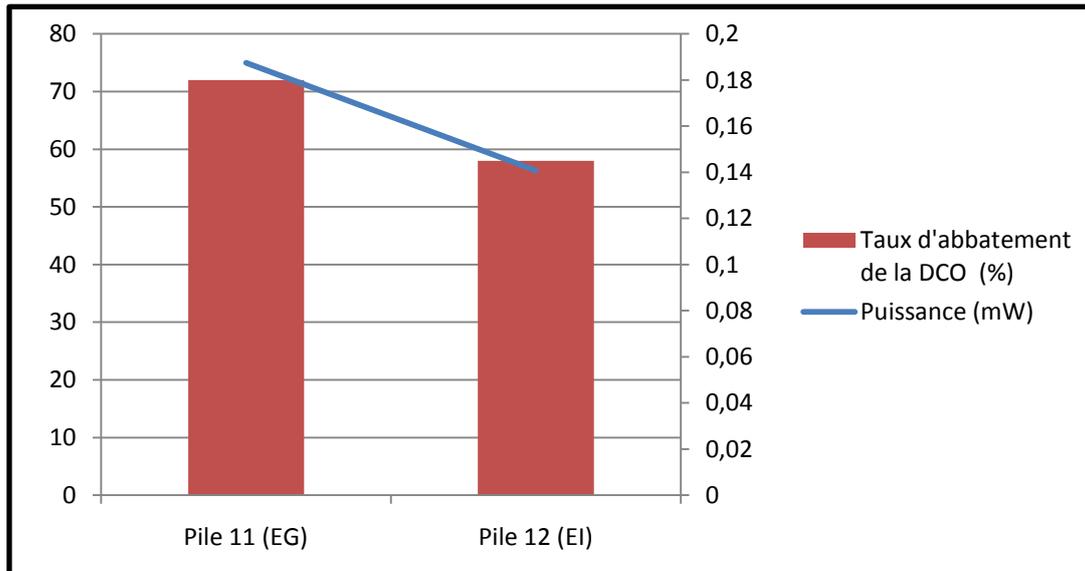


Figure 30 Taux d'abattement et Puissance maximale des Piles (11) et (12).

On voit bien que la pile (11) munie d'une électrode en graphite a une puissance maximale plus élevée par rapport à la pile (12) munie d'une électrode en inox. Ces résultats sont complètement cohérents car le graphite a une surface spécifique élevée, et très poreuse.

Cela veut dire que le biofilm va mieux adhérer sur la surface et donc le transfert d'électrons se fera par l'intermédiaire des protéines membranaires et par l'intermédiaire des médiateurs. Par contre l'inox a une surface lisse donc l'adhérence du biofilm sera moins évidente. Le transfert des électrons se fera par l'intermédiaire des médiateurs et donc la puissance diminue.

Les taux d'abattement de la DCO sont similaires, ce qui laisse supposer que l'électrode n'a pas eu une grande influence sur l'activité bactérienne.

On conclut que le choix de la nature de l'électrode est important pour la production d'électricité. En effet le graphite permet d'obtenir une meilleure production que l'inox car ce dernier ne permet pas la formation d'un biofilm.

L'utilisation du graphite a cependant des inconvénients. Il est plus fragile que l'inox et sa manipulation est plus délicate. Lors de nos expériences, certaines électrodes se sont brisées, ce qui a provoqué l'arrêt du fonctionnement des piles.

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

IV.4. Rendement faradique :

On a calculé le rendement faradique des piles qui produisent le plus d'énergie (piles (7) et (8)). Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau 4 - Quantités d'électricité réelles et théoriques, et rendements faradiques des piles (7) et (8).

Pile	C_T (C)	C_E (C)	RF (%)
Pile (7)	796.106	14.457	1.81
Pile (8)	633.605	18.151	2.86

Les rendements obtenus sont faibles, ce qui veut dire que l'énergie chimique contenue dans la matière organique n'a pas été totalement convertie en énergie électrique. Ceci est dû à la présence d'une grande proportion de microorganismes non électrogènes dans les piles qui vont consommer la matière organique sans pour autant générer de l'électricité (K. Katuri et *al*, 2011).

