



جامعة محمد الخامس بالرباط
Université Mohammed V de Rabat

École Nationale Supérieure d'Informatique et d'Analyse des Systèmes

Centre d'Études Doctorales en Sciences des Technologies de l'Information et de l'Ingénieur

THÈSE DE DOCTORAT

APPLICATION DE LA PILE A COMBUSTIBLE MICROBIENNE AVEC UN SEPARATEUR A BASE DE LIQUIDES IONIQUES POUR LE TRAITEMENT DES EAUX USÉES ET LA PRODUCTION D'ÉNERGIE

Présentée par

Hasna ADDI

Le 23/07/2018

Formation doctorale : Sciences de l'Ingénieur – Génie de l'environnement

Structure de recherche : Équipe Sciences chimiques

JURY

Professeur El Mostapha LOTFI

PES, ENSET, Université Mohammed V de Rabat

Président

Professeur Mohammed EI MAHI

PES, ENSET, Université Mohammed V de Rabat

Directeur de thèse

Professeur Souad EL HAJJAJI

PES, FSR, Université Mohammed V de Rabat

Rapporteur

Professeur Latifa MOUHIR

PES, FSTM, Université Hassan II, Casablanca

Rapporteur

Professeur Abdelkader CHAHLAOUI

PES, FSM, Université Moulay Ismail, Meknès

Rapporteur

Professeur Malika SERGHINI IDRISSE

PES, FSR, Université Mohammed V de Rabat

Examineur

Professeur Larbi BELARBI

PES, ENSET, Université Mohammed V de Rabat

Examineur

DÉDICACE

À la mémoire de mon cher père...

Remerciements

Nous tenons tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce Modeste travail.

Je souhaite, tout d'abord, exprimer ma reconnaissance à Monsieur le Professeur El MAHI Mohammed, mon directeur de thèse pour m'initier à la recherche et diriger ce travail avec beaucoup d'implication. Ses qualités académiques et humaines exceptionnelles, son attention et ses conseils m'ont beaucoup aidé pour entamer cette expérience de recherche scientifique avec plein de succès. Sous son encadrement, j'ai appris la patience, la vigilance et la rigueur scientifique. Je tiens à le remercier de m'avoir sauvé dans des périodes de désespoir. Je le remercie sincèrement pour sa confiance en moi au durant ces années. Il m'a également permis d'élargir mes connaissances et mes horizons via une collaboration avec le département de Génie Chimique de l'université polytechnique de Cartagena en Espagne. Je souhaite que je puisse lui rendre hommage par ce travail et mes futurs travaux.

J'exprime mes respectueuses gratitude à Monsieur le professeur LOTFI El Mostapha co-directeur de recherche pour son écoute sa générosité, et pour son aide scientifique qu'il a apporté à ce travail et pour avoir m'honorer par la présidence du jury.

Mes remerciements vont également à mon équipe de recherche du Laboratoire de Mécanique, Procédés et Processus Industriels (LM2PI) à l'ENSET de Rabat, et plus particulièrement à Mme Labjar Najwa pour son enthousiasme, sa confiance, et ses directives, je la remercie pour sa participation au Jury.

Un immense remerciement s'étend également aux collaborateurs de l'université polytechnique de Cartagena en Espagne pour m'avoir permis de réaliser une partie de ce travail dans leur laboratoire, plus personnellement je tiens à remercier le professeur Francisco José Hernández-Fernández, Antonia Pérez, Francisco Mateo-Ramírez, Maria J. Salar-Garcia, Victor M. Ortiz-Martinez pour leurs orientations et leurs conseils et pour ses précieuses discussions scientifiques qui m'ont éclairé le chemin de la recherche et leur collaboration pour l'accomplissement de ce travail.

Je tiens à exprimer mon sincère remerciement à Mme le Docteur Aboufadel Khadija qui a contribué par un excellent travail sur la lecture et la correction de cette thèse.

Remerciements

Mes remerciements sont à exprimer aussi aux membres du jury pour leur temps et leur attention qu'ils ont bien accepté de consacrer à mon travail, ainsi que pour leurs remarques et leurs questions pertinentes. Il s'agit de : Madame EL HAJJAJI Souad, Madame MOUHIR Latifa, Monsieur CHAHLAOUI Abdelkader qui m'ont honoré par accepter d'être les rapporteurs de ce travail de thèse et Monsieur LARBI BELARBI d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je tiens à remercier ma famille, ma chère mère, mes chères sœurs, mes chers frères pour leur amour, leur confiance, leur encouragement, leur compréhension, leur aide et pour m'avoir épaulé moralement.

Enfin, je remercie mon cher marie SABRAT Ali et mes petites anges Mariam et Sara qui n'ont jamais eu le moindre doute à propos de mes capacités, ils m'ont toujours donné tout le réconfort et infusé tout le courage et la confiance possible dont j'avais besoin.

Je ne prétends pas, par cette liste, citer tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail. Je tiens à les remercier tous.

Application de la pile à combustible microbienne avec un séparateur à base de liquides ioniques pour le traitement des eaux usées et la production d'énergie

Résumé – L'objectif de ce travail consiste en le développement d'un nouveau type de membrane à inclusion de polymère à base de liquide ionique comme membrane échangeuse de protons pour la pile à combustible microbienne (PCM) à chambre unique. Pour ce faire, quatre liquides ioniques ont été testés, il s'agit de l'hexafluorophosphate de 1-octyl-3-méthylimidazolium [OMIM⁺] [PF₆⁻] à 50% en poids et le chlorure de méthyl trioctylammonium [MTOA⁺] [Cl⁻] à 70%, 50% et 30% en poids. La performance des membranes incorporées par ces liquides ioniques a été comparée à celle du Nafion®. Les résultats ainsi obtenus montrent que l'efficacité de la pile est maximale avec la membrane à inclusion de polymère (PVC) de liquide ionique [MTOA⁺] [Cl⁻] à 70% en poids aussi bien avec le traitement qu'avec la production de l'énergie.

Toutefois, nous avons appliqué la nouvelle conception de la pile à combustible microbienne au sein du laboratoire à des effluents issus de trois types différents d'industries qui sont les effluents de l'abattoir, les effluents de jus d'agrumes et les effluents des huiles. Il ressort de cette étude que la performance de la PCM change avec la charge organique des effluents qui constitue un milieu favorable au développement des micro-organismes.

Par ailleurs, une étude comparative au niveau du traitement a été effectuée entre la pile à combustible microbienne et la station d'épuration des eaux usées de la ville de Murcia dans le but de réaliser ce concept à grande échelle.

Mots clés : pile à combustible microbienne, séparateurs à base de liquides ioniques, [MTOA⁺][Cl⁻], [OMIM⁺][PF₆⁻], Nafion®.

Abstract: This work explores the use of a polymer inclusion membrane based on the ionic liquid as a separator in single-chamber air-cathode Microbial fuel cells (MFCs) devices. To achieve our goal, for ionic liquids were tested: the Hexafluorophosphate 1-octyl-3-méthylimidazolium at a concentration of 50% w/w and the methyltrioctylammonium chloride, [MTOA⁺][Cl⁻], at a concentration of 70%, 50% and 30% w/w. the membrane of Nafion was used as reference in order to compare the performances of the MFCs.

The results show that the MFC based on the methyltrioctylammonium chloride, [MTOA⁺][Cl⁻], at a concentration of 70% gives the maximum efficiency in energy production and wastewater treatment.

Also, this new conception of Microbial fuel cells was applied in laboratory, at ambient temperatures, using several wastewater as a feedstock: slaughterhouse wastewater, mineral oil refinery wastewater and citrus juice industries wastewater. From the results of this part of our work, we can conclude that the performances of the MFCs are depending on the nature of the organic load of used as environment of microorganism growth.

In order to study the possibility of use of MFCs in big scale, we have done a comparative study of the wastewater treatment efficiency realized by the MFC and sewage treatment plant of Murcia.

Keywords: Microbial fuel cells, liquid ionic based separator, [MTOA⁺][Cl⁻], [OMIM⁺][PF₆⁻], Nafion®.

Sommaire

DÉDICACE.....	2
Remerciements	3
Liste des figures	10
Liste des tableaux	12
Liste des acronymes.....	13
Introduction générale	14
Chapitre 1 : Présentation générale et bibliographie	17
1. Historique :	17
2. Principes fondamentaux	18
2.1 Production de l'énergie grâce aux micro-organismes (SBE)	18
2.2 Pile à combustible microbiennes (PCM).....	19
2.2.1. Principe	19
2.2.2. Méthodes électrochimies du PCM	20
2.2.2.1 La puissance	20
2.2.2.2 Les courbes de polarisation	21
2.2.2.3Le rendement faradique	21
2.2.2.4Relation entre le potentiel de l'anode et le métabolisme microbien	22
2.2.3. Mécanismes de transfert des électrons	23
2.2.4. Métabolismes de la production d'électricité	26
a) Digestion anaérobie	26
b) Respiration anaérobie :	27
c) Fermentation	27
2.2.5 Composants d'une pile à combustible microbienne :	27
2.2.5.1 Anodes	27
2.2.5.2 Cathode.....	28
2.2.5.3 Membrane échangeuse d'ions :	28
2.2.5.4 Substrat.....	28
2.2.5.5 Résistance externe	29
2.2.6 Architecture du PCM	29
a) Cellules à double-compartment.....	29
b) Cellules mono-compartment	30
c) Cellule à flux traversant	31
d) Empilements	32

Conclusion :	33
Chapitre 2 : Matériels et Méthodes.....	34
1. Etude de Pile à Combustible Microbienne	34
1.1 Sources des combustibles.....	34
1.2 Préparation et caractérisation SEM- EDX des membranes MIPLIs	34
1.3 Montage expérimental	35
1.4 Méthodes de suivi de la PCM.....	37
2. Techniques d'analyse des paramètres physico-chimiques.....	38
2.1 Température et pH.....	38
2.2 Demande Chimique en Oxygène DCO.....	38
2.3 Mesure de la Matière en Suspension MES	39
2.4 Mesure de l'alcalinité	40
2.5 Dosage des ions sulfates SO_4^{2-}	40
2.6 Dosage de l'azote par la méthode de Kjeldahl	41
2.10 Mesure de la dureté totale	45
2.11 Mesure de Chlorure par la méthode de Mohr.....	46
Chapitre 3 : Choix de la membrane pour la pile à combustible microbienne (PCM)	48
Introduction :	48
1. Membranes utilisées.....	48
1.1 Membrane de référence.....	48
1.2 Membrane à base de liquides ioniques.....	49
2. Expérience :	50
2.1 Montage expérimental	50
2.2 Combustible	50
3. Résultats et discussions.....	51
3.1 L'efficacité du traitement des eaux usées par la PCM à différentes MIPLIs testées	51
3.2 Caractérisation des membranes à inclusion de polymère à base de liquides ioniques testées.....	55
3.3 Méthodes électrochimiques	55
Conclusion	59
Chapitre 4 : Rendement de la PCM alimentée par les différents combustibles	61
Introduction.....	61
1. PCM alimentée par les effluents d'industrie d'abattoir	62
1.1 Résultats et discussions	62

1.1.1 Efficacité du traitement	62
1.1.2 Caractérisation de la membrane à inclusion de polymère à base de liquide ionique [MTOA ⁺] [Cl ⁻] à 70% en poids.....	65
1.1.3. Performance électrique	67
2. PCM alimentée par les effluents d'industrie de jus d'agrumes.....	69
2.1 Résultats et discussions	69
2.1.1 Efficacité du traitement	69
2.1.3 Caractérisation de la membrane de polymère à base de liquide ionique MTOACl.....	72
2.1.3 Performance électrique	74
3. PCM alimentée par les effluents d'industrie des huiles	77
3.1 Résultats et discussions	77
3.1.1 Efficacité du traitement.....	77
3.2.1 Caractérisation de la membrane à base de liquide ionique [MTOA ⁺][Cl ⁻] à 70% en poids ...	79
3.1.2 Performance électrique.....	81
Conclusion :	84
Chapitre 5 : Etude comparative de l'efficacité des traitements d'épuration des eaux usées domestiques par la STEP et par la PCM	85
Introduction.....	85
1. Fonctionnement de la STEP de Murcia.....	85
1.1 Méthode conventionnelle de traitement de la STEP	85
1.1.1 Prétraitement et traitement primaire	85
1.1.2 Traitement secondaire	85
1.2 Données générales sur la STEP de Murcia	87
2. Expériences et résultats	88
2.1 Epuration STEP	88
2.1.1 Prélèvements	88
2.1.2 Résultats et discussions	89
2.2 Epuration par la PCM.....	90
2.2.1 Expérience.....	90
2.2.2 Résultats et discussions	90
2.2.2.1 Efficacité du traitement par la PCM	90
3. Comparaison des résultats du traitement par les deux systèmes:	94
Conclusions et perspectives	96
Références bibliographiques.....	99

Liste des figures

Figure 1 : Projet Gemini de NASA en 1963.....	18
Figure 2 : Principe d'un système bio-électrogène.....	18
Figure 3: Schéma d'une pile à combustible microbienne.....	19
Figure 4: Courbes de densité de puissance et de tension en fonction du courant (EG &G Technical Service, Inc. 2004, vol. 880).....	20
Figure 5: Courbes de polarisation « Intensité – Potentiel » de l'anode et de la cathode d'une pile.....	21
Figure 6: Mécanisme de transfert direct.....	24
Figure 7: Mécanisme de transfert indirect.....	25
Figure 8: Mécanisme de transfert par pilis.....	25
Figure 9: Schéma général de métabolisme microbien en focalisant sur les produits de l'activité de la méthanogènes (Saval&Noyola, 1992).	26
Figure 10: Divers formes de cellule à double compartiments.....	30
Figure 11: Divers formes de la cellule mono-chambre.....	31
Figure 12: Divers formes de la cellule à flux traversant.....	32
Figure 13: Unités individuelles des PCMs en mode continu empilées en parallèle ou en série avec électrode en granules de graphite.....	33
Figure 14: Pile à combustible microbienne de chambre unique et d'un système de cathode à air.....	36
Figure 15: Réduction de la DCO des PCMs à différentes membranes testées en fonction du temps.....	51
Figure 16: Micrographie d'un échantillon frais de liquide ionique [MTOA+] [Cl-] à 70% en poids.....	55
Figure 17: Evolution de la tension des PCMs en fonction du temps pour chaque MIPLI testée.....	56
Figure 18 : Evolution de l'efficacité coulombique des PCMs en fonction du temps pour chaque MIPLI testée.....	57
Figure 19: Courbes de polarisation des PCMs pour chaque MIPLI testée.....	58
Figure 20: Evolution de la DCO dans les PCMs alimentées par les effluents d'industrie d'abattoir de la ville de Cartagena (Espagne).....	62
Figure 21: Micrographies de membrane [MTOA+] [Cl-] à 70% en poids obtenues avant (A) et après (B) leur utilisation dans les PCMs alimentées par les eaux usées d'abattoir de la ville de Cartagena, (Espagne).....	65
Figure 22: Evolution des éléments caractéristiques de la MIPLI [MTOA+][Cl-] à 70% en poids, en fonction de leur utilisation comme séparateur dans les PCMs alimentées par les eaux usées d'abattoir de la ville de Cartagena (Espagne).....	66
Figure 23: Evolution de la tension pour la PCM alimentée par les effluents d'abattoir de la ville de Cartagena (Espagne).....	67
Figure 24: Courbe de polarisation pour la PCM alimentée par les effluents d'abattoir de la ville de Cartagena (Espagne), après 96 heures.....	68
Figure 25: Evolution de l'efficacité coulombique en fonction du temps de la PCM alimentée par les effluents d'abattoir de la ville de Cartagena (Espagne).....	69
Figure 26: Evolution du taux d'élimination de la DCO en fonction du temps des PCMs alimentées par des effluents d'industrie de jus d'agrumes Cítricos de la ville de Murcia (Espagne).....	70
Figure 27: Surface des membranes à base de [MTOA+] [Cl-] avant d'être utilisée dans les PCMs A et Surface des membranes à base de [MTOA+] [Cl-] après d'être utilisée dans les PCMs B, alimentées par les effluents d'industrie de jus d'agrumes Cítricos de la ville.....	73

Figure 28 : Evolution des composés caractéristiques de la membrane avant et après son utilisation comme séparateur dans la PCM alimentée par les effluents d'industrie jus d'agrumes Cítricos de la ville de Murcia (Espagne).....	74
Figure 29: Evolution de la tension dans le temps de la pile à combustible microbienne alimentée par les effluents d'industrie de jus d'agrumes Cítricos de la ville de Murcia (Espagne).....	75
Figure 30: Courbe de polarisation et de puissance des PCM alimentées par les effluents d'industrie jus d'agrumes Cítricos de la ville de Murcia (Espagne).....	76
Figure 31: Efficacité coulombique en fonction du temps des PCM alimentées par les effluents d'industrie jus d'agrumes Cítricos de la ville de Murcia (Espagne)	76
Figure 32: 32.A et 32.B montrent les micrographies SEM de la membrane [MTOA+] [Cl-] de 70% en poids avant et après son utilisation comme séparateur dans la PCM alimentée par les effluents de l'industrie des huiles ADEMEDSA de la ville de Cartagena (Espagne).....	80
Figure 33: Evolution des composés caractéristiques de la membrane avant et après utilisation comme séparateur dans la PCM avec les eaux usées de l'industrie des huiles ADEMEDSA de la ville de Cartagena (Espagne).....	81
Figure 34: Evolution de la tension en fonction du temps de la pile à combustible microbienne alimentée par les effluents d'industrie des huiles ADEMEDSA de la ville de Cartagena (Espagne)	82
Figure 35: Courbe de polarisation et de puissance des PCM alimentées par les effluents de l'industrie des huiles ADEMEDSA de la ville de Cartagena (Espagne).....	83
Figure 36: Efficacité coulombique en fonction du temps des PCM alimentées par les effluents de l'industrie des huiles ADEMEDSA de la ville de Cartagena (Espagne)	83
Figure 37: L'emplacement de la STEP Murcia-Este dans la ville Murcia, Espagne http://uwatd.oieau.fr ...	87
Figure 38: Points de prise des échantillons de la STEP de Murcia-Este	88
Figure 39: Evolution de la tension en fonction du temps de la PCM.....	93
Figure 40: Courbes de polarisation en tension et puissance de la PCM.....	94

Liste des tableaux

Tableau 1: Potentiels d'oxydoréduction apparents à pH 7 par rapport à l'électrode standard à hydrogène (SHE) réalisée par les microorganismes](D'après Rabaey & Verstraete, 2005; Schroder U. 2007)	23
Tableau 2: Teneur en ions dans 160 ml d'eau distillé contenant 100 ml de granules graphitiques	37
Tableau 3: Paramètres physico-chimiques avant et après le traitement par les PCM à base des MIPLI testées.....	53
Tableau 4 : Résistance interne de la PCM pour chaque MIPLI testée	59
Tableau 5 : Valeurs moyennes des paramètres physicochimiques obtenues au début et à la fin de l'expérience par la PCM, les réacteurs de contrôle et de référence alimentés par les effluents de l'abattoir de la ville de Cartagena (Espagne).....	63
Tableau 6:Paramètres physico-chimiques obtenus du substrat avant et après le traitement dans les PCMs, les réacteurs de contrôle et de référence, alimentées par les effluents d'industrie de jus d'agrumes Cítricos de la ville de Murcia (Espagne).....	71
Tableau 7:Paramètres physico-chimiques du substrat avant et après le traitement dans les PCMs, les réacteurs de contrôle et de référence, alimentées par les eaux usées de l'industrie des huiles ADEMEDSA de la ville de Cartagena (Espagne).....	77
Tableau 8: Paramètres physico-chimiques des échantillons prélevés en amont et en Aval de la STEP.....	89
Tableau 9:Paramètres physico-chimiques des deux échantillons prélevés en amont de la STEP et en Aval de la PCM	90
Tableau 10:Tableau récapitulatif des résultats des paramètres physico-chimiques des traitements par la PCM et par la STEP.....	95

Liste des acronymes

AFNOR : Association française de normalisation

DCO : Demande chimique en oxygène

MES : Matière en suspension

MIPLI : Membrane à inclusion de polymère à base de liquide ionique

[MTOA⁺] [Cl⁻] : Chlorure de méthyl trioctylammonium

[OMIM⁺] [PF₆⁻] : Hexafluorophosphate de 1-octyl-3-méthylimidazolium

PCM : Pile à combustible microbienne

PVC : Chlorure de Polyvinyle

SBE : Système bio-électrogène

STEP : Station d'épuration des eaux usées

THF : Tétrahydrofuran

SEM-EDX : Scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectroscopy

Introduction générale

Aujourd'hui, Le progrès des nations est étroitement lié à la production de l'énergie sous toutes ses formes. Cette dernière est considérée comme indicateur important de progrès à l'échelle des nations [1]. En se basant sur les statistiques de l'Agence Internationale de l'Energie (IEA, 2012) [2], la production d'énergie à l'échelle mondiale a doublé depuis 1974, près de 87% de la production d'énergie finale à travers le monde en 2009 provient de l'exploitation du pétrole, du charbon, du gaz et des minerais radioactifs.

Cependant et à cause de leurs taux de renouvellement, ces ressources sont limitées. De plus, la stabilité de notre planète devient de plus en plus menacée et son équilibre de plus en plus perturbé à cause de l'exploitation massive et non adaptée des ressources fossiles. Cette exploitation engendre des impacts environnementaux majeurs non négligeables dans les effets sont de plus en plus visibles comme le réchauffement climatique.

Les Gaz à Effet de Serre (le gaz carbonique : 70% des émissions) représentent le plus important responsable de cette évolution dramatique du climat de la planète.

Aujourd'hui la sonnette d'alarme est déclenchée, et la plus part des nations se sont engagées à changer leurs politiques énergétiques on s'orientant vers l'exploitation des énergies renouvelables tout en réduisant leurs émissions de 20% des gaz à effet de serre à l'horizon de 2020 [3] (engagements de Rio de Janeiro en 2012).

En 2016, le Maroc, considéré comme leader Africain dans la lutte contre le changement climatique, a organisé à Marrakech la conférence des parties COP 22. Dans cette COP, les états participants ont réitéré leur engagement pour mettre en œuvre l'Accord de Paris et faire face aux dangers du changement climatique. Rappelons que le texte adopté en décembre 2015 lors de la COP 21 à Paris vise à réduire de 2°C le réchauffement climatique dans le monde [4].

Ces deux problématiques, énergétique et environnementale, ont encouragé la recherche scientifique à se lancer dans des nouveaux axes de recherche et émerger des nouvelles technologies visant à réduire les impacts environnementaux et à exploiter les multiples sources d'énergies renouvelables disponible : énergie solaire, énergie éolienne, énergie hydraulique, énergie géothermique et les bioénergies (gaz biologique, carburant biologique, effluents, déchets...).

La possibilité de produire de l'énergie par l'activité des micro-organismes a été prouvée dès le début du vingtième siècle par Michael Cress Potter. Mais ce mécanisme a été classé rapidement à cause du non continuité et la non stabilité de la production de l'énergie.

L'alternative des piles à combustible microbiennes (PCMs) a eu sa place dans les travaux de nombreux chercheurs durant les dernières années. En effet cette technique représente une solution potentielle de la crise énergétique et environnementale, elle permet de produire de l'énergie et de traiter les eaux usées.

Dans les piles à combustible microbiennes, les micro-organismes se développent d'une manière naturelle à la surface des électrodes sous forme de biofilms, cela est la principale différence des piles à combustible classiques. Ces micro-organismes assurent l'oxydation des molécules organiques et produisent l'énergie utile pour leur croissance et leur métabolisme. Les PCMs transforment une partie de cette énergie en électricité.

Les PCMs assurent une production de l'énergie en accord parfait avec les principes du développement durable puisque la matière première que les micro-organismes consomment est apportée par les eaux usées domestiques ou industrielles.

Les piles à combustible microbiennes sont des systèmes très complexes qui sont le lieu de plusieurs phénomènes chimiques, microbiologiques et d'échange au sein du réacteur, ce qui rend le maintien de la stabilité de leurs performances très difficile.

Le travail de thèse présenté dans ce mémoire traite la technologie des piles à combustible microbiennes en prouvant la possibilité de les utiliser à la fois pour produire de l'énergie et améliorer les paramètres physicochimiques des eaux usées.

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire du département de l'ingénierie chimique et environnementale à l'Université Polytechnique de Cartagena en Espagne sur une durée d'un an en collaboration avec l'Ecole Normale Supérieure de l'Enseignement Technique (ENEST). Pour la maîtrise des techniques d'analyse physico-chimiques et microbiologiques, un stage a été effectué au Centre National d'Etudes et des Recherches sur l'Eau et l'Energie (CNEREE) à Marrakech, avant de partir en Espagne.

Cette thèse est répartie en cinq chapitres. Le premier chapitre traite les concepts fondamentaux, le développement historique et le parcours de la recherche sur les PCMs.

Le deuxième chapitre décrit les sources des eaux usées utilisées comme combustible dans les PCMs, les montages expérimentaux, les détails des matériels et les méthodes électrochimiques et physico-chimiques utilisés pour la caractérisation des électrodes et des systèmes de PCMs associés.

Le troisième chapitre sera consacré à tester trois types de membranes pour la PCM, à savoir le Nafion, la membrane à inclusion de polymère de chlorure de polyvinyle (PVC) à base de liquides ioniques $[MTOA^+][Cl^-]$ à 70%, 50% et 30% en poids et $[OMIM^+][PF_6^-]$ à 50% en poids dans le but de sélectionner la plus performante en matière de production d'électricité et de traitement des eaux usées pour la suite des travaux.

Le quatrième chapitre donne, à la lumière des résultats du troisième chapitre les performances électriques et épuratoires des PCM alimentées par trois types différents de combustibles, à savoir les eaux usées d'abattoir de la ville de Cartagena, les eaux usées d'industrie Cítricos de jus d'agrumes de la ville de Murcia et les eaux usées d'industrie des huiles AEMEDSA de la ville de Cartagena. Ce chapitre a fait l'objet de 3 articles publiés dans les journaux suivants :

- Journal of Chemical Technology and Biotechnology 2016, "Air breathing cathode-microbial fuel cell with separator based on ionic liquid applied to slaughterhouse wastewater treatment and bio-energy production".
- Applied Sciences (Switzerland) 2018, "Treatment of mineral oil refinery wastewater in microbial fuel cells using ionic liquid based separators".
- Chemical Engineering and Technology 2018, "Ammonium-Based Polymer Ionic Liquid Membrane for Wastewater Treatment and Bioenergy Production".

Le dernier chapitre donne les résultats de la comparaison entre le traitement des eaux usées domestiques effectué par la PCM et le traitement effectué par la STEP locale de la ville de Murcia en termes d'épuration des eaux usées.

Chapitre 1 : Présentation générale et bibliographie

Le rendement et le fonctionnement des piles à combustible microbiennes sont étroitement liés à plusieurs paramètres.

En effet, la puissance générée par une PCM est directement liée au design du réacteur, aux matériaux utilisés et aux micro-organismes électricigènes [5]. Ainsi, ce premier chapitre va présenter les concepts fondamentaux des piles à combustibles microbiennes, leur développement historique et les recherches effectuées dans ce sujet. Il donne plus de détails sur le fonctionnement des PCMs, les substrats pouvant alimenter les micro-organismes, les sources et les types des micro-organismes utilisés. De plus, ce chapitre éclaircira les différents modes opératoires, les configurations des piles à combustibles microbiennes et les matériaux d'électrodes employés et les aspects électrochimiques étudiés.

1. Historique :

Le sujet des PCMs a fait l'objet de plusieurs recherches depuis 1839, mais et puisque leurs utilisations n'été pas très nécessaire, ces recherches seront mises en instance pendant de nombreuses années.

En effet, après les premiers travaux de recherches, il a eu lieu un relatif abandon d'environ un siècle avant une relance des recherches autour de cette technique vers la fin du 20^{ème} siècle, à cause des préoccupations environnementales liées à l'aggravation de l'effet de serre.

Pour la première fois, C.M Potter, professeur à l'université de Durham (G-B), a prouvé la possibilité de la production de l'énergie électrique à partir du courant de réduction chez certains types de bactéries (*Saccaromyces Cerevisiae* et *Escherichia Coli*) durant leurs processus de fermentation [6]. Cohen a poursuivi ces travaux pour arriver à la production des tensions de plus de 35V à travers des piles à combustible microbiennes.

En 1935, Francis T.Bacon enregistre le plus important progrès des piles à combustible microbiennes par la réalisation d'un prototype des PCMs par un électrolyte alcalin moins corrosif pour les électrodes. En 1953, cette pile sera utilisée à la création d'un générateur électrique de 1Kw.

L'important succès des PCMs été enregistré par la NASA dans les missions de Gemini et Apollo en 1963 et 1968.

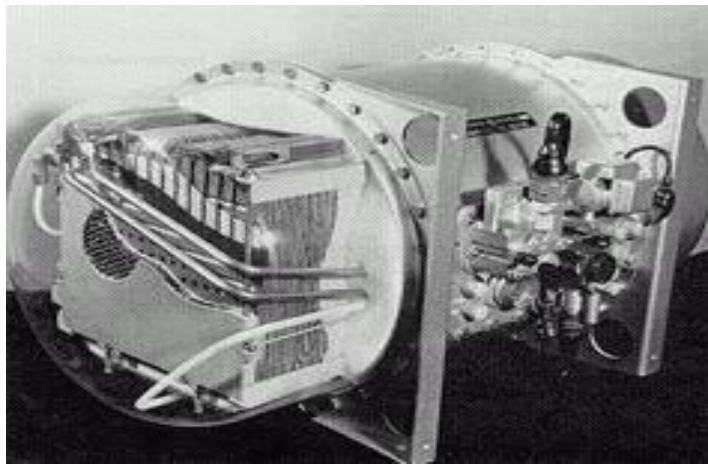


Figure 1 : Projet Gemini de NASA en 1963

2. Principes fondamentaux

2.1 Production de l'énergie grâce aux micro-organismes (SBE)

Un système bio-électrogène, SBE, est défini de manière générale comme un système qui convertit directement l'énergie chimique de composés organiques (substrats) en électricité, en faisant intervenir des microorganismes comme catalyseurs d'électro-oxydation. Le fonctionnement du système repose sur le mécanisme de base du transfert extracellulaire d'électrons : certaines souches de levures et de bactéries ont la capacité de transférer les électrons issus de leur catabolisme vers un accepteur se trouvant en dehors de leurs limites cellulaires et vice-versa [7].

On parle alors d'espèces électro-actives ou électrogènes.

Ce principe de conversion appliqué au sein d'un système conduit au concept de pile à combustible microbienne ou de cellule à électrolyse microbienne, regroupées sous le nom générique de systèmes bio-électrogènes.

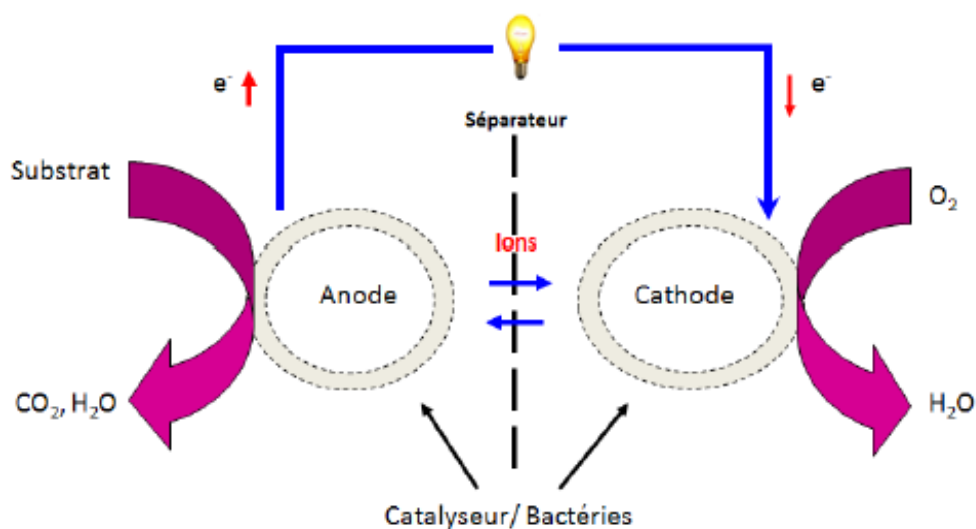


Figure 2 : Principe d'un système bio-électrogène

Les micro-organismes oxydent le substrat au sein de l'anolyte et produisent le gaz carbonique (CO_2), les ions H^+ et les électrons. Ces électrons à bas potentiel issus de cette opération se déplacent depuis l'anode vers la cathode à travers un circuit électrique externe.

