



## Electrochemical oxidation of fish canning wastewaters using SnO<sub>2</sub> electrode (Oxydation électrochimique des rejets de conserverie de poisson à l'aide d'une électrode de SnO<sub>2</sub>)

F. Ziani<sup>1\*</sup>, A. Bendou<sup>1</sup>, R. Salghi<sup>1</sup>, L. Bazzi<sup>2</sup>, A. Ait Boughrou<sup>3</sup>, M. A. Aboulhassan<sup>3</sup>

*1 Equipe de recherche : Génie de l'Environnement et de Biotechnologie, Ecole Nationale des Sciences Appliquées, Université Ibn Zohr, BP 1136 Agadir, Maroc.*

*2 Laboratoire Environnement et Matériaux, Faculté des Sciences, B.P 8106 Agadir, Maroc.*

*3 Equipe de recherche : Gestion de l'Eau et de l'Environnement, Ecole Nationale des Sciences Appliquées d'Al Hoceima, BP03 Ajdir, Al Hoceima, Maroc.*

Received 11 Apr 2015, Revised 13 Nov 2015, Accepted 28 Nov 2015

\* Corresponding Author: Email: [fatimaiziani@gmail.com](mailto:fatimaiziani@gmail.com), Tél. : (+212) 052822 83 13 ; fax : (+212) 052822 83 13;

### Abstract

The electrochemical treatment of industrial wastewater from a fish canning, located in Agadir city, Morocco, was performed efficiently using a SnO<sub>2</sub> electrode. It was found that the temperature and current values must be optimized in order to reduce the energy costs of process. The raw effluent baseline characteristics with a temperature between 17 and 35 °C, the average pH values oscillating around neutrality and a high salinity, are useful conditions and lend themselves well to an electrochemical treatment. A COD removal rate of 77% was achieved with 35 °C, amperage of about 0,06A and an electrolysis time of 3 hours conditions; the power consumption was about 1 KWh.Kg<sup>-1</sup>.

*Keywords:* Electrochemical treatment, Wastewaters, fish canning, SnO<sub>2</sub>, COD.

### Résumé

Le traitement électrochimique en utilisant une électrode de SnO<sub>2</sub> des rejets industriels issus d'une conserverie de poisson, située à Agadir au Maroc, a été réalisé avec un rendement important. Il s'est avéré au cours des essais réalisés que le choix des valeurs de la température et du courant, lors du traitement, sont à optimiser pour parvenir à réduire les coûts énergétiques du traitement. Les caractéristiques initiales de l'effluent brut avec une température comprise entre 17 et 35°C, une valeur du pH moyenne qui oscille autour de la neutralité et une salinité notamment élevée, sont des conditions utiles et se prêtent bien à un traitement électrochimique. Un rendement d'élimination de la DCO de l'ordre de 77% a été obtenu dans des conditions de température de 35°C, une intensité du courant de l'ordre de 0,06A et un temps d'électrolyse de 3h ; avec une consommation d'énergie de l'ordre de 1 KWh.Kg<sup>-1</sup>.

*Mots clés :* Traitement électrochimique, eaux usées, conserveries du poisson, SnO<sub>2</sub>, DCO.

### 1. Introduction

L'industrie marocaine des conserves des poissons est réputée mondialement pour son label de qualité. Principalement localisées à Agadir et à Safi, 32 unités traitent annuellement 300 000 (215.000,2007) tonnes d'espèces pélagiques, emploient 73 000 personnes et génèrent un chiffre d'affaires de 4,19 milliards de dirhams (en 2012), dont environ 80% est destiné à l'exportation [1].

Au fil des années, cette industrie a su assimiler les technologies les plus récentes, diversifier ses produits et imposer sa compétitivité sur les marchés internationaux. Actuellement le Maroc est classé premier exportateur mondial de conserves de sardines et le deuxième de l'Agar-Agar. Cependant, ce secteur a des fortes incidences sur l'environnement, dues au rejet de ses effluents dans la nature sans aucun traitement [2].

Les industries de transformation du poisson génèrent des effluents chargés en Azote protéique, en matière organique et en sel [3-7] et contenant des quantités non négligeables de graisses et de sulfates [8, 9]. Ces

dernières limitent la biodégradabilité anaérobie de ces effluents par les Archaea méthanogènes [10]. En outre, en pH élevé l'effet de l'Ammoniac peut réduire l'activité méthanogène dans le traitement anaérobie [11].

Comme pour les différents substrats organiques [12], diverses techniques ont été utilisées pour le traitement de ce type des rejets (biologique, coagulation,..) [13, 14], mais jamais par voie électrochimique. Le traitement le plus répandu de ces effluents, comme tous les rejets organiques, est la voie biologique. Cependant les microorganismes sont difficilement adaptés en présence des sels, de sulfates et d'ammonium [11, 14].

Actuellement, les techniques dites procédés d'oxydation avancée (P.O.A) ont un grand potentiel comme méthodes alternatives des traitements des rejets industriels et surtout pour ceux caractérisés par leurs forte charge en matière organique et leurs salinité élevées et/ou encore pour des espèces récalcitrantes. Rapportés dans plusieurs travaux, ces techniques sont utilisées avec succès pour le traitement des rejets industriels. Elles sont utilisées également pour le traitement des rejets industriels d'olive [15, 16], des effluents de la teinture [17], des rejets de l'industrie de textile [18-21], du phénol [22], des effluents des tanneries [23], des rejets de la distillation industrielle [24] et des rejets de vinasse [25]. En effet, cette approche apparaît comme une alternative, efficace, moins coûteuse et qui représente un palliatif intéressant pour les techniques classiques des traitements.

D'autres avantages de ces techniques paraissent intéressants telle que automatisation et conception facile, puisque la géométrie de la cellule peut être conçue pour maximiser l'effluent à traiter et encore la possibilité de la minéralisation intégrale de la matière organique et des opérations de recyclage qui pouvant être envisagées dans ce type de procédés et finalement la technologie n'a pas d'impact négatif secondaire sur l'environnement.

Le présent travail s'intègre dans le cadre du traitement des rejets industriels. L'objectif est d'une part, étudier l'efficacité de l'oxydation anodique munie d'une électrode de SnO<sub>2</sub>, sur les rejets réels d'une conserverie du poisson, en profitant de sa grande salinité qui présente une limitation pour d'autres méthodes de traitement ; et d'autre part, situer l'apport de la technique électrochimique dans la dépollution de ces rejets.

## 2. Matériel et méthodes

### 2.1. Caractérisation des rejets

Les eaux usées étudiées proviennent d'une usine de conserve du poisson située dans la ville d'Agadir Maroc. Les caractéristiques physico-chimiques de rejets sont présentées dans le Tableau 1.