D'autres études s'intéressant aux PCMs, ont conçu une pile à deux compartiments avec l'effluent d'un digesteur anaérobie comme source de biocatalyseur et de l'acétate comme combustible. Ils ont obtenu un rendement faradique de 80% à 55°C, à ce jour la valeur la plus élevée rapportée pour des piles microbiennes (Jong et *al*. 2006).

Il serait intéressant de réduire certaines communautés bactériennes tel que les méthanogènes pour augmenter le rendement faradique (K. Chae et *al*, 2010). D'autre part, même pour les travaux dans lesquels des piles qui contiennent des souches pures de microorganismes électrogènes ont eu des rendements qui n'atteignent pas 100% (B. Logan, 2009). Il serait difficile d'augmenter leur rendement sans avoir recours au génie génétique (Zuo et *al*, 2008).

V. Conclusion et perspectives :

En conclusion, nous avons constaté que la pile à combustible microbienne permettait de réduire la DCO d'un effluent de l'industrie laitière. On a atteint un taux d'abattement de 70% au bout de dix jours et un abattement maximal de 95% après quinze jours.

Il serait intéressant d'essayer d'autres types d'effluents afin de confirmer une éventuelle utilisation de ce procédé à des fins épuratoires.

Ce type de traitement biologique est plus lent qu'un procédé aérobie mais le fait de pouvoir générer de l'électricité tout en réduisant la DCO fait que les biopiles sont une alternative intéressante.

Nous avons constaté que la production d'électricité dépend du support, de la biomasse et des dimensions du réacteur. En effet, les boues provenant du digesteur donnaient de meilleurs résultats que les boues activées, elles ont produits, respectivement des puissances maximales de 0.2mW et 0.14mW

Aussi, le polyéthylène semble être un meilleur support que le graphite pour une utilisation dans les biopiles, bien que ce dernier puisse se comporter comme une électrode. On a obtenu une puissance de 0.33mW avec les piles qui contiennent du polyéthylène et 0.27mW avec celles qui contiennent du graphite

Enfin, une augmentation de la longueur du réacteur a provoqué une augmentation de la puissance générée, cependant une augmentation du diamètre a eu l'effet inverse.

On a obtenu une puissance maximale de 0.33 mW et un rendement faradique de 2.86%.

La génération d'électricité était limitée en grande partie par la résistance interne élevée de la pile, qui était de 35kΩ en moyenne.

Il serait donc intéressant de trouver une configuration de la pile qui permettrait de réduire cette résistance interne pour pouvoir augmenter la quantité d'énergie produite.

Il serait également intéressant d'essayer d'autres supports qui permettent une meilleure fixation de la biomasse tout en étant conducteurs.

Finalement d'autres sources de microorganismes doivent être trouvées avec des méthodes de sélection des microorganismes électrogènes qui pourraient permettre d'augmenter le rendement faradique.

Références bibliographiques

Aulenta F, Canosa A, Reale P, Rossetti S, Panero S, Majone M (2008) Microbial reductive dechlorination of trichloroethene to ethene with electrodes serving as electron donors without the external addition of redox mediators. *Biotechnol. Bioeng.* Doi 10.1002/bit.22234.

Babu, M. L., & Mohan, S. V. (2012). Bioresource Technology Influence of graphite flake addition to sediment on electrogenesis in a sediment-type fuel cell. *Bioresource Technology*, 110, 206-213. Elsevier Ltd. doi:10.1016/j.biortech.2012.01.064.

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

Bullen, R. a, Arnot, T. C., Lakeman, J. B., & Walsh, F. C. Biofuel cells and their development. *Biosensors & bioelectronics* 21, 2015-45(2006).

Busalmen, J., P. , Esteve-Núñez, A., Berná, A., & Feliu, J. M. (2008). C-Type Cytochromes Wire Electricity-Producing Bacteria to Electrodes. *Angewandte Chemie*, 120(26), 4952-4955.

