



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la
Recherche Scientifique



جامعة محمد البشير الإبراهيمي برج بوعريريج
Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi- B.B.A
كلية علوم الطبيعة والحياة وعلوم الارض والكون
Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie et des Sciences de la Terre et de l'Univers
قسم العلوم البيولوجية
Département des Sciences Biologiques

Mémoire

En vue de l'obtention du Diplôme de Master

Domaine : Sciences de la Nature et de la Vie

Filière : Sciences alimentaires

Spécialité : Qualité des produits et sécurité alimentaire

Thème

Utilisation de la poudre des noyaux du caroube

(*Ceratonia siliqua*)

comme bio-coagulant pour le traitement des eaux potables

Présenté par :

M. ACHACHA Chaouki

Mme ALBAR Messaouda

Soutenu le : 16 / 09 /2021

Devant le jury :

Président : M^{me} HIHAT Soraya

MAA (université de Bordj Bou-Arréridj)

Encadrant : M. BENYOUCEF Nabil

MCB (université de Bordj Bou-Arréridj)

Examineur : M^{me} BOUTANA Wissem

MAB (université de Bordj Bou-Arréridj)

Année universitaire : 2020 / 2021

REMERCIEMENTS

En Tout d'abord, nous tenons à remercier Dieu Tout-Puissant qui nous a donné la force de continuer et d'achever ce travail.

Nous tenons à remercier la Présidente Mme. HIHAT Soraya d'avoir accepté de présider le jury de ce mémoire.

Nous vifs remerciements à notre promoteur M. BEN YUCEF Nabil qui a bien voulu par son aimable bienveillance, diriger ce travail qu'il trouve ici l'expression de nos profonds respects.

Nous tenons également à remercier très sincèrement Mme BOUTANA Wissem pour avoir accepté de juger ce travail.

Nos profonds remerciements à Monsieur HABRIH Abdessalam, responsable de service bactériologie de l'algérienne des eaux (ADE) qui nous a aidé à réaliser ce travail et arriver à des résultats concrets et satisfaisants.

Nous souhaiterons également exprimer toutes nos gratitudees à Madame MIRAT Sonia responsable laboratoire analyses des eaux (ADE) de Ain Zadaa pour sa bienveillance, ces précieux conseils et ces encouragements, ces conseils et son soutien moral qui nous ont été très utiles, ainsi qu'à toute l'équipe de laboratoire de l'algérienne des eaux.

Nous tenons à remercier également nos familles, nos amis et nos collègues, en particulier tous la promotion 2020/2021 : Master Qualité des Produit et Sécurité Alimentaire.

A tous, nous disons Merci

Dédicace

Avec l'aide de dieu le tout puissant qui m'a éclairé les chemins du savoir, j'ai pu réaliser ce modeste travail que je dédie à :

A ma source de joie, ma petite fille LINE ; tu es un magnifique cadeau de la vie

A Ma famille qui a partagé avec moi tous les moments d'émotion lors de la réalisation de ce travail et qui m'a doté d'une éducation digne, son amour a fait de moi ce que je le suis aujourd'hui.

À mes très chers parents, Qu'ils trouvent ici toute ma gratitude pour leur amour, leur soutien, encouragement et leurs sacrifices tout au long de mes études.

A tous ceux qui n'ont jamais cessé de formuler des priés à mon égard de me soutenir et de m'épauler pour que je puisse atteindre mes objectifs.

A tous ceux que j'aurais oublié de citer mais qui existent au fond de mon cœur et de ma pensée.

Chaouki.A



Dédicace

Au nom du dieu le clément et le miséricordieux louange à ALLAH le tout

Puissant

Je dédie ce modeste travail

Tous d'abord à mes petites filles

A ma très chère mère et à mon très cher père pour leur amour, leur soutien et leur présence à mes côtés durant tout le parcours de ma vie.

A Mon Marie

Symbole de tendresse et d'amour, pour m'encourager et m'accompagner dans tout mon chemin

Mes très chères sœurs et mes frères

Et tous mes amis



Messaouda

Table des matières

Liste des figures et photos	ii
Liste des tableaux	iii
Liste des abréviations	iii
Résumé.....	iv
Introduction générale.....	01

CHAPITRE I. Synthèse bibliographique

I.1.Présentation de la plante étudiée.....	03
I.2. Composition chimique des graines de caroubier.....	04
I. 3. Bio-coagulation des eaux.....	05
I.3.1 Bio-coagulants naturels.....	05
I.3.2. Coagulation naturelle à base d'extraits de plante.....	06
I.3.3.Comparaison entre les coagulants chimiques et naturels.....	07
I.4. Mécanisme de la coagulation-floculation.....	08
I.4.1. Introduction.....	08
I.4.2. Particules en suspension.....	08
I.4.3. Particules mises en jeu : colloïdes.....	09
I.4.4. Théorie de la double couche.....	09
I.4.5. Recouvrement des doubles couches électriques.....	10
I.4.6. Potentiel zêta.....	11
I.4.7. Coagulation –Floculation.....	12
I.4.7.1. Coagulation.....	12
a. Principe de la coagulation.....	12
b. Modes de déstabilisation des particules colloïdales.....	12
c. Coagulants utilisés.....	12
I.4.7.2. Floculation.....	13
a. Principe de la floculation.....	13
b. Flocculants utilisés.....	13
I.4.8. Influence des paramètres opérationnels sur l'efficacité de la coagulation-floculation.....	16

CHAPITRE II : Matériel et Méthodes

Introduction.....	15
II.1. Préparation du matériel végétal	15
II.2. Caractérisation du matériel végétal	16
II.3. Préparation des solutions.....	16
II.3.1. Préparation de l'extrait brut.....	16
II.3.2. Types d'eaux utilisées	17
II.4. Essais de bio-coagulation (Jar test)	17
II.5. Optimisation des paramètres opérationnels accompagnant la bio-coagulation.....	18
II.6. Essai d'extraction du composant actif coagulant par une solution de NaCl	18
II.7. Potentiel de bio-coagulant comme auxiliaires aux coagulants chimiques.....	18

CHAPITRE III : Résultats et Discussion

III.1. Caractérisation du matériel végétal	19
III.1.1. Composition chimique.....	19
III.1.2. Analyse du bio-coagulant par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	19
III.2. Investigation sur la possibilité d'utiliser l'extrait du fruit du caroubier comme bio coagulant.....	21
III.3. Effet du pH	23
III.4. Effet du temps de décantation	24
III.5. Effet de la vitesse d'agitation	25
III.6. Effet de la turbidité initial	25
III.7. Effet de la solution d'extraction sur les performances de bio-coagulation	26
III.8. Potentiel de bio-coagulant des graines de caroubier comme auxiliaires de coagulants chimique.....	27
Conclusion générale.....	30
Références bibliographiques	

Liste des figures

Figure 1 : Graines du caroubier (a) Photo général et (b) Caractéristiques dimensionnelles.....	3
Figure 2 : Coupe transversale d'une graine de caroube(a), (b) Photographie des composants constitutifs de la graine(b)	4
Figure 3 : Représentation d'un colloïde.....	10
Figure 4 : Schéma simplifié de la répulsion électrostatique entre deux particules identiques due au recouvrement de leurs doubles couches électriques selon la théorie de Stern(a), distribution du potentiel électrique entre les deux particules(b)	11
Figure 5 : Mécanisme de Coagulation – Flocculation.....	13
Figure 6 : Photographie de l'étapes de préparation de la poudre de graine de caroubier	15
Figure 7 : Spectres infrarouges de la poudre de graine de <i>Ceratonia siliqua</i>	19
Figure 8 : Effet de la dose du coagulant sur l'efficacité de la coagulation de l'eau synthétique avec l'extrait des graines du caroubier à pH 7, une turbidité initiale 43 NTU et une vitesse d'agitation de 150 tr/min.....	22
Figure 9 : Effet du pH initial sur l'activité coagulante de l'extrait des graines de <i>Ceratonia siliqua</i> à une vitesse d'agitation de 150 tr/min et une turbidité initiale de 43 NTU	23
Figure 10 : Effet du temps de décantation sur l'efficacité de la coagulation à un pH 7, une turbidité initiale de 43 NTU et une vitesse d'agitation de 150 tr/min.....	18
Figure 11 : Effet de la vitesse d'agitation sur l'efficacité de la coagulation (dose du coagulant 4 ml/l, pH 7, une turbidité initiale de 43 NTU, un temps de décantation de 15 minutes)..	25
Figure 12 : Effet de la turbidité initial sur l'activité du bio-coagulant (pH=7, Dose de coagulant= 4ml/l, vitesse d'agitation 150tr/min).....	26
Figure 13 : Influence de solvant d'extraction du bio-coagulant sur le rendement de la coagulation (turbidité initiale=43 NTU, pH=7, vitesse d'agitation= 150 tr/min).....	27
Figure 14 : Effet de la combinaison Alun / bio-coagulant sur la turbidité résiduel de l'eau synthétique.....	22
Figure 15 : Effet de la combinaison Alun / bio-coagulant sur le rendement de coagulation de l'eau de barrage Kadaraa.....	29

Liste des tableaux

Tableau 1 : Composition chimique de la graine de caroubier (%).....	5
Tableau 2 : Composition chimique de la poudre des graines de caroube.....	19
Tableau 3 : Propriétés de l'eau de barrage de Kadaraa Wilaya boumerdes.....	28

Liste des abréviations

MES : Matières en Suspension.

OMS : Organisation Mondiale de Santé.

NTU : Unité de Turbidité Néphélométrique.

TDS : Total des Solides.

FTIR : Fourier Transformed Infrared Spectroscopy.

Mm/an : Millimètre par Année.

ADE : Algérienne Des Eaux.

PTE : Eléments Toxiques Potentiels.

OMS : Organisation Mondiale de Santé.

THM : Trihalométhanes .

ملخص

يهدف هذا البحث إلى إختبار إمكانات استخدام مستخلص مسحوق بذور الخروب كعامل تخثر حيوي للتقليل من تعكر المياه السطحية عن طريق التخثر والتلبد مقارنة بأداء كبريتات الألمين. أجريت تجارب التخثر الحيوي على المياه الاصطناعية ومياه السد (قدارة - بومرداس، الجزائر) باستخدام مستخلص الماء المقطر ومستخلص محلول كلوريد الصوديوم (NaCl).

تم إجراء مقارنة بين أنشطة التخثر والتلبد بين مستخلص التخثر الحيوي لمسحوق بذور الخروب والمخثر الكيميائي كبريتات الألمين في ظل ظروف عملية مختلفة مثل درجة حموضة الماء المعالج، الجرعة المثالية للمخثر الحيوي، درجة التعكر الأولية للماء المستخدم، سرعة ومدة الخلط وكذا مدة الترسيب، من أجل تحديد الظروف المثلى للحصول على التخلص الأمثل للتعكر.

أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن جرعة المخثر الحيوي مقدارها 4 مل / لتر من الماء ودرجة حموضة 7.0 وسرعة خلط 150 دورة في الدقيقة مع تعكر مبدئي 43 وحدة NTU يعطي التخلص الأمثل من التعكر ($76.96 \pm 0.31\%$) مهما كان وقت الترسيب المعتمد، مع أداء قريب لأداء كبريتات الألمين. كما أظهرت النتائج أن مستخلص التخثر الحيوي الذي تم الحصول عليه باستخدام الماء المقطر أفضل فعالية من مستخلص المتحصل عليه بمحلول كلوريد الصوديوم (NaCl).

يهدف تقليل الإعتماد على مواد التخثر الكيميائية، أظهرت إختبارات الجمع بين مستخلص بذور الخروب وكبريتات الألمين كمساعد تخثر، أن نسبة (50/50) % تسمح بتحقيق أفضل إزالة لتعكر الماء.

في الواقع، أظهرت نتائج الدراسة الحالية أنه يمكن استخدام المستخلص المائي لمسحوق بذور الخروب كبديل للمخثر الكيميائي.
الكلمات المفتاحية: مسحوق بذور الخروب، التخثر الحيوي، التعكير، معالجة المياه.

ABSTRACT

The objective of this work is to test the potential of carob bean as a bio-coagulant to reduce the turbidity of surface water by coagulation-flocculation in comparison with alun. The bio-coagulation experiments were carried out on synthetic and dam water (Kaddara-Boumerdes, Algeria), using distilled water and sodium chloride solution (NaCl) as solvents extraction. The comparison of the coagulation-flocculation activities between the extract of the bio-coagulant and the alun was carried out under different conditions of the process such as the pH of the solution, bio-flocculant dose, initial turbidity, agitation speed, and settling time, in order to determine the optimum operating conditions. The results showed that a dose of 4 ml / l of water, pH 7.0, and a stirring speed of 150 rpm with initial turbidity of 43 NTU are the optimal conditions for biocoagulation process with an optimal activity of $76.96 \pm 0.31\%$. Furthermore, distilled water extract was found to be better compared to that obtained with sodium chloride solution (NaCl). With the aim of minimizing dependence on conventional coagulants, the tests of combining the extract of carob seed with alun as a coagulant aid have shown that a ratio of (50/50) % allows the best yield to be achieved bio-flocculation

Indeed, the results of the present study have shown that the aqueous extract of carob beans can be used as a substitute for conventional coagulants.

Key words: Carob seeds, bio-coagulant, turbidity, water treatment.

RESUME

Le présent travail a pour objectif de tester le potentiel de la graine de caroube comme bio-coagulant pour réduire la turbidité des eaux de surface par coagulation-floculation en comparaison à l'alun. Les expériences de bio-coagulation ont été réalisées sur l'eau synthétique et sur l'eau de barrage (Kaddara-Boumerdes, Algérie), en utilisant l'eau distillée et une solution de chlorure de sodium (NaCl) comme solvants d'extraction. La comparaison des activités de coagulation-floculation entre l'extrait du bio-coagulant et l'alun a été effectuée sous différentes conditions du procédé tel que le pH de la solution, la dose du bio-floculant, la turbidité initiale, la vitesse d'agitation et le temps de décantation, afin de déterminer les conditions optimales de fonctionnement.

Les résultats obtenus ont montré qu'une dose de 4 ml/L d'eau, un pH de 7,0, et une vitesse de d'agitation de 150 tr / min avec une turbidité initiale de 43 NTU donne une élimination optimale de la turbidité ($76,96 \pm 0,31\%$) quel que soit temps de décantation adopté, avec des performances proches à ceux du sulfate d'alumine. L'extrait du bio-coagulant obtenu à l'aide de l'eau distillée comme solvant d'extraction est avéré meilleur par rapport à celui obtenu avec de la solution de chlorure de sodium (NaCl).

Dans le but de minimiser la dépendance aux coagulants conventionnels, les essais de combinaison de l'extrait des noyaux de caroube avec l'alun comme aide coagulant ont montré qu'un ratio de (50/50) % permet d'atteindre le meilleur rendement de bio-floculation.

En effet, les résultats de la présente étude ont montré que l'extrait aqueux des graines de caroube peut être utilisé comme succédané des coagulants conventionnels.