Le système est maintenu électriquement neutre par le mouvement de charge équivalent en protons H^+ de l'anode vers la cathode (ou en OH^- dans le sens inverse), à travers une surface perméable aux ions (membrane, gel). A la cathode, des réactions chimiques ont lieu permettant aux électrons et aux protons de réagir entre eux pour former du H_2 , ou avec un oxydant en solution (*e.g.* O_2) pour former H_2O .

2.2 Pile à combustible microbiennes (PCM)

2.2.1. Principe

La PCM définit le dispositif électrochimique qui permet la transformation de l'énergie chimique en énergie électrique par l'utilisation d'un combustible et un oxydant. L'oxydation du combustible se réalise à l'Anode et les électrons se déplacent via le circuit externe vers la Cathode [8].

Des réactants et des catalyseurs doivent être ajoutés aux électrodes pour assurer une vitesse suffisante pour le déplacement des électrons [9].

Le principe de fonctionnement des piles à combustibles est le même que ceux des PCM sauf que ces dernières utilisent les microorganismes comme catalyseurs. On distingue par microorganismes « électro-chimiquement actifs » ou « électro-actifs les microorganismes qui ont la capacité d'échanger des électrons avec le matériau d'une électrode en utilisant les réactions propres de leur métabolisme.

En effet, les composés organiques sont oxydés par les bactéries sur l'anode qui transfèrent les électrons vers l'anode. Les protons produits à l'anode prennent leur chemin dans la solution pour atteindre la cathode. Sur celle, la réduction de l'oxygène a lieu et les protons arrivés entrent en réaction avec l'oxygène et les électrons issus du circuit électrique pour produire de l'eau [10].

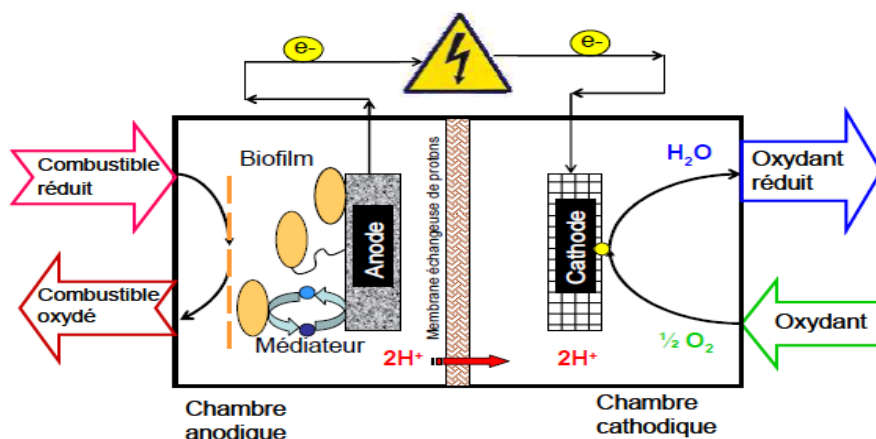


Figure 3: Schéma d'une pile à combustible microbienne

2.2.2. Méthodes électrochimiques de la PCM

2.2.2.1 La puissance

La PCM délivre une puissance (P) qui s'exprime par produit du courant et la tension comme suit :

$$P = U * I$$

Avec :

U : Tension en Volts

I : Intensité en Ampères

Si la pile est liée à une résistance externe (R_{ext}) :

$$I = U / R_{ext}$$

Donc $P = U^2 / R_{ext}$

La puissance est exprimée en W/m^2 et qui représente la densité de puissance par unité de surface d'électrode.

On distingue aussi la densité volumique de puissance (W/m^3) dans le cas où la puissance est calculée par rapport au volume total du réacteur. Cette normalisation est faite dans le but de comparer la valeur de la puissance obtenue par une PCM avec les valeurs obtenues par des systèmes non électrochimiques et pour évaluer la compacité des différentes architectures des réacteurs.

L'analyse le tracé de la puissance et de la tension en fonction du courant que peut délivrer une pile permet d'avoir une idée sur la puissance maximale qu'elle peut atteindre. Cette analyse est effectuée en couplant la PCM au-travers à une résistance externe dont la valeur varie (Figure 4).

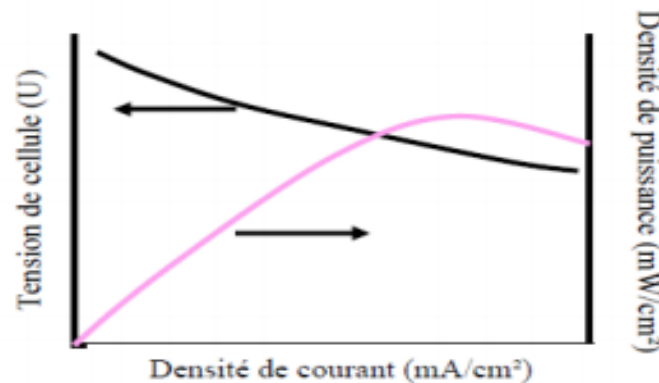


Figure 4: Courbes de densité de puissance et de tension en fonction du courant [11].

2.2.2.2 Les courbes de polarisation

Les courbes de polarisation de l'anode et la cathode permettent la corrélation du fonctionnement de la PCM à la cinétique des électrodes. En effet, La courbe du courant traversant la pile en fonction du potentiel à chaque électrode mesuré par rapport à une électrode de référence est tracée à faible vitesse de balayage (**Figure 5**). Cette opération est effectuée à l'aide d'un potentiostat ou en couplant la pile à une résistance externe variable. L'état pseudo-stationnaire du système est atteint après un moment de fonctionnement, et on enregistre les valeurs du potentiel et du courant pour chaque valeur de la résistance.

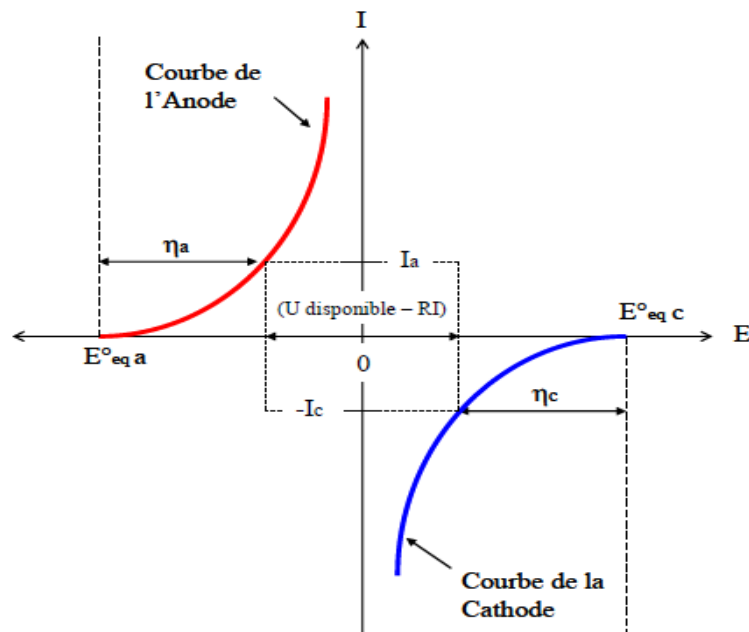


Figure 5: Courbes de polarisation « Intensité – Potentiel » de l'anode et de la cathode d'une pile

2.2.2.3 Le rendement faradique

Le rapport de la quantité d'électricité totale (Coulomb) transférée à l'anode (Q_p) à la quantité d'électricité disponible dans le substrat (Q_t) définit la notion du rendement faradique.

L'intégration du courant par rapport au temps permet de calculer la quantité d'électricité totale transférée à l'anode (Q_p).

Ce rendement faradique de la PCM est directement affecté par la nature des micro-organismes responsables de l'oxydation, la nature du carbone organique utilisé comme combustible et toutes les réactions alternatives qui utilisent ce carbone [12]. Le rendement faradique peut être aussi réduit par d'autres facteurs tels que la nature de la respiration (aérobie et anaérobie), la croissance de la biomasse ou la formation d'intermédiaires réactionnels issus de la fermentation [13].

2.2.2.4 Relation entre le potentiel de l'anode et le métabolisme microbien

Rabaey & Verstraete [14] ont rapporté plusieurs remarques concernant la relation entre le potentiel à l'anode et le métabolisme microbien.

Selon ces remarques, le potentiel de l'anode est élevé et la tension de la pile est faible (le potentiel de cathode est supposé stable). Ce potentiel élevé de l'anode permet le développement de certains microorganismes aérobies et anaérobies facultatifs. Au fur et à mesure du développement de ces micro-organismes, une augmentation de la vitesse du métabolisme est remarquée et par conséquent l'énergie produite devient plus importante et le potentiel de l'anode se diminue ce qui favorise les anaérobies facultatifs et limite les anaérobies stricts.

Les microorganismes vont tourner vers eux même comme accepteurs d'électrons en présence d'accepteurs en solution (par exemple sulfates ou nitrates) dans le cas où le potentiel de l'anode diminue. Par contre, lorsque le potentiel de l'anode diminue en absence d'accepteur d'électrons dans le milieu considéré, la fermentation est le métabolisme dominant, ce qu'il faut chercher à éviter dans les piles, car ce type de métabolisme conduit à de faibles rendements faradiques.

La production du méthane est considérée comme un indice qui indique que les bactéries n'utilisent pas l'anode comme accepteur d'électrons.

Le travail théorique maximal que peut produire la pile est donné par la différence d'enthalpie libre liée aux deux demi-réactions impliquant combustible et oxydant,

$$\Delta G^0 = -nF (E^0_{\text{donneur}} - E^0_{\text{accepteur}})$$

Avec :

ΔG^0 : Variation d'enthalpie libre dans les conditions standards

n: Nombre d'électrons échangés au cours de la réaction

F : Constante de Faraday

E^0 : Potentiel standards d'un couple rédox

L'efficacité d'une pile est liée à l'utilisation d'un combustible ayant le potentiel d'équilibre le plus bas possible avec un oxydant ayant un potentiel le plus élevé possible. Le tableau (1) montre que les combustibles correspondant à l'oxydation de l'hydrogène à l'anode et la réduction de l'oxygène à la cathode possèdent les différences de potentiel les plus élevées.

Le tableau (1) montre aussi qu'une pile utilisant en anode l'oxydation du glucose ou de l'acétate constituerait une alternative pas très éloignée en termes de puissance possible, de l'oxydation de l'hydrogène (au moins pour une comparaison à pH 7,0). Les piles microbiennes ouvrent donc des voies prometteuses en permettant la catalyse de ces oxydations. Pour une pile microbienne l'oxydation de NADH (Nicotinamine Adénine Dinucléotide, H indiquant l'état réduit) pourrait

être la réaction finale commune aux différents composants organiques car les différentes voies métaboliques convergent vers la formation de cette molécule.

Tableau 1: Potentiels d'oxydoréduction apparents à pH 7 par rapport à l'électrode standard à hydrogène (SHE) réalisée par les microorganismes (D'après Rabaey & Verstraete, 2005; Schroder U. 2007)

Couple redox	E° (mV)
CO ₂ /Glucose	-430
CO ₂ /Formate	-430
CO ₂ /Acétate	-280
CO ₂ /CH ₄	-240
2H ⁺ + 2e ⁻ → H ₂	-420
Ferredoxine (Fe ³⁺) + e ⁻ → Ferredoxine (Fe ²⁺)	-420
NAD ⁺ + H ⁺ + 2e ⁻ → NADH	-320
S + 2H ⁺ + 2e ⁻ → H ₂ S	-274
SO ₄ ²⁻ + 10 H ⁺ + 8e ⁻ → H ₂ S + 4 H ₂ O	-220
Pyruvate ²⁻ + 2 H ⁺ + 2e ⁻ → Lactate ²⁻	-185
FAD + 2H ⁺ + 2e ⁻ → FADH ₂	-180
Fumarate ²⁻ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → Succinate ²⁻	+31
Cytochrome b(Fe ³⁺) + e ⁻ → Cytochrome b(Fe ²⁺)	+75
Ubiquinone + 2H ⁺ + 2e ⁻ → Ubiquinone H ₂	+100
Cytochrome c(Fe ³⁺) + e ⁻ → Cytochrome c(Fe ²⁺)	+254
NO ₃ ⁻ + 2 H ⁺ + 2e ⁻ → NO ₂ ⁻ + H ₂ O	+421
NO ₂ ⁻ + 8 H ⁺ + 6e ⁻ → NH ₄ ⁺ + 2H ₂ O	+440
Fe ³⁺ + e ⁻ → Fe ²⁺	+771
O ₂ + 4H ⁺ + 4e ⁻ → 2H ₂ O	+840

2.2.3. Mécanismes de transfert des électrons

On peut citer trois types de mécanismes de transfert des électrons entre les bactéries et les électrodes :

Le transfert direct : Ce transfert a lieu dans le cas du contact direct entre la membrane de la cellule bactérienne et l'anode. Dans ce cas, il n'y a pas besoin d'espèces redox dissoutes pour le transport d'électrons. Les surfaces des cellules de certaines bactéries sont dotées

des protéines qui ont un pouvoir redox (cytochrome), assurant le passage des électrons de l'intérieur vers l'extérieur de la cellule bactérienne, au niveau d'une anode ou accepteur solide d'électrons [15]. Ce type de transfert ne peut fonctionner qu'avec la couche des bactéries qui a un contact direct avec le matériau de l'électrode [16].

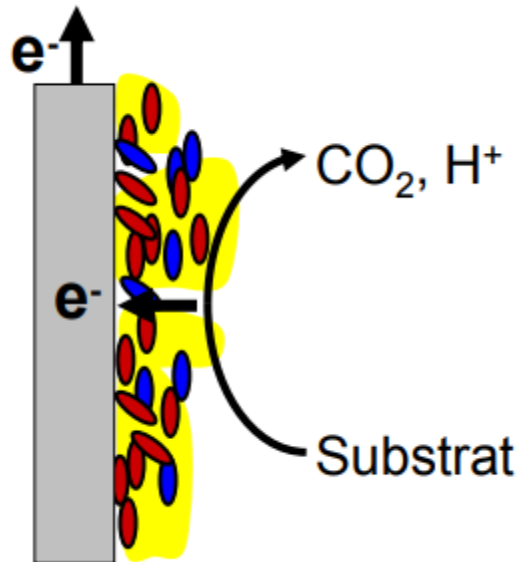


Figure 6: Mécanisme de transfert direct

Le transfert indirect : Ce transfert se fait par le biais d'un intermédiaire électrochimique (molécule) qui possède la capacité de s'oxyder et de se réduire en cycles successifs. Elle doit être capable de traverser la membrane cellulaire dans son état oxydé, d'accepter des électrons à l'intérieur de la cellule et de quitter cette dernière dans son état réduit pour accepter un électron à la surface de l'anode et se ré-oxyder [17]. Ce transfert d'électrons a lieu grâce à des médiateurs exogènes comme le rouge neutre [18] ou des médiateurs endogènes produits par les microorganismes eux-mêmes, tel que les phenazines [7].

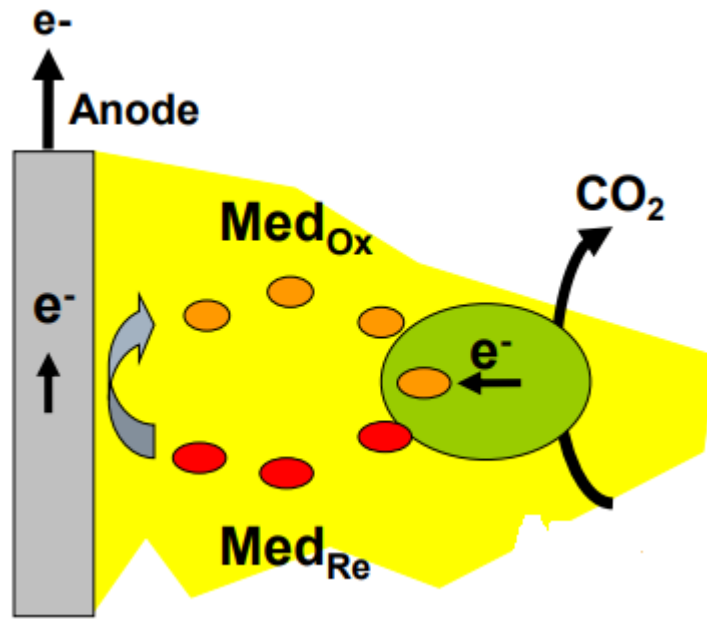


Figure 7: Mécanisme de transfert indirect

Le transfert grâce à des Pilis : Dans Certains cas, les bactéries produisent des pilis conducteurs. Ces pilis sont des nano-fils qui ont la possibilité de réaliser des connections électriques avec les bactéries primo-adhérentes [19 ;20] ou directement avec l'électrode elle-même [9]. Ces nano-fils permettent le développement de biofilms électro-actifs épais capables d'utiliser un accepteur même distant, ce qui augmente les performances anodiques [21].

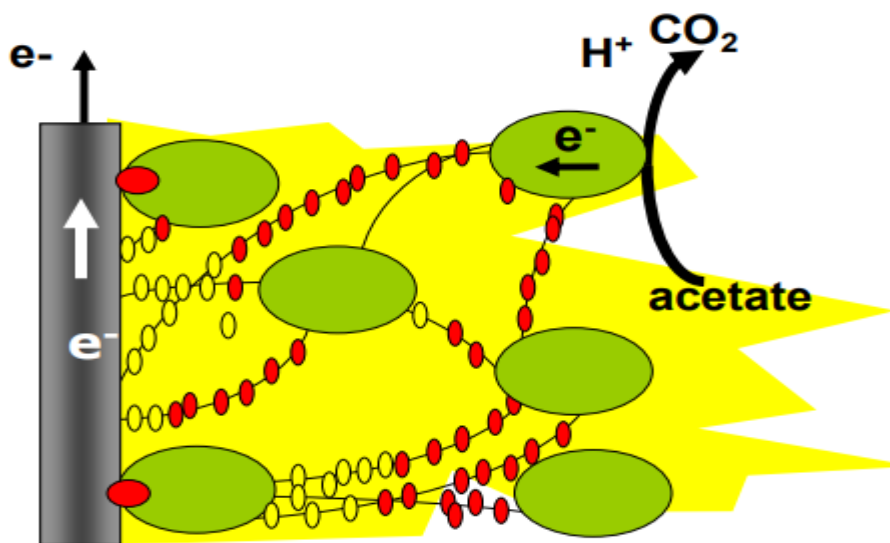


Figure 8: Mécanisme de transfert par pilis

2.2.4. Métabolismes de la production d'électricité

Les métabolismes qui permettent la production d'électricité sont anaérobies (absence d'oxygène). Ce mécanisme concerne trois processus : la digestion anaérobie, la respiration anaérobie et la fermentation.

a) Digestion anaérobie

Dans ce type de métabolisme, le mécanisme de dégradation de la matière organique par les microorganismes a lieu sans oxygène. Les microorganismes ont une activité anaérobie strict très importante dans les PCM comme les méthanogènes [22].

Cette digestion anaérobie est réalisée en deux phases :

L'acidogénèse : Il se fait par la production des acides organiques simples (acide acétique, acide propionique, ...) à travers l'hydrolyse de la matière organique ; elle est réalisée par des bactéries anaérobies et anaérobies facultatives (bactéries acidogéniques).

La méthanogénèse : Le méthane et le gaz carbonique sont produits suite au métabolisme des acides obtenus de l'étape précédente par des micro-organismes nommés Archaea méthanogènes (anaérobies strictes).

La « biogaz » produit est composé d'environ 60% à 70% de CH_4 , 30 à 40% de CO_2 avec des traces de H_2S et H_2 , composition qui correspond à l'équilibre de l'activité biologique des populations microbiennes présentes (Figure 9).

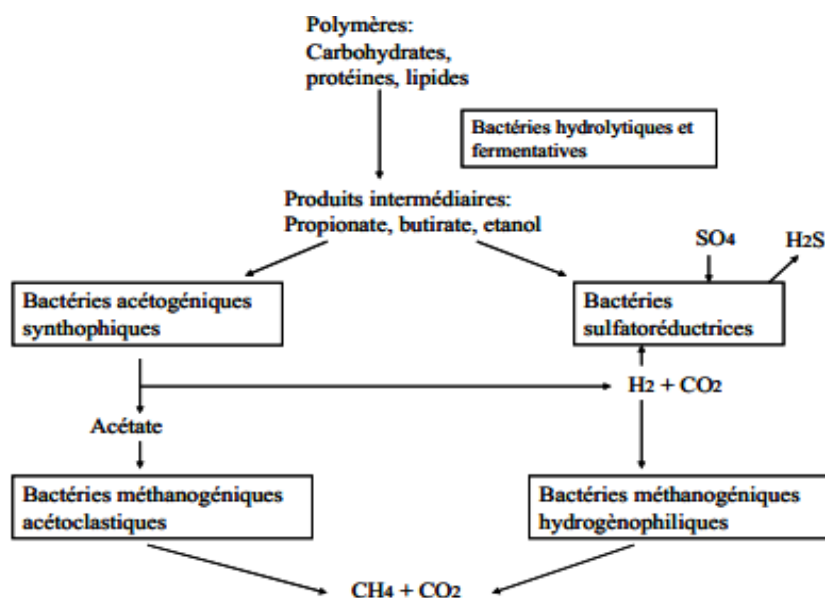


Figure 9: Schéma général de métabolisme microbien en focalisant sur les produits de l'activité de la méthanogènes [23].

b) Respiration anaérobie :

Dans ce mode de métabolisme, les électrons sont captés par un accepteur final d'électrons autre que l'oxygène après leur détournement de la chaîne respiratoire des microorganismes. C'est un métabolisme qui se réalise sans oxygène.

L'accepteur final des électrons, dans ce cas peut être l'un des éléments suivants : nitrates, sulfates, CO₂ (méthanogènes), ions métalliques (Fe³⁺) ou des acides organiques (fumarate).

La réduction du sulfate est une voie commune des bactéries anaérobies, qui est particulièrement mise à profit dans les piles utilisant des effluents et des sédiments.

c) Fermentation

Dans ce procédé de métabolisme, une partie de la matière organique est réduite et une autre partie est oxydée. Ces opérations d'oxydation sont incomplètes, une grande partie de l'énergie contenue dans la matière organique reste dans les produits de fermentation sous forme réduite (l'hydrogène, l'éthanol ou l'acide formique), qui sont ensuite oxydés sur l'anode.

2.2.5 Composants d'une pile à combustible microbienne :

Les piles à combustible microbiennes sont généralement composées de :

- Anodes
- Cathodes
- Membrane échangeuse d'ions
- Substrat
- Résistance externe

2.2.5.1 Anodes

Les électrodes à l'anode doivent présenter un certain nombre de caractéristiques : La conductivité, la compatibilité biologique et la stabilité chimique dans l'électrolyte [24]. Ils sont disponibles sous plusieurs formes : plaques, barres, granules ou encore sous forme de matériaux fibreux (feutre, tissu, papier, fibre, mousse) qui sont les plus fréquemment utilisés comme anodes [25 ;26] même s'ils ont une résistivité au transfert d'électrons 1000 fois supérieure à celle des métaux.

En effet, ils sont stables dans les cultures microbiennes, moins chers, faciles à utiliser, et ils ont des grandes surfaces actives ce qui augmente le rendement pour les PCMs [27].

2.2.5.2 Cathode

Le fonctionnement de ce composant est influencé par plusieurs facteurs intrinsèques : les accepteurs d'électrons, les protons qui provenant de l'anode, la structure du catalyseur et ses performances [28]. Le carbone est le graphite sont les composants les plus utilisés dans les matériaux de la cathode vue leurs prix et leurs performances et ils doivent être enrichis par des catalyseurs.

L'oxygène est l'oxydant le plus utilisé à la cathode vue sa présence dans l'air. Sa réduction à la cathode conduit à la production de H₂O qui a un important potentiel d'oxydation [29] :



Pour que l'oxygène contenu dans l'électrolyte à la cathode soit bien transmis vers la surface de la cathode, un barbotage est nécessaire. Il est nécessaire de signaler que vue la faible solubilité de l'oxygène dans l'eau les performances des piles sont limitées par le transport de cet élément [30]. Pour limiter l'effet de cela, les cathodes à air qui exposent l'une de leurs faces à l'air sont utilisées [31]. Toutefois, et vue la faible cinétique de réduction de l'oxygène, et pour éviter les fortes surtensions enregistrées aux surfaces des électrodes, la recouverte des cathodes par une couche de catalyseur comme le platine est nécessaire. Le rôle de catalyseur joué par le platine est limité par la possibilité de son empoisonnement par les composés présents dans les eaux usées et par les valeurs neutres et alcalines du pH.

2.2.5.3 Membrane échangeuse d'ions :

C'est le séparateur entre l'anode et la cathode. Elle doit se caractériser par une forte perméabilité aux ions et une faible perméabilité à l'oxygène. Elle aussi être non conductrice pour éviter passage des électrons en dehors du circuit externe [32]. La membrane doit aussi arrêter la diffusion de l'oxygène sans avoir un effet remarquable sur la résistance interne de la pile, de plus elle doit assurer l'électro-neutralité du milieu en permettant le passage facile des protons [33].

Le Nafion® et l'Ultrex® représentent les membranes échangeuses les plus utilisées pour les piles à combustibles microbiennes [34].

2.2.5.4 Substrat

Le substrat représente le combustible à la pile, c'est la source d'énergie (matières organiques) pour les microorganismes. La puissance et le rendement faradique de la PCM sont affectés par la nature du substrat à travers son influence sur la communauté bactérienne qui compose le biofilm [35]. A l'anode des PCMs, le substrat de référence le plus utilisé est l'acétate car il est rapidement

biodégradable et fermentescible ce qui assure donc qu'il ne soit pas consommé par d'autres voies métaboliques que la respiration de l'anode [36 ; 37].

2.2.5.5 Résistance externe

La résistance externe utilisée dans la PCM est variable pour pouvoir contrôler la différence de potentiel entre les deux électrodes, on procède donc à la mesure de la puissance produite pour chaque résistance.

Chaque système est caractérisé par sa résistance interne. L'efficacité du système en dépend inversement. Sa mesure se fait à partir de la courbe de polarisation du réacteur.

Au moment où les résistances interne et externe ont les mêmes valeurs, la pile produit le maximum de puissance [38].

L'utilisation d'une résistance externe de 1000 ohms comme valeur standard est référencé dans plusieurs travaux de recherche et cela se justifier par le besoin de faire débiter les piles sur de longues périodes. D'autres travaux préfèrent l'utilisation de la valeur de la résistance que génère la puissance maximale.

2.2.6 Architecture de la PCM

On peut citer quatre types de conception de cellule pour la PCM :

- Cellules à double-compartiment
- Cellules mono-compartiment
- Cellules à flux traversant
- Les empilements

a) Cellules à double-compartiment

Ce système est composé d'un compartiment anodique et un autre cathodique et un dispositif échangeur d'ions qui les sépare. Il prend différentes formes géométriques (cylindriques, rectangulaires, ou serpentin). Cette configuration est adaptée au cas de besoin de contrôler individuellement la composition de l'anode et de la cathode.

La figure10 représente un ensemble de cellules à double compartiment de formes géométriques différentes [39].

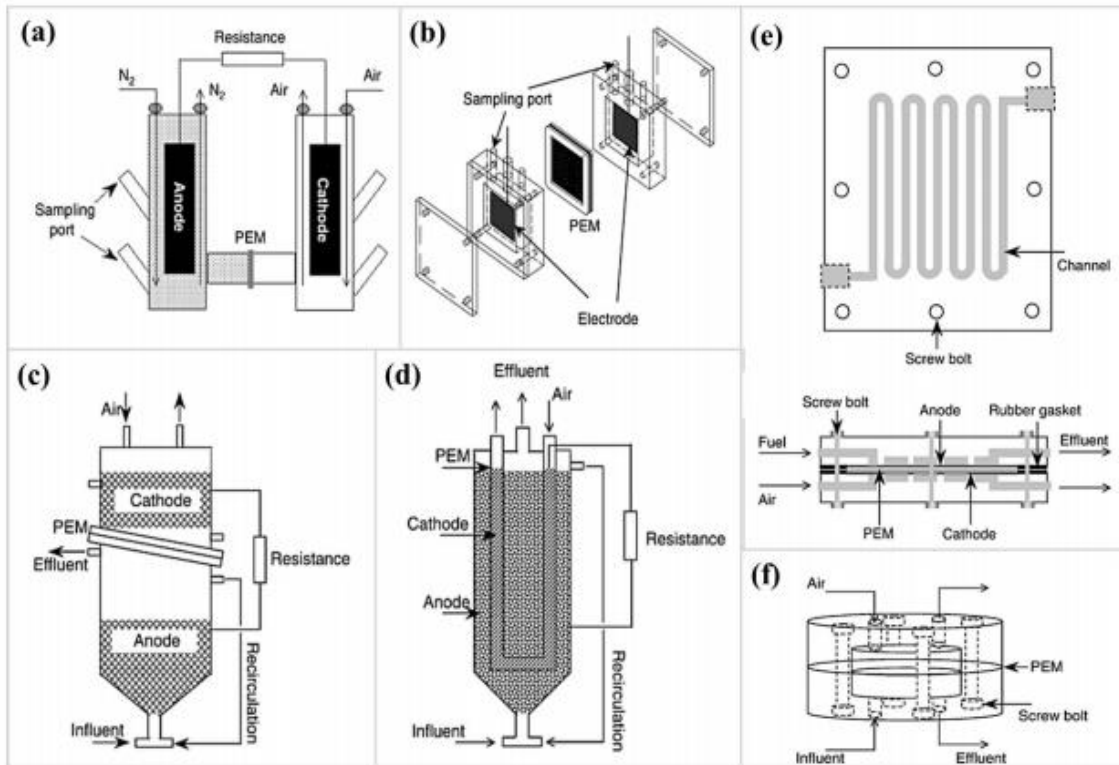


Figure 10: Divers formes de cellule à double compartiments

b) Cellules mono-compartment

Les cellules à compartiment unique consistent à utiliser des cathodes à air c'est-à-dire que l'absence de catholyte rend le compartiment cathodique obsolète. Le catholyte où sont dissous les protons, diffuse directement de l'anolyte pour les systèmes sans membrane ou à travers un séparateur (Membrane d'échange ionique) vers la cathode.

Les PCMs à cathode à air possèdent plusieurs avantages qui sont :

- La cathode est aérée sans consommation d'énergie ;
- L'eau est produit par la réduction de l'oxygène ;
- Le design de ce type de système est non couteux ;
- Des valeurs élevées des puissances sont facilement atteintes vue la petite taille des cellules.

Cependant, ces deux derniers avantages sont discutables dans la bibliographie vue le cout élevé de la cathode et la perte de performance lors de l'exploitation [40].

La figure 11 représente l'ensemble des figures de conception des cellules mono-compartment [39]

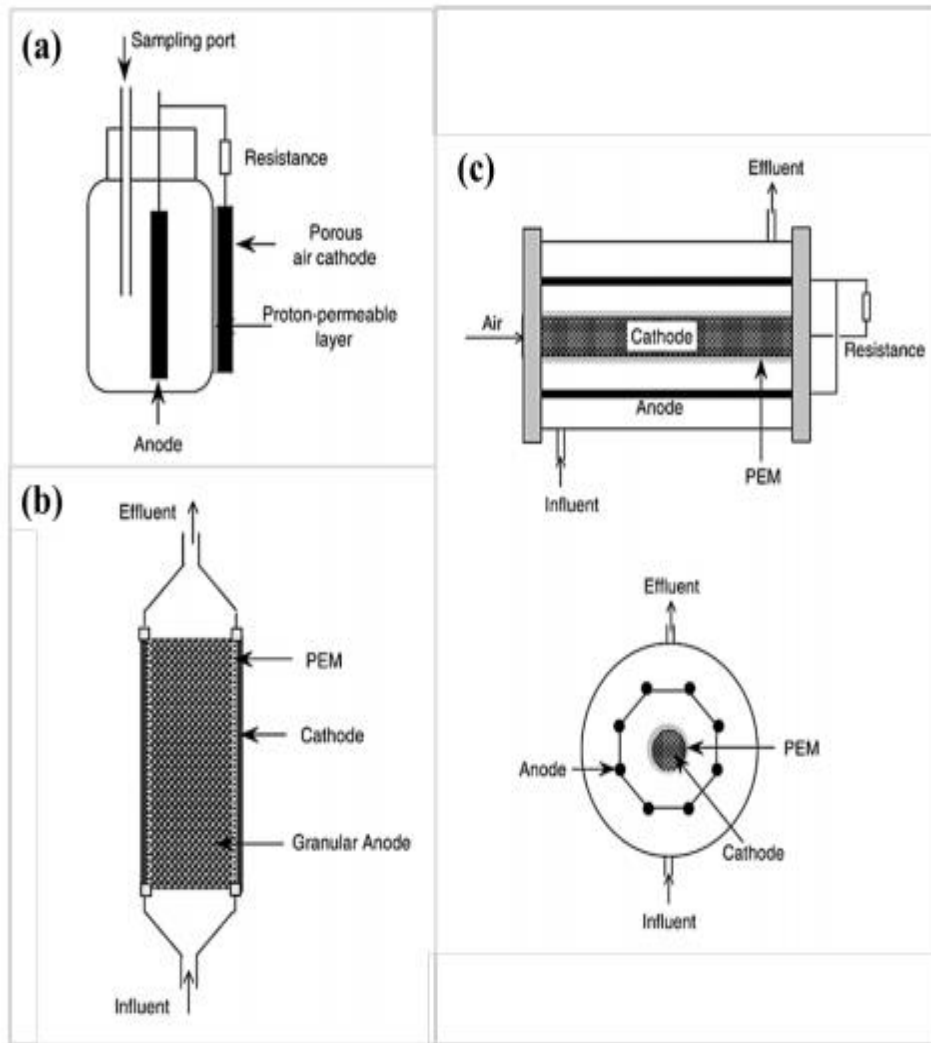


Figure 11: Divers formes de la cellule mono-chambre

c) Cellule à flux traversant

Dans ce cas, l'électrolyte est en circulation continue de l'anode vers la cathode. Le transport des protons ne se fait plus par diffusion à travers une séparation perméable mais par convection forcée. Ce type de PCMs qui permet d'atteindre des densités de puissance relativement élevées est sans membrane, à faible coût et à configuration simple.

