

إزالة المركبات الفينولية من ماء الجفت (ماء معاصر الزيتون) باستخدام الفحم الفعال ذو المنشأ الخشبي

الدكتور تميم أحمد عليا *

لينا ياسين الوعري **

(تاريخ الإيداع 29 / 8 / 2013. قُبِلَ للنشر في 19 / 1 / 2014)

□ ملخص □

يعدّ حمض 4,3- ثنائي هيدروكسي البنزويك أحد أهم المركبات الفينولية التي تتواجد في مختلف مياه الصرف الصناعي ومنها ماء الجفت والذي يتميز بصعوبة تفككه في البيئة. يهدف هذا البحث إلى دراسة الخصائص الامتزاجية لأحد أنواع الفحم الفعال التجاري من خلال تطبيق نموذجي لانغموير (Langmuir isotherm) وفريندليتش (Freundlich isotherm) الرياضيين على امتزاز حمض 4,3- ثنائي هيدروكسي البنزويك على الفحم الفعال بتغير عاملين هما التركيز الابتدائي للمركب الفينولي في المحلول وتغير الحجم الحبيبي للفحم الفعال, A: (1000-2000), B: (500-1000), C: (250-500), D: (125-250) μm .

حسب السطح النوعي للفحم المدروس ($736.7189 \text{ m}^2/\text{g}$). تم الحصول على منحنيات امتزاز المركب الفينولي المدروس على الفحم الفعال. بتطبيق علاقة لانغموير الخطية تم إيجاد سعة الطبقة الأحادية Q^0 للحجوم الحبيبية المدروسة للفحم الفعال (A,B,C,D) والتي أخذت القيم ($0.36, 0.23, 0.34, 0.35 \text{ mmol/g}$) على التوالي، كما أخذ ثابت فريندليتش K_f (المتعلق بالسعة الامتزاجية) للحجوم الحبيبية الأربعة (A,B,C,D) القيم ($0.75, 0.61, 0.76, 0.79 \text{ mmol/g}$) على التوالي. أظهرت النتائج أن الفحم المدروس يشكل مادة مسامية قادرة على إزالة المركبات الفينولية من الأوساط المائية.

الكلمات المفتاحية: ماء الجفت، امتزاز، الكربون المسامي الفعال، المركبات الفينولية.

* أستاذ مساعد - قسم الكيمياء البيئية - المعهد العالي لبحوث البيئة - جامعة تشرين-اللاذقية - سورية
** قائمة بالأعمال - قسم الكيمياء البحرية - المعهد العالي للبحوث البحرية - جامعة تشرين-اللاذقية--سورية

Polyphenolic Compounds Removal from Olive Mill Waste Water Using Charcoal Activated Carbon

Dr. Tamim Alia*
Lina Alwary**

(Received 29 / 8 / 2013. Accepted 19 / 1 / 2014)

□ ABSTRACT □

3,4-dihydroxybenzoic acid is one of phenolic compounds that exists in olive mill waste water (OMWW) and different industrial wastewater. Commercially activated charcoal was studied as absorbent of polyphenols. The value of specific surface area was $736.7189 \text{ m}^2/\text{g}$. Equilibriums of 3,4-dihydroxybenzoic acid from aqueous solutions on four different particle sizes of the adsorbent with diameters ranged A(1000-2000), B(500-1000), C(250-500), D(125-250) μm was examined at different initial concentrations of adsorbate. The experimental data were analyzed using the Langmuir and Freundlich isotherm models. Both the isotherm models fit the adsorption data. Monolayer absorption capacities Q^0 calculated from Langmuir equation were (0.36, 0.23, 0.34, 0.35 mmol/g) for the different granular activated carbon sizes (A,B,C,D) respectively. The values of constant K_f calculated from Freundlich equation were (0.75, 0.61, 0.76, 0.79 mmol/g) for the four sizes of granular activated carbon (A,B,C,D) respectively.

The results show that the charcoal activated carbon can be used as absorbent for polyphenol compounds.

* Associate Professor, Higher Institute for Environmental Research, Tishreen University, Lattakia, Syria.

** Academic Assistant, Higher Institute for Marine Research, Tishreen University, Lattakia, Syria.

مقدمة:

يستخدم الكربون المسامي بشكل شائع إلى جانب المواد الأخرى ذات الفعالية السطحية في عمليات الامتزاز من الطور السائل، وفي عمليات الفصل والتقية [1-3]، واستحوذ الكربون الفعال الحبيبي (Granular Activated Carbon) (GAC) على اهتمام كبير في معالجة مياه الشرب وذلك لقدرته على إزالة طيف واسع من المركبات مثل الملوثات العضوية الصناعية Synthetic Organic Contaminants (SOCs) والمركبات العضوية الطبيعية NOM (Natural Organic Materials) وثلاثي هالوجينات الميثان (THMS Trihalomethane) والمركبات المسببة للون والرائحة [3-6]. يوجد تأثير متبادل لهذه المواد على فعالية الكربون في إزالتها؛ فوجود المواد العضوية الطبيعية المنحلة والغروية (NOM) من العوامل التي تعيق الكربون الفعال من إزالة المواد العضوية الصناعية وذلك بمنافستها على المواقع الامتزازية [4].

ركزت الكثير من الأبحاث الحديثة على استخدام المخلفات الزراعية بشكل مباشر أو بشكل غير مباشر من خلال إنتاج الكربون المسامي منها واستخدامه بشكل واسع كمادة تمتز عليها الفينولات ومشتقاتها [7-16]. والتي يصادف وجودها بشكل كبير في تيارات مياه الصرف الصناعي مثل مخلفات صناعة الورق [17، 18] والصناعات البتروكيميائية والصناعات النسيجية وصناعة الجلود وصناعة الفحم [19-21]. إضافة إلى وجودها في مخلفات الصناعات الغذائية مثل صناعة الفواكه وإنتاج زيت الزيتون (ماء الجفت) [22-24]. توجهت بعض الدراسات نحو استخلاص المركبات الفينولية من مخلفات الصناعات الغذائية مثل ماء الجفت لإعادة استخدامها في الصناعات الغذائية والدوائية [22، 24].