**Tableau 1 :** Les caractéristiques physico-chimiques des rejets étudiées (prélevés de 8H à 20H).

Paramètres	Min	MAX	Moyennes
pH	6,5	9,53	7,7
T°C	17,3	35	26,3
Conductivité (mS.cm <sup>-1</sup> )	3,36	96,3	23,7
DCO (mg.L <sup>-1</sup> )	3500	22500	12385,7
DBO <sub>5</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	1500	20500	8095,2
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	50,4	2412	501,4
MES (mg.L <sup>-1</sup> )	955	8675	2633,1
Cl <sup>-</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	2942,35	42369,84	9951,8
P <sub>total</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	21,98	342,26	113,0
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	772,8	3225,97	1540,41
Na <sup>+</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	1265	23000	8017,14
Ca <sup>++</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	160,32	480,96	332,09

Il apparaît que ces effluents présentent des concentrations élevées en ions chlorures, favorisant ainsi la méthode d'oxydation électrochimique comme procédé de traitement le plus adéquat. Les ions chlorures sont convertis

anodiquement en chlorure ensuite en acide hypochloreux ce qui se présente comme un oxydant très fort [26, 27].

Les valeurs mesurées du pH sont très variables, généralement entre 6,5 et 9,53. Elles restent sans effet sur la dégradation de la matière organique. Plusieurs auteurs [28, 29] ont montré qu'un pH variant entre 3 et 10 n'a pas d'effet sur l'oxydation de la matière organique. En effet la production de l'acide hypochloreux est presque constante dans une gamme de pH oscillante entre 3,5 et 8,5 [30, 31]. Par conséquent, durant cette étude tous les essais ont été réalisés sans aucun ajustement préalable du pH.

## 2.2. Méthodes d'analyse

Les techniques de prélèvement, le mode de conservation et de transport des échantillons ainsi que les méthodes d'analyses utilisées sont conformes aux normes et aux méthodes standards décrites par APHA : [32]. Les mesures du pH sont effectuées en continue, durant toute l'expérience à l'aide d'un pH mètre modèle (Hanna 301 de marque Tacussel/radiometer muni d'une électrode de verre combinée Ag/AgCl.).

## 2.3 Procédures expérimentales

Le schéma d'essais comporte une cellule basée sur un système à trois électrodes immergées dans 75 Cm<sup>3</sup> de la solution électrolytique. Les trois électrodes sont : une électrode de travail (SnO<sub>2</sub>) composée d'une grille commerciale du 1cm<sup>2</sup> (ECS international), une électrode de référence au calomel saturée (ECS) et une électrode auxiliaire sous forme d'un disque de platine Figure 1.

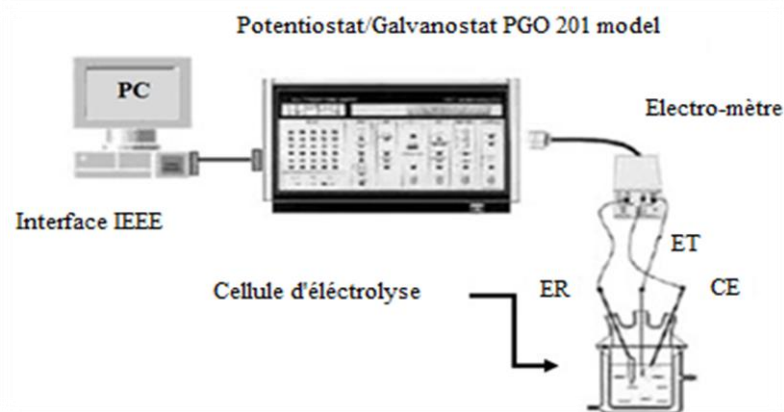


Figure 1 : Schéma d'expérience.

La solution électrolytique est constamment homogénéisée à l'aide d'un agitateur magnétique à 250 tr/mn. La solution a été soumise à l'électrolyse à courant et à températures contrôlés ( $T=25^{\circ}\text{C}$ ). La concentration initiale de la DCO a été fixée à 10080 mg.L<sup>-1</sup> pour une surface de l'électrode de 1 cm<sup>2</sup> et un volume de 75 cm<sup>3</sup>. Les électrodes sont reliées à un Potentiostat/Galvanostat autolab, modèle PGP 201, piloté par un ordinateur équipée d'un logiciel voltamaster permettant une acquisition informatique des données.

## 2.4 Régénération de l'électrode et suivi de traitement

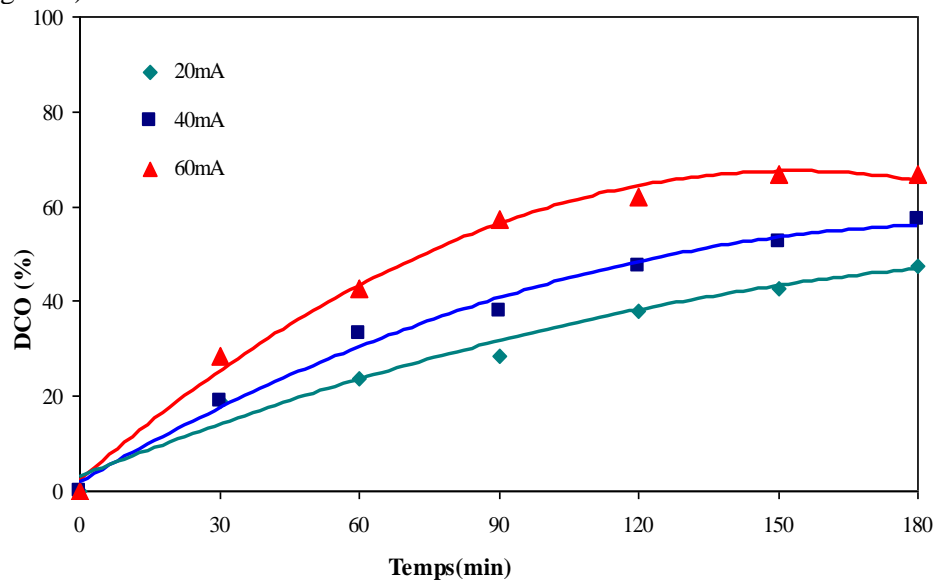
La surface de l'électrode utilisée est régénérée avant chaque traitement électrochimique par l'acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1N). Des prélèvements périodiques ont été réalisés à intervalles du temps prédéterminés durant les trois heures d'électrolyse. Un suivi de la DCO, des chlorures et d'ammonium a été effectué afin d'évaluer l'efficacité du traitement. L'intensité du courant et la température sont optimisés pour la réduction de la DCO et de l'ammonium. L'efficacité instantanée du courant (EIC), et la consommation d'énergie ont été exprimées et les résultats ont été comparés avec les travaux précédents.

