

ÉCOLE CENTRALE DE LYON

LABORATOIRE AMPERE



Rapport – Projet de recherche

Etude de l'influence du débit
d'alimentation dans un réacteur
Taylor-Vortex microbiologique sur
l'efficacité coulombique

Schnoor Johann-Kilian

16.06.2015

Ce projet était accompagné par:

1. examinateur : PhD Naoufel HADDOUR

2. examinateur : Alexiane GODAIN

Déclaration sur l'honneur

Je soussigné, Johann-Kilian Schnoor, déclare avoir fait ce travail de façon indépendante et en avoir rédigé la totalité. Il n'y a pas d'autres sources ou des aides qui ont été utilisées que lesquelles indiquées.

Ecully, Juin 2015

Johann-Kilian Schnoor

Remerciements

Au début il fut très difficile de trouver un stage dans les laboratoires de l'École Centrale de Lyon qui correspond à mes études en Allemagne. J'ai finalement trouvé le projet au sein du laboratoire Ampère qui m'a donné la possibilité d'avancer dans un nouveau métier et appliquer mon savoir. Je voudrais remercier Naoufel Haddour pour m'avoir donné la possibilité de faire mon projet de recherche dans son équipe des microbiologistes et m'aider à comprendre le métier des biopiles et de biologie environnementale.

Je voudrais bien remercier Alexiane Godain avec qui j'ai travaillé pendant mon projet et qui m'a beaucoup aidé avec la mise en place du réacteur et qui m'a bien montré le laboratoire. Elle m'a toujours donné des conseils et m'a aidé avec mes questions et mes incertitudes.

Je voudrais aussi remercier Sébastien David, Elisa Michel et Agathe Paitier qui ont aussi m'aidé avec mon travail dans le laboratoire et dans le bureau.

Ecully, Juin 2015

Sommaire

Déclaration sur l'honneur	III
Remerciements.....	V
Sommaire	VI
1 Introduction	1
1.1 Les biopiles	1
1.1.1 Réactions dans les biopiles.....	3
1.1.2 Transfer des électrons de microorganismes à anode.....	3
1.1.3 Autre applications des biopiles.....	4
1.2 Le réacteur utilisé	5
1.3 Les Expériences.....	5
2 Matériaux et méthodes	7
2.1 Le réacteur Vortex de Taylor	7
2.1.1 Dimensions de réacteur.....	7
2.1.2 Écoulement de Vortex de Taylor	8
2.1.3 Temps de séjours.....	9
2.2 L'eau utilisée	11
2.2.1 L'OxiTop®.....	11
2.2.2 Concentration de matière organique et cellules.....	12
2.3 Efficacité coulombique	13
3 Les expériences	15
3.1 Mis en place du réacteur.....	15
3.2 Calibrations de pompe péristaltique	17
3.3 Mensurèrent de temps de séjours	19
3.4 Lancement de réacteur	20
3.4.1 Première expérience – débit à 5% - 05.-08.06.2015	20
3.4.2 Deuxième expérience – débit à 10% - 08.-09.06.2015	21

3.4.3	Troisième expérience – débit à 8% - 09.-10.06.2015	22
3.4.4	Quatrième expérience – débit à 13% - 10.-11.06.2015	22
3.4.5	Cinquième expérience – débit à 8% - 11.-12.06.2015	23
4	Analyse des expériences et conclusion	24
4.1	Analyse des expériences	24
4.2	Conclusion	26
4.3	Perspectives	28
	Tableau d'abréviations.....	29
	Bibliographie	30
	Annexe.....	31
	Diagramme exemplaire de space time yield	31
	Diagramme de potentiel à 0 rpm du 05.06.2015	31
	Diagramme de potentiel à 80 rpm du 05.06.2015	32
	Diagramme de potentiel à 0 rpm du 11.06.2015	32
	Diagramme de potentiel à 80 rpm du 11.06.2015	33
	Diagramme de mesures de tension.....	33
	Diagramme de tension de 05.-13.06.2015	34
	Diagramme de tension de 23.05.-13.06.2015.....	34

1 Introduction

Pendant mon stage dans le laboratoire Ampère j'ai travaillé dans l'équipe de génomique microbienne environnementale sur les biopiles microbiennes. L'objectif était de montrer l'influence du débit d'alimentation et des forces de cisaillement exercées sur le biofilm, sur le rendement de la biopile en terme d'efficacité coulombique et de puissance délivrée.

Pour cela, dans un premier temps j'aborderai la nature des biopiles et leur importance dans le futur recyclage de l'eau utilisé. Puis je continuerai par expliquer le mode de fonctionnement du réacteur Taylor et ses avantages pour le fonctionnement d'une biopile.

1.1 Les biopiles

Les biopiles microbiennes sont des cellules électrochimiques qui permettent de produire de l'énergie électrique en utilisant les microorganismes comme biocatalyseurs pour l'oxydation de la matière organique.

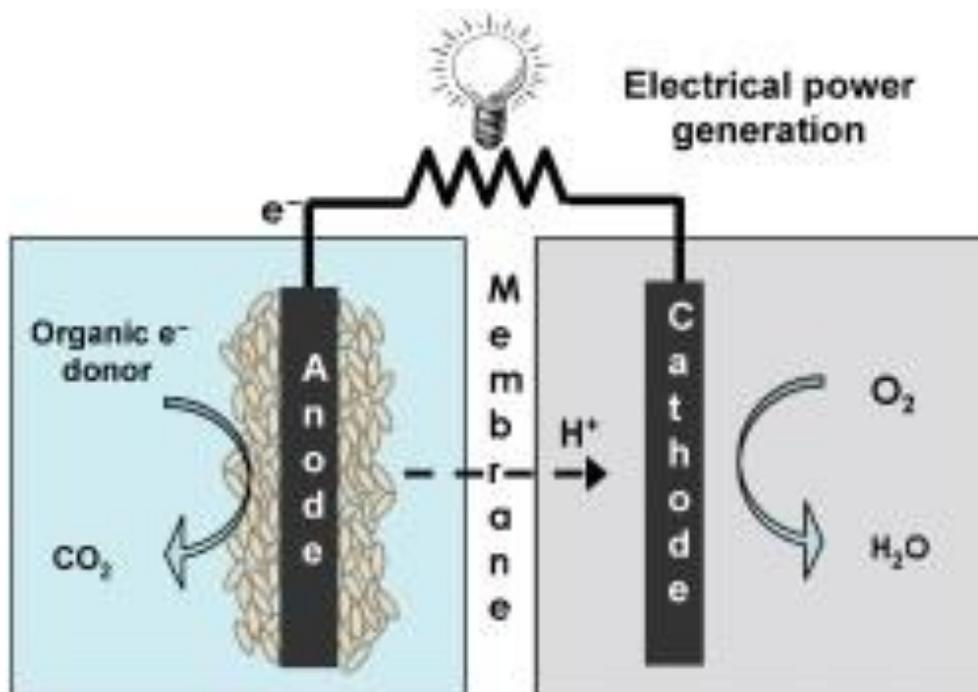


Figure 1 - biopile avec anode, cathode et membrane

Il existe différentes structures de biopiles mais elles sont toujours formées d'une anode, d'une cathode et d'une membrane. Dans la construction que j'ai utilisée, l'ordre diffère. A cause de la solubilité limitée de l'oxygène dans l'eau et parce que la membrane crée une résistance, la cathode et la membrane sont reliées et la cathode est à l'air. Cela nous a aussi permis une installation plus simple dans le réacteur. L'anode est un tissu de carbone sur lequel un biofilm va se développer. D'autres matériaux peuvent être utilisés comme l'acier, l'inox, des métaux précieux ou le carbone activé. Les MO vont oxyder la matière organique carbonée et transférer les électrons à l'anode. Les électrons circulent jusqu'à la cathode où l'oxygène est réduit en eau. Entre l'anode et la cathode on peut utiliser l'énergie produite.

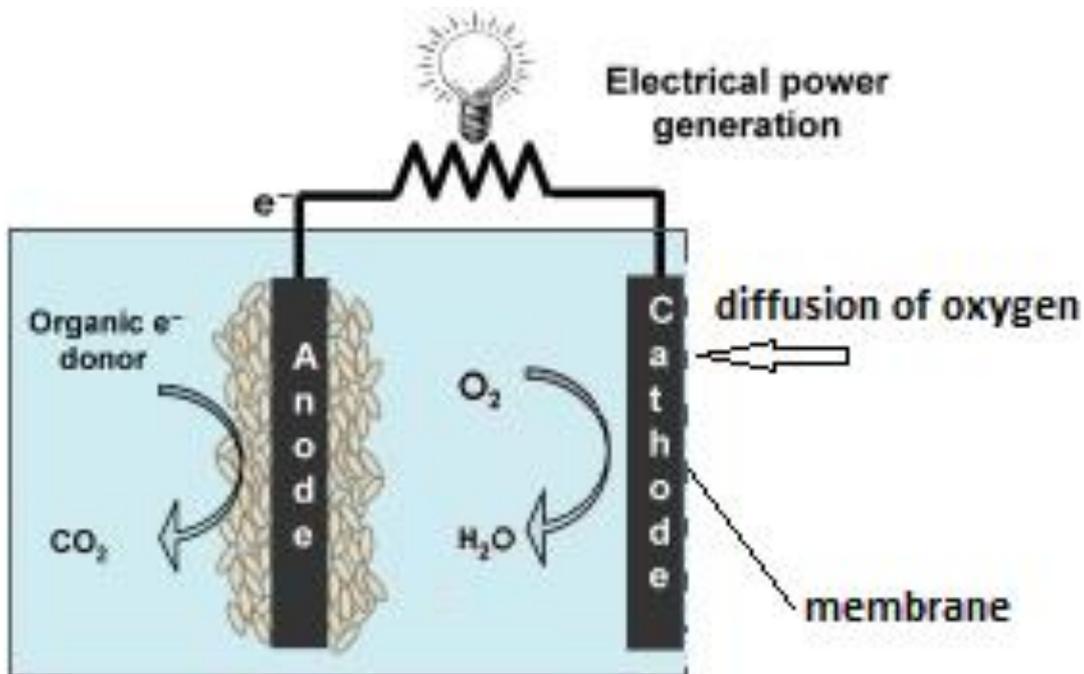


Figure 2 - biopile à l'air

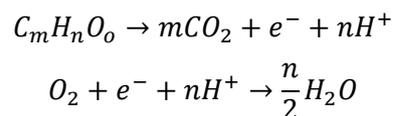
Cette technologie permettrait de produire de l'électricité en recyclant les eaux usées et ainsi diminuer le coût énergétique du traitement des eaux usées. L'objectif est donc double : d'une part avoir une production d'énergie importante et d'autre part réduire la concentration de matière organique dans l'eau. L'avantage des biopiles est qu'il n'y a pas besoin d'une alimentation en oxygène sous pression puisque les

microorganismes impliqués dans la production d'énergie sont des microorganismes anaérobies.