وفي دراسة على قدرة بعض أنواع الفحم المصنعة من الفحم الخشبي على امتزاز الفينول من ماء الجفت تبين أن هذه الأنواع قادرة على خفض تراكيز الفينول بنسبة تتراوح بين 43 - 73% من تركيزه الأولي تبعاً لطبيعة الفحم وشروط تصنيعه. وتراوحت قدرة الغرام الواحد من الفحم المصنعة على امتزاز المركبات الفينولية الموجودة في مياه الجفت في مرحلة التوازن ضمن المجال 5-35 mg فينول [7].

من جهة أخرى؛ يعتبر امتزاز الفينول والمركبات الفينولية على مختلف أنواع الفحم الفعال التجاري مؤشراً على خصائص امتزاز المركبات العطرية القطبية، فيتم تحديد آلية الامتزاز بشكل عام من خلال دراسة امتزاز الفينول (المركبات الفينولية) على الفحم الفعال، وتعتبر خصائص السطح وبنية الكربون الفعال المسامية هما العاملان اللذان يحددان سلوك الامتزاز في جملة (فينول- فحم فعال) [25، 26].

الامتزاز من المحاليل Adsorption from solutions

يحدث الامتزاز عندما ترتبط جزيئات المادة الممتزة بسطح المادة المازة داخل المسامات حيث يكون التأثير المتبادل بين السطح والأنواع الممتزة كيميائياً أو فيزيائياً نتيجة لعدة أنواع من الترابط:

1. الربط الكيميائي: الربط الشاردي أو المشترك ويؤدي إلى الامتزاز الكيميائي [27].
2. الربط الهيدروجيني: مثل امتزاز الأغوال ذات السلاسل الطويلة من محاليل الهيدروكربونات على سطوح الأكاسيد المعدنية [27].
3. الربط الكاره للماء: إذ تميل السلاسل الهيدروكربونية (على سبيل المثال) في الجزيئات العضوية للهروب من المحيط المائي [27].
4. قوى فاندرفالس: ويتضمن التأثير المتبادل الكلي بين الجزيئات الممتزة والسطح [27].

يستفاد من دراسة الامتزاز من المحاليل في توصيف المادة المازة الصلبة وخاصةً الفحم الفعال، ويفيد في تقييم الفحم الفعال وتحديد نوعيته بسرعة. إن الامتزاز من المحاليل سهل تجريبياً، ويعتمد على قياس تركيز المادة المنحلة. تستخدم طرائق قياسية في التوصيف كما تستخدم تقانات عديدة منها ما يعتمد على تحديد منحنى امتزاز كامل وآخر يعتمد على الامتزاز في الأعمدة [27].

يستخدم نموذج لانغموير (Langmuir) وفريدلنيتش (Freundlich) لملاءمة منحنيات الامتزاز ولمعرفة عوامل الامتزاز. تعتمد منحنيات لانغموير على افتراض أن الامتزاز يتم على طبقة واحدة من السطح الذي يحوي على عدد محدود من مواقع الامتزاز ذات طاقة متماثلة. يعبر عن معادلة لانغموير على الشكل الآتي:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q^0 b} + \frac{1}{Q^0} C_e \quad (1)$$

q_e : كمية المادة المنحلة الممتزة على وحدة الوزن من المادة المازة (mol/g).

C_e : التركيز التوازني (mol/l).

Q^0 : السعة الامتزازية للطبقة الواحدة (mol/g).

b : ثابت لانغموير، يتعلق بطاقة الامتزاز الحرة ($b = \exp(-\Delta G/RT)$).

تحسب الثوابت (Q^0 , b): من ميل الخط المستقيم المرسوم لـ C_e/q_e بدلالة C_e . [28-30].

يفترض نموذج فريدلنيتش عدم تجانس الطاقة على سطح المادة المسامية وفيه تختلف طاقة الامتزاز تبعاً

لاختلاف حرارة الامتزاز [28, 31]. يمكن كتابة نموذج فريدلنيتش على الشكل الآتي:

$$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2)$$

q_e : كمية المادة المنحلة الممتزة على وحدة وزن المادة المازة (mol/g).

C_e : التركيز التوازني للمادة المنحلة في المحلول.

k_f : ثابت يتعلق بالسعة الامتزازية للمادة المازة (mol/g).

$1/n$: ثابت يتعلق بشدة الامتزاز.

يمكن حساب بارامترات نموذج فريدلنيتش ($k_f, 1/n$) من ميل الخط المستقيم المرسوم لـ $\log q_e$ بدلالة

$\log C_e$. ينطبق نموذج فريدلنيتش بشكل كبير على الجمل غير المتجانسة، خاصةً المركبات العضوية ذات التفاعلات

السريعة على الكربون الفعال والمناخل الجزيئية [28, 31].

أهمية البحث وأهدافه:

تعدّ سورية من أهم البلدان المنتجة لزيت الزيتون في العالم والذي ينتج عنه كميات كبيرة من ماء الجفت الذي يمتلك خصائص قوية كمضاد للأحياء الدقيقة بسبب احتوائه المركبات الفينولية بشكل أساس، مما يتسبب بأضرار كبيرة على الأحياء الدقيقة الموجودة في التربة عند استخدامه بشكل مباشر في ري الأراضي الزراعية [32, 33]، ومن هنا تأتي أهمية خفض نسبة المركبات الفينولية في ماء الجفت قبل استخدامه في الري لتجنب خفض حيوية التربة الزراعية. الهدف من هذا البحث هو دراسة الخصائص الامتزازية لأحد أنواع الفحم التجاري الفعال بأقطار حبيبية مختلفة لتقويم قدرته في إزالة المركبات الفينولية الموجودة بتركيز مختلفة ضمن المحاليل المائية وذلك بهدف تقويم فعالية استخدامه في تنقية ماء الجفت والمياه الصناعية الملوثة بهذه المركبات الفينولية.

