

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



École Nationale Polytechnique
Département du Génie de l'Environnement

PROJET DE FIN D'ETUDES

Rédigé par :

Monsieur Houssam BELAIB

POUR L'OBTENTION DU DIPLOME D'INGENIEUR D'ETAT EN
GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

THÈME

Production de bioélectricité à partir d'un rejet

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

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

PROMOTION 2015

Remerciements

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

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

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

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

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

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

Liste des abréviations

CNRS : Centre national de la recherche scientifique

DBO : Demande Biochimique en Oxygène

DCO : Demande Chimique en Oxygène

MES : Matières en suspension

NASA : National Aeronautics and Space Administration

PACM: Pile à combustible microbienne

Table de matière

Introduction	1
Chapitre I : Synthèse bibliographique	2
I.1 – Piles à combustibles microbiennes	3
I.1.1. Historique	3
I.1.2. Principe	4
I.1.3. Composants de la biopile	5
I.1.3.a Electrodes	6
I.1.3.b La résistance externe	6
I.1.3.c Séparateur	7
I.1.3.d - Anolyte	7
I.1.3.e - Catholyte	7
I.1.3.f - Biocatalyseurs	8
I.1.3.g - Combustible	10
I.2. Biofilms	10
I.2.1 - Définition	10
I.2.2 - Formation et développement du biofilm	11
I.3. Caractéristiques des PACMs	12
I.3.1. Caractéristiques thermodynamiques	12
I.3.2 Surtensions et pertes de puissance dans les PACMs	14
I.3.3 Grandeurs caractéristiques des PACMs	17
I.4 Quelques résultats d'application des PACMs utilisées dans le traitement d'effluents	20
Chapitre II : Matériels et méthodes	21
II.1 Méthodes analytiques	22
II.1.1. Demande chimique en oxygène	22
II.1.2. Dosage des sucres réducteurs	22
II.1.3. Autres paramètres déterminés	23
II.2. Matériel et mise en marche	23
II.2.1 Matériel	23
II.2.1.1 Combustible	23
II.2.1.2 Source du biocatalyseur	24
II.2.1.3 Electrodes	25
II.2.1.4 Configuration du réacteur	25
II.2.2 Mise en marche	26
Chapitre III : Résultats et discussions	28

III.1. Caractérisation du combustible	29
III.2. Optimisation de la DCO initiale	29
III.3. Etude du comportement biocatalyseur-combustible	31
III.4. Etude de l'effet du changement de combustibles sur les performances épuratoires et énergétiques	33
III.5 Synthèse des principaux résultats obtenus	35
III.6 Evolution du potentiel généré en conditions optimales	36
III.7 Evaluation de la puissance maximale générée	37
Conclusion	39
Références bibliographiques	I
Annexes	IX

Liste des tableaux

Tableau I-1:	Exemples de cultures utilisées comme biocatalyseurs pour les piles à combustible microbiennes	9
Tableau I-2 :	Quelques PACMs liées au traitement d'effluents présentées par ordre chronologique. Abat DCO : abattement de DCO	20
Tableau II-1 :	Méthodes annexes	23
Tableau II-2:	Dénomination des combustibles	24
Tableau II-3 :	Expériences menées	27
Tableau III-1:	Caractéristiques physicochimiques du combustible J.Fruits1	29
Tableau III-2 :	Synthèse des résultats obtenus	35
Tableau III-3 :	Performances obtenus	37

Liste des figures

Figure I-1 :	Schéma d'une pile à combustible microbienne avec une bio-anode et une cathode abiotique à oxygène	5
Figure I-2 :	Représentation schématique des différentes étapes conduisant à la formation d'un biofilm	11
Figure I-3 :	Caractéristique $U=f(i)$ pour une pile à combustible	15
Figure I-4 :	A) allure de l'évolution de la tension de la pile et du potentiel des électrodes (bioanode et cathode abiotique), B) allure de l'évolution de l'intensité de courant de la pile	17
Figure I-5 :	Caractéristiques Puissance $=f(i)$ et Tension $=f(i)$ pour une pile à combustible	18
Figure II-1 :	Dispositif experimental	25
Figure III-1 :	Résultats de l'optimisation de la DCO initiale	30
Figure III-2 :	Evolution du pourcentage d'abattement de la DCO résiduelle des combustibles en fonction du temps	31
Figure III-3 :	Evolution du pourcentage d'abattement de la DCO résiduelle des combustibles en fonction du temps	32
Figure III-4 :	Effets du changement de combustible	34

INTRODUCTION

Dans un contexte marqué d'une part par la raréfaction des ressources naturelles fossiles encore très majoritairement utilisées pour la production d'énergie et d'autre part une demande qui a l'inverse est en constante augmentation et après des décennies d'industrialisation effrénée où l'empreinte écologique induite ne revêtait pas une importance primordiale, diversifier les voies de production d'électricité devient plus que nécessaire, bien que cela ne devrait sans doute pas être lié à un contexte mais à l'ordre normal des choses.

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

Les piles à combustible microbiennes (PACM) sont des systèmes qui assurent la conversion directe de matières organiques en énergie électrique en utilisant des biofilms bactériens comme catalyseurs des réactions électrochimiques. Ces réacteurs génèrent de l'électricité à partir des réactions d'oxydo-réduction impliquées dans la dégradation de molécules organiques par les bactéries, aboutissant à la libération de protons et d'électrons qui par une réduction cathodique génèrent un courant électrique. Si l'énergie disponible dans un substrat biodégradable est tirée d'un rejet, ce dernier se retrouve traité par la conversion de son énergie chimique en énergie électrique.

Au cours de cette étude, on tentera donc de mettre en évidence ce phénomène tout en cherchant à optimiser quelques paramètres qui le régissent.

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Piles à combustibles microbiennes :

I.1.1. Historique :

C'est au début du XXe siècle qu'on s'est assez sérieusement intéressé à ce qui deviendra les piles à combustibles microbiennes. En effet, le botaniste Anglais Potter a dès 1911 découvert la production de charges électriques et ce après la mise en cultures de levures en anaérobiose (Potter. 1911).

20 ans plus tard, tablant sur le résultat trouvé par Potter, Cohen mettra en série des biopiles à combustible et finit par obtenir des tensions atteignant 35V (Cohen. 1931).

Le sort des biopiles connaîtra un tournant important dans les années 1960 quand la très puissante NASA s'intéresse au recyclage et à la transformation des déchets organiques en électricité sur les vols spatiaux.

Les biopiles connaîtront même leur première commercialisation en 1963 et furent utilisées en tant que sources d'alimentation pour des radios ainsi que des signaux lumineux (Shukla et al. 2004), le succès ne sera cependant pas au rendez-vous à cause du cout très faible des énergies fossiles à l'époque qui causera d'ailleurs un désintérêt des chercheurs pour son perfectionnement.

C'est justement un tout autre contexte énergétique qui caractérisera la décennie 1970-1980, les chocs pétroliers ont fait renaître l'intérêt qu'avaient les piles à combustibles biologiques.

Dès 1981, Bennetto et al partants du constat que la production d'électricité des biopiles restant faible pour constituer une alternative pour certains besoins énergétiques décident de mettre en œuvre des médiateurs électrochimiques et parviennent à augmenter l'efficacité du système mais aussi la vitesse des réactions (Bennetto et al. 1981). Le revers de la médaille est dans le fait que ces médiateurs rendent le système plus polluant et réduit sensiblement sa durée de vie. Un problème auquel quelques années plus tard Bond et al. Ainsi que Chaudhuri et al. ont remédié grâce à la découverte du transfert direct d'électrons entre les bactéries et une électrode ce qui a permit de ne plus utiliser de médiateurs chimiques (Bond et al. 2003; Chaudhuri et al. 2003).

Plus récemment encore, en 2010 des chercheurs du CNRS ont mis au point la plus petite et la plus puissante biopile jamais réalisée. Ils ont obtenu une puissance de $740 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ grâce à l'élaboration d'électrodes à base de fibres de nanotubes de carbone de grande porosité.

Ces recherches représentent un grand pas, la biopile est ainsi devenue une innovation très actuelle car elle pourrait peut-être répondre une fois complètement développée aux besoins énergétiques de demain.

I.1.2. Principe:

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

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

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

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

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

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

I.1.3. Composants de la biopile :

Une biopile étudié à échelle laboratoire est généralement constituée des composants suivants (Figure I-1)

- Electrodes ;
- Resistance externe ;
- Séparateur ;
- Compartiment anodique contenant un anolyte ;
- Compartiment cathodique contenant un catholyte ;
- Biocatalyseur ;
- Combustible ;

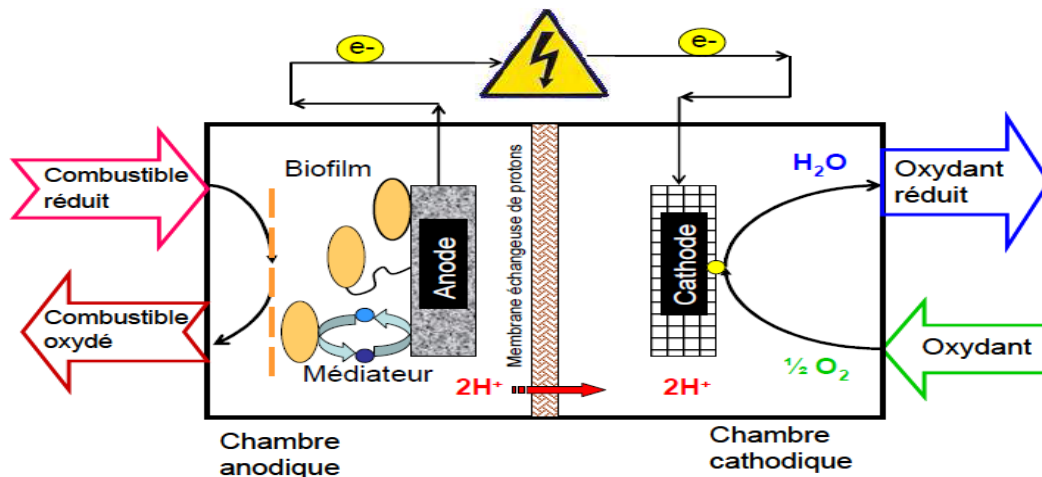


Figure I- 1 : Schéma d'une pile à combustible microbienne avec une bio-anode et une cathode abiotique à oxygène

I.1.3.a. Electrodes :

Les électrodes utilisées actuellement sont très largement à base de carbone, de carbone vitreux ou de graphite sous diverses formes : tiges, plaques (Chaudhuri et Lovley 2003), granules (Rabaey et al. 2005), fibres et brosses (Logan et al. 2007), l'objectif est d'avoir une aire d'électrode la plus grande possible.

D'autres matériaux peuvent être utilisés, comme des polymères conducteurs mais n'ont pas encore été suffisamment étudiés pour évaluer leur efficacité.