Dans la majorité des usines pour recycler et préparer l'eau, la méthode utilisée actuellement est la filtration et la réduction de la concentration de la matière organique par les MO qui produisent du méthane ou CO₂ et des substances non solubles qui peuvent être brûlées pour la production de chaleur. Pendant ce processus beaucoup de CO₂ est produit et l'efficacité est très faible, parce que les MO utilisés ont besoin d'oxygène pour réduire la concentration de matière organique dans l'eau utilisée. L'alimentation et la préparation de l'oxygène consomment aussi de l'énergie. Avec un nouveau processus anaérobique il y a beaucoup de potentiel pour récupérer plus d'énergie de substances organique de l'eau utilisée.

1.1.1 Réactions dans les biopiles

Dans une biopile il y a une réaction redox. Les MO utilisent le substrat organique et oxydent le carbone. Pendant cette réaction, ils produisent des électrons qui vont être transférés par différentes méthodes à l'anode et par une connexion à la cathode. Là le courant et la tension sont mesurables. A la cathode, l'oxygène de l'air va être réduit.



Dans le composé de substrat le carbone n'est pas aussi négatif que dans le composé de CO₂. Dans le CO₂ la valence de C est de -IV. L'oxygène qui est élémentaire dans l'air n'a pas de charge. Mais après la réduction la valence est -II. La quantité de H₂O qui est produit correspond directement à la quantité des électrons produits.

1.1.2 Transfer des électrons de microorganismes à anode

Le transfert des électrons est très important dans la biopile pour produire un courant et permettre l'utilisation du substrat. Il y a différents types de transport entre les MO et l'anode. On différencie trois types de transfert. Il y a le transfert direct [(a) Figure 3] des MO sur le

tissu de carbone. Les électrons sont transférés directement de la membrane cellulaire au tissu de carbone (TC). Les MO peuvent également transférer leurs électrons indirectement par l'intermédiaire de médiateurs redox. Les molécules sont réduites par les MO et oxydées sur le TC [(b) Figure 3]. La troisième méthode de transfert est réalisée via des nanowires [(c) Figure 3]. Les nanowires sont des pili conducteurs qui relient les MO au TC.

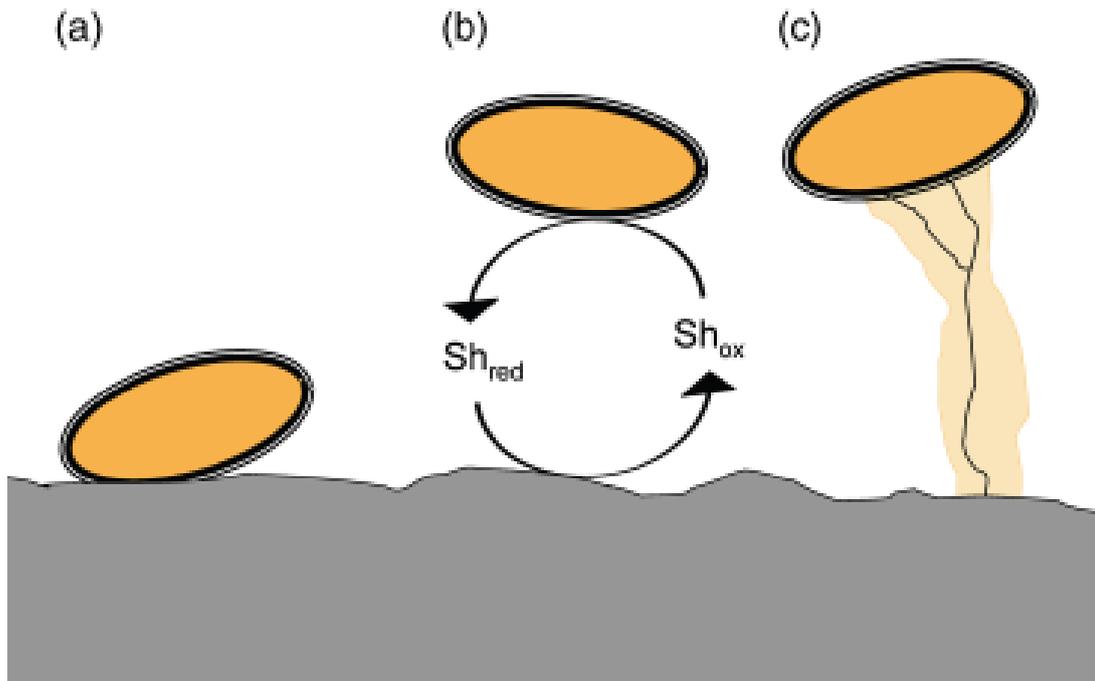


Figure 3 - transfert d'électron entre MO et TC

1.1.3 Autre applications des biopiles

On peut encore utiliser les piles à combustibles microbiologique (PCM) dans le traitement de l'eau. Avec les électrons, des complexes peuvent former des colloïdes qui sont plus faciles à récupérer que les colloïdes non complexés. Les PCM peuvent être utilisés pour la réduction de la pollution dans le sol ou d'autres substances non solubles dans l'eau. Cependant, les PCM peuvent être aussi utilisées d'une autre façon que le recyclage de l'eau utilisée. Il y a des applications où les MO donnent des électrons pour l'électrolyse – production d'hydrogène – et pour former des complexes avec d'autres molécules données. Dans ces applications, le substrat donné n'est pas forcément l'eau utilisée mais une source spécifique de carbone, par exemple le glucose. Avec quelque chimiques

les PCM peuvent être utilisées comme indicatrices pour des sources de carbone dans l'eau, le sol ou autres milieux liquides. (Arends, et al., 2012) (Clauwaert, et al., 2008)

1.2 Le réacteur utilisé

Le réacteur qui était utilisé est un réacteur de Vortex de Taylor (VT) qui est fabriqué à base de Polypropylène. Un réacteur de VT est normalement utilisé pour des expériences qui concernent l'influence des forces de cisaillement sur une surface. L'écoulement de VT est un écoulement très particulier qui crée des vortex opposés qui sont tangentiels à la direction du mouvement des surfaces dans le réacteur. Avec les VT le milieu est bien mélangé et il n'y a pas de gradient de concentration dans le réacteur. Dans ce cas-là, le cylindre intérieur est le cylindre en rotation, le cylindre extérieur est fixe. L'application la plus connue de cette construction est le viscosimètre rotationnel ou viscosimètre de Couette.

1.3 Les Expériences

Pour les expériences il y a plusieurs facteurs qui sont influencés par le changement du débit d'alimentation de substrat. L'hypothèse est que si les MO sont bien fournis avec substrat, les MO changent leur métabolisme en comparaison qu'il y a une rareté de substrat. Il est proposé que l'énergie produite corresponde à la concentration de substrat avec une cinétique monod (Logan, 2014). Ça peut influencer l'efficacité de réduction du COD mais aussi l'efficacité coulombique et la puissance de la biopile. L'EC correspond au courant et à la différence du COD. Si le courant et la différence du COD augmentent assez fort l'EC change pas. Pour un changement de l'EC, un doit varier et l'autre doit rester constante ou doit changer dans l'autre direction. La puissance de la biopile correspond à la loi d'Ohm, parce que la résistance reste constante et seulement la tension sur une résistance externe de 1000 Ohm est mesurée.

Un changement du débit d'alimentation change aussi le temps de séjour du liquide dans le réacteur. Les MO peuvent aussi s'adapter au

changement du temps de séjour pouvant affecter la composition du biofilm et la résistance interne du réacteur. La résistance est la résistance de l'eau entre l'anode et la cathode, qui vient de la conductivité de l'eau. La conductivité dépend aussi de la concentration de substrat parce que le substrat existe sous forme de sel, pouvant augmenter la conductivité. Le biofilm peut affecter le débit d'alimentation, cela étant dû à l'épaisseur de ce biofilm. Il y a aussi la résistance du TC et la résistance des connections entre les cathodes, l'anode et les fils.

2 Matériaux et méthodes

Dans cette partie-là, je vais faire une présentation du réacteur qui était utilisé et les différentes méthodes de mesure, l'Oxip®[®], EasyLog, le courant et la tension, qui ont été utilisées pendant les expériences. Je vais expliquer et mettre en contexte l'EC et le temps de séjours.

2.1 Le réacteur Vortex de Taylor

Pour les expériences, un réacteur VT est mis en place et alimenté avec l'eau utilisée par l'unité de contrôle Biostat B de B. Braun Biotech International. Le cylindre de réacteur est actionné par le moteur de l'unité de contrôle. Le réacteur est spécialement construit pour les expériences dans l'atelier de l'institut Ampère.