Mots clés : Graines de caroube, bio- coagulant, turbidité, traitement des eaux.

Introduction générale

L'eau fait partie de notre vie ; est une nécessité fondamentale pour l'homme et requise par presque tous les organismes vivants, C'est l'un des principaux supports de vie de l'homme. Les humains ont besoin d'eau comme source de fluides corporels et pour plusieurs activités. Ces ressources deviennent cependant très limitées à l'état pur en raison des nombreux facteurs anthropiques de contamination qui découlent des différents progrès réalisés au fil des ans.

Les pays en voie de développement et les pays du tiers monde sont confrontés aux problèmes d'approvisionnement en eau potable en raison de l'insuffisance des ressources financières et la qualité de l'eau de surface n'est pas stable en raison des suspensions et des particules colloïdales causée par l'aménagement de terre et le ruissellement élevé des tempêtes pendant les saisons pluviales. En effet, le niveau de la turbidité augmente et le besoin de produits chimiques pour le traitement de l'eau augmente également, ce qui conduit à des coûts de traitement élevés pour les entreprises de traitement de l'eau qui ne peuvent pas supporter. Comme en conséquence, l'eau potable qui parvient au consommateur n'est pas correctement traitée. (Eman *et al.*, 2009).

De plus, des études récentes montrent que les coagulants chimiques ayant certains risques pour la santé, peuvent provoquer des maladies neurologiques comme la maladie d'Alzheimer (WHO, 2010 ; Niquette *et al.*, 2004), Encéphalopathie (Srinivasan *et al.*, 1999) menant à la démence, Syndrome de Down et à la coloration des neurones hippocampiques (Walton, 2006). Des problèmes majeurs avec le l'utilisation de coagulants à base d'aluminium sont qu'ils conduisent à une concentration accrue d'aluminium résiduel dans le surnageant (WHO, 2010). L'eau traitée contenant la forte concentration d'aluminium résiduel peut soit s'infiltrer dans les eaux souterraines, soit avoir un ruissellement de surface (WHO, 2010). Les coagulants chimiques ne sont pas biodégradables (Muralimohan *et al.*, 2014) et restent dans l'eau à cause de quoi, les produits chimiques synthétiques sont censés générer une boue qui peut ne pas se prêter à une élimination environnementale sûre et peut entraîner une contamination de notre eau et de nos terres.

Par conséquent, il est d'une grande importance de trouver une alternative naturelle pour des coagulants chimique afin de traiter la turbidité. Il a été constaté que *Moringa oleifera* est le meilleur coagulant naturel découvert à ces jours, qui peut remplacer le sulfate d'aluminium (Alun) (Vilaseca *et al.* 2014). En effet, son l'utilisation a montré des

Introduction Générale

limites par l'augmentation des matières organiques dans l'eau clarifiée (**Bawa *et al.*, 2001 ; Fatombi *et al.*, 2007 ; Odile *et al.*, 2000**).

La recherche des produits de substitution aux coagulants chimiques qui peuvent être utilisés en association avec des coagulants chimiques, de bonne disponibilité et sans impact sur la santé humaine et environnementale s'impose même avec un pouvoir coagulant moindre comparé à celui du sulfate d'aluminium.

La présente étude a pour objectif d'évaluer le pouvoir coagulant d'un extrait de grain de caroubier. Le présent document sera structuré en 3 grandes parties :

- Une revue bibliographique comprenant la coagulation à base de produits naturels et le mécanisme de la coagulation-floculation.
- La deuxième partie traite la méthodologie du travail suivi et les le matériel utilisé.
- La troisième partie mettra en lumière les résultats obtenus avec leurs interprétations.

En fin on termine par une conclusion générale, résumant l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus au cours de ce travail.

I.1. Présentation de la plante étudiée :

La caroubier (*Ceratonia siliqua L.*) pousse naturellement dans toute la région méditerranéenne et produit des fruits sous forme de gousse, chaque gousse renferme de nombreuses petites graines brunes, biconvexes et extrêmement dures, séparées les unes des autres par des cloisons pulpeuses (**Dakia, 2003**). Chaque gousse peut contenir environ douze graines uniformes et semblables aux graines de pastèque (**Dakia, 2011**). Ces graines (figure 1) ont une longueur comprise entre 5,5 et 6,0 mm et une largeur comprise entre 3,4 et 4,0 mm (**Dakia et al, 2008**)

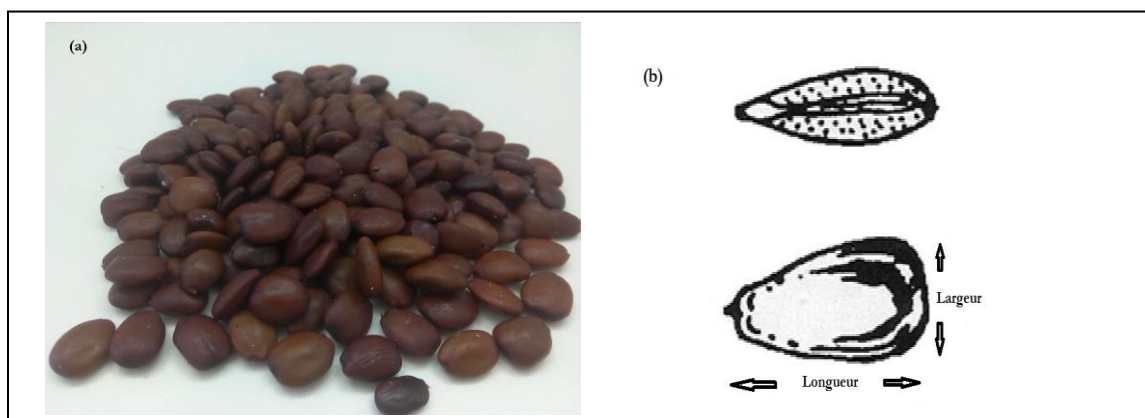


Figure 1 : Graines du caroubier (a) Photographie général et (b) Caractéristiques dimensionnelles (**Karababa et Cokuner, 2013**)

Le caroubier a été utilisé dans l'alimentation humaine et animale pendant des siècles. La farine de germes est très riche en protéines (50%) et principalement utilisée dans les aliments pour enfants. La poudre de pulpe est très utilisée soit comme aliment diététique, soit comme remplaçant du chocolat (**Avallone et al., 1997**), et employée surtout en agro-alimentaire dans la préparation de jus sucrés, du chocolat, de biscuits et comme remplaçant de cacao (**Berrougui, 2007**). En Egypte, on extrait des fruits un sirop qui est employé pour confire les fruits ; et les Kabyles fabriquent à partir du fruit un plat appelé Tomina (**Bonnier, 1990**).

La gomme de caroube est extraite de l'albumen des graines utilisée dans l'agro-alimentaire comme épaississant connu sous le code normalisé E410. Elle est utilisée également en confiserie, par le secteur cosmétique et pharmaceutique et aussi dans les préparations alimentaires diététiques, pour le traitement de l'obésité. Elle est aussi utilisée dans la fabrication d'un condiment aromatique au Sénégal appelé nététu (**Ndir et al., 2000**).

I.2. Composition chimique de la graine de caroubier

Les graines de caroube constituent environ 10% de la masse de la gousse (Bernardo-Gil *et al.*, 2011). Elles sont recouvertes d'une enveloppe résistante de couleur brune : les téguments (Dakia *et al.*, 2007). En-dessous de ceux-ci se trouve l'endosperme, qui est majoritairement constitué de galactomannanes (80-91%), avec un contenu protéique de 5 à 6%, 3 à 4% de cellulose et 1% de cendres (Daas *et al.*, 2000 ; Simoes *et al.*, 2011). On remarque également la présence d'une radicelle, Celle-ci possède une valeur énergétique très élevée due à sa richesse en protéines principalement solubles dans l'eau et de lipides majoritairement insaturés (Dakia *et al.*, 2007) (figure 2).

Selon Dakia *et al.* (2007), la graine est composée de 30 à 33% d'enveloppe tégumentaire, de 42 à 46% de l'albumen et de 23 à 25% d'embryon.

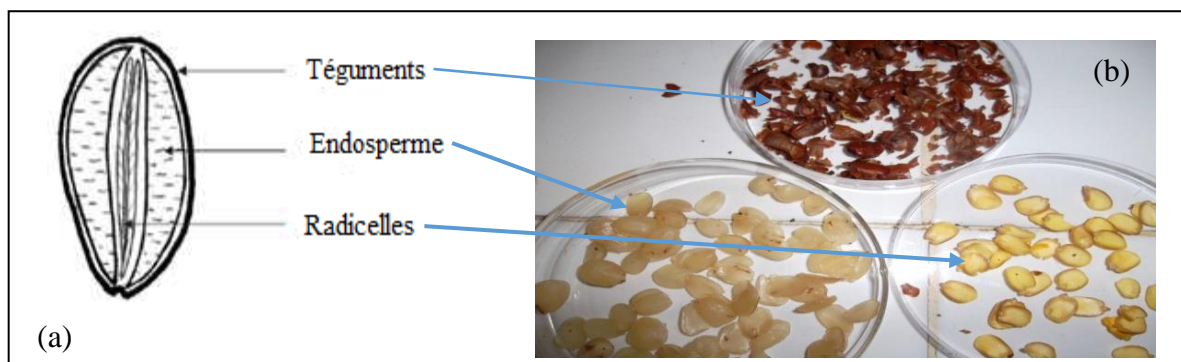


Figure 2 : (a) Coupe transversale d'une graine de caroube (Dakia *et al.*, 2008),

(b) Photographie des composants constitutifs de la graine.

La composition chimique de la caroube évaluée par Bouzouita *et al.* (2007), a démontré que la graine était pauvre en hydrates de carbone et en fibres par rapport à la pulpe, par contre elle contient une quantité appréciable de lipides et de protéines (Tableau 1).

Tableau 1 : Composition chimique de la graine de caroubier (%) (Dakia *et al.*, 2007 ; Dakia, 2011., Lizardo *et al.*, 2002).

Constituant	Radicelles	Endospermes
Humidité	5,6 – 8,3	5,82 – 9,3
Protéines	54,7- 67,1	1,82 – 5,20
Lipides	7,1 – 8,2	1,3
Hydrates de carbone	13,3 – 23,9	80 – 92,8
Cendres	5,6 – 6,5	0,95 – 1,0

I.3. Bio-coagulation des eaux

I.3.1. Bio-coagulants naturels

Compte tenu des risques sanitaires des coagulants chimiques résultant de l'amplification biologique, il est instructif de concevoir et de développer des coagulants alternatifs respectueux de l'environnement, peu coûteux et réalisables dans la pratique (**Chethana et al., 2015**). Un certain nombre d'études ont montré que l'introduction de coagulants naturels en remplacement des sels métalliques pouvait atténuer les problèmes associés aux coagulants chimiques. L'utilisation de coagulants naturels au lieu de sels d'aluminium pourrait présenter des avantages, tels que des coûts de production d'eau plus bas, une production de boues réduite et une disponibilité immédiate des bio-coagulants (**Muhammad et al., 2015**).

Afin de disposer de coagulants de substitution peu coûteux, inoffensifs et respectueux de l'environnement, plusieurs études ont été menées récemment sur différents matériaux organiques naturels afin de produire des bio-coagulants aussi performants que les produits chimiques. Parmi ces matières organiques, des produits d'origine animale tel que les chitosans, et les matières à base d'extraits de plantes tel que le cactus, les tanins, l'Aloevera, le *Moringa oleifera* et les châtaignes, qui ont montré des résultats prometteurs. Les bio-coagulants se sont révélés fiables pour non seulement réduire la turbidité de l'eau, mais aussi pour éliminer les éléments potentiels toxiques et les agents pathogènes de l'eau. Les avantages des bio-coagulants sont : la biodégradabilité et la non-toxicité (**Benalia et al., 2018**).

Ces dernières années, le développement et l'utilisation de coagulants naturels pouvant être produits à partir de micro-organismes, de tissus animaux ou végétaux, a suscité un intérêt considérable. Ces coagulants devraient être biodégradables et sont supposés être sans danger pour la santé humaine. De plus, les coagulants naturels produisent des boues facilement biodégradables et moins volumineuses qui ne représentent que 20 à 30% de la contrepartie traitée à l'alun (**Moa et al., 2014**). Parmi les matières végétales testées au fil des ans, il a été démontré que les graines de *Moringa oleifera* étaient l'un des coagulants primaires les plus efficaces pour le traitement et la purification des eaux. En effet, il est le meilleur coagulant naturel découvert à ce jour, capable de remplacer le sulfate d'aluminium (alun), qui est le coagulant le plus utilisé pour le traitement de l'eau dans le monde. Récemment, nous avons constaté un regain d'intérêt pour les coagulants naturels dans les pays en voie de développement. Ces coagulants naturels peuvent être utilisés seuls ou en substitution de coagulants chimiques et de

floculant. Ils peuvent être utilisés pour réduire la turbidité et les micro-organismes dans l'eau, pour l'adoucir l'eau et déshydrater les boues (Muhammad *et al.*, 2015).

I.3.2. Coagulation naturelle à base d'extraits de plante

La plupart des coagulants à base de plantes utilisés en traitement des eaux sont constitués de déchets de fruits, qui constituent finalement une source viable de matières premières pour d'autres applications. Les coagulants choisis appartiennent à différentes catégories de cactus, céréales, champignons, noix, arbustes et épices. Les informations de base et les propriétés physicochimiques des coagulants à base de plantes respectifs pourraient être utiles pour donner un aperçu de sa nature et des agents de coagulation actifs probables présents (Sook Yan Choy *et al.*, 2014).

De nombreux polymères et polyélectrolytes d'origine végétale ont été étudiés et testés pour leur utilisation dans la coagulation depuis la fin des années 1970. La majorité des coagulants testés appartiennent à la famille des *Fabaceae*, et sont extraites de graines (Sciban *et al.*, 2005 ; Menkiti *et al.*, 2010 ; Marobhe *et al.*, 2007) et des feuilles (Obuzor *et al.*, 2011 ; Aweng *et al.*, 2012).

Le coagulant d'origine végétal le plus étudié a été extrait à partir de *M. oleifera*, quant à lui, est de nature essentiellement protéique (Baptista *et al.*, 2017 ; Camacho *et al.*, 2017 ; Dezfooli *et al.*, 2016) et appartenant à la famille des *Moringacées*.

Dans des études de laboratoire, il a été démontré que les coagulants à base de plantes sont ioniques. Ces polymères et polyélectrolytes ont été testés directement comme coagulants (Adinolfi *et al.*, 1994 ; Miller *et al.*, 2008 ; Bodlund *et al.*, 2014) ainsi que modifiés chimiquement pour produire des coagulants efficaces (Beltrán-Heredia *et al.*, 2010 ; Ziolkowska *et al.*, 2011).

