

**PENYINGKIRAN PEWARNA ASID DAN BES DARIPADA LARUTAN  
AKUES OLEH ZEOLIT TERUBAHSUAI**

**EKAWATI BTE MAPPA**

**PERPUSTAKAAN  
UNIVERSITI MALAYSIA SABAH**

**DISERTASI INI DIKEMUKAKAN UNTUK MEMENUHI SEBAHAGIAN  
DARIPADA SYARAT MEMPEROLEHI IJAZAH SARJANA MUDA SAINS  
DENGAN KEPUJIAN**

**PROGRAM KIMIA INDUSTRI  
SEKOLAH SAINS DAN TEKNOLOGI  
UNIVERSITI MALAYSIA SABAH**

**2008**



**UMS**  
UNIVERSITI MALAYSIA SABAH

## UNIVERSITI MALAYSIA SABAH

BORANG PENGESAHAN STATUS TESIS@

JUDUL: PENYINGKIRAN PEN PEWARNA ASID DAN BES DARIPADA  
LARUTAN AKUES MELALUI ZEOLIT TERUBAHSUAI

IJAZAH: IJAZAH SARJANA MUDA SAINS DENGAN KEPUJIAN  
(KIMIA INDUSTRI)

SAYA EKAWATI BT MAPPA (HS2005-3378) SESI PENGAJIAN: 2005/2006  
 (HURUF BESAR)

mengaku membenarkan tesis (LPSM/Sarjana/Doktor Falsafah) ini disimpan di Perpustakaan Universiti Malaysia Sabah dengan syarat-syarat kegunaan seperti berikut:-

1. Tesis adalah hakmilik Universiti Malaysia Sabah.
2. Perpustakaan Universiti Malaysia Sabah dibenarkan membuat salinan untuk tujuan pengajian sahaja.
3. Perpustakaan dibenarkan membuat salinan tesis ini sebagai bahan pertukaran antara institutisi pengajian tinggi.
4. Sila tandakan (/)

SULIT

(Mengandungi maklumat yang berdarjah keselamatan atau Kepentingan Malaysia seperti yang termaktub di dalam AKTA RAHSIA RASMI 1972)

TERHAD

(Mengandungi maklumat TERHAD yang telah ditentukan oleh organisasi/badan di mana penyelidikan dijalankan)

TIDAK TERHAD

Disahkan Oleh **NURULAIN BINTI ISMAIL**  
 LIBRARIAN

*Nurulain*  
 (TANDATANGAN PUSTAKAWAN) UNIVERSITI MALAYSIA SABAH

*Ekawati*  
 (TANDATANGAN PENULIS)

Alamat Tetap: B2329 BLOK  
248 PH9B TMN INDAH  
JAYA 90000 SANDAKAN  
SABAH

Tarikh: 14-04-08

PROF. MARYA DR. MARCUS TUPONY.  
 Nama Penyelia

Tarikh: \_\_\_\_\_

CATATAN:- \*Potong yang tidak berkenaan.

\*\*Jika tesis ini SULIT atau TERHAD, sila lampirkan surat daripada pihak berkuasa /organisasi berkenaan dengan menyatakan sekali sebab dan tempoh tesis ini perlu dikelaskan sebagai SULIT dan TERHAD.

@Tesis dimaksudkan sebagai tesis bagi Ijazah Doktor Falsafah dan Sarjana secara penyelidikan atau disertai bagi pengajian secara kerja kursus dan Laporan Projek Sarjana Muda (LPSM).



## PENGAKUAN

Saya akui karya ini adalah hasil kerja saya sendiri kecuali nukilan dan ringkasan yang setiap satunya telah dijelaskan sumbernya.