L'anode est le siège de l'adhésion des microorganismes et l'accepteur final des électrons qui résultent de l'oxydation du combustible, le matériau la composant doit donc répondre à un certain nombre de critères notamment celui d'avoir la surface spécifique la plus élevée possible pour favoriser l'adhésion du biofilm, de ne pas se corroder, de ne pas présenter de toxicité vis-à-vis des microorganismes, dans ce sens l'utilisation d'une électrode en cuivre par exemple est à proscrire.

Pour ce qui est de la cathode, c'est l'oxygène qui se réduit sur le carbone, l'oxygène comme déjà dit précédemment reste idéal du fait de son potentiel d'oxydoréduction très élevé ($E^{\circ}=+0,818$ V/ESH) (Thauer et al. 1977), de sa gratuité et de sa disponibilité ces cathodes sont dites « respirantes ». Cette réaction est néanmoins caractérisée par une faible cinétique électrochimique ce qui nécessite la présence de catalyseur de platine, ce dernier présente un problème de couts, des matériaux moins nobles tel que le fer (II) pyrolytique, ou le cobalt (CoTMPP : cobalt tetramethylphenylporphyrin) sont aussi employés sur la cathode pour la réduction de l'oxygène. Utiliser de tels matériaux à la place du carbone permet de multiplier la densité de puissance entre trois et cinq (Cheng et al. 2006).

I.1.3.b. 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

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

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, certains autres préfèrent utiliser la valeur de la résistance que génère la puissance maximale

I.1.3.c. Séparateur :

- **Membrane :**

Les membranes sont utilisées dans les PACM à deux compartiments afin d'éviter le mélange entre anolyte (contenu du compartiment anodique) et catholyte (contenu du compartiment cathodique) afin que les produits de réaction d'une électrode n'arrivent pas au voisinage de l'autre, elles empêchent ainsi le combustible de diffuser vers la cathode et l'oxygène vers l'anode, celui-ci risque d'inhiber le transfert des électrons à l'anode et réduire le rendement faradique (Liu et Logan. 2004 ; Cercado-Quezada. 2009)

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

- **Pont salin :**

Le pont salin est une jonction qui relie les compartiments anodique et cathodique d'une pile, il contient un électrolyte inerte du point de vue électrochimique (en général K^+ et Cl^- ou NO_3^-) Tout comme les membranes, l'intérêt du pont salin est double, il permet la conduction d'un courant électrique d'une part, il évite d'une autre aux solutions des deux compartiments de se mélanger. Il représente une alternative aux membranes échangeuses d'ions pour des raisons de coûts évidents, il fait tout de même chuter les performances de la pile à cause de la résistance qu'il induit.

I.1.3.d. Anolyte :

Contenu dans le compartiment anodique, l'anolyte est constitué généralement d'eau, d'un électrolyte ainsi que d'une solution tamponnée. On y ajoute également des composés carbonés et azotés dans le but de stimuler l'activité microbienne.

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Les biopiles ayant trouvés des applications dans le domaine du traitement des eaux, des rejets industriels et résiduaires urbains ont commencé à constituer l'anolyte. (Cercado-Quezada. 2009).

I.1.3.e. Catholyte :

Comme déjà dit précédemment, l'oxygène contenu dans l'air reste le catholyte le plus utilisé dans les applications de biopiles aussi bien pour des raisons pratiques qu'économiques.

Dans d'autre cas le catholyte contient un oxydant qui est consommé par la pile, celui avec lequel on opère le plus étant l'hexacyanoferrate $K_3[Fe(CN)_6]$, ce dernier a permis d'atteindre les densités de puissance les plus élevées (Rabaey et al. 2004 ; Rabaey et al. 2003) mais possède un désavantage majeur, il doit être renouvelé régulièrement, car la réduction du ferricyanure forme du ferrocyanure, très difficile à réoxyder par l'oxygène. Ces produits sont toxiques pour l'environnement. Leur utilisation ne constitue qu'une solution de laboratoire. (Park et Zeikus. 2000 ; Rabaey et al. 2003).

I.1.3.f. Biocatalyseurs :

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

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

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

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

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

Elles peuvent être obtenus à partir de divers environnements naturels tels que les eaux usées, les sols, les sédiments, les boues provenant des stations d'épuration... Ces cultures contiennent un nombre important de bactéries électroactives. Elles peuvent s'adapter spontanément aux changements de conditions environnementales et de ce fait sont considérées comme robustes dans les systèmes de PACMs. Elles offrent en plus l'accès à une large gamme de substrats pouvant provenir d'environnements dont les caractéristiques sont variables (Niessen et al. 2004; Liu et al. 2008).

I.1.3.g. Combustible :

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

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

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

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

I.2. Biofilms :

I.2.1 Définition :

On a longtemps pensé que la croissance bactérienne dans la nature était semblable à ce qui se faisait en laboratoire où les microbiologistes étudiaient le comportement de bactéries dites planctoniques, autrement dit libres en suspension, il s'est avéré que cela n'était pas fidèle au mode de croissance bactérien dans les écosystèmes naturels où les bactéries sont organisées en biofilm (état sessile).

Un biofilm est constitué de micro-organismes adhérant à une surface ou une interface en milieu humide ou aqueux (Costerton et al. 1994) qui produisent une matrice protectrice composée essentiellement de polysaccharides extrapolsaccharides (EPS). Les EPS renferment

en majorité des polysaccharides macromoléculaires ainsi que des protéines, des lipides et acides nucléiques dans des proportions moindres (Flemming et al. 1999 ; Sutherland. 2001). Les biofilms sont présents sur toutes les interfaces et peuvent se former sur tous les types de support (verre, métal ...). Toutes les installations industrielles possédant une certaine humidité sont exposées à la formation de biofilms. Tout équipement non stérilisé abrite des micro-organismes qui peuvent démarrer un processus de colonisation entre deux procédures de nettoyage-désinfection.

I.2.2 Formation et développement du biofilm :

Plusieurs modèles hypothétiques concernant la formation et le développement d'un biofilm ont été élaborés, le plus classique repose sur les étapes suivantes (Figure I-2) :

- Attachement réversible des bactéries ;
- Adhésion irréversible et production d'EPS ;
- Formation des micro-colonies ;
- Maturation du biofilm et mise en place de la structure tridimensionnelle du biofilm ;
- Détachement du biofilm.

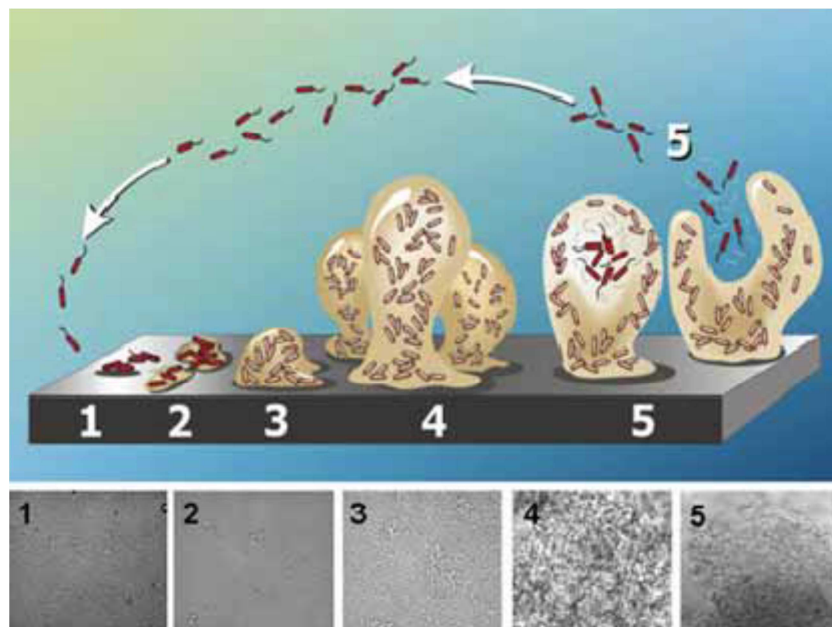


Figure I- 2 : Représentation schématique des différentes étapes conduisant à la formation d'un biofilm (d'après Stoodley et al. 2002).

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

La première consiste en l'adhésion primaire (réversible) des bactéries sur une surface, ce qui a lieu en très grande partie grâce à des liaisons chimiques non covalentes, qui sont des liaisons fragiles. Pour pouvoir approcher et adhérer sur un support, les bactéries font intervenir des appendices de mobilité appelés pilis. (Fletcher et al. 1993 ; McBride. 2001)

Dans un deuxième temps, l'adhésion devient irréversible grâce à la sécrétion d'EPS par les bactéries permettant de consolider leur fixation au support, ces propriétés adhésives acquises peuvent empêcher (Busscher et al. 1997) (Kisugi. 1992) ou favoriser la colonisation par d'autres micro-organismes (Wimpenny et al. 1993) car certaines espèces sont incapables de s'ancrer elles-mêmes et s'attachent au biofilm formé par d'autres espèces déjà installées.

Une fois les bactéries irréversiblement adhérees à la surface, leur multiplication conduit à la formation de colonies qui vont recouvrir toute ou une partie de la surface selon les propriétés de surface des bactéries et des matériaux. La structure du biofilm dépend des conditions environnementales telles que la source de carbone ou le régime hydrodynamique (Stanley et al. 2003 ; Klausen et al. 2006).

Au cours de la troisième étape, les micro-organismes se divisent et forment des micro colonies ce qui aura comme résultat la production d'EPS qui englobent la bactérie. Ces EPS constituent entre 50 et 95% du poids sec du biofilm. Cette matrice renforce la structure du biofilm tout en lui conservant une grande plasticité. Le biofilm grandit et s'épaissit jusqu'à devenir macroscopique.

La dernière étape est la phase de dispersion induite par le vieillissement du biofilm, des carences ou le stress lié à l'environnement. Les bactéries se détachent de la matrice, retournent à l'état planctonique, et peuvent ainsi coloniser une autre surface.