Une activité de coagulation a été également rapportée chez d'autres matières végétales telles que : Cactus (*Opuntia sp.*) (Zhang *et al.*, 2006 ; Miller *et al.*, 2008), haricot commun (*Phaseolus vulgaris*) (Sciban & Antov, 2006), haricot rouge (*Phaseolus vulgaris sp.*), amidon du maïs (*Zea mays*) (Gunaratna *et al.*, 2007), châtaignes et gland (Sciban *et al.*, 2009), *Cactus latifaria* et graines de *Prosopis juliflora* (Diaz *et al.*, 1999), *Cassia angustifolia* (Sanghi *et al.*, 2002), Pépins de raisin (Jeon *et al.*, 2009), graines de Nirmali (*Strychnos Potatorum*) (Babu & Chaudhuri, 2005), *Jatropha curcas* et gomme de Guar (Pritchard *et al.*, 2009), *Vigna unguiculata* et *Parkinsonia aculeate* (Marobhe *et al.*, 2007), les Tanins (Ozacar & Sengil, 2000; Ozacar & Sengil, 2003; Sánchez-Martín *et al.*, 2010), extrait d'*Enteromorpha sp.* (algue vert) (Zhao *et al.*, 2012) et l'alginate d'algues (Devrimci *et al.*, 2012).

Parmi les bio-coagulants précédemment cités, *P.armeniaca* a été utilisé comme coagulants primaires au cours des périodes antiques en Chine et en Égypte, dont l'histoire remonte aux années 1100. En règle générale, une réduction de la turbidité supérieure à 80% peut être obtenue pour la plupart des coagulants de déchets de fruits, bien qu'il existe plusieurs exceptions qui risquent d'être défavorables au traitement de l'eau de boisson. Les différentes formes de coagulants naturels utilisés auraient également pu influencer sur les absorptions de turbidité rapportées. Par exemple, le mélange de graines de *T. indica* dans de l'eau pourrait être plus efficace que l'extraction aqueuse utilisant des graines en poudre (Sook Yan Choy *et al.*, 2014).

I.3.3. Comparaison entre les coagulants chimiques et naturels

Contrairement aux coagulants chimiques, les coagulants naturels à base de plantes sont sans danger, écologiques et généralement sans produits toxiques. Il a été constaté que les coagulants naturels génèrent non seulement un volume de boues beaucoup plus petit, jusqu'à cinq fois inférieur, mais aussi une valeur nutritionnelle des boues plus élevée. Ainsi, les coûts de traitement de l'eau et des boues sont réduits, ce qui en fait une option plus durable. Les extraits de plantes brutes sont souvent disponibles localement et constituent donc une alternative peu coûteuse aux coagulants chimiques (Sook Yan Choy *et al.*, 2014). Comme les coagulants naturels ne consomment pas d'alcalinité contrairement à l'alun, les ajustements du pH peuvent être omis, ce qui permet de réaliser des économies supplémentaires (Freitas *et al.*, 2018). Les coagulants naturels sont également non corrosifs, ce qui élimine les problèmes d'érosion des tuyaux. Ces avantages sont particulièrement augmentés si la plante à partir de laquelle le coagulant est extrait est autochtone à la communauté locale. Dans de nombreuses études récentes, diverses matières végétales ont été signalées comme source de coagulants naturels. Le plus étudié est le *Moringa oleifera* dont l'efficacité a été approuvée pour l'élimination de la turbidité, ainsi que ses propriétés antimicrobiennes (Mirjana et Antov, 2012).

L'utilisation de produits naturels réduit également la formation de désinfectants qui menacent la santé humaine et leurs sous-produits sont organiques et biodégradables et réduisent les risques de manipulation. De plus, les boues produites par les polymères naturels peuvent être traitées par des procédés biologiques ou éliminées comme un conditionneur de sol en raison de leur non-toxicité. Ainsi, les coûts de traitement et de manutention des boues sont réduits, ce qui rend les coagulants d'origine végétale une option plus durable (Freitas *et al.*, 2018).

Les coagulants polymères à base de plantes présentent également certains inconvénients. Les polymères naturels sont généralement non toxiques, mais les polymères synthétiques sont plus efficaces en raison de la possibilité de contrôler leurs propriétés telles que le nombre et le type d'unités chargées et le poids moléculaire. De plus, en raison de leur biodégradabilité, les polymères naturels ont une durée de conservation plus courte que les polymères synthétiques. Malgré les promesses de ces matériaux, leur application n'a pas encore fait la transition des essais en laboratoire aux essais sur le terrain et à l'application dans les usines de traitement industriel (**Freitas *et al.*,2018**).

L'un des problèmes liés à l'utilisation de coagulants à base de plantes est l'augmentation substantielle de la charge organique de l'eau traitée, qui peut entraîner des activités microbiennes indésirables et accrues, ce qui a de graves conséquences sur les processus de désinfection ultérieurs au chlore. La matière organique est considérée comme une source d'odeur, de couleur et de goût. Ces matières organiques pourraient constituer un précurseur des trihalométhanes (THM), dont beaucoup sont cancérogènes et nécessitent également un traitement au chlore (**Freitas *et al.*,2018**).

I.4. Mécanisme de la coagulation-floculation

I.4.1. Introduction

La turbidité d'une eau de surface est due à la présence des particules de très faible diamètre : les colloïdes. Leur élimination ne peut se baser sur la simple décantation. En effet, leur vitesse de sédimentation est extrêmement faible. Le temps nécessaire pour parcourir 1m en chute libre peut être de plusieurs années. La coagulation et la floculation sont les processus qui permettent l'élimination des colloïdes. La coagulation consiste à les déstabiliser, il s'agit de neutraliser leur charge électrostatique de répulsion pour permettre leur rencontre. La floculation rend compte de leur agglomération en agrégats éliminés par décantation et/ou filtration (**Cardot, 2005**).

I.4.2. Particules en suspension

Les matières existantes dans l'eau peuvent se présenter sous les trois groupes suivants :

- Les matières en suspension qui regroupe les plus grosses particules, ces matières sont d'origine minérale ou organique et possèdent un diamètre supérieur à 1 μ m. leur temps requis pour décanter d'un mètre varie de quelque dixième de secondes à plusieurs jours selon leur diamètre et leur densité.
- Les matières colloïdales sont des matières en suspension de même origine mais de diamètre inférieur à 1micron. Leur vitesse de décantation est pratiquement nulle. Les

matières colloïdales d'origine minérale ont une densité relative de l'ordre 2,65 alors que celles d'origine organique ont une densité relative beaucoup plus faible, soit de l'ordre de 1,1. Les particules colloïdales de faible densité peuvent nécessiter théoriquement jusqu'à 66600 années pour décantes d'un mètre.

▪ Les matières dissoutes, sont généralement des cations ou anions de quelques nanomètres de diamètre (**Desjardins, 1999**).

I.4.3. Particules mises en jeu : colloïdes

Les particules colloïdales sont des matières inertes ou vivantes (argiles, hydroxydes métalliques, micro-organisme, fibres, pulpes, protéines, et...) qui ont une taille très petite comprise entre 1nm et 1 μ m (**Boursali, 2011**).

L'origine des colloïdes est très diverse. On peut citer l'érosion des sols, la dissolution des substances minérales, la décomposition des matières organiques, le déversement des eaux résiduaires urbaines et industrielles ainsi que les déchets agricoles (**Cardot, 2005**).

Il existe deux types de Colloïdes : hydrophiles et hydrophobes

I.4.4. Théorie de la double couche

Les colloïdes sont généralement chargés négativement. Afin de neutraliser cette charge négative de surface, des ions positive présent dans l'eau brute ou ajoutés sont attirés et forment une couche autour du colloïde. Diverses théories expliquent ce phénomène (**Lakhdi, 2011**).

✓ **Théorie d'Helmholtz** : Une couche d'ions positifs recouvre intégralement la surface du colloïde et assure la neutralité de l'ensemble (couche fixée).

✓ **Théorie de Gouy-Chapman** : La couche d'ions positifs est inégalement répartie autour du colloïde, la neutralité est obtenue à une plus grande distance (couche diffuse) (**Lakhdi, 2011**).

✓ **Théorie de Stern** : Est un compromis des deux précédents. Elle considère la formation de la double couche, la première adhère à la surface du colloïde et le potentiel décroît rapidement. La seconde est plus diffuse et le potentiel décroît plus lentement (**Deltalab, 2020**).

Un colloïde est caractérisé par 2 potentiels :

➤ Potentiel thermodynamique : appelé potentiel de Nernst présent à la surface même du colloïde (**Degrement, 2005**).

➤ Potentiel électrocinétique : Ce potentiel mesuré au plan de cisaillement et appelée le potentiel Zêta. (**Degremnt, 2005**)

Le plan de cisaillement est la limite entre la partie de la solution qui se déplace avec la particule et la partie de la solution qui se déplace indépendamment de la particule (Ezziane, 2007).

Pour une particule hydrophobe, ce plan est situé à la limite de la couche liée, alors que pour une particule hydrophile, il est situé à la limite extérieure de la couche d'eau liée à la particule (Desjardins, 1997).

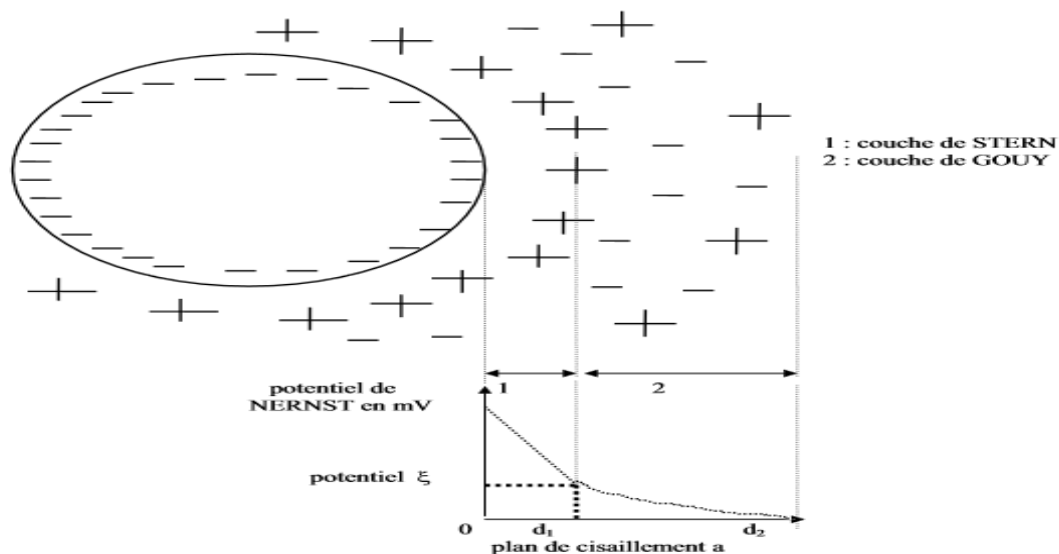


Figure 3 : Représentation d'un colloïde (Cardot, 2010)

Lorsque deux particules sont sur le point d'entrer en contact, elles sont essentiellement soumises à deux forces : la force d'attraction de van der Waals, et la force de répulsion électrostatique. Le potentiel de répulsion est défini par EB, et le potentiel d'attraction est défini par EA. La résultante des deux potentiels E, traduit l'interaction énergétique nette qui existe entre les deux particules : $E=EA+EB$ (Desjardin, 1999).

I .4.5. Recouvrement des doubles couches électriques

D'une manière générale, les nanoparticules en contact avec un milieu polaire, comme l'eau par exemple, voient leur surface acquérir une charge électrique. Les principales causes de l'apparition de cette charge à leur surface sont (Shaw ,1992 ; Birdi, 2008) :

- Les différences dans les affinités électroniques des électrons et des ions de chaque phase,
- L'ionisation de groupements fonctionnels de surface, -La rétention ou le piégeage physique d'ions,

- La dissolution et la solvation des espèces à l'interface, suivies par leur dissociation en ions.

Les contre-ions (ions de charge opposée à la charge surfacique) sont attirés vers la surface de la particule, tandis que les co-ions (de même charge) sont repoussés. Ainsi, une double couche électrique est formée autour des particules : une première couche dense constituée d'un excès de contre-ions adsorbés à la surface de la particule, et une couche diffuse de contre-ions et co-ions dans le milieu de dispersion à proximité de la surface de la particule (Figure 4 (a)). La couche dense constituée des contre-ions adsorbés à la surface de la particule par des forces électrostatiques ou de Van der Waals est appelée couche de Stern d'après le modèle théorique proposé par celui-ci¹⁹. Dans cette couche, le potentiel électrique diminue linéairement de P_0 (potentiel électrique à la surface de la particule) à P_s (potentiel de Stern). Dans la couche diffuse, également appelée couche de Gouy-Chapman, le potentiel diminue de manière exponentielle de P_s à 0 (Figure 4 (b)).

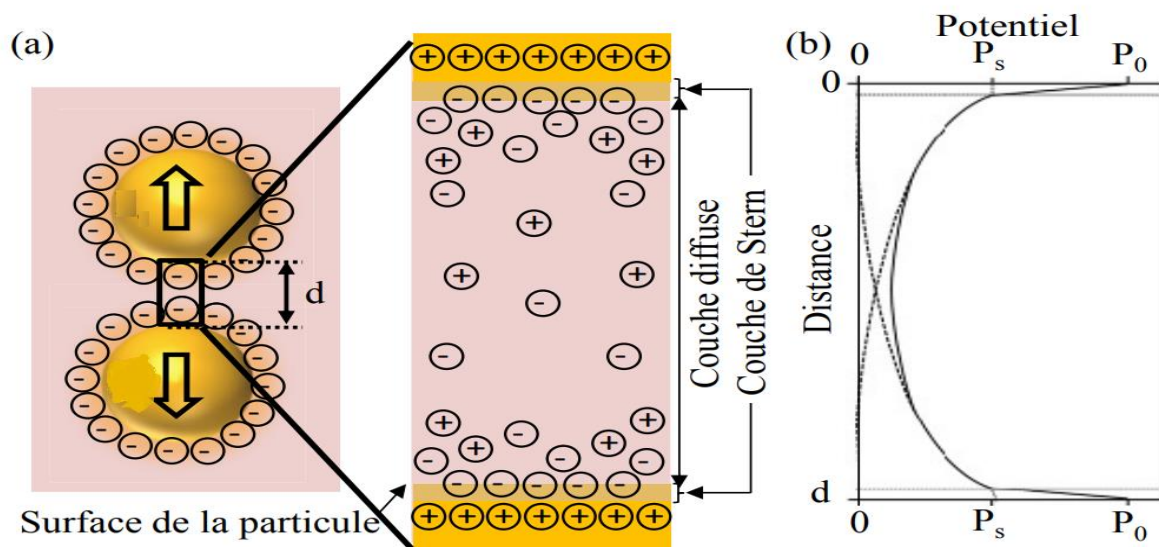


Figure 4 : (a) Schéma simplifié de la répulsion électrostatique entre deux particules identiques due au recouvrement de leurs doubles couches électriques selon la théorie de Stern. (b) Distribution du potentiel électrique entre les deux particules.

