

UMR 5279 CNRS – Grenoble INP – UJF – Uds
Bât Recherche PHELMA
1130, rue de la Piscine BP 75
Domaine Universitaire
38402 St Martin d'Hères Cedex
France

Offre de thèse

Etude d'un système de pile microbienne pour la récupération de métaux en solution

Mots clés : pile microbienne, génie électrochimique, métaux, recyclage, valorisation

Contexte et objectifs

La gestion des matières premières et la maîtrise de l'énergie nécessitent des efforts de recherche pour l'émergence de procédés innovants. L'accélération de la production d'objets de haute technologie (écrans plats, panneaux photovoltaïques, batteries, ...) mettant en œuvre des métaux stratégiques (cuivre lithium, nickel ou cobalt, etc...) participe à la fois à l'épuisement des ressources naturelles et à des risques liée à leur toxicité. Le recyclage de ces métaux constitue donc un réel enjeu environnemental et économique. Dans un tel contexte l'hydrométallurgie présente un fort regain d'intérêts.

Ce projet se propose d'étudier la faisabilité d'un procédé bio-électrochimique de récupération des métaux énergétiquement moins coûteux et permettant une bonne sélectivité. Les micro-organismes sont capables de dégrader de nombreuses molécules organiques pour produire l'énergie nécessaire à leur métabolisme. Ces procédés biologiques sont très largement utilisés dans le domaine du traitement de l'eau car ils ont l'avantage d'être efficaces et économes en énergie. Couplé à un système électrochimique, il est possible de récupérer l'énergie issue de la biodégradation. C'est le principe des piles microbiennes. L'objectif de ce projet est de développer une cellule d'électrolyse à anode microbienne pour la réduction de métaux en solution. Il s'agit de mettre en œuvre un système à double chambre :

- un compartiment anodique dont l'objectif sera de produire des électrons par oxydation biologique d'un effluent organique
- un compartiment cathodique destiné à réduire les métaux en solution d'un 2^{ème} effluent grâce aux électrons (ou une partie des électrons) issus de la biodégradation

Ainsi en théorie le cuivre se réduirait à la cathode sans apport supplémentaire d'énergie grâce à la présence d'une anode microbienne. Pour le Pb, le Cd ou le Mn, le Co et le Zn, il faudrait appliquer respectivement une tension de l'ordre de 0,4, 0,6, 1,3 et 1,7 V pour déposer ces métaux à la cathode. L'emploi d'une cellule électrochimique microbienne laisse donc espérer un contrôle du potentiel de réduction plus aisé du fait de la minimisation des surtensions anodiques par la présence des microorganismes. Ces derniers conduisent également à un abaissement du potentiel anodique de -0.2 V par rapport à l'ENH qui devrait permettre une meilleure sélectivité des réactions cathodiques et donc, dans certains cas, limiter les dégagements de l'hydrogène liés aux trop fortes sustentions en fonctionnement industriel.

Travail envisagé

Le travail de la thèse consistera à étudier un tel système tant d'un point de vue expérimental que d'un point de vue théorique grâce à la compréhension des phénomènes mis en jeu qui conduiront à définir une configuration et des conditions opératoires optimales. Deux grands verrous sont d'ores et déjà identifiés et constitueront les deux grands axes de l'étude.

Au niveau de la bioanode les travaux antérieurs et la littérature montrent clairement que le système est limité par la stabilité du biofilm et sa capacité à délivrer une production de courant constante dans la durée. L'épaisseur du biofilm et la surface spécifique disponible au niveau du support constituent des paramètres déterminants pour les transferts de matière et de charge. Sur ce point, les résultats déjà obtenus avec des mousses de carbone, offrant une porosité et une surface spécifique intéressantes serviront de base de travail. L'autre paramètre influant fortement l'efficacité coulombique et énergétique des piles microbiennes est l'électro-activité du biofilm, ce dernier étant très dépendant notamment de la composition et de l'activité du biofilm, eux-mêmes particulièrement sensibles aux conditions de travail. Cette partie de l'étude s'attachera donc à étudier et à comprendre le comportement et l'évolution du biofilm en termes de stabilité, de composition et de conversion de l'énergie en présence d'une densité de courant imposée élevée (nécessaire à la réduction des métaux en solution du côté de la cathode). La caractérisation électrochimique associée à la modélisation du biofilm sera une aide précieuse à la compréhension de ces phénomènes.