طرائق البحث ومواده:

درست في هذا البحث الخصائص الامتزازية لأربعة حجوم حبيبية تم الحصول عليها من فحم فعال تجاري من شركة POCH (بولونيا) وهو فحم تجاري من منشأ نباتي بقطر حبيبي 0.2-0.6cm، كثافته 2g/cm^3 ، قيمة pH لمحلول بتركيز $50\text{g/l H}_2\text{O}$ تساوي 6 تقريباً. من أجل تحديد المواصفات السطحية للفحم المستخدم في هذه الدراسة استخدم جهاز Gemini 2375 لدراسة امتزاز النتروجين على الفحم الفعال المدروس حيث حدد الامتزاز من الضغط النسبي 0.005 وحتى 0.950 من أجل الامتزاز، ومن الضغط النسبي 0.950 وحتى 0.4 من أجل الانتزاز. وضع في أنبوب العينة 0.12g من العينة المراد قياسها، معدل التفريغ 300 mm Hg/min، ضغط الإشباع 773.28 mm Hg.

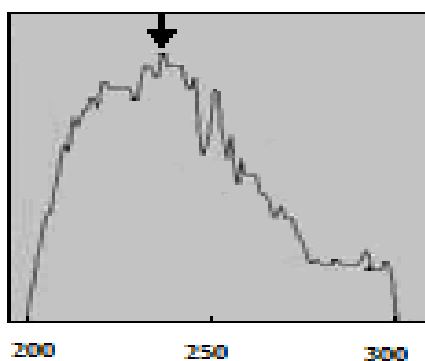
تم طحن الفحم الفعال وفصل على مناخل للحصول على أربعة حجوم حبيبية ذات أقطار مختلفة صنفت حسب أقطارها إلى:

A: (1000-2000 μm), B: (500-1000 μm), C: (250-500 μm), D: (125-250 μm)

جففت الحجوم الحبيبية المختلفة التي تم الحصول عليها من الفحم الفعال بوضعها في فرن تجفيف بدرجة حرارة 105°C لمدة 48 ساعة، ثم حفظت في مجفف Desiccators.

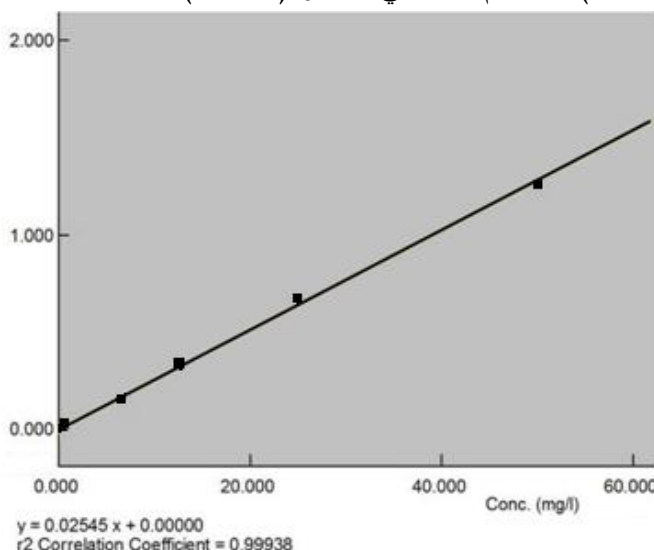
امتزاز حمض 4,3- ثنائي هيدروكسي البنزويك بطريقة الخلط التوازني (Equilibrium mixing):

درست فعالية الحجوم الحبيبية المختلفة في امتزاز حمض 4,3- ثنائي هيدروكسي البنزويك من المحاليل المائية بتركيز مختلفة (10, 20, 30, 40, 50, ppm)، وتم اختيار حمض 4,3- ثنائي هيدروكسي البنزويك كأحد أهم المركبات الفينولية التي تتواجد في ماء الجفت والتي تتميز بصعوبة تفككها وسميتها للأحياء الدقيقة مما يجعل منها خطراً بيئياً على التربة والبيئات المائية التي يصل إليها ماء الجفت إضافة إلى اعتبار هذا المركب الفينولي من المركبات التي تنتج عن مياه الصرف الصناعية والتي لا بد من معالجتها قبل تصريفها إلى البيئة. استخدم في البحث مركب نقي من حمض 4,3- ثنائي هيدروكسي البنزويك. تم استخدام جهاز مطيافية الأشعة ما فوق البنفسجية والمرئية (SHIMADZU -UV-1700) (UV, Vis) لإجراء مسح على درجة امتصاص المركب المدروس للأموح الكهرطيسية ضمن المجال (190 - 1100 nm) والتي تبين بموجبها أن مجال امتصاصه يقع ضمن المجال 200-300 nm. تم التوصل إلى اختيار طول الموجة ($\lambda_{\text{max}}=235\text{nm}$) لقياس تراكيزه في المحاليل لتمييزه بدرجة امتصاص عالية عند طول الموجة هذه (الشكل 1).



الشكل (1): طيف امتصاص حمض 4,3- ثنائي هيدروكسي البنزويك ضمن المجال 200 - 300 nm.

واستخدم الجهاز نفسه لقياس تراكيز حمض 4,3- ثنائي هيدروكسي البنزويك في المحاليل المائية من خلال تحضير سلسلة من المحاليل العيارية حمض 4,3- ثنائي هيدروكسي البنزويك بتراكيز مختلفة (10, 20, 30, 40, 50, ppm) باستخدام ماء ثنائي التقطير (الشكل 2).