Le réacteur consiste en deux cylindres, un intérieur qui tourne et l'autre extérieur dans lequel les cathodes à air sont installées. Il y a huit cathodes à air. Une est toujours arrangée face à face d'une autre, les cathodes sont arrangées sur quatre différentes hauteurs. Il y a des fils qui connectent les tôles connectant les fils et les cathodes à l'air. Pour le développement d'un biofilm il y a une résistance de 1000 Ohm entre l'anode et les cathodes qui est plus grand que la résistance interne. Pour calculer le courant et calculer l'efficacité coulombique, la tension sur la résistance est mesurée en fonction du temps.

2.1.1 Dimensions de réacteur

La géométrie du réacteur peut être divisée en intérieure et extérieure. Le cylindre extérieur a une hauteur de 380 mm et un diamètre intérieur de 189 mm. Le cylindre intérieur a aussi une hauteur de 380 mm mais un diamètre extérieur de 160 mm. La distance entre les cylindres est donc de 14.5mm. Le moteur qui actionne le cylindre intérieur est contrôlé par l'unité de contrôle Biostat B qui peut changer la vitesse entre 25 et 1200 rpm, la zone intéressante pour les expériences est située entre 25 et 300 rpm. Cette zone est déterminée avec un calcul de cisaillement et d'écoulement. Dans ce calcul il a été montré qu'avec une vitesse plus

rapide que 300 rpm, l'écoulement est turbulent et il n'y a pas encore l'écoulement de VT qui est essentiel pour le mélange dans le réacteur.

2.1.2 Écoulement de Vortex de Taylor

L'écoulement de VT est un phénomène de transition entre l'écoulement laminaire et l'écoulement turbulent qui se forme entre deux surfaces en mouvement. L'avantage de VT sur l'écoulement laminaire, c'est que les vortex permettent un mélange de l'eau dans le réacteur et évite des gradients de concentrations et de pH. Ça nous a permis de développer un biofilm sur notre TC. Pour évaluer quel type d'écoulement prédomine dans le réacteur la formule proposée est :

$$Ta = 4 \cdot Re^2 \cdot \frac{R_{ext} - R_{int}}{R_{ext} + R_{int}} = 4 \cdot \left(\frac{\omega}{v}\right)^2 \cdot R_{int}^2 \cdot \frac{(R_{ext} - R_{int})^3}{R_{ext} + R_{int}}$$

$$Re = \frac{\omega \cdot R_{int} \cdot (R_{ext} - R_{int})^3}{v^2}$$

Pour différencier les différents types d'écoulement (Barbouche, 2008) propose des différents nombres de Taylor (Ta) critiques :

- Ecoulement de Couette $Ta < Ta_c = 50$
- Ecoulement en vortex de Taylor $Ta_c < Ta < Ta_w$
- Ecoulement turbulent $Ta_w = 40000$

Pour assurer que les chiffres proposés sont bien une simulation d'écoulement, nous avons travaillé avec COMSOL Multiphysics. Nous avons utilisé différentes vitesses de cylindre pour calculer les nombre de Reynolds, le nombre de Taylor et le cisaillement sur le TC.

La géométrie du réacteur est enregistrée dans COMSOL et les calculs pour les différentes vitesses sont faits automatiquement. Le logiciel a donné des images afin de visualiser les résultats.



Figure 4 - champ des vitesses et nombre de Reynolds

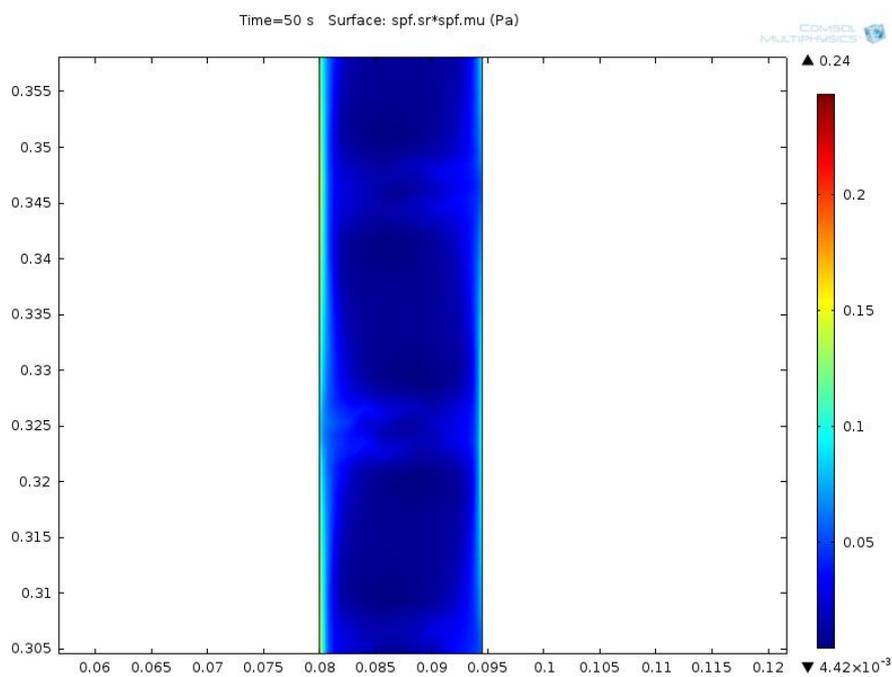


Figure 5 - Cisaillement dans l'espace entre cylindre intérieur et extérieur

2.1.3 Temps de séjours

Le temps de séjours c'est un nombre caractéristique d'un réacteur qui correspond au débit d'alimentation et au volume de réacteur.

$$\tau = \frac{V}{\dot{V}}, \quad [\tau] = \frac{1}{h}$$

Le paramètre plus connu des réacteurs en continu est le taux de dilution D .

$$D = \frac{1}{\tau}, \quad [D] = h$$

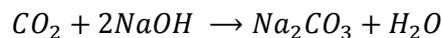
Le temps de séjours c'est un indicateur pour combien de temps l'eau reste dans le réacteur et combien de temps il prend pour changer le milieu dans le réacteur en respect de concentration de substrat et de cellules.

2.2 L'eau utilisée

Pendant les expériences, l'eau usée qui est utilisée vient d'une station de traitement des eaux usées. L'eau était stockée dans le congélateur pour quelques semaines. En fin d'avril 40L de l'eau ont été dégelées dans le réfrigérateur. Après la filtration de l'eau pour éviter un blocage de la pompe péristaltique de l'unité contrôle Biostat® B, la concentration de cellule et de matière organique a été mesurée.

2.2.1 L'OxiTop®

L'OxiTop® est un appareil pour mesurer la diminution de la pression dans une bouteille. Dans la bouteille, il y a l'eau avec des MO et du substrat, des tablettes d'hydroxyde de sodium dans un empiècement en gomme et un agitateur magnétique. Les MO utilisent le substrat et produisent du CO₂ et peut-être du méthane. Le CO₂ réagit avec l'hydroxyde de sodium et forme du carbonate de sodium et de l'eau.



La capture du CO₂ résulte d'une diminution de pression dans la bouteille qui est mesurée par l'OxiTop®. L'OxiTop® donne une valeur entre 0 et 40. En fonction du volume d'eau dans la bouteille, la valeur donnée est multipliée par un facteur entre 1 et 100. La valeur calculée correspond à la concentration de matière organique dans l'eau en mg/L. la concentration maximale peut être 4000 mg/L. Le Volume dans la bouteille est dépendant de la concentration de matière organique.

La mesure est faite à 20°C, dure cinq jours et nous donne une valeur qui est connue comme demande biochimique en oxygène (DBO5) ou biochemical oxygen demand (BOD5). La valeur de BOD5 correspond aussi à la demande chimique en oxygène (COD). L'approximation c'est :

$$COD \approx 2 \cdot BOD_5$$

Avec l'OxiTop® la concentration de matière organique avant et après le passage dans le réacteur peut être déterminée. Avec les valeurs on peut calculer la variation de COD dans le réacteur, important pour déterminer l'efficacité coulombique.

2.2.2 Concentration de matière organique et cellules

Pour s'assurer que l'eau utilisée est bien préparée pour les expériences, des mesures de concentration de matière organique et de concentration des cellules ont été faites. Nous avons utilisé deux bouteilles d'eau utilisée qui était filtrée par un filtre à papier et deux bouteilles d'eau utilisée qui ont été encore filtrées par un filtre de PTFE de 45 μm . La concentration déterminée était seulement de 16 mg/L dans les premières bouteilles. Dans les autres bouteilles rien était mesuré parce qu'il ne reste pas assez de MO pour consumer le substrat.

Pour les expériences, la concentration de 16 mg/L était trop faible : l'eau a été préparée et 20 mM/L d'acétate de sodium (NaAc) ont été ajoutés. Après ça la concentration de matière organique est mesurée avec l'OxiTop® pour vérifier la quantité de matière organique ajoutée. Avec 20 mM/L une concentration d'environ 1200 mg/L de NaAc a été espérée. C'est aussi la valeur qui est vérifiée par les mesures d'OxiTop®. Pendant les mesures et le changement de débit, l'OxiTop® est utilisé pour mesurer les différences entre la concentration de DBO avant et après le réacteur. Cette valeur est très importante pour calculer l'EC

Pour être sûr qu'il y a assez des MO pour développer un biofilm sur le TC dans le réacteur, un comptage du nombre des cellules est nécessaire. Le nombre déterminé est 3200 cellules/ μL . Finalement pour les expériences il est important de rappeler que presque toute de la matière organique est artificiel que donne plusieurs possibilité pour les expériences à venir.