I.4.6. Potentiel zêta

Le potentiel Zeta se situe à l'extérieure de la couche liée (Desjardin, 1999). Ce potentiel est responsable du comportement électrocinétique de la particule colloïdale dû à la charge effective de l'ensemble particule double couche. Quand la charge effective diminue, le potentiel Zêta et la stabilité diminuaient (Ezziane, 2007).

L'annulation du potentiel Zêta est l'objectif de la coagulation. Cela permet de déstabiliser les particules et de favoriser leurs agglomérations (Desjardin, 1999).

I.4.7. Coagulation –Floculation

La turbidité d'une eau de surface sont dues à la présence des particules de très faible diamètre : les colloïdes. Leur élimination ne peut se baser sur la simple décantation. En effet, leur vitesse de sédimentation est extrêmement faible. Le temps nécessaire pour parcourir 1m en chute libre peut être de plusieurs années (**Hernamdez et Melis, 2008**).

La coagulation-floculation est un procédé physico-chimique visant la déstabilisation des particules colloïdales présente dans l'eau (**Ezziane, 2007**), puis formation de floes par adsorption et agrégation. Les floes ainsi formés seront décantés et filtrés par la suite (**Hernamdez et Melis, 2008**).

I.4.7.1. Coagulation

a) Principe de la coagulation

Le mot coagulation vient du latin coagulare qui signifie « agglomérer ». Les particules colloïdales en solution sont naturellement chargées négativement. Ainsi, elles tendent à se repousser mutuellement et restent en suspension. On dit qu'il y a stabilisation des particules dans la solution. La coagulation consiste dans la déstabilisation des particules en suspension par la neutralisation de leurs charges négatives. On utilise, pour ce faire des réactifs chimiques nommés coagulants (**Hernamdez et Melis, 2008**).

L'adjonction du coagulant produit dans un premier temps un ensemble de réactions complexes d'hydrolyse, d'ionisation et également de polymérisation et dans un second temps, une déstabilisation des colloïdes par un ensemble de mécanismes complexes (**Brahimi et Benaïssa, 2010**). Le procédé nécessite une agitation importante (**Hernamdez et Melis, 2008**).

b) Modes de déstabilisation des particules colloïdales

Quatre mécanismes sont proposés pour expliquer la déstabilisation des particules et leur agglomération :

- Compression de la double couche.
- Absorption et neutralisation des charges.
- Emprisonnement des particules dans un précipité.
- Absorption et pontage entre les particules (**Boursali, 2011**).

c) Coagulants utilisés

Les coagulants sont des produits qui neutralisent les charges de surface des matières colloïdales. Les coagulants sont principalement utilisés pour déstabiliser les particules colloïdales (**Ezziane, 2007**). L'efficacité de la clarification dépend d'abord du coagulant

utilisé. Les coagulants les plus efficaces sont des sels de métaux, à bases d'aluminium ou de fer (Lakhdari, 2011).

I.4.7.2. Flocculation

a. Principe de la flocculation

Après avoir été déstabilisées, les particules colloïdales ont tendance à s'agglomérer lorsqu'elles entrent en contact les unes des autres. Le taux d'agglomération des particules dépend de la probabilité des contacts et de l'efficacité du coagulant.

La flocculation a justement pour but d'augmenter la probabilité des contacts entre les particules, lesquelles sont provoquées par la différence de vitesse entre ces particules (Desjardins, 1997).

Ce phénomène a pour but la formation de floccs de taille plus importante. On utilise, pour ce faire des flocculant. Comme pour la coagulation, il existe un certain nombre de paramètres à prendre en compte pour le bon fonctionnement de ce procédé. Le mélange doit être suffisamment lent afin d'assurer le contact entre les floccs engendré par la coagulation. En effet, si l'intensité du mélange dépasse une certaine limite, les floccs risquent de se briser. Il faut également un temps de séjour minimal pour que la flocculation ait lieu. La durée du mélange se situe entre 10 et 60 minutes. (Hernandez et Melis, 2005).

b. Flocculants utilisés

Les flocculants ou adjuvants de flocculation sont dans leur grande majorité des polymères de poids moléculaire très élevé (Hernandez de León, 2006).

Ces polymères emprisonnent les matières colloïdales agglomérées et forme ainsi des flocons volumineux qui se déposent par gravité. Ils sont ajoutés après la coagulation pour augmenter d'avantage la taille et la cohésion des floccs (Colin *et al.*, 2008).

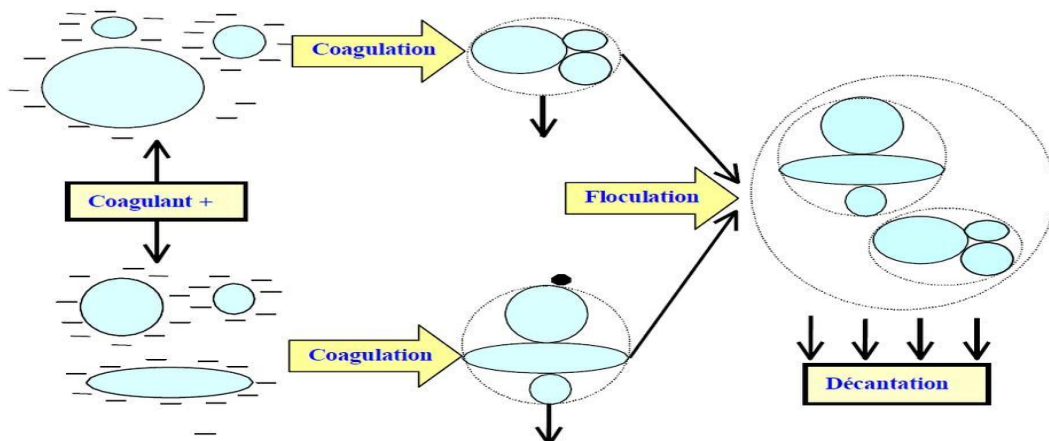


Figure 5 : Mécanisme de Coagulation – Flocculation (Héctor, 2006)

I.4.8. Influence des paramètres opérationnels sur l'efficacité de la coagulation-floculation

Afin d'optimiser la coagulation, il faut tenir compte de plusieurs variables en interrelation (**Desjardins, 1997**). Ces variables sont liées à la qualité de l'eau à traiter, le pH, la turbidité, la couleur, les sels dissous et la température. D'autres sont liés au traitement lui-même : la nature, la dose du coagulant et le mode d'injection (**Ezziane, 2007**).

Introduction

Le présent travail de recherche a été réalisé au niveau de laboratoire de traitement des eaux de l'algérienne des eaux (ADE, barrage Ain Zadaa). Il s'intègre dans le cadre de la recherche de nouveaux matériaux biologiques pour la clarification des eaux, n'ayant pas d'effets néfastes sur l'homme et son environnement. Pour cela, nous avons choisis la graine de fruit du caroubier comme matériel d'étude.

II.1. Préparation du matériel végétal

Les fruits du caroubier (*Ceratonia siliqua L.*) ont été achetés au marché local de BBA. C'est une espèce distribuée dans toute la région du bassin méditerranéen, Les gousses ont été préalablement nettoyées, lavées à l'eau du robinet, ensuite, le fruit a été concassé manuellement et les graines ont été enlevées. La biomasse obtenue (graines) a été séchée au soleil, puis broyées avec un mortier artisanal. Ensuite, les broyats ont été tamisés en utilisant un tamis de 0.4 mm pour séparer les refus (1) qui est le tégument et l'endosperme. On obtient ainsi un tamisa (2) contenant ainsi alors des radicules des graines et des petits fragments du tégument et d'endosperme, l'opération est répétée plusieurs fois jusqu'à l'obtention d'une poudre très fine.



Figure 6 : Photographie des étapes de préparation de la poudre de graine de caroubier.

II.2. Caractérisation du matériel végétal

La composition chimique de caroubier a fait l'objet d'études approfondies dans différents pays du pourtour méditerranéen. Il avait été observé que cette composition dépend non seulement de facteurs technologiques tels que la méthode d'extraction et d'analyse, mais aussi sur le génotype de la plante, l'origine géographique, les conditions climatiques et de récolte, ainsi que le procédé de stockage (**Batlle & Tous, 1997 ; Biner et al., 2007 ; Owen et al., 2003 ; Naghmouchi et al., 2009 ; Sidina et al., 2009**)

Pour déterminer la composition chimique de la poudre des graines de caroubier utilisé dans la présente étude, nous avons procédé à une analyse par la Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), une détermination de la teneur en protéine (**méthode de Kjeldahal**), la teneur en matière grasse (méthode de Soxhlet) et le taux de sucres (**méthode de Dubois**) dans cette poudre.

II.3. Préparation des solutions

Au cours de nos essais, nous avons utilisé comme réactifs coagulants :

- Le sulfate d'aluminium en poudre ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$), préparé par dissolution dans l'eau distillée. Une solution mère de 10 g/l est préparée périodiquement.
- L'extrait brut de la poudre des grains de caroube.

L'extraction du principe actif permet de recueillir dans une solution aqueuse les substances hydrosolubles contenues dans les graines de caroube. Puisque le principe actif des graines de caroube est constitué d'un flocculant protéinique et d'un autre flocculant non protéinique, la méthode que nous avons utilisée pour effectuer l'extraction est donc basée sur la technique d'extraction des protéines brutes ; il s'agit d'une extraction à froid pour protéger les protéines (**Ngassoum et al., 2014**).

II.3.1. Préparation de l'extrait brut

L'extraction du principe actif coagulant de la poudre des graines de caroubier a été réalisée avec de l'eau distillée à 5 % (p/v). 5 g de poudre ont été dissouts dans 100 ml d'eau distillée (**Zurina et al., 2014 ; Qureshi et al., 2011**). La suspension a été agitée pendant 10 minutes à l'aide d'un agitateur magnétique pour extraire l'agent coagulant actif puis filtré dans un tissu de mousseline. Les filtrats ainsi obtenus ont été conservés à 4°C pour éviter toute dégradation du principe actif avant leur utilisation pour les essais de bio-coagulation.

II.3.2. Types d'eaux utilisées

Pour tester le pouvoir coagulant de l'extrait des noyaux de caroube, deux types d'eau ont été utilisés au cours de la présente l'étude :

- Eau trouble synthétique préparée à l'aide du kaolin (silicate d'aluminium hydraté).
- Eau de barrage de Kadara –wilaya de Boumerdes.

Le Kaolin a été utilisé comme model d'eau usée à traiter. Un stock d'une suspension de Kaolin a été préparé par dissolution de dix grammes dans un litre d'eau. Cette suspension a été agitée pendant 1 heure pour une dispersion uniforme des particules de kaolin, puis laissé au repos pendant 24 heures pour permettre une hydratation complète des particules. Cette suspension mère servira de stock pour la préparation des échantillons d'eau à turbidité variable pour les essais de bio-coagulation. Le pH initial de la suspension était de $7,1 \pm 0,1$ à 25°C .

II.4. Essais de bio-coagulation (Jar test)

La méthode du Jar test a été utilisée pour déterminer l'activité de coagulation de l'extrait des graines de caroubier. L'appareil d'essai est constitué par un flocculateur à 6 agitateurs (Lovibond, ET750) avec une vitesse de rotation individuelle variant entre 0 et 300 tr /min. Cet appareil permet d'agiter simultanément le liquide contenu dans une série de 06 béchers. Les essais de bio-coagulation ont été réalisés à l'aide de béchers de 1000 ml remplis avec l'eau brute et placés dans le Jar test. Au cours de l'étape de coagulation, différentes concentrations de coagulant ont été ajoutées à chaque bêche, dont injection doit être extrêmement énergétique pour qu'il se disperse rapidement et uniformément dans toute la masse d'eau, puis la vitesse d'agitation a été réduite à 40 tr / min pendant 30 min. Ensuite, le mélange subira une étape de décantation. Toutes les suspensions ont été laissées à décanter naturellement pendant 1 heure et le surnageant a été recueilli séparément dans un bêche propre afin de mesurer la turbidité. Tous les essais ont été réalisés en triplicata et les résultats ont été exprimés en pourcentage d'élimination de la turbidité (Qureshi *et al.*, 2011), en utilisant la formule suivante :

$$\text{Rendement de bio-coagulation (\%)} = \frac{(\text{Turbidité initiale} - \text{turbidité résiduelle})}{\text{Turbidité initiale}} \times 100.$$

II.5. Optimisation des paramètres opérationnels accompagnant la bio-coagulation

Afin de mieux utiliser le bio-coagulant, les paramètres susceptibles d'influencer le rendement de bio-coagulation ont été optimisés par la méthode classique dans les mêmes conditions décrites précédemment.

Au cours de cette étude, les paramètres physico-chimiques permettant d'évaluer l'efficacité de la coagulation-floculation ont été mesurés pour chaque type d'eau avant et après les essais au Jar test. Un turbidimètre TL 2300 (HACH, USA) a été utilisé pour toutes les mesures de turbidité exprimée en unité de turbidité néphélométrique (NTU) conformément à la méthode standard. La température, le pH et la conductivité ont été mesurés à l'aide d'un analyseur portable (HACH SL1000). L'effet du pH a été étudié, par fixation du pH dans une gamme allant de 3 à 10 avec du NaOH et du HCl pour les pH basiques et acides, respectivement.

II.6. Essai d'extraction du composant actif coagulant par une solution de NaCl

Une solution saline de NaCl 1 mol/l, en suspension à 5% (p/v) a été utilisée pour extraire le principe actif coagulant, afin de pouvoir tester l'effet des sels sur l'extraction du principe coagulant en comparaison avec l'eau distillée.

Les essais de bio-coagulation ont été réalisés dans les conditions optimisées avec l'eau distillée comme solvant d'extraction.

II.7. Potentiel de bio-coagulant de graine de caroubier comme auxiliaires aux coagulants chimiques

Dans cette section, le rapport entre le bio-coagulant et l'alun a été varié de 0 à 100, afin de déterminer la combinaison optimale pour une meilleure élimination de la turbidité de l'eau, en utilisant deux modèles (eau synthétique et eau de barrage). **Ghebremichael *et al.* (2009)** ont rapporté que le dosage du coagulant naturel avant l'alun entraînerait une meilleure élimination de la turbidité (incrément de 20 %) et le carbone organique dissous.

III. 1. Caractérisation du matériel végétal

III.1.1. Composition chimique

La composition chimique de la poudre des graines de caroubier utilisée est représentée dans le tableau 02

Tableau 02 : Composition chimique de la poudre des graines de caroubier.