La figure 12 représente l'ensemble des cellules à flux traversant, les plans des figures (a) et (b) sont adoptés par Du et al, et le plan de la figure (c) est l'origine tiré de la référence [41] (Freguia et al, 2008).

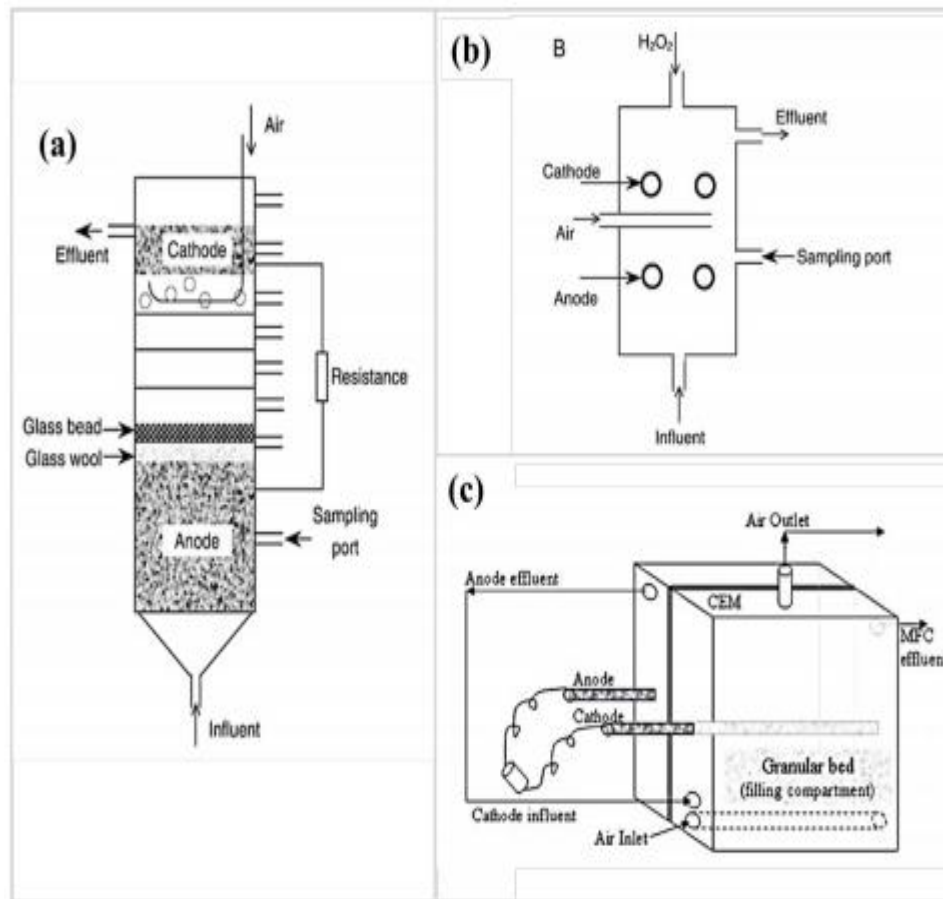


Figure 12: Divers formes de la cellule à flux traversant

d) Empilements

Dans le but d'augmenter la tension et le courant, les PCMs sont connectées en série ou en parallèle. Les performances des systèmes obtenus après empilement dépendent des performances de chaque PCMs [42]. C'est ainsi que dans le cas de la connexion des PCMs en série, la tension augmente et le courant circulant reste constant et dans le cas de la connexion en parallèle le courant augmente.

Le rendement faradique se varie d'une manière remarquable selon que les PCMs sont montées en série ou en parallèle. Dans les mêmes circonstances, la mise en parallèle des PCMs donne un rendement faradique près de 6 fois supérieur à celui obtenu à la mise en série.

La connexion en parallèle permet de maximiser l'élimination de la demande chimique en oxygène (DCO)[10].

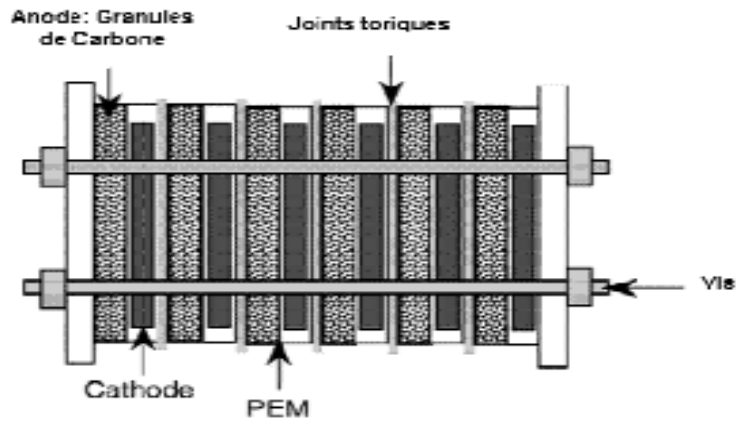


Figure 13: Unités individuelles des PCMs en mode continu empilées en parallèle ou en série avec électrode en granules de graphite

Conclusion :

Le premier chapitre de ce mémoire de thèse a été consacré à la présentation des résultats d'un parcours des travaux réalisés et publiés dans le domaine des piles à combustibles microbiennes, ce qui nous a permis d'avoir une idée globale sur les matériaux et les substrats les plus utilisés et qui assurent le bon fonctionnement des PCMs, ainsi que les résultats obtenus en terme de production de l'énergie.

A travers cette étude bibliographique, on peut conclure que l'utilisation des piles à combustible microbiennes comme système d'épuration des eaux usées est loin d'être réalisée vu la nécessité d'énormes investissements et le manque des travaux et des études dans ce sens.

Chapitre 2 : Matériels et Méthodes

Ce chapitre décrit les différents types des eaux usées utilisées comme combustibles ou substrats ainsi que les montages utilisés et les diverses techniques électrochimiques. Vers la fin cette partie détaille les stratégies d'optimisation et les diverses techniques d'analyse physico-chimique et biochimique des systèmes [43,44].

1. Etude de la Pile à Combustible Microbienne

1.1 Sources des combustibles

Les effluents des industries alimentaires et agricoles représentent des combustibles complexes vue leurs charge en matières organiques car elles contiennent une large diversité des composants organiques ce qui les rend des combustibles convenables pour l'application des piles microbiennes.

Dans ce travail de thèse nous avons utilisé deux types d'eaux usées d'origine domestique et d'origine agro-alimentaire.

La station d'épuration des eaux usées de la ville de Murcia (Espagne) a servi comme source des eaux usées domestiques, les échantillons sont pris après un clarificateur primaire et qui ont une faible valeur de la DCO 430 mg/l.

Les eaux usées d'origine agroalimentaire proviennent de plusieurs sources, l'abattoir de la ville de Cartagena avec une valeur de la demande chimique en oxygène (DCO) de l'ordre de 5520 mg/l, les effluents de l'industrie des jus d'agrumes (S.A Cítricos) de la ville de Murcia dont la valeur de la DCO est de 2440 mg/l et les effluents de l'industrie locale de raffinage des huiles dédiée à la production des huiles minérales blanches et de sulfonâtes de pétrole ADEMEDSA située à la ville de Cartagena, dont la valeur de la DCO est de 1760 mg/l.

1.2 Préparation et caractérisation SEM- EDX des membranes MIPLIs

Les membranes à inclusion de polymère à base de liquides ioniques (MIPLIs) ont été obtenues par des procédés de moulage en utilisant un polymère de chlorure de polyvinyle (PVC) et un liquide ionique à des proportions différentes. La préparation des MIPLIs s'est effectuée en dissolvant des quantités correspondantes d'un liquide ionique et d'un polymère à base de PVC dans un solvant organique qui est le tétrahydrofuranne (THF), par exemple la membrane MIPLI [MTOA⁺] [Cl⁻] à 70% en poids a été préparée en dissolvant 210 mg de [MTOA⁺] [Cl⁻] et 70 mg de PVC dans 3 ml de THF. Le mélange ainsi obtenu est versé ensuite dans un anneau en verre de type Fluka (diamètre intérieur 28 mm, hauteur 30 mm) porté sur une plaque en verre de marque Fluka,

l'ensemble est laissé au repos pendant une nuit jusqu'à évaporation totale du THF afin d'aboutir à une fine membrane en plastique. La membrane formée est ensuite décollée soigneusement de la plaque de verre.

Par ailleurs, le chlorure de polyvinyle qui a été utilisé pour préparer les membranes à inclusion de polymère est de Sigma Aldrich-Fluka, alors que le liquide ionique d'hexafluorophosphate de 1-octyl-3-méthylimidazolium, [OMIM⁺] [PF₆⁻] a été acheté auprès de Solvent Innovation (pureté > 99%) et le chlorure de méthyl trioctylammonium [MTOA⁺] [Cl⁻] a été acheté auprès de Sigma-Aldrich-Fluka (pureté > 97%). Les substrats, solvants et autres produits chimiques ont été achetés auprès de Sigma-Aldrich-Fluka Chemical Co. ayant des degrés de pureté élevés (> 98%).

On utilise un microscope électronique à balayage (SEM) HITACHI S-3500N et un analyseur BRUKER AXS par rayons X (EDX) dispersive en énergie avec mode vide poussé et mode pression variable pour étudier l'aspect morphologique, la composition chimique globale et la distribution des éléments chimiques présents dans les membranes. Cette caractérisation par SEM-EDX est réalisée pour les MIPLIs à leurs états frais et directement après leur utilisation.

1.3 Montage expérimental

Les PCMs à compartiment unique sont utilisées dans les différentes expériences réalisées dans ce travail. Elles sont construites à partir de bouteilles en verre de 250 ml chemisées (Schott Duran®) modifiées avec une bride cylindrique. La température a été maintenue constante tout en utilisant des chemises externes avec un liquide thermostatique. La cathode est en platine dispersée sur Vulcan (Alfa Aesar) et pulvérisée sur une pièce de carbone de 4 cm de diamètre (0,3 mg Pt.cm⁻²) avec une longue bande en acier inoxydable qui servait de connexion à l'anode à travers une résistance de 1 kΩ.

Concernant l'anode, elle est composée de 100 cm³ de granules de graphite de 2 à 6 mm de diamètre (Graphite Store, USA) et d'une tige de graphite de 3,18 mm de diamètre (Graphite Store) qui servait de connexion à la cathode par la résistance. Les chambres d'anodes ont été remplies avec 160 ml d'alimentation. Tous les réacteurs contenaient une membrane à l'extrémité de la bride cylindrique. La membrane et le tissu ont été fixés à l'extrémité de la bride du réacteur avec une pince ronde. Les chambres d'anodes ont été scellées avec un couvercle muni d'un port d'échantillonnage afin de maintenir les conditions anaérobies constantes tout au long de l'expérience.

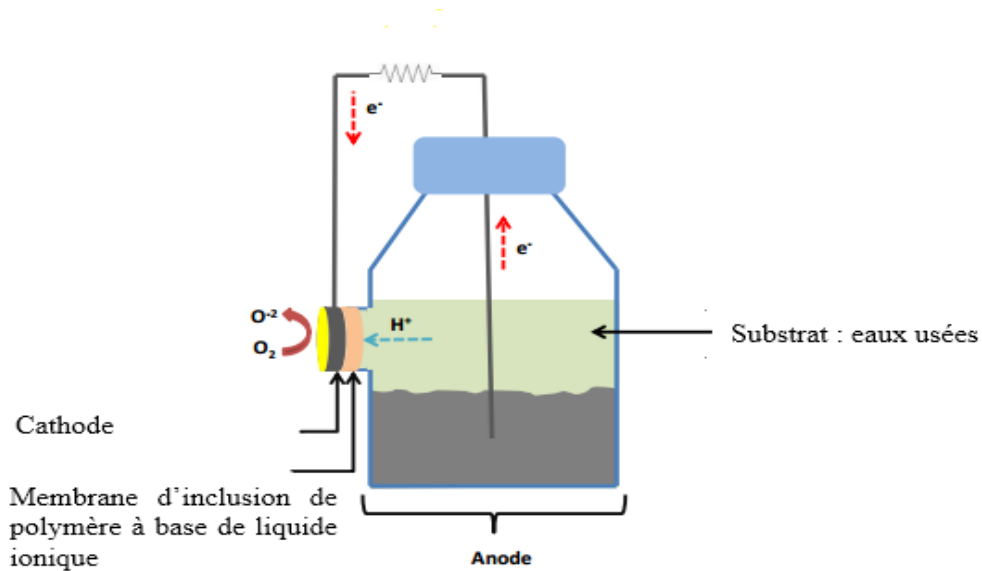


Figure 14: Pile à combustible microbienne de chambre unique et d'un système de cathode à air

Dans toutes les expériences, la température a été fixée à 25 °C et les essais ont été réalisés sur une durée de 217 heures. Des réacteurs supplémentaires aux PCMs, appelés réacteurs de contrôle et de référence, ont été utilisés simultanément. Les réacteurs de contrôle comprenaient des réacteurs anaérobies scellés avec 160 ml d'eaux usées, ils servaient à comparer les rendements des PCMs dans certaines conditions à ceux d'un réacteur anaérobie à microflore en suspension. Les réacteurs de référence consistaient en des réacteurs anaérobies scellés contenant des granules graphitiques comme support unique de biofilm (mais non relié à des composants externes) contenant 100 ml de granules graphitiques et 160 ml d'eaux usées. Ces réacteurs nous ont permis de comparer les résultats des PCMs dans certaines conditions à ceux d'un digesteur anaérobie ayant un biofilm dans les mêmes conditions.

Afin d'étudier l'influence des granules graphitiques sur les résultats des paramètres physico-chimiques des expériences, 100 ml de granules graphitiques ont été mis en contact avec 160 ml d'eau distillée pendant 10 jours. Ainsi, l'eau récupérée est analysée ce qui a permis la découverte des ions qui sont libérés par les granules graphitiques, le tableau 2 résume les résultats obtenus.

Tableau 2: Teneur en ions dans 160 ml d'eau distillé contenant 100 ml de granules graphitiques

	NO₂⁻ (ppm)	HPO₄³⁻ (ppm)	SO₄²⁻ (ppm)	NH₄⁺ (ppm)
Eau distillée	LD < 0.07	LD < 0.76	1.21	0.26
Echantillon 1	0.48	66.61	81.20	10.72
Echantillon 2	0.60	48.38	163.79	9.93

Comme on peut le voir d'après le tableau 2, une augmentation considérable en concentration des ions phosphates, nitrites, ammonium et sulfates dans les deux échantillons analysés après un contact de 10 jours avec les granules graphitiques a été produite. L'augmentation de la concentration de ces ions en solution est expliquée par la libération des anions à partir des granules de graphite.

1.4 Méthodes de suivi de la PCM

La tension a été surveillée en permanence par un système d'acquisition des données (PCI 6010, National Instruments) toutes les minutes. Elle a également été lue à l'aide d'un multimètre digitale (HQ Power).

Une fois l'état stationnaire en termes de réponse en tension est éteint par les PCMs, le traçage des courbes de polarisation et de puissance se fait en variant la résistance externe entre 11 MΩ et 1Ω. Un intervalle d'une minute est adéquat entre chaque changement de résistance tout en utilisant une boîte de résistance variable [22]. Nous avons commencé par les résistances les plus élevées afin de ne pas faire débiter la pile en excès et s'assurer ainsi d'avoir une courbe la plus complète possible. Les équations (1) et (2) permettent le calcul des densités de courant (I) et de puissance (P) qui sont ensuite normalisées en fonction de la capacité de l'anode.

$$I = V \text{ (tension de cellule)} / R \text{ (résistance externe)} \quad (1)$$

$$\text{Et } P = V^2 / R \quad (2)$$

Par ailleurs, l'efficacité coulombienne est définie lorsque l'électricité produite par l'oxydation de la matière organique est maximale et que cette électricité générée peut être déterminé comme un rapport entre les coulombs transférés à l'anode du substrat et les coulombs maximums transférés du même substrat si le substrat entier était capable de produire de l'électricité en courant [21].

$$Y_Q = (\text{coulombs transférés} / \text{total des coulombs théoriques produits}) \times 100$$

L'intégrale du courant au cours du temps nous permet de déterminer les coulombs totaux obtenus. Par conséquent, l'efficacité coulombique (YQ) pour une PCM fonctionnant pendant une période de temps (t) est calculée par l'équation.

$$Y_Q = \frac{M_m \int_0^t i(t) dt}{F \cdot \Delta DCO \cdot b \cdot v} \times 100$$

où:

M_m: Masse moléculaire de l'oxygène (32 g/mol)

i (t): Courant nominal (A = Cs-1)

F: Constante de Faraday F (96485 C.mol d'électrons-1)

ΔDCO: Variation de DCO pendant le temps t (COD initial - CODt)

b: Moles d'électrons produites par mole d'oxygène (b = 4)

V: Volume de liquide dans la chambre anodique (0,25 L)

2. Techniques d'analyse des paramètres physico-chimiques

2.1 Température et pH

La température des solutions est fixée à 25°C en utilisant un bain marie à l'aide d'un thermostat, le pH a été mesuré avec un pH-mètre digital (Crison Instruments) calibré avec des solutions standards tamponnées à pH 4 et pH 7.

2.2 Demande Chimique en Oxygène DCO

Principe :

Les mesures de la DCO sont réalisées suivant la norme (NF T90-101 septembre 1971) dans un intervalle compris entre 20 et 1500 mg/l. C'est une oxydation de la matière oxydable à chaud par excès de bichromate de potassium en milieu acide (pendant 2h) et en présence de sulfate d'Argent (catalyseur d'oxydation) et de sulfate de mercure (agent complexant des chlorures), après le refroidissement de la solution, cette dernière est par mesure spectrophotométrique à 620 nm (Nova 30 spectrophotometer, Merck).

Réactifs :

- Solution sulfurique (10,129 g d'Ag₂SO₄ dans 1000 ml de H₂SO₄)

- Solution de digestion (500 ml d'eau distillée ; 167 ml de H₂SO₄ ; 33,3 g de HgSO₄; 10,216 g de K₂Cr₂O₇, après 1h on complète avec de l'eau distillée (E.D) jusqu'à 1000 ml).

Matériels :

- Spectrophotomètre
- Réacteur
- Tube à vis

Mode opératoire :

1. Prise d'essai 2 ml
2. Solution Sulfurique 3.5 ml
3. Solution de digestion 1.5 ml
4. On agite et on porte à l'ébullition (150 °C) pendant 2h
5. Après le refroidissement on lit la densité optique à 620 nm

2.3 Mesure de la Matière en Suspension MES

Principe :

La matière en suspension est mesurée en utilisant la méthode de filtration suivant la norme (AFNOR T90-105) et ce, par un dispositif de filtration composé d'une pompe à vide et des filtres millipores de porosité 0.45 µm.

Mode opératoire :

Imbiber le filtre millipore de porosité 0.45 µm avec de l'eau distillée, et le sécher à l'étuve à 105 °C puis le laisser refroidir dans le dessiccateur et le peser jusqu'à une masse constante à 0.1 mg près. Puis placer le filtre dans la cellule de filtration. Filtrer un volume connue (au moins 100 ml) et rincer les parois avec 10 ml d'eau distillée. Laisser sécher le filtre à 105°C (environ 3h) et le mettre dans le dessiccateur jusqu'à l'obtention d'une masse constante pour le peser par la suite.

Matériels :

- Cellule de filtration
- Pompe à vide
- Filtres Millipores 0.45 µm

Expression des résultats :

$$\text{MES (mg /l)} = (M_1 - M_0).1000/V$$

M1 : masse du filtre séché après filtration

M0 : masse du filtre imbibé avant filtration

V : volume du filtrat

2.4 Mesure de l'alcalinité

L'alcalinité (TA et TAC) est mesurée par la neutralisation d'un certain volume d'eau usée avec une solution diluée d'un acide minéral, le point d'équivalence est déterminé par des indicateurs colorés suivant la norme (AFNOR T90 - 036).

Réactifs :

1. Phénophtaléine 0.1 g/100 ml d'éthanol à 50 %
2. Acide chlorhydrique N/50 (1.666 ml/l d'eau distillée).
3. Vert de Bromocrésol 0.1 g/100 ml d'éthanol à 50 %

Mode Opérateur :

1. Prise d'essai sur 25 ml.
2. On ajoute quelques gouttes de Phénophtaléine, une fois la coloration est rose on titre avec de l'acide chlorhydrique N/50.
3. On ajoute quelques gouttes du Vert de Bromocrésol, si la solution a la coloration bleue on titre avec l'Acide Chlorhydrique N/50.

Transformation des Résultats :

$$\text{TA (CO}_3^-) \text{ et TAC (HCO}_3^-) = (V_e - V_t) * 0.02 * 1000 / 25 \text{ méq/L}$$

$$= (V_e - V_t) * 0.8 * 5 \text{ °F}$$

$$= (V_e - V_t) * 4 \text{ °F}$$

Où :

V_e = Volume titré de l'échantillon

V_t = Volume titré du témoin.

2.5 Dosage des ions sulfates SO₄²⁻

Principe :

Le principe de dosage des ions sulfates (SO_4^{2-}) se fait par la précipitation de ces ions en sulfate de baryum en présence de BaCl_2 pour former du sulfate de baryum en suspension et par la suite la solution obtenue est dosée par mesure spectrophotométrique (Nova 30 spectrophotomètre, Merck, Germany) suivant la norme RODIER 7^{ième} EDITION.

Réactifs :

1. Solution Chlorhydrique :

- Acide Chlorhydrique 10 ml/ 100 ml d'eau distillée.

2. Solution de Chlorure de Barium stabilisée par Tween 20 :

- Chlorure de Barium 10 g.
- Tween 20 : 20 ml
- On complète le volume à 100 ml avec de l'eau distillée.

Mode Opérateur :

1. Prise d'essai 39 ml d'échantillon.
2. Solution Chlorhydrique : 1 ml
3. Solution de chlorure de Barium stabilisée : 5 ml
4. On agite et on attend 15 min
5. Puis on lit la Densité Optique à 650 nm.

2.6 Dosage de l'azote par la méthode de Kjeldahl

Principe :

La mesure de la valeur d'Azote kjeldahl passe par plusieurs étapes, minéralisation de la matière organique en milieu acide en présence de catalyseur, distillation à la vapeur dans des conditions alcalines d'azote ammoniacal obtenue et dosage par titrage selon la norme AFNOR T90-110.

Réactifs :

1. Catalyseur de minéralisation :
 - Sulfate de Potassium 99.5 g
 - Sélénium 0.5 g
2. Phénolphtaléine : 1 g/ 100 ml d'éthanol à 60 %
3. Solution de soude : 400 g/ litre d'eau distillée.
4. Acide Borique : 10 g /litre d'eau distillée.
5. Indicateur coloré le Tachiro :

- Vert de Bromocrésol 0.1 g.
- Rouge de méthyle 0.02 g.
- Ethanol 100 ml.

Mode Opérateur :

A. Minéralisation :

1. Prise d'essai : 10 ml
2. Acide Sulfurique : 5 ml
3. Catalyseur de minéralisation : 1 g
4. Minéralisation jusqu'à limpidité de l'échantillon

B. Distillation :

1. Compléter le volume de l'échantillon à 100 ml
2. Ajouter quelques gouttes de Phénolphtaléine
3. Ajouter 10 ml d'acide Borique dans une erlène de 250 ml
4. Et Récupérer 250 ml du distillat
5. Ajouter quelques gouttes de Tachiro au distillat et titrer avec l'Acide Sulfurique N/50

Transformation des résultats :

Vt : Volume d'H₂SO₄ N/50 du Témoin

Ve : Volume d'H₂SO₄ N/50 de l'échantillon

$$\begin{aligned} \text{NTK (mg/l)} &= (V_e - V_t) \cdot (C \cdot 100) \cdot 14 / PE \\ &= (V_e - V_t) \cdot 28 \end{aligned}$$

2.7 Dosage des ions Ammoniums NH₄⁺

Principe :

Formation en milieu alcalin (10,4 < pH < 11,5) d'un complexe bleu d'indophénol par la réaction des ions ammonium avec le phénol et l'hypochlorite, en présence de nitroprussiate catalyseur. Spectrophotométrie à la longueur d'onde de 630 nm, selon la norme AFNOR **T90-015**.

Réactifs :

- A. Solution de Phénol et de Nitroprussiate.
 1. Phénol : 35g

2. Nitroprussiate de Sodium : 0.4g
3. Compléter le volume à 1 litre avec l'eau distillée.
4. A conserver au frais à 4 °c.

B. Solution Alcaline.

1. Eau distillée : 800 ml.
2. Hydroxyde de sodium : 20 ml.
3. Citrate trie Sodique : 380 g.
4. Porter à l'ébullition pendant 20 min et refroidir.
5. Compléter le volume à 1000 ml.

C. Hypochlorite de Sodium ou Eau de javel.

1. Si l'eau de javel est de 12°, ajouter 40 ml.
2. Si l'eau de javel est de 24°, ajouter 20 ml.

Mode Opérateur :

1. Prise d'Essai : 10 ml d'échantillon.
2. Solution Alcaline : 0.5 ml.
3. Solution de Phénol et de Nitroprussiate : 0.5 ml
4. Eau de javel quelques gouttes et agiter.
5. Mettre à l'obscurité pendant 6 heures et lire la DO à 630 nm.

2.8 Dosage des ions d'Orthophosphate

Principe :

Le procédé de réduction permet de déterminer la concentration de l'Orthophosphates en se basant sur les directives de la norme (AFNOR T90-022). En effet, l'acide ascorbique du complexe phosphomolybdique en milieu acide déclenche cette réaction avec de l'ammonium heptamolybdate et du tartrate double d'antimoine et de potassium (réactif combiné).

Appareillage :

La spectrophotométrie est la méthode utilisée pour évaluer ces concentrations. Cette méthode consiste en la mesure basée de l'absorbance ou la transmission d'une solution à une longueur d'onde $\lambda = 700$ nm. C'est la droite d'étalonnage qui permet d'exprimer la concentration en Orthophosphate de la solution.

Réactifs :

1. Réactif combiné :

- Acide sulfurique : 70 ml/430 ml d'eau distillée
- Tartrate double d'antimoine et de potassium : 0.15 g/50 ml d'eau distillée.
- Molybdate d'Ammonium : 6 g/ 150 ml d'eau distillée.

2. Acide Ascorbique : 0.5 g/ 25 ml d'eau distillée.

Mode opératoire :

1. Prise d'essai : 10 ml
2. Acide Ascorbique : 0.5 ml
3. Réactif combiné : 2 ml
4. Agiter et attendre 30 min puis lire la densité optique à 700 nm.

Expression des résultats :

$$C = k.d.(A_E - A_B)$$

k : Pente de courbe d'étalonnage

d : Facteur de dilution

A_E : Absorbance de la solution d'essai spectromètre

A_B : Absorbance d'essai à Blanc

2.9 Dosage des ions phosphate total

Principe :

L'obtention de la valeur du phosphate total se fait par minéralisation de l'échantillon, puis mesurer en Orthophosphate suivant la norme (AFNOR T90-023).

Réactifs :

1. Acide Sulfurique
2. Persulfate de potassium
3. Hydroxyde de Sodium (3N)
4. Réactif Combiné des Orthophosphates
5. Acide Ascorbique.

Mode Opératoire :

1. Prise d'essai : 5 ml
2. Acide Sulfurique : 0.5 ml
3. Persulfate de Potassium : une pincée
4. Agiter le tube à vis et les mettre dans le réacteur
5. Chauffer à 200 °C pendant 2 h puis laisser refroidir

6. Régler le PH de l'échantillon à 1.5 – 2.5 avec NaOH (3N) et compléter le volume à 50 ml
7. Prise d'essai : 10 ml
8. Acide Ascorbique : 0.5 ml
9. Réactif Combiné : 2 ml et agiter les tubes
10. Attendre 30 min et lire la Densité Optique à 700 nm

2.10 Dosage des ions de nitrite NO₂⁻

Principe :

Le Nitrite (NO₂⁻) est dosé par diazotation du dichlorure de sulfanilamide nitrites en présence de N-(1-naphthal) éthylène diamine, Selon la norme (AFNOR T90-013).

Réactifs :

- Réactif d'azotation :

1. Acide Orthophosphorique: 100 ml
2. Sulfanilamide : 40g.
3. Dichlorure N-1Naphtaléthylène Diamine : 2g.
4. Complété le volume à 1000 ml avec l'eau distillée.
5. Conserver au frais à 4°C

Mode Opérateur :

1. Prise d'essai 25 ml d'échantillon filtrée.
2. Réactif de diazotation 0.5 ml et agiter.
3. Attendre 30 min et lire la densité Optique à 537 nm.

2.10 Mesure de la dureté totale

Principe :

La dureté totale mesurée à partir la formation de Ca²⁺, Mg²⁺ et éventuellement Sr²⁺, Ba²⁺ ... avec une solution étalon du sel de sodium de l'acide éthylène diamine tétracétique, tamponnée Selon (Rodier 8ème édition).

Réactifs :

1. Solution du noir d'erichrome T : 0.4 g / 100 ml d'éthanol.
2. Solution Tampon pH (9.5 – 10)
 - Chlorure d'Ammonium : 34g.
 - Ammoniaque : 285 ml

- Tartrate double de K⁺ et Na⁺:200 g.
- Compléter le volume à 1 litre d'eau distillée.

3. Solution EDTA N/50 :

- EDTA sel dissodique: 4 g.
- Chlorure de Magnesium: 0.1 g.

Compléter le volume à 1 litre d'eau distillée

Mode Opérateur :

1. Prise d'essai de 25 ml d'échantillon chauffé jusqu'à 60 °C.
2. Ajouter 2 ml du tampon pH (9.5 – 10)
3. Ajouter quelques gouttes du Noir d'ericchrome T
4. Titrage avec l'EDTA N/50 (virage du rouge au bleu)

Transformation des résultats :

Soit V_e le volume d'EDTA N/50 versé pour l'échantillon et V_t le volume d'EDTA N/50 versé pour le témoin.

$$DT = (V_e - V_t) * 40 \text{ mg/l de CaCO}_3$$

2.11 Mesure du Chlorure par la méthode de Mohr

Principe :

La concentration des chlorures est calculée par la méthode de Mohr. Elle se consiste à la détermination de la concentration des chlorures dans des conditions neutres avec une solution étalon d'argent en présence de nitrate de chromate de potassium. L'apparition d'une couleur rouge indique la fin de la réaction.

Réactifs :

1. Acide Nitrique au 1/10
2. Carbonate de Calcium
3. Chromate de Potassium : (10 g/100 ml)
4. Nitrate d'Argent (N/10) : (1.6987 g /100ml)

Mode opératoire :

1. Prise d'essai : 25 ml d'échantillon filtré.
2. Chromate de Potassium (N/10) : quelques gouttes.
3. Titrage avec le Nitrate d'Argent (N/10). Le virage est du jaune au rouge brique

Transformation des résultats :

V_1 = volume versé du Nitrate d'Argent (N/10) pour le titrage de l'échantillon.