2.3 Efficacité coulombique

L'EC est utilisée pour comparer les électrons qui sont produits par les MO avec le nombre des électrons qui pourraient être produits. La différence est à cause des MO qui ne produisent pas seulement des électrons par l'oxydation de substrat mais aussi croissent et utilisent le substrat pour produire quelques sous-produits. La formule utilisée prend en compte plusieurs paramètres.

$$EC = \frac{M \cdot I}{F \cdot b \cdot q \cdot \Delta COD}$$

M représente la masse molaire du substrat, I est le courant, F est la constante Faraday, b est le nombre des moles d'électrons produits par mole de substrat, q est le débit d'alimentation et la COD représente la concentration de substrat.

L'objectif c'est de faire des mesures avec différents courants et différents débits d'alimentation pour trouver le point maximal de l'EC en fonction des deux. Ça doit nous donner un graphe à la façon de Diagramme exemplaire de space time yield (Page 31). Après les mesures des graphes où la puissance est multipliée avec le ratio de dilution et divisée par le volume de réacteur. Mais aussi la consommation de substrat, ça veut dire le changement de la concentration de matière organique, sur le volume et le temps.

EC dépend aussi de la résistance dans le réacteur, la résistance interne R_{int} . La résistance interne consiste de plusieurs termes qui correspondent à différents parts du circuit électrique.

$$R_{int} = R_{\Omega} + R_{cathode} + R_{anode}$$

C'est la somme des résistances ohmique, qui consiste de la résistance des contacts, des fils et la résistance de l'eau, la résistance de cathode et la résistance de l'anode. Pendant le développement de biofilm, la résistance de l'anode où ils se placent les MO augment. Quatre mesures du potentiel ont fait pour déterminer la résistance interne. Ils ont fait à deux différent jours et avec le réacteur en tournant et sans tournant. Avec eux on peut déterminer la résistance interne exacte et déterminer la puissance maximale du réacteur. Les formules donné par approximation

des valeurs mesurés peut être utilisé pour calculer les valeurs on cherche.

Puissance surfacique de 05.06.2015 à 0 rpm

$$\frac{P}{A} = P'' = -188,6 \cdot I''^2 + 902,08 \cdot I'' - 23,338$$

$$\frac{dP}{dA} = -377,2 \cdot I'' + 902,08 = 0$$

$$I'' = 2,392 \frac{mA}{m^2} \rightarrow \frac{P}{A_{max}} = 1055,3 \frac{\mu W}{m^2}$$

$$R_{int} = \frac{U}{I} = \frac{-33,898 \cdot I'' + 163,39}{I'' \cdot A} = 181,10 \Omega$$

Puissance surfacique de 05.06.2015 à 80 rpm

$$\frac{P}{A} = P'' = -6,183 \cdot I''^2 + 149,43 \cdot I'' - 8,1362$$

$$\frac{dP}{dA} = -12,366 \cdot I'' + 149,43 = 0$$

$$I'' = 12,084 \frac{mA}{m^2} \rightarrow \frac{P}{A_{max}} = 894,72 \frac{\mu W}{m^2}$$

$$R_{int} = \frac{U}{I} = \frac{-6,0188 \cdot I'' + 146,12}{I'' \cdot A} = 31,96 \Omega$$

Puissance surfacique de 11.06.2015 à 0 rpm

$$\frac{P}{A} = P'' = -59,136 \cdot I''^2 + 310,54 \cdot I'' - 3,7834$$

$$\frac{dP}{dA} = -118,272 \cdot I'' + 310,54 = 0$$

$$I'' = 2,626 \frac{mA}{m^2} \rightarrow \frac{P}{A_{max}} = 403,90 \frac{\mu W}{m^2}$$

$$R_{int} = \frac{U}{I} = \frac{-57,62 \cdot I'' + 303,84}{I'' \cdot A} = 305,71 \Omega$$

Puissance surfacique de 11.06.2015 à 80 rpm

$$\frac{P}{A} = P'' = -5,697 \cdot I''^2 + 302,08 \cdot I'' + 118,28$$

$$\frac{dP}{dA} = -11,394 \cdot I'' + 302,08 = 0$$

$$I'' = 26,512 \frac{mA}{m^2} \rightarrow \frac{P}{A_{max}} = 4122,68 \frac{\mu W}{m^2}$$

$$R_{int} = \frac{U}{I} = \frac{-5,9584 \cdot I'' + 315,65}{I'' \cdot A} = 31,30 \Omega$$

3 Les expériences

Parce que l'installation et lancement du réacteur ont pris beaucoup plus de temps qu'espéré les expériences n'ont pas avancées rapidement. Seulement après plusieurs semaines le réacteur était finalement prêt pour commencer avec quelques mesures. Les premières mesures ont été faites pendant la dernière semaine de mon stage dans le laboratoire.

3.1 Mis en place du réacteur

Avant commencer avec les expériences le réacteur devrait être mis en place. Pour des raisons de praticabilité et pour être capable à déplacer le réacteur plus tard le réacteur est placé sur une table mobile.



Figure 6 - réacteur Taylor Vortex sur table mobile

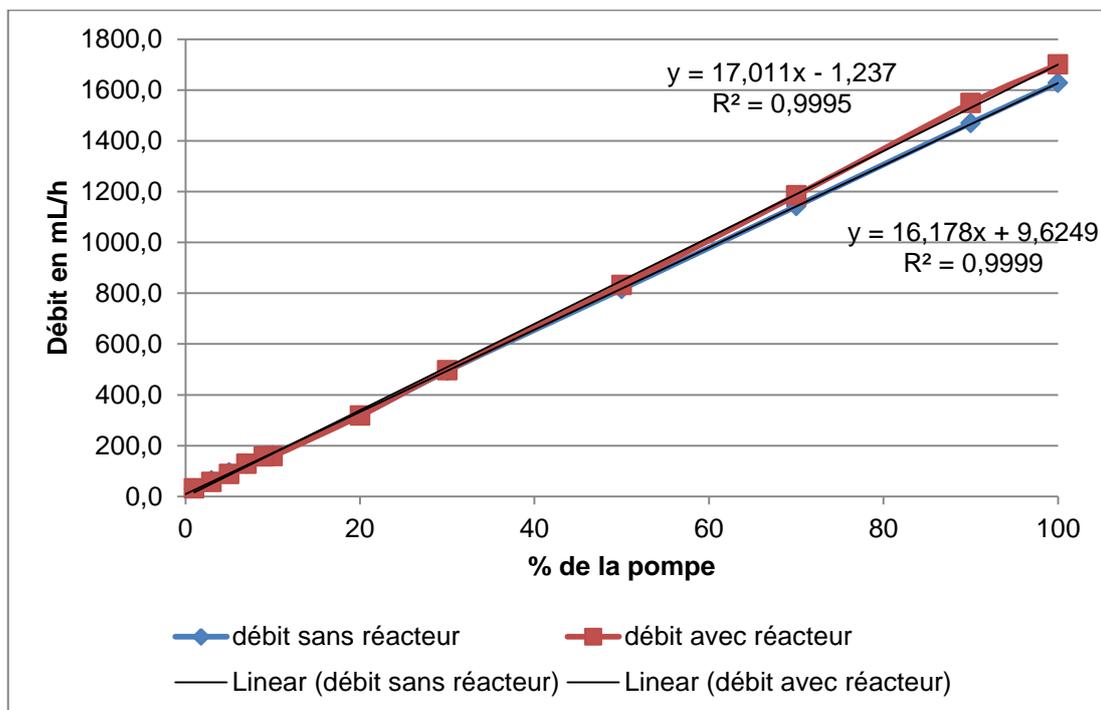
Le réacteur est monté sur un plateau et au-dessus il y a le moteur qui tourne le cylindre intérieur. A cause d'inétanchéité quelques changements au design original ont été faits. En bas du réacteur un capteur est installé pour récupérer l'eau qui sort le réacteur vers l'axe de

rotation. L'eau est collectée dans une bouteille et est alimentée par une pompe péristaltique dans le bidon où l'eau qui sort du réacteur est récupérée. Pour être capable de nettoyer et changer les tuyaux un système des connecteurs et robinets ont été installés. Avec ce système-là, on peut prendre des échantillons de l'eau qui entre dans le réacteur mais aussi nettoyer les tuyaux qui connectent le substrat avec le réacteur. Vers le té on peut aussi injecter des substances subliminaires comme un colorant. Pour assurer qu'il n'y a pas de l'air dans le réacteur la sortie du réacteur est plus haute que le réacteur. A cause de ça les gazes comme carbone dioxyde et méthane qui sont produit par les MO peuvent aussi sortir le réacteur plus facilement.

3.2 Calibrations de pompe péristaltique

Pour s'assurer que le débit d'alimentation est exact des mesures avec la pompe péristaltique qui est utilisée sont faites. Pour déterminer la différence entre le débit avec et sans réacteur deux mesures sont faites. Une fois les différents débits sont mesurés. Parce que l'unité de contrôle travaille avec les pourcentages les mesures sont faites à 100%, 90%, 70%, 50%, 30%, 20%, 10%, 9%, 7%, 5%, 3%, 1%. La masse de l'eau qui était pompée est déterminée par une balance. Le débit était mesuré pendant cinq minutes et après multiplié par 12 pour arriver au débit pour une heure.

Les deux graphes faits montrent le débit en mL/h sur le pourcentage de la pompe.



Graph 1 - débit d'alimentation sur % de la pompe

La différence entre les deux graphes vient de la hauteur de l'eau d'alimentation. Après le réacteur était mis en place le réservoir avec l'eau d'alimentation est placé sur l'unité de contrôle pour donner un peu de pression hydraulique pour assurer que la pompe n'a pas des problèmes à cause de la hauteur du réacteur.