I.3 Caractérisation des PACMs :

I.3.1 Caractéristiques thermodynamiques (Logan et Regan. 2006) :

Une pile génère un courant électrique si la réaction globale composée des deux demi-réactions aux électrodes est thermodynamiquement favorable. L'enthalpie libre (Joule) exprime la

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

quantité maximale de travail utile capable d'être délivrée par la réaction. Elle est calculée à partir des énergies de formation des différents composés impliqués et s'exprime comme:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \pi \quad (1)$$

Avec :

ΔG : enthalpie libre dans des conditions spécifiques

ΔG^0 : enthalpie libre dans les conditions standards (T= 25°C, fugacité des espèces gazeuses et activité des espèces dissoutes égales à 1)

R: constante des gaz parfaits (8,31447 J/mole/K)

π : rapport des activités et fugacités des produits sur les réactifs

Lorsque l'enthalpie libre est positive, il est nécessaire d'apporter de l'énergie pour que la réaction ait lieu. Si elle est négative, la réaction est spontanée et peut produire de l'énergie électrique dans une PACM à condition que les cinétiques soient suffisamment rapides. Dans le cas des PACMs, l'énergie produite peut être évaluée en terme de force électromotrice de la cellule, qui est la différence de potentiel entre la cathode et l'anode :

$$E_{emf} = E_{cathode} - E_{anode} \quad (2)$$

La force électromotrice est reliée au travail W (Joule) produit par la cellule:

$$W = E_{emf} \times Q = -\Delta G_r \quad (3)$$

Avec :

Q: charge transférée dans la réaction exprimée en Coulomb déterminée par le nombre de moles d'électrons échangées ;

$$Q = nF \quad (4)$$

Avec :

n: nombre d'électrons par mole de réactif

F: constante de Faraday (96500 C/mole)

D'après l'équation (2), la force électromotrice de la pile dépend à la fois du potentiel de l'anode et de celui de la cathode. Elle peut aussi être exprimée comme suit:

$$E_{emf} = -\Delta G_r / nF \quad (5)$$

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Dans les conditions standards, la force électromotrice standard est exprimée par:

$$E_{emf}^0 = -\Delta G_r^0 / nF \quad (6)$$

L'expression de la force électromotrice en conditions données devient :

$$E_{emf} = E_{emf}^0 - (RT/nF) \ln \pi \quad (7)$$

La valeur de la force électromotrice donne la limite supérieure de la tension que la pile peut fournir dans des conditions données. La force électromotrice de la cellule est une grandeur thermodynamique qui ne tient pas compte des pertes énergétiques internes qui surviennent lorsque la pile débite. On ne doit pas confondre la force électromotrice avec la tension en circuit ouvert, qui est la différence de potentiel de la cellule mesurée lorsque les électrodes ne sont pas connectées entre elles. Remarquons que le cas du circuit ouvert est équivalent à une connexion au-travers d'une résistance infinie. Théoriquement la force électromotrice et la tension en circuit ouvert seraient équivalentes si chaque électrode était idéale et contrôlée par un système rédox unique et réversible. C'est rarement le cas dans les piles microbiennes et les potentiels en circuit ouvert de chaque électrode sont généralement des potentiels mixtes résultant de plusieurs contributions. La tension en circuit ouvert est donc pratiquement toujours inférieure à la force électromotrice.

I.3.2 Surtensions et pertes de puissance dans les PACMs :

Idéalement la tension de la pile en circuit ouvert, c'est-à-dire sans charge, est donnée par l'équation (7). Si l'on considère une PACM, où se déroule l'oxydation de l'acétate catalysée par des biofilms, et la réduction de l'oxygène, la tension de la pile est égale au maximum à 1,1V. Toutefois, en pratique, la tension maximale atteinte en circuit ouvert, lorsqu'aucun courant ne traverse le circuit, est de 0,80 V (Liu et al. 2005). De plus, lorsque la pile débite, la tension de la pile ne dépasse pas 0,62 V pour un courant d'environ 0.20A/m² (Liu et al. 2005). La valeur théorique de la tension est diminuée par diverses surtensions (ou polarisations) qui correspondent à des pertes irréversibles éloignant le système de l'équilibre. Ces pertes proviennent de trois sources principales qui délimitent trois zones sur un diagramme U=f(i) où U est la tension aux bornes de la pile et i la densité de courant débitée. (Figure I- 3)

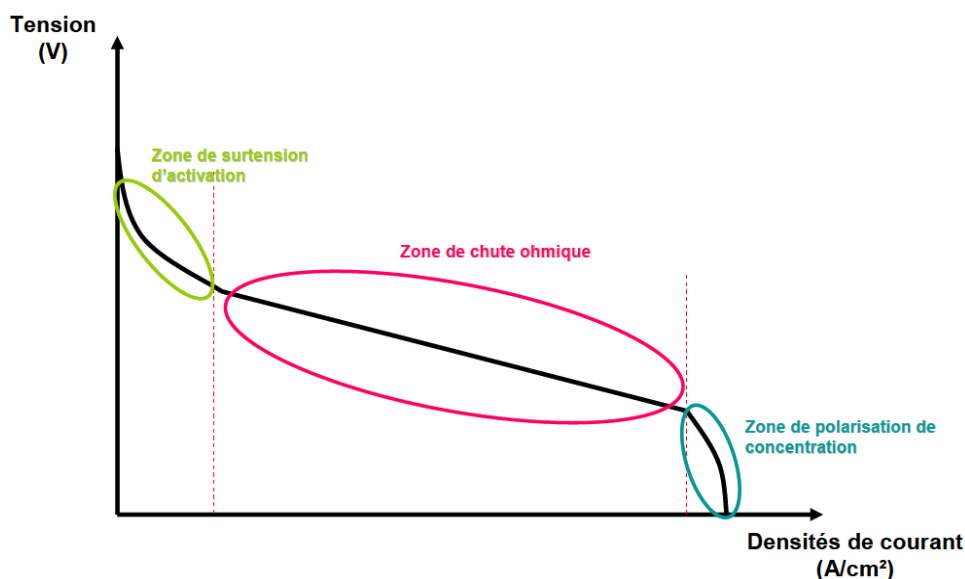


Figure I- 3 : Caractéristique $U=f(i)$ pour une pile à combustible (Larminie et al. 2003)

- Zone 1) la surtension d'activation (η_{act}) :

Elle est présente pour les faibles densités de courant, lorsque le transfert de charge sur l'électrode est lent. En d'autres termes, la surtension d'activation est directement liée aux vitesses des réactions électrochimiques et elle peut être décrite sur chaque électrode par l'équation de Tafel :

$$\eta_{act} = (RT / \alpha nF) \ln(i/i_0) \quad (8)$$

Avec α le coefficient de transfert électronique et i_0 la densité de courant d'échange.

Cette limitation peut avoir lieu à la fois à l'anode et à la cathode. Du côté anodique, la limitation peut être due au transfert d'électrons d'un composé à l'électrode. Ce composé peut être sécrété par les bactéries (médiators biologique), un médiateur présent en solution (médiateur chimique), ou à la surface de la bactérie (cytochrome). Du côté cathodique, l'accepteur final d'électrons, l'oxygène, peut être à l'origine de la limitation. Ces surtensions d'activation peuvent être diminuées en augmentant la température de fonctionnement ou encore en favorisant la formation d'un biofilm mature sur l'électrode, c'est-à-dire en augmentant le nombre de bactéries à la surface du matériau.

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

- Zone 2) la polarisation ohmique (η_{ohm}) :

Dans le domaine des densités de courant moyennes, des pertes ohmiques apparaissent du fait de la résistance au transfert ionique entre l'anode et la cathode, par exemple dans la membrane de la pile s'il y en a une, ou de la résistance au transfert électronique au niveau des matériaux d'électrodes et de toutes les connexions jusqu'à la charge.

Toutes ces pertes obéissent à la loi d'Ohm:

$$\eta_{ohm} = I \times R \quad (9)$$

où R représente la résistance totale, somme des résistances ionique, électronique et de contact. Les chutes ohmiques peuvent être réduites en augmentant la conductivité de la solution au maximum toléré par les bactéries, en utilisant une membrane de faible résistivité ou en diminuant les distances entre les électrodes (Liu et al. 2005).

- Zone 3) la polarisation de concentration (η_{conc}) :

Pour les forts courants, la consommation importante des réactifs à l'électrode entraîne une chute de potentiel liée à l'incapacité du système à maintenir la concentration initiale (limitation due au transfert de masse). À l'anode, le rapport entre les espèces oxydées et réduites augmente pouvant entraîner une augmentation du potentiel. À la cathode, l'inverse se produit et le potentiel chute. De plus, cette limitation de transfert de masse en solution peut limiter l'apport en substrat dans le biofilm et défavoriser la catalyse de la réaction. Le potentiel aux électrodes s'écrit alors de la manière suivante :

$$E_{cath} = E_{ideale,cath} - |\eta_{act,cath} + \eta_{conc,cath}| \quad (10)$$

$$\text{et } E_{anode} = E_{ideale,anode} + |\eta_{act,anode} + \eta_{conc,anode}| \quad (11)$$

La tension U aux bornes de la pile devient :

$$U = \Delta E_{idéale} - |\eta_{act,cath} + \eta_{conc,anode}| - |\eta_{act,anode} + \eta_{conc,anode}| - IR \quad (12)$$

I.3.3. Grandeurs caractéristiques des PACMs :

▪ Tension :

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

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

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

$$Q = \int_0^t I \times dt \quad (13)$$

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

$$U = R \times I \quad (14)$$

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

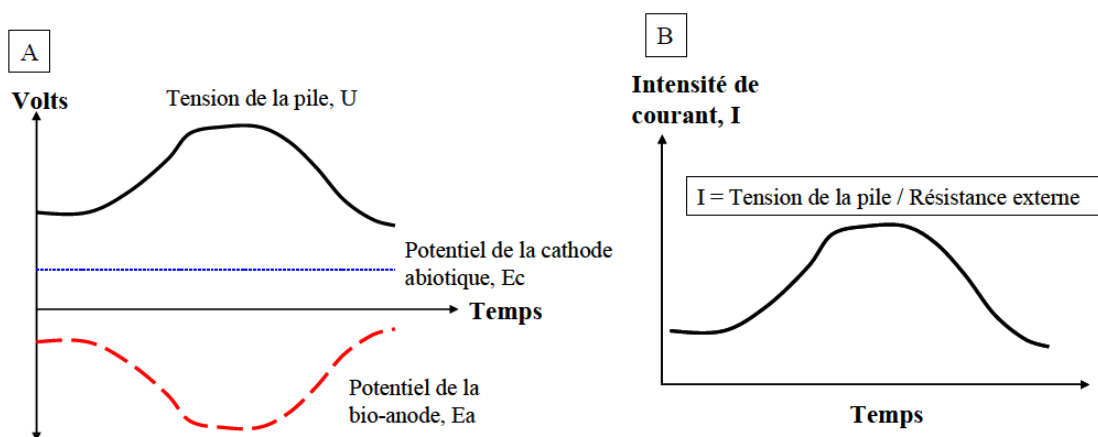


Figure I-4 : A) allure de l'évolution de la tension de la pile et du potentiel des électrodes (bioanode et cathode abiotique), B) allure de l'évolution de l'intensité de courant de la pile. (D'après CERCADO QUEZADA 2009)

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

▪ Puissance

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

$$P = U \times I \quad (15)$$

Avec: U: tension de la cellule (V)

I: courant (A)

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

$$I = U/R_{ext} \quad (16)$$

En combinant les Équations (15) et (16), on obtient :

$$P = U^2 / R_{ext} \quad (17)$$

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

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

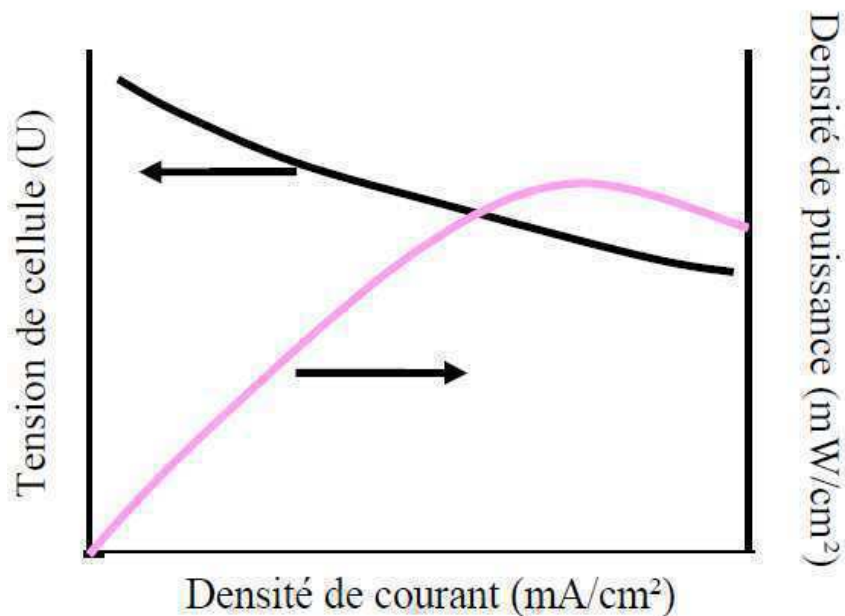


Figure I- 5 : Caractéristiques Puissance =f(i) et Tension=f(i) pour une pile à combustible (Larminie et al. 2003).