## 3. Résultats et discussion

### 3.1 Effet de l'intensité du courant

L'intensité du courant appliquée sur l'électrode de SnO<sub>2</sub> présente un effet remarquable sur le rendement de l'oxydation anodique de l'effluent étudié. Une corrélation positive entre l'augmentation de l'ampérage et la réduction de la DCO a été constatée. Ainsi, il est à noter qu'une augmentation du courant de 20 à 60 mA a

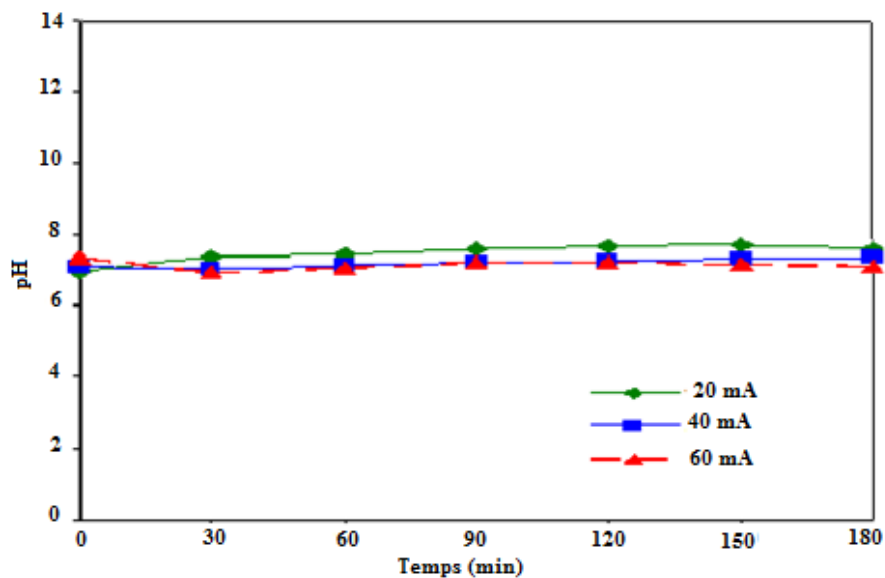
permet une augmentation du pourcentage de la réduction de la DCO de 48% à 67% pour une période de 150min d'électrolyse (Figure 2).



**Figure 2 :** Influence de l'intensité du courant sur la réduction de la DCO en fonction du temps de l'oxydation anodique de l'effluent étudié.

### 3.2 Variation du pH de l'électrolyte

La Figure 3 montre la variation du pH en fonction du temps d'électrolyse pour différentes valeurs du courant. Il apparaît que le pH reste stable au cours de l'essai, avec une légère diminution au cours des 30 minutes d'électrolyse. Cela peut être expliqué par la réduction des  $\text{OH}\cdot$  dans la solution ce qui contribue fortement à la diminution de la DCO. Des résultats similaires ont été obtenus par électro-oxydation des effluents des margines sur une anode de Titanium [33, 34] et sur une électrode de Ti-Pt [35].

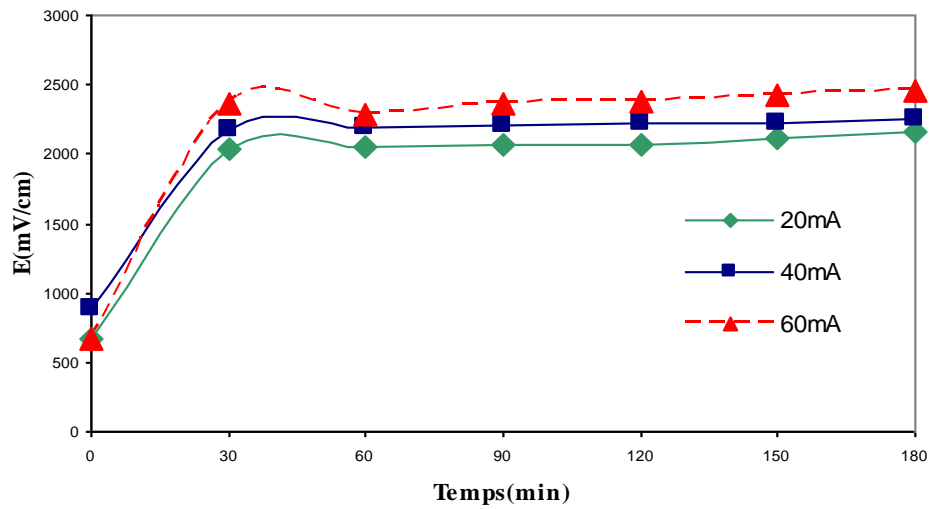


**Figure 3 :** Variation temporelle du pH durant l'oxydation anodique de l'effluent de la conserverie du poisson.

### 3.3 Variation de la tension d'électrolyse sous l'effet de l'intensité

Afin de mettre en évidence toutes modifications du comportement de l'électrode vis - à - vis de l'effluent à traiter, l'effet de l'intensité du courant sur la tension de la cellule a été évalué (Figure 4).

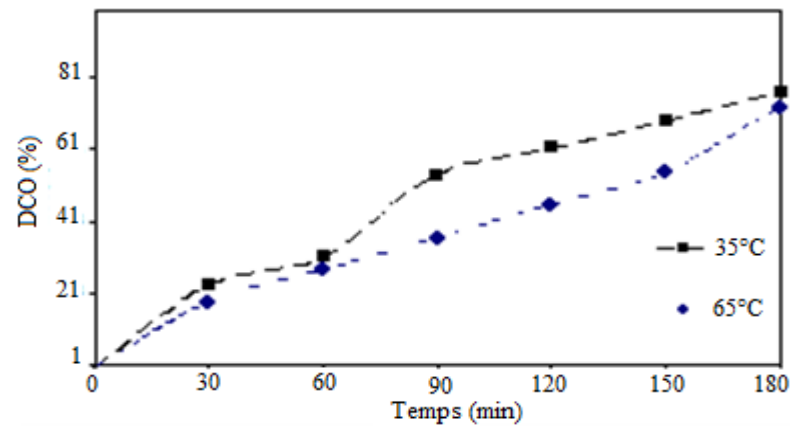
Une augmentation brusque de la tension aux bornes de la cellule électrochimique a été observée, pendant les premières 30 minutes, pour l'ensemble des électrolyses réalisées et avec les trois intensités. Cette augmentation est suivie par une stabilité totale pour le reste de la période de l'électrolyse (Figure 4).



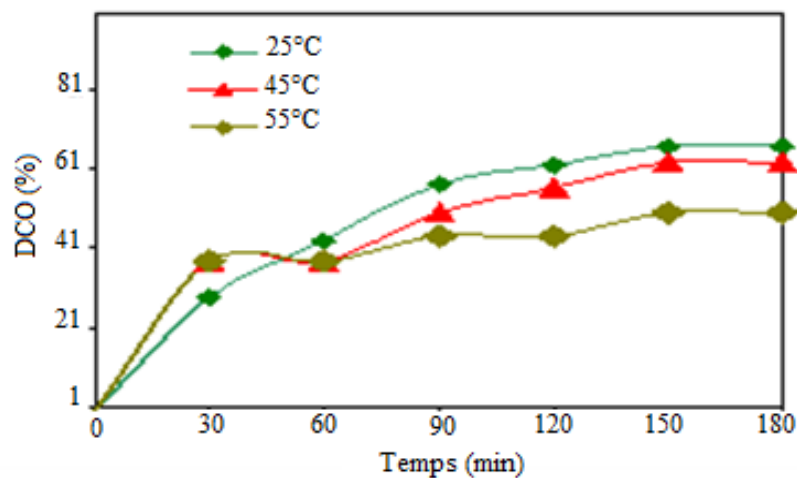
**Figure 4 :** Variation temporelle de la tension aux bornes de la cellule, durant l'oxydation anodique de l'effluent de la conserverie du poisson.