Débit sans réacteur : $\dot{V} = 16,178 \cdot \% + 9,6249$, [\dot{V}] = mL/h

Débit avec réacteur : $\dot{V} = 17,011 \cdot \% - 1,237$, [\dot{V}] = mL/h

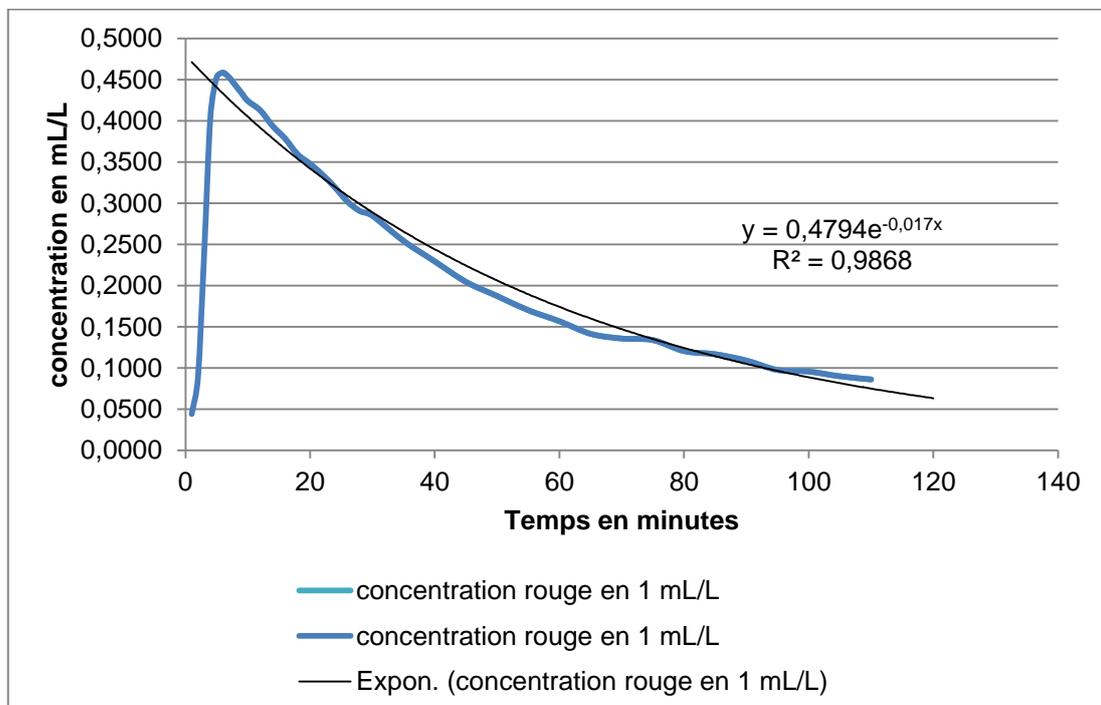
Avec les formules données par Excel le temps de résidence et le ratio de dilution sont calculés, mais c'est aussi possible maintenant de choisir un débit qui correspond à un spécifique temps de résidence ou ratio de dilution qui fait faire des expériences plus facile.

3.3 Mesurèrent de temps de séjours

Pour s'assurer que le réacteur est bien mélangé des mesures de temps de séjours sont faits avec un colorant qui est injecté dans le tuyau d'alimentation. La concentration est mesurée par un photomètre. Le colorant utilisé est E122 - Azorubine duquel le maximum de la longueur d'ondes est à 515 nm. Pour déterminer la concentration une référence est faite avec une concentration de 2 μ L de colorant dans 2 mL d'eau distillée. L'absorbance de cette concentration est 0,523 qui représente une concentration de 1 mL/L.

Parce que le volume du réacteur est 3,5 L, 3,5 mL de colorant sont injectés dans le réacteur pour arriver à la concentration de référence. Après l'injection les premières 10 minutes la concentration est mesurée chaque minute. Entre minute 10 et 30 minutes la concentration est mesurée tous les deux minutes. Après ça la concentration est mesurée chaque cinq minutes jusqu'à 110 minutes.

Avec la concentration de référence les mensurèrent de l'absorbance sont transformés à la concentration. Les valeurs sont mises dans un graphe qui donne la concentration en fonction du temps.



Graphe 2 - concentration de colorant sur le temps

3.4 Lancement de réacteur

Après la mise en place et les premières mesures fait, le réacteur est vidé et après alimenté avec l'eau utilisée pour la première fois. Comme calculé, on avait besoin de 3,5 L d'eau usée pour remplir le réacteur. Le réacteur a tourné à 80 rpm et une boucle avec 1 L de l'eau usée est créée pour laisser le biofilm se développer sur le TC. A 80 rpm le nombre de Reynolds est estimé à 9718, ça correspond à un nombre de Taylor de 4137. La force de cisaillement arrive à 0,05 N/m² sur la surface de TC. Après cinq jours l'eau est changée et deux mesures d'OxiTop® sont lancées pour vérifier que les MO ont utilisés tout le substrat qui était dans l'eau usée. L'eau qui remplace l'eau dans la boucle est un mélange de 400 mL l'eau usée et 400 mL l'eau frais. A cause de pertes trois jours plus tard, 175 mL d'eau usée sont ajoutées. Trois jours plus tard encore 210 mL d'eau usée sont ajoutées. Les mesures ont donné une valeur BOD₅ de 100 mg/L pour l'eau qui était dans le réacteur, ça correspond à la valeur minimale de 100 mg/L proposée dans une recherche récente (Logan, 2014). La tension sur la résistance est mesurée tout le 10 s par le data logger EL-USB-ACT de LASCAR. Les résultats sont exportés en Excel et un graph et mis en place avec la tension sur le temps.

3.4.1 Première expérience – débit à 5% - 05.-08.06.2015

Après le réacteur était totalement préparé et le biofilm a se développé, la première manipulation était commencée. Le débit choisi était 5%, ça correspond à 2,012 L/jour l'eau usée qui était ajouté avec 20 mM/L de NaAc comme expliquer avant (Page 11). Le temps de résidence est 1,735 jour et le ratio de dilution est 0,024 1/h. La concentration des cellules dans le sortir de réacteur est $1,38 \cdot 10^5 \frac{\text{cellules}}{\text{mL}}$, le comptage est fait avec la cellule de Malassez sous le microscope. La concentration de substrat qui est alimenté dans le réacteur était mesurée et une diminution significative a été vérifiée, qui est probablement à cause des MO qui utilisent déjà le substrat quand il est stocké dans le réfrigérateur et pendant l'expérience. La concentration de BOD₅ était vérifié à $600 \pm 50 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$, le BOD₅ après le réacteur était aussi mesuré : $BOD_5 = 80 \pm$

$20 \frac{mg}{L}$. La concentration était vérifiée par deux mesures. La tension sur la résistance était en moyenne 157 mV pendant les mesurèrent, avec la loi d'Ohm le courant peut être calculé.

$$I = \frac{U}{R} = \frac{0,157V}{1000\Omega} = 0,157mA$$

La surface des cathodes est 1900 cm^2 .

$$I'' = \frac{I}{A} = \frac{0,157mA}{1900cm^2} = 8,26 \cdot 10^{-4} \frac{A}{m^2}$$

Avec la différence des concentrations de BOD_5 et le courant l'EC peut être déterminé.

$$EC = \frac{M \cdot I}{F \cdot b \cdot q \cdot \Delta COD} = \frac{32 \cdot 0,000157}{96485,34 \cdot 4 \cdot 2,329 \cdot 10^{-8} \cdot (600 - 80)} = 1,075 \cdot 10^{-3}$$

3.4.2 Deuxième expérience – débit à 10% - 08.-09.06.2015

Après avoir rempli le bidon d'alimentation avec de nouvelles eaux usées auxquelles était ajoutée du NaAc, le débit d'alimentation a été augmenté à 10%. Ça correspond à 4,053 L/h et 2,815 mL/min. Le temps de résidence est 0,861 jours et le ratio de dilution est 0,048 1/h. Après le changement du débit d'alimentation la tension sur la résistance a été beaucoup augmentée de 135,5 mV à 178,7 mV, en moyenne ça fait 157,06mV. Pour le courant la loi d'Ohm est appliquée.

$$I = \frac{U}{R} = \frac{0,15706V}{1000\Omega} = 0,15706mA$$

Avec la surface des cathodes, qui est 1900 cm^2 , le courant surfacique est calculé.

$$I'' = \frac{I}{A} = \frac{1,5706 \cdot 10^{-4}A \cdot 10000cm^2}{1900cm^2 \cdot m^2} = 8,27 \cdot 10^{-4} \frac{A}{m^2}$$

Des échantillons pour mesurer la concentration au sortir sont pris quelques minutes après le changement, un autre après 4 heures et un dernier avant le changement de débit. Les OxiTops® sont lancées mais les résultats ne vont pas arriver à l'heure pour calculer l'EC des expériences pour ce rapport final. Ils vont être présentés pendant la soutenance. L'eau qui sort du réacteur est moins claire qu'avec le débit de 5%. Si ça vient d'une concentration de substrat plus grand ou d'une concentration des cellules plus grand n'est pas sûr mais la concentration des cellules au

débit 10% est $5,25 \cdot 10^5 \frac{\text{cellules}}{\text{mL}}$ et $5,66 \cdot 10^5 \frac{\text{cellules}}{\text{mL}}$ qui est plus grand que pendant le débit de 5%.

3.4.3 Troisième expérience – débit à 8% - 09.-10.06.2015

Quand le courant est fortement augmenté le débit était diminué le matin du prochain jour. Le débit d'alimentation de 8% correspond à 3,236 L/h et 2,247 mL/min. Le temps de résidence est 1,078 jours et le ratio de dilution est 0,039 1/h. avec un minimum de tension de 178 mV et un maximum de 224,4 mV, la moyenne est 199,8 mV. La concentration des cellules est $5,15 \cdot 10^5 \frac{\text{cellules}}{\text{mL}}$. Le courant et le courant surfacique sont aussi calculer.

$$I = \frac{U}{R} = \frac{0,1998V}{1000\Omega} = 0,1998mA$$

$$I'' = \frac{I}{A} = \frac{0,1998mA}{1900cm^2} = 1,05 \cdot 10^{-3} \frac{A}{m^2}$$

Pour les mesures de BOD₅ deux échantillons sont pris. Un Après le changement de débit et l'autre avant le changement de débit le martin du prochain jour. Les résultats sont prévus pour la semaine de 15. Juin.