Composé	Présente étude (%)	Littérature (%)	Références
Taux de protéines	32,18 ± 0,2	31	Gaouar, (2010)
		54,7 ± 0,5- 67,1 ± 0,4	Dakia <i>et al.</i> (2006)
Taux de sucres	0,29± 0,26	23,9 ± 0,2 – 13,2 ± 0,4	Dakia <i>et al.</i> (2006)
		4,5 ± 0,1 %	Avallone <i>et al.</i> (1997)
Taux de lipides	2,49± 0,18	5,2 ±0,3-7,1±0,5	Dakia <i>et al.</i> (2006)
		2,8 ± 0,1 %	Avallone <i>et al.</i> (1997)

Le résultat d’analyse chimique de la poudre des graines de caroubier en protéine, glucides totaux et lipides a montré que toute la valeur obtenue est inférieure à la valeur des compositions de la farine de germe de caroubier (contenant de fins fragments d’enveloppe et d’endosperme), constater par Dakia *et al.* (2006), tandis qu’il est proche à celle indiqué par Avallone *et al.* (1997) et Gaouar, (2010).

III.1.2. Analyse du bio-coagulant par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Le résultat de l’analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier de la poudre des graines de caroubier est illustré sur la figure 07.

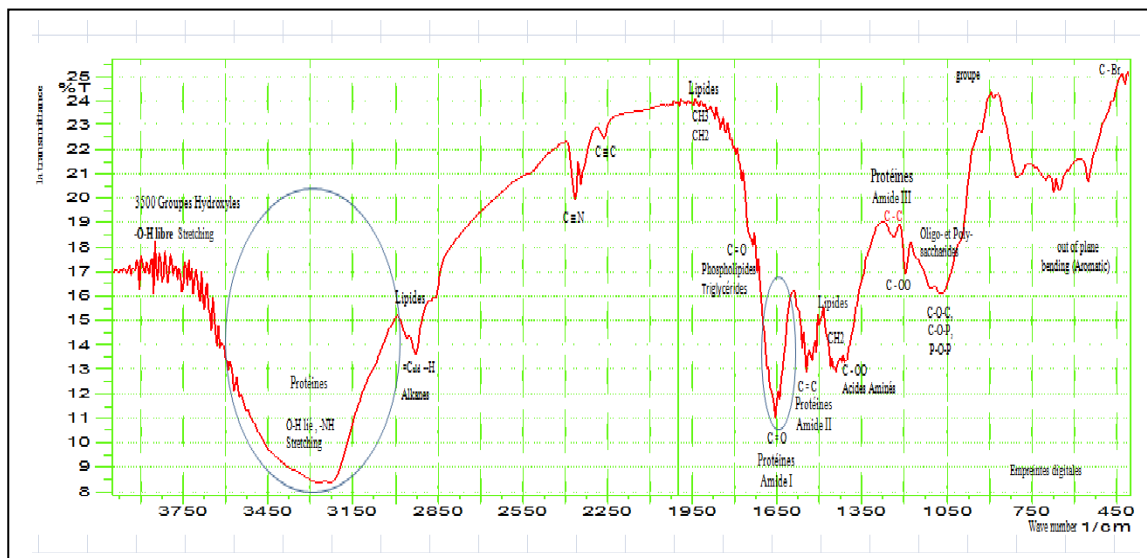


Figure 07 : Spectres infrarouges de la poudre des graines de *Ceratonia siliqua*

Le spectre FTIR de la poudre des graines de caroubier a été réalisé dans la gamme de 400-4000 cm^{-1} , afin de déterminer les fonctions existantes.

Les bandes à 3600 cm^{-1} et à 3000 cm^{-1} à La première vue donne l'impression que cela était dû à la vibration d'étirement de groupe -OH lié à l'hydrogène des groupes hydroxyle, et de vibrations d'étirement du groupe amine -NH lier (**Betatache et al., 2014**).

Le pic à 2927,74 cm^{-1} et 2956,67 cm^{-1} correspondait à la vibration d'étirement C-H du groupe ester méthylique d'acide galacturonique (**Shak et al. 2014 ; Albadarin et al. 2017 ; Bayar et al. 2016**). Qui est le constituant essentiel de la pectine des grain de caroube qui sont liés entre eux par des liaisons partiellement acétylés ou estérifiés par des groupes méthyles (**Combo et al., 2010**).

Les pics à 2362.63 à 2345.2 pourraient être représentatifs des liaisons $\text{C}\equiv\text{N}$ et Le pic à 2260.4 cm^{-1} peut être représentatif de la liaison $\text{C}\equiv\text{C}$.

Les bandes faibles entre 2000 cm^{-1} et 1700 cm^{-1} confirment la présence de la double liaison $\text{C}=\text{C}$. Ainsi, la région la plus intéressante du spectre se situe entre 1700 cm^{-1} et 1350 cm^{-1} qui explique l'état des groupements carboxyliques.

Le pic à 1654,8 cm^{-1} (Amide I) pourrait être attribué à l'étirement de Vibration C-N et du groupe $\text{C}=\text{O}$ superposés appartiennent aux amides primaires liés au groupe OH par liaison H (**Jun et al. 1994**).

Des pics à 1542,9 cm^{-1} (Amide II) confirment la présence de la double liaison $\text{C}=\text{C}$. Des transmittances faibles remarquables à 1458.0 et 1436.8 cm^{-1} représentent les groupes CH_3 et CH_2 , respectivement.

Le pic à 1193.8 cm^{-1} était reflétant de l'existence de groupes o-acétyle dans le bio-coagulant. Dans la région des empreintes digitales du spectre, les pics entre 1200 cm^{-1} et 800 cm^{-1} ont été attribués à des pics caractéristiques de polysaccharides indiquant la présence de différents groupes fonctionnels tels que -OH flexion, CO-C étirement et déformation des vibrations CH_3 (**Bayar et al., 2016**).

Les bandes à 1103.2 et 1074.2 cm^{-1} indiquent la présence de groupe OH et CO, respectivement. La bande faible à 806.18 cm^{-1} est supposée caractéristique du lien des hydro-péroxydes (**Vishali et al.,2014 ; Kaplan et al., 1994**).

Les signaux à 891 cm^{-1} indiquaient la présence de liaison β -glycosidique (**Zeng et al., 2015**).

La présence de pics spectraux infrarouges (IR) caractéristiques à 1654,8 cm^{-1} , 1542,9 cm^{-1} et 1193,8 cm^{-1} suggèrent que la poudre de grain de caroube contient une riche source de groupes réactifs aux amides primaires, secondaires et tertiaires. De plus, elle

contient également des sites actifs -OH et -NH dans sa molécule en raison de la présence distincte des pics IR entre 3500 cm^{-1} et 3000 cm^{-1} (Fatombi *et al.*, 2013).

En raison de la dominance des groupes fonctionnels amide cationique en général, la poudre étudiée est traitée comme un coagulant cationique.

Il est connu que les graines de caroubier ont une teneur élevée en glucides, protéines et lipides (Lazardo *et al.*, 2002 ; Dakia *et al.*, 2006), qui sont en accord avec des groupes fonctionnels identifiés dans l'analyse FTIR de notre matériel végétal.

La présence d'un grand nombre de groupes fonctionnels dans la poudre de graines de caroubier indique son potentiel à adsorber une large gamme de contaminants et, par conséquent, capable de faciliter l'élimination des substances en suspension et dissoutes de l'eau. De même, Amran *et al.* (2021) ont montré que l'activité bio-coagulante de la poudre des graines de *Carica papaya* est due aux groupements fonctionnels suivant OH, C=O et C-O.

III.2. Investigation sur la possibilité d'utiliser l'extrait du grain du caroubier comme bio-coagulant

La dose de réactif est un paramètre à prendre en compte, une dose de coagulant excessive entraîne une augmentation du coût d'exploitation, tandis qu'un dosage insuffisant conduit à une qualité de l'eau traitée insuffisante.

L'évaluation de l'activité coagulante de l'extrait de grain du caroubier a été évaluée en utilisant de l'eau synthétique ayant une turbidité initiale de 43 NTU, avec un pH de et des doses de coagulant allant de 1.5 à 12 ml par litre d'eau. Le pH 6,8 a été choisi en se référant aux normes recommandées pour l'eau de robinet qui sont de 6,5 à 8,5 (EPA, 2003) et pour la turbidité initiale est choisi selon la turbidité de l'eau brute de barrage d'Ain Zadaa- Bordj Bou Arreridj qui est de l'ordre de 43 NTU. Les résultats de ces expériences sont illustrés sur la figure 5.

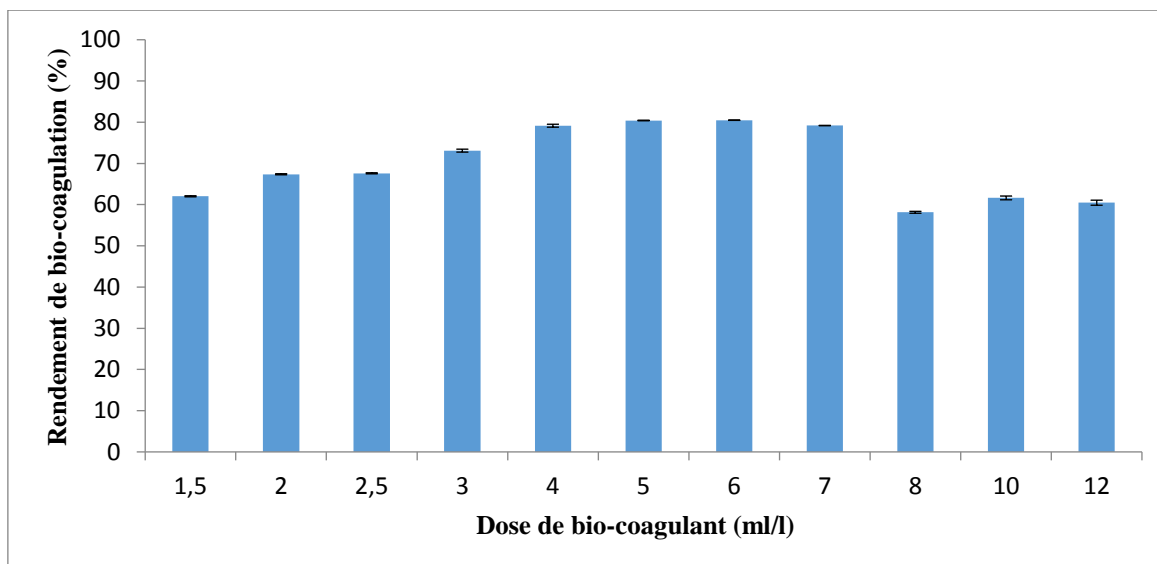


Figure 08 : Effet de la dose du coagulant sur l'efficacité de la coagulation de l'eau synthétique avec l'extrait des grains du caroubier à pH 7, une turbidité initiale 43 NTU et une vitesse d'agitation de 150 tr/min.

Le résultat obtenus (Figure 08) montre qu'une dose de 4ml d'extrait / litre d'eau à traiter permet de réduire considérablement la turbidité, avec un rendement d'élimination des colloïdes de $78,15 \pm 0,36\%$, pour une turbidité initiale de 43NTU. En effet, l'augmentation de la dose du coagulant jusqu'à des valeurs de 12 ml par litre d'eau à traiter provoque au contraire une augmentation de la turbidité et par conséquent une diminution du rendement de coagulation. Cela est un élément très important à prendre en considération non seulement sur le plan économique du procédé, mais aussi sur la charge de l'eau à traiter en matière organique, parce que, il est admis qu'une charge organique élevée provoque une importante prolifération macrobienne, d'où la dégradation rapide de l'eau traitée. En effet, la dose optimale du coagulant utilisé dans la présente étude avoisine 4 ml d'extrait/ l d'eau à traiter.

La légère augmentation de la turbidité observée au-delà de la dose optimale de chaque coagulant utilisé pourrait s'expliquer par le remplacement de la turbidité colloïdale par une turbidité particulaire provenant du surdosage du coagulant utilisé.

Le coagulant sujet à la présente étude a montré une bonne efficacité en bio-coagulation, d'où la nécessité d'optimiser les conditions de son utilisation pour une meilleure efficacité, car les paramètres opérationnels du procédé influencent également le rendement de la coagulation.

III.3. Effet du pH

Le pH est l'un des paramètres qui affecte le plus la coagulation-floculation. Son contrôle est donc suggéré. Selon les caractéristiques d'une eau, il existe un pH optimal permettant la meilleure coagulation. Ce pH se situe souvent dans la plage où la solubilité du coagulant utilisé est minimale, ce qui permet une meilleure précipitation. Lorsque la coagulation se produit hors de cette plage optimale, il faut soit augmenter la quantité de coagulant, soit se contenter d'une eau de moins bonne qualité (Desjardins, 1997).

Le contrôle du pH permet aussi d'améliorer la coagulation lorsque la température de l'eau est faible. Pour la présente étude, nous avons testé l'efficacité de la coagulation à des pH de l'eau synthétique (acides, neutres et basiques) afin d'avoir une vision globale.

Les résultats sont regroupés sur la figure 9.

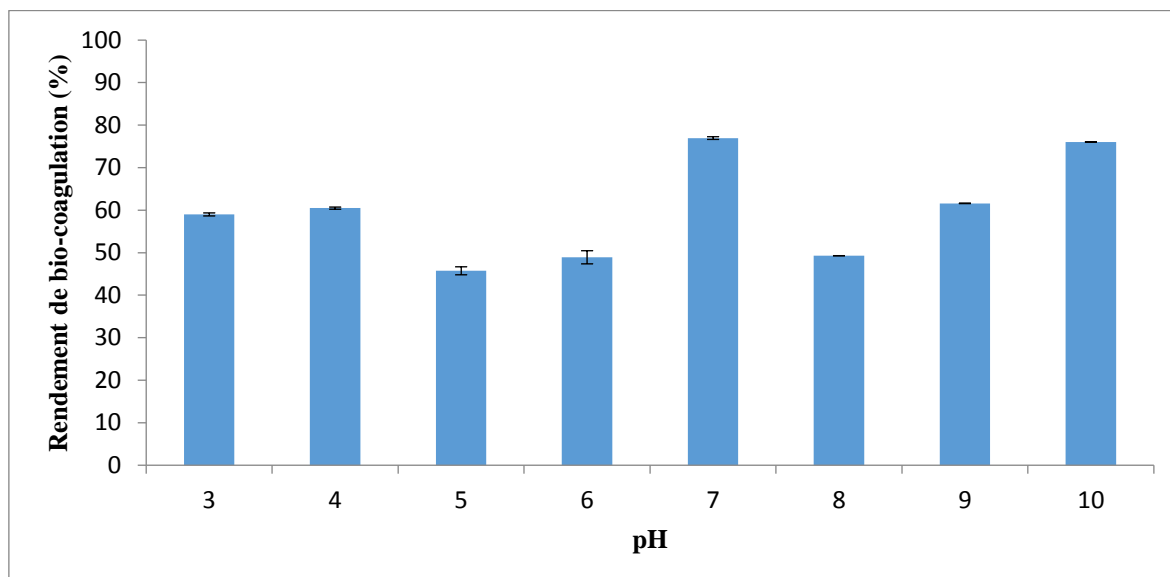


Figure 9 : Effet du pH initial sur l'activité coagulante de l'extrait des graines de *Ceratonia siliqua* à une vitesse d'agitation de 150 tr/min et une turbidité initiale de 43 NTU

L'analyse de la figure 06 permet de constater que l'activité coagulante de l'extrait des grains de *Ceratonia siliqua* est meilleure à pH 7, avec un taux d'abattement de la turbidité de (76,96%). Et à pH 10 L'hydroxyde de sodium réagis avec les particules de kaolin mis en suspension dans l'eau avant d'être ajouté le biocoagulant.