Catal T, Fan Y, Li K, Bermek H, Liu H (2008) Effects of furan derivatives and phenolic compounds on electricity generation in microbial fuel cells. *J. Power Sources*.

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., 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).

Chae, K.-jung, Choi, M.-jin, Kim, K.-yeol, Ajayi, F. F., Park, W., Kim, C.-won, & Kim, I. S. (2010). Bioresource Technology Methanogenesis control by employing various environmental stress conditions in two-chambered microbial fuel cells. *Bioresource Technology*, 101(14), 5350-5357. Elsevier Ltd. doi:10.1016/j.biortech.2010.02.035.

Chaudhuri SK, Lovely DR (2003) Electricity generation by direct oxidation of glucose in mediatorless microbial fuel cells. *Nature Biotechnol.* 21(10):1229-1232.

Cheng S, Liu H, Logan B (2006) Power densities using different cathode catalyst (Pt and CoTMPP) and polymer binders (Nafion and PTFE) in single chamber microbial fuel cells. *Environ. Sci. Technol.* 40(1): 364-369.

Cheng S, Logan BE (2007) Ammonia treatment of carbon cloth anodes to enhance power generation of microbial fuel cells. *Electrochem. Commun.* 9:492-496.

Complexe laitier d'Alger "colaital" *Population (English Edition)* (021): 58-59.(2005).

Cooney MJ, Roschi E, Marison IW, Comninellis Ch, Stockar U (1996) Physiological studies with the sulfate-reducing bacterium *Desulfovibrio desulfuricans*: evaluation for use in a biofuel cell. *Enzyme Microbial Technol.* 18:358-365.

Debabov, V. (2008). Electricity from microorganisms. *Microbiology*, 77(2), 123-131.

Dewan, A., Beyenal, H., & Lewandowski, Z. (2008). Scaling up Microbial Fuel Cells. *Environmental Science & Technology*, 42(20), 7643-7648.

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

Dumas, C. Catalyse électro-microbienne dans les piles à combustible. (2007).

Fabian.F. Pile à combustible microbienne dans les stations d'épuration (2011). *Institut Technologies du vivant*.

Franks, A.E., Malvankar, N., & Nevin, K. P. (2010). Bacterial biofilms: the powerhouse of a microbial fuel cell. *Biofuels*, 1(4), 589-604.

Freguia, S. Rabaey, K., Yuan, Z., & Keller, J. r. (2008). Syntrophic Processes Drive the Conversion of Glucose in Microbial Fuel Cell Anodes. *Environmental Science & Technology*, 42(21), 7937-7943.

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

Heider, J., & Fuchs, G. (1997). Microbial Anaerobic Aromatic Metabolism. *Anaerobe*, 3(1), 1-22.

Hernandez, M. E., & Newman, D. K. (2001). Extracellular electron transfer. *Cellular and Molecular Life Sciences (CMLS)*, 58(11), 1562-1571.

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

I. Shizas, D. M. Bagley (2004). : Experimental determination of energy content of unknown organics in municipal wastewater streams. *Journal of Energy Engineering* 130, pp. 45-53.

Ieropoulos, I., Greenman, J., Melhuish, C., & Hart, J. (2005). Comparative study of three types of microbial fuel cell. *Enzyme and Microbial Technology*, 37(2), 238-245.

Jang J, Pham T, Chang IS, Kang KH, Moon H, Cho KS, et al (2004). Construction and operation of a novel mediator- and membrane-less microbial fuel cell. *Process Biochem*;39: 1007–12.

Jong BC, Kim BH, Chang IS, Ying L, Pauline W, Choo YF, Kang GS (2006) Enrichment, performance, and microbial diversity of a thermophilic mediatorless microbial fuel cell. *Environ. Sci. Technol.* 40:6449 - 6454.

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).

Katuri, K. P., Scott, K., Head, I. M., Picioreanu, C., & Curtis, T. P. (2011). Bioresource Technology Microbial fuel cells meet with external resistance. *Bioresource Technology*, *102*(3), 2758-2766. Elsevier Ltd. doi:10.1016/j.biortech.2010.10.147

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

Kim N, Choi Y, Jung S, Kim S (2000) Effect of initial carbon sources on the performance of microbial fuel cells containing *Proteus vulgaris*. *Biotechnol. Bioeng.* *70*(1):109-114.