La deuxième étape du travail consistera à associer le compartiment anodique alimenté par l'effluent organique avec le compartiment cathodique recevant l'effluent riche en métaux dissous. Le challenge sera de mettre en œuvre cette cellule électrochimique à double-chambre, les deux compartiments devant opérer dans des conditions de pH très sensiblement différents (neutre côté anode et fortement acide côté cathode). Le choix et l'étude du séparateur constituera une part importante et cruciale de cette 2^{ème} partie de l'étude. La gestion des régimes transitoires de la pile (démarrage et arrêt) constituera également un axe de travail auquel la modélisation devra permettre son optimisation.

D'un point de vue méthodologique, des effluents mono-constituant seront en premier lieu mis en œuvre tant du côté de l'anode que de la cathode. L'acétate pourra représenter le premier substrat organique de référence car très facilement biodégradable. Il présente en effet le double avantage d'être complètement dégradé en CO₂ et H₂O sans compétition avec les réactions de la méthanogénèse. Des substrats plus complexes tels que le lactate, déjà étudié au LEPMI pour la bio-production d'hydrogène, ou encore le glucose pourront être testés par la suite avant d'envisager d'alimenter le système avec un effluent résiduaire de synthèse. Du côté cathodique, les essais pourront dans une première étape être effectués avec des effluents cuivreux, le cuivre, facilement réductible, pouvant servir de métal-référence. Par la suite, des métaux stratégiques tels que le zinc, le nickel, le cobalt ou le manganèse pourront être étudiés avant d'être testés en mélange de 2 ou 3 constituants. Des méthodes classiques de chimie analytique telles que l'HPLC ou la CPG disponibles au laboratoire seront utilisées pour suivre la cinétique de biodégradation du substrat organique du côté anodique. Ces mesures permettront de calculer les rendements de conversion de matière et d'énergie (faradiques et énergétiques) de la pile en association avec la chronoampérométrie. Du côté cathodique, le suivi de la concentration en ions métalliques en solution sera réalisé par spectrométrie d'absorption atomique. La caractérisation du biofilm anodique se fera par des mesures de protéines, ATP, et ponctuellement par microscopie électronique. Des méthodes de biologie moléculaire permettront également d'analyser des communautés microbiennes présentes.

Les mécanismes de transferts de charges aux interfaces seront étudiés par des mesures électrochimiques classiques de type voltamétrie cyclique et linéaire et spectrométrie d'impédance. Afin de représenter le comportement électrique et celui du métabolisme du biofilm des modèles seront développés tant à l'échelle du biofilm que de la cellule complète de récupération. Cette modélisation pourra donc être directement confrontée aux résultats expérimentaux afin d'être validée et d'apporter des pistes de compréhension et d'amélioration du procédé.

Informations pratiques

Laboratoire d'accueil	Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et Interfaces Equipe Electrochimie Interfaciale et Procédés
Equipe encadrante	<p>Directeur de thèse : Nadine COMMENGES-BERNOLE, Maître de Conférences Grenoble INP Nadine.Commenges@lepmi.grenoble-inp.fr, +33 (0) 4 76 82 65 43</p> <p>Co-directeur : Gérard MERLIN, Professeur de l'Université Savoie-Mont Blanc Gerard.Merlin@univ-savoie.fr, +33 (0) 4 79 75 86 21</p> <p>Co-directeur : Jonathan DESEURE, Maître de Conférences UJF Jonathan.deseure@lepmi.grenoble-inp.fr, +33 (0) 4 76 82 65 86</p>
Ecole doctorale	I-MEP2 : Ingénierie Matériaux Mécanique Energétique Environnement Procédés Production
Financement *	Contrat doctoral Durée : 3 ans à partir du 1 ^{er} octobre 2015
Rémunération	1684,93 € brut/mois
Profil	De solides connaissances en électrochimie ou/et génie chimique sont requises. Des notions dans les domaines de la biochimie et des bioprocédés seront un plus. Le candidat devra également avoir un intérêt pour la modélisation et le calcul numérique.
Candidatures	<p>L'obtention du financement sera conditionnée par la qualité et le niveau du dossier du candidat sélectionné.</p> <p>Les dossier de candidature sont à envoyer à Nadine.Commenges@lepmi.grenoble-inp.fr et devront comporter les pièces suivantes :</p> <ul style="list-style-type: none"> • CV détaillé • Lettre de motivation • Relevés de notes et classement du Master • Lettres de recommandation