V_2 = volume versé du Nitrate d'Argent (N/10) pour le titrage du témoin.

$$V = V_1 - V_2$$

$$\text{Cl}^- \text{ (mg/l)} = V * 0.1 * 1000 * 35.5 / 25 = 142 * V$$

$$\text{Na}^+ \text{ (mg/l)} = V * 0.1 * 1000 * 58.5 / 25 = 234 * V$$

Chapitre 3 : Choix de la membrane pour la pile à combustible microbienne (PCM)

Introduction :

La majorité des conceptions des PCMs nécessitent la séparation des compartiments anodiques et cathodiques par un séparateur d'échange cationique. Les exceptions sont les systèmes ayant un séparateur naturel tels que les PCMs à sédiment ou les PCMs à compartiment unique où on peut travailler avec ou sans membrane.

L'efficacité de la PCM est étroitement liée à membrane qu'elle contient. Cette dernière joue le rôle de conducteur des ions assurant leur déplacement efficace de l'anode vers la cathode. D'où, une grande conductivité protonique est requise.

Dans ce chapitre, et pour la première fois, nous évaluerons l'utilisation potentielle des membranes à inclusion de polymère à base de liquides ioniques comme membranes échangeuses de protons dans une pile à combustible microbienne (PCM) mono-chambre avec des cathodes de platine pulvérisées sur un tissu de carbone couplée à une résistance externe de 1 k Ω . Les membranes à inclusion de polymère à base de liquides ioniques ont été préparées par des procédés de moulage, tout en utilisant du polychlorure de vinyle (PVC) et des liquides ioniques qui sont L'hexafluorophosphate de 1-octyl-3-méthylimidazolium, [OMIM⁺] [PF₆⁻] à 50% en poids et le chlorure de méthyl trioctylammonium [MTOA⁺] [Cl⁻] à des différentes proportions, notamment 70%, 50% et 30%. La membrane à base de Nafion® est une membrane échangeuse de protons et qui est utilisée dans notre travail comme membrane de référence.

L'influence de l'utilisation du liquide ionique dans la membrane de la PCM sur la production d'énergie et l'épuration des eaux usées a été analysée. En effet, les expériences menées dans ce chapitre ont permis de prouver l'effet de l'utilisation des membranes à inclusion de polymère à base de liquides ioniques à travers des caractéristiques électriques et physico-chimiques.

1. Membranes utilisées

1.1 Membrane de référence

Le Nafion® (fabriqué par Dupont), ionomère perfluorosulfoné, est largement utilisé comme membrane pour les PCMs et qui est caractérisé par sa remarquable stabilité chimique et thermique et par sa très importante conductivité [39]. Cependant, le prix de cette membrane reste très élevé, ce qui rend son utilisation très coûteuse pour les chercheurs. Comme le Nafion est perméable à la fois aux protons et aux cations existant dans les eaux usées, il conduit à l'augmentation de la

concentration de ces cations par rapport à celle des protons. Cette augmentation entraîne une accumulation de ces cations dans la chambre de la cathode, tout en provoquant une diminution du pH dans ladite chambre et une augmentation du pH dans la chambre anodique. Par conséquent, l'efficacité de la PCM serait réduite, vu la limitation de l'activité des micro-organismes [45].

1.2 Membrane à base de liquides ioniques

Les liquides ioniques (LIs) sont des sels organiques restant liquides à la température ambiante. Ils sont constitués de cations organiques tels que l'imidazolium, le pyridinium, le pyrrolidinium, le phosphonium, l'ammonium et d'anions inorganiques polyatomiques ou d'anions organiques tels que le tétrafluoroborate, l'hexafluorophosphate, le chlorure et le trifluorométhylsulfonate [46].

Ces milieux sont caractérisés par une pression de vapeur quasiment nulle et par une bonne stabilité chimique et thermique, ainsi ils sont stables sur une large gamme de température. De plus, les propriétés des liquides ioniques telles que l'hydrophobicité, la viscosité et la solubilité peuvent être modifiées en modifiant le groupe substituant sur le cation ou l'anion combiné [47] pour les rendre plus largement applicables dans de nombreux domaines physiques et chimiques. En effet, les liquides ioniques ont été utilisés pour le remplacement des solvants organiques volatils dans une grande variété de procédés chimiques au niveau de laboratoire comme pour la séparation et pour la purification [48], ainsi que dans les milieux réactionnels en tant que catalyse biochimique [49] et chimique [50]. D'autres propriétés intéressantes des liquides ioniques dans le contexte des membranes échangeuses de protons, à savoir la conductivité ionique élevée [51], en particulier la conductivité protonique [52] et le pouvoir dissolvant élevé [53].

Les liquides ioniques peuvent être immobilisés sous forme de membranes. Parmi les membranes à base de liquides ioniques on cite les supports poreux, dont les pores sont imprégnés d'un solvant. Ces types de membranes ont montré un énorme potentiel dans différentes applications telles que la séparation des composés organiques [53] et la séparation des ions métalliques [48]. L'utilisation des liquides ioniques comme phase liquide au lieu des solvants organiques pour la préparation des membranes de séparation conduit à des liquides stables [54].

Cependant, des membranes à base de liquides ioniques instables ont été trouvées lorsque les solvants polaires (comme l'eau) ont été utilisés comme phases de contact [55]. Afin d'obtenir des membranes stables dans un solvant universel et polaire, comme l'eau, pour étendre ainsi les applications industrielles à des procédés qui se produisent principalement dans des milieux aqueux, les procédés de moulage peuvent être utilisés pour préparer des membranes à inclusion polymériques à base de liquides ioniques (MIPLIs). Ces membranes sont obtenues en mélangeant

les supports polymériques relativement inertes avec des liquides ioniques. Récemment, les MIPLIs ont montré une plus grande stabilité par rapport aux membranes supportées par liquides ioniques (MSLIs) dans un milieu polaire élevé [56]. De même, ces membranes (MIPLIs) ont été appliquées dans différents domaines, tels que la séparation des composés organiques [57], la séparation des ions métalliques [58] et finalement, la séparation des électrodes sélectives [59].

2. Expérience :

2.1 Montage expérimental

La pile à combustible microbienne qui fait l'objet de cette étude est comme elle a été décrite en détail dans le chapitre 2 est constituée d'un réacteur en verre à chambre unique et d'un système de cathode à air. L'anode est une combinaison de granules de graphite, où le biofilm se développe, et d'une tige de graphite qui recueille les électrons produits au cours de l'oxydation de la matière organique.

La cathode est en tissu de carbone recouvert d'un vaporisateur de platine, qui catalyse la réaction de réduction de l'oxygène. Le système a été chargé avec une résistance externe de 1 k Ω , ce qui ferme le circuit.

Tous les réacteurs contenaient une membrane qui a été fixée à l'extrémité de la bride du réacteur à l'aide d'une pince ronde avec le tissu de carbone. Les membranes utilisées dans ce chapitre sont des membranes à base de liquides ioniques [MTOA⁺][Cl⁻] à 30%, 50% et 70% en poids, de membrane à base de liquide ionique [OMIM⁺][PF₆⁻] à 50% en poids et finalement la membrane de Nafion.

Des réacteurs supplémentaires aux PCMs (réacteurs de référence et de contrôle) ont été utilisés simultanément.

2.2 Combustible

Le substrat que nous avons utilisé comme combustible pour ce chapitre est les eaux usées obtenues après le décanteur lamellaire de l'usine de traitement des eaux usées locale de la ville de Murcia. Ces eaux sont caractérisées par une demande chimique en oxygène soluble (DCO) de l'ordre de 430 mg/l. Pour augmenter sa teneur en DCO soluble, nous l'avons mélangé pour chaque expérience à des eaux usées de l'industrie locale de brasserie ayant la DCO élevée dans le but d'obtenir la valeur de 1200 mg/l.

3. Résultats et discussions

3.1 L'efficacité du traitement des eaux usées par la PCM à différentes MIPLIs testées

La capacité de traitement des eaux usées a été évaluée en termes d'élimination de la demande chimique en oxygène (DCO). La figure 15 présente la variation en pourcentage de la DCO éliminée par les PCMs en fonction du temps tout en utilisant les différentes MIPLIs testées telles que la membrane à inclusion de polymère à base de 50% en poids de liquide ionique [OMIM⁺] [PF₆⁻], les membranes à inclusion de polymère à base de 30%, 50% et 70% en poids de liquide ionique [MTOA⁺] [Cl⁻] et la membrane en Nafion. Egalement, la DCO a été mesurée pour les réacteurs de contrôle et de référence.

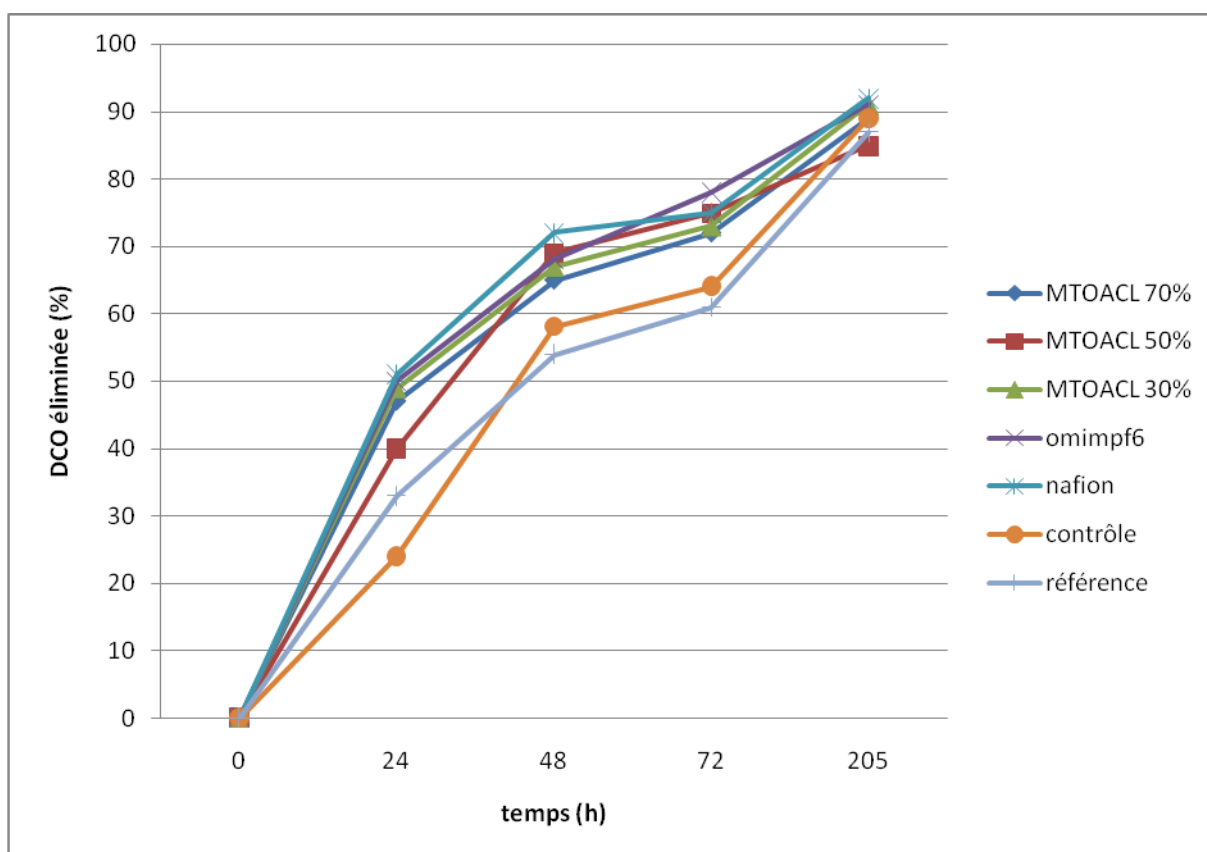


Figure 15: Réduction de la DCO des PCMs à différentes membranes testées en fonction du temps

La figure 15 montre que le pourcentage d'élimination de la DCO augmente considérablement avec le temps. Il est à noter qu'au début du traitement, les valeurs du pourcentage d'élimination de la DCO (plus de 40%) étaient plus élevées dans la PCM que les valeurs mesurées dans les réacteurs de contrôle et de référence. A la fin de l'expérience ces valeurs tendent vers un pourcentage d'élimination plus de 80%. Un comportement similaire a été observé lorsque le Nafion était utilisé

comme membrane [60]. Cela signifie que les PCMs à base des MIPLIs ont augmenté la cinétique de la décomposition de la matière organique par rapport au processus anaérobie conventionnel. On a également observé que l'élimination de la DCO était légèrement élevée pour les membranes contenant le liquide ionique [OMIM⁺] [PF₆⁻] et 30% en poids de liquide ionique [MTOA⁺] [Cl⁻] avec des pourcentages d'élimination de l'ordre de 46% et 41% respectivement, que les membranes ayant 50% et 70% en poids de liquide ionique [MTOA⁺] [Cl⁻] avec des pourcentages d'élimination respectivement de l'ordre de 37% et 38.5%.

Le tableau 3 indique les résultats des paramètres physico-chimiques obtenues avant et après le traitement par les PCMs à base des différentes MIPLIs testées, d'après ce tableau on observe une augmentation de la valeur du pH avec les différentes MIPLIs, ce qui signifie que les protons générés par l'oxydation de la matière organique à l'anode sont transportés de la chambre anodique vers la cathode et que l'acidification de la chambre anodique n'a pas été observée. De même, cette augmentation a été remarquée aussi bien dans les réacteurs de référence (pH = 8.03) que de contrôle (pH = 7.75), ce qui s'explique par la présence des granules graphitiques dans le réacteur de référence qui causent à la fois la formation du biofilm et l'accélération de l'oxydation naturelle de la matière organique.

Tableau 3: Paramètres physico-chimiques avant et après le traitement par les PCMs à base des MIPLIs testées

	Avant le traitement par la PCM	Après le traitement par la PCM						
		PVC + 70% MTOA Cl	PVC + 50% MTOA Cl	PVC + 30% MTOA Cl	PVC + 50% OMIMP F ₆	Nafion	Contrôle	Référence
pH	7,24	8,08	8,36	8,44	8,23	8,13	7,75	8,03
MES (mg/l)	0,16	0,31	0,30	0,24	0,35	0,26	0,20	0,44
DCO (mg/l)	1270	780	800	750	680	740	870	850
Phosphate totale (mg/l)	18,97	13,58	15,06	15,52	17,15	16,70	19,06	23,59
Orthophosphate (mg/l)	8,89	4,52	2,36	2,74	7,75	2,98	12,74	16,84
Azote Kjeldahl (mg/l)	33,60	28,00	28,00	28,00	28,00	30,80	36,40	36,40
Nitrites (mg/l)	0,31	0,14	0,16	0,22	0,23	0,22	0,31	0,28
Ammonium (mg/l)	67,00	30,59	30,68	28,60	51,25	20,59	43,70	36,15
Sulfates (mg/l)	193,50	1,83	1,83	3,50	11,83	21,83	92,67	53,50
Chlorure (mg/l)	553,80	553,80	553,80	553,80	553,80	553,80	553,80	553,80
Dureté (mg/l)	516,00	596,00	596,00	596,00	596,00	636,00	800,00	636,00
Alcalinité (méq/l)	99,60	83,60	83,60	83,60	83,60	83,60	87,60	83,60

En ce qui concerne la concentration de la Matière en suspension MES, on observe une augmentation dans tous les réacteurs des PCMs avec les différentes MIPLIs ainsi que dans les réacteurs de référence, cette augmentation est due à la libération des particules fines provenant des granules graphitiques contenant dans le substrat. Cependant, les réacteurs de contrôle ont été le siège d'une faible augmentation de la MES même en absence des granules graphitiques, ce qui s'explique par la formation des composantes non soluble dans l'eau.

D'après le tableau 3, il est nécessaire de mentionner que la concentration de la majorité des ions comme le phosphate total, l'orthophosphate, l'azote kjeldahl, le nitrite, l'ammonium et le sulfate, a connu une réduction importante. En effet, cette réduction est due à la consommation de ces éléments comme nutriments par les micro-organismes constituant le biofilm pour l'oxydation de la matière organique.

Dans le cas du phosphate total, le tableau montre une diminution en concentration dans toutes les PCMs testées. Il s'agit d'une diminution qui varie entre 9.5% enregistrée tout en utilisant la membrane en PVC à 50% de liquide ionique [OMIMPF₆] et 28% enregistrée dans le cas de la membrane en PVC à 70% de liquide ionique [MTOACI], alors que le taux d'élimination du phosphate total enregistré par la membrane de Nafion est de 11%.

Par ailleurs, la concentration en Orthophosphate a connu une réduction importante dans les PCMs testées, cette réduction a atteint une valeur maximale de 73% enregistrée en utilisant la membrane en PVC à 50% de liquide ionique [MTOACI], et une valeur minimale de 12.8 % enregistrée dans le cas de la membrane en PVC à 50% de liquide ionique [OMIMPF₆] alors que pour le Nafion le taux de réduction est de 66%.

En ce qui concerne l'azote kjeldahl, sa concentration a connu également une réduction de 15% dans tous les réacteurs des PCMs avec les différentes MIPLIs testées et une réduction de 8% dans le cas de la membrane de Nafion. Par contre le réacteur de référence a connu une augmentation de la concentration en phosphate total, orthophosphate et azote kjeldahl qui peut être expliquée par la présence des granules graphitiques ainsi que par l'absence de la membrane.

La concentration en ions Ammonium a diminué de plus de la moitié dans tous les réacteurs des PCMs étudiés et une diminution de 69% enregistrée dans la PCM à base de Nafion.

Concernant le nitrite, le tableau indique une réduction maximale de 54% par la PCM tout en utilisant la membrane à base de PVC à 70% en poids de liquide ionique [MTOACI] et une réduction minimale de 25% enregistrée dans le cas de la membrane en PVC à 50% en poids de liquide ionique [OMIMPF₆] ainsi qu'une réduction de 29% avec la membrane de Nafion.

Par ailleurs, une diminution remarquable est observée pour le sulfate avec un taux de 99% dans le cas de la PCM à membrane en PVC à 70% de liquide ionique [MTOACI], de 93% dans la PCM à membrane de PVC à 50% de liquide ionique [OMIMPF₆] et de 88% dans la PCM à base de Nafion. Cependant les réacteurs de référence ont enregistré une diminution à la fois en sulfate et en ammonium, ce qui s'explique par la formation du biofilm et la dégradation de la matière organique.

On peut conclure d'une manière générale que les membranes à inclusion de polymère à base de liquides ioniques MIPLIs testées ont permis d'accélérer la vitesse du transfert des ions de la chambre anodique vers la cathode et par conséquent l'accélération de la dégradation de la matière organique. Sur ce, on conclut que la membrane à inclusion de polymère en PVC à 70 % en poids de liquide ionique [MTOACI] montre une capacité de traitement des eaux usées plus élevée par rapport à la membrane à inclusion de polymère en PVC à 50% en poids de liquide ionique [OMIMPF₆].

3.2 Caractérisation des membranes à inclusion de polymère à base de liquides ioniques testées

Les membranes à inclusion de polymère à base de liquides ioniques à savoir [MTOA⁺] [Cl⁻] (30%, 50% et 70% en poids) et [OMIM⁺] [PF₆⁻] (50% en poids) ont été préparées au sein du laboratoire. La sélection des liquides ioniques a été faite en tenant compte de la solubilité de ces solvants dans l'eau, afin d'augmenter la stabilité des membranes à inclusion de polymère à base de liquides ioniques dans les solutions aqueuses. A cet effet, les deux liquides ioniques ont été choisis sur la base de leurs faibles solubilités dans l'eau ([MTOA⁺] [Cl⁻] < 0,02% (v/v), [OMIM⁺] [PF₆⁻] < 0,04% (v/v)). Ces membranes ont une autre propriété intéressante comme la transparence, permettant leur utilisation dans des dispositifs optiques [56]. Une membrane fraîche incorporée de liquide ionique [MTOA⁺] [Cl⁻] à 30% en poids présente un aspect morphologique très propre et homogène, alors que la micrographie associée à l'échantillon frais de liquide ionique [MTOA⁺] [Cl⁻] à 70% en poids montre un aspect où on peut observer une surface tachetée (figure 16). Dans le cas des membranes de liquide ionique [OMIM⁺] [PF₆⁻] à 50% en poids leurs micrographies ont révélé un aspect lisse et homogène. On note que l'épaisseur des membranes ainsi préparées est environ de 250 μm.

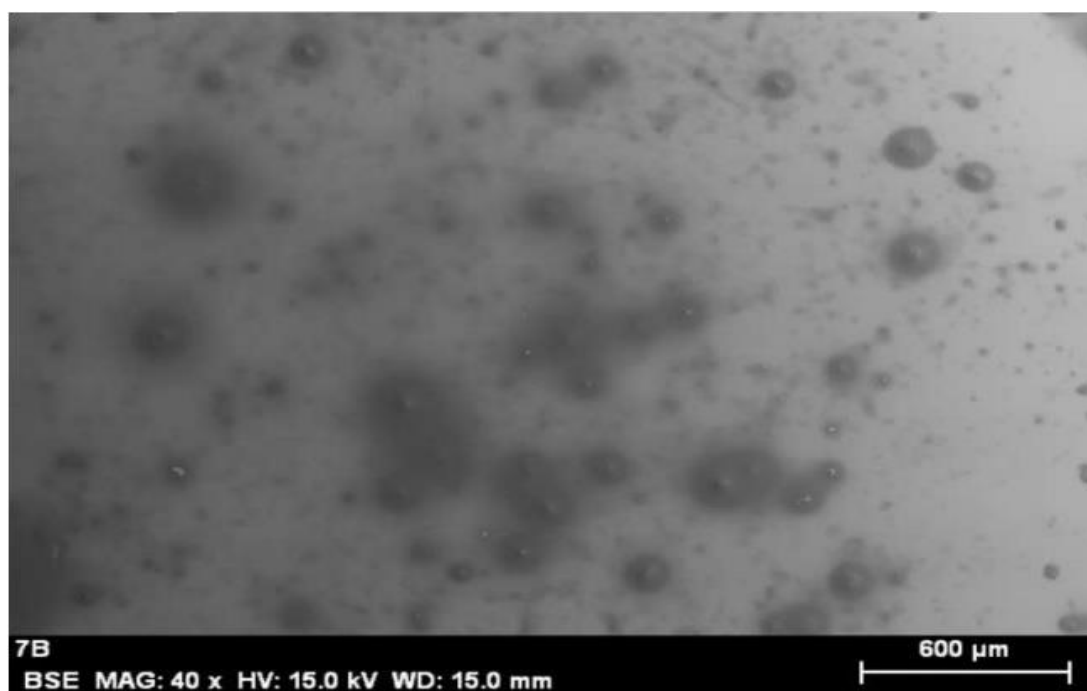


Figure 16: Micrographie d'un échantillon frais de liquide ionique [MTOA⁺] [Cl⁻] à 70% en poids

3.3 Méthodes électrochimiques

Afin de déterminer la performance d'une pile à combustible microbienne et puisque l'efficacité de cette dernière dépend d'une manière inverse de sa résistance interne, on procédera dans ce

paragraphe à l'interprétation de la courbe de polarisation qui représente les caractéristiques intensité-potentiel de la pile [61].

Les tensions des piles à combustible microbiennes avec les différentes membranes à inclusion de polymère à base de liquides ioniques testées ont été surveillées en continu sur une durée de 250h avec une résistance externe de $1k\Omega$, le profil de ces tensions ainsi obtenu est présenté sur la figure 17.

Au cours de l'expérience, la valeur de la tension la plus élevée (160 mV) est atteinte à 90h en utilisant la membrane ayant 70% en poids de liquide ionique [MTOA⁺] [Cl⁻]. Toutes fois, la valeur de la tension de la PCM obtenue avec la membrane à 50% en poids de liquide ionique [MTOA⁺] [Cl⁻] est de 120 mV et la tension obtenue avec la membrane de Nafion est de 90 mV. La plus faible valeur de la tension est attribuée au PCM ayant la membrane de liquide ionique [OMIM⁺] [PF₆⁻] de 50% en poids.

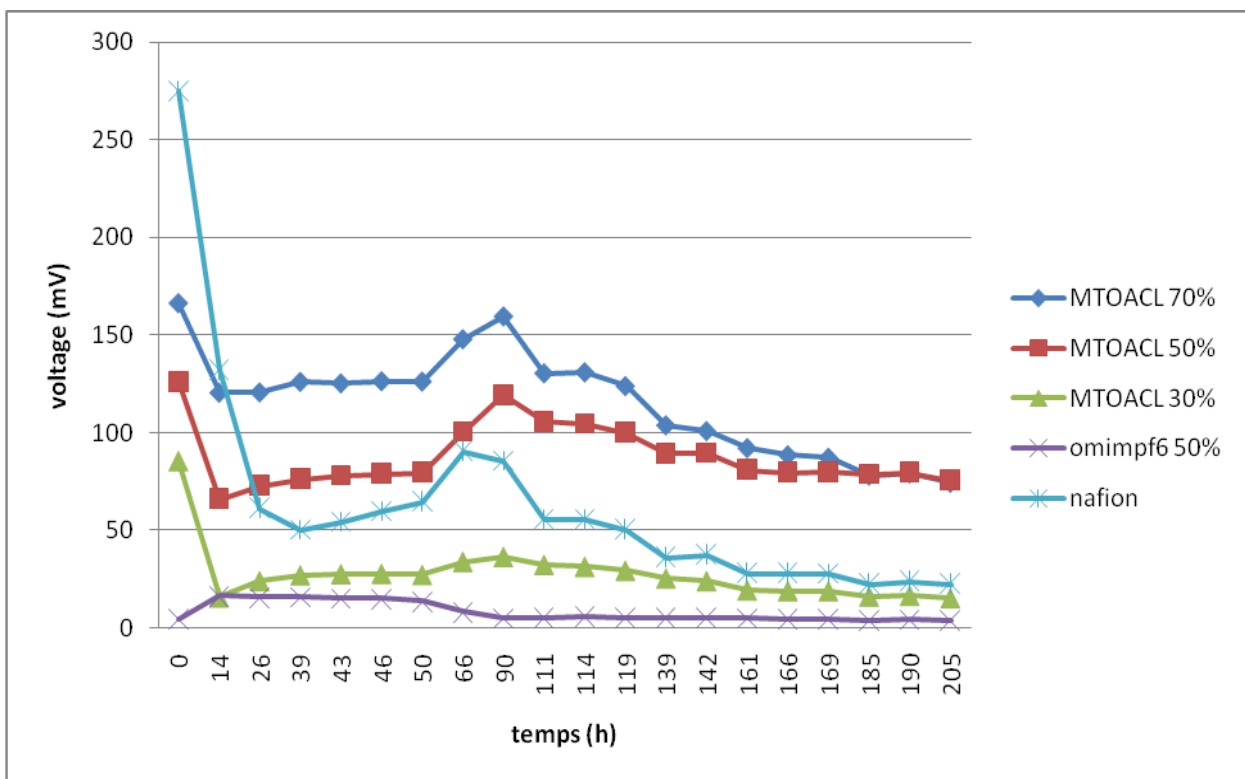


Figure 17: Evolution de la tension des PCMs en fonction du temps pour chaque MIPLI testée

Par ailleurs, l'efficacité coulombique est l'application du concept de sélectivité aux piles à combustible microbiennes, elle correspond à la charge électrique accumulée pendant le traitement qui est définie comme le rapport entre le nombre de coulombs transférés à l'anode du substrat et le nombre maximal de coulombs transférés si le substrat entier était capable de produire du courant.

La figure 18 montre l'évolution dans le temps de l'efficacité coulombique pour les différentes membranes étudiées. Les valeurs les plus élevées de ces paramètres ont atteint 13% pour la membrane de liquide ionique [MTOA⁺] [Cl⁻] à 70% en poids et 10 % pour la membrane de liquide ionique [MTOA⁺] [Cl⁻] à 50% en poids. Par ailleurs, des valeurs non significatives ont été enregistrées pour la membrane de liquide ionique [OMIM⁺] [PF₆⁻] à 50% en poids et [MTOA⁺] [Cl⁻] à 30% en poids.

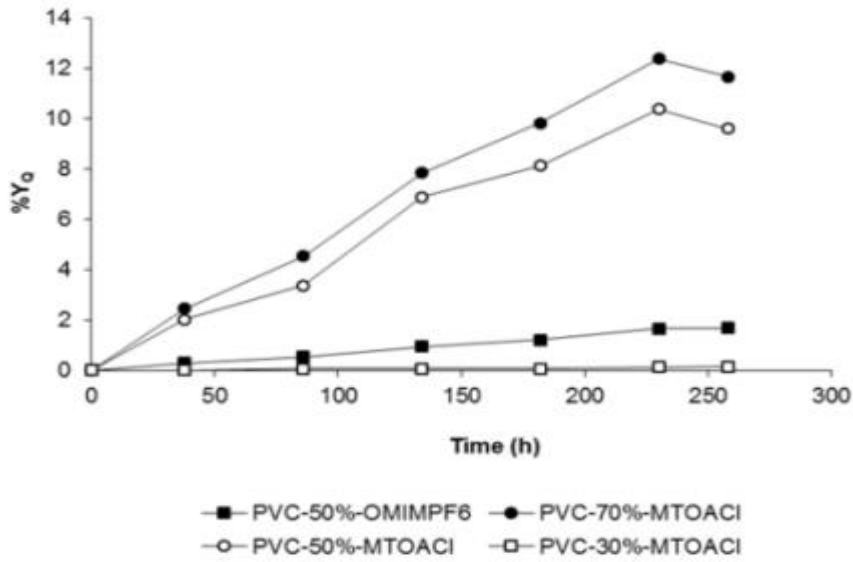


Figure 18 : Evolution de l'efficacité coulombique des PCMs en fonction du temps pour chaque MIPLI testée

Par ailleurs, les courbes de polarisation (tension et puissance en fonction de la densité de courant) sont illustrées sur la figure 19, ces courbes ont été enregistrées à 72 h, lorsque la tension était quasiment constante sur une durée de 48 heures (changements < 0,01 V) pour les PCMs à chambre unique pour chaque membrane. Les courbes de polarisation fournissent des informations sur le fonctionnement du système. En effet, trois zones distinctes sont observées sur la courbe de la tension en fonction du courant, une zone où l'étape de la limitation du processus global est liée à l'énergie d'activation de la réaction des électrodes, suivie d'une zone linéaire dont laquelle la PCM suit la loi d'Ohm et enfin une zone où le système est limité par la charge transférée.

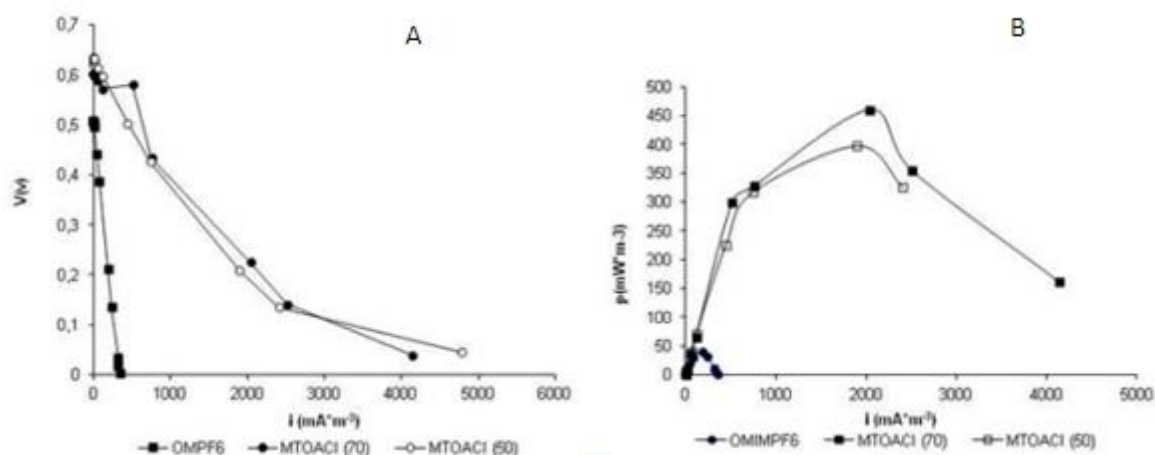


Figure 19: Courbes de polarisation des PCM pour chaque MIPLI testée

Comme on peut le voir sur la figure 19A, la courbe de polarisation des PCM avec les différents MIPLIs à base de liquides ioniques [MTOA⁺] [Cl⁻] à des proportions différentes présente trois pentes différentes correspondant à l'étapes de transfert d'électrons ou pertes d'activation, à l'étape des pertes ohmiques et à l'étape des pertes par transfert de masse, montrant des densités de courant limites de 4000 mA/m³ et 5000 mA/m³ par l'utilisation des membranes à 50% et à 70% en poids de liquide ionique [MTOA⁺] [Cl⁻] respectivement. Cependant, les courbes de polarisation de la PCM avec MIPLI à 50% en poids de liquide ionique [OMIM⁺] [PF₆⁻] montrent une tendance linéaire avec une seule pente dont la densité de courant limite est autour de 400 mA/m³, alors que pour la courbe de polarisation attribuée au PCM à MIPLI à 30% en poids de liquide ionique [MTOA⁺] [Cl⁻] n'était pas enregistrée étant donné qu'une très basse tension a été trouvée au moment de la polarisation (72h).