Muhammed et al. (2015) ont montré que l'efficacité de la coagulation en utilisant les graines de melon est légèrement influencée par le pH du milieu, avec un optimum à pH 7.

Sciban et al. (2009) rapportent que l'augmentation des valeurs du pH a un effet positif sur l'activité coagulante de l'extrait du Châtaignier et du gland surtout à faibles turbidités

initiales. L'activité coagulante est nettement meilleure à pH 10, tandis que des pHs de 5 à 8 ont montré des faibles activités coagulantes.

Les résultats de l'effet du pH sur l'activité coagulante, nous a laissé penser que l'extrait du caroubier est un mélange de protéines avec différents points isoélectriques. En effet, il peut être supposé que les charges des molécules du coagulant attirent les cations et les anions bivalents à partir de l'eau et forment un complexe (pouvoir amphotère). Les solides en suspension comme le kaolin utilisé dans la présente étude ont été emmêlé dans cette structure ressemblant à un filet et retirés de l'eau par une coagulation rapide.

III.4. Effet du temps de décantation

Afin d'explorer l'effet du temps de décantation sur le rendement de bio-coagulation, des mesures de turbidité résiduelle ont été réalisés à des temps de décantation de 15 min ,30 min et 1 h à un pH initial de 7, pour des doses en bio-coagulant $\leq 4\text{ml/l}$ d'eau et une vitesse d'agitation de 150 tr/min. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure 10.

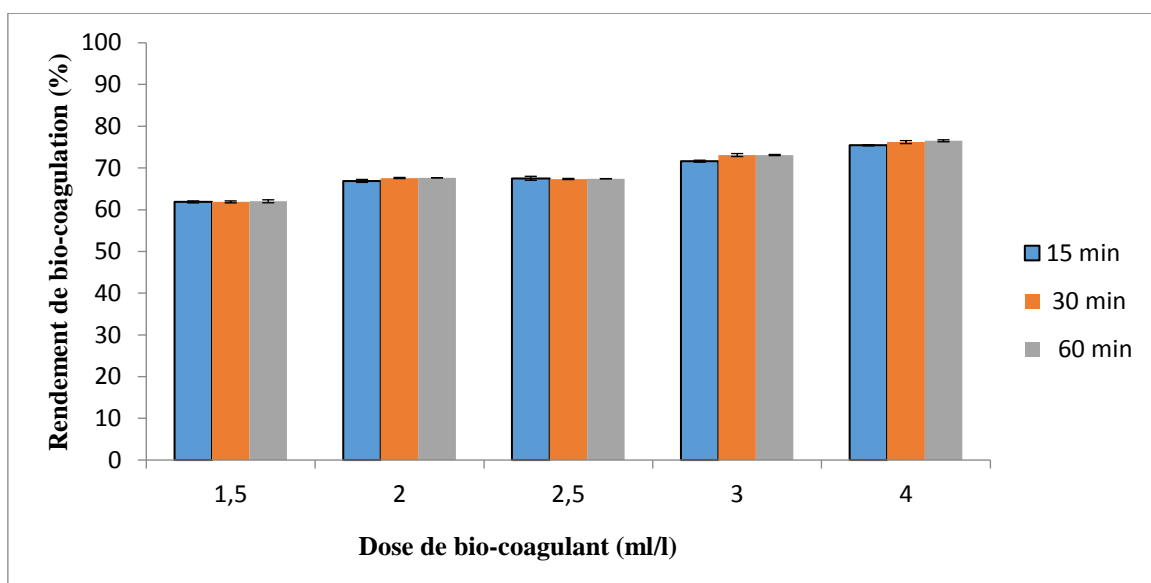


Figure 10 : Effet du temps de décantation sur l'efficacité de la coagulation à un pH 7, une turbidité initiale de 43 NTU et une vitesse d'agitation de 150 tr/min.

Les résultats obtenus n'ont montré aucune amélioration du rendement de décantation en augmentant le temps de décantation. L'activité bio-coagulante demeure inchangée et 99% des floccs formés se décantent pendant les premières 15 minutes qui suivent l'étape de floculation. Cette décantation rapide des floccs formée par le bio-coagulant de grain de *Cératonia siliqua* est probablement due à la masse importante des floccs ainsi formés. Le temps de décantation est un paramètre très important à prendre en

considération lors de la conception du procédé surtout en termes de dimensionnement des installations dédiées à cet effet.

Des résultats similaires ont été signalés par **Qureshi *et al.* (2011)** qui ont également montré que le temps de décantation influe légèrement le rendement de coagulation des colloïdes de l'eau avec un extrait des graines de mangue.

III.5. Effet de la vitesse d'agitation

A partir du graphique ci-dessous (figure 11), on observe que l'effet de la vitesse d'agitation sur la coagulation est modéré surtout à faible vitesse. L'augmentation de la turbidité résiduelle accompagnant l'augmentation de la vitesse d'agitation au-delà de 150 tr/min est due probablement au mouvement de turbulence qui empêche, déstabilise et défragmente les floccs formés par bio-coagulation.

Ces résultats sont en concordance avec ceux signalés par **Othman *et al.* (2008)** ayant montré que la vitesse d'agitation influence légèrement le processus de coagulation, tandis que **Muhammad *et al.* (2015)** ont montré que les faibles vitesses de mélanges améliorent l'élimination de la turbidité due à un cisaillement réduit des floccs formés.

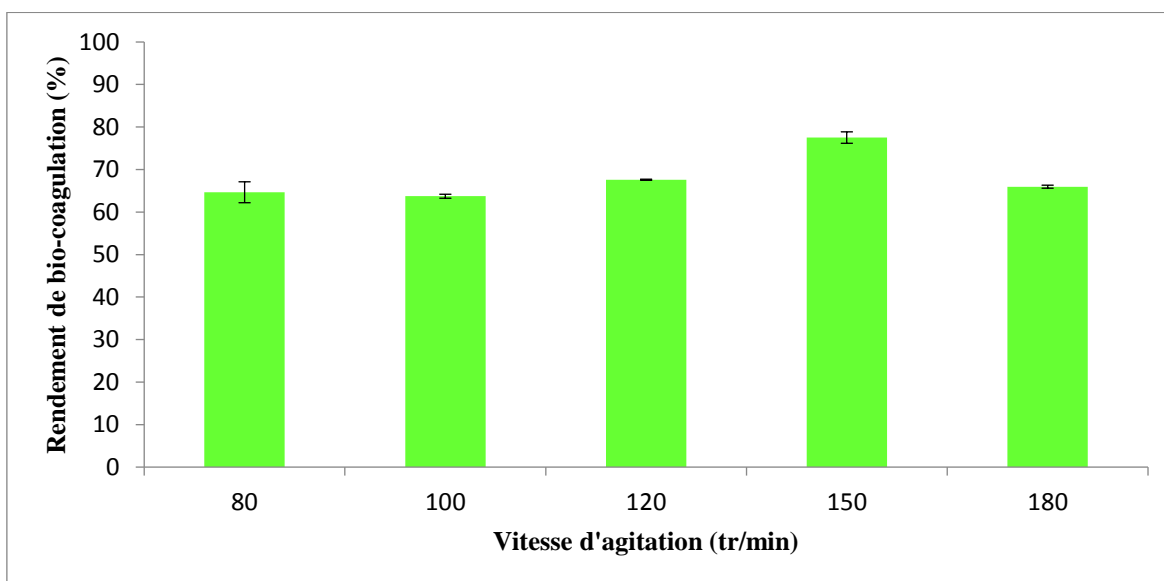


Figure 11 : Effet de la vitesse d'agitation sur l'efficacité de la coagulation (dose du coagulant 4 ml/l, pH 7, une turbidité initiale de 43 NTU, un temps de décantation de 15 minutes).

III. 6. Effet de la turbidité initial

L'effet de la turbidité initiale sur le rendement de bio-coagulation est un paramètre notable, qui mérite d'être optimisé, de par la variabilité de la charge colloïdale de l'eau à traiter, qui peut atteindre des turbidités supérieures à 35 NTU durant les périodes pluviales. Les essais de bio-coagulation à différentes turbidités initiales (17, 35, 43 et 70 NTU) ont

montré que l'extrait des graines de caroube à une concentration de 4 ml/l d'eau permet d'atteindre une activité bio-coagulante de $39,51 \pm 2,73\%$, $57,43 \pm 0,29\%$, $77,35 \pm 0,15$ et $70,33 \pm 0,45\%$ respectivement (figure 12).

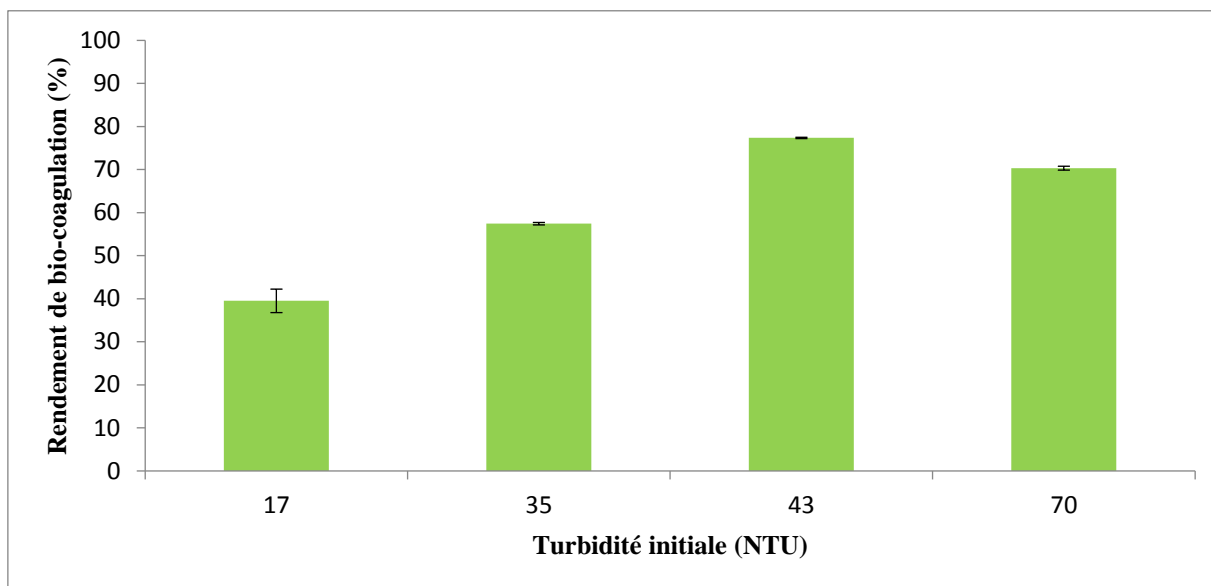


Figure 12 : Effet de la turbidité initial sur l'activité du bio-coagulant (pH=7, Dose de coagulant= 4ml/l, vitesse d'agitation 150tr/min).

Cela pourrait être probablement dû à une plus grande concentration de particules dans l'eau avec un niveau de turbidité élevé qui a augmenté la fréquence des collisions entre les particules en suspension avec des coagulants favorisant ainsi une meilleure coagulation-floculation. Avec l'amélioration du contact et de l'interaction entre le coagulant et les particules en suspension, des floes plus gros et plus denses se formeraient, ce qui entraînerait un taux de sédimentation plus élevé dans le processus de traitement (Conaghan, 2013 ; Kian-Hen et Peck-Loo, 2017).

III.7. Effet de la solution d'extraction sur les performances de bio-coagulation

L'eau est le solvant le plus utilisé pour l'extraction des principes actifs des bio-coagulants de par sa polarité, sa disponibilité, ainsi que son faible prix. D'après la littérature (Abidin *et al.*, 2013 ; Zurina *et al.*, 2014) un meilleur rendement de bio-coagulation peut être obtenu, lorsque l'extraction du principe actif coagulant est réalisée avec des solutions salées. L'extraction du principe actif bio-coagulant des graines de caroubier a été réalisée également avec une solution salée de chlorure de sodium à 1mol/l, afin de rechercher un moyen d'augmenter son efficacité. Les résultats obtenus (figure 13) montrent que l'efficacité de l'extrait des graines de caroubier obtenu en utilisant de l'eau distillée comme solvant d'extraction est meilleure par rapport à celle de la solution de NaCl à 1 mol/l, avec une différence de 24,27% à une concentration de 4ml/L d'eau à

traiter. Cette différence observée est due probablement à la grande solubilité du principe actif coagulant dans l'eau distillée de part sa grande polarité.

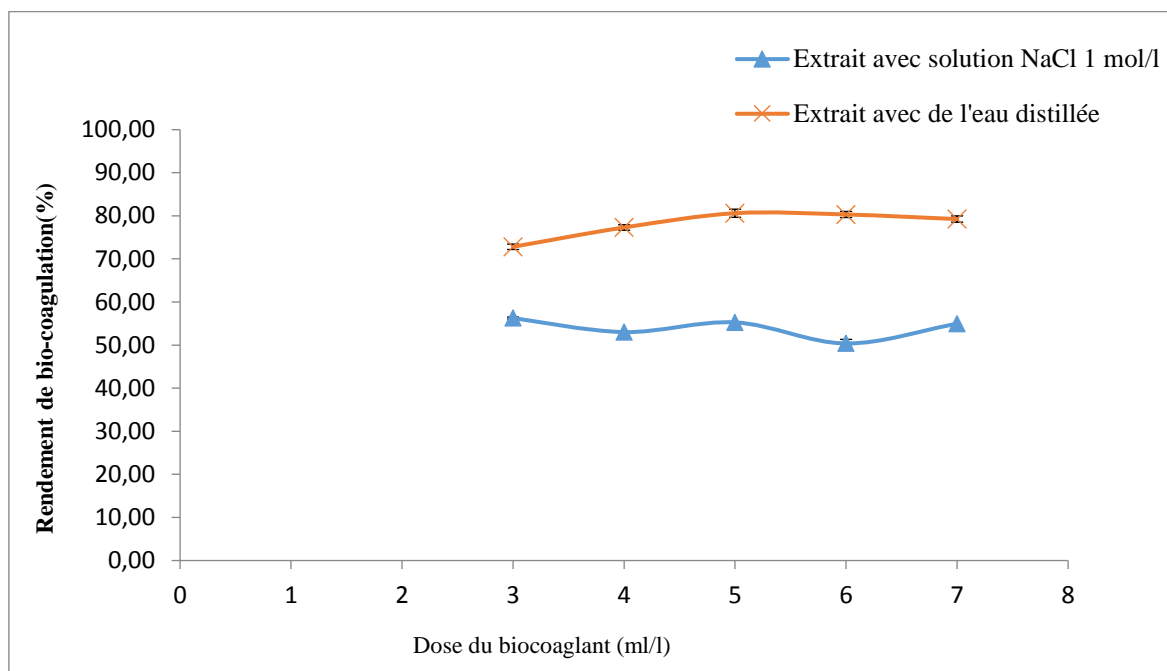


Figure 13 : l'influence de solvant d'extraction du bio-coagulant sur le rendement de coagulation (turbidité initiale=43 NTU, pH=7, vitesse d'agitation= 150 tr/min).