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

▪ Rendement faradique :

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

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

$$R_f(\%) = Q_p / Q_t \times 100 \quad (18)$$

$$\text{Avec: } Q_p = \int_0^t i dt \quad (19)$$

$$\text{Et: } Q_t = nFCV/M_i \quad (20)$$

Dans le cas d'un substrat simple :

$$R_f = Mi \int_0^t i dt / nFCV \quad (21)$$

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

$$R_f = Mi \int_0^t i dt / nFV\Delta DCO \quad (22)$$

Avec:

Mi: masse molaire du substrat (g/mol)

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

F: constante de Faraday (C/mol e⁻)

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

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

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

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

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

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

CHAPITRE II : Matériel et méthodes

Dans ce chapitre seront présentés les méthodes analytiques, les caractéristiques des matériaux utilisés comme source de biocatalyseurs ou de combustibles, ainsi que le dispositif expérimental et les stratégies d'optimisation de la dépollution et de la génération de l'énergie.

II.1. Méthodes analytiques :

Afin de mener cette étude et la mise en marche d'une PACM, une caractérisation des différents combustibles a été effectuée. Des combustibles d'intérêt énergétique ont été retenus. L'estimation des rendements épuratoires a été conduite par des mesures journalières de la DCO et des sucres réducteurs.

II.1.1. Demande chimique en oxygène (DCO) :

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

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

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

$$\text{Abat DCO \%} = \frac{DCO_{\text{Initiale}} - DCO_{\text{Finale}}}{DCO_{\text{Initiale}}} \times 100 \quad (22)$$

II.1.2. Dosage des sucres réducteurs :

Le dosage des sucres réducteurs est déterminé par dosage colorimétrique suite à une complexation au phénol dans une solution d'acide sulfurique concentré (Dubois et al. 1956).

En présence de ces deux réactifs, les oses forment des chromophores de couleur jaune-orange dont l'intensité est proportionnelle à la concentration des glucides. La longueur d'onde utilisée est de 490 nm.

CHAPITRE II : MATERIEL ET METHODES

La teneur des sucres est exprimée en équivalent glucose g/l à partir d'une courbe d'étalonnage.

Les taux d'abattement des sucres (Abat Sucres) sont donnés par la formule suivante:

$$\text{Abat Sucres \%} = \frac{\text{Sucres}_{\text{Initiale}} - \text{Sucres}_{\text{Finale}}}{\text{Sucres}_{\text{Initiale}}} \times 100 \quad (23)$$

II.1.3. Autres paramètres déterminés :

Les paramètres tels que la turbidité, les MES, le pH et la conductivité ; ont été réalisés suivant des méthodologies normées couramment utilisées pour l'analyse des eaux (Rodier. 2005 ; APHA. 1999).

La DBO₅ et les ions NO₂⁻, NO₃⁻ et PO₄³⁻, quant à eux, ont été déterminés selon les méthodes adoptées par SEAAL pour l'analyse des eaux de rejets, des eaux de surface et des eaux souterraines, etc... (Annexe 1).

Tableau II-1 : Méthodes annexes

Paramètre	Méthode de détermination
DBO ₅	méthode BODTrak II.
NO ₂ ⁻	méthode Kit Hach LCK 341
NO ₃	méthode Kit Hach LCK3 39
PO ₄ ³⁻	méthode Kit Hach LCK 350

II.2. Matériel et mise en marche

II.2.1 Matériel :

II.2.1.1 Combustible :

Le combustible principalement utilisé est une eau de lavage issue d'une usine de production de jus de fruits (NCA ROUIBA). Des échantillons ont été prélevés dans des bouteilles en plastique de 1,5L, la caractérisation des échantillons est réalisée dès l'arrivée au laboratoire.

CHAPITRE II : MATERIEL ET METHODES

Une conservation au réfrigérateur à 5°C permet de maintenir la qualité de ces échantillons jusqu'aux utilisations ultérieures.

Ajoutant que d'autres effluents ont été étudiés à titre comparatif, il s'agit :

- d'une seconde eau de lavage de NCA Rouiba issue d'un autre jus de fruits,
- d'une eau de lavage d'une unité de production de la société FLASH spécialisée dans la production de sucettes à congeler,
- d'une solution saccharosée (10%) synthétiquement produite et,
- d'un effluent laitier.

Pour des études ultérieures d'optimisation la DCO initiale du combustible des dilutions de l'ordre de 1/20, 1/50, 1/100, 1/200 et 1/300 ont été réalisées avec une solution phosphate/NaCl composé de (g/l) : 2,75 Na₂HPO₄; 3,67 NaH₂PO₄ et 0,584 NaCl, tamponné à pH 6,7

Nous adopterons dans ce qui suit les dénominations rapportées dans le tableau II-2 pour désigner ces différents combustibles.

Tableau II-2 : Dénominations des combustibles étudiés

Combustibles	Dénomination
Premier effluent de jus de fruits collecté	J.Fruits1
Second effluent de jus de fruits collecté	J.Fruits2
Effluent de glaces Flash	E.Glaces
Solution saccharosée (10%)	S.Sach
Eau de lavage d'une laiterie	E.Lait

II.2.1.2 Source du biocatalyseur :

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

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

II.2.1.3 Electrodes :

- Anode :

Des plaques en acier inoxydable de dimensions 10 x 2 x 0,2 cm, préalablement traitées mécaniquement à l'aide de papiers abrasifs de différents grains, ont été utilisées comme anode qui sert de support pour le biofilm.

- Cathode :

Des fils de platine de dimensions 9 x 0,3 cm ont fait office de cathodes.

II.2.1.4 Configuration du réacteur :

Le dispositif utilisé au cours de cette étude est illustré par la Figure II-1 :

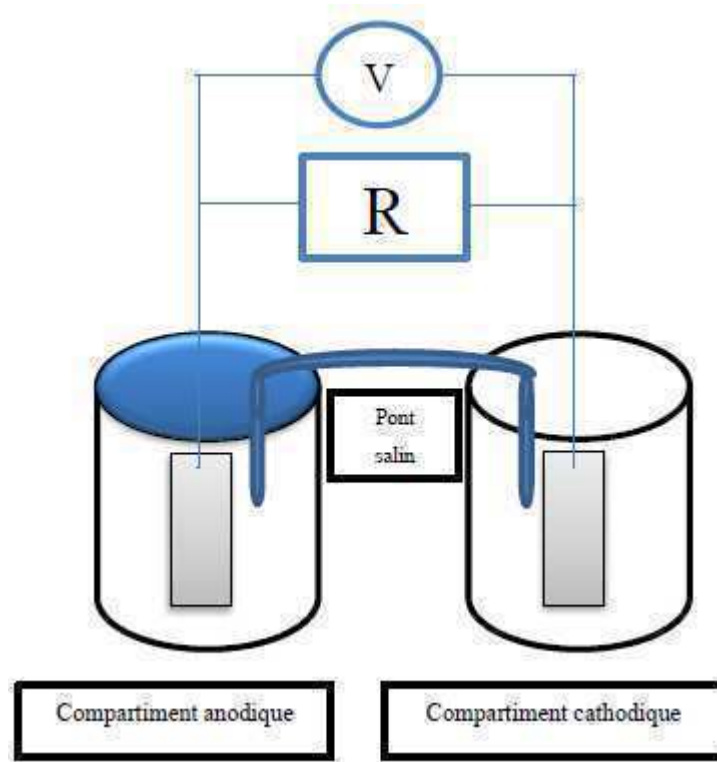


Figure II-1 : Dispositif expérimental.

- Compartiments cathodique et anodique :

Des flacons en verre de capacités égales de 250 mL ont été utilisés. Le compartiment anodique est hermétiquement fermé afin d'assurer des conditions d'anaérobiose. Une distance de 8 cm sépare l'anode de la cathode.

CHAPITRE II : MATERIEL ET METHODES

- Ponts salins :

Le pont salin servant de jonction entre les deux compartiments est préparé par dissolution de 2g d'Agar-Agar et 10g de nitrate d'ammonium dans 15ml d'eau distillée chaude.

Le mélange obtenu est rempli dans des tubes en plastic de 15cm de longueur et 7mm de diamètre.

- Pompe :

L'aération du compartiment cathodique est effectuée par une pompe d'aquarium par le biais d'un diffuseur immergé dans la solution cathodique.

- Evaluation des performances énergétiques :

Un multimètre digital pour les mesures des potentiels et une résistance externe type rhéostat de 10 Ω à 95000 Ω pour établir les courbes de polarisation.

II.2.2 Mise en marche :

La mise en marche du réacteur précédemment décrit a été conduite en batch de la manière suivante :

- Inoculation du compartiment anodique par le biocatalyseur à 10% (V/V) pour un volume totale de 250 mL.
- Alimentation du compartiment cathodique en rapport de $\frac{1}{2}$ (V/V) pour un volume total de 250 mL par deux solutions: une solution PBS (g/l) composé de : 4,58 Na_2HPO_4 , 2,45 NaH_2PO_4 et 0,31 NH_4Cl et 0,13 g.L^{-1} et une solution de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 100 mM .