3.4.4 Quatrième expérience – débit à 13% - 10.-11.06.2015

Le débit d'alimentation de 13% correspond à 5,278 L/h et 3,665 mL/min. Le temps de résidence est 0,661 jours et le ratio de dilution est 0,063 1/h. avec un minimum de tension de 225,5 mV et un maximum de 285,1 mV, la moyenne est 258,9 mV. Le courant et le courant surfacique sont aussi calculer.

$$I = \frac{U}{R} = \frac{0,2589V}{1000\Omega} = 0,2589mA$$

$$I'' = \frac{I}{A} = \frac{0,2589mA}{1900cm^2} = 1,36 \cdot 10^{-3} \frac{A}{m^2}$$

Deux échantillons sont pris. Un après le changement de débit de 8% à 13% et l'autre avant le changement de débit de 13% à 8%. Les résultats sont prévus pour la semaine de 15. Juin.

3.4.5 Cinquième expérience – débit à 8% - 11.-12.06.2015

Pour ajuster le débit pour le weekend et jusqu'au mercredi, le débit est encore diminué à 8% pour assurer qu'il y a assez de substrat pour nourrir les MO pendant le weekend. Le débit d'alimentation de 8% correspond à 3,236 L/h et 2,247 mL/min. Le temps de résidence est 1,078 jours et le ratio de dilution est 0,039 1/h. Le courant a se stabilisé à 282 mV et le débit reste au même niveau pour les jours à venir. Le courant et le courant surfacique sont aussi calculer.

$$I = \frac{U}{R} = \frac{0,282V}{1000\Omega} = 0,282mA$$

$$I'' = \frac{I}{A} = \frac{0,282mA}{1900cm^2} = 1,48 \cdot 10^{-3} \frac{A}{m^2}$$

Pour les mesures de BOD₅ un échantillon est pris après le changement de débit. Le résultat est prévu pour la semaine de 15. Juin. L'idée de rechangeement de débit était de regarder, si l'augmentation de tension était à cause de la concentration de substrat dans le sorti du réacteur ou que les MO ont eu besoin de plus de temps pour s'ajuster à les conditions dans le réacteur. Parce que la vitesse de cylindre interne était constant on peut présumer que la composition des biofilm était la même pendant tous les manipulations.

4 Analyse des expériences et conclusion

Les expériences ont nous montrées que le mis en place d'un réacteur VT est très compliquer et il y a beaucoup de paramètres et influences externe qui change les résultats dans une façon ne pas revue. Parce que le montage apparent n'est pas encore optimal et il y a beaucoup de possibilité pour perfectionnement.

4.1 Analyse des expériences

Pour l'analyse des expériences la tension qui est mesuré sur la résistance est un indicateur plus utile que prévu. Spécialement avant des manipulations la tension nous donne une idée qu'est-ce qui se passe dans le réacteur. L'augmentation très faible pendant les premières jours est un indicateur que les MO ont besoin de beaucoup de temps pour s'adapter aux les nouveaux conditions de vie. Les fluctuations de tension correspondent à l'heure de jour. Ça c'est un indice que la température est aussi une influence qui change le métabolisme des MO ou la vitesse avec laquelle les MO consomment le substrat. C'était aussi vérifier quand le bidon du substrat était rempli avec nouveau substrat froid qui était dans le frigo. Ça a laissé baisser la tension un dixième de mV. Que l'on peut voir le 26.05., le 01.06., le 02.06. et très fort le 08.06. Les interruptions ou les chutes de la tension viennent des interruptions de la connections entre le circuit et l'instrument de mesure pendant des mesures de potentiel (le 05. et le 11.06.) ou à cause des court-circuits qui sont produisent par des accumulations de l'eau entre les fils. Après tous les fuites sont trouvé et bouché les court-circuits sont évités.

Les différents débits d'alimentation et l'augmentation de la tension nous ont montrés qu'une alimentation avec assez de substrat est essentielle pour la croissance des MO et aussi pour le développement du biofilm. A cause des mesures d'OxiTop®, qui ne sont pas encore finis, l'hypothèse que la tension augment avec la concentration de substrat utilisée n'était pas vérifier. Non plus l'influence de débit d'alimentation à l'EC. Néanmoins c'était possible à montre qu'avec le développement de biofilm et la stabilisation de la tension à 282 mV, la puissance surfacique est

augmentée beaucoup de $894,72 \mu\text{W}/\text{m}^2$ à $4122,68 \mu\text{W}/\text{m}^2$ (Page 13) pendant les manipulations. Mais si on fait un graphe avec la tension en moyenne sur le ratio de dilution on peut proposer une tendance de l'augmentation de la tension avec l'augmentation de débit d'alimentation (Page 33).

Le lancement du réacteur nous a montré que les MO ont besoin de beaucoup de substrat au début du développement de biofilm sur le TC. Le boucle qui était fait pour le développement a nourri les MO mais pas avec assez de substrat pour un rapide développement de biofilm. Les MO sont consommées tout le substrat et ça a dilué la concentration de substrat dans le boucle et a donné un caractéristique d'une fermentation de batch avec un cinétique de Monod. Pendant le basement de la concentration la croissance des MO a diminué et le développement de biofilm est progressé moins vite. Quand il y avait le réacteur avec une alimentation de substrat en continue il n'y avait pas de limitation de substrat et le développement de biofilm pourrait avancer sans interruption.

4.2 Conclusion

Les mesures et manipulations ont montrés que le system avec le réacteur VT et les différents débits d'alimentation n'est pas assez simples à manipuler qu'espérer. Pendant les expériences il se monte des complications qui sont enrayés l'avancement de projet et finalement le temps est été trop court pour arriver à des résultats pour fortifier mon hypothèse et il manque encore des résultats qui monte l'influence de débit d'alimentation sur l'EC.

Le première et encore seule valeur pour l'EC est très petite. C'est peut-être à cause de la croissance des MO qui ont eu entrain de développement de biofilm et n'ont pas produit d'énergie électrique parce qu'ils ont utilisés le substrat pour s'adapter aux nouveaux conditions mais aussi pour la multiplication. Je pense que les mesures qui vont arriver cette semaine-là vont nous donner plus des informations si le développement de biofilm a intervenu de la production d'énergie électrique.

Finalement il y a trois paramètres qui sont identifiés qu'important :

- Concentration de substrat dans le réacteur
- Temps de séjours dans le réacteur
- Température de réacteur et autours

A grâce des mesures de la tension, la température était identifiée comme une influence. On sait maintenant que la production des électrons est aussi une fonction de la température de réacteur et milieu. Ça donne la nécessaire de mesurer la température en continue dans la futur pour être capable de analyser les mesures plus détaillé. Le graphe de la température suggérer qu'une température haut est mieux pour la production de l'énergie électrique. Pour la futur ça c'est bien parce que dans l'application des biopils dans le métier de traitement de l'eau refroidissement est une application très chère et à cause de ça impossible à appliquer.

Par contre de la Diagramme de mesures de tension (Page 33) finalement la croissance de la tension est diminué et a se stabilisé à une valeur fixe. Je me pose la question si le point stable est à cause de le temps de séjours ou à cause de la concentration qui est alimenté dans le réacteur

parce que les résultats ne sont pas conclusifs. Pour vérifier lequel des deux facteurs est le plus significatif on a besoin des nouvelles séries de mesure. Dans ce contexte-là l'influence dans l'EC est en fin plus intéressante que la production de l'énergie électrique parce que l'objectif des biopiles est le traitement de l'eau et l'énergie électrique est seulement un sous-produit qui va nous aider à réaliser et financer dans les applications à venir. C'est très important de prêter l'attention à l'indépendance de temps de séjour et concentration de substrat pendant les nouvelles manipulations.

4.3 Perspectives

Pour les manipulations, expériences et mesures à venir il y a plusieurs facteurs qu'on doit observer. Quand déjà marquer les mesures de la température pendant des manipulations est très important de validation et reproduction des expériences. L'alternative est de placer le réacteur dans un endroit isotherme ou réfrigérer.

Pour regarder la croissance il est aussi important de mesurer la concentration de oxygène dans l'entrée de réacteur et peut-être dans le sorti de réacteur pour assurer que les conditions dans le réacteur sont vraiment anaérobique et les MO vont produire de l'énergie électrique.

Des manipulations avec différent débit d'alimentation et différent concentration de substrat qui sont vraiment intéressant à regarder après les mesures qui ont déjà faits. Les mesures faites ont montrés qu'il y a une corrélation entre le débit d'alimentation qui corresponde finalement au temps de séjours et la concentration de substrat dans le réacteur. Mais en ce moment-là il n'est pas possible à distinguer quel est le facteur plus important.

Pour nouvelle manipulations il est aussi important de rappeler que le lancement de réacteur avec une boucle de substrat est bien pour utiliser peu de l'eau. Mais en effet il est mieux de l'utiliser une structure ou le substrat n'est pas encore utiliser pour éviter des problèmes d'insuffisance de substrat. C'est aussi important de n'avoir pas une concentration trop grand de MO dans le débit d'alimentation qui entre le réacteur pour être sûr que la concentration de substrat dans le réservoir est la même que dans l'entrée de réacteur.