### 3.4 Effet de la température

L'effet de la température ne peut pas être facilement déduit à cause de la coexistence de plusieurs réactions concurrentielles au sein de processus électrochimique. A cette fin, nous avons repris les courbes de la DCO sur deux figures différentes (Figure 5(a) et Figure 5(b)).



(a)

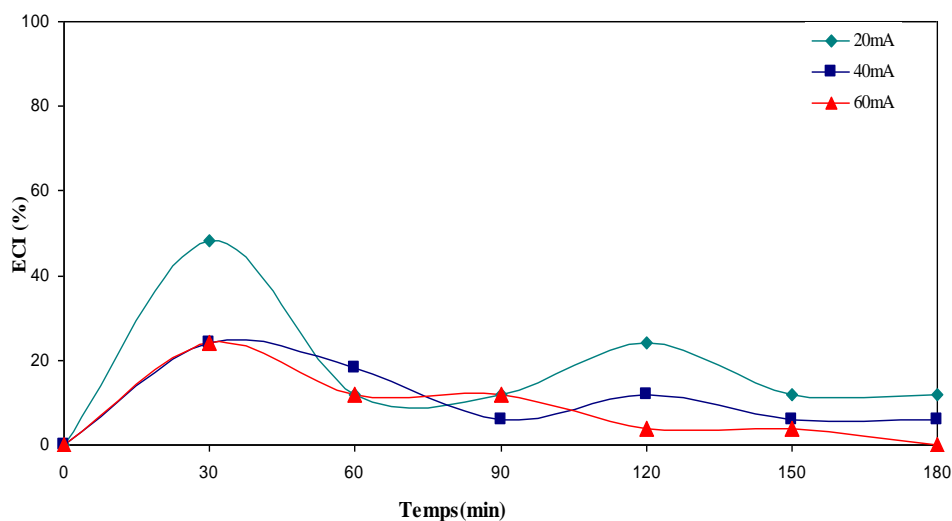


(b)

**Figure 5 (a) et (b) :** Influence de la température sur la réduction de la DCO en fonction du temps d'électrolyse de l'oxydation anodique des rejets de la conserverie du poisson.

Nous avons constaté qu'aux premières 30 minutes de l'électrolyse une augmentation de l'abatement de la DCO. Cette dernière est plus importante pour les températures 45 et 55°C, (Figure 5(a)). Ceci peut être expliqué par la dégradation des huiles et des graisses. Des résultats similaires ont été rapportés par [15] et par [16] qui ont montré qu'à cet ordre de température, ces composées en plus des composées phénoliques peuvent être dégradés pendant la première heure de l'électrolyse.

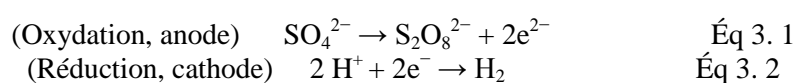
Cependant, après une heure d'électrolyse, nous avons observé que l'augmentation de la température a un effet antagonique sur l'efficacité du traitement (Figure 5(a)), ce qui est peut être dû à l'inhibition électrochimique par la production des métabolites et des intermédiaires qui participent à des réactions concurrentielles à la dégradation électrochimique [35]. Ceci peut être expliqué par la production des oxydants qui contribuent à la dégradation des composés organiques. En outre, nous pouvons remarquer que pour les températures 25, 45, 55°C et à partir de deux heures de l'électrolyse, l'abatement de la DCO est relativement stable (Figure 5(a)). Ceci est probablement dû à la surface de l'électrode devenue passive, ce qui tend à montrer qu'à ces températures la dégradation par voie électrochimique directe est la plus dominante. Ces résultats sont renforcés par l'évolution de l'efficacité du courant (Figure 6).



**Figure 6 :** Variation temporelle de l'efficacité instantanée du courant EIC, durant l'oxydation anodique de l'effluent de la conserverie du poisson.

Toutefois, sur la figure 5(b), nous relevons un éventuel changement du mécanisme réactionnel, en enregistrant pour la température 35°C une augmentation brusque de la réduction de la DCO, cela peut être dû à la génération de la chlorure/hypochlorite qui est favorisée dans une gamme de température 25 – 35°C [34]. La même remarque a été constaté pour la température 65°C mais, dans ce cas, probablement due à la production des radicaux organiques tels que les peroxosulfuriques, notamment à des températures élevées, qui agissent en tant que médiateurs pour l'oxydation organique lors de l'électrolyse, et qui contribuent considérablement à l'abatement de la DCO. Rappelant que les rejets des conserveries de poissons sont riches en ions sulfates, les rejets étudiés en contiennent une concentration moyenne de 1540,41 mg.L<sup>-1</sup>.

Nous pouvons noter que la production de l'acide peroxosulfurique est réalisée par l'électrolyse des solutions concentrées en sulfates, à une intensité du courant moyennement élevée selon les réactions suivantes [36, 37]:



### 3.5 Efficacité du courant et consommation de l'énergie

#### 3.5.1 Efficacité instantanée du courant

Afin de contrôler l'efficacité du courant sur le traitement électrochimique, nous avons calculé le rendement du courant appliqué: efficacité instantanée du courant du traitement électrochimique (EIC%). Elle a été calculée en

fonction du temps de l'électrolyse, en partant de la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder la matière organique présente dans l'effluent suite à l'équation suivante, proposée par [38] et reprise par [39] :

$$EIC(\%) = \frac{(DCO)_t - (DCO)_{t-\Delta t}}{8.I.\Delta t} F.L \times 100$$

(DCO)<sub>t</sub> et (DCO)<sub>t-Δt</sub> : demandes chimiques en oxygène (en g d'O<sub>2</sub> par litre) à t et t-Δt, respectivement, I est le courant (Ampères), F est la constante de Faraday (26,8 A.h), L est le volume de l'électrolyte (en litres) et t est le temps d'électrolyse (en heures).