L'évaluation des performances a consisté à:

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

CHAPITRE II : MATERIEL ET METHODES

Les expériences menées dans le cadre de ce travail sont présentées dans le tableau II-3:

Tableau II-3 : Expériences menées

Combustible	Expérience
J.Fruits1	Caractérisation du combustible
J.Fruits1	Optimisation de la DCO initiale
J.Fruits1, Jfruits2, E.Glaces, S.Sach, E.Lait	Etude du comportement biocatalyseur-combustible
J.Fruits1, Jfruits2, E.Glaces, S.Sach, E.Lait	Etude de l'effet du changement de combustibles sur les performances épuratoires et énergétiques
J.Fruits1	Evolution du potentiel généré en conditions optimales
J.Fruits1, Jfruits2, E.Glaces, S.Sach, E.Lait	Détermination de la puissance maximale générée

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1 Caractérisation du combustible :

Les résultats de la caractérisation de l'échantillon J.Fruits1, combustible principalement étudié sont résumés dans le tableau III-1 suivant :

Tableau III-1 : caractéristiques physicochimiques du combustible J.Fruits1

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

Cet effluent de part ses caractéristiques physicochimiques dépasse largement les normes de rejets admises (annexe 6) ce qui nécessite de le prétraiter.

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

III.2. Optimisation de la DCO initiale :

Le but de cette opération est le choix de la DCO initiale optimale du combustible J.Fruits1 en termes de dépollution et de production de courant électrique.

Pour ce faire, des échantillons dilués de différents facteurs ont été testés (20, 50, 100, 200 et 300). Ils ont été mis en contact avec des milieux inoculés par les biocatalyseurs. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure III- 1.

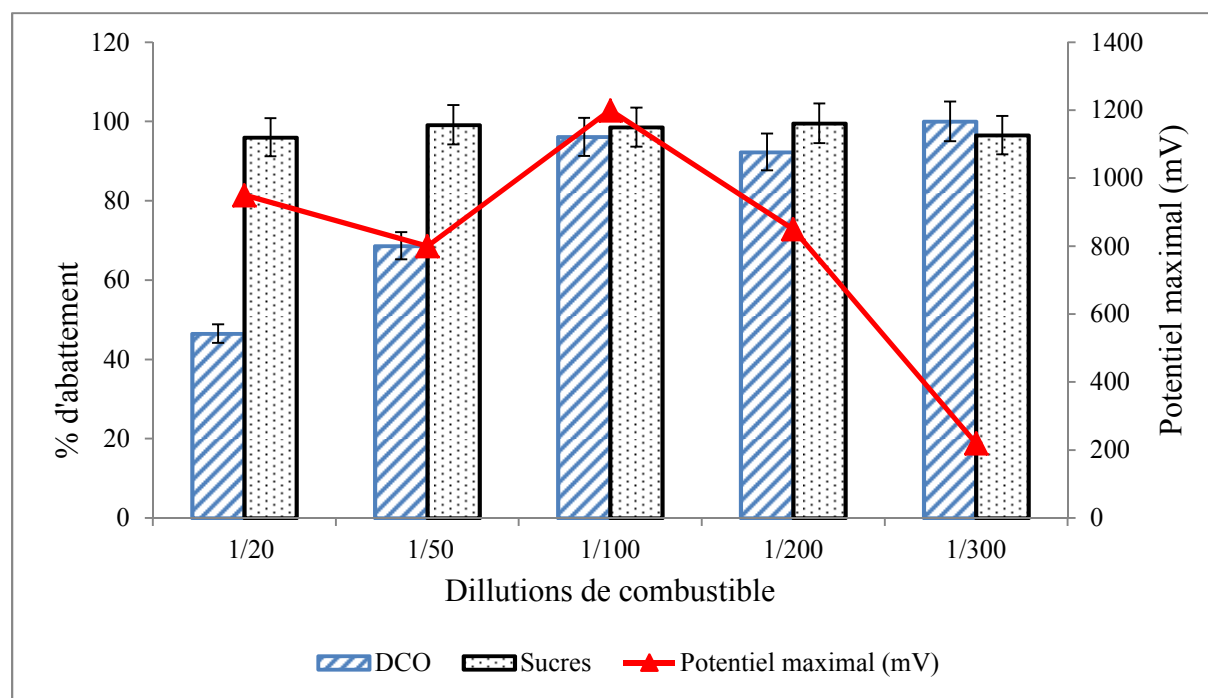


Figure III-1 : Résultats de l'optimisation de la DCO initiale

A la lecture de cette figure, on constate que la concentration initiale de l'échantillon dilué 100 fois semble très intéressante en termes de dépollution (abattement de DCO de 96%, abattement de sucres de 99%) et de production d'énergie estimée en potentiels mesurés en circuit ouvert ($V_{\max} = 1200$ mV). Ce résultat paraît intéressant par rapport aux études antérieures qui indiquent des potentiels de l'anode allant de 800 mV (Nady et al. 2013) à 1125 mV (Winfield et al. 2010).

Pour des concentrations plus élevées (dilutions 1/20 et 1/50), on remarque un phénomène de bioconversion d'énergie plus ou moins ralenti, la génération d'énergie estimée en potentiels en circuit ouvert de l'ordre de 950, 800 mV, respectivement. Ceci peut être le résultat d'une inhibition par excès de substrat, probablement à cause d'éléments complexes entrant dans la composition du combustible. L'inhibition se traduit également par des rendements d'abattement de DCO plus ou moins faibles (abattement de DCO : 47%, 69%, respectivement).

Enfin, une concentration du combustible de l'ordre de 1/300 semble montrer un faible taux de conversion énergétique. En effet, le potentiel maximal atteint est à peine de 220 mV. On peut l'expliquer par un phénomène de ralentissement dû à un manque de substrat.

III.3. Etude du comportement biocatalyseur-combustible :

Cette étude a consisté à mettre en contact les différents combustibles dont on dispose dilués 100 fois avec des milieux préalablement acclimatés au combustible J.Fruits1. Les évolutions de la DCO et de la concentration en sucres résiduelles ont été suivies en fonction du temps.

Les résultats sont donnés par les figures III- 2 et III- 3 suivantes :

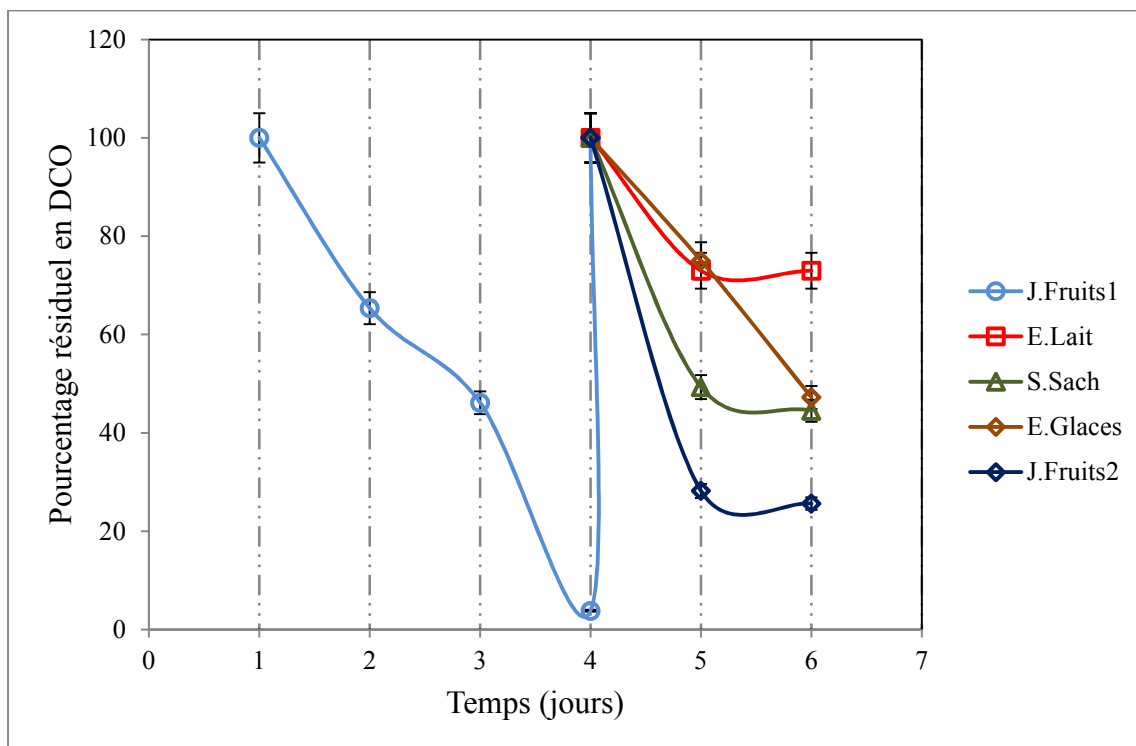


Figure III-2 : Evolution du pourcentage d'abattement de la DCO résiduelle des combustibles en fonction du temps

On peut noter à partir des résultats de la figure III-2 qu'un abattement quasi-total de la DCO du combustible J.Fruits1 prenait 4 jours lorsqu'il est mis une première fois en contact avec des biocatalyseurs. Cette durée se voit modifiée lorsque d'autres combustibles sont mis en contact avec ce même milieu.

En effet, elle est réduite pour les combustibles J.Fruits2 et S.Sach, une journée suffit pour que les pourcentages de la DCO résiduelle atteignent un taux de 28% et de 49%, respectivement. Ce qui peut être expliqué par les similitudes qui existent dans les compositions de ces combustibles et de l'effluent J.Fruits1.

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

En revanche, la durée de dégradation des combustibles E.Lait s'est révélée être plus longue, après 2 jours, le taux d'abattement de la DCO n'a atteint que 27%. Ceci peut revenir à la composition même du lait qui contient des graisses et des protéines, autant d'éléments complexes limitants pour des biocatalyseurs non acclimatés.