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).

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

Li Z, Zhang X, Lei L (2008) Electricity production during the treatment of real electroplating wastewater containing Cr+6 using microbial fuel cell. *Process Biochem.* *43*:1352-1358.

Liu H, Logan BE (2004) Electricity generation using an air-cathode single chamber microbial fuel cell in the presence and absence of a proton exchange membrane. *Environ. Sci. Technol.* *38*(14):4040-4046.

Liu JL, Lowy DA, Baumann RG, Tender LM (2007). Influence of anode pretreatment on its microbial colonization. *J. Appl. Microbiol.* *102*:177-183.

Logan, B. E. (n.d.). Exoelectrogenic bacteria that power microbial fuel cells (2009). *Nature review*.

Logan, B., Hamelers, B., Rozendal, R., Schröder, U., Keller, J., Freguia, S., et al. (2006). Microbial fuel cells: Methodology and technology. *Environmental Science & Technology*, 40(17), 5181-5192.

Lovley, D. R. (2008). The microbe electric: conversion of organic matter to electricity. *Current Opinion in Biotechnology*, 19(6), 564-571.

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

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

Min, B., Cheng, S., & Logan, B. E. (2005). Electricity generation using membrane and salt bridge microbial fuel cells. *Water Research*, 39, 1675-1686. doi:10.1016/j.watres.2005.02.002

Nadais, M. H. G. A. G., Capela, M. I. A. P. F., Arroja, L. M. G. A., & Hung, Y.-tse. (n.d.). *Anaerobic Treatment of Milk Processing Wastewater. Bioengineering* (Vol. 11). doi:10.1007/978-1-60327-031-1

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

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

Pham TH, Rabaey K, Aelterman P, Clauwaert P, De Schampelaire, Boon N, Verstraete W(2006) Microbial fuel cells in relation to conventional anaerobic digestion technology. *Eng. Life Sci.* 6(3):285-292.

Potter M. C., 1911, Proc. Roy. Soc. (London), B84, 260.

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

Rabaey K, Van de Somperl K, Magnien L, Boon N, Aelterman P, Caluwaert P, De Schamphelaire L, Pham H, Vermeulen J, Verhaege M, Lens P, Verstraete W (2006) Microbial fuel cells for sulfide removal. *Environ. Sci. Technol.* 40(17):5218-5224.

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

Rabaey, K., Boon, N., Hofte, M., & Verstraete, W. (2005a). Microbial Phenazine Production Enhances Electron Transfer in Biofuel Cells. *Environ. Sci. Technol.*, 39(9), 3401-3408.

Ratusznei, S. M., Rodrigues, J. A. D., Camargo, E. F. M., Zaiat, M., & Borzani, W. (2000). Feasibility of a stirred anaerobic sequencing batch reactor containing immobilized biomass for wastewater treatment, 75, 127-132.

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

Rezaei F, Richard TL, Brennan RA, Logan BE (2007) Substrate-Enhanced microbial fuel cells for improved remote power generation from sediment-based systems. *Environ. Sci. Technol.* 41:4053-4058.

Richter, H., Nevin, K. P., Jia, H., Lowy, D. A., Lovley, D. R., & Tender, L. M. (2009). Cyclic voltammetry of biofilms of wild type and mutant *Geobacter sulfurreducens* on fuel cell anodes indicates possible roles of OmcB, OmcZ, type IV pili, and protons in extracellular electron transfer. *Energy & Environmental Science*, 2(5), 506-516.

Rosenbaum M, Zhao F, Quaas M, Wulff H, Schroder U, Scholz F (2007) Evaluation of catalytic properties of tungsten carbide for the anode of microbial fuel cells. *Appl. Catal.* 74:262-270.

Samueli, J.-Jacques L'invention de la pile électrochimique par Volta. *Europe* 1-12(1967).

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

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

Scott K, Murano C, Rimbu GA (2007) A tubular microbial fuel cell. *J. Appl. Electrochem.* 37:1063-1068.