Les résultats présentés sur la Figure 6 permettent de conclure que l'efficacité instantanée du courant la plus faible est obtenue pour le courant le plus élevé 60 mA. D'une manière générale, une augmentation brusque de l'efficacité du courant a été observée au début de l'électrolyse (les premières 30 minutes). Ainsi, les valeurs 48%, 24% et 24% ont été enregistrées respectivement pour 20, 40 et 60 mA. Après, les profils de l'efficacité chutent et restent constants pour le reste de la période d'électrolyse. Ceci peut être expliqué par la formation des composés plus stables et plus résistants que le substrat initial, et à la diminution de la concentration de la matière organiques en solution et/ou probablement en raison de l'absorption de la matière grasse de l'effluent sur la surface d'électrode en formant un film de passivation. Cette tendance décroissante avec le temps de traitement a été observée par d'autres chercheurs [24, 40, 41]. La même remarque a été rapportée par Canizares et ses collaborateurs en concluant que l'oxydation indirecte est prédominante sous de hautes densités de courant [36]. En outre, les résultats concernant l'EIC% concordent bien avec les courbes traçant la tension de la cellule électrochimique (Figure 3).

### 3.5.2 Consommation d'énergie

Le rendement du traitement électrochimique est habituellement évalué en termes de la consommation d'énergie (CE). Il est défini comme étant la quantité d'énergie consommée par unité de masse de la charge organique enlevée, exprimée par la DCO, avec V est le potentiel moyen de la cellule électrochimique et l'énergie (CE) est exprimée en KWh. Kg<sup>-1</sup> [42]. La consommation d'énergie pendant une durée du temps est exprimée par :

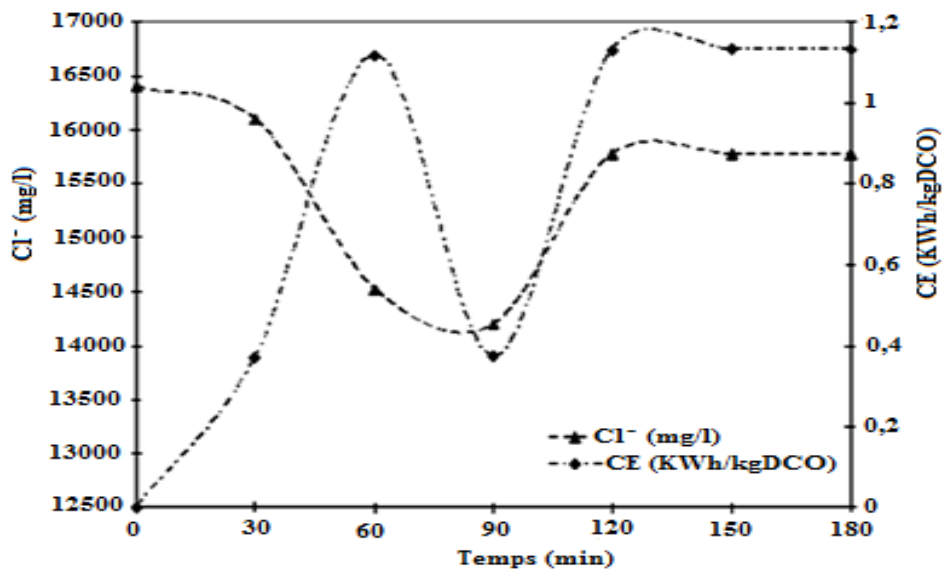
$$E = \frac{V.I.\Delta t}{(DCO)_t - (DCO)_{t-\Delta t} L}$$

Nous avons calculé l'énergie, mesuré les concentrations des chlorures et repris la courbe de la DCO pour l'électrolyse réalisée sous les conditions optimales déterminées précédemment (I= 60mA, T= 35°C, DCO initial = 10080mg.L<sup>-1</sup>, Temps d'électrolyse= 3h). Le but est d'optimiser l'énergie du système et de comprendre les mécanismes d'oxydation anodique de ces effluents par cette électrode.

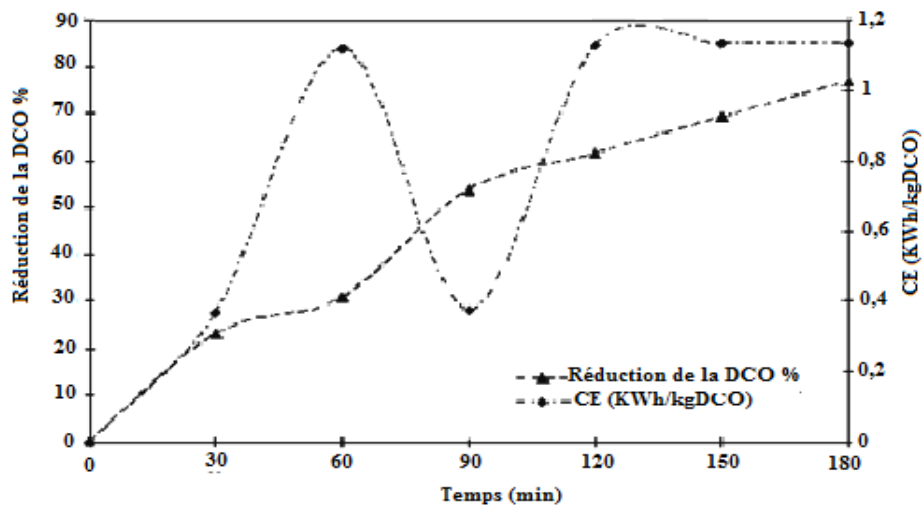
La figure 6 représente l'évolution de la consommation de l'énergie, la concentration des chlorures et la réduction de la DCO. On peut remarquer, que la valeur minimale enregistrée par l'énergie coïncide avec une diminution remarquable des chlorures Figure 7(a). En effet, les ions chlorures participent à la génération des chlorites/chlorures intervenant dans l'oxydation indirecte des espèces organiques. En ce point même, on enregistre une réduction notable de la DCO qui passe, pendant 30 min, de 31% à 54% Figure 7(b). Par conséquent, il apparaît que à cette température (35°C), l'oxydation électrochimique génère des sous produits intermédiaires, qui diffusent ensuite vers la solution pour réagir avec d'autres espèces organiques et former des peroxydes qui participent par la suite à la dégradation de la matière organique. Ceci est reflété par une consommation relativement minimale d'énergie [43].

### 3.6 Abattement de l'ammonium et des chlorures

Le dosage d'ammonium et des chlorures libérés au cours du traitement électrochimiques, s'avère nécessaire pour pouvoir se prononcer sur la minéralisation des composés organiques et des intermédiaires réactionnels. La Figure 8 représente la variation de l'ammonium et des chlorures en fonction de l'électrolyse. Pendant les premières 30 minutes, la réduction de l'ammonium est relativement élevée sous l'effet direct de l'oxydation anodique. Cependant, la valeur du pH de l'électrolyse durant l'expérience oscille autour de 7. Sous une telle condition, le taux d'oxydation anodique direct de l'ammonium reste faible [44].