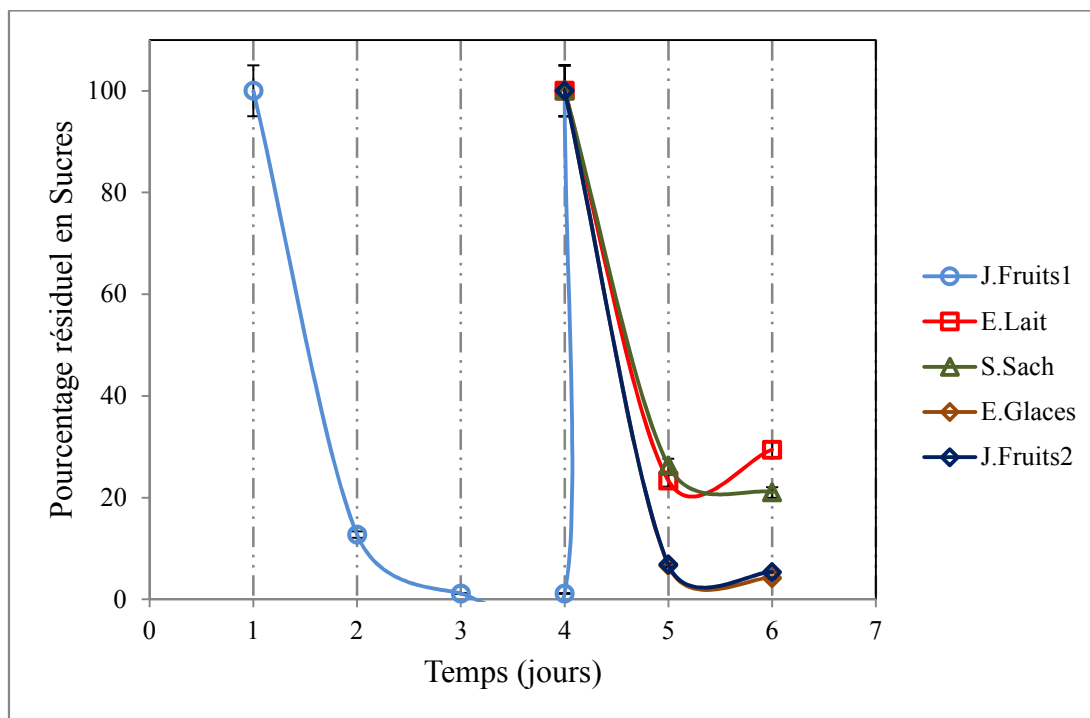


Figure III-3 : Evolution du pourcentage d'abattement de la DCO résiduelle des combustibles en fonction du temps

On peut noter à partir des résultats de la figure III-3 qu'un abattement quasi-total de la concentration en sucres du combustible J.Fruit1 prenait 2 jours lorsqu'il est mis une première fois en contact avec des biocatalyseurs. Cette durée se voit modifiée lorsque d'autres combustibles sont à leurs tours mis en contact avec ce même milieu.

En effet, elle est réduite pour les combustibles J.fruits2 et E.Glaces, une journée suffit à l'abattement quasi-total de la concentration en sucres (pourcentages résiduelles en de l'ordre de 7%). Cela peut revenir aux similitudes qui existent dans les compositions de ces deux combustibles et l'effluent J.Fruits1 majoritairement composés de saccharose.

En revanche, les durées de dégradations des combustibles E.Lait et de S.Sach se sont révélées plus longues. Après une journée de leurs mises en contact avec les milieux de biocatalyseurs, le taux des concentrations en sucres résiduels étaient considérables (23% et 26%, respectivement). Ceci peut s'expliquer par la composition même du lait dont le composé sucré

dominant est le lactose ainsi qu'à la concentration initiale élevée de la solution saccharosée, autant d'éléments complexes provoquent des phénomènes d'inhibition par excès de substrat.

Cette expérience met en exergue l'effet qu'a l'acclimatation sur le comportement biocatalyseur-combustible. Lorsque des combustibles de composition semblables à celle de J.Fruit1 ont été mis en contact avec les biocatalyseurs acclimatés à ce dernier, l'abattement de DCO et du sucre se sont vu accélérés. Ils se sont vus en revanche ralentis dans le cas d'effluents de compositions plus complexes (Catal et al. 2007).

III.4. Etude de l'effet du changement de combustibles sur les performances épuratoires et énergétiques :

Divers combustibles ont été mis en contact avec des milieux préalablement acclimatés au combustible J.Fruits1 dans des batchs distincts. L'abattement de la DCO et des sucres ont été suivis, les potentiels générés ont été également évalués.

Les résultats obtenus sont présentés dans la figure III-2.

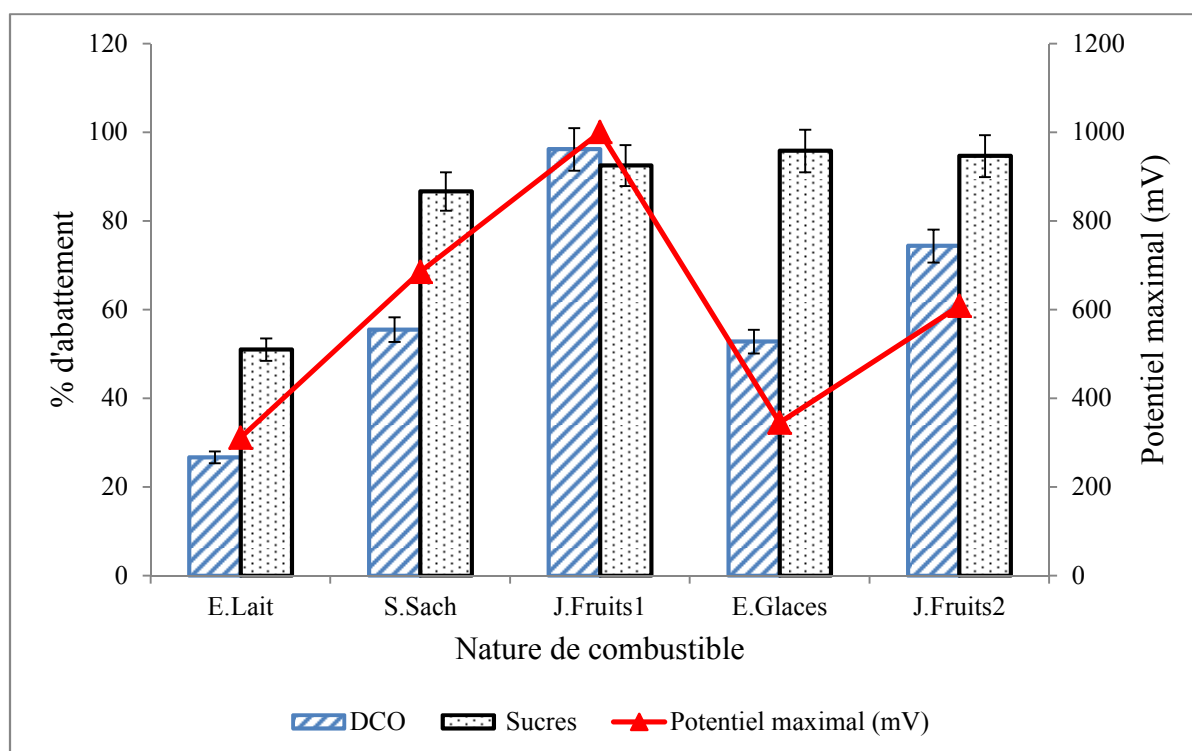


Figure III-4 : Effets du changement de combustible

A la lumière des résultats de la figure III-4, on constate que :

Le combustible J.Fruits1 a donné les meilleures performances. Elles sont très intéressantes aussi bien en termes de dépollution qu'en termes de génération d'énergie (abattement de la DCO de 96%, abattement de la concentration en sucres de 92%) ce qui peut s'expliquer par la parfaite acclimatation du biocatalyseur à cet effluent.

Pour ce qui est du combustible J.Fruits2, des performances moins intéressantes ont été enregistrées. Cet effluent est comme J.Fruits1 issu de la production de jus de fruits. Cependant, le combustible J.Fruits2 est moins concentré en sucres, ce qui a pu causer des phénomènes de ralentissement pour manque de substrat et expliquer le potentiel plus bas de l'ordre de 600 mV obtenu. D'autres paramètres auraient pu interférer pour l'obtention de ce potentiel, citons entre autres la composition du combustible.

Les combustibles S.Sach et E.Glaces, tout comme le combustible J.Fruits1 auquel les biocatalyseurs sont acclimatés, sont composés principalement de sucres. Ils en sont cependant plus concentré ce qui a pu provoquer une limitation par excès de substrat.

Pour ce qui est du combustible E.Lait, une conversion énergétique ralentie est enregistrée, des rendements faibles ont été obtenus en terme de dépollution ce qui peut s'expliquer par la composition même du lait qui contient des graisses et des protéines, des éléments complexes limitant pour des biocatalyseurs non acclimatés.

On comprend mieux l'effet de l'acclimatation des biocatalyseurs aux substrats à travers cette expérience. En effet, quand un biocombustible déjà utilisé ou un autre de composition similaire à ce dernier ont été testés, des performances plus ou moins proches ont été obtenues en termes de dépollution et de production d'énergie. Et vis versa.

III.5 Synthèse des principaux résultats obtenus:

Les performances en termes de dépollution et de production d'énergie des différents combustibles testées sont reprises et comparées à des résultats bibliographiques dans le tableau III-2. Les résultats obtenus lors de cette étude concordent avec ceux trouvés dans la littérature.

Tableau III-2 : Synthèse des résultats obtenus

Combustible	DCO _{initiale} (mg.L ⁻¹ d'O ₂)	Concentration initiale en Sucre (mg.L ⁻¹)	% abat DCO	% abat sucres	Potentiel max circuit ouvert (mV)	Temps de séjour (Jours)	Référence
J.Fruits1	650	597	96	92	1000	1 à 2	Ce travail
J.Fruits2	975	440	74	95	608	1 à 2	Ce travail
E.Lait	900	54	26	60	311	> 2	Ce travail
S.Sach	3650	506	55	89	685	> 2	Ce travail
E.Glaces	900	482	52	96	345	> 2	Ce travail
Déchets de viande	-	-	70	-	800	-	Nady et al. 2013
Acétate	-	-	-	-	1125	-	Winfield et al. 2010
Jus de pomme fermenté	1362	-	54	-	-	7	CERCADO QUEZADA. 2009
Résidus laitiers	5036	-	66	-	-	7	CERCADO QUEZADA. 2009
Hydrolysat de maïs	1000	-	76	-	-	-	Zuo et al. 2006

III.6 Evolution du potentiel généré en conditions optimales :

La détermination de la tension en circuit ouvert est un moyen simple de prédire les performances d'une biopile, c'est pourquoi son évolution en fonction du temps a été suivie pour une biopile alimentée par le combustible J.fruits1.

Les résultats obtenus sont donnés par la figure III- 6.