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

Torres, C., I. , Marcus, A. K., Lee, H.-S., Parameswaran, P., Krajmalnik-Brown, R., & Rittmann, B., E. . (2009). A kinetic perspective on extracellular electron transfer by anode-respiring bacteria. *FEMS Microbiology Reviews*, 34(1), 3-17.

Torrijos, M. & Moletta.R. Traitement des effluents de la filière laitière. *Techniques de l'Ingénieur*. [F 1 501] (1999).

Wang, A., Liu, W., Ren, N., Cheng, H., & Lee, D.-jong. (2010). Reduced internal resistance of microbial electrolysis cell (MEC) as factors of configuration and stuffing with granular activated carbon. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(24), 13488-13492. Elsevier Ltd. doi:10.1016/j.ijhydene.2009.11.124

Wen, Q., Kong, F., Ma, F., Ren, Y., & Pan, Z. (2011). Improved performance of air-cathode microbial fuel cell through additional Tween 80. *Journal of Power Sources*, 196(3), 899-904.

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

Zuo, Y., Xing, D., Regan, J. M., & Logan, B. E. (2008). Isolation of the Exoelectrogenic Bacterium *Ochrobactrum anthropi* YZ-1 by Using a U-Tube Microbial Fuel Cell . *Society*, 74(10), 3130-3137.

Annexes

Annexe 1

A. Méthode de dosage des nitrites :

Principe :

Les nitrites réagissent avec le Sulfanilamide pour former un composé diazoïque qui, après copulation avec le N1 Naphtyléthylènediamine dichlorure donne naissance à une coloration rose mesurée à 543nm.

Réactifs :

Dans une fiole de 250ml, contenant 150 ml d'eau distillée, ajouter dans l'ordre :

-H₃PO₄ 25 ml.

-Sulfanilamide (C₆H₈O₂N₂S) 10g.

-dichlorure de N-(1-naphtyl) éthylène diamine 0,5 g.

Une fois le mélange totalement dissous, compléter à 250ml avec de l'eau distillée, Mettre le réactif dans un flacon brun et le conserver à 4°C à l'abri de la lumière.

Appareillage :

- Spectrophotomètre Shimadzu UV-mini 1240.

Mode opératoire :

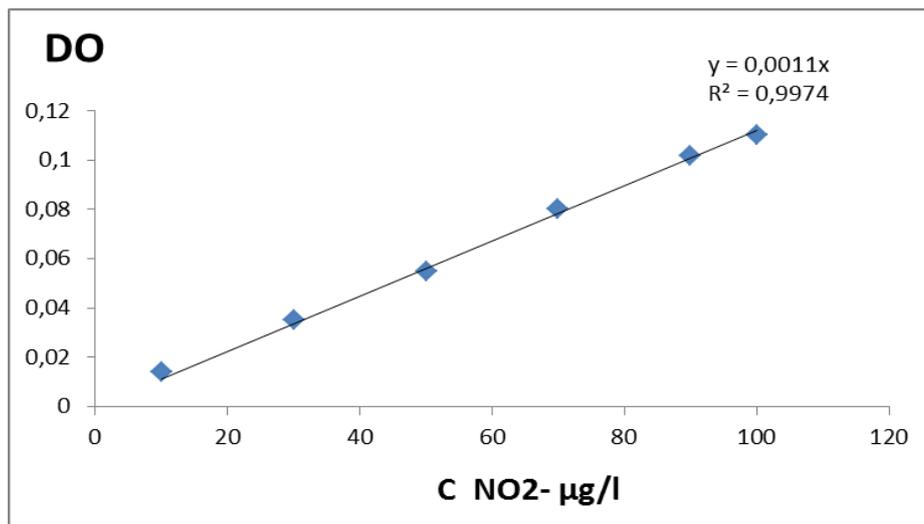
- Prélever 20ml d'échantillon et l'introduire dans un tube à essai.

- Ajouter 0,4 ml du réactif de diazotation.

- Attendre 10 minutes et effectuer les mesures à la longueur d'onde $\lambda=537$ nm.