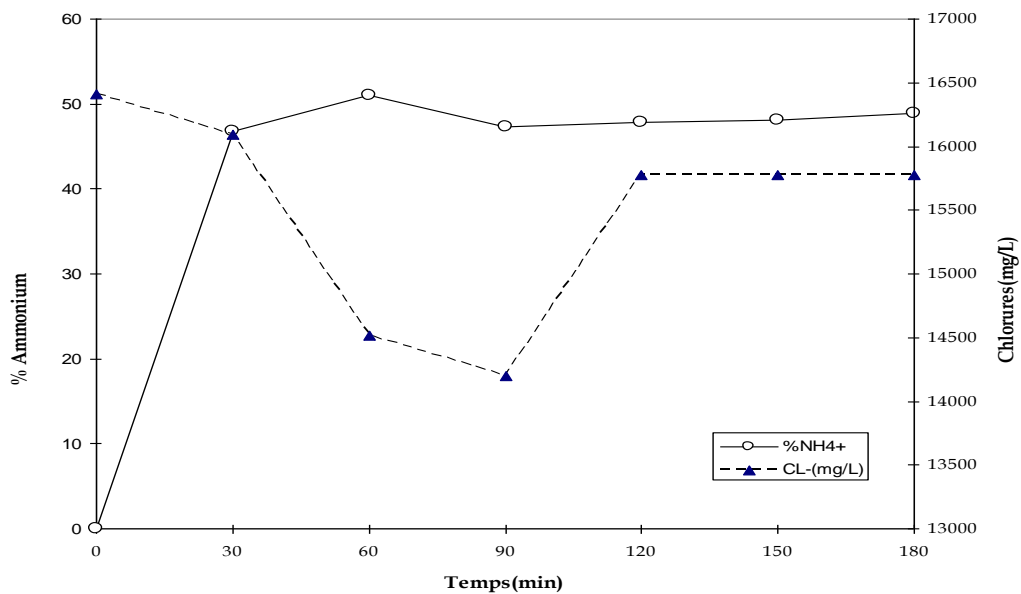


(a)



(b)

**Figure 7 (a) (b) :** Evolution de l'énergie de consommation des chlorures, de la réduction de la DCO sous les conditions optimales, durant l'oxydation anodique(SnO<sub>2</sub>) de l'effluent de la conserverie du poisson.



**Figure 8 :** La réduction de l'ammonium et des chlorures en fonction du temps d'électrolyse.



La réduction de l'ammonium augmente pour atteindre le maximum de 51% après une heure d'électrolyse. Ceci s'accompagne d'une diminution des ions chlorures dans le milieu ce qui peut être expliquée par la contribution de ces ions dans l'oxydation indirecte de l'ammonium par l'intermédiaire de l'hypochlorite. Ensuite, une augmentation des ions chlorures (chlorite/hypochlorite) a été enregistrée dans le milieu réactionnel avant que les deux paramètres se stabilisent simultanément au cours de la dernière heure de l'essai. Ce qui correspond à une élimination des atomes de chlore des composés organiques présents dans l'effluent étudié. Ce résultat révèle d'une corrélation positive entre ces deux paramètres.

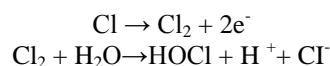
### 3.7 Analyse des paramètres optimisés

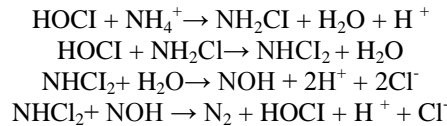
Les recherches qui se sont portées sur les principaux paramètres (la température, le courant appliqué, le pH, le potentiel, l'efficacité instantanée du courant (EIC) et les chlorures...) ont facilité la compréhension des divers phénomènes co-existantes lors de l'électrolyse de l'effluent considéré. Elles permettent aussi l'analyse du comportement de l'anode SnO<sub>2</sub> vis-à-vis de l'oxydation anodique du rejet étudié. En effet, au cours de l'optimisation de l'intensité du courant, le rendement du système du traitement en terme de réduction de la DCO de l'effluent étudié (Figure 1) a augmenté au cours d'électrolyse en fonction de l'intensité en indiquant une croissance de la dégradation des composés organiques, selon la loi de Faraday [45-48]. L'accélération de la cinétique de dégradation, associée à l'augmentation du courant peut être expliquée par une production plus importante en radicaux OH•. Cependant, avec un courant trop faible, trop peu de radicaux sont produits. Les mêmes résultats ont été déjà signés pour l'oxydation anodique des différents effluents industriels [20, 24]. Toutefois ce rendement s'est avéré constant à la fin du traitement, nous pouvons lier la stabilité de toutes les courbes de réduction de la DCO (Figure 1), à la formation graduelle des produits plus difficiles à s'oxyder ou aussi à la passivation de la surface de l'électrode [28, 49, 50]. En effet, une couche de composés organiques adsorbée à la surface de l'électrode inhibe l'oxydation d'eau. Elle diminue, aussi la production des radicaux hydroxyles et encore l'efficacité de celle-ci. Cette couche se forme d'un film vraisemblablement de polymères, isole l'électrode et rend l'oxydation de l'effluent plus lente [49, 50]. Cet effet est confirmé par l'augmentation de la tension aux bornes de la cellule de réacteur électrochimique (Figure 3). Cette constatation apparaît conforme aux conclusions de Vincent Schaller, en mettant en évidence la différence de tension entre une électrode non filmée et d'autres filmées [43].

En outre, le bon rendement du système a été réalisé avec des pH faibles et une intensité maximale, conditions favorables à l'oxydation anodique [25, 51]. Par conséquent, la diminution du pH est une indication de la dégradation de la matière organique. En effet, dans la dernière phase d'électrolyse, les profils du pH, commence à baisser en s'accompagnant d'une dégradation remarquable de la matière organique (Figure 1). Cependant, il n'a jamais excédé la valeur 8. Des résultats semblables ont été rapportés par [15, 33].

En ce que concerne la température, il est clair que son effet dépend principalement de la composition de la solution à traiter et de l'anode utilisée. Savail et Belhadj avaient montré que l'augmentation de la température a un effet positif sur la minéralisation du phénol, avec une anode de DDB (minéralisation complète entre 60 et 80°C). Une augmentation de la température entre 25 et 50°C réduit la passivation de l'électrode [52]. Cependant, Weiss et ses collaborateurs ont montré que l'augmentation de la température ne permet pas d'atteindre de meilleures performances de minéralisation des tensioactifs sur cette électrode. Nous avons fait les mêmes constatations pour différentes températures lors de l'oxydation anodique par SnO<sub>2</sub> des effluents de la conserve du poisson qui renferment plusieurs composées organiques. Les essais réalisés ont révélé deux voies de l'oxydation anodique : directe (Figure 5(a)) et indirecte (Figure 5(b)) selon la température appliquée. Cela peut être expliqué par le fait que les effluents de la conserve de poissons contiennent souvent plusieurs composés organiques (par exemple des graisses, des huiles, et des fractions carboxyliques, des aldéhydes et des amines...), qui peuvent se dégrader suivant la température appliquée, cette dernière favorise aussi la formation des médiateurs qui participent à leur tour à la dégradation de ces composées.