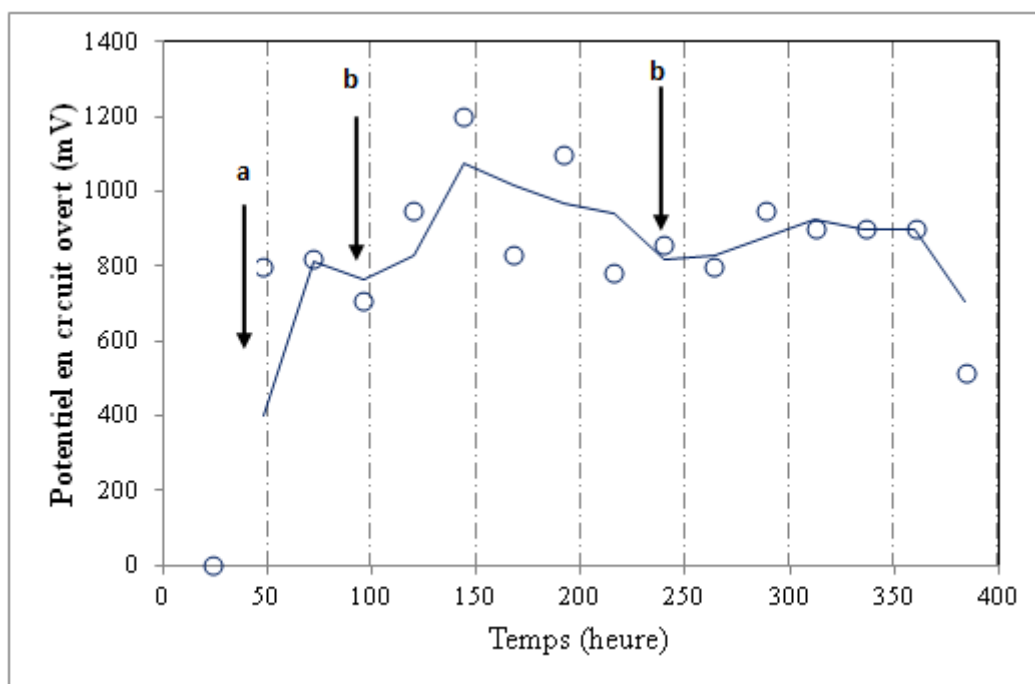


Figure III-5 : Evolution du potentiel maximal en circuit ouvert en fonction du temps

A la lumière des résultats obtenus, on peut décomposer le graphique obtenu en trois sections, au début une ligne de base qui correspond à l'immersion dans la solution tamponnée, on assiste en suite après ensemencement à une hausse du potentiel du à une modification de l'état de surface de l'anode engendrée par le début de formation d'un biofilm électroactif (flèche a). L'ajout du combustible (Fleche b) a occasionné une hausse du potentiel occasionnée par le remplacement de la suspension d'ensemencement par la dilution du combustible qui a probablement stimulé la croissance des populations entières de microbes dans la chambre d'anode et permet donc au développement du biofilm qui s'y est formé. En outre, plus d'électrons peuvent être générés par unité de temps à partir de la dégradation du combustible par les biocatalyseurs (Cercado-Quezada. 2009)

Une nouvelle hausse bien qu'elle soit de moindre importance est enregistrée après un nouvel ajout du combustible ce qui confirme la conversion de l'énergie chimique en énergie électrique assurés par des biocatalyseurs en présence de substrat.

III.7 Evaluation de la puissance maximale générée :

Les performances de la PACM la plus performante énergétiquement sont résumées dans le tableau III-3

Tableau III-3 : Performances obtenues

Combustible	max circuit fermé (mV)	Densité de courant (mA/m ²)	Densité de Puissance (mW/m ²)	Résistance interne (Ω)	Référence
J.Fruits1	171	204,30	34,94	1131	Ce travail
Acetate de sodium	190	18	38	1286	Min et al. 2005
effluent papetier	200 - 300	300	100 - 400	330	Ketep. 2013
Déchets de laiterie	-	117	24	-	Cercado Quezada. 2009
Jus de pommes fermenté	-	188	44	-	Cercado Quezada. 2009
Hydrolysate de maïs	-	-	371	-	Zuo et al. 2006

Les résultats obtenus lors de cette étude concordent avec ceux trouvés dans la littérature.

CONCLUSION

CONCLUSION

Ce travail a été consacré à la conception de piles à combustible microbiennes pour la production d'électricité couplée au traitement de différents effluents de l'industrie agroalimentaires, ces derniers ont servis de combustibles. Les microorganismes qui ont servis de biocatalyseurs sont issus de boues activées d'un bassin d'aération d'une station d'épuration.

L'objectif était dans un premier temps l'optimisation de la DCO initiale optimale du combustible J.Fruits1 en termes de dépollution et de génération de courant électrique. Une dilution de ce dernier d'un facteur de 100 a montré les meilleures performances (abattement de la DCO de 96%, un potentiel maximal en circuit ouvert de l'ordre de 1200 mV)

Le comportement biocatalyseur-combustible a également été étudié et a permis de mettre en exergue l'effet qu'avait l'acclimatation du biocatalyseur au combustible sur les performances de dépollution et de production d'énergie. L'étude de l'effet du changement des combustibles a montré que des performances énergétiques et épuratoires plus ou moins proches sont atteintes lorsque des combustibles de compositions similaires à celle de J.Fruits1 (auquel les biocatalyseurs sont acclimatés) sont testés.

Enfin, des performances énergétiques intéressantes ont été enregistrées (densité de courant de l'ordre de 204 mA/m² et une densité de puissance de l'ordre de 39 mW/m²), elles restent cependant insuffisantes pour un éventuel passage à une échelle supérieure à celle du laboratoire.

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

Et si, à terme, la PACM permettait par exemple aux stations d'épuration de devenir autonomes sur le plan énergétique en produisant leur propre électricité ?

Références bibliographiques

Références bibliographiques

Bennetto, H. P., Dew, M. E., Stirling, J. L., Tanaka, K. (1981). "Rates of reduction of phenothiazine redox dyes by E. coli." *Chem. Ind.* 7: 776

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

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

Bond, D. R. et D. R. Lovley, (2003). Electricity production by *Geobacter sulfurreducens* attached to electrodes. *Appl. Environ. Microbiol.* 69: 1548-1555

Busscher, H. J., van Hoogmoed, C. G., Geertsema-Doornbusch, G. I., van der Kuijl-Booij, M., van der Mei, H. C. (1997). "Streptococcus thermophilus and its biosurfactants inhibit adhesion by *Candida* spp. on silicone rubber." *Appl. Environ. Microbiol.* 63: 3810.

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

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

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

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

Références bibliographiques

Chang, In Seop, Hyunsoo Moon, Orianna Bretschger, Jae Kyung Jang, Ho il Park, Kenneth H. Nealson BHK (2006). Electrochemically active bacteria (EAB) and mediator less microbial fuel cells. *Microbiology Biotechnology*. 16:163–177

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

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

CNRS:http://www.techniques-ingenieur.fr/actualite/biotech-chimie_thermatique_6343/record-de-puissance-pour-une-biopile-article_7097 (Consulté le 20/03/2015)

Cohen, B. (1931). "The bacterial culture as an electrical half-cell." *J. Bacteriol.* 21: 18.

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

Dubois, M., Gilles, K.A., Hamilton, J.K., Rebers, P.A., and Smith, F., (1956). Colorometric method for determination of sugars and related substances. *Analytical Chemistry*, 28(3), 350-356.

E.L. Fletcher, B.A. Weissman, N. Efron, S.M. Fleiszig, A.J. Curcio, N.A. Brennan. 1993. The role of pili in the attachment of *Pseudomonas aeruginosa* to unworn hydrogel contact lenses. *Curr. Eye Res.* 12, 1067-1071.

Références bibliographiques

Gil G, Chang I, Kim B, Kim M, Jang J, Park H, Kim H (2003) Operational parameters affecting the performance of a mediator-less microbial fuel cell. *Biosens. Bioelectron.* 18:327-334.

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

H. Liu, S. Cheng, B.E. Logan, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 658.

H.C. Flemming, J. Wingender, R. Moritz, W. Borchard, C. Mayer. 1999. Physico-chemical properties of biofilms. Short review, *Biofilms in the aquatic environment*. Edt The Royal Society of Chemistry, pp 1-12.

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

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

I.W. Sutherland. 2001. The biofilm matrix – an immobilized but dynamic microbial environment. *Trends Microbiol.* 9, 222-227.

J.S. McBride. 2001. Bacterial gliding motility: multiple mechanisms for cell movement over surfaces. *Annu. Rev. Microbiol.* 55, 49-75.

J.W. Costerton, Z. Lewandowski, D. De Beer, D. Caldwell, D. Korber, G. James. 1994. Minireview: biofilms, the customized microniche. *J. Bacteriol.* 176, 2137-2142.

Jean Rodhier et coll. *L'analyse de l'eau, techniques et ingénierie*, Série environnement et sécurité, 8eme édition, DUNOD

Jong, B.C., Liew, P.W.Y., Juri, M. Lebai., Kim, B.H., Mohd Dzomir, A.Z., Leo, K.W.,

Références bibliographiques

Awang, M.R. (2012). Performance and microbial diversity of palm oil mill effluent microbial fuel cell. *Letters in Applied Microbiology*, 53(6), 660-667.

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

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

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

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

Kisugi, J. e. a. (1992). "Biopolymers from marine invertebrates. Characterization of an antibacterial protein, dolabellanin A, from the albumen gland of the sea hare, *Dolabella auricularia*." *Chem. Pharm. Bull.* 40.: 1537.

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

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

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

Références bibliographiques

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

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

Logan, B.E., Cheng, S., Watson, V. and Estadt, G. (2007) Graphite fiber brush anodes for increased power production in air-cathode microbial fuel cells. *Environ. Sci. Technol.* 41(9), 3341-3346.

M. Klausen, M. Gjermansen, J.U. Kreft, T. Tolker-Nielsen. 2006. Dynamics of development and dispersal in sessile microbial communities: examples from *Pseudomonas aeruginosa* and *Pseudomonas putida* model biofilm. *FEMS Microbiol. Lett.* 261, 1-11

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.

N.R. Stanley, B.A. Lazazzera, R.A. Britton, A.D. Grossman. 2003. Identification of catabolite repression as a physiological regulator of biofilm formation by *Bacillus subtilis* by use of DNA microarray. *J. Bacteriol.* 185, 1951-1957.

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

Nevin, K.P., Richter, H, Covalla, S.F, Johnson, J.P., Woodard, T., Orloff, A.L., Jia, H.,

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

Références bibliographiques

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

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

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

Park DH, Zeikus JG. (2000) Electricity generation in microbial fuel cells using neutral red as an electronophore. *Appl Environ Microb*;66:1292–7.

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

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

Potter, M.C. (1911) Electrical effects accompanying the decomposition of organic compounds. *Proc. Roy. SOC. London Ser. B* 84,260-276.

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

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

Références bibliographiques

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

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

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

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.

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

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

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

Thauer, R. K., Junkermann, K., Decker, K. (1977). "Energy conservation in chemotrophic anaerobic bacteria." *Bacteriol. Rev.* 41: 100.

Wimpenny, J. W. T., Kinniment, S. L., Scourfield, M. A. (1993). "The physiology and biochemistry of biofilm." *Soc. Appl. Bacteriol.* 30: 51.

Références bibliographiques

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

Zhang, M., Lovley, D.R. (2008). Power output and columbic efficiencies from biofilms of *Geobacter sulfurreducens* comparable to mixed community microbial fuel cells. *Environmental Microbiology*, 10(10), 2505-2514.

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

Annexes

Annexe 1 : Méthodes adoptées par SEEAL pour la caractérisation d'eaux usées

Dosage des nitrites par la méthode Kit Hach LCK 341 :

Ce mode opératoire décrit une méthode d'analyse pour la détermination de la concentration en nitrites allant de 0,05-2 mg.L⁻¹, il est applicable pour les eaux de rejets ; eaux de surfaces...

Les échantillons sont prélevés dans des flacons en polyéthylène. Il est conseillé de les stocker dans le laboratoire à l'abri de la lumière. Si les échantillons doivent être conservés, les stocker au réfrigérateur pour les 24h qui suivent le prélèvement entre 1-5 °C.