Contrairement aux résultats obtenus dans la présente étude, **Zurina et al. (2014)** ont montré que l'extraction du principe actif coagulant permet d'atteindre une efficacité de bio-coagulation légèrement meilleure par rapport à celle obtenue avec l'eau distillée comme solvant d'extraction, avec des rendements de floculation de 92% et 95% pour l'eau distillée et la solution de NaCl, respectivement.

III.8. Potentiel de bio-coagulant des grains de caroubier comme auxiliaires de coagulants chimiques

Ces expériences ont été réalisées dans le but de déterminer la combinaison optimale entre l'alun et l'extrait des grains de caroube, pour le processus de coagulation. Cinq combinaisons de 20/80, 30/70, 50/50, 70/30 et 80/20 ont été testées en plus l'alun et l'extrait des grains de caroube à 100% comme témoins. Les essais ont été réalisés dans les conditions préalablement optimisés avec deux turbidités initiales de 43 et 74 NTU, ainsi que sur l'eau de barrage de Keddara (Boumerdes, Algérie) prélevé en juin 2021, avec une turbidité initiale de 22 NTU.

Les résultats obtenus sont représentés dans les figures 14 et 15.

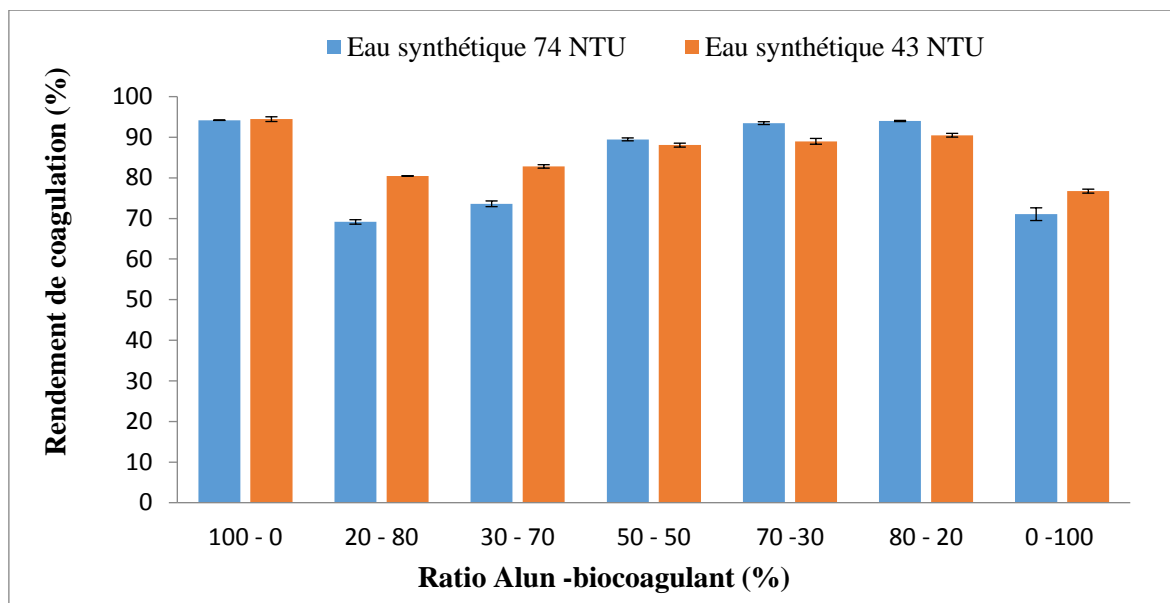


Figure 14 : Effet de la combinaison Alun / bio-coagulant sur la turbidité résiduel de l’eau synthétique.

En se basant sur la figure 14, le rendement de coagulation sur eau synthétique en utilisant l’alun est >94% quel que soit la turbidité initiale, alors qu’avec le bio-coagulant, l’activité bio-coagulante n’excède pas 76,73%. La combinaison du bio-coagulant avec l’alun à des proportions supérieures à 50/50 a montré une nette amélioration du rendement du bio-coagulation, quel que soit la turbidité initiale. L’utilisation du bio-coagulation en combinaison avec le sulfate d’alumine à une proportion de 50/50, est une alternative en traitement des eaux potable permettant de réduire l’utilisation des produits chimiques de synthèse. Cette approche, permet également de réduire le cout de traitement, toute en maintenant une bonne efficacité du procédé.

L’essai de substitution d’Alun / bio-coagulation réalisé sur l’eau de barrage de Kadaraa situé au sud de la wilaya de Boumerdes et qui constitue la principale source d’alimentation en eau potable de la population locale, dont les caractéristiques physico-chimiques de l’eau brute sont regroupées dans le tableau 3 a révélé les constatations suivantes.

Tableau 3 : Propriétés de l’eau de barrage de kadara Wilaya de Boumerdes .

Paramètre	Eau de barrage	Valeurs standard d’après WHO
Turbidité (NTU)	22	5 Max
pH	7.1	6,5-8,5
Conductivité électrique (µs/cm)	1675	1400 Max
Température (C°)	22.3	25-30

A partir du tableau 3, nous pouvons constater que la turbidité et la conductivité électrique dépassent largement les valeurs limites fixées par l'organisation mondiale de la santé, d'où la nécessité d'un traitement efficace pour rendre cette eau potable. Le reste des paramètres mesurés sont dans les normes.

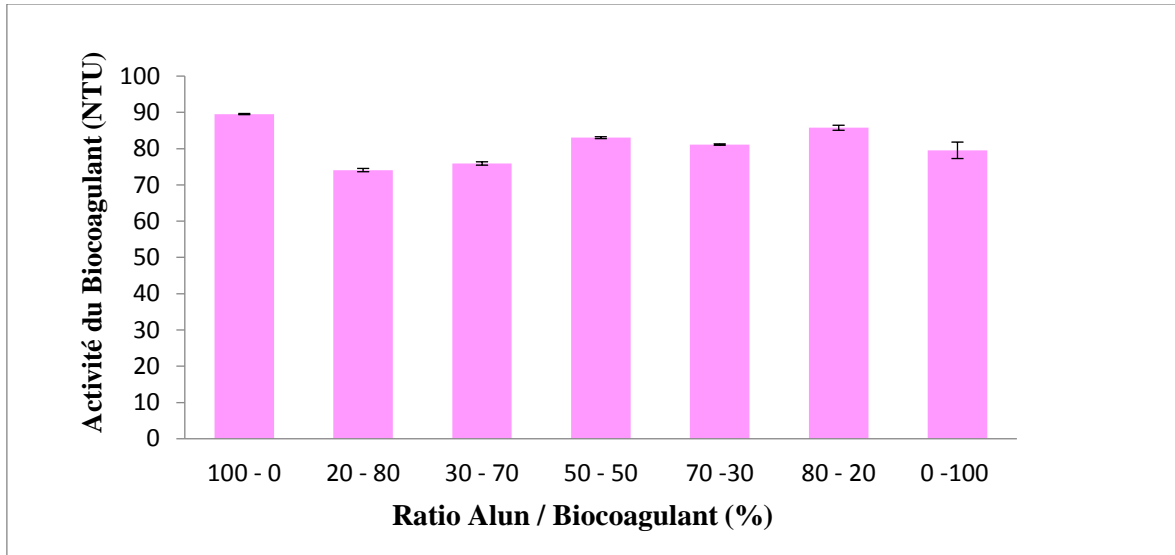


Figure 15 : Effet de la combinaison Alun / bio-coagulant sur le rendement de coagulation de l'eau de barrage Kadaraa.

Les résultats de la figure 15 confirment ceux de la figure 14. En effet, la combinaison du bio-coagulant à l'alun à des proportions supérieures à 50/50, permet d'améliorer l'efficacité de la coagulation comparativement au bio-coagulant seul, et d'aligner le rendement de coagulation à celui de l'alun lorsqu'il est utilisé seul.

Conclusion

Conclusion

Ce travail présente une étude originaire, car il permettra : D'une part, une contribution intéressante dans le domaine de la valorisation des ressources naturelles de notre pays et d'autres parts, il permet la possibilité d'introduire un nouveau réactif biodégradable dans le processus de traitement physico-chimique des eaux par procédé de coagulation floculation.

De l'étude sur les effets du pH, la dose du coagulant, de la vitesse d'agitation et du temps de décantation sur l'efficacité de la coagulation, nous avons constaté que l'extrait de la poudre des grains du caroubier permet une bonne élimination des colloïdes, avec un rendement de coagulation avoisinant les 76,96 % pour un pH optimal de 7,0, un dosage de 04 ml d'extrait / L d'eau à traiter, une vitesse d'agitation de 150 tr / min et ceci sur une eau turbide synthétique construite avec le kaolin. Les essais réalisés sur l'eau de barrage de Kadaraa (Boumerdes, Algérie) ont montré que le bio-coagulant sujet à la présente étude permet d'éliminer 79,55 % de la turbidité colloïdale ce qui donne à l'extrait des grains de caroubier une forte possibilité d'être une alternative aux coagulants chimiques.

Malgré les résultats obtenus, l'extrait de la graine de caroubier nécessite de le combiner à un autre coagulant pour atteindre une meilleure efficacité. Les essais de combinaison du bio-coagulant à l'alun, ont montré qu'un ratio de 50/50 permet d'améliorer le rendement de bio-coagulation et le rendre comparable à celui de l'alun seul.

Nous espérons par ce travail remplacer certains coagulants inorganiques largement appliqués dans le domaine de traitement des eaux et ayant des inconvénients sur l'environnement et en particulier la santé humaine. De plus, ce procédé sera rentable et s'introduira dans le développement durable dans les régions où les caroubiers sont cultivés à grande échelle. Parmi les autres avantages, on peut éviter des modifications relatives aux propriétés physico-chimiques de l'échantillon traité ainsi que la boue récupérée sera biodégradable et exempte de fer ou d'aluminium et de polymères chimiques.

Abidin Z.Z., Mohd Shamsudin N.S., Madehi N., Sobri S., 2013. Optimisation of a method to extract the active coagulant agent from *Jatropha curcas* seeds for use in turbidity removal, *Industrial Crops and Products*, 41, 1, 319-323.

Adinolfi M., Corsaro M.M., Lanzetta R., Parrilli M., Folkard G., Grant W., Sutherland J., 1994. Composition of the coagulant polysaccharide fraction from *Strychnos potatorum* seeds. *Carbohydr. Res.*, vol. 263, pp. 103–110.

Albadarin A.B., Collins M.N., Naushad M., Shirazian S., Walker G., Mangwandi C., 2017. Activated lignin-chitosan extruded blends for efficient adsorption of methylene blue, *Chem. Eng. J.* 307, 264–272.

Amran A.H., Zaidi, Syafiuddin N.S., Zhan A., Bahrodin L.Z., M.B.; Mehmood M.A., Boopathy R., 2021. Potential of *Carica papaya* Seed-Derived Bio-Coagulant to Remove Turbidity from Polluted Water Assessed through Experimental and Modeling-Based Study. *Appl. Sci.*, 11, 5715

Avallone R., Plessi M., Baraldi M., Monzani A., 1997. Determination of chemical composition of carob (*Ceratonia siliqua*): protein, fat, carbohydrates, and tannins. *J. Food Comp. Anal.*, 10 (2): 166-172

Aweng E. R., Anwar A. I., Siti Rafiqah M. I. and Suhaimi O., 2012. Cassia alata as a potential coagulant in water treatment, *Res. J. Recent Sci.*, vol. 1, no. 2, pp. 28–33.

Babu R., Chaudhuri M., 2005. Home water treatment by direct filtration with natural coagulant. *Journal of water and health* 3:27–30.

Baptista A. T., Silva M. O., Gomes R. G., Bergamasco R., Vieira M. F., et Vieira A. M., 2017. Protein fractionation of seeds of *Moringa oleifera* lam and its application in superficial water treatment, *Sep. Purif. Technol.*, vol. 180, pp. 114–124.

Battle I., Tous J., 1997. Carob tree *Ceratonia siliqua* L., Promoting the conservation and use of underutilized and neglected crops. 17, Gatersleben: Institute of Plant Genetics and Crop Plant Research, Rome: Int Plant Gen Res. Institute, pp. 92.

Bayar N., Kriaa M., Kammoun R., 2016. Extraction and characterization of three polysaccharides extracted from *Opuntia ficus indica* cladodes, *Int. J. Biol. Macromol.* 92 441–450.

Beltrán-Heredia J., Sánchez-Martín J. & Solera-Hernández C., 2010. Surface water and wastewater treatment using a new tannin-based coagulant. Pilot plant trials. *Journal of Environmental Management* 91:2051–2058.

Benalia A., Derbal K., Antonio P. & Francesco P., 2018. Use of Acorn Leaves as a Natural Coagulant in a Drinking Water Treatment Plant., 11, 57.

Betatache H., Aouabed A., Drouiche N., Lounici H., 2014. Conditioning of sewage sludge by prickly pear cactus (*Opuntia ficus Indica*) juice, *Ecological Engineering*, 10.1016/j.ecoleng.2014.06.031. volume 70, p 465-469.

Bernardo-Gil M. G., Roque R., Roseiro L. B., Duarte L.C., Girio F. et Esteves P., 2011. Supercritical extraction of carob kibbles (*Ceratonia siliqua* L.). *Journal Supercritical Fluids*, 59, pp: 36-42.

Biner B., Gubbuk H., Karhan M., Aksu M. et Pekmezci M., 2007, Sugar profiles of the pods of cultivated and wild types of carob bean (*Ceratonia siliqua* L.) in Turkey, *Food Chemistry* N°100, pp.1453-1455.

Birdi, K. S., 2008. *Handbook of Surface and Colloid Chemistry*, Third Edition.

Bodlund I., P. A. R., Chelliah R., Kasi S., Sankaran K., and Rajarao G. K., 2014. Coagulant proteins identified in Mustard: a potential water treatment agent, *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, vol. 11, pp. 873–880.

Bonnier G., 1990. *La grande flore en couleurs* (tome 3), pp.309-310.

Bouzouita N., Khaldi A., Zgoulli S., Chebil L., Chekki R., Chaabounia M.M. et Thonart P., 2007. The analysis of crude and purified locust bean gum: A comparison of samples from different carob tree populations in Tunisia. *Food Chemistry*, 101, pp: 1508–1515.