-La teneur en nitrites est déduite du graphe d'étalonnage.

B. Courbe d'étalonnage des nitrites.



Annexe 2

A. Méthode de dosage des nitrates :

Principe :

Transformation des nitrates en dérivé nitro-phenol-sulfonique coloré au moyen d'acide sulfophénique.

Réactifs :

Dissoudre 12 g de phénol dans 144 ml d'acide sulfurique, H₂SO₄ (d=1,84) et mettre le mélange au bain marie pendant 2 heures pour que la réaction soit totale.

Appareillage :

- Spectrophotomètre Shimadzu UV-mini 1240.

Mode opératoire :

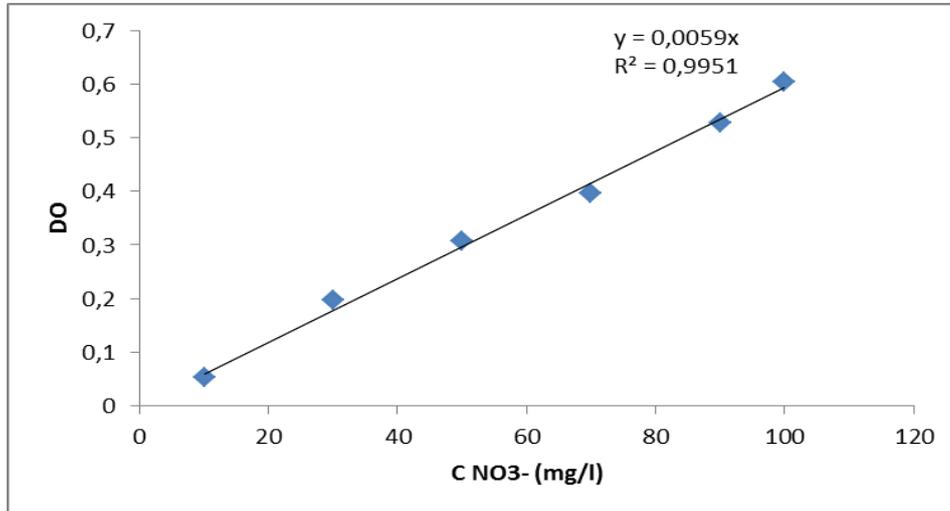
-Prendre 5 ml de l'échantillon à analyser, le faire évaporer à sec.

-Laisser refroidir et ajouter 2 ml de réactif sulfophénique.

-Attendre 10 minutes, puis ajouter 15 ml d'eau déminéralisée et 10 à 15 ml d'ammoniaque qui développe la couleur jaune.

-Compléter à 50 ml avec de l'eau déminéralisée. -Effectuer la lecture sur le spectrophotomètre à $\lambda = 440 \text{ nm}$. La teneur en nitrates est déduite du graphe d'étalonnage.

B. courbe d'étalonnage des nitrates



Annexe 3

A. Méthode de dosage de l'ammoniaque :

Reactifs :

Solution mère d'azote ammoniacal à $100 \text{ mg de NH}_4 \cdot \text{L}^{-1}$: Dissoudre 297mg de chlorure d'ammonium (NH_4Cl) dans l'eau deionisée et compléter à 1000ml dans une fiole jaugée.

Solution étalon à $10 \text{ mg de NH}_4 \cdot \text{L}^{-1}$: diluer la solution mère au dixième.

Appareillage :

- Spectrophotomètre Shimadzu UV-mini 1240.

Mode opératoire :

Dans une série de fioles jaugées de 50ml, introduire de la solution étalon à $100 \text{ mg de NH}_4^+ \cdot \text{L}^{-1}$ préalablement diluée au dixième selon le tableau suivante :