Tableau d'abréviations

BOD	biological oxygen demand
BOD ₅	biological oxygen demand après cinq jours
COD	chemical oxygen demand
DBO	demande biochimique en oxygène
EC	efficacité coulombique
MO	Microorganisme
NaAc	acétate de sodium
PCM	piles à combustibles microbiologique
TC	tissue carbonique
VT	Vortex de Taylor

Bibliographie

- A kinetic perspective on extracellular electron transfer by.* **Torres , I. and et al. 2009.** 2009, Federation of European Microbiological Societies.
- Arends, Jan B. A. and Verstraete, Willy. 2012.** *100 years of microbial electricity production:.* Gent, Belgium. : Microbial Biotechnology, 2012.
- Barbouche, Naziha. 2008.** *Réponse biologique de cellules animales à des contraintes hydrodynamiques.* Nantes : s.n., 2008.
- Clauwaert, Peter, et al. 2008.** *Minimizing losses in bio-electrochemical systems: the road.* Brisbane, Queensland 4072, Australia : Springer, 2008.
- Disperion radiale et axiale dans les écoulements tourbillonnaires de Taylor-Couette et Poiseuille.* **Raguin, L. Guy. 2001.** 2001, International Journal of Heat and Mass Transfer, pp. 3295-3306.
- Logan, Bruce E. and Regan, John M. 2006.** *Electricity-producing bacterial.* s.l. : ScienceDirect, 2006.
- Logan, Bruce E. 2014.** Different electrode configurations to optimize performance of multielectrode. *Journal of Power Sources.* 2014, p. 440445.
- . **2009.** Scaling up microbial fuel cells and other bioelectrochemical. *Appl Microbiol Biotechnol.* 20 10 2009, pp. 1665-1671.
- Logan, Bruce. 2015.** Youtube. <http://www.engin.umich.edu>. [Online] 17 04 2015. [Cited: 06 06 2015.] <https://www.youtube.com/watch?v=su6PfYeMrsI>.
- Rahimnejad, Mostafa, Najafpour, Ghasem and Ghoreyshi, Ali Asghar. 2011.** *Effect of Mass Transfer on Performance of Microbial Fuel Cell.* Iran : InTech, 2011.
- Takeda and et al. 1999.** 1999.
- Zhang, Xiaoyuan , et al. 2014.** COD removal characteristics in air-cathode microbial fuel cells. *Bioresource Technology.* 1 11 2014, pp. 23-31.