Il est à signaler qu'il y a une concurrence entre la réduction de l'ammonium et la dégradation de la DCO. Par conséquent, il s'avère que la réduction de l'ammonium est due aussi à l'effet indirect d'oxydation, moyennant la génération des chlorites/hypochlorites, selon les réactions anodiques ci-dessous décrites par [53]:





### 3.8 Performance épuratoire et énergétique

Le tableau 2 récapitule la réduction de la DCO, l'efficacité du courant, l'énergie de la consommation et le pH, suite aux différentes températures au bout des 150 min d'électrolyse. Nous enregistrons que l'abattement de la DCO augmente au fur et à mesure de l'augmentation de la consommation de l'énergie. En effet, nous avons constaté que la réduction de la DCO était de 69%, 62,5%, 50%, 56%, et la consommation d'énergie était de 01,133, 1,060, 1,029, 1,059 KWh.kg<sup>-1</sup> pour les températures respectives 35°C, 45°C, 55°C, 65°C. Toutefois, nous notons une efficacité du courant constante, soit une valeur de 6,428% pour ces mêmes températures. Ces résultats sont vérifiés à l'exception de la température 25°C, qui enregistre une efficacité plus basse et une consommation d'énergie relativement élevée. Cette dernière est probablement due à des réactions de la variation de l'oxygène et à d'autres réactions parasites non contribuant à la diminution de la DCO [29]. Autrement dit à cette température (25°C) une partie importante d'énergie n'est pas utilisée pour la conversion totale ou partielle des composés organiques.

**Tableau 2 :** Résumé de l'abattement de la DCO, EIC%, énergie de consommation et de pH après 150 min d'électrolyse.

Température	CE ((kWh.Kg <sup>-1</sup> (O <sub>2</sub> DCO))	EIC %	DCO %	DCO (mg.L <sup>-1</sup> )	pH
25°C	2,022	4,018	67	10080	7,19
35°C	1,133	6,428	69	9984	7,34
45°C	1,060	6,428	62,5	12283	6,81
55°C	1,029	6,428	50	12283	7,35
65°C	1,059	6,428	56	8448	6,81

Pour une évaluation de l'efficacité énergétique et épuratoire de notre système, une comparaison entre notre travail et les résultats des travaux de [22] et [24], a été établie. Les valeurs d'énergie que nous avons calculées (Tableau 3) sont comparables et parfois inférieures à celles reportées par les différents auteurs.

**Tableau 3 :** Comparaison entre les résultats de notre travail et ceux des études réalisées par [22, 24].

Sources d'effluent	DCO initiale (mg.L <sup>-1</sup> )	Charge (A.h. L <sup>-1</sup> )	CE (KWh.kg <sup>-1</sup> (O <sub>2</sub> DCO))	EIC %	DCO %	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> %
Industrie de transformation du poisson (ECP) <sup>1</sup>	10800	0,0135	1,13	6,43	76,92	49
Industrie d'alcool <sup>2</sup> (Piya-areetham, 2006)	9540	3,6	2,82	6,98	80,42	-
<b>Industrie des produits médicaux<sup>3</sup> (Rajkumar, 2001)</b>	<b>8877</b>	<b>44</b>	<b>17</b>	<b>63</b>	<b>93,22</b>	<b>-</b>

<sup>1</sup> Réacteur individuel avec une anode SnO<sub>2</sub> de forme carré, intensité du courant de 60 mA; un volume d'effluent à traiter 75ml, 35°C.

<sup>2</sup> Réacteur individuel non réparti avec une anode volumineuse (éponge de Ti avec une configuration axiale), intensité du courant de 9 A; un volume d'effluent à traiter 15 l.

<sup>3</sup> Réacteur individuel avec une anode dTi/TiO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> avec une configuration axiale et verticale : intensité du courant de 1,4958 A, un volume d'effluent à traiter 0,5 l.

Cela est observé pour les rejets des industries des alcools et l'industrie étudiée par différents auteurs, traités par différentes anodes. En effet, notre système du traitement montre une consommation en énergie 2,5-15 fois plus faible (1,133 KWh.Kg<sup>-1</sup>) respectivement par rapport aux deux autres travaux, due probablement

aux oxydants frais présents dans nos rejets industriels. Ceci est renforcé par les valeurs d'efficacité du courant enregistrées pour les trois travaux qui indiquent que la plus faible valeur a été enregistrée pour notre processus, ce qui signifie que la consommation de l'énergie dépend essentiellement de la nature du matériau utilisé et du type du rejet à traiter.

## Conclusion

L'oxydation des rejets industriels de conserve du poisson a été réalisée grâce à l'électrode de SnO<sub>2</sub> et sans ajustement initial du pH de ces rejets. Dans notre étude, nous avons essayé de mettre en relief l'impact de certains paramètres sur la réduction de la DCO. Une détermination du coût énergétique s'est avérée ainsi intéressante. Les composantes de notre procédé peuvent être paramétrées comme suit :

Le maximum d'abattement de la DCO est de l'ordre de 77%, il était obtenu à 60mA, à la température de 35°C, et avec une consommation d'énergie de l'ordre de 1,133KWh/Kg. Dans les mêmes conditions que celles optimisées pour la réduction de la DCO, la dégradation de l'ammonium a atteint une valeur maximale de l'ordre de 51%.

Le maximum d'efficacité du courant a été obtenu après 30min de l'électrolyse et ensuite elle a été diminuée en fonction du temps du traitement.

La température des rejets à traiter doit être de 35 °C. Cette valeur est proche de la température moyenne des rejets provenant des égouts.

Pendant le procédé de traitement, le pH des rejets industriels ainsi que celui de l'eau traitée ne subissent aucun ajustement, puisqu'il respecte la norme de rejets. Ce qui nous épargne d'ailleurs des coûts supplémentaires de la neutralisation du pH à la fin du traitement.

Globalement, tous ces résultats nous montrent donc, la viabilité du traitement de ces rejets par voie électrochimique avec une électrode de SnO<sub>2</sub>. Cette étude présente donc une voie très intéressante: de par l'intérêt croissant des industries et du durcissement régulier de la législation en matière de pollution.

Nous pouvons conclure que notre système est très économique énergétiquement comparé aux travaux déjà cités avec une performance très importante.