Tableau – Gamme étalon pour le dosage de l’ammoniaque

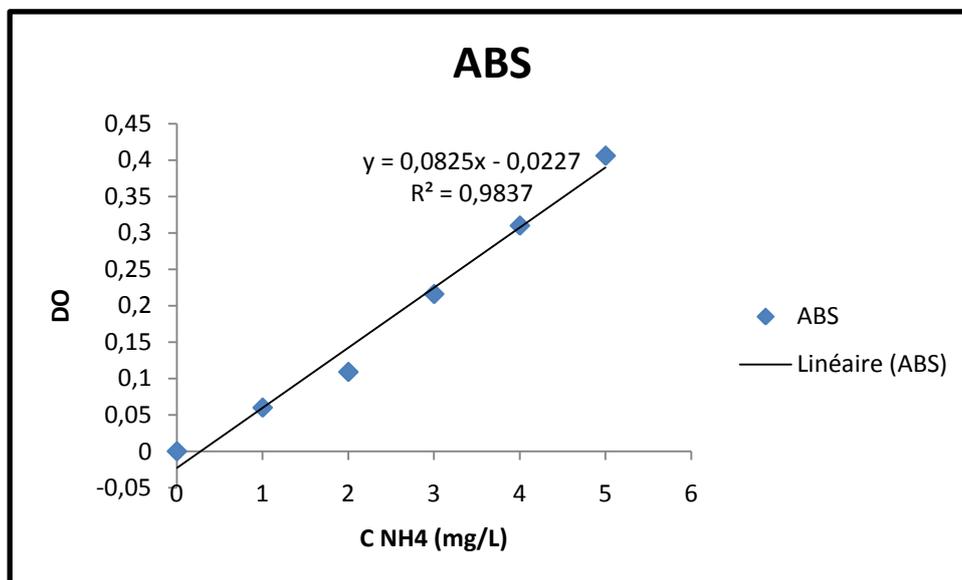
Volume de solution étalon (mL)	0	2.5	5	7.5	10	12.5
Concentration en NH_4^+ en mg.L^{-1}	0	1	2	3	4	5

Réalisation de la gamme pour la méthode de Nesler :

- Compléter a 25ml avec l’eau distillée et ajouter 1ml de la solution de la solution de tartrate double de sodium et de potassium. Mélanger.
- Ajouter 1ml de réactif de Nesler et mélanger à nouveau.
- Attendre 10 minute et effectuer les mesures spectrophotométrique a la longueur d’onde de 420nm après avoir règle l’appareil au zéro d’absorbance par rapport a l’eau.
- La teneur en ammoniaque est déduite du graphe d’étalonnage.

Maintenant intéressons nous aux technique d’analyse et de performance de la PCM

B. Courbe d’étalonnage de l’ammoniaque



Annexe 4

A. Methode de dosage de la 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 deux 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.

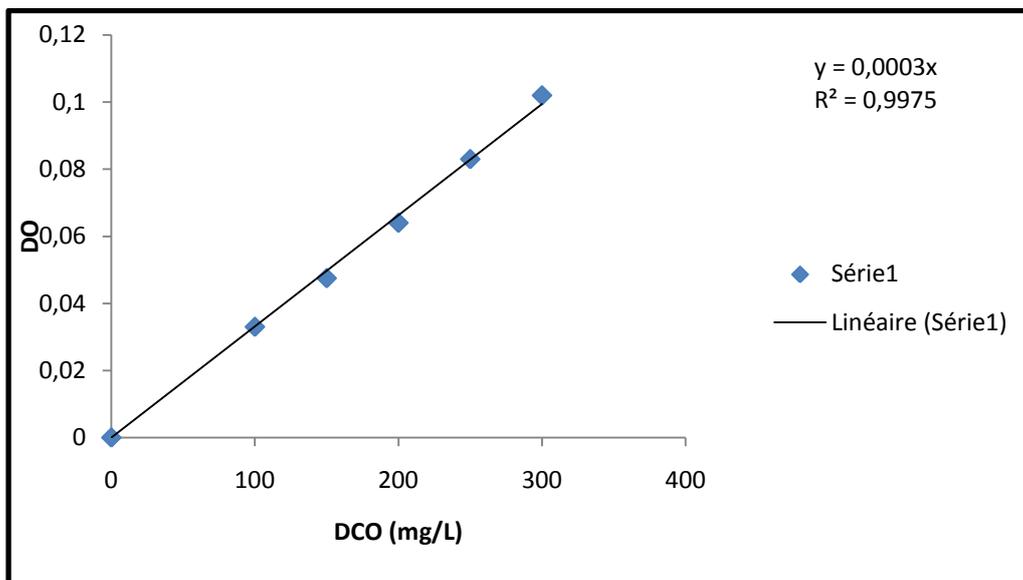
Mode opératoire :

- 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.
- 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.