الشكل (2): منحنى المعايرة لقياس حمض 4,3- ثنائي هيدروكسي البنزويك عند طول موجة ($\lambda = 235 \text{ nm}$).

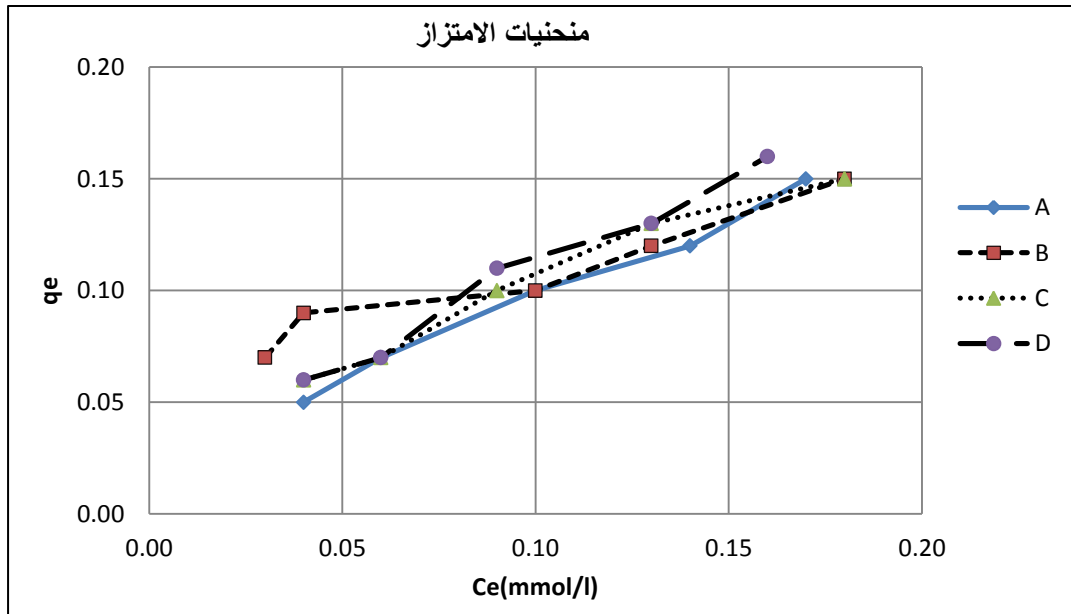
أخذ حجم 100ml من كل من المحاليل السابقة في بيشر سعة 500ml وأضيف إليها 0.1g من الفحم الفعال ووضعت على هزاز، رشحت قبل إجراء القياس بمرشح بقطر مسامات $0.45 \mu\text{m}$ لحجز حبيبات الفحم. قيس تراكيز المحاليل في فواصل زمنية تراوحت بين 15 و 60 دقيقة لمدة لا تقل عن ست ساعات. تركت المحاليل مع الفحم الفعال على الهزاز الكهربائي لمدة 24 ساعة وذلك للتأكد من بلوغ التوازن، قيس بعد ذلك الامتصاصية للمحاليل التوازنية وحدد التركيز التوازني من المنحني القياسي، ثم حسبت الكمية الممتزة على واحدة الوزن من الفحم الفعال (q_e). تم الحصول على منحنيات امتزاز حمض 4,3- ثنائي هيدروكسي البنزويك على الفحم الفعال من رسم العلاقة بين C_e و q_e ، ومن البيانات الامتزازية تم إيجاد سعة الطبقة الأحادية Q^0 من تطبيق علاقة لانغموير الخطية وثابت فريدليتش K_p المتعلق بالسعة الامتزازية.

النتائج والمناقشة:

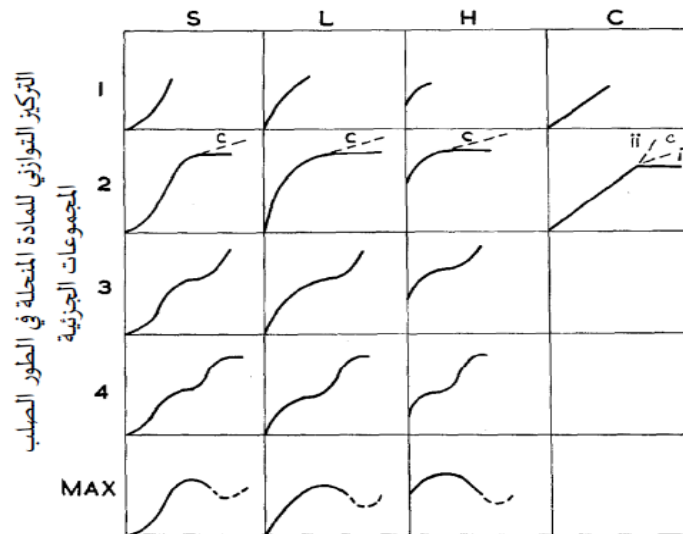
بحساب السطح النوعي اعتماداً على طريقة Brunauer–Emmett–Teller (BET) وجد أن قيمته هي $736.7189 \text{ m}^2/\text{g}$ عند ضغط نسبي ($P/P_0=0.3$)، وكذلك تم حساب قطر المسام الوسطي اعتماداً على مساحة السطح تلك وتبين أنها تساوي (2.8 nm).