Les courbes de puissance de sortie de la figure 19B (puissance en fonction du courant) indiquent des densités de puissance plus élevées tout en utilisant la membrane ayant un liquide ionique [MTOA⁺] [Cl⁻] à 70% en poids avec une valeur maximale de 450 mW/m³. Egalement, une valeur maximale de 400 mW/m³ est obtenu avec la membrane contenant le liquide ionique [MTOA⁺][Cl⁻] à 50% en poids.

D'autre part, la densité de puissance du PCM avec la membrane de Nafion ® mesurée préalablement dans les mêmes conditions est de l'ordre de 100 mW/m³. Cette valeur de densité est inférieure aux valeurs enregistrées par les PCM avec la MIPLI [MTOA⁺] [Cl⁻] à des proportions de 50% et 70% en poids [61].

Par ailleurs, il est important de souligner que la puissance augmente avec l'augmentation de la quantité de liquides ioniques immobilisés dans la membrane de 30 à 70% en poids. Le même comportement a été trouvé avec la tension et avec l'efficacité coulombique. Cela signifie que le

liquide ionique joue le rôle de transport actif des protons à travers la membrane. Quant à la membrane à base de liquide ionique [OMIM⁺] [PF₆⁻] à 50% en poids, les résultats obtenus en termes de ces paramètres n'étaient pas très satisfaisants.

En plus de ces paramètres, les courbes de polarisation permettent également de calculer la résistance interne approximative. Le tableau 4 indique les valeurs de la résistance interne ainsi obtenues pour l'ensemble des membranes étudiées tout en utilisant la méthode de la pente de la courbe de polarisation (R_{int}). Comme on peut le constater selon le tableau 4 que la résistance interne la plus faible (0.73 k Ω) est obtenue en utilisant la membrane de liquide ionique [MTOA⁺] [Cl⁻] à 70% en poids. Cependant, presque pas de différence remarquable au niveau des valeurs de résistance interne entre la membrane à base de liquide ionique [MTOA⁺] [Cl⁻] à 50% en poids et la membrane à base de liquide ionique [MTOA⁺] [Cl⁻] à 70% en poids. La résistance interne attribuée à la PCM avec la membrane en PVC de liquide ionique [OMIM⁺] [PF₆⁻] avec 50% en poids est de 8 fois plus grande qu'avec la membrane en PVC de liquide ionique [MTOA⁺] [Cl⁻] à 50% en poids.

Tableau 4 : Résistance interne de la PCM pour chaque MIPLI testée

MIPLIs testées	R _{int} (k Ω)
PVC + 50% (en poids) [OMIM⁺] [PF₆⁻]	5.9
PVC + 70% (en poids) [MTOA⁺] [Cl⁻]	0.73
PVC + 50% (en poids) [MTOA⁺] [Cl⁻]	0.75
Nafion	2.27

Par ailleurs, il est important de souligner que la résistance interne obtenue des piles à combustible microbiennes utilisant la membrane à base de PVC avec 50% et 70% en poids de [MTOA⁺] [Cl⁻] est inférieure à la résistance interne des piles à combustible microbiennes ayant comme membrane le Nafion®. A l'issue de la caractérisation électrochimique des MIPLIs, nous pouvons conclure que les membranes à inclusion de polymères à base de 50% et 70% en poids de liquide ionique [MTOA⁺] [Cl⁻] sont appropriées pour être utilisés comme membranes d'échange de protons dans la pile à combustible microbienne.

Conclusion

Dans cette étude nous avons décrit pour la première fois la possibilité d'utiliser des membranes de polymère PVC à base de liquides ioniques comme membranes d'échange de protons dans des piles à combustible microbiennes. En effet, la membrane de polymère PVC à inclusion de liquide

ionique [MTOA⁺][Cl⁻] à 70% en poids enregistre une puissance maximale de 450 mW/m³ par comparaison avec les autres membranes étudiées où cette puissance augmente lorsque la proportion de liquide ionique immobilisé augmente, ce liquide joue le rôle de transport actif de protons à travers la membrane.

En ce qui concerne l'efficacité du traitement de la PCM avec les différentes membranes étudiées, nous avons conclu que la membrane à inclusion de polymère PVC incorporée de liquide ionique [MTOA⁺][Cl⁻] à 70% en poids montrent une capacité de traitement très élevée par rapport aux autres membranes MIPLIs. Une cinétique plus élevée a été atteinte dans la PCM que dans les réacteurs de référence (avec les granules graphitiques) et de contrôle (sans granules graphitiques) qui représentent la digestion anaérobie. Les résultats de cette étude sont assez encourageants et suggèrent que les membranes à inclusion polymère à base de liquides ioniques pourraient être incorporées dans des piles à combustible microbiennes en tant que substituant de membranes échangeuses de protons conventionnelles qui sont coûteuses telles que la membrane de Nafion® ou la membrane d'Ultrex®.

Chapitre 4 : Rendement de la PCM alimentée par les différents combustibles

Introduction

Dans le chapitre précédant, la comparaison de plusieurs membranes à inclusion de polymère à base de liquides ioniques nous a permis de mettre en évidence que la membrane à inclusion de polymère à base de liquide ionique [MTOA⁺][Cl⁻] de proportion 70% en poids est la membrane qui donne les meilleurs résultats en termes de traitement et de production de l'énergie.

Plusieurs études ont été faites ces dernières années pour améliorer la technologie des PCM. Les substrats tels que le glucose ou l'acétate aient été largement utilisés pour optimiser cette technologie.

L'application la plus intéressante des PCM se traduit sur leur utilisation pour le traitement des eaux usées. L'utilisation de substrats complexes tels que les eaux usées domestiques ou industriels permet aux PCM de produire de la bioénergie à partir des substrats peu coûteux et abondants [62]. Jusqu'à présent les différents substrats complexes utilisés comme combustibles dans les PCM sont les eaux usées domestiques et de brasserie [63], les eaux usées porcines [35], les eaux usées de l'industrie de brasserie [64], les eaux usées synthétiques [65] les eaux usées de teinture [66] et finalement les lixiviats des décharges [67].

Ce chapitre exploite les résultats de l'utilisation des effluents d'origine agro-alimentaire comme combustibles tels que les effluents des abattoirs, les effluents de l'industrie de jus d'agrumes et les effluents de l'industrie des huiles.

Les expériences menées durant ce travail ont été réalisées dans les mêmes conditions opératoires tout en favorisant à la fois la génération d'électricité et l'épuration des eaux usées. Ces conditions sont les suivantes :

- Réacteurs à chambre unique
- Cathode d'air
- Membrane à inclusion de polymère à base de liquide ionique [MTOA⁺][Cl⁻] à 70% en poids liée directement à la cathode.

Les performances des PCM ont été évaluées en termes de puissance, de capacité de traitement des eaux usées à travers la demande chimique en oxygène (DCO), la matière en suspension

(MES), le nitrite, l'orthophosphate, le phosphate total, l'azote kjeldahl, le sulfate, l'ammonium, le chlorure, la dureté et l'alcalinité.

1. PCM alimentée par les effluents d'industrie d'abattoir

1.1 Résultats et discussions

1.1.1 Efficacité du traitement

L'évolution de l'élimination de la DCO dans les piles à combustible microbiennes au cours du cycle expérimental est illustrée dans la figure 20. Comme on peut le voir, le pourcentage d'élimination de la matière organique augmente considérablement dans les 72 premières heures où la valeur atteinte est de 62%. Au-delà de 72 heures on a constaté que la vitesse d'élimination de la DCO diminue avec le temps. Ces expériences ont été effectuées sur une période de 240 heures voire 10 jours au cours desquels la valeur du pourcentage maximale d'élimination de la DCO est de 72%. Cependant, ce taux d'élimination est inférieur au taux rapportés dans la littérature par les eaux usées urbaines (85%) et industrielles (95%) [35]. Ce qui s'explique à la fois par l'inhibition de la croissance microbienne causée par la présence commune d'antibiotiques dans les eaux des abattoirs [68] et par des valeurs élevées de la DCO des eaux usées de l'abattoir par rapport aux eaux usées conventionnelles.

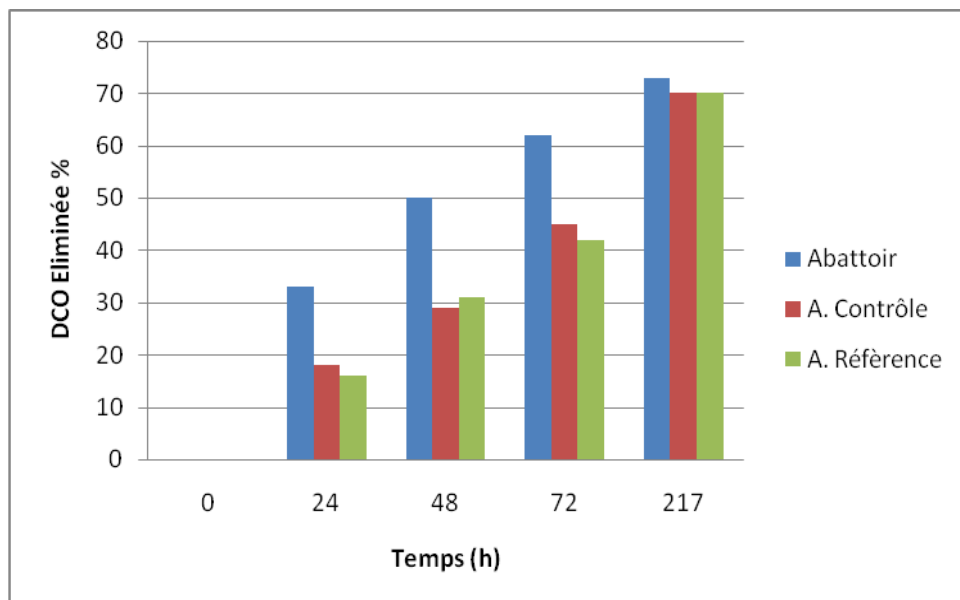


Figure 20: Evolution de la DCO dans les PCMs alimentées par les effluents d'industrie d'abattoir de la ville de Cartagena (Espagne)

D'autre part, nous avons constaté toujours d'après la figure 20 que les taux d'élimination de la DCO après 72 heures de fonctionnement dans les réacteurs de traitement sont supérieurs aux taux d'élimination observés dans les réacteurs de contrôle et les réacteurs de référence. Comme dans

ces réacteurs, seule la digestion anaérobie classique a eu lieu, il semble raisonnable d'en déduire que la cinétique de la dégradation de la matière organique est améliorée dans le système des piles à combustible microbiennes par rapport au système anaérobie conventionnel. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que le biofilm formé est sélectionné par les bactéries électro actives qui facilitent la dégradation de la matière organique plus efficacement que le mélange de toutes les bactéries en suspension et que la dégradation de la matière organique dans l'anode est facilitée par la réduction catalytique de l'oxygène dans la cathode.

Au fur et à mesure qu'on étudie de l'évolution de la DCO, un certain nombre de paramètres physico-chimiques ont également été surveillés. Le tableau 5 résume les valeurs moyennes de ces paramètres qui ont été obtenues au début et à la fin de l'expérience par la PCM, par les réacteurs de contrôle et de référence qui sont alimentés par les effluents de l'industrie de l'abattage.

Tableau 5 : Valeurs moyennes des paramètres physicochimiques obtenues au début et à la fin de l'expérience par la PCM, les réacteurs de contrôle et de référence alimentés par les effluents de l'abattoir de la ville de Cartagena (Espagne)

Paramètres	Valeur initiale	Valeur finale		
		PCM	Contrôle	Référence
PH	6.86	7.65	7.47	7.97
MES (mg/l)	1.57	1.52	1.46	1.24
DCO (mg/l)	5520	1500	1650	1650
Phosphate total (mg/l)	43.56	52.63	53.54	57.17
Ortophosphates (mg/l)	19.24	2.36	3.54	2.72
Azote Kjeldahl (mg/l)	103.6	207.2	221.2	221.2
Nitrites (mg/l)	3.41	0.48	0.6	0.98
Ammonium (mg/l)	88.51	40.12	51.25	62.48
Sulfates (mg/l)	350.17	115.17	106.83	183.5
Chlorures (mg/l)	1121.8	1121.8	1121.8	1121.8
Dureté (mg/l)	1036	1036	1436	1276
Alcalinité (méq/l)	167.6	223.6	239.6	127.6

Le tableau 5 montre dans un premier lieu que les valeurs de pH varient entre 6,86 mesurée initialement et 7,65 ; 7,47 et 7,97 mesurées à la fin de l'expérience dans la PCM et les réacteurs de contrôle et de référence respectivement. L'alcalinité du milieu a augmenté de 167,6 méq/l à 223,6 méq/l pour la PCM et de 167,7 méq/l à 239,6 méq/l pour le réacteur de contrôle tandis qu'elle diminue pour le réacteur de référence de 167,7 méq/l à 127,6 méq/l. Or le pH de la chambre anodique influence de manière décisive l'activité métabolique et affecte donc le mécanisme de génération de protons et d'électrons par les bactéries électro-actives. Il convient de noter que les protons ne sont pas accumulés dans la chambre anodique par contre ils sont transportés à travers la membrane MIPLI sélectionnée au préalable.

En ce qui concerne la spéciation des ions principaux, un comportement différent est observé. Par exemple, il est intéressant de noter que la concentration de la majorité des ions diminue de plus de la moitié à savoir 84.7% pour les nitrites, 87.7% pour les orthophosphates, 67% pour les sulfates et 55% pour les ions ammonium. Pour expliquer ce phénomène, nous devons nous concentrer non seulement sur les conditions d'oxydation dans la chambre anodique, mais aussi sur d'autres phénomènes comme la consommation de ces composants par les micro-organismes dans le biofilm. La diminution des valeurs d'orthophosphates pourrait se traduire par leur conversion en phosphates organiques en raison de la croissance de la microflore.

Par ailleurs, en absence d'oxygène, les nitrites et les sulfates agissent comme des donneurs d'oxygène et ils pourraient également être utilisés comme nutriments pour la croissance des micro-organismes. En effet cette réduction en concentration est plus étendue dans les piles à combustible microbiennes que dans les témoins (réacteurs de contrôle et de référence), ce qui pourrait s'expliquer par le fait que la croissance du biofilm et l'oxydation de la matière organique dans la phase aqueuse sont plus rapides dans les piles à combustible microbiennes que dans les réacteurs de contrôle et de référence.

La concentration en ions ammonium est également réduite de 55% par rapport à sa valeur initiale (88.51 mg/l), ces ions sont également utilisés comme nutriments pour les micro-organismes. Cette réduction est également plus élevée dans les PCMs que dans les réacteurs de contrôle et de référence.

Par contre la concentration en azote Kjeldhal a augmenté de 50% dans les piles à combustible microbiennes ainsi que dans les réacteurs de contrôle et de référence. En effet cette augmentation pourrait être expliquée par la conversion de l'ammonium inorganique en ammonium organique.

Par ailleurs, on peut également observer selon le tableau 5 que la concentration totale en phosphates, nitrites, ions ammonium et sulfates est plus élevée aussi bien dans les réacteurs de référence et les PCMs qui contiennent des granules graphitiques que dans les réacteurs de contrôle

(sans granules graphitiques), ceci s'explique par la présence des granules graphitiques dans les réacteurs de référence qui libèrent des particules fines dans le substrat. En revanche, la concentration en anions notamment les chlorures et la dureté demeure pratiquement inchangée dans les PCMs.

1.1.2 Caractérisation de la membrane à inclusion de polymère à base de liquide ionique [MTOA⁺] [Cl⁻] à 70% en poids

La membrane à inclusion de polymère à base de liquide ionique [MTOA⁺] [Cl⁻] de proportion 70% en poids a été utilisée comme séparateur dans la PCM pour la dépollution des effluents d'abattoir de la ville de Cartagena. Cette membrane à base de liquide ionique a été caractérisée avant et après son utilisation dans la PCM par la microscopie électronique à balayage (SEM-EDX) dans le but d'obtenir des informations sur sa topographie, sa morphologie et sa composition chimique. La figure 21 montre des micrographies SEM de cette membrane avant son utilisation (état frais) (A) et après son utilisation dans les PCMs (B). La micrographie de la membrane fraîche représentée sur la figure 21A, met en évidence la surface complètement marbrée alors que celle de la membrane déjà utilisée dans la PCM a un aspect différent comme on peut l'observer sur la figure 21B.

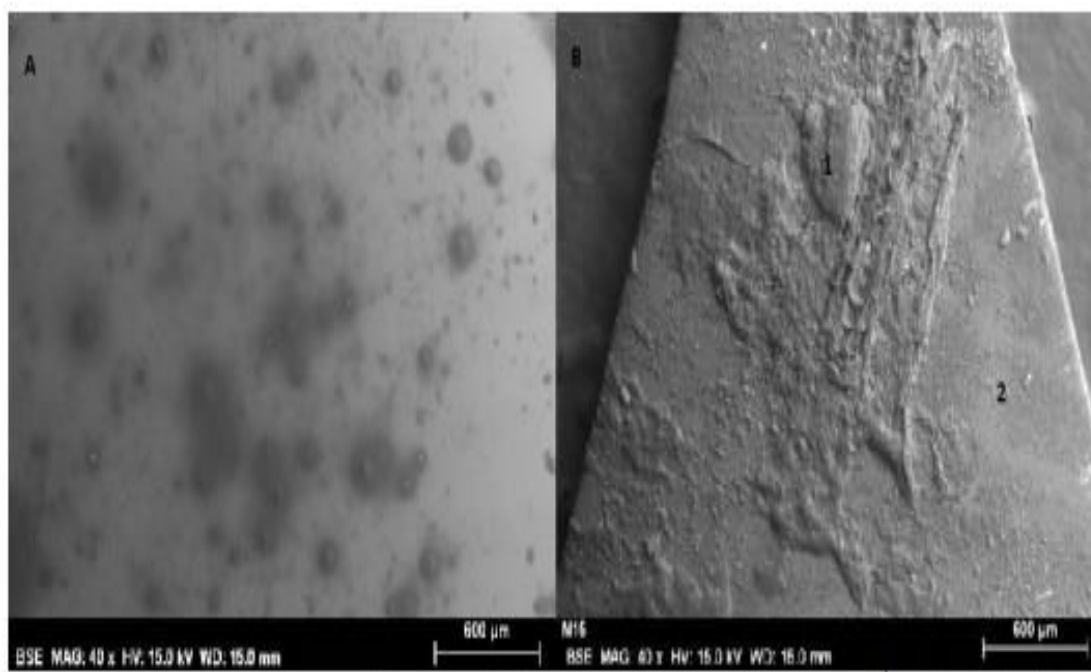


Figure 21: Micrographies de la membrane [MTOA⁺] [Cl⁻] à 70% en poids obtenues avant (A) et après (B) leur utilisation dans les PCMs alimentées par les eaux usées d'abattoir de la ville de Cartagena, (Espagne)

Par ailleurs, la figure 22 présente les spectres EDX prélevés sur un échantillon de quelques micromètres de la membrane sélectionnée comme séparateur avant et après son utilisation dans la PCM dont le combustible est les eaux usées d'industrie d'abattoir.

Sur la figure 22, les intensités des pics des différents éléments constituant l'échantillon de la membrane analysée sont grossièrement liées à leurs concentrations respectives. On peut observer à partir de l'analyse EDX une réduction importante de la teneur en chlore (Cl) de la membrane, ceci est illustré sur le spectre de l'utilisation (globale) de la membrane, nous pouvons donc conclure qu'une partie du liquide ionique a été libérée de la membrane.

En plus de l'EDX de la membrane globale, deux points de morphologie SEM différents ont été analysés (point 1 et point 2). Des concentrations plus élevées de O et de C ont été observées au point 1 par rapport au point 2. Ce résultat peut être lié au dépôt de dioxyde de carbone (CO₂) généré à la surface de la membrane pendant l'activité microbienne. Une teneur en chlorure plus élevée au point 2 par rapport au point 1 pourrait s'expliquer par le fait qu'il y'a moins de dépôts au point 2 qu'au point 1, ce qui permet à la technique EDX de balayer la totalité de la membrane.

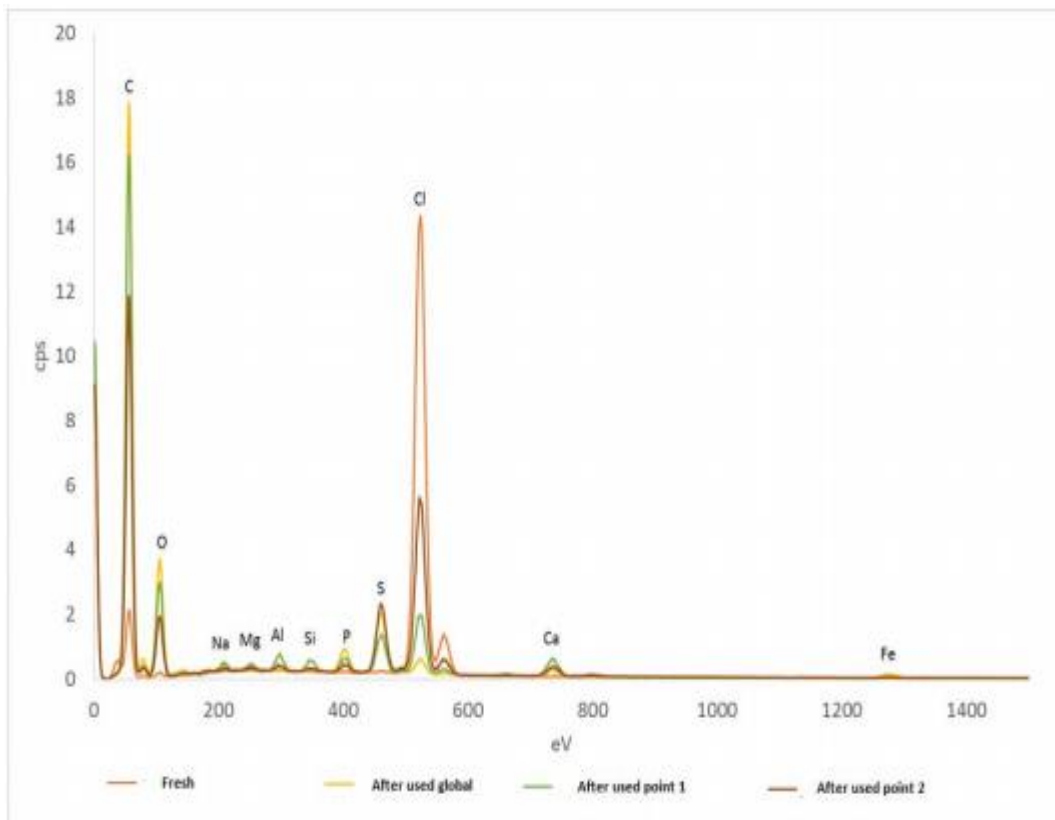


Figure 22: Evolution des éléments caractéristiques de la MIPLI [MTOA+][Cl⁻] à 70% en poids, en fonction de leur utilisation comme séparateur dans les PCM alimentées par les eaux usées d'abattoir de la ville de Cartagena (Espagne)

Nous pouvons donc conclure qu'après utilisation de la membrane dans la PCM, les éléments qui constituent la surface du liquide ionique ont été libérés et certains matériaux ont été déposés comme confirmé par les micrographies de la figure 21. Ce qui explique parfaitement la réduction du signal attribué aux éléments du liquide ionique. En outre, de nouveaux éléments chimiques

(Na, Mg, P, S, Ca, Fe, Al, Si) ont été détectés par adsorption sur la membrane une fois utilisée et proviennent des eaux usées de l'industrie d'abattoir.

1.1.3. Performance électrique

L'évolution de la tension en fonction du temps pour les expériences est reportée sur la figure 23. Il ressort de cette figure que la période d'induction initiale sur l'intervalle de temps allant de 24 à 48 premières heures où la tension est faible (inférieure à 50 mV) correspond au stade de rupture des molécules à longue chaîne et à la formation du biofilm. Au-delà de 48 heures, on observe une période de croissance exponentielle rapide suivie d'une période où le potentiel électrique est maintenu autour de 200 mV.

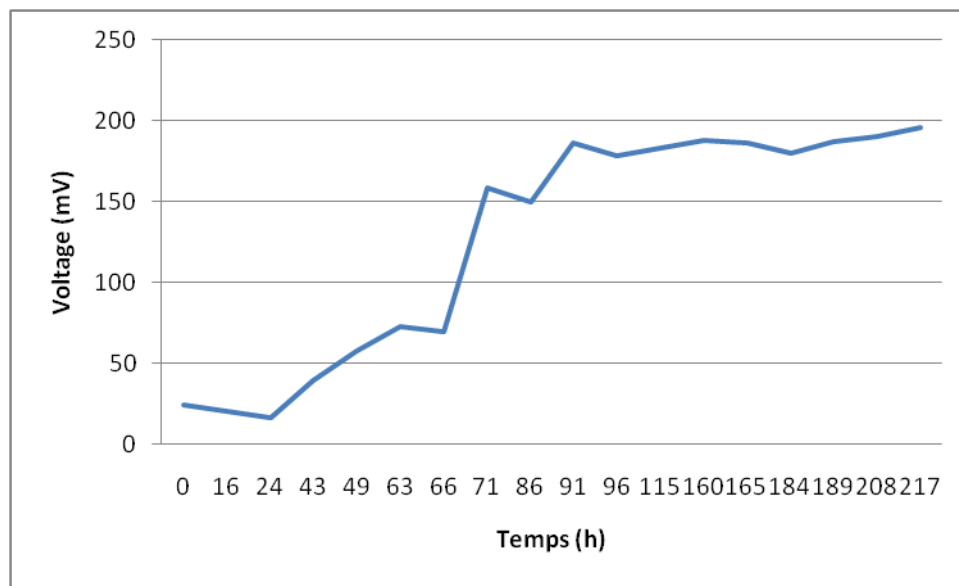


Figure 23: Evolution de la tension pour la PCM alimentée par les effluents d'abattoir de la ville de Cartagena (Espagne)

Par ailleurs, la figure 24 représente la courbe de polarisation de la pile alimentée par les eaux usées de l'industrie d'abattoir après 96 heures de fonctionnement. Comme on peut le constater, le maximum est obtenu à 32 [mW/m³] et qui correspond à une résistance interne de 3,91 k Ω , or les 48 premières heures sont considérées comme étant le temps d'activation. Ces valeurs détectées sont comparables à celles de la littérature donc commencer l'expérience à 48 h, pourrait diminuer la valeur de la résistance interne et augmenter la densité de puissance maximale [66,67].

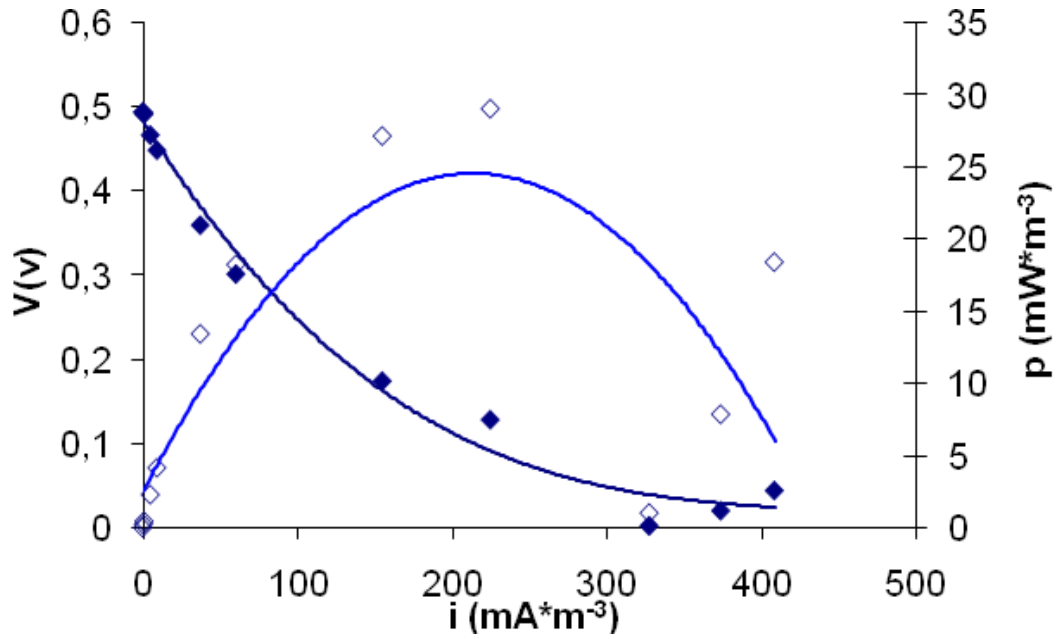


Figure 24: Courbe de polarisation pour la PCM alimentée par les effluents d'abattoir de la ville de Cartagena(Espagne), après 96 heures

La figure 25 montre l'évolution dans le temps de l'efficacité coulombique (taux de transformation du substrat en électricité) des PCM testées. Comme on peut le voir sur les figures 23 et 25, le comportement de l'efficacité coulombique était similaire à celui observé pour la tension. Au fur et à mesure que l'expérience progressait, l'efficacité coulombienne augmentait. Ce comportement pourrait s'expliquer par la croissance du biofilm durant les premières 48 heures de fonctionnement afin de transformer les matières organiques en électricité [79].

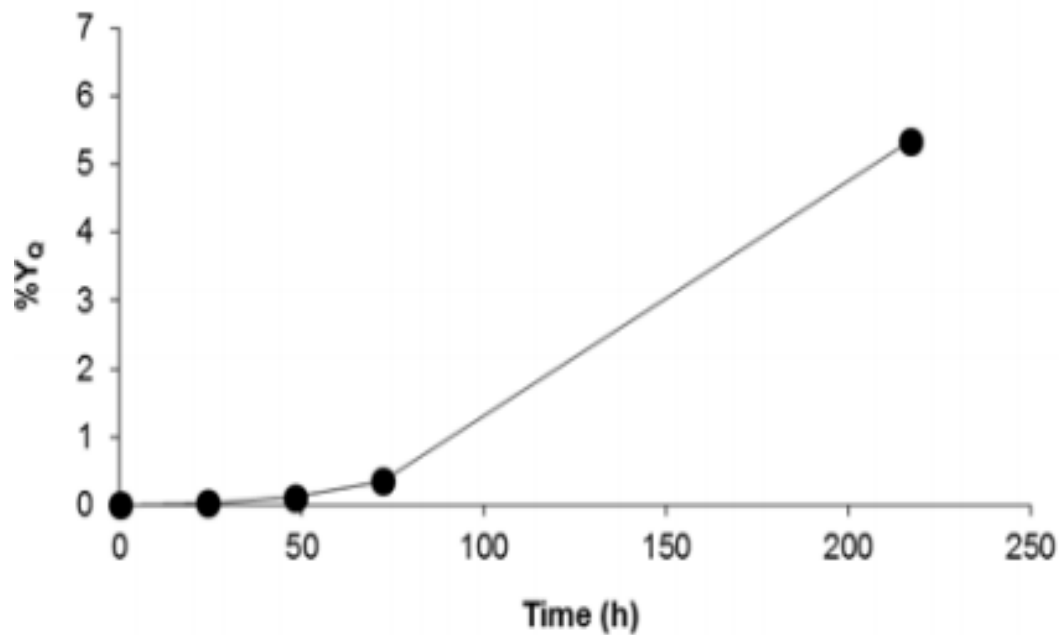


Figure 25: Evolution de l'efficacité coulombique en fonction du temps de la PCM alimentée par les effluents d'abattoir de la ville de Cartagena (Espagne)

2. PCM alimentée par les effluents d'industrie de jus d'agrumes

2.1 Résultats et discussions

2.1.1 Efficacité du traitement

L'efficacité du traitement des eaux usées par la PCM en utilisant la membrane sélectionnée au préalable (membrane en polymère PVC à inclusion de liquide ionique [MTOA⁺][Cl⁻] à 70% en poids) a été évaluée dans un premier temps en termes d'élimination de la DCO qui est un indicateur de pollution utilisé pour mesurer l'efficacité du traitement. La figure 26 montre l'évolution du taux d'élimination de la DCO par des PCMs alimentées par les eaux usées de l'industrie de jus des agrumes en fonction du temps. Après 24 h de fonctionnement, les PCMs alimentées par ces eaux usées éliminent 12,5% de la DCO et donc de la matière organique, ce taux augmente considérablement avec le temps de fonctionnement. Sur ce, la valeur maximale est atteinte après 217 heures qui est de l'ordre de 44 %.