## Références

1. UNICOP Union National de l'Industrie de Conserve de Poisson : <http://www.unicop.org.ma> (2015).
2. RAMSA, (Régie Autonome Multiservices d'Agadir) & EAU GLOBE, RAMSA, Etude des problèmes d'environnement et de pollution dans le grand Agadir, Rapport d'étude (2008).
3. Elkadi A, Maatouk M, Tarik C, Raissouni M, J. Mater. Environ. Sci. 6 (11) (2015) 3207-3216.
4. Marti M.C., Bocaz G., Aspe E. et Roeckel M., *Biotechnol. Tech.*, 11 (1997), 3, pp.163-166.
5. Ziani F., Salghi R., Bendou A., Bazzi L., Hormatallah A., Chebli B. et Jalili A., *J.: FEB* 16 (2007)12a -, pp. 1588- 1592.
6. Chowdhury P., Viraraghavan T., Srinivasan A., *Bioresource Technol.* 101 (2010) 439-449.
7. Raquel O. Cristóvão A.N, Cristiana Gonçalves A. , Cidália M. Botelho A. , Ramiro J.E. Martins A,B , Loureiroa J.M., Rui A. R. Boaventura R., *Water. Resour. Ind.*; 10 (2015) 29–38.
8. Marti C., Roeckel M., Aspe E. et Kanda H., *Process Biochem.*, 29 (1994), 1, pp.39-46.
9. Chowdhury P., Viraraghavan T. et Srinivasan A., *J. Environ. Manage.*, 110, 15 (2012), 159–165.
10. Urrutia H., Vidal R., Baeza M. et Aspe E., *Anaerobe*, 5 (1999), 3-4, pp.325-327.
11. Anderson G. K., Donnelly T. et Mckeown K.J., *Process Biochem.*, 17 ,4 (1982), 28-32.
12. Afilal M. E., Belkhadir N., Daoudi H., Elasri O., *J., Mater. Environ. Sci.* 4 (1) (2013) 11-16.
13. Siala A., Boufi S., Amar R.B. et Salah A.B., *Rev., Sci., Eau*, 17/3(2004). 355-372.
14. Jemli M., Karray F., Feki F., Loukil S., Mhiri N., Aloui F., Sayad S., *J. Environ. Sci.* (2015).
15. Gotsi M., *Wat. Res* 39 (2005), 4177–4187.
16. Tezcan U.U., Altay U., Koparal A. S. et Ogutveren U.B., *Chem. Eng. J.* 1 (2007), 1-8.
17. Korbahti B.K., Aktas N. et Tanyolac A., *J. Hazard. Mater.*, 148 (2007), 83–90.
18. Hmani, A. Sellami, S. Chaabane Elaoud, R. Abdelhedi, *Mor. J. Chem.* 3 N°3 (2015) 607-617
19. Fernandes A., Morao A., Magrinho M., Lopes A. et Goncalves I., *Dyes Pigments* 61(2004), 287–296.

20. Chatzisyneon E., Xekoukoulotakis N. P., Coz A., Kalogerakis N. et M. Dionissios M., *J. Hazard. Mater.*, B137(2006), 998–1007.
21. Korbahti B.K., *J. Hazard. Mater.*, 145 (2007), 277–286.
22. Rajkumar D. et Palanivelu K., *J. Hazard. Mater.*, B113 (2004), 123–129.
23. Kurt U., Apaydin O. et Gonullu M.T., *J. Hazard. Mater.*, 143 (2007), 33–40.
24. Piya-Areetham P., Shenchunthichai K. et Hunsom M., *Wat. Res.* 40 (2006), 2857 – 2864.
25. Vlyssides A.G., Arapoglou D., Sofia M. et Barampouti E.M., *J. Appl. Electrochem.*, 24 (2005), 936-942.
26. Costaz P., Miquel J. et Reinbold M., *Wat. Res.* 17(1983), 255-262.
27. Krstajic N. et Nakic V., *J. Appl. Electrochem.*, 17(1987),77.
28. Chiang L-C., Chang J-E. et Wen T-C., *Water Resour.*, 29(2), (1995), 671-678.
29. Rajkumar D. et Palanivelu K., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42 (2003), 1833-1839.
30. Vijayaraghavan K., Ramanujam T.K. et Balasubramanian N., *J. Environ. Eng.* 124 (1998), 887–891.
31. Rajkumar D. Palanivelu K. et Mohan N., *J. Environ. Sci. Health A36* (2001), 1997–2010.
32. APHA (American Public Health Association): Standard Methods for Water and Wastewater Examination. 20 th .Ed. Washington (1998).
33. Israilides C.J., Vlyssides A.G., Mourafeti V.N. et Karvouni G., *Bioresour. Technol.* 61(1997), 163–170.
34. Hongzhu M., BO W. et Xiaoyan L., *J. Hazard. Mater.*, 149 (2007), 492–498.
35. Zhou M. et He J., *J. Hazard. Mater.*, (2007) 1–7.
36. Canizares F., Saez C., Lobato J. et Rodrigo M.A, *J. Electrochem. Soc.*, 152(11), (2005): D191-196.
37. Drogui P., Asselin M., Brar S. K., Benmoussab H. et Blais J.F., *Sep. Purif. Technol.*, 61(2007). 301–310.
38. Comninellis C. et Plattner E., *Chimia* 42 (1988) 7–8 p: 250–252.
39. Panizza M. et Cerisola G., *Wat. Res.*, 35 (2001), 16, 3987-3992.
40. Manisankar P., Rani C. et Viswanathan S., *Chemosphere* , 57 (2004), 961–966.
41. Warnier L., Dégradation électrochimique de composés organiques réfractaires présents dans des effluents toxiques. *Thèse de doctorat- Univ. Catholique de Louvain, Louvain-La-Neuve* (2007).
42. Rajkumar D., Kim J.G. et Palanivelu K., *Chem. Eng. Technol.* 28 (1) (2005), 98–105.
43. Schaller V., Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), (1997) p 47-48.
44. Marincic L. et Leitz F.B., *J. Appl. Electrochem.* 8 (1978), 333–345.
45. Brillas E., Mur E., Sauleda R., Sanchez L., Peral F., Domenech X. et Casado J., *Appl. Cat. B : Env.*, 16 (1998), 31-42.
46. Do J-S. et Yeh W-C., *J. Appl. Electrochem.*, 28 (1998) 703-710.
47. Prentice G., *Electrochemical Engineering Principles*. Prentice- Hall, Singapore (1991).
48. Boye B., Dieng M.M. et Brillas E., *J. Electroanal. Chem.*, 557 (2003), 135- 146.
49. Frankin T.C., Lee K.H. et Manlangit E., *J. Electrochem. Soc.*, 979 (1996), p. 1223.
50. Santos M.R.G., Goulart M.O.F., Tonholo J. et Zanta C.L.P.S., *Chemosphere* 64 (2006) 393–399.
51. Arapoglou D., Vlyssides A., Israilides C., Zorpas A. et Karlis P., *J. Hazard. Mater.*, B 98(2003), 191–199.
52. Belhadj T.N. et Savall A., *J. Electrochem. Soc.*, 145 (1998), 10, 3427-3434.
53. White G. C., *The Handbook of Chlorination*, 2<sup>nd</sup> edn, p. 172. Van Nostrand Reinhold, New York, USA (1986).

(2015) ; <http://www.jmaterenironsci.com>