بالاعتماد على بيانات الامتزاز التي تم حسابها من النتائج رسمت منحنيات امتزاز حمض 4,3- ثنائي هيدروكسي البنزويك على الفحم الفعال التجاري ذي المنشأ الخشبي، وتشير هذه المنحنيات إلى زيادة كمية حمض 4,3- ثنائي هيدروكسي البنزويك الممتزة على واحدة الوزن من الفحم الفعال بازدياد التركيز الابتدائي للمركب في الوسط المائي، وهذا ينطبق على الحجم الحبيبية الأربعة التي شملتها هذه الدراسة (الشكل 3). ويلاحظ من الشكل المذكور أن هذه المنحنيات تتبع الصنف L، حسب تصنيف جيلز لمنحنيات التوازن

(الشكل 4) (Gielis isotherm classification) [34]. حيث يلاحظ تزايد الكمية الممتزة تدريجياً ولا تظهر تحذب واضح، مما يضعف التأثير المتبادل بين الماز والممتز.

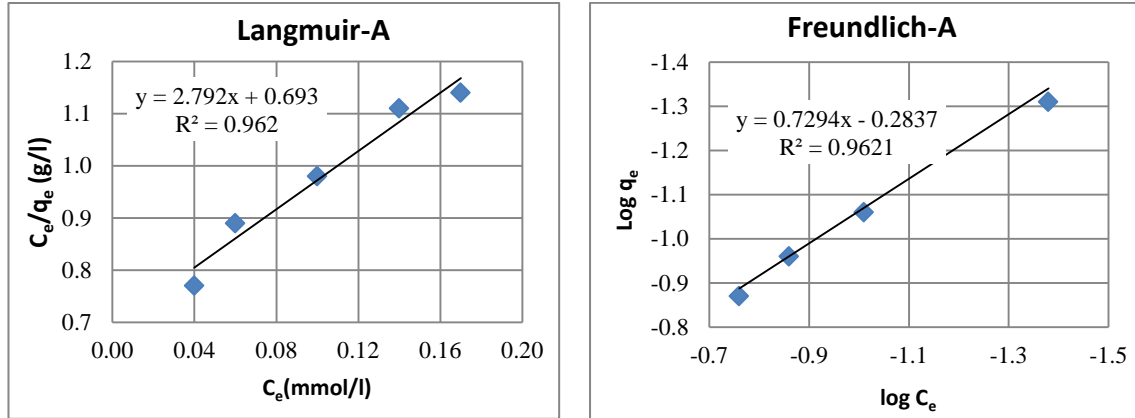


الشكل (3): منحنيات امتزاز حمض 4,3-ثنائي هيدروكسي البنزويك على الفحم الفعال بالحجوم الحبيبية الأربعة A,B,C,D الصنف

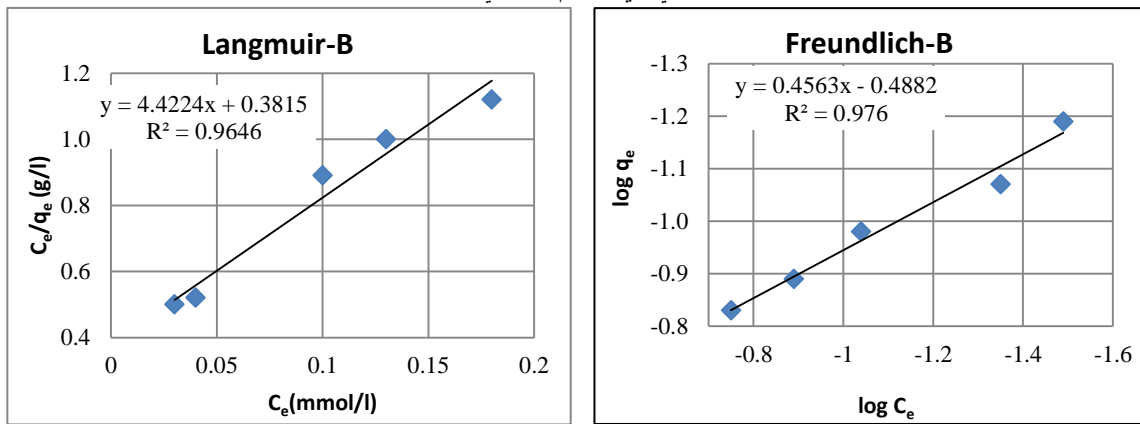


الشكل (4): منحنيات الامتزاز حسب تصنيف جيلز [34] Giles
التركيز التوازني للمادة المنحلة في الطور السائل

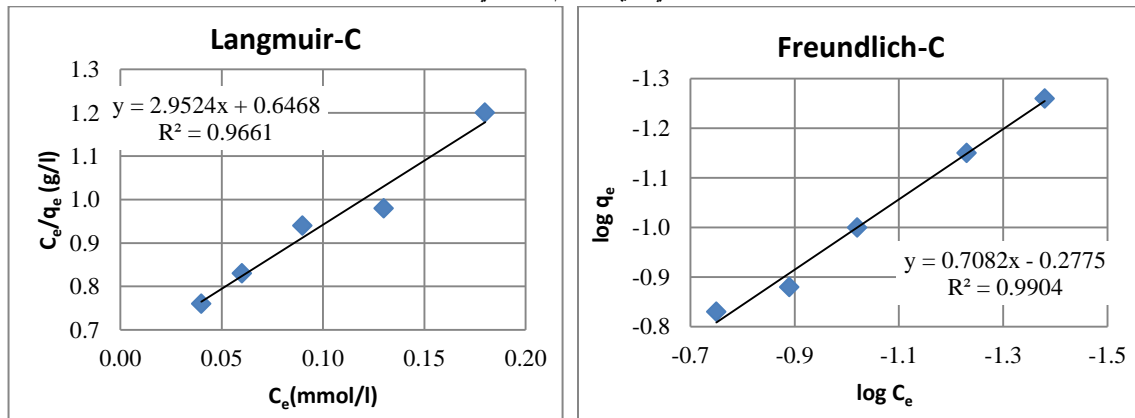
تبين الأشكال (5، 6، 7، 8) أن امتزاز حمض 4,3-ثنائي هيدروكسي البنزويك على الفحم الفعال المستخدم في الدراسة بحجوم حبيبات (A,B,C,D) يتبع نموذجي لانغموير وفريندليتش.