On peut signaler aussi que le taux d'élimination de la DCO augmente d'une manière remarquable dans les 72 premières heures (temps d'activation) puis il commence à s'affaiblir.

En raison des propriétés spécifiques de la charge utilisée qui est caractérisée par un pH très bas, l'élimination maximale de la DCO est d'environ la moitié de celle obtenue dans les PCMs alimentés par d'autres types d'eaux usées testés dans cette expérience.

En ce qui concerne l'élimination de la DCO par la digestion anaérobie conventionnelle (réacteurs de contrôle et de référence), les valeurs suivent la même tendance que celles obtenues par les PCMs, c'est-à-dire que les taux d'élimination de la DCO augmentent avec le temps de fonctionnement. Dès le début du traitement jusqu'à 72 heures, l'élimination de la DCO par les réacteurs de contrôle et de référence est similaire, et diffère à 217 heures de traitement. Cette différence pourrait être due au fait que les granules graphitiques existant dans le réacteur de contrôle améliorent la croissance des micro-organismes et par conséquent l'épuration du substrat.

Les réacteurs de contrôle et de référence détectent des valeurs plus faibles de ce paramètre que les PCMs pendant tout le processus. Ces résultats démontrent que la membrane à inclusion de polymère à base de liquide ionique [MTOA⁺] [Cl⁻] utilisée dans les réacteurs des PCMs renforce la capacité de traitement des eaux usées par rapport à la digestion anaérobie conventionnelle.

Les membranes à inclusion de polymères à base de liquides ioniques favorisent l'échange de protons entre l'anode et la cathode, ce qui augmente les performances des PCMs en termes de traitement des eaux usées. De plus, le fonctionnement des réacteurs en tant que PCM améliore la croissance du biofilm, ce qui favorise également l'élimination de la DCO.

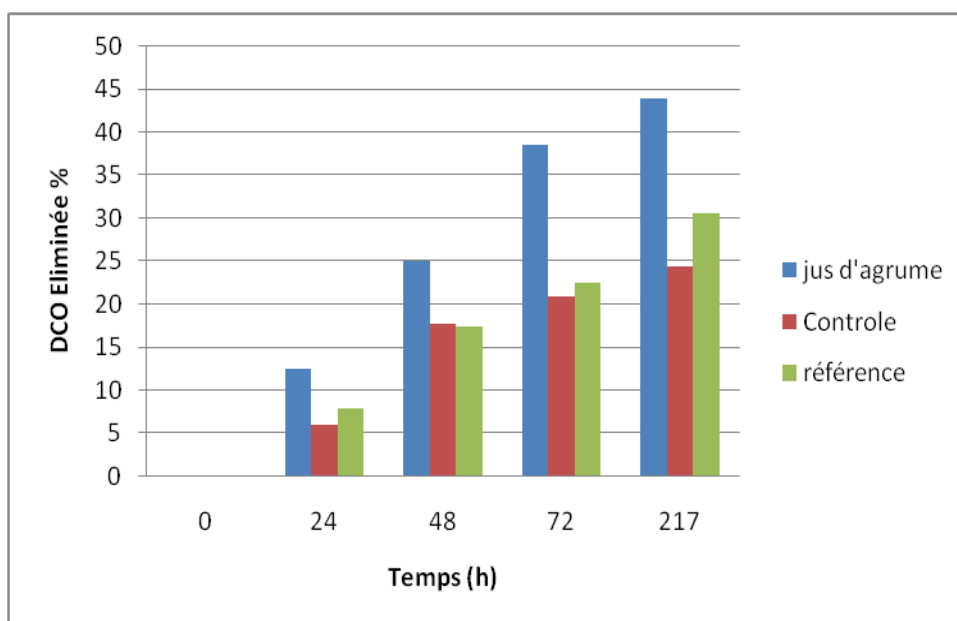


Figure 26: Evolution du taux d'élimination de la DCO en fonction du temps des PCMs alimentées par des effluents d'industrie de jus d'agrumes Citricos de la ville de Murcia (Espagne)

Egalement, d'autres paramètres physico-chimiques ont été surveillés du substrat étudié. Les valeurs de ces paramètres obtenues avant et après le traitement dans les PCMs ainsi que les réacteurs de contrôle et de référence sont résumés dans le tableau 6.

Tableau 6: Paramètres physico-chimiques obtenus du substrat avant et après le traitement dans les PCM, les réacteurs de contrôle et de référence, alimentées par les effluents d'industrie de jus d'agrumes Cítricos de la ville de Murcia (Espagne)

Paramètres	Valeurs initiale	Valeurs moyennes finale		
		PCM	Contrôle	Référence
pH	5.25	6.92	6.59	7.49
MES (mg/l)	0.09	0.38	0.16	0.14
DCO (mg/l)	2440.00	1366.00	1843.00	1693.00
Phosphate total (mg/l)	1.27	5.08	2.27	5.12
Ortrophosphates (mg/l)	2.17	0.31	2.39	1.42
Azote Kjeldahl (mg/l)	39.20	28.00	36.40	30.80
Nitrites (mg/l)	0.38	0.17	0.48	0.41
Ammonium (mg/l)	14.63	11.63	13.89	13.61
Sulfates (mg/l)	71.00	51.83	66.83	62.67
Chlorure (mg/l)	340.80	411.80	340.80	369.20
Dureté (mg/l)	476.00	396.00	476.00	476.00
Alcalinité (méq/l)	43.60	67.60	71.60	71.60

Comme on peut l'observer, le pH de la charge augmente après le traitement dans les PCM, cette augmentation démontre que les protons produits lors de l'oxydation de la matière organique ne s'accumulent pas à l'anode, ce qui signifie que la membrane à base de liquide ionique [MTOA⁺] [Cl⁻] à 70% en poids utilisée facilite le transfert de protons de l'anode vers la cathode. Or, un pH élevé dans la chambre anodique peut affecter l'activité métabolique et par conséquent le mécanisme de production des protons et des électrons par les bactéries électro actives.

En ce qui concerne la spéciation des ions principaux contenus dans la charge, on observe une réduction de 20,5% des ions ammonium et de 28,16% de sulfates. En revanche, la réduction des nitrites et d'ortrophosphates atteint des valeurs allant jusqu'à 55,3% et 85,7% respectivement. En effet, la diminution significative de la teneur en orthophosphates peut être due à sa conversion en phosphates organiques par le biofilm. Dans le cas des nitrites et des sulfates, ils peuvent être consommés par les bactéries au cours de leur développement et ils peuvent également agir comme donneur d'oxygène en absence de ce dernier. La réduction de ces paramètres est aussi bien remarquable dans les réacteurs des PCM en raison de l'oxydation de la matière organique et de la

croissance du biofilm que dans les réacteurs de contrôle et de référence. La même tendance est observée pour l'azote Kjeldahl. En effet, les PCM permettent de réduire ce paramètre jusqu'à 28,57%, un pourcentage qui reste plus élevé par comparaison avec ceux donnés par les réacteurs de contrôle et de référence.

En outre, nous pouvons observer que les changements au niveau des valeurs fournies par le réacteur de référence sont plus prononcés que dans le contrôle, ce qui pourrait s'expliquer par le fait que les granules graphitiques présent dans les réacteurs de référence participent à améliorer la croissance des micro-organismes dans le réacteur.

Par ailleurs, des valeurs élevées en matière en suspension (MES) ont été trouvées dans les PCM. Cette matière qui favorise la croissance du biofilm peut être détachée des granules graphitiques, d'où l'augmentation de cette matière dans le milieu considéré.

Dans le cas des ions chlorure, une faible augmentation est observée en utilisant les PCM dont la concentration mesurée est 411,80 mg/l par rapport à 340,80 mg/l mesurée initialement, cette faible variation est probablement causée par une faible libération de ces ions dans le milieu à partir du liquide ionique de la membrane.

1.1.3 Caractérisation de la membrane de polymère à base de liquide ionique MTOACl

Comme indiqué précédemment, dans ce travail, la membrane à inclusion de polymère à base de liquide ionique [MTOA⁺] [Cl⁻] à 70% en poids a été utilisée pour la première fois comme séparateur dans la PCM à chambre unique à cathode d'air alimentée par des eaux usées de l'industrie de jus d'agrumes comme combustible.

La membrane à inclusion de polymère à base de liquide ionique a été caractérisée avant son utilisation (A) et après son utilisation (B) dans la PCM comme séparateur par microscopie électronique à balayage couplée à la spectroscopie par rayons X dispersifs d'énergie (SEM-EDX) dans le but de fournir des informations sur la morphologie et les compositions chimiques de la membrane.

La figure 27A montre la surface de la membrane à base de liquide ionique [MTOA⁺] [Cl⁻] avant son utilisation dans les PCM (état fraîche).

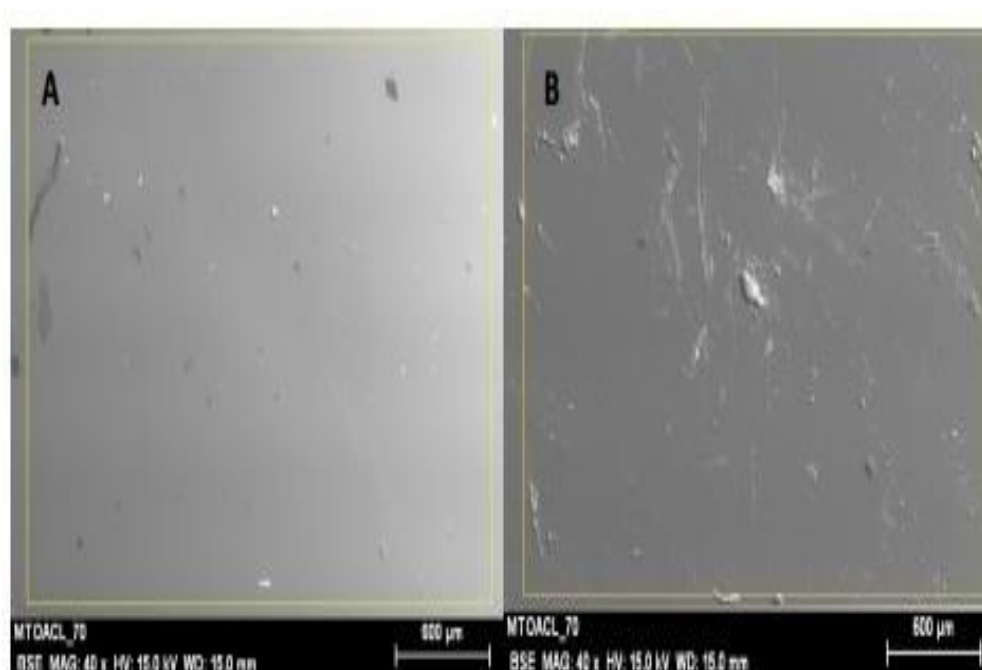


Figure 27: Micrographies de la membrane [MTOA+] [Cl-] à 70% en poids obtenues avant (A) et après (B) son utilisation dans les PCM alimentées par les effluents d'industrie de jus d'agrumes Cítricos de la ville

L'image de la figure 27A représente une surface lisse et uniforme, alors qu'une fois la membrane à base de liquide ionique est entrée en contact avec le substrat dans les PCM, sa surface est devenue tachetée (voir figure 27B). Les grains observés sont dus au dépôt de certains composés provenant des eaux usées de l'industrie de jus d'agrumes, de même des traces de nouveaux éléments chimiques (P, S, Ca, Fe, Zn) ont été détectées par adsorption sur la membrane utilisée.

La figure 28 décrit l'évolution des composés caractéristiques de la membrane avant et après son utilisation comme séparateur. Sur ce, on peut constater que le pic attribué aux ions chlorures diminue considérablement après avoir utilisé la membrane comme séparateur. En effet, cette diminution est due au fait qu'une faible quantité des ions chlorure contenus dans le liquide ionique est libérée dans le substrat étant donné que la matrice polymère contenant également ces chlorures qui ne sont pas solubles dans l'eau. Ces résultats sont en accord avec ceux présentés dans le tableau 6 qui montrent une légère augmentation du chlorure dans le milieu considéré.

Concernant la concentration de l'oxygène et du carbone, une augmentation a été constatée après l'utilisation de la membrane, ce qui se manifeste claire à travers les pics attribués à ces derniers. Ce qui s'explique aussi bien par l'absorption, à sa surface, de l'acide citrique ou d'autres composés carboxyliques et par le dépôt du dioxyde de carbone (CO₂) généré par l'activité microbienne.

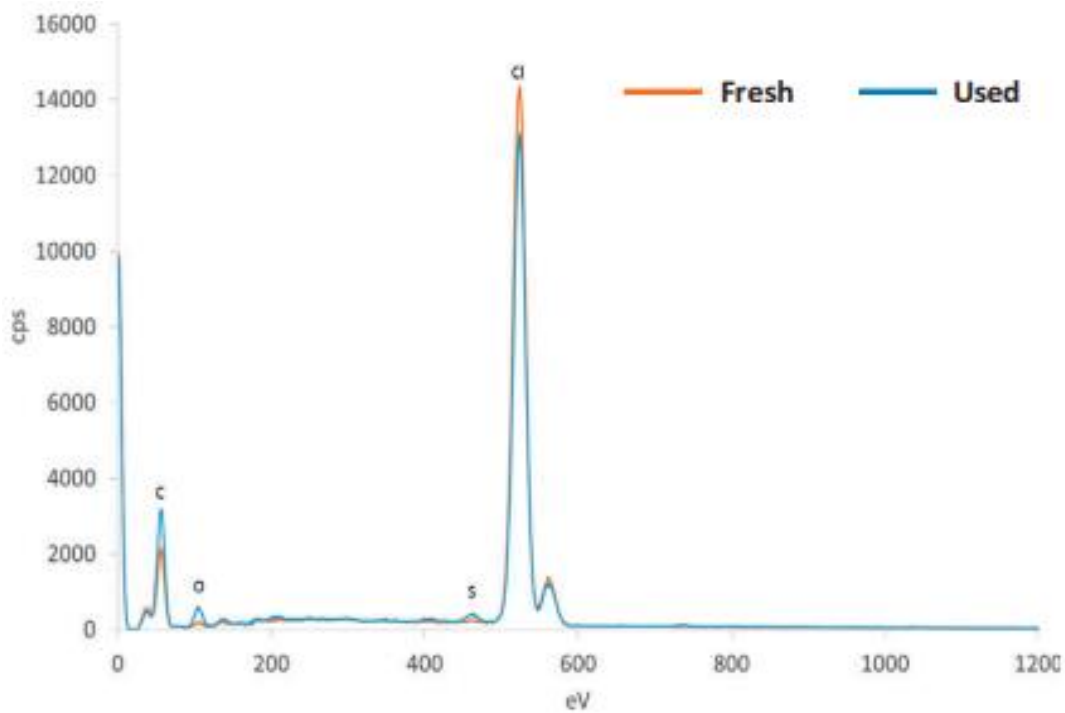


Figure 28 : Evolution des composés caractéristiques de la membrane avant et après son utilisation dans la PCM alimentée par les effluents d'industrie de jus d'agrumes Cítricos de la ville de Murcia (Espagne)

2.1.3 Performance électrique

Pour étudier la performance électrique nous avons mesuré la tension entre les bornes de la résistance externe couplée à la PCM le long de la durée de l'expérience et ce, par l'évolution de la tension en fonction du temps (figure 29). Il ressort de cette figure que pendant les premières 24 heures la tension diminue de 100 mV jusqu'à 80 mV, le moment où la rupture des molécules à longue chaîne du substrat se produit. De plus, la faible valeur du pH de la charge pourrait ralentir le métabolisme des bactéries et donc l'oxydation de la matière organique. Par la suite au-delà de 24 heures, on observe une augmentation exponentielle de la tension suivie d'un palier où cette dernière est maintenue constante vers 100 mV. La valeur stable de la tension ainsi obtenue est inférieure à celle obtenue en utilisant les eaux usées domestiques, probablement en raison des caractéristiques spécifiques de leur charge en matières organiques [66]. Ces résultats indiquent que l'activité bactérienne est plus faible par comparaison à d'autres substrats ayant des valeurs de pH plus élevées.

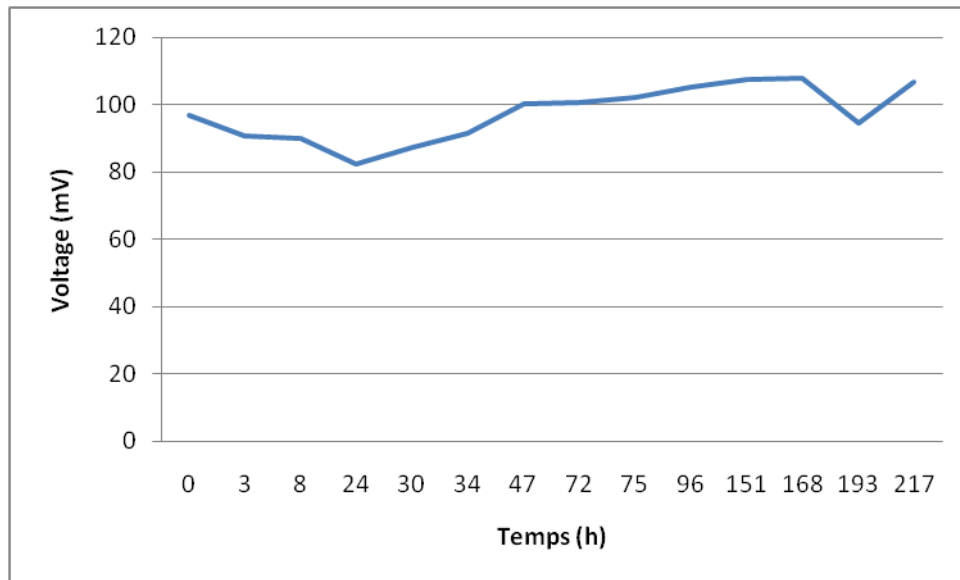


Figure 29: Evolution de la tension dans le temps de la PCM alimentée par les effluents d'industrie de jus des agrumes Cítricos de la ville de Murcia (Espagne)

Par ailleurs, la figure 30 illustre les courbes de polarisation et de puissance des PCM obtenues une fois l'état stationnaire est atteint par le système. La puissance maximale délivrée par les PCM alimentées par les eaux usées de l'industrie de jus d'agrumes était de 31 mW/m^3 pour une densité de courant de 200 mA/m^3 , la résistance interne du système détectée à ce point est de $4,12 \text{ k}\Omega$.

En 2015, Khan et Obaid [70] ont comparé la production d'électricité par des différents dispositifs alimentés par des déchets d'agrumes tels que cellule galvanique, pile à combustible et pile à combustible microbienne. Ils ont signalé que parmi les déchets d'agrumes y compris les déchets de citron, d'orange, de pamplemousse et de jus de fruits mélangés, le substrat qui permet aux PCM à double chambre d'atteindre la puissance maximale était les déchets de citron ayant une puissance maximale de $0,8 \text{ mW}$ avec l'inoculum *E. coli*.

Dans le cas d'autres types de déchets de l'industrie alimentaire tels que le jus de pomme fermenté, un inoculum de boue anaérobie ou de lixiviat de compost est nécessaire pour alimenter une PCM. Cercado Quezada et autres [71] ont rapporté que les PCM de lixiviat compostées avec du jus de pomme fermenté atteignent une densité de puissance maximale de 78 mW/m^2 .

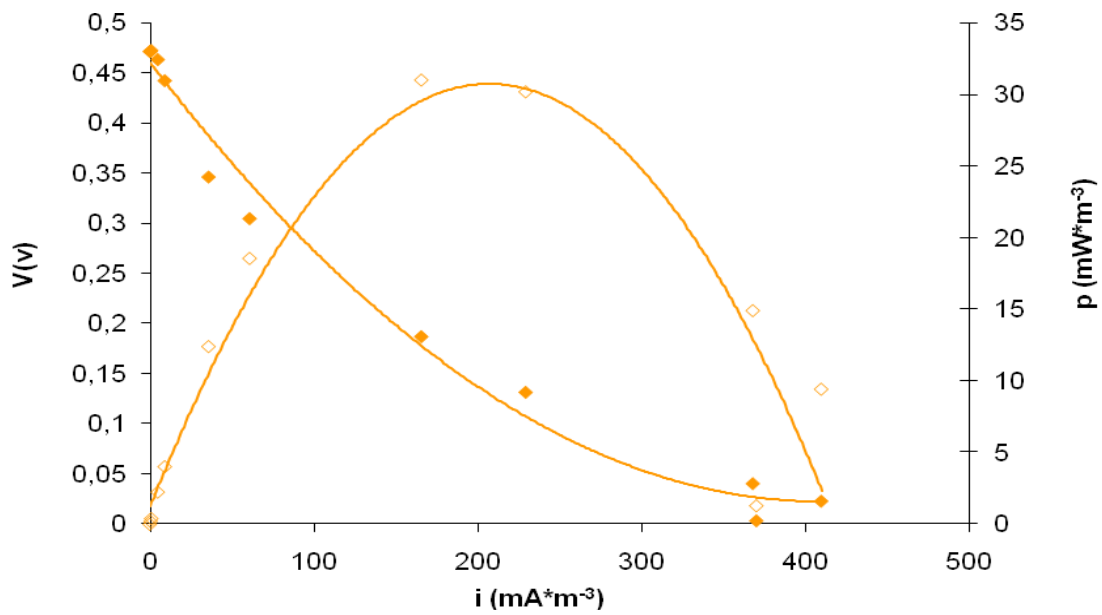


Figure 30: Courbe de polarisation et de puissance des PCM alimentées par les effluents d'industrie de jus d'agrumes Cítricos de la ville de Murcia (Espagne)

Toutefois, l'efficacité coulombique des PCM testés pendant le processus est représentée sur la figure 31. Ce paramètre augmente avec le temps tout en atteignant un maximum après 175 heures de fonctionnement. Cette augmentation pourrait être dû à la croissance du biofilm qui est responsable de l'oxydation de la matière organique et donc de la production d'électricité.

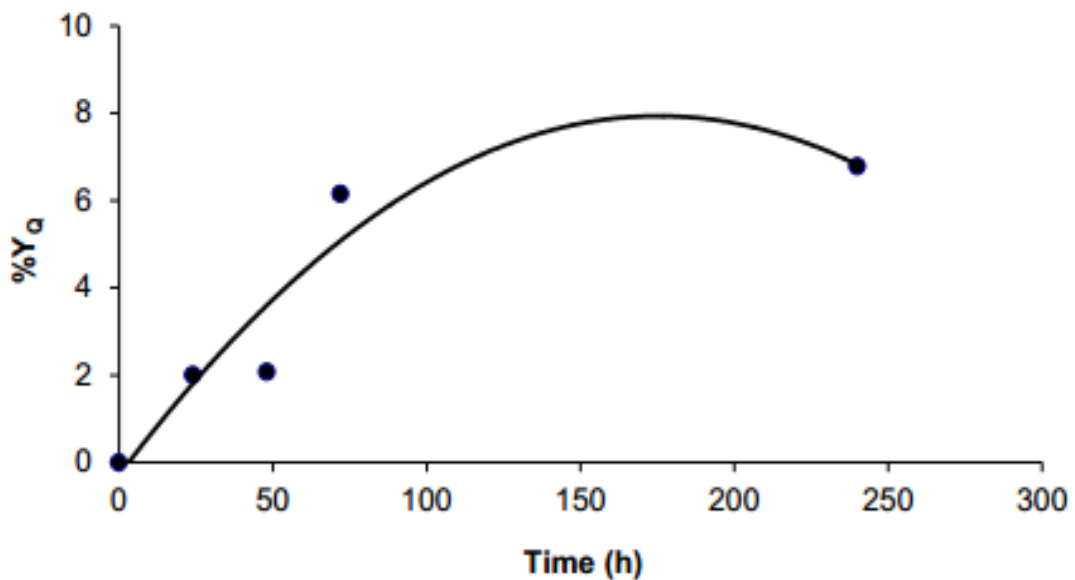


Figure 31: Efficacité coulombique en fonction du temps, des PCM alimentées par les effluents d'industrie de jus d'agrumes Cítricos de la ville de Murcia (Espagne)

3. PCM alimentée par les effluents d'industrie des huiles

3.1 Résultats et discussions

3.1.1 Efficacité du traitement

Le tableau 7 représente les résultats d'analyse des paramètres physico-chimiques des eaux usées de l'industrie des huiles avant et après le traitement dans la pile à combustible microbienne et les réacteurs de référence et de contrôle.

Tableau 7: Paramètres physico-chimiques du substrat avant et après le traitement dans les PCM, les réacteurs de contrôle et de référence, alimentées par les eaux usées de l'industrie des huiles ADEMDSA de la ville de Cartagena (Espagne)

Paramètres	Valeur initiale	Valeur finale		
		PCM	Contrôle	Référence
pH	8.19	6.78	6.99	6.99
MES (mg/l)	0.18	1.40	0.58	0.98
DCO (mg/l)	1760	334.00	1092.00	258.00
Phosphate total (mg/l)	0.51	16.44	1.58	19.27
Ortophosphates (mg/l)	0.27	14.41	0.62	15.61
Azote Kjeldahl (mg/l)	11.20	5.60	7.00	8.40
Nitrites (mg/l)	0.48	0.38	0.39	0.42
Ammonium (mg/l)	2.67	1.40	2.19	1.48
Sulfates (mg/l)	263.50	128.50	142.67	148.50
Chlorures (mg/l)	553.80	837.80	837.80	837.80
Dureté (mg/l)	876	1076.00	816.00	836.00
Alcalinité (méq/l)	67.60	19.60	31.60	23.60

Il ressort de ce tableau que le pH du substrat traité passe d'une valeur initiale de 8.19 dans la chambre anodique à des valeurs relativement neutres à la fin de l'expérience pour tous les réacteurs de PCM, de référence et de contrôle. Dans les réacteurs de PCM, le pH de la chambre anodique influence grandement l'activité métabolique des microorganismes et donc le mécanisme de production de protons et d'électrons par les bactéries électro-actives. Puisque les valeurs de pH finales sont neutres, les protons produits ne s'accumulent pas pendant le fonctionnement temporel dans la chambre anodique dans les PCM mais sont transférés à travers la membrane de liquide

ionique vers la cathode où ils se combinent avec l'oxygène. En conséquence, l'alcalinité de la chambre anodique diminue également dans les PCMs de 67,60 méq/l à 19,60 méq/l.

Par ailleurs, un paramètre important qui nous permet de contrôler ou de suivre le traitement des eaux usées est l'évolution de la valeur de la DCO en fonction du temps. Comme on peut le constater selon le tableau 7, un taux d'élimination élevé est atteint dans les PCMs après 10 jours de fonctionnement. En effet, la valeur de la DCO passe de 1760 mg/l à 334 mg/l, ce qui représente une réduction de 81% en termes d'élimination de la matière organique. La digestion des eaux usées en présence de granules graphitiques dans le réacteur de référence et en absence dans le réacteur de contrôle à des fins de comparaison, détecte des taux d'élimination de seulement 31,8% pour le réacteur de référence et 37,9% pour le réacteur de contrôle. Ces valeurs montrent que la dégradation de la matière organique soluble est clairement favorisée dans les PCMs par rapport à la digestion anaérobie conventionnelle. En ce qui concerne les concentrations en MES, des valeurs élevées ont été détectées dans les réacteurs des PCMs et de référence par rapport aux réacteurs de contrôle. Cette augmentation est liée à la présence de granules graphitiques qui libèrent des particules fines solides au substrat de l'anode.

En ce qui concerne l'analyse des espèces ioniques présentes dans les eaux usées utilisées, différentes tendances ont été observées. Dans le cas des nitrites, les sulfates et l'ammonium montrent une tendance orientée à la baisse dans tous les réacteurs, et ce, en allant dans la PCM de 0,48 mg/l à 0,38 mg/l pour les nitrites et de 263,50 mg/l à 250,8 mg/l pour les sulfates et de 2,67 mg/l à 1,4 mg/l pour les ions ammonium. Compte tenu de la complexité des conditions anodiques dans les PCMs, il est probable que plusieurs mécanismes sont impliqués pour chaque espèce ionique. En absence d'oxygène, les nitrites et les sulfates peuvent servir de donneurs d'électrons et être utilisés comme nutriments pour les bactéries, la réduction de leurs taux dans la PCM par rapport aux réacteurs de référence et de contrôle peuvent être attribués à la fois à la croissance du biofilm et à l'oxydation rapide de l'eau, comme c'était déjà commenté avec les deux types de substrats. En effet, les concentrations initiales des nitrites et des sulfates notés sont de l'ordre de 0,48 mg/l et 263,50 mg/l qui correspondent à des taux de réduction de 20,8% et 51,23% dans les réacteurs des PCMs respectivement. Egalement la concentration en ammonium a connu une diminution de 48% avec une concentration initiale de 2,67 mg/l. Cette réduction vient du fait que ces ions sont consommés sous forme des nutriments pour les micro-organismes et cette réduction est remarquable dans les PCMs que dans les réacteurs de référence et de contrôle. Cette diminution est également observée pour l'azote de Kjeldahl dont le taux de réduction est de 50% dans les PCMs, montrant ainsi que ce taux est supérieur à ceux des réacteurs de contrôle et de référence (37,5% et 25% respectivement).

Quant à la concentration en phosphates totaux, une augmentation significative a été observée par rapport à la concentration initiale (0,51 mg/l) enregistrée dans les réacteurs contenant des granules graphitiques (PCM et référence). Les valeurs finales obtenues sont respectivement 16,44 mg/l et 19,27 mg/l. Dans des travaux antérieurs, il a également été rapporté que ces ions peuvent être libérés dans le milieu considéré selon la classe et la composition du graphite utilisé.

Par ailleurs, une augmentation nette des ions chlorures dans les PCM a été détectée et qui est due à la libération dans le substrat une faible quantité de ces ions provenant de liquide ionique de la membrane comme il sera discuté dans la section suivante. Toutefois, la dureté est restée pratiquement inchangée pour les réacteurs de référence et de contrôle alors qu'elle a augmenté de 22% dans les PCM.

3.2.1 Caractérisation de la membrane de polymère à base de liquide ionique [MTOA⁺][Cl⁻] à 70% en poids

La membrane à inclusion de polymère à base du liquide ionique [MTOA⁺][Cl⁻] à 70% en poids a été utilisée comme séparateur pour le traitement des eaux usées de l'industrie des raffineries des huiles dans le réacteur de la PCM. La membrane de liquide ionique [MTOA⁺][Cl⁻] a été caractérisée avant son utilisation (membrane fraîche, figure 32A) et après son utilisation dans la PCM (figure 32B) par microscopie électronique à balayage couplée à la spectroscopie par rayons X dispersifs d'énergie (SEM-EDX) dans le but d'obtenir des informations sur la morphologie, la topographie et la composition chimique. En effet, la membrane fraîche offre un aspect homogène sans porosité observable, une surface pratiquement lisse et propre tandis que la figure 32B montre que la membrane après avoir été utilisée comme séparateur dans le système PCM, devient plus rugueuse en raison de la formation de dépôts à sa surface provenant des eaux usées de l'industrie des huiles.