Camacho F. P., Sousa V. S., Bergamasco R. and Teixeira M. R., 2017. The use of *Moringa oleifera* as a natural coagulant in surface water treatment, *Chem. Eng. J.*, vol. 313, pp. 226–237.

Cardot Claude ., 2010. Les traitements de l'eau Procédés physico-chimique et biologiques cours et problèmes résolus, 2eme édition, Génie de l'environnement. P302.

Chethana M., SorokhaibamL G., Bhandari V., Ranade V. & Raja S., 2015. Application of biocoagulant *Acanthocereus tetragonus* (Triangle cactus) in dye waste water treatment. *Journal of Environmental Research And Development*. ol. 9 No.3A.

Chong Kian-Hen., Kiew Peck-Loo.,2017. Potential of Banana Peels as Bio-Flocculant for Water Clarification. *Progress in Energy and Environment 1*, UCSI University ,Malaysia. ,47 – 56.

Coit JE.,1967. Carob varieties for the semi-arid southwest, *Fruit Varieties*. *Hort Digest* 21:5–9. (à verifier).

Combo A., Aguedo M ., Paquot M., 2010 . Les oligosaccharides pectiques : production et applications possibles. *Belgique* : 153-154.

Conaghan S., 2013. Development and Analysis of Environmentally Neutral, Biodegradable, Novel Flocculants for Drinking Water Treatment. *Dublin City University*.

Daas P. J. H., Schols H.A. et De Jongh H. H. J. 2000. On the galactosyl distribution of commercial galactomannans. *Carbohydrate research*, 329, pp : 609- 619.

Dakia P.A., 2003. Extraction et caractérisation de la gomme de caroube (*Ceratonia siliqua L.*). Mémoire : Faculté universitaire des Sciences agronomiques de Gembloux (Belgique).

Dakia P. A., Watherlet B. et Paquot M., 2007. Isolation and chemical evaluation of carob (*Ceratonia siliqua L.*) seed germ. *Food Chemistry*, 102, pp: 1368-1374.

Dakia P.A, Blecker C., Robert C., Wathelet B. et Paquot M., 2008. Composition and physicochemical properties of locust bean gum extracted from whole seeds by acid or water dehulling pre-treatment. *Food Hydrocolloids* Vol. 22, N°5, pp: 807-818.

Dakia P.A., 2011. Carob (*Ceratonia siliquaL.*) Seeds, Endosperm and Germ Composition, and Application to Health (Chapitre 35), in: *Nuts and Seeds in Health and Disease Prevention*. Universite d'Abobo-Adjame (UAA), Abidjan, Cote d'Ivoire. Elsevier.

Desjardins R., 1997. Traitement des eaux, Edition de l'école polytechnique de Montréal, 2^{ème} édition revue et améliorée.

Devrimci HA., Yuksel AM. & Sanin FD., 2012. Algal alginate: A potential coagulant for drinking water treatment. *Desalination* 299:16–21.

Dezfooli S. M., Uversky V. N., Saleem M., Baharudin F. S., Hitam S. M. S. and Bachmann R.T., 2016 . A simplified method for the purification of an intrinsically disordered coagulant protein from defatted *Moringa oleifera* seeds, *Process Biochem.*, vol. 51, no. 8.

Diaz A., Rincon N., Escorihuela A. & Fernandez N., 1999. A preliminary evaluation of turbidity removal by natural coagulants indigenous to Venezuela. *Process Biochemistry*:391–395.

Dubois M.K.A., Gilli Y.K., Hamilton P.A., 1956, Colometric method for determination of sugari et related substances, *Anal et chem. Jour.*, Vol. 28, pp. 350- 356.

EPA., 2003. National Secondary Drinking Water Regulations .2003. EPA 816-F-03-016, June

Fatombi J.K., Lartiges B., Aminou T., Barres O. and Caillet C.,2013. A natural coagulant protein from copra (*Cocos nucifera*): Isolation, haracterization, and potential for water purification *Separation and Purification Technology*, 116, 35–40.

Freitas T.K.F.S., Almeida C.A., Manholer D. D., Geraldino H.C.L., Ferreira de Souza M.T. & J.C. Garcia J.C., 2018. Review of Utilization Plant-Based Coagulants as Alternatives to Textile Wastewater Treatment. 10.1007/978-981-10-4780-0-2.

Gaouar N., 2010. Etude de la valeur nutritive de la caroube de différentes variétés Algériennes. These en vue de l'obtention du diplôme de Magister. UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID- TLEMEN .

Ghebremichael K., Abaliwano J., Amy G., 2009. Combined natural organic and synthetic inorganic coagulants for surface water treatment. *J.Water Supply Res. Technol. - Aqua* 58, 267-276.

Gunaratna KR., Garcia B., Andersson S. & Dalhammar G., 2007. Screening and evaluation of natural coagulants for water treatment. *Water science and technology: water supply* 7:19–25.

Jeon J R .,Chang Y S., Kim J H., Murugesan K., Kim Y M and Kim E J .. 2009. Use of grape seed and its natural polyphenol extracts as a natural organic coagulant for removal of cationic dyes. *Chemosphere*. **77**, 1090–1098.

Jun HK., Kim JS., No HK., Meyers SP.,1994 . Chitosan as a coagulant for recovery of proteinaceous solids from tofu wastewater. *J Agric Food Chem* 42(8):1834–1838.

Kaplan M., Davidson G., Poliakoff M., 1994. Capillary SFC-FTIR study of triglycerides. *J. Chromatogr.*, A673, 231–237.

Karababa E., et Cokuner Y., 2013. Physical properties of carob bean (*Ceratoni siliqua* L.): An industrial gum yielding crop. *Industrial Crops and Products*. 42, pp: 440-446.

Kjeldhal J., 1883. Meue method lurk besyimmung des stichs offs in organischemkorpon. *Z Anal. Chem.*, Vol. 22. Pp.366-382.

Lizardo R., Cañellas J., Mas F., Torrallardona D. et Brufau J., 2002 . L'utilisation de la farine de caroube dans les aliments de sevrage et son influence sur les performances et la santé des porcelets. *Journées de la Recherche Porcine*. 34, pp : 97-101.

Marobhe N. J., Dalhammar G. and Gunaratna K. R., 2007. Simple and rapid methods for purification and characterization of active coagulants from the seeds of *Vigna unguiculata* and *Parkinsonia aculeata*, *Environ. Technol.*, vol. 28, no. 6, pp. 671–681.

Marobhe NJ., Dalhammar G. & Gunaratna KR., 2007. Simple and Rapid Methods for Purification and Characterization of Active Coagulants from the Seeds of *Vigna unguiculata* and *Parkinsonia aculeata*. *Environmental technology* 28:671–681.

Menkiti M. C., Nnaji P. C., Nwoye C. I. and Onukwuli O. D., 2010. Coag-flocculation kinetics and functional parameters response of Mcuna seed coagulant to pH variation in organic rich coal effluent medium, *J. Miner. Mater. Charact. Eng.*, vol. 9, no. 2, pp. 89–103.

- Miller .S. M., Fugate E. J., Craver V. O., Smith J. A. and Zimmerman J. B., 2008.** Towards understanding the efficacy and mechanism of *Opuntia* spp. as a natural coagulant for potential application in water treatment,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 42, pp. 4274 – 4279.
- Mirjana G. A., Marina B. S., Jelena M. P., 2012.** Evaluation of the efficiency of natural coagulant obtained by ultrafiltration of common bean seed extract in water turbidity removal. *Ecological Engineering*, pp. 48-52.
- Moa M., Abebe B., Argawa A. and Bizuneh W., 2014.**The use of indigenous plant species for drinking water treatment in developing countries. *Journal of Biodiversity and Environmental Sciences (JBES)*, Vol. 5, No. 3, p. 269-281.
- Muhammad I.M., Abdulsalam S., Abdulkarim A. & Bello A.A., 2015.**Water Melon Seed as a Potential Coagulant for Water Treatment. *Global Journal of Research In Engineering*, 0975-5861. volume XV Issue I ,Version I, pp. 17-23.
- Muralimohan N., Palanisamy T., Vimaladevi M.N., 2014.**Experimental study on removal efficiency of blended coagulants in textile wastewater treatment. *Int. J. Res. Eng. Technol.*, 2(2): 15-20 ,6 Pages.
- Naghmouchi S., Khouja M.L., Romero A., Tous J., Boussaid M., 2009.** Tunisian carob (*Ceratonia siliqua* L.) populations: Morphological variability of pods and kernel. *Sci. Hortic. Amsterdam* 121, 125– 130.
- Ndir B., Lognay G., Wathelet B., 2000.** Composition chimique du nététu, condiment alimentaire produit par fermentation des graines du caroubier africain *Parkia biglobosa* (Jacq.) Benth, (4, 5) *Biotechnol Agron Soc Environ* 4:101–5.
- Niquette P., Monette F., Azzouz A., Hausler R., 2004.** Impacts of substituting aluminum-based coagulants in drinking water treatment. *Water Qual Res. J. Can.*, 39(3): 303–310 ,8 pages.
- Obuzor G. U., and Ejimozor M., 2011.** Analysis and treatment of produced water (Igbo- etche) using natural biocoagulant from *Inga edulis*, *Sci. Africana*, vol. 10, no. 1, pp. 112– 117.

Othman Z., Bhatia S. And Ahmad A.L., 2008. 'Influence of the settleability parameters for palm oil mill effluent (pome) pretreatment by using moringa oleifera seeds as an environmental friendly coagulant', International Conference on Environment, Malaysia, 1-9.

Owen R.W., Haubner R., Hull W.E., Erben G., Spiegelhalder B., Bartsch H., Haber B., 2003. Isolation and structure elucidation of the major individual polyphenols in carob fibre. *Food Chem Toxicol.* 41, 1727–1738.

Ozacar M. & Sengil A., 2003. Evaluation of tannin biopolymer as a coagulant aid for coagulation of colloidal particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 229:85–96.

Ozacar M. & Sengil A., 2000. Effectiveness of tannins obtained from Valonia as a coagulant aid for dewatering of sludge. *Water Research* 34:1407–1412.

Pritchard M., Mkandawire T., Edmondson A., O'Neill JG. & Kululanga G., 2009. Potential of using plant extracts for purification of shallow well water in Malawi. *Journal of Physics and Chemistry of the Earth* 34:799–805.

Qureshi K., Bhatti I. & Shaikh M.S., 2011. Development of Bio-Coagulant from Mango Pit For The Purification Of Turbid Water. *Sindh Univ. Res. Jour. (Sci. Ser.)* Vol.43 (1) 105-110.

Sánchez-Martín J., Beltrán-Heredia J. & Gómez-Muñoz MC., 2010 . New coagulant agents from tannin extracts: Preliminary optimisation studies. *Chemical Engineering Journal*: 1–7.

Sanghi R., Bani Bhatta C. and Vandana S., 2002. *Cassia angustifolia* seed gum as an effective natural coagulant for decolourisation of dye solutions, *Green Chemistry* , 252–254.

Sciban M. & Antov M., 2006. Extraction and partial purification of coagulation active components from common bean seed. *Acta periodica technologica* 37:37-43.

Šćiban M. B., Klašnja M. T. and Stojimirović., 2005, Investigation of coagulation activity of natural coagulants from seeds of different leguminose species, *APTEFF*, vol. 36, pp. 81–87.

Šćiban M. B., Klašnja M. T., Antov M. & Skrbic B., 2009. Removal of water turbidity by natural coagulants obtained from chestnut and acorn. *Bioresource Technology* 100: 6639 –6643.

Shak K.P.Y., Wu T.Y., 2014. Coagulation–flocculation treatment of high-strength agroindustrial wastewater using natural *Cassia obtusifolia* seed gum: Treatment efficiencies and flocs characterization, *Chem. Eng. J.* 256, 293–305.

Shaw, D. J., 1992. Introduction to colloid and surface chemistry. Butterworth-Heinemann.

Shi J., Zhang Y., Zou K., Xiao F., 2011. Speciation characterization and coagulation of poly-silica-ferric chloride, the role of hydrolyzed Fe (III) and silica interaction. *Journ. of Envir. Sci.* 23: p. 749-756

Sidina M.M., Mohammed E.H., Nadia W., Aziz O., Abdelali B., Abdelmajid H., 2009 . Fruit and seed diversity of domesticated carob (*Ceratonia siliqua* L.) in Morocco, *Scientia Horticulturae*, Pages 110-116.

Sook Yan C., Krishna M .N. P., Ta Yeong W., Mavinakere E. R., Ramakrishnan N. R.,2014.Utilization of plant-based natural coagulants as future alternatives towards sustainable water clarification.2178-2189.

Srinivasan P.T., Viraraghavan T., Subramanian K.S., 1999. Aluminium in drinking water. *Water SA*, 25(1): 47-55 ,9 pages.

Thomas D.N., Judd S.J., Fawcett N.,1999. Flocculation modelling : a review. *Wat. Res.* 7, p. 1579-1592.

Vilaseca M., López-Grimau V. & Gutiérrez-Bouzán C., 2014 . Valorization of waste obtained from oil extraction in *Moringa oleifera* seeds: coagulation of reactive dyes in textile effluents. *Materials* 7: 6569-6584.

Vishali, S., Karthikeyan., 2014. R. Cactus opuntia (ficus-indica): An eco-friendly alternative coagulant in the treatment of paint effluent. *Desalin. Water Treat.* 56, 1489–1497.

Voet D. and Voet J. G., 1990. *Biochemistry.* John Wiley & Sons, New York.

Walton J.R., (2006). Aluminum in hippocampal neurons from humans with Alzheimer's disease. *Neurotoxicol.*, 27(3): 385–394 ,10 pages.

WHO Guidelines., 2010. Aluminium in drinking water , 23 pages.

Yousif A. K. & Alghzawi H. M., 2000. Processing and characterization of carob powder. *Food Chemistry*, 69, 283–287.

Zeng X H., Han X., Shen S., LiuT., Du X., Cao X.Feng., 2015. Characterization and antioxidant activities of the polysaccharides from Radix Cyathulae officinalis Kuan. *International Journal of Biological Macro molecules.* Volume 72, Pages 544-552.

Zhang J., Zhang F., Luo Y. & Yang H., 2006. A preliminary study on cactus as coagulant in water treatment. *Process Biochemistry* 41:730–733.

Zhao S., Gao B., Li X. & Dong M., 2012. Influence of using Enteromorpha extract as a coagulant aid on coagulation behavior and floc characteristics of traditional coagulant in Yellow River water treatment. *Chemical Engineering Journal* 200-202:569–576.

Ziółkowska D. and Shyichuk A., 2011. Flocculation abilities of industrial cationic starches, *Polimery*, vol. 56, no. nr3, pp. 244–246

Zurina Z.A., Mohamed M.F. and ABDUL GHANI Liew Abdullah.,2014. Preliminary Study of Rambutan (*Nephelium Lappaceum*) Seed as Potential Biocoagulant for Turbidity Removal . *Universiti Putra Malaysia, Advanced Materials Research* Vol 917, pp 96-105 .