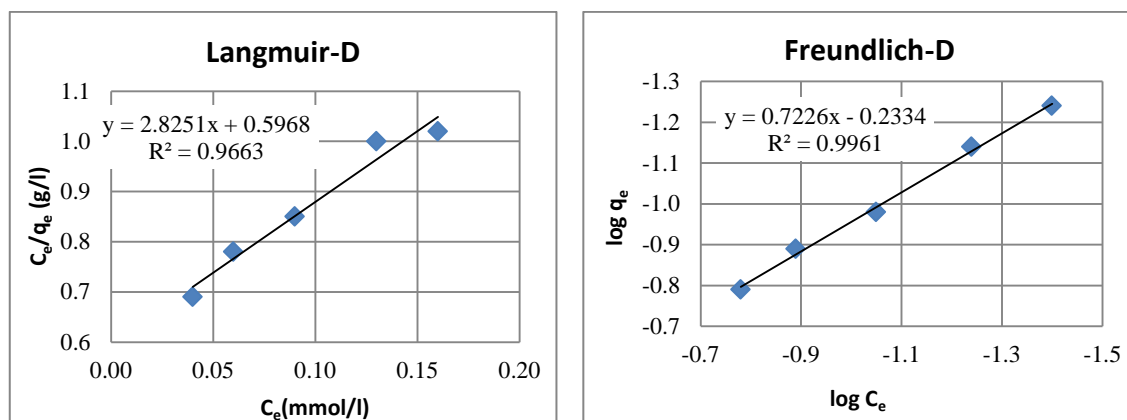
الشكل (5): منحنيات امتزاز (لانغموير وفريندليتش) حمض 4,3- ثنائي هيدروكسي البنزويك متساوي الحرارة على الفحم الخشبي ذي الحجم الحبيبي A.



الشكل (6): منحنيات امتزاز (لانغموير وفريندليتش) حمض 4,3- ثنائي هيدروكسي البنزويك متساوي الحرارة على الفحم الخشبي ذي الحجم الحبيبي B.



الشكل (7): منحنيات امتزاز (لانغموير وفريندليتش) حمض 4,3- ثنائي هيدروكسي البنزويك متساوي الحرارة على الفحم الخشبي ذي الحجم الحبيبي C.



الشكل (8): منحنيات امتزاز (لانغموير وفريندليتش) حمض 4,3- ثنائي هيدروكسي البنزويك متساوي الحرارة على الفحم الخشبي الفعال ذي الحجم الحبيبي D.

من خلال الجدول (1) الذي يبين ثوابت معادلة لانغموير نجد إن قيمة الثابت b الذي يعكس قوى التأثير المتبادل بين الفحم الفعال وحمض 4,3- ثنائي هيدروكسي البنزويك هي صغيرة ($4.03-11.59$ l/mmol). تظهر هذه النتيجة وجود توافق مع تصنيف منحنى الامتزاز (نموذج L) الذي تم الحصول عليه، إن التأثير المتبادل الحاصل يعود إلى أن حمض 4,3- ثنائي هيدروكسي البنزويك يتوضع بشكل أفقي على الطبقات الغرافيتية. في هذا الوضع تكون القوى المسببة للامتزاز ناتجة عن التأثيرات التنشئية $\pi-\pi$ بين الحلقة العطرية لحمض 4,3- ثنائي هيدروكسي البنزويك والبنية العطرية للطبقات الغرافيتية أو بتشكيل معقد (مانح-مستقبل) [35-37]، حيث تكون زمر الكربوكسيل السطحية (مانحة للإلكترون) والحلقة العطرية لحمض 4,3- ثنائي هيدروكسي البنزويك (مستقبل) [38، 39]. ويلاحظ أن الفحم المدروس له سعة امتزازية عالية بمختلف حجومه الحبيبية مقارنة مع الفحم الفعالة المصنعة من مخلفات الزيتون وفقاً لما ورد في إحدى الدراسات المرجعية [7]. كما يلاحظ أن للحجم الحبيبي للفحم المدروس تأثيراً على سعته الامتزازية، حيث تراوحت السعة الامتزازية للطبقة الواحدة Q^0 للحجوم المدروسة ضمن المجال ($0.23 - 0.36$ mmol/gr) وأخذت قيمة متدنية للحجم الحبيبي B مقارنة مع بقية الحجوم المدروسة وقد يعزى السبب إلى تأثير حجوم الحبيبات على حركتها وتجانس انتشارها ضمن المحلول.

الجدول (1): ثوابت لانغموير لامتزاز حمض 4,3- ثنائي هيدروكسي البنزويك

على الفحم الفعال ذي المنشأ الخشبي بالحجوم الحبيبية A, B, C, D.

R^2	b (l/mmol)	Q^0 (mmol/g)	Adsorbent
0.96	4.03	0.36	A
0.96	11.59	0.23	B
0.97	4.56	0.34	C
0.97	4.73	0.35	D

كما يبين الجدول (2) ثابت معادلة فريندليتش K_f المتعلقة بالسعة الامتزازية حيث كانت قيمته في الفحم ذي الحجم الحبيبي D هي الأعلى مما يدل على ازدياد عدد المراكز الامتزازية مع صغر الحجم الحبيبي للفحم. كما نجد أن قيم $1/n$ تتراوح ضمن المجال (0-1) مما يشير إلى قدرة الفحم الفعال على امتزاز حمض 4,3- ثنائي هيدروكسي البنزويك [40].

الجدول (2): ثوابت فريندليتش لامتزاز حمض 4,3- ثنائي هيدروكسي البنزويك

على الفحم الفعال ذي المنشأ الخشبي بالحجوم الحبيبية A,B,C,D.