**Mei 2008**



---

EKAWATI BTE MAPPA

HS2005-3378



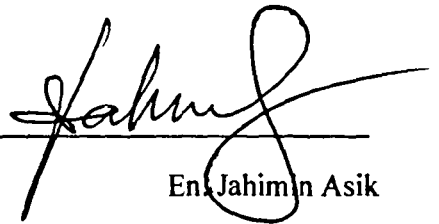
**DIPERAKUI OLEH**

Nama: Ekawati Bte Mappa

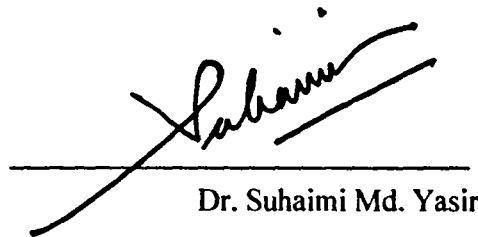
Tajuk: Penyingkiran pewarna asid dan bes daripada larutan akues oleh zeolit  
terubahsuai



Prof. Madya Dr. Marcus Jopony



En. Jahim In Asik



Dr. Suhaimi Md. Yasir



Prof. Madya Dr. Shariff A. K. Omang

Mei, 2008



## PENGHARGAAN

Terlebih dahulu, saya ingin mengambil kesempatan ini untuk mengucapkan ribuan terima kasih kepada sekolah sains dan teknologi, universiti malaysia sabah yang telah berusaha menyediakan pelbagai kemudahan peralatan dan memberi peluang kepada saya untuk menjalankan disertasi ini.

Setinggi-tinggi penghargaan dan ucapan terima kasih kepada Prof. Madya Dr. Marcus Jopony selaku penyelia saya kerana sentiasa memberi pengetahuan yang berguna sepanjang tempoh disertasi ini dijalankan.

Disamping itu, saya ingin berterima kasih kepada kedua ibubapa saya dan keluarga yang sentiasa menyokong dan mendoakan kejayaan saya. Tidak lupa juga teman-teman yang telah memberi cadangan dan galakan kepada saya.

Selain itu, saya juga berbesar hati kepada semua rakan-rakan seperjuangan saya yang memberi sumbangan sama ada secara langsung atau tidak langsung semasa disertasi ini dijalankan.



## ABSTRAK

Kinetik dan keseimbangan jerapan Metilena Biru (MB) dan Acid Blue (AB74) oleh Zeolit terubahsuai (SMZ) dan Zeolit asli (NZ) telah dikaji. Kepekatan akhir MB dan AB74 dalam larutan diukur dengan spektrometer UV-VIS. Hasil kajian menunjukkan jerapan MB dan AB74 adalah pantas pada 10 minit pertama, kemudian menjadi perlahan sehingga mencapai keseimbangan selepas 60 minit. Jerapan didapati mematuhi model kinetik pseudo kedua ( $R^2 = 0.999$ ). Akaun MB dan AB74 yang dijerap meningkat dengan peratus jerapan meningkat apabila kepekatan awal pewarna dalam larutan meningkat. Jerapan MB dan AB74 mematuhi isoterma Freundlich ( $R^2 > 0.96$ ). Nilai kapasiti jerapan MB oleh NZ dan SMZ ialah masing-masing 3333.33  $\mu\text{g/g}$  dan 1250  $\mu\text{g/g}$ , manakala nilai kapasiti jerapan AB74 ialah masing-masing 434.78  $\mu\text{g/g}$  dan 256.41  $\mu\text{g/g}$ . Pada kepekatan awal yang tetap, peratus penyingkiran MB dan AB74 amnya meningkat apabila dos penyerap meningkat.



## REMOVAL OF ACID AND BASIC DYES FROM AQUEOUS SOLUTION USING SURFACTANT MODIFIED ZEOLITE (SMZ)

### ABSTRACT

*The kinetics and equilibrium of Methylene Blue (MB) and Acid Blue (AB74) adsorption by Surfactant Modified Zeolite (SMZ) and Natural Zeolite (NZ) were investigated according to batch method. The final concentrations of MB and AB74 in solution were determined using a UV-VIS spectrometer. The experimental results showed that the adsorption of both dyes was rapid during the first 10 minutes and thereafter slowed down until equilibrium was attained after 60 minutes. The adsorption can be well described ( $R^2 = 0.999$ ) by pseudo-second order kinetic model and pseudo-first order kinetic model. The adsorbed amount of MB and AB74 increased while the percentage adsorbed increased with increase in initial dyes concentration. The adsorption conforms to both Freundlich. The maximum adsorption capacity,  $q_{max}$ , for MB by NZ and SMZ 3333.33  $\mu\text{g/g}$  and 1250  $\mu\text{g/g}$ , respectively. While the  $q_{max}$ , for AB74 by NZ and SMZ, 434.78  $\mu\text{g/g}$  and 256.41  $\mu\text{g/g}$ , respectively. At fixed initial concentration, percentage removal of the dyes showed an increasing trend with increase in adsorbent dosage.*