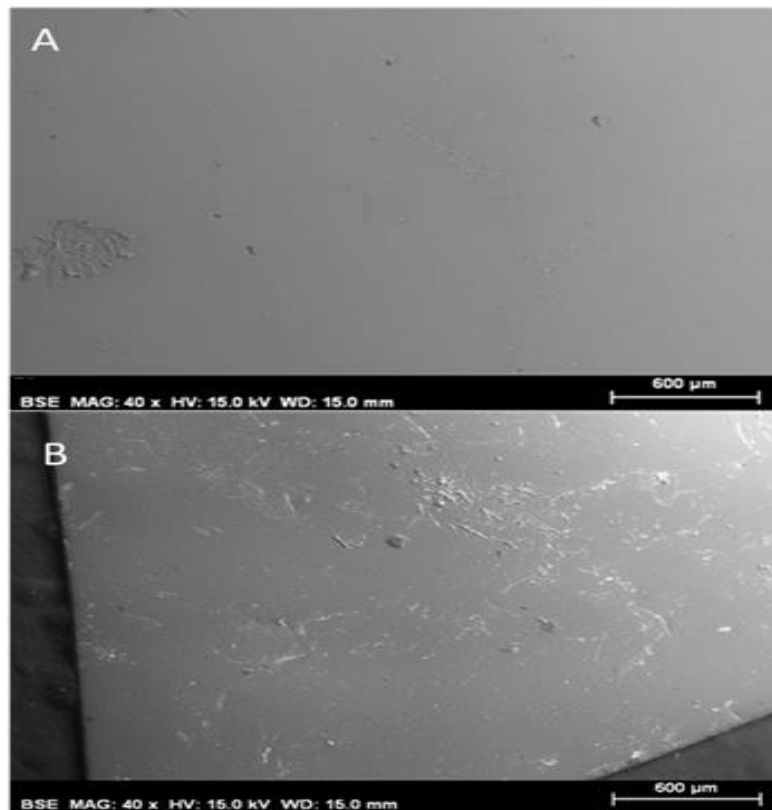


Figure 32: Les images 32.A et 32.B montrent les micrographies SEM de la membrane [MTOA⁺] [Cl⁻] de 70% en poids avant et après son utilisation comme séparateur dans la PCM alimentée par les effluents de l'industrie des huiles ADEMDSA de la ville de Cartagena (Espagne)

Sur la figure 33 (EDX normalisé % en poids) qui représente le spectre EDX (% en poids) de la membrane étudiée avant et après son fonctionnement dans la PCM, on observe une réduction de la teneur en chlore (Cl) de la membrane. Étant donné que cette teneur en Cl provient à la fois de la composition du liquide ionique [MTOA⁺] [Cl⁻] et du polymère (PVC), on peut donc conclure qu'une quantité de liquide ionique a été libérée de la membrane au substrat, puisque le PVC est connu comme étant un polymère insoluble dans la phase aqueuse. Or, la stabilité des membranes à inclusion de polymère à base de liquide ionique [MTOA⁺] [Cl⁻] quand elles sont en contact avec l'eau a déjà été étudiée et les résultats montrent que ces membranes sont capables de retenir une quantité importante de liquide ionique après un contact prolongé avec l'eau [72 ; 74].

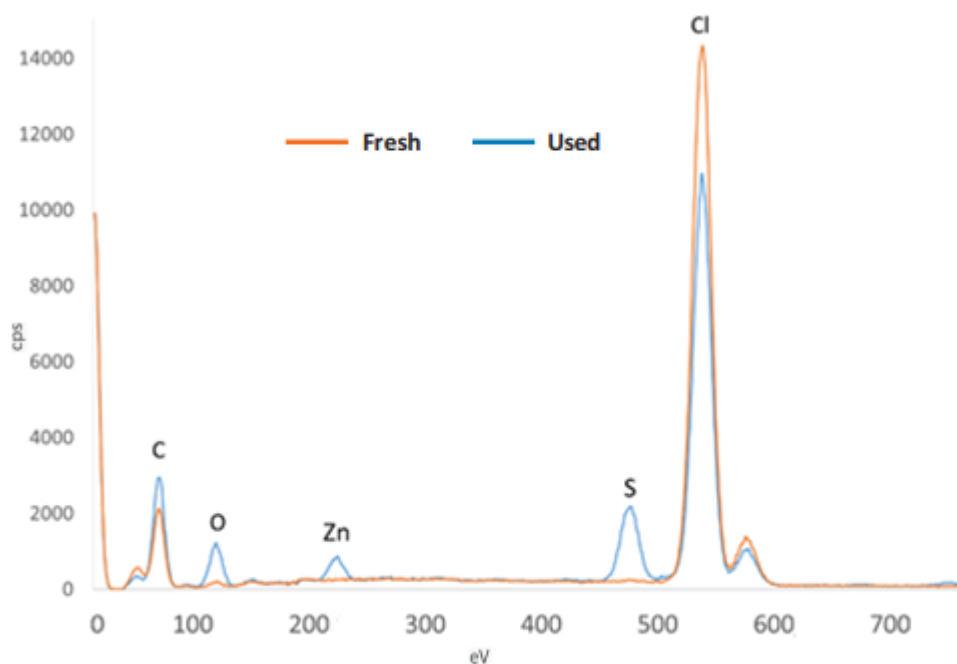


Figure 33: Evolution des composés caractéristiques de la membrane avant et après utilisation comme séparateur dans la PCM avec les eaux usées de l'industrie des huiles ADEMDSA de la ville de Cartagena(Espagne)

Comme noté précédemment, l'image de la membrane après son utilisation dans la PCM (figure 32B) a montré que de fines particules sont déposées à sa surface ce qui correspondent à de nouveaux éléments chimiques (S, Ca, Fe, Zn) détectés par adsorption dans la membrane et qui proviennent des eaux usées de la raffinerie des huiles utilisées comme combustibles.

En outre, l'augmentation des concentrations en oxygène et en carbone par rapport à l'état frais de la membrane pourraient être liées au dépôt de CO_2 généré pendant l'activité microbienne sur la membrane.

3.1.2 Performance électrique.

La figure 34 représente l'évolution de la tension dans le temps de la pile à combustible microbienne alimentée par les effluents d'industrie des huiles. Il ressort de cette figure que pendant les premières 24 heures, la tension diminue considérablement jusqu'à 70 mV en raison de la rupture des molécules à longue chaîne du substrat. De plus, la valeur élevée du pH (8.19) du substrat pourrait ralentir le métabolisme des bactéries et donc l'oxydation de la matière organique. Après cette période, on observe une augmentation de la tension suivie d'un palier après 19 heures de fonctionnement à une valeur de 100 mV jusqu'à 50 heures.

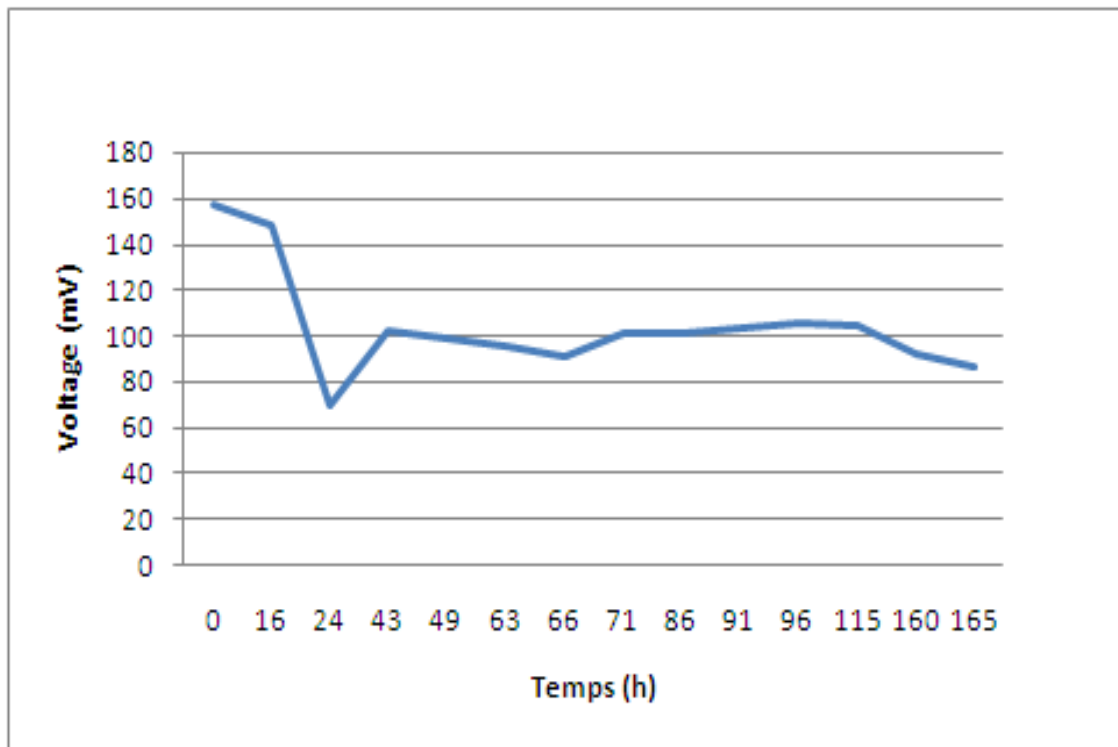


Figure 34: Evolution de la tension en fonction du temps de la pile à combustible microbienne alimentée par les effluents d'industrie des huiles ADEMDSA de la ville de Cartagena (Espagne)

Par ailleurs, les résultats de polarisation effectués après 72 heures de fonctionnement sont illustrés sur la figure 35. En effet, la densité de puissance est maximale à 45 mW/m^3 relative à une densité de courant d'environ 500 mA/m^3 qui correspond à une résistance interne de $0,98 \text{ k}\Omega$. Ce niveau de puissance est susceptible de se croître en mélangeant ces eaux usées avec d'autres substrats microbiens [66 ; 75], cela prouve que les eaux usées de raffinerie des huiles entrant en contact directe avec les bactéries naturelles sans traitement préalable (utilisation directe des effluents) peuvent être une source de production de l'énergie.

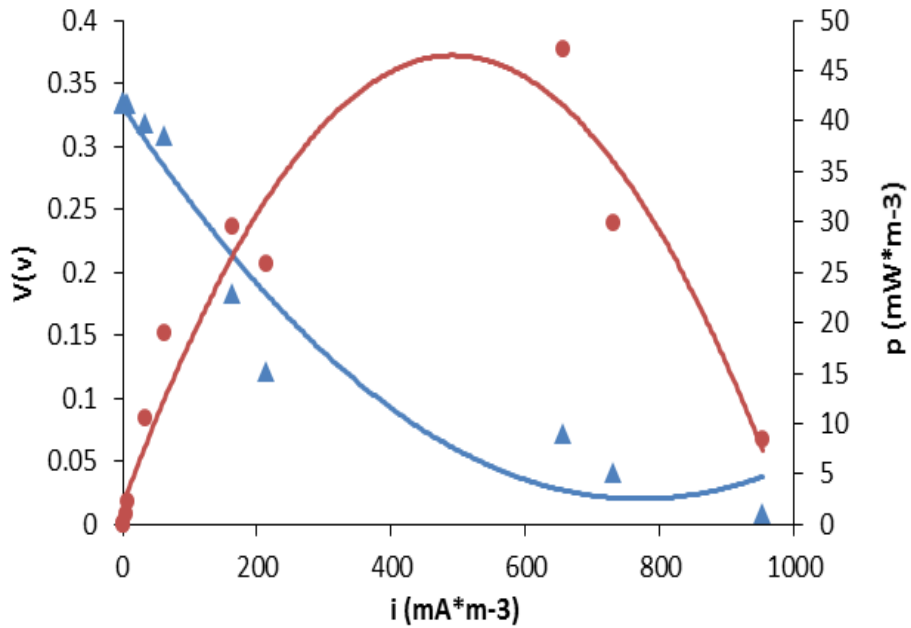


Figure 35: Courbe de polarisation et de puissance des PCM alimentées par les effluents de l'industrie des huiles ADEMEDSA de la ville de Cartagena (Espagne)

Suite aux résultats de la figure 36 qui représente l'évolution dans le temps de l'efficacité coulombique des PCM alimentées par les eaux usées de l'industrie des huiles, Nous avons constaté que l'allure de la courbe de l'efficacité coulombique est identique à celui observé pour la tension. Au cours de l'expérience, l'efficacité coulombienne varie entre zéro et une valeur maximale de 19% après 200 heures et ce, s'explique par la croissance du biofilm qui transforme la matière organique en électricité.

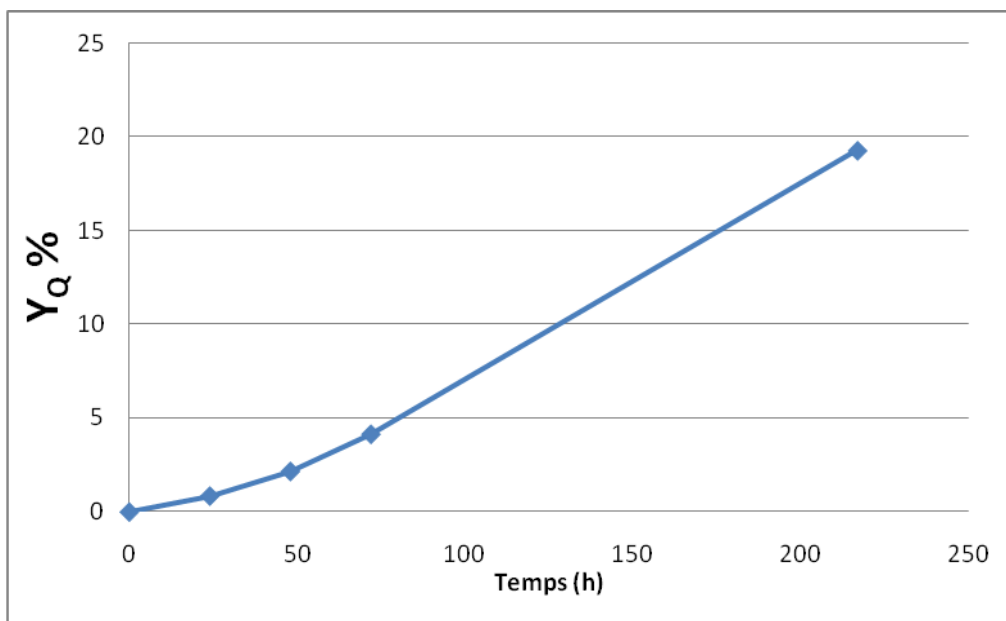


Figure 36: Efficacité coulombique en fonction du temps des PCM alimentées par les effluents de l'industrie des huiles ADEMEDSA de la ville de Cartagena (Espagne)

Conclusion :

A partir de ce chapitre on peut conclure que le combustible et comme les matériaux d'électrode, il représente un élément important à étudier et à améliorer. Et comme on a travaillé dans les mêmes conditions opératoires pour les trois substrats à savoir les mêmes matériaux d'électrode et les mêmes membranes d'échange de protons afin d'améliorer le transfert des électrons, nous avons constaté que l'efficacité du traitement et la performance du PCM changent selon le type de la charge organique des effluents qui joue un rôle primordial sur le développement des micro-organismes. La membrane sélectionnée pour la réalisation de cette étude comme s'est détaillé dans le chapitre 3 est la membrane à inclusion de polymère à base de liquide ionique [MTOA⁺][Cl⁻] à 70% en poids. Cette dernière participe à la fois d'une manière indirecte à croître la concentration des ions chlorures dans l'eau et ce, par la libération de ces ions du liquide ionique [MTOA⁺][Cl⁻] de la membrane, et par la déposition de certains éléments chimiques tels que Na, Mg, P, S, Ca, Fe, Al et Si à sa surface.

Chapitre 5 : Etude comparative de l'efficacité des traitements d'épuration des eaux usées domestiques par la STEP et par la PCM

Introduction

Dans ce chapitre on va procéder à la comparaison entre les résultats du traitement des eaux usées domestiques effectué par l'épuration biologique de la station d'épuration de Murcia (STEP) et le traitement effectué par la pile à combustible microbienne (PCM) tout en mettant l'accent sur les avantages du traitement par la PCM.

En effet, la PCM permet d'assurer une double fonction, l'épuration des eaux usées et la production de l'énergie électrique.

L'expérience consiste à faire des prélèvements en amont et en aval de la phase de traitement biologique de la STEP de la ville de Murcia, et d'en mesurer les paramètres physico-chimiques. L'échantillon pris en amont sera utilisé comme combustible dans la PCM. Après 10 jours qui correspondent à la durée de l'expérience, on mesure les paramètres physico-chimiques de l'eau traitée par la pile à combustible microbienne afin de pouvoir comparer les rendements d'épuration des deux systèmes.

Pour ce faire, on citera dans un premier lieu le principe de fonctionnement de la station d'épuration des eaux usées de Murcia ainsi que son procédé de traitement et par la suite on effectuera des prélèvements pour les analyses physico-chimiques au niveau du laboratoire et on finira ce chapitre par la discussion des résultats obtenus.

1. Fonctionnement de la STEP de Murcia

1.1 Méthode conventionnelle de traitement de la STEP

1.1.1 Prétraitement et traitement primaire

On parle dans cette partie à la fois du prétraitement et du traitement primaire. Le prétraitement est une phase de traitement grossière qui se base sur le passage de l'eau usée à travers des grilles de taille précis afin de bloquer tous les éléments solides plus gros que les diamètres des grilles. En effet, il consiste à éliminer les éléments solides volumineux et grossiers qui peuvent endommager les installations. Il permet d'enlever presque 35% des éléments polluants.

L'eau issue de ce prétraitement subit ensuite un traitement primaire permettant l'élimination de tous les éléments de petites tailles et les graisses par le processus de dessablage et de dégraissage.

En effet, la vitesse d'écoulement de l'eau est ralentie, Les particules de taille plus petite vont sédimenter et les graisses les moins denses vont remonter à la surface. On va alors retirer les sables par pompage et prélever l'écume.

Le traitement primaire au sens strict est un traitement physico-chimique. Il est possible d'ajouter dans l'eau des agents coagulants et flocculants. On peut alors récupérer un grand nombre de particules en suspension par décantation ou flottation. Ce traitement permet d'éliminer 90% des particules et des matières en suspension. Alors, dans l'eau ne reste que tout ce qui des éléments azotés, des phosphatés, les composés actifs et des particules très fines dissous.

1.1.2 Traitement secondaire

Ce type de traitements est biologique et assure l'élimination des polluants dissous. Pour cela, des micro-organismes capables de consommer les polluants sont utilisés dont le principe général est de favoriser la croissance des communautés de bactéries aérobies, c'est-à-dire qui consomme l'Oxygène pour leur métabolisme.

On en distingue plusieurs types :

- Le lagunage naturel : Les eaux usées sont stockées dans des plans d'eau peu profonds appelés lagunes. L'activité microbienne se fait naturellement à travers l'échange avec l'atmosphère et photosynthèse. Des aérateurs peuvent être utilisés pour brasser l'air et optimiser l'activité des bactéries. Ces processus induisent la formation de boues de lagunage au fond des bassins qui seront récupérées par la suite.
- Les boues activées : Elles sont utilisées comme épuration biologique dans le traitement des eaux usées. La boue activée, composée essentiellement de micro-organismes flocculants, est mélangée avec de l'oxygène dissous et de l'eau usée. C'est ainsi que les micro-organismes de la boue activée entrent constamment en contact avec les polluants organiques des eaux résiduaires, ainsi qu'avec l'oxygène, et sont maintenus en suspension. L'aération des eaux résiduaires a lieu dans des bassins en béton qui ont une forme appropriée en fonction du système d'aération, du mode d'introduction des eaux et de la boue activée. On appelle ces bassins des bassins d'aération ou bassins à boues activées. Afin de maintenir une biomasse suffisante, la boue est recyclée par pompage dans le bassin de décantation secondaire.
- Les lits bactériens : Dans les lits bactériens (ou filtres bactériens), la masse active des micro-organismes se fixe sur des supports poreux inertes ayant un taux de vide d'environ 50% (minéraux, comme la pouzzolane et le coke métallurgique, ou plastiques) à travers lesquels on fait pénétrer l'effluent à traiter. En plus du lit bactérien, le procédé met en

Chapitre 5 : Etude comparative de l'efficacité des traitements d'épuration des eaux usées domestique par STEP et PCM.

œuvre un clarificateur où l'eau épurée est séparée de la culture microbienne. Dans un premier temps, l'effluent est réparti aussi uniformément que possible (dispersion en pluie par une grille de répartition rigoureusement plane) à la surface du filtre.

De nombreuses stations d'épuration cumulent aujourd'hui les traitements primaire et secondaire. Certaines plus rares utilisent des traitements avancés ou tertiaires. En effet, à la fin du traitement secondaire, il reste encore dans l'eau des éléments dissous non dégradés par les bactéries et des éléments qui ne sont pas aptes à être traités par ce type de traitement.

1.2 Données générales sur la STEP de Murcia

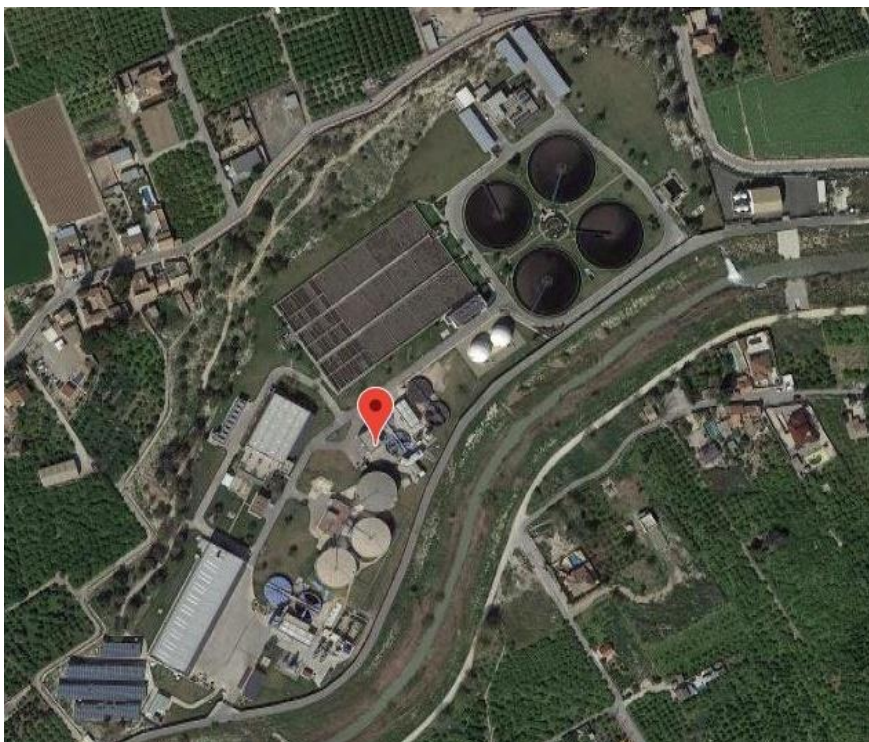


Figure 37: L'emplacement de la STEP Murcia-Este dans la ville Murcia, Espagne <http://uwwtd.oieau.fr>

Murcia-Este est une station de traitement des eaux usées urbaines de la ville de Murcia (figure 37). Il occupe un terrain d'environ 12,5 Ha et se situe sur la rive gauche de la rivière Segura, en aval de Murcia.

La STEP est conçue pour un débit nominal de 100000 m³/j avec des charges polluantes, en haute saison, de 588 mg/l de DBO₅ et de 548 mg/l de matière en suspension (MES) [76].

Dans cette STEP, le traitement des eaux usées se fait par le processus biologique des boues activées. Ce procédé consiste à revaloriser les eaux usées en y introduisant un concentré de bactéries diverses. On ajoute à ce mélange un brassage mécanique qui permet l'oxygénation nécessaire au bon fonctionnement des bactéries et à la dégradation des matières organiques. Ces bactéries « mangent » les substances polluantes et les transforment en boue.

Chapitre 5 : Etude comparative de l'efficacité des traitements d'épuration des eaux usées domestique par STEP et PCM.

Parmi les avantages de ce procédé: l'élimination des molécules de phosphore, d'azote et de carbone contenant dans les eaux résiduaires. Il est de plus relativement sûr, du fait du contrôle aisé des différents facteurs nécessaires à son fonctionnement. Comparé à la technique des lits bactériens, il est plus efficace et plus rapide. Enfin, les nuisances telles que les odeurs ou les mouches sont inexistantes et son installation demande peu de place.

2. Expériences et résultats

2.1 Epuration STEP

2.1.1 Prélèvements

Dans le processus de traitement de la STEP, on s'intéresse plus particulièrement à la phase de traitement biologique puisque notre but est de comparer l'efficacité du traitement des eaux usées à cette phase avec le traitement par la PCM qui est aussi le siège d'un traitement biologique.

Pour cela, on a choisi deux points de prélèvement (deux échantillons), l'un en Amont des bassins biologiques et l'autre en Aval (figure 38).

Ensuite, on a réalisé au niveau de laboratoire les caractérisations physico-chimiques des échantillons prélevés. Les résultats ainsi obtenus seront présentés et discutés ci-après.

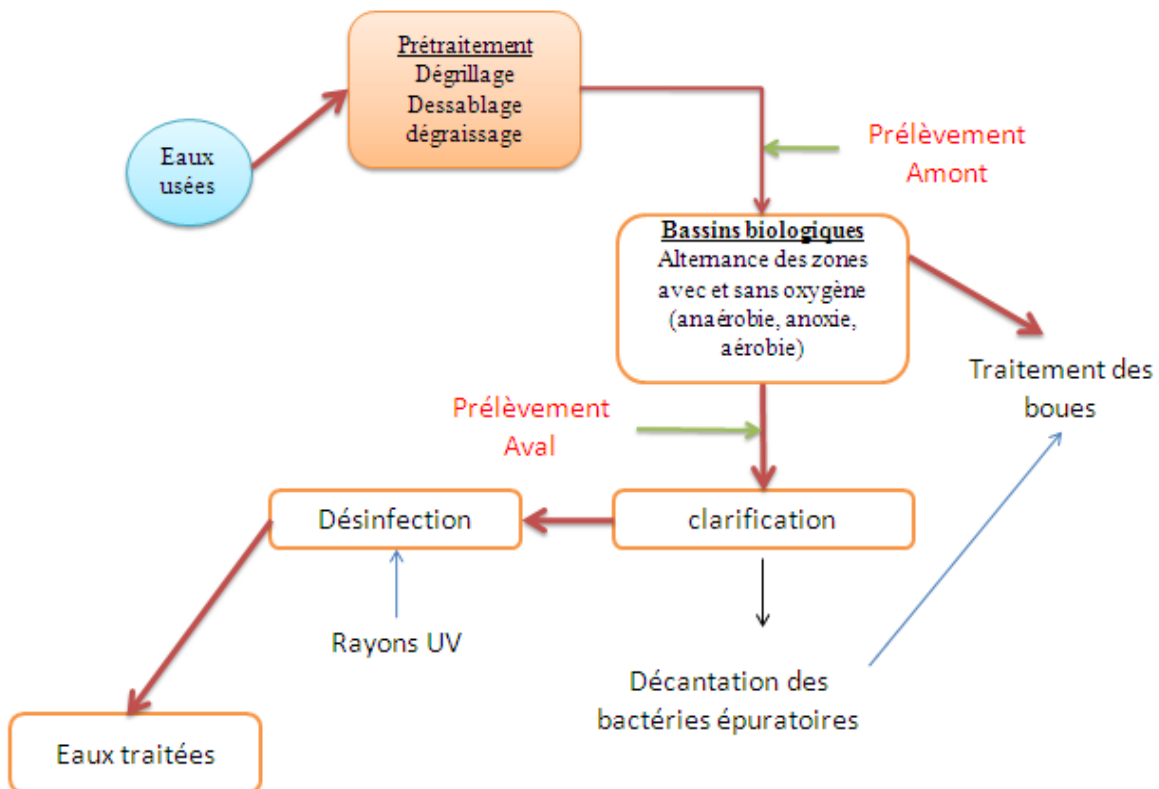


Figure 38: Points de prise des échantillons de la STEP de Murcia-Este

2.1.2 Résultats et discussions

Afin de mettre en évidence l'efficacité du traitement effectué par la station d'épuration de Murcia, nous avons effectué les analyses des paramètres physico-chimiques des échantillons prélevés à la fois à l'amont et à l'aval du bassin biologique dont les résultats sont détaillés dans le tableau suivant.

Tableau 8: Paramètres physico-chimiques des échantillons prélevés en amont et en Aval de la STEP

Paramètres	Amont Bassins biologiques	Aval Bassins biologiques
pH	7.56	7.22
MES (mg/l)	0.24	0.20
DCO (mg/l)	352	40
Phosphate Total (mg/l)	7.13	1.09
Orthophosphate (mg/l)	3.81	2.54
Azote Kjeldahl (mg/l)	28	5.60
Nitrite (mg/l)	0.48	0.08
Ammonium (mg/l)	66.06	8.25
Sulfate (mg/l)	200.17	195.17
Chlorure (mg/l)	553.80	553.80
Dureté (mg/l)	956.00	476.00
Alcalinité (méq/l)	63.60	47.60

La première remarque qu'on peut faire sortir de ce tableau se manifeste sur les faibles valeurs en concentration de la matière en suspension obtenues avant (0,24 mg/l) et après le traitement biologique (0,20 mg/l), ce qui s'explique par le fait qu'une grande partie de cette dernière a été éliminée au cours du traitement primaire qui est destiné essentiellement à l'élimination de cette matière.

Chapitre 5 : Etude comparative de l'efficacité des traitements d'épuration des eaux usées domestique par STEP et PCM.

Concernant le pH, les valeurs mesurées avant (7,56) et après (7,22) sont relativement les mêmes vu que ce paramètre est ajusté par injection du dioxyde de Sodium et de l'acide Sulfurique, c'est le processus utilisé dans la STEP Murcia-Este pour garder la neutralité des effluents.

Par contre, la concentration de la DCO a diminué considérablement de 352 mg/l à 40 mg/l ce qui correspond à un pourcentage d'élimination de 88%. De même les taux d'élimination de l'Azote Kjeldahl, le Phosphate Total, le Nitrite et l'Ammonium sont respectivement 80%, 85%, 83% et 87.5%. Toutefois, cette baisse des valeurs en concentration est due à l'efficacité du traitement biologique de la station d'épuration à l'égard de ces éléments, alors que pour les sulfates le taux enregistré n'est autre que 2.5%.

2.2 Epuration par la PCM

2.2.1 Expérience

Le montage expérimental utilisé dans cette partie de notre travail a été cité dans le chapitre 4.

Les eaux usées domestiques prélevées en Amont ont été utilisées comme combustible pour la PCM. Dans ce cas et en plus de la caractérisation physico-chimique des eaux, on a mesuré l'énergie électrique produite par la PCM.

2.2.2 Résultats et discussions

2.2.2.1 Efficacité du traitement par la PCM

Les résultats des caractéristiques physico-chimiques des eaux usées prélevés en amont des bassins biologiques de la STEP et en aval de la PCM sont présentés dans le tableau suivant.

Tableau 9 : Paramètres physico-chimiques des deux échantillons prélevés en amont de la STEP et en Aval de la PCM

Paramètres	Amont des bassins biologiques	Aval de la PCM		
		PCM	Contrôle	Référence
pH	7.56	6.79	8.83	7.48
MES (mg/l)	0.24	0.60	0.24	0.66
DCO (mg/l)	352	38	92	53
Phosphate Total (mg/l)	7.13	5.12	8.22	12.90

Chapitre 5 : Etude comparative de l'efficacité des traitements d'épuration des eaux usées domestique par STEP et PCM.

Orthophosphate (mg/l)	3.81	1.40	2.90	6.53
Azote Kjeldahl (mg/l)	28	15.20	36.40	30.80
Nitrite (mg/l)	0.48	0.10	0.13	0.13
Ammonium (mg/l)	66.06	35.40	56.81	57.10
Sulfate (mg/l)	200.17	175.17	192.50	193.50
Chlorure (mg/l)	553.80	553.80	553.80	553.80
Dureté (mg/l)	956.00	956.00	956.00	1116.00
Alcalinité (méq/l)	63.60	39.60	55.60	39.60

Les résultats indiqués dans le tableau 9 montrent dans un premier lieu que les valeurs de pH varient légèrement en allant de 7,56 à l'amont du bassin biologique à 6,79 mesurée en aval de la PCM, ceci est due au fait que les protons ne sont pas accumulés dans la chambre anodique par contre ils sont transportés à travers la membrane $[MTOA^+][Cl^-]$ à 70% en poids.

Concernant la MES, sa concentration a connu une augmentation considérable (71%) dans la PCM et dans le réacteur de référence (73%) et presque constante dans le réacteur de contrôle, cette augmentation s'explique par la présence des granules graphitiques dans la PCM ainsi que dans le réacteur de référence, ces granules graphitiques se dégradent et produisent des particules qui flottent à la surface du substrat.

Tel qu'illustré dans le tableau 9, la concentration en DCO s'est réduite d'une manière remarquable au cours du traitement par la PCM avec un taux d'élimination de 89%, alors que sa concentration mesurée dans les réacteurs de référence et de contrôle indique que la dégradation de la matière organique soluble est clairement favorisée dans les PCMs par rapport à la digestion anaérobie conventionnelle.

Par ailleurs, il est intéressant de noter que la concentration de la majorité des ions a connu une réduction considérable notamment pour les nitrites la concentration a diminué de 79%, 63% pour les orthophosphates, 45.8% pour l'Azote Kjeldahl et finalement 46% pour les ions ammonium. Cependant, une diminution qui n'est autre que 28% pour le phosphate total et 12.5% pour les sulfates.