Adsorbent	1/n	R ²	Kf (mmol/g)
A	0.73	0.96	0.75
B	0.46	0.98	0.61
C	0.71	0.99	0.76
D	0.72	1.00	0.79

الاستنتاجات والتوصيات:

- تميز الفحم التجاري المدروس بقدرته على امتزاز المركبات الفينولية وارتبطت قدرته على الامتزاز بكل من الحجم الحبيبي وتركيز المادة الممتزة، حيث تقع السعة الامتزازية بحدود 0.35 mmol/gr (54 mg/gr). بالمقارنة مع نتائج الدراسات السابقة نجد أن قدرة الفحم المستخدم في هذه الدراسة على إزالة المركبات الفينولية تفوق قدرة الفحم المصنعة من مخلفات الزيتون بنسبة تتجاوز 150%.
- تزداد كمية حمض 4,3- ثنائي هيدروكسي البنزويك الممتزة على واحدة الوزن من الفحم الفعال بازدياد التركيز الابتدائي للمركب في الوسط المائي بمختلف حجومه الحبيبية.
- من خلال ثوابت النماذج الرياضية المطبقة تبين أن الفحم الفعال المدروس يشكل مادة محتملة لإزالة المركبات الفينولية من أوساطها المائية.
- يقترح إجراء متابعة الدراسة على حركية عملية الامتزاز وإجراء دراسات تطبيقية على امتزاز المركبات الفينولية الموجودة في ماء الجفت والمخلفات الصناعية الأخرى.

المراجع:

1. KENNEDY, L.; VIJAYA J.J.; KAYALVIZHI, K.; SEKARAN, G. *Adsorption of phenol from aqueous solutions using mesoporous carbon prepared by two-stage process*. Chemical Engineering Journal, Vol.132, N°.1-3, (2007), 279-287.
2. SANTI, C.A.; CORTES, S.; D'ACQUI, L.P.; SPARVOLI, E.; PUSHPARAJ, B. *Reduction of organic pollutants in Olive Mill Wastewater by using different mineral substrates as adsorbents*. Bioresource Technology, Vol. 99, N°.6, (2008), 1945–1951.
3. TSENG, R.L.; WU, K.T.; WU, F.C.; SHIN, J.R. *Kinetic studies on the adsorption of phenol, 4-chlorophenol, and 2,4-dichlorophenol from water using activated carbons*". Journal of Environmental Management, Vol. 91, N°.11, (2010), 2208-2214.
4. KILDUFF, J.E.; KARANFIL, T., *Trichloroethylene adsorption by activated carbon preloaded with humic substances: effects of solution chemistry*, Water Research, Vol. 36, (2002), 1685–1698.
5. CAPAR, G.; YETIS, U., *Removal of THM precursors by GAC: Ankara case study*, Water Research, Vol. 36, (2002), 1379–1384.
6. KRISHNAIAH, D.; ANISUZZAMAN, S.M.; BONO, A.; SARBATLY, R. *Adsorption of 2,4,6-trichlorophenol (TCP) onto activated carbon*. Journal of King Saud University -Science, Vol. 25, N°. 3,(2013), 251–255

7. GALIATSATOU, P.; METAXAS, M.; ARAPOGLOU, D.; RIGOPOULOU, K.V. *Treatment of olive mill waste water with activated carbons from agricultural by-products*. Journal of Waste Management, Vol. 22, N^o.7, (2002), 803-812.
8. AHMARUZZAMAN, M.D. *Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review*. Advances in Colloid and Interface Science, Vol. 143, (2008), 48-67.
9. MICHAILOF, C.; STAVROPOULOS, G.G.; PANAYIOTOU, C. *Enhanced adsorption of phenolic compounds, commonly encountered in olive mill wastewaters, on olive husk derived activated carbons*. Bioresource Technology, Vol. 99, N^o.14, (2008), 6400-6408.
10. CHERIFI, H.; HANINI, S.; BENTAHAR, F. *Adsorption of phenol from wastewater using vegetal cords as a new adsorbent*. Desalination, Vol.244, N^o.1-3, (2009), 177-187.
11. CHOUCHENE, A.; JEGUIRIM, M.; TROUVÉ, G.; REGUILLON, A.F.; LE BUZIT, G. *Combined process for the treatment of olive oil mill wastewater: Adsorption on sawdust and combustion of the impregnated sawdust*. Bioresource Technology, Vol. 101, N^o.18, (2010), 6962-6971.
12. RODRIGUES, L.A.; SILVA, M.L.; MENDES, M.O.; COUTINHO, A.R.; THIM, G.P. *Phenol removal from aqueous solution by activated carbon produced from avocado kernel seeds*. Chemical Engineering Journal, Vol. 174, N^o.1, (2011), 49-57.
13. KILIC, M.; VAROL,E.A.; PÜTÜN, A.B. *Adsorptive removal of phenol from aqueous solutions on activated carbon prepared from tobacco residues: Equilibrium, kinetics and thermodynamics*. Journal of Hazardous Materials, Vol. 189, N^o.1-2, (2011), 397-403.
14. Larous, S.; Meniai, A.H. *The Use of Sawdust as by Product Adsorbent of Organic Pollutant from Wastewater: Adsorption of Phenol*. Energy Procedia, Vol. 18, (2012), 905-914.
15. ARRIS, S.; BENCHEIKH, L.M.; MINIAI, H. A. *Batch Adsorption of Phenol From Industrial Waste Water Using Cereal By-Products As A New Adsrben*. Energy Procedia, Vol. 18, (2012), 1135-1144.
16. PADOVANI, G.; PINTUCCI, C.; CARLOZZI , P. *Dephenolization of stored olive-mill wastewater, using four different adsorbing matrices to attain a low-cost feedstock for hydrogen photo-production*. Bioresource Technology, (DOI), In Press.
17. DAVIS, S.; BURNS, R.G. *Covalent immobilization of laccase on activated carbon for phenolic treatment*. Appl. Microbiol. Biotechnol, Vol. 37, N^o. 4, (1992), 474-479.
18. LEPISTO, R.; RINTALA, J.A. *The removal of chlorinated phenolic compounds from chlorine bleaching effluents using thermophilic anaerobic processes*. Water Sci. Technol, Vol. 29, N^o. 5-6, (1994), 373-380.
19. EL-NAAS, M.H.; AL-ZUHAIR, S.; ABU ALHAIJA, M. *Removal of phenol from petroleum refinery wastewater through adsorption on date-pit activated carbon*. Chemical Engineering Journal, Vol.162, N^o. 3, (2010), 997-1005.
20. KULKARNI, S.J.; TAPRE, R.W.; PATIL, S.V.; SAWARKAR, M, B. *Adsorption of Phenol from Wastewater in Fluidized Bed Using Coconut Shell Activated Carbon*. Procedia Engineering, Vol. 51, (2013), 300-307.
21. ABDELKREEM, M., *Adsorption of Phenol from Industrial Wastewater Using Olive Mill Waste*. Apcbee Procedia, Vol. 5, (2013), 349-357.