Mode opératoire :

1. Enlever délicatement la feuille de protection Dosi Cap Zip détachable.
2. Dévisser le Dosi Cap Zip.
3. Pipeter 2mL de l'échantillon
4. Visser immédiatement le Dosi Cap Zip en dirigeant le cannelage vers le haut
5. Secouer énergiquement ; attendre 10 minutes et mélanger de nouveau
6. Bien nettoyer l'extérieur de la cuve et mesurer en appuyant sur le menu code à barre

Le spectrophotomètre (DR2800) indique les résultats en mg.L⁻¹ de N-NO₂.

Dosage des nitrates par la méthode Kit Hach LCK339 :

Ce mode opératoire décrit une méthode d'analyse pour la détermination de la concentration en nitrites allant de 0,05-2 mg.L⁻¹, il est applicable pour les eaux de rejets ; eaux de surfaces...

Les échantillons sont prélevés dans des flacons en polyéthylène. Il est conseillé de les stocker dans le laboratoire à l'abri de la lumière. Si les échantillons doivent être conservés, les stocker au réfrigérateur pour les 24h qui suivent le prélèvement entre 1-5 °C.

Si l'analyse ne s'effectuera pas qu'après 7 jours, la conservation se fait par acidification à un pH entre 1-2 avec HCL et pour un mois, il suffit de congeler les échantillons à -20°C

1. Pipeter 1mL d'échantillon dans la cuve à code barre.
2. Ajouter 0,2 mL de la solution A (LCK 339)
3. Fermer la cuve et mélanger le contenu en le retournant plusieurs fois de suite jusqu'à homogénéisation.
4. Laisser reposer la cuve pendant 15 minutes.

5. Insérer la cuve dans le DR2800 après avoir nettoyer son extérieur en appuyant sur le menu code à barre.

Le spectrophotomètre (DR 2800) indique des résultats en mg.L^{-1} de N-NO_3

Dosage des Phosphates par la méthode Kit Hach 350 :

Ce mode opératoire décrit une méthode d'analyse pour la détermination de la concentration du phosphore total allant de 2-20 mg.L^{-1} .

1. Enlever délicatement la feuille de protection du Dosi Cap Zip.
2. Dévisser le Dosi Cap Zip
3. Pipeter 0,4 mL de l'échantillon dans la cuve à code à barre
4. Pipeter dans la cuve une fois refroidie 0,5 mL du réactif B
5. Visser un Dosi Cap C gris sur la cuve
6. Mélanger le contenu de la cuve en le retournant plusieurs fois de suite, attendre 10 minutes ; bien mélanger, nettoyer extérieur de la cuve et mesurer.

Détermination de la DBO_5 par la méthode BODTrak II :

Cette méthode est applicable pour des échantillons d'eaux usées biodégradables.

Mode opératoire :

1. Mettre environ 30 mL d'eau distillée dans une éprouvette graduée de 200 mL
2. Utiliser une pipette volumétrique pour transférer 8 mL de l'ampoule voluette Hach GAG dans l'éprouvette
3. Verser le contenu d'un sachet de substance nutritive dans l'éprouvette, ajouter la quantité correcte de semence
4. Diluer l'échantillon à 160 mL en utilisant l'eau distillée
5. Transférer l'échantillon préparé dans l'éprouvette dans une bouteille BODTrak II
6. Mettre un agitateur BODTrak II dans la bouteille, fermer avec un couvercle hermétique
7. Mettre deux pastilles d'hydroxyde de potassium dans le couvercle hermétique, et mettre l'instrument dans l'incubateur à une température de 20°C ;
8. Appuyez sur le numéro du canal correspondant à la bouteille.

Annexe 2 : méthode de dosage de la demande chimique en oxygène (DCO)

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

Réactifs :

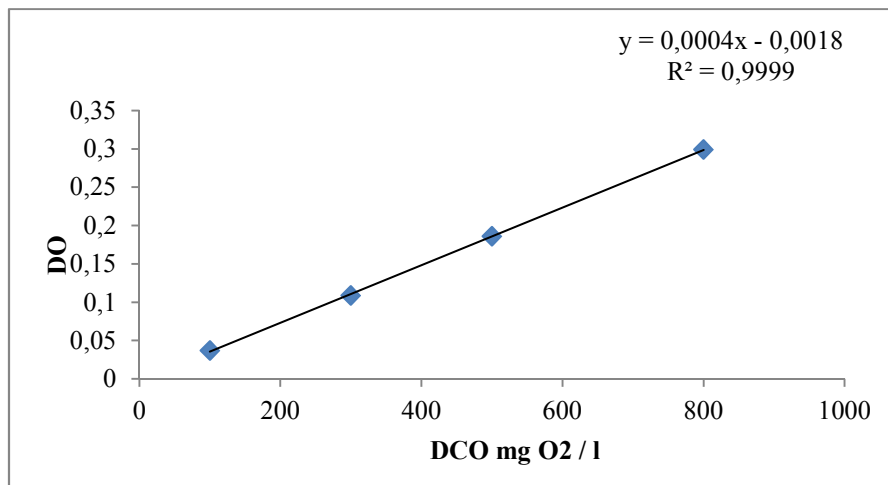
- Acide sulfurique pur - sulfate d'argent, la dissolution du sulfate d'argent dans l'acide sulfurique dans une proportion de 23.4g pour 4.25kg d'acide sulfurique, donne le réactif acide.
- La solution de digestion est préparée à partir de 10.2g de bichromate de potassium préalablement séché, qui est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

Mode opératoire :

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

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

Annexe 3 : courbe d'étalonnage de la DCO.



Annexe 4 : méthode de dosage des sucres

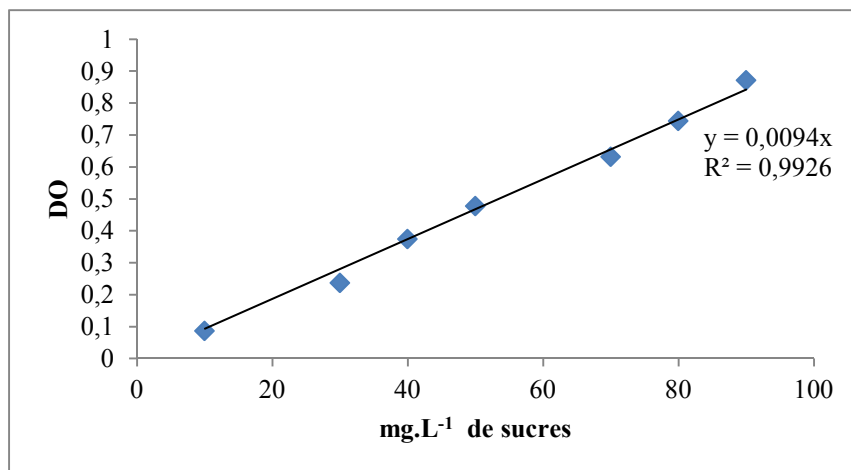
Réactifs :

- Solution phénol (5%)
- Acide sulfurique concentré

Mode opératoire :

1. Prélever 10 mL d'échantillon liquide à analyser
2. Diluer l'échantillon pour obtenir une concentration finale comprise entre 20 et 100 mg.L⁻¹ d'équivalents glucose ;
3. Pipeter 1 ml de la solution diluée sur la paroi intérieure de l'éprouvette
4. Pipeter 1 mL de la solution phénol 5% sur la paroi intérieure de l'éprouvette, agiter 30 secondes ç l'aide d'un agitateur (vortex) ;
5. En agitant simultanément l'éprouvette, pipeter 5 mL d'acide sulfurique concentré sur la paroi intérieure. Poursuivre l'agitation durant 30 secondes supplémentaires ;
6. Laisser reposer la solution 30 minutes à température de la pièce et mesurer son absorbance à une longueur d'onde de 490 nm, à l'aide d'un spectrophotomètre ;
7. Calculer la concentration de l'échantillon en équivalents glucose, en utilisant une courbe de calibration construite à partir de solutions standards de D-glucose (annexe4) analysées de la même façon ;

Annexe 5 : courbe d'étalonnage des sucres



Annexe 6 : Valeurs limites des substances nocives dans les eaux de rejets industrielles

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

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

الملخص:

الهدف من هذه الدراسة هو انتاج الكهرباء من عمليه تحويل الطاقة الكيميائية للمخلفات الصناعات الغذائية الى طاقة كهربائية باستخدام خلايا الوقود الميكروبية. ولهذا الغرض استعملنا جهاز مكون من قسمين ذو شكل اسطواني و متصلان فيما بينهما بواسطة جسر ملحي, مع العلم اننا لم نستعمل وسائط كيميائية لتسهيل نقل الإلكترونات. ونخص بالذكر ان مصدر المحفز البيولوجي هو الهاضم الهوائي بمركز تطهير المياه القذرة, اما مصدر الوقود المستعمل هو مخلفات الصناعات الغذائية. هذا العمل تمحور حول دراسة العوامل التالية : تراكيز استهلاك الاكسجين الكيميائي, دراسة سلوك المحفز البيولوجي اتجاه الوقود المستعمل, اضافة الى دراسة تأثير تغيير نوعية الوقود على مدى فاعلية هذه الخلايا بحساب الطاقة المنتجة و تحديد نسبة تطهير هذه المخلفات. النتائج التي تحصلنا عليها اظهرت لنا ان نسبة تخفيض معدل استهلاك الاكسجين الكيميائي وصلت الى 96 % . اما الطاقة المنتجة عن هذه الخلايا تقدر ب 204,3 ملي امبير/ متر مربع من الكثافة الكهربائية و 34,94 ملي وات / متر مربع من كثافة الطاقة.

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

Résumé :

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

Le dispositif utilisé est une PACM à deux compartiments reliés par un pont salin. Aucun médiateur chimique n'a été utilisé. Le biocatalyseur utilisé est issu de boues activées, divers effluents d'industries agroalimentaires ont été testés comme combustibles. Ce travail a consisté à l'optimisation de la DCO initiale, à l'étude du comportement biocatalyseur-combustible ainsi qu'à l'évaluation de l'effet du changement de combustibles sur les performances épuratoires et énergétiques.

Des résultats intéressants ont été obtenus aussi bien en terme de dépollution (un abattement de la DCO de l'ordre 96%) qu'en terme de génération d'électricité (densité de courant de l'ordre de 204,30 mA/m² et densité de puissance de l'ordre de 34,94 mW/m²).

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

Abstract:

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

MFC compound by two compartments connected by a salt bridge is used. No chemical mediator was used. Activated sludge effluent was served as biocatalyst. Various food wastewaters were tested as fuel. This work consisted in optimizing the initial COD, the study of the biocatalyst-fuel behaviour and the evaluation of the effect of fuel switching on the biotreatment and energy performance.

Interesting results were obtained both in terms of pollution (COD reduction about 96%) and in terms of electricity generation (current density about 204.30 mA/m² and power density of around 34.94 mW/m²).

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