En revanche, la présence de ces ions donne l'avantage de leur utilisation comme nutriments pour la croissance des micro-organismes qui sont à leur tour responsables à la production de l'électricité. En effet, cette faible réduction est plus étendue dans les piles à combustible microbiennes que dans les témoins (réacteurs de contrôle et de référence), ce qui pourrait s'expliquer par le fait que la croissance du biofilm et l'oxydation de l'eau sont plus rapides dans les piles à combustible microbiennes que dans les réacteurs du contrôle et de référence.

Quant aux anions tels que les ions chlorures et la dureté les concentrations mesurées avant et après le traitement sont pratiquement inchangées aussi bien dans les PCMs que dans les témoins.

2.2.2.2 Performance électrique

La figure 40 représente l'évolution de la tension dans le temps de la pile à combustible microbienne alimentée par les eaux usées domestiques prélevées en amont du traitement biologique de la station d'épuration. Comme on peut l'observer, pendant les premières 48 heures, la tension diminue considérablement de 200 mV jusqu'à 105 mV en raison de la rupture des molécules à longue chaîne du substrat et par la suite après 96 heures elle augmente jusqu'à 125 mV, suivie d'un palier où la tension est maintenue constante autour de 80 mV après 160 heures.

Chapitre 5 : Etude comparative de l'efficacité des traitements d'épuration des eaux usées domestique par STEP et PCM.

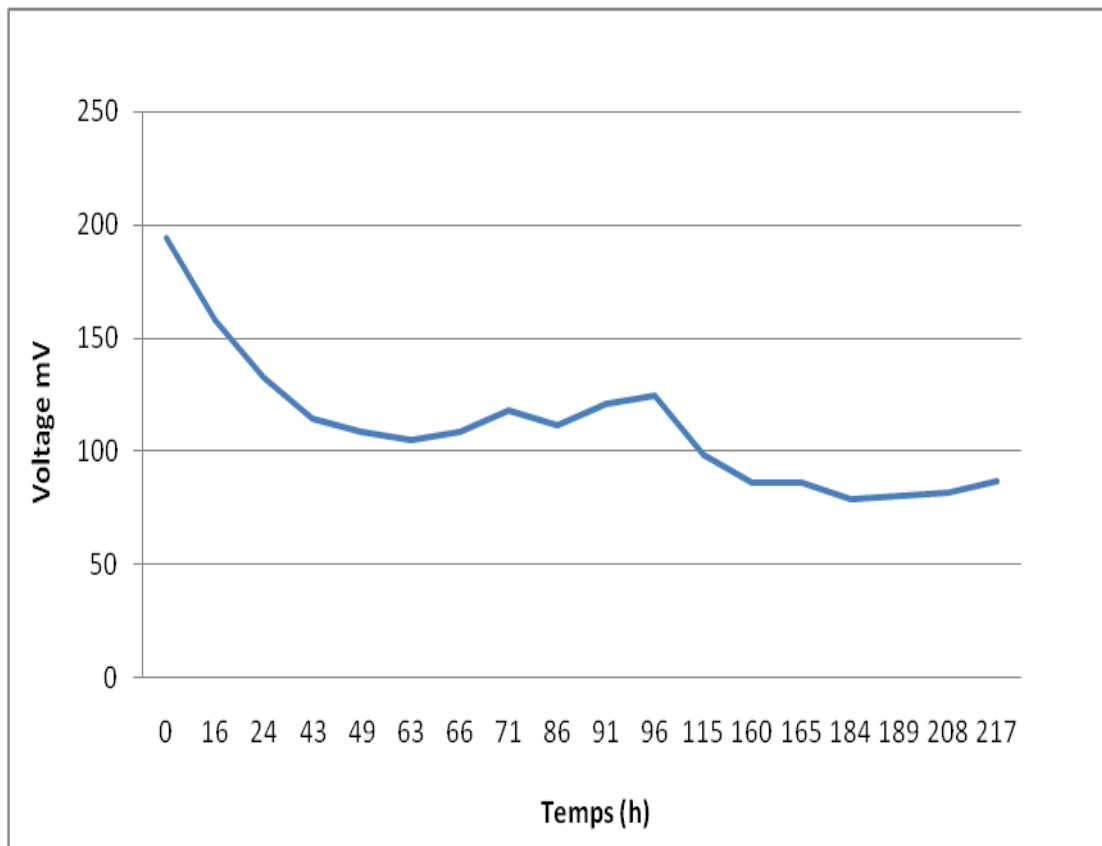


Figure 39: Evolution de la tension en fonction du temps de la PCM

La figure 41 représente les courbes de puissance et de polarisation de la pile à combustible microbienne alimentée par les eaux usées domestiques après 96 heures de fonctionnement. Comme on peut le constater, le maximum de la courbe de puissance est obtenu à 37mW/m^3 qui correspond à une résistance interne de $4,2\text{k}\Omega$.

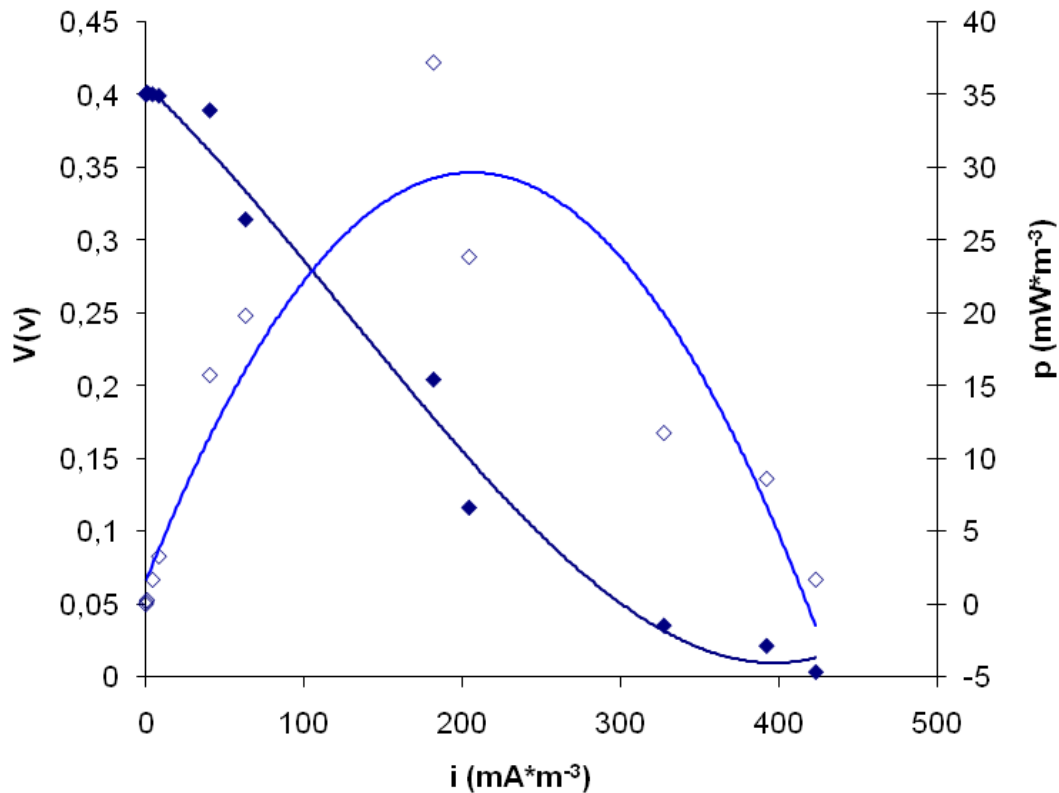


Figure 40: Courbes de polarisation en tension et en puissance de la PCM

3. Comparaison des résultats du traitement par les deux systèmes :

L'étude de l'efficacité du traitement effectuée par la station d'épuration des eaux usées (STEP) de Murcia et par la pile à combustible microbienne (PCM) a montré que le traitement effectué par la STEP est meilleur pour certains paramètres comparant au traitement via la PCM (tableau 10). En effet, les taux d'élimination par la STEP du phosphate total et de l'azote kjeldahl sont de 85 % et de 80% respectivement alors qu'ils sont de l'ordre de 28% et 46% en utilisant la PCM. Toutefois pas différence considérable pour les ions nitrites vu que les pourcentages d'élimination sont de 83% et 79% en effectuant le traitement par la STEP et par la PCM respectivement.

Néanmoins, ces deux méthodes s'avèrent efficaces pour l'élimination de la majeure partie de la matière organique qui est mesurée par la DCO dont les taux d'élimination sont de l'ordre de 89% et 88.5% réalisés respectivement par la PCM et par la STEP. Pour les ions sulfates et orthophosphates le traitement semble meilleur par la PCM que par la STEP avec des taux d'élimination de 63% et 33% à l'égard de 12.5 % et 2.5% respectivement.

Chapitre 5 : Etude comparative de l'efficacité des traitements d'épuration des eaux usées domestique par STEP et PCM.

Tableau 10: Tableau récapitulatif des résultats des paramètres physico-chimiques des traitements par la PCM et par la STEP

Paramètres	Amont Bassins biologiques	Aval PCM	Taux d'élimination %	Aval Bassins biologiques	Taux d'élimination %
DCO (mg/l)	352	38	89	40	88.5
Phosphate Total (mg/l)	7.13	5.12	28	1.09	85
Orthophosphate (mg/l)	3.81	1.40	63	2.54	33
Azote Kjeldahl (mg/l)	28	15.20	46	5.60	80
Nitrite (mg/l)	0.48	0.10	79	0.08	83
Ammonium (mg/l)	66.06	35.40	30.6	8.25	87.5
Sulfate (mg/l)	200.17	175.17	12.5	195.17	2.5
Chlorure (mg/l)	553.80	553.80	0	553.80	0
Dureté (mg/l)	956.00	956.00	0	476.00	12.5
Alcalinité (méq/l)	63.60	39.60	37	47.60	25

Conclusion

Le traitement biologique des eaux usées effectué par la station d'épuration donne des résultats considérables pour certains paramètres tels que le Phosphate Totale, l'Azote Kjeldahl, les ions Ammonium avec des taux d'élimination de 85%, 80% et 87,5% respectivement par rapport au traitement réalisé par la pile à combustible microbienne qui sont de l'ordre de 28%, 46%, 30,6%, alors que les pourcentages d'élimination de la matière organique et des ions nitrites avec les deux méthodes sont similaires. Néanmoins, pour les ions Orthophosphates, Sulfates et l'alcalinité le traitement avec la PCM semble efficace avec des taux d'élimination respective de 63%, 12,5% et 37%. En plus, le traitement avec la PCM possède d'autres avantages que la STEP comme l'autonomie en termes d'énergie et du matériels nécessaires pour le traitement, et donc la réduction des coûts de ce processus. L'électricité créée par la pile au cours du traitement peut penser que dans un futur proche les stations d'épuration pourraient s'autoalimenter en électricité.

Conclusions et perspectives

Dans ce travail de thèse nous avons étudié la performance et la caractérisation d'un nouveau concept d'une pile à combustible microbienne (PCM) pour à la fois la production de l'électricité et le traitement des eaux usées. Ce concept est basé sur la synthèse d'une nouvelle membrane à inclusion de polymère incorporée de liquide ionique utilisée comme membrane échangeuse de protons. C'est la deuxième thèse effectuée au sein de l'ENSET dans le domaine des piles à combustibles microbiennes.

Dans un premier temps et à travers une étude bibliographique, nous avons cité les différentes architectures des piles à combustible microbiennes ainsi que les caractéristiques qui leur sont attribuées afin de choisir entre autres la meilleure conception de la PCM ainsi que les différentes méthodes de suivi et de mesure. Sur ce, la conception retenue pour la réalisation de ce travail est une pile à combustible microbienne composé d'un réacteur en verre à chambre unique de système de cathode à air. L'anode est une combinaison de granules de graphite, où le biofilm se développe, et une tige de graphite qui recueille les électrons produits au cours de l'oxydation de la matière organique. La cathode est un tissu de carbone recouvert par du platine, qui catalyse la réaction de réduction de l'oxygène. Le système a été chargé avec une résistance externe de 1 k Ω pour fermer le circuit.

Nous avons par la suite à travers le chapitre 3 mené une série d'expériences en utilisant un polymère de chlorure de polyvinyle (PVC) et quatre liquides ioniques qui sont l'hexafluorophosphate de 1-octyl-3-méthylimidazolium, [OMIM⁺] [PF₆⁻] à 50% en poids et le chlorure de méthyl trioctylammonium [MTOA⁺] [Cl⁻] à 70%, à 50% et à 30% en poids pour la préparation d'un nouveau type de membrane à inclusion de polymère à base de liquide ionique comme membrane échangeuse de protons pour la pile à combustible microbienne. Les caractéristiques physicochimiques et électrochimiques de ces membranes ont été comparées à la membrane de Nafion dans le but de sélectionner celle qui donne les meilleurs résultats en termes de génération de l'énergie et du traitement des effluents testés. Suite à cette étude, la membrane à inclusion de polymère (PVC) à 70% de liquide ionique [MTOA⁺][Cl⁻] constitue la membrane adaptée à la conception de la PCM. Donc avec cette nouvelle configuration, l'étude électrochimique a montré que la PCM fournit une densité de puissance de l'ordre de 450 mW/m³, cette valeur est 4 fois supérieure à celle produite par la membrane du Nafion® ce qui n'est autre que 100 mW/m³ et 9 fois supérieure à la densité de puissance fournie par la membrane de liquide

ionique [OMIM⁺][PF₆⁻] dont la valeur est 50 mW/m³. Ce qui représente un résultat original par rapport à la bibliographie selon notre connaissance.

Etant donné que la majorité, des travaux effectués sur la technologie des PCM s'intéressent plus particulièrement à l'amélioration des matériaux de la pile pour augmenter à la fois le rendement de la production de l'énergie et l'efficacité du traitement entre autres l'étude du comportement des combustibles microbiens dans la PCM, pour cette raison nous avons étudié la performance de notre pile en termes bien entendu d'énergie produite et d'efficacité du traitement sur trois substrats différents qui sont les effluents de l'abattoir, les effluents de l'industrie du jus d'agrumes et les effluents de l'industrie des huiles.

A cet effet, le chapitre 4 illustre les résultats de cette étude tout en montrant que les puissances maximales générées par les eaux usées testées telles que les eaux usées de l'abattoir, les eaux usées de jus d'agrumes et les eaux usées des huiles sont respectivement 32 mW/m³, 31 mW/m³ et 45 mW/m³ qui correspondent à des résistances internes de 3,91 kΩ, 4,12 kΩ et 0,98 kΩ. Or cette production d'énergie est couplée au traitement de ces effluents avec un taux d'abattement de la DCO de 72% pour les eaux usées d'abattoir et de 44% pour les eaux usées de jus d'agrumes et finalement de 81% pour les eaux usées des huiles. Concernant les nitrites, les orthophosphates, les sulfates et les ions Ammonium le taux d'élimination est supérieur à 50% par la PCM alimentée par les eaux usées de l'abattoir, alors que les eaux usées de jus d'agrumes les taux sont respectivement 55,3%, 85,7%, 28,16% et 20,5%. Toutefois, les concentrations de Nitrites, Sulfates, l'Ammonium et l'Azote Kjeldahl provenant de l'industrie des huiles ont connu après traitement une réduction de 20%, 48%, 51,23% et 50% respectivement.

Cependant, et dans tous les cas cités préalablement, nous avons constaté que la teneur en ions chlorure dans les eaux usées a augmenté par rapport à la valeur initiale, cette augmentation s'explique par la libération des ions chlorure contenant dans le liquide ionique de la membrane [MTOACI] dans les eaux usées au cours du traitement.

Toutefois, dans le 5^{ème} et dernier chapitre, nous avons effectué une comparaison entre les résultats du traitement de la phase biologique d'une station d'épuration des eaux usées (STEP) aux résultats réalisées par la PCM. Les résultats ont montré que le traitement biologique de la STEP donne des meilleurs résultats pour certains paramètres tels que le Phosphate Totale, Azote Kjeldahl, Nitrite et Ammonium par rapport à celui de la PCM. Par ailleurs, le traitement de cette dernière donné une réduction importante des ions sulfates et d'Orthophosphates en plus de produire de l'énergie.

Finalement, on peut constater que les résultats obtenus au niveau de l'efficacité de traitement et au niveau de la production de l'énergie se varient et dépendent de plusieurs facteurs. Nous pouvons citer l'utilisation de la membrane à inclusion de polymère à base de liquide ionique PVC+70%

MTOACI qui accélère la dégradation de la matière organique, la charge spécifique de chaque substrat et son acidité en plus de l'influence des granules graphitiques utilisées dans l'anode. On a pu aussi observer que dans tous les cas testés, la valeur du pH cherche toujours la neutralité pour un bon développement des micro-organismes.

Les résultats obtenus à travers ce travail de thèse sont prometteurs vu qu'ils nous offrent différentes perspectives scientifiques.

Mener un grand projet de recherche interdisciplinaire qui bénéficiera de la synergie entre des chercheurs issus de différentes disciplines (biologie, électrochimie, génie électrique, microbiologie). Ce travail une fois réalisé, permettra l'identification des bactéries capables de produire de l'électricité, la compréhension des mécanismes de transfert d'électrons et l'adaptation des communautés microbiennes et finalement l'optimisation de l'architecture, de la composition des électrodes et de la configuration des bioréacteurs de la PCM.

La réalisation d'un travail similaire à celui réalisé dans cette thèse au Maroc permettra de continuer les recherches sur les piles à combustible microbienne et tirer profit des travaux réalisés dans le but de la conception d'un prototype de la PCM qui permettra aux unités industrielles et agricoles de valoriser leurs déchets et de minimiser leurs couts de production.

Références bibliographiques

- [1] Mohan et al. Communicating as professionals, South Melbourne : Thomson/Cengage Learning, 396 pages, 2008.
- [2] International Energy Agency 2012 Annual Report
- [3] Protocole de Kyoto ratifié en 1997, modifié en 2010 au sommet de Copenhague et dont les engagements ont été réitérés en 2012 au sommet de Rio de Janeiro.
- [4] Accord de Paris 2015.
- [5] Pham, Aelterman et Verstraete, Bioanode performance in bioelectrochemical systems: Recent improvements and prospects, 27(3):168-78 · February 2009.
- [6] M.C. Potter, Electrical effects accompanying the decomposition of organic compounds, 14 Septembre 1911 Volume 84, issue 571.
- [7] Stams, A.J.M., de Bok, F. a M., Plugge, C.M., van Eekert, M.H. a, Dolging, J., and Schraa, G. (2006). Exocellularelectrontransfer in anaerobic microbial communities. Environmental Microbiology 8, 371-382.
- [8] Gregor Hoogers, Fuel cell technology handbook, 360 Pages, September 27, 2002, CRC Press.
- [9] Larminie, J., et Dicks, Aw. (2003). Fuel cell systems explained. Deuxième édition. John Wiley & Sons, Ltd.
- [10] Biffinger, J., Ringeisen B (2008) Engineering microbial fuel cells: Recent patents and new directions. Recent Patents on Biotechnology. 2:150-155.
- [11] EG&G Technical Services, Inc., Fuel Cell Handbook (Seventh Edition), Inc. 2004, vol. 880.
- [12] Franks, A. E., et Nevin, K. P. (2010). Microbial fuel cells, A current review. Energies, 3(5), 899-919.
- [13] Zhang, X., Cheng, S., Wang, X., Huang, X., Logan, B.E., Separator characteristics for increasing performance of microbial fuel cells. Environ. Sci. Technol., 43 (2009) 8456–8461.
- [14] Rabaey, K., Verstraete, W. (2005). Microbial fuel cells: novel biotechnology for energy generation. Trends in Biotechnology, 23(6), 291-298.
- [15] Logan, B. E., Hamelers, B., Rozendal, R., Schroder, U., Keller, J., Freguia, S., Aelterman, P., Verstraete, W., Rabaey, K. (2006). Microbial Fuel Cells: Methodology and Technology. Environmental Science and Technology, 40(17), 5181-5192.

- [16] Yan-ping, X.M., (2008). Preliminary Study on E. coli Microbial Fuel Cell and On-electrode Taming of the Biocatalyst[J]. Chinese Journal of Process Engineering 8, 179-1184.
- [17] Lovely, D.R., Stolz, J.F., and Nord, G.L. (1987). Anaerobic production of magnetite by a dissimilator iron-reducing microorganism. Nature 330, 252 – 254.
- [18] D.H. Park, J.G. Zeikus, Utilization of electrically reduced neutral red by Actinobacillus succinogenes: Physiological function of neutral red in membrane-driven fumarate reduction and energy conservation, Bacteriology, 181 (1999), pp. 2403-2410, 1999.
- [19] He, Z., Minteer, S. D., Angenent, L. T. (2005). Electricity generation from artificial.
- [20] Lovley, D.R. (2006). Bug juice: harvesting electricity with microorganisms. Nat Rev Micro 4, 497-508.
- [21] Derek R, L. (2008). The microbe electric: conversion of organic matter to electricity. Current Opinion in Biotechnology 19, 564-571.
- [22] Pham, TH., Rabaey, K., Aelterman, P., Clauwaert, P., De Schamphelaire, Boon, N., Verstrete, W., (2006) Microbial fuel cells in relation to conventional anaerobic digestion technology. Eng. Life Sci. 6(3):285-292.
- [23] Saval S, Noyola A (1992) Aportaciones de la Biotecnologia al Tratamiento Anaerobio de Aguas Residuales. Revista de la SMBB, A.C. 2(5/6) :155-172.
- [24] Liu, H., Logan, B.E., Electricity generation using an air-cathode single chamber microbial fuel cell (MFC) in the absence of a proton exchange membrane. ACS, Division of Environmental Chemistry-Preprints of Extended Abstracts 44 (2) (2004) 1485-1488.
- [25] S. Cheng, B.E. Logan, Ammonia treatment of carbon cloth anodes to enhance power generation of microbial fuel cells Electrochem. Commun., 9 (2006), pp. 492-496
- [26] B.E. Logan, B. Hamelers, R. Rozendal, U. Schroder, J. Keller, S. Freguia, P. Aelterman, Microbial fuel cells: methodology and technology. Environ. Sci. Technol. 2006, 40, 5181–5192.
- [27] Watanabe, K. (2008). Recent developments in microbial fuel cell technologies for sustainable bioenergy. Journal of Bioscience and Bioengineering 106 (6), 528-536.
- [28] K.B. Gregory, D.R. Bond, D.R. Lovely, Graphite electrodes as electron donors for anaerobic respiration Environ. Microbiol, 6 (2004), pp. 596-604
- [29] Hai Liang Song, Ying Zhu, Jie Li, Electron transfer mechanisms, characteristics and applications of biological cathode microbial fuel cells – A mini review, 2015.
- [30] Logan, B.E., Regan, J. M. (2006a), Microbial Fuel Cells - Challenges and Applications. Environmental Science and Technology, 40(17), 5172-5180.
- [31] Lefebvre, O., Ooi, W. K., Tang, Z., Abdullah-Al-Mamun, Md., Chua, D. H.C., Ng, H.Y. (2009). Optimization of a Pt-free cathode suitable for practical applications of microbial fuel cells. Bio resource Technology, 100(20), 4907-4910.

- [32] Wen, Q., Wu, Y., Zhao, L.-x., Sun, Q., and Kong, F.-y. (2010). Electricity generation and brewery wastewater treatment from sequential anode-cathode microbial fuel cell. *Journal of Zhejiang University - Science B* 11, 87-93.
- [33] Fan, Y., Hu, H., Liu, H. (2007b). Enhanced Coulombic efficiency and power density of air cathode microbial fuel cells with an improved cell configuration. *Journal of Power Sources*, 171(2), 348-354.
- [34] Schwartz, K. (2007). Microbial fuel cells: Design elements and application of a novel renewable energy sources. *Basic biotech*.
- [35] Pant, D., Van Bogaert, Diels, G. L., Vanbroekhoven, K. (2009). A review of the substrates used in microbial fuel cells (MFCs) for sustainable energy production. *Bioresource Technology*. 101 (6), 1533–1543.
- [36] Chae, K.J., Choi, M.-J., Lee, J.-W., Kim, K.-Y., and Kim, I.S. (2009). Effect of different substrates on the performance, bacterial diversity, and bacterial viability in microbial fuel cells. *Bioresource Technology* 100, 3518-3525.
- [37] Torres, C. I., Krajmalnik-Brown, R., Parameswaran, P., Marcus, A. K., Wanger, G., Gorby, Y. A., Rittmann, B. E. (2009). Selecting anode-respiring bacteria based on anode potential: phylogenetic, electrochemical, and microscopic characterization. *Environmental Science and Technology*, 43(24), 9519-9524.
- [38] Lyon DY, Buret F, Vogel TM, Monier J-M (2010) Is resistance futile? Changing external resistance does not improve microbial fuel cell performance. *Bioelectrochemistry* 78:2–7
- [39] 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.
- [40] Hong Liu et Bruce E. Logan, Electricity Generation Using an Air-Cathode Single Chamber Microbial Fuel Cell in the Presence and Absence of a Proton Exchange Membrane, *Sci. Technol.*, 2004, 38 (14), pp 4040–4046.
- [41] Freguia, S., Rabaey, K., Yuan, Z., Keller, J., 2008. Sequential anode-cathode configuration improves cathodic oxygen reduction and effluent quality of microbial fuel cells. *Water Res.* 42, 1387–1396.
- [42] Kim, J. R., Oh, S. E., Cheng, S., Logan, B. E., Power Generation Using Different Cation, Anion, and Ultrafiltration Membranes in Microbial Fuel Cells, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 1004-1009.
- [43] AFNOR, 90: Documentation: Catalogage: Choix des Accès à la Description Bibliographique. Paris: AFNOR, 1997.
- [44] Rodier J, L'analyse de l'eau (eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer), 7th edn. Dunod Edn, Paris, France (1984).

- [45] De los Ríos A.P., Van Rantwijk F., Sheldon R.A., Effective resolution of 1-phenyl ethanol by candida antarctica lipase B catalyzed acylation with vinyl acetate in protic ionic liquids (PILS), *Green Chem.* 14 (2012)1584-1588.
- [46] Brennecke J.F., Maginn E.J., Ionic liquids: innovative fluids for chemical processing, *AIChE J.* 47 (2001) 2384–2389.
- [47] Bruce E. Logan, *Microbial Fuel Cells*, John Wiley & Sons, 2008.
- [48] Branco L.C., Crespo J.G., Afonso C.A.M., High selective transport of organic compounds by using supported liquid membranes based on ionic liquids, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41 (2002), 2771–2773.
- [49] Ruiz A., A. P. Toral, D. L. Rios, F. J. Hernandez, M. H. A. Janssen, R. Schoevaart, F. V. Rantwijk and R. A. Sheldon, Cross-linked Candida Antarctica lipase B is active in denaturing ionic liquids, *Enzyme Microb. Technol.*40 (2007) 1095-1099.
- [50] Scott K., Basov N., Jachuck R.J.J., Winterton N., Cooper A., Davies C., Reactor studies of supported ionic liquids rhodium-catalyzed hydrogenation of propene. *Chem.Eng. Res. Des.* 83 (2005) 1179–1185.
- [51] Bonhote P., Dias A.P., Papageourgio N., Kalayanasundaram K., Gratzel M., Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts. *Inorg. Chem.* 35 (1996) 1168–1178.
- [52] Díaz M., Ortiz A., Ortiz I., Progress in the use of ionic liquids as electrolyte membranes in fuel cells. *J. Membr. Sci.* 469 (2014) 379-396.
- [53] Welton T., Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis. *Chem. Rev.* 99 (1999) 2071–2083.
- [54] Lozano L.J., Godínez C., De los Ríos A.P., Hernández-Fernández F.J., Sánchez-Segado S., Alguacil F.J., Recent advances in supported ionic liquid membrane technology, *J. Membr. Sci.* 376 (2011) 1–14
- [55] Hernández-Fernández F.J., De los Ríos A.P., Tomás-Alonso F., Palacios J.M., Vllora G., Understanding the influence of the ionic liquid composition and the surrounding phase nature on the stability of supported ionic liquid membranes. *AIChE Journal*, 58 2 (2012) 583-590.
- [56] Hernández-Fernández FJ, Pérez de los Ríos A, Mateo-Ramírez F, Godínez C, Lozano-Blanco LJ, Moreno JJ et al., New application of supported ionic liquids membranes as proton exchange membranes in microbial fuel cell for waste water treatment. *Chem Eng J* 279:115–119 (2015).
- [57] Matsumoto M., Murakami Y., Minamideya Y., Kondoa K., Separation of Lactic Acid through Polymer Inclusion Membranes Containing Ionic Liquids, *Separ. Sci. Technol.* 47(2012) 354-359.
- [58] Guo L., Zhang J., Zhang D., Liu Y., Deng Y., Chen J., Preparation of Poly (vinylidene fluoride-co-tetrafluoro ethylene)-Based Polymer Inclusion Membrane Using Bifunctional Ionic Liquid Extractant for Cr(VI) Transport, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 2714 –2722.

- [59] Tomás-Alonso F., Rubio A.M., Álvarez R., Ortuño J.A., Dynamic Potential Response and SEM-EDX Studies of Polymeric Inclusion Membranes Based on Ionic Liquids, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8 (2013) 4955 – 4969.
- [60] Hernández-Fernández F.J., de los Ríos A.P., Rubio M., Tomás-Alonso F., Gómez D., VÍllora G., A novel application of supported liquid membranes based on ionic liquids to the selective simultaneous separation of the substrates and products of a transesterification reaction, *J. Membr. Sci.* 293 (2007) 73-80.
- [61] Oh, S. E., Kim, J. R., Joo, J.-H, Logan, B. E. (2009). Effect of applied voltages and dissolved oxygen on sustained power generation by microbial fuel cells. *Water Science and Technology*, 60(5), 1311-1317.
- [62] Logan BE, Exo-electrogenic bacteria that power microbial fuel cells, *Nat Rev Microbiol* 7: 375-381 (2009).
- [63] Min B, Kim J, Oh AS, Regan JM and Logan BE, Electricity generation from swine waste water using microbial fuel cells, *Water Res* 39: 4961–4968 (2005)
- [64] Liu Z., Liu J., ‘Study of operational performance and electrical response on mediator less microbial fuel cells fed with carbon and protein rich substrates’. *Biochem Eng J* 45:185-191 (2009).
- [65] Xu J, Sheng GP, Luo HW, Li WW, Wang LF and Yu HQ, Fouling of proton exchange membrane (PEM) deteriorates the performance of microbial fuel cell, *Water Res* 46: 1817-1824 (2012).
- [66] Cirik K, Optimization of bioelectricity generation in fed-batch microbial fuel cell: effect of electrode material, initial substrate concentration, and cycle time applied, *Appl Biochem and Biotechnol* 173: 205-214 (2014).
- [67] Köroğlu EO, Özkaya B, Çetinkaya AY, Microbial fuel cells for energy recovery from waste, *Int J Energy Science (IJES)* 4: 28-30 (2014).
- [68] Lu N, Zhou SG, Zhuang Z, Zhnag JT, Ni JR. Electricity generation from starch processing wastewater using microbial fuel cell technology. *Biochem. Eng. J.* 2009, 43, 246–251.
- [69] Larrosa-Guerrero A., Scott K., Head I. M., Mateo F., Ginesta A., Godinez C. Effect of temperature on the performance of microbial fuel cells, *Fuel*. Volume 89, Issue 12, December 2010, pp. 3985–3994.
- [70] Khan AM and Obaid M. Comparative bioelectricity generation from waste citrus fruit using galvanic cell, fuel cell and microbial fuel cell. *Journal of Energy in Southern Africa*. 2015, 26, 90-99.

Références Bibliographiques.

[71] Cercado-Quezada B, Delia ML, Bergel A. testing various food-industry wastes for electricity production in microbial fuel cell. *Bioresource Technology*. 2010, 101 (8), 2748-2754.

[72] Greaves, T.L.; Drummond, C.J. Protic Ionic Liquids: Properties and Applications. *Chem. Rev.* 2008, 108, 206–237.

[73] D. D. Patel, J. M. Lee, Applications of ionic liquids, *Chem. Rec.* 2012, 12 (3), 329–355.

[74] J. P. Hallet, T. Welton, Room-Temperature Ionic Liquids: Solvents for Synthesis and Catalysis. 2, *Chem. Rev.* 2011, 111, 3508–3576.

[75] Köroğ˘lu, E.O.; Özkaya, B.; Çetinkaya, A.Y. Microbial fuel cells for energy recovery from waste. *Int. J. Energy Sci.* 2014, 4, 28–30.

[76] www.emuasa.es