## KANDUNGAN

PENGAKUAN	ii
PENGESAHAN	iii
PENGHARGAAN	iv
ABSTRAK	v
ABSTRACT	vi
SENARAI KANDUNGAN	vii
SENARAI JADUAL	x
SENARAI RAJAH	xii
<b>BAB 1      PENDAHULUAN</b>	
1.1    Pengenalan	1
1.2    Objektif	2
<b>BAB 2      ULASAN LITERATUR</b>	
2.1    Pewarna	3
2.1.1    Definisi dan Ciri-Ciri Pewarna	3
2.1.2    Pewarna Asid	6
2.1.3    Pewarna Bes	7
2.1.4    Impak Persekitaran oleh Pewarna kepada Persekitaran Akuatik	7
2.2    Kaedah Rawatan / Teknologi untuk Penyingkiran Pewarna	9
2.2.1    Jerapan	9
2.2.2    Penggumpalan	9
2.2.3    Pengoksidaan Kimia	10
2.2.4    Elektrolisis	10





2.3	Jerapan Pewarna Asid dan Bes	
2.3.1	Bahan penjerap	10
2.3.2	Kinetik Jerapan Pewarna	13
2.3.3	Jerapan Keseimbangan Pewarna	17
2.3.4	Kesan Kuantiti Bahan Penjerap	20
2.4	Zeolit	
2.4.1	Sifat semulajadi Zeolit	21
2.4.2	Kajian Terdahulu Terhadap Bahan Penjerap Zeolit	22
2.4.3	Zeolit Terubahsuai	23
<b>BAB 3</b>	<b>BAHAN DAN KAEDAH</b>	
3.1	Pewarna	25
3.2	Bahan Penjerap	26
3.2.1	Penyediaan Zeolit Asli (NZ)	26
3.2.2	Penyediaan Zeolit Terubahsuai (SMZ)	26
3.3	Penyediaan Larutan	
3.3.1	Penyediaan larutan stok pewarna 1000 µg/mL	27
3.3.2	Penyediaan larutan kerja pewarna	27
3.3.3	Penyediaan larutan piawai Pewarna	28
3.4	Eksperimen Jerapan	29
3.4.1	Kesan Masa Terhadap Jerapan	29
3.4.2	Kesan Kepekatan Awal Pewarna	31
3.4.3	Kesan Kuantiti Bahan Penjerap	33
3.5	Analisis Pewarna	34
3.5.1	Instrumentasi	34



3.5.2	Penyediaan Graf Kalibrasi	35
3.5.3	Analisis Sampel	35
3.5.4	Pengiraan	35
<b>BAB 4</b>	<b>HASIL DAN PERBINCANGAN</b>	<b>36</b>
<b>BAB 5</b>	<b>KESIMPULAN</b>	<b>61</b>
	<b>RUJUKAN</b>	<b>62</b>
	<b>LAMPIRAN</b>	<b>73</b>



## SENARAI JADUAL

		Muka Surat
Jadual 2.1	Jenis kromofor dan konjugasinya	4
Jadual 2.2	Jenis auksokrom dan konjugasinya	5
Jadual 2.3	Piawaian sisa buangan untuk buangan industri	8
Jadual 2.4	Contoh jenis bahan penjerap bagi pewarna bes	11
Jadual 2.5	Contoh jenis bahan penjerap bagi pewarna asid	12
Jadual 2.6	Masa keseimbangan jerapan mengikut jenis bahan penjerap dan jenis pewarna	14
Jadual 2.7	Contoh jerapan pewarna yang akur kepada model kinetik tertib pseudo pertama	16
Jadual 2.8	Contoh jerapan pewarna yang akur kepada model kinetik tertib pseudo kedua	17
Jadual 2.9	Pematuhan jerapan pewarna asid terhadap Isoterma Langmuir dan Isoterma Freundlich	19
Jadual 2.10	Pematuhan jerapan pewarna bes terhadap Isoterma Langmuir dan Isoterma Freundlich	19
Jadual 2.11	$Q_{\max}$ bagi Pewarna Asid mengikut jenis bahan penjerap	19
Jadual 2.12	Contoh kajian terdahulu terhadap penyingkiran logam daripada