Annexe

Diagramme exemplaire de space time yield

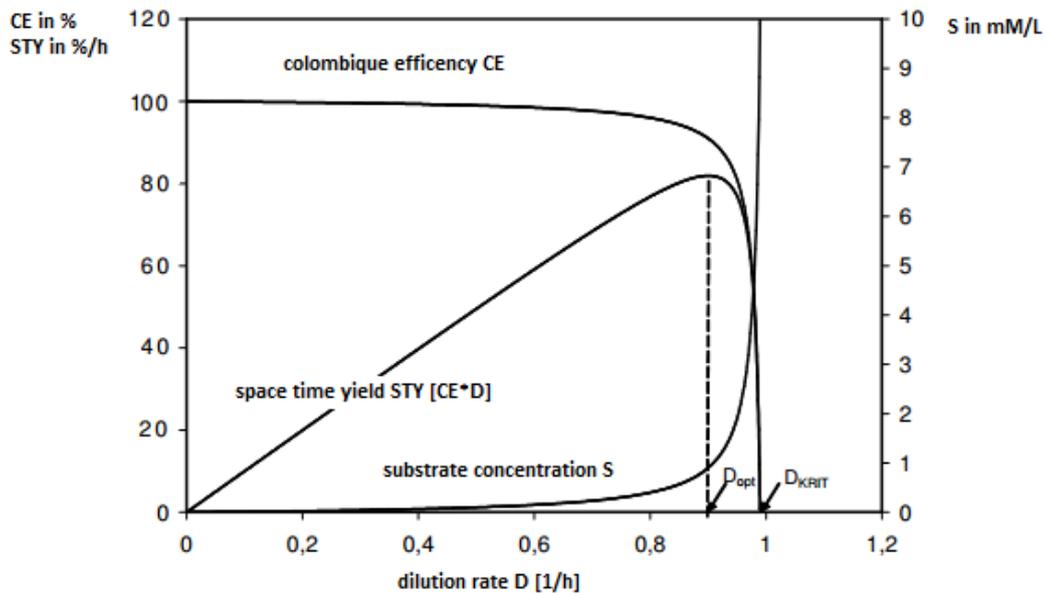


Diagramme de potentiel à 0 rpm du 05.06.2015

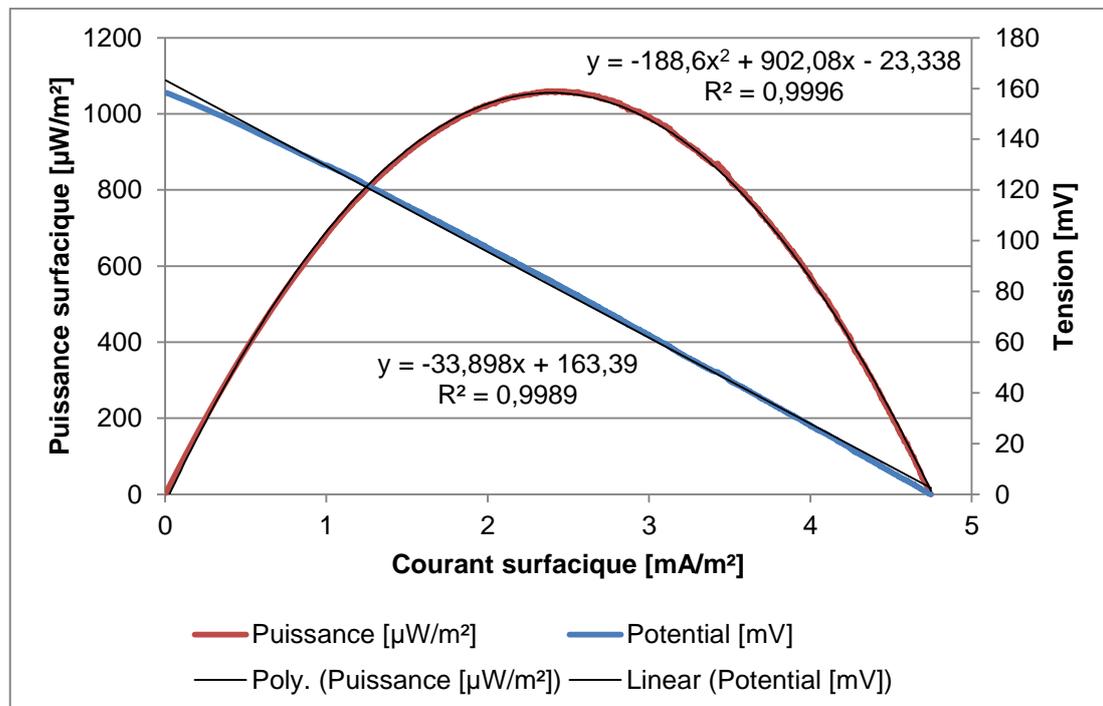


Diagramme de potentiel à 80 rpm du 05.06.2015

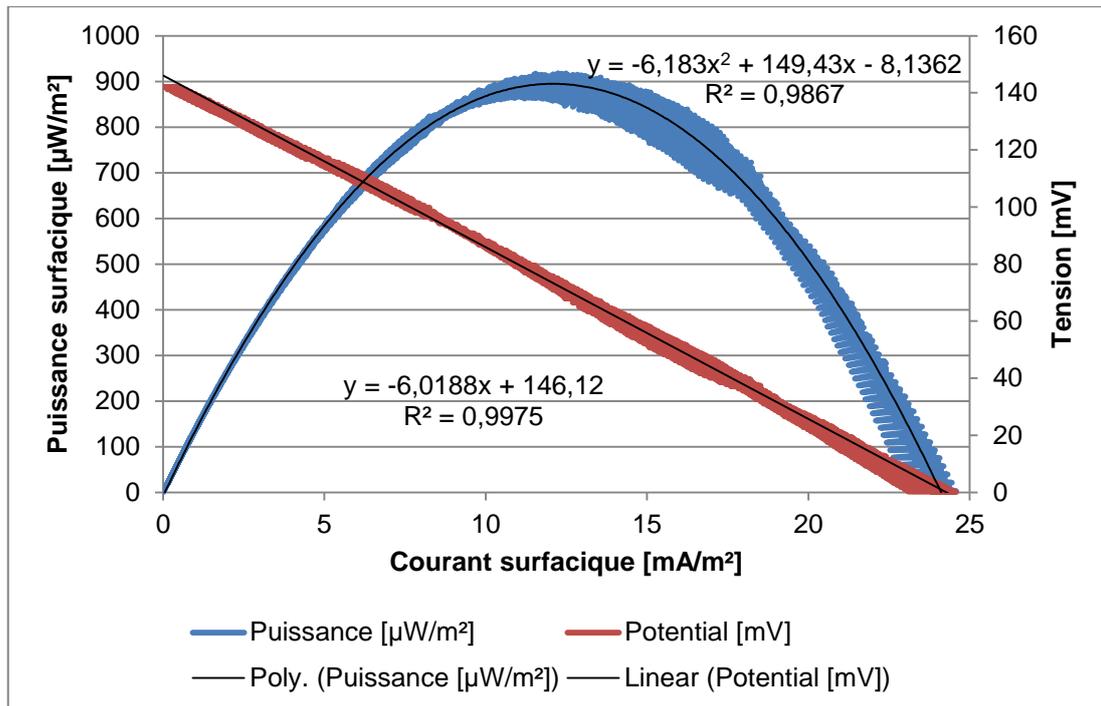


Diagramme de potentiel à 0 rpm du 11.06.2015

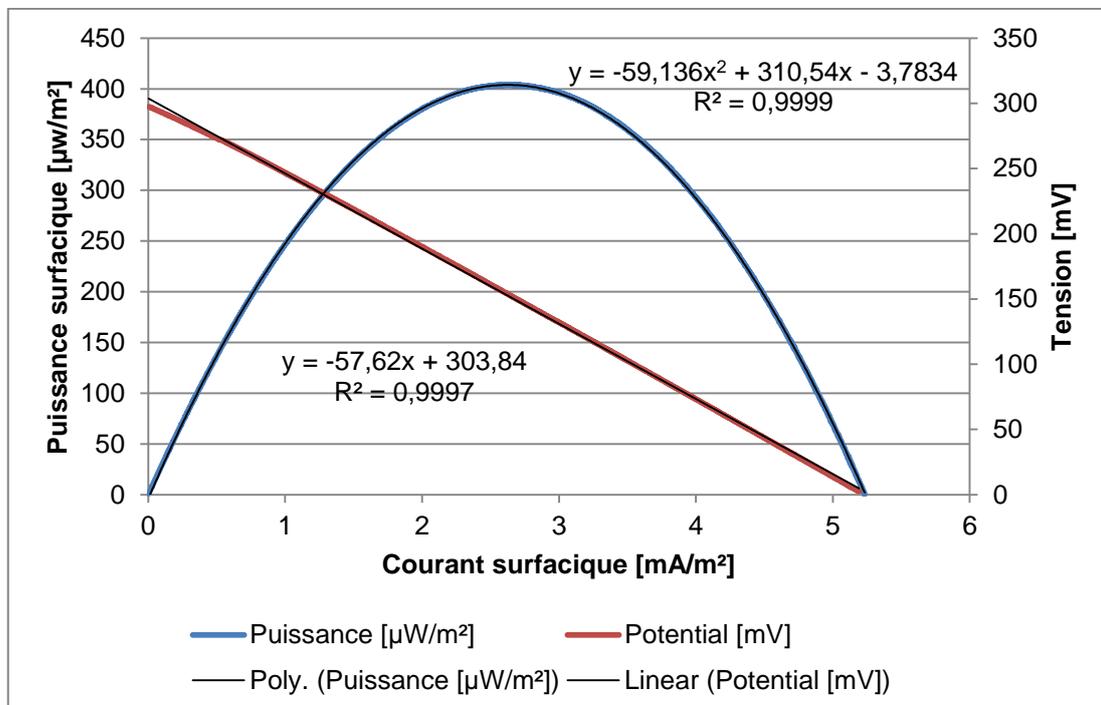


Diagramme de potentiel à 80 rpm du 11.06.2015

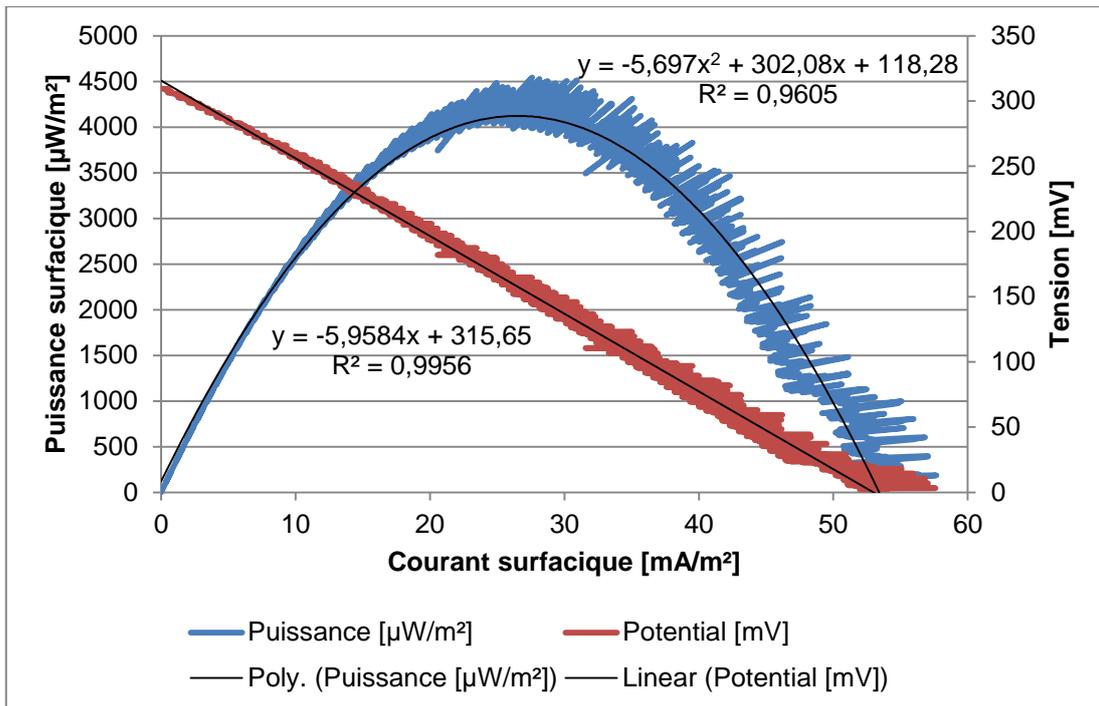


Diagramme de mesures de tension

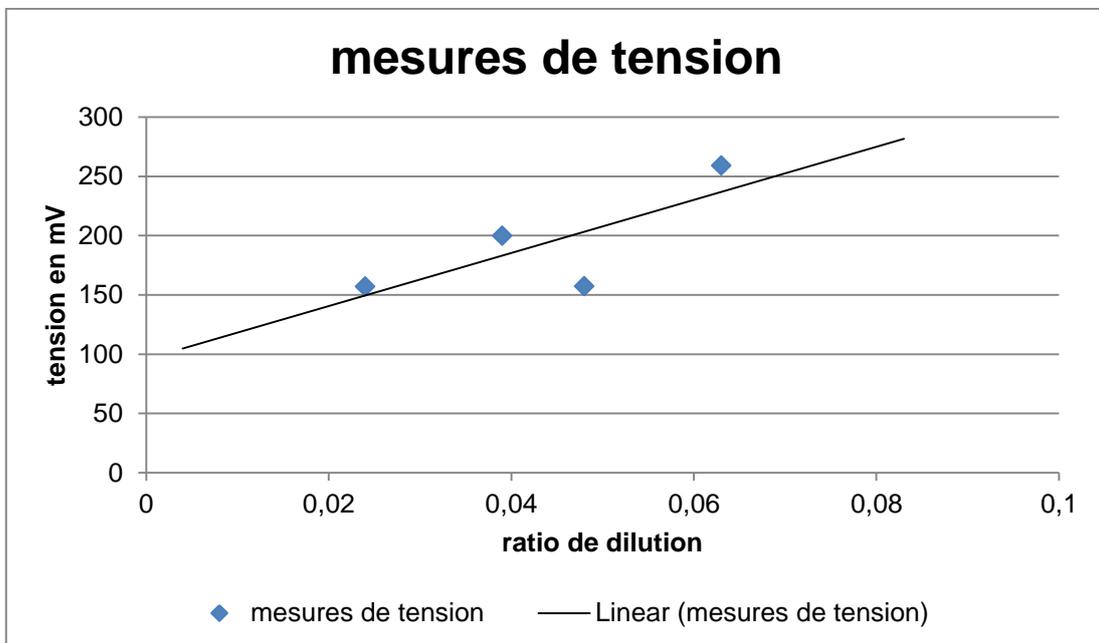


Diagramme de tension de 05.-13.06.2015

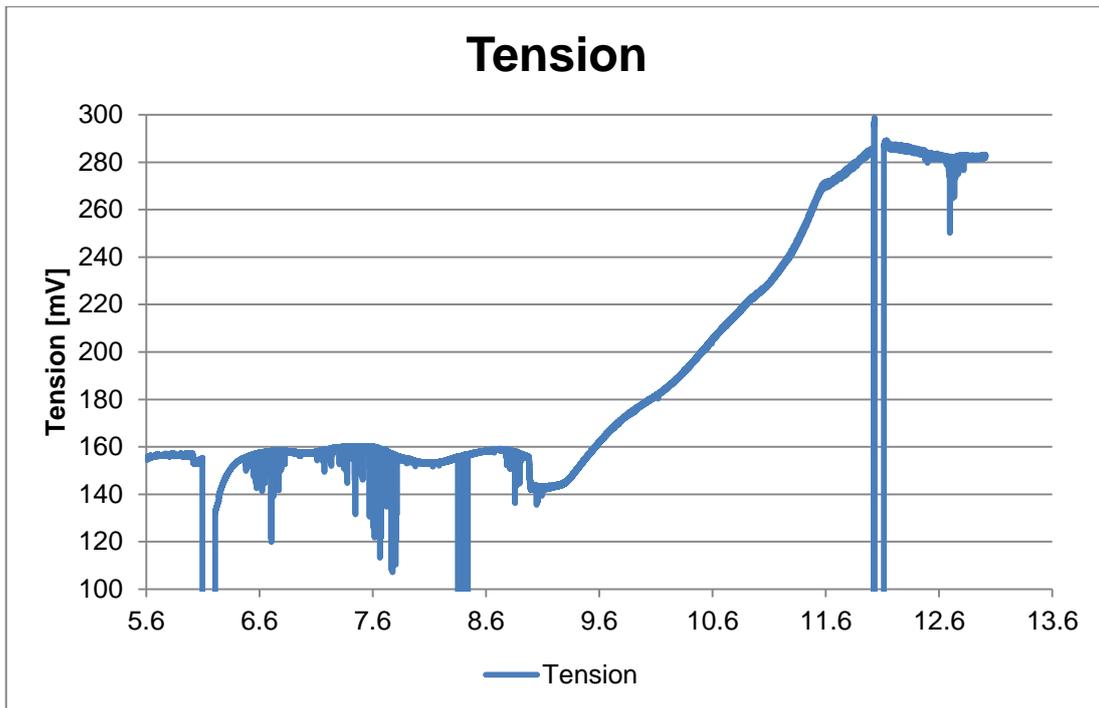


Diagramme de tension de 23.05.-13.06.2015