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.

B. Courbe d'étalonnage de la DCO



الهدف من الدراسة الحالية هو انجاز خلية وقود ميكروبية, الغرض منها تطهير المياه القذرة وإنتاج الطاقة . لتحديد مدى فعالية هذه التقنية, قمنا بدراسة العوامل التالية : تثبيت الكتلة الإحيائية فوق نوعين من التكاثر (الغرافيت والبوليتين) , حجم المفاعل , مصدر المحفز البيولوجي (الهاضم اللاهوائي و الهاضم الهوائي) و طبيعة القطب الكهربائي . نخض هنا بذكر أننا استعملنا لهذا الغرض جهاز مكون من قسمين ذو شكل اسطواني و متصلان فيما بينهما بواسطة جسر ملحي مع العلم أننا لم نستعمل وسائط كيميائية, أضف إلى ذلك أن مياه الصرف الناجمة عن مصنع الحليب هي التي اختيرت كوقود في هذه الدراسة.

النتائج التي تحصلنا عليها أظهرت لنا أن نسبة تخفيض معدل استهلاك الأوكسجين الكيماوي وصلت إلى 70 % و هذا باستخدام خليا وقود ذو حجم يقدر ب 95 مل, الهاضم اللاهوائي كمحفز بيولوجي و قطب كهربائي مصنوع من فولاذ لا يصدأ.

الطاقة المنتجة عن هذه الخلايا تقدر ب 0,33 ميلي وات أما كفاءة فاراداي فلا تمثل سوى 2,86 %.

الكلمات الدالة : خلايا الوقود الميكروبية , الكتلة الإحيائية , مياه الصرف , الهاضم اللاهوائي , التكاثر , القطب الكهربائي , الطاقة المتجددة , إزالة التلوث.

Résumé :

La présente étude a pour objectif la réalisation d'une pile à combustible microbienne qui sert à traiter les eaux usées et à produire de l'énergie. L'optimisation de ce procédé a été optée sur les paramètres suivants : la fixation de la biomasse sur deux supports différents (graphite et polyéthylène), volume du réacteur, source du biocatalyseur (boue digérée et boue activée) et la nature de l'électrode. L'effluent laitier est le combustible choisi pour cette étude. Le dispositif est une PCM à deux compartiments avec un pont salin et sans médiateurs chimique.

Des résultats intéressants ont été obtenus. Un taux d'abattement de DCO de l'ordre de 70%, en utilisant une pile d'un volume de 95ml, la boue digérée comme source de biocatalyseur et une électrode en acier inoxydable. La puissance générée et le rendement faradique correspondant sont de l'ordre de 0.33mW et 2.86% respectivement.

Mots-clés : Pile à combustible microbienne, biomasse fixe, effluent laitier, boues anaérobie, support, électrode, énergie renouvelable, dépollution.

Abstract:

The objective of the present study is the execution of a microbial fuel cell (MFC) which will be used for wastewater treatment and to produce energy.

The optimization of this process was carried on: the immobilization fixed biomass on two different carriers (graphite and polyethylene), the reactors volume, source of the biocatalyst (anaerobic and aerobic sludge) and the nature of the electrode. The dairy effluent is the fuel chosen for this study. The device is MFC with two-chambers, a salt result and without chemical mediators.

Interesting results have been obtained as follows : a reduction rate of COD of roughly 70 % using a 95ml volume cell, anaerobic sludge as a source of biocatalyst and an electrode in stainless steel.

The power generated and the corresponding coulombic efficiency are roughly of 0.33mW and 2.86% respectively.

Key-words : microbial fuel cell, fixed biomass, dairy effluent, anaerobic sludge, carrier, electrode, renewable energy, wastewater.