22. DE MARCO, E.; SAVARESE, M.; PADUANO, A.; SACCHI, R. *Characterization and fractionation of phenolic compounds extracted from olive oil mill wastewaters*. Food Chemistry, Vol.104, N° 2, (2007), 858–867.
23. HENINIA, G.; LAIDANIA, Y.; SOUAHIB, F.; HANINIC, S. *Study of Static Adsorption System Phenol / Luffa Cylindrica Fiber for Industrial Treatment of Wastewater*. Energy Procedia, Vol. 18, (2012), Pages 395–403.
24. HEA, J.; BRIGGSC, M.A.; LYSTERC, T; JONESB, G.P. *Stability and antioxidant potential of purified olive mill wastewater extracts*. Food Chemistry, Vol. 131, N° 4, (2012), 1312–1321.
25. RADOVIC, L.R.; MORENO, C.C.; RIVERA U.J. *Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions*, Chemistry and Physics of Carbon, Vol. 27, (2001), 227–405.
26. MORENO, C.C. *Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials*, Carbon, Vol. 42 N° 1, (2004), 83–94.
27. سمان، م.، علياء، م.، إنتاج الفحم الفعالة من جذوع القطن وتوصيفها وتطبيقاتها في امتزاز بعض الأصبغة والفينولات من المحاليل المائية (أطروحة دكتوراه) (2009) (235) صفحة.
28. BARTON, S.S.; MJB, E.; HALLIOP, E.; JAF, M. *Acidic and basic sites on the surface of porous carbon*, Carbon, Vol. 35 N° 9, (1997), 1361–1366.
29. YANG, R.T. *Adsorbents: fundamentals and applications*, New Jersey: Wiley-Interscience, (2003), 79–130.
30. KIM, H.C.; YU, M.J. *Characterization of aquatic humic substances to DBPs formation in advanced treatment processes for conventionally treated water*, Journal of Hazardous Materials, Vol. 143, (2007), 486–493.
31. BINIAK, S.; SZYMAN, S.; KI, G.; SIEDLEWSKI, J.; WIA, S.; TKOWSKI, A. *The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups*, Carbon, Vol. 35, N° 12, (1997), 1799–1810.
32. GONZALES, M.D.; MORENO, E.; QUEVEDO-SARMIENTO, J.; RAMOS-CORMENZANA, A. *Studies on antibacterial activity of wastewaters from olive oil mills: inhibitory activity of phenolic and fatty acids*. Chemosphere, Vol. 20, N° 3–4, (1990), 423–432.
33. BORJA, R.; MARTIN, A.; MAESTRO, R.; ALBA, J.; FIESTAS, J.A. *Enhancement of the anaerobic digestion of olive mill wastewaters by removal of phenolic inhibitors*. Process Biochemistry, Vol. 27, N° 4, (1992), 231–237.
34. GILES, C.H.; MAC-EWAN, T.H.; NAKHLWA, S.N.; SMITH, D. *A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm*, Colloid Interface Sci., Vol. 47, N° 3, (1960), 755–765
35. HAGHSERESHT, F.; NOURI, S.; FINNERTY, J.J.; LU, G.Q. *Effects of Surface Chemistry on Aromatic Compound Adsorption from Dilute Aqueous Solutions by Activated Carbon*, Phys. Chem., Vol. 106 N° 42 B, (2002), 10935–10943.
36. SALVADOR, F.; SANCHEZ, M.M.J.; SALVADOR, A.; MARTIN, M.J. *Study of the energetic heterogeneity of the adsorption of phenol onto activated carbons by TPD under supercritical conditions*, Applied Surface Science, Vol. 252, (2005), 641–646.
37. POLAT, H.; MOLVA, M.; POLAT, M. *Capacity and mechanism of phenol adsorption on lignite*, Int. J. Miner Process, Vol.79, (2006), 264–273.
38. STREAT, M.; HORNER, D. J., *Adsorption of highly soluble herbicides from water using activated carbon and hypercrosslinked polymers*, Process Safety and Environmental Protection Vol. 78, N° 5, (2000), 363–382.

39. SU, F., LV, L., HUI, T.M. and ZHAO, X.S., *Phenol adsorption on zeolite-templated carbons with different structural and surface properties*, Carbon, Vol. 43, (2005), 1156–1164.
40. HOUARI, M., HAMDI, B., BRENDLE, J., BOURAS, O., BOLLINGER, J.C. and BAUDU, M., *Dynamic sorption of ionizable organic compounds (IOCs) and xylene from water using geomaterial-modified montmorillonite*, Journal of Hazardous Materials, Vol. 147, (2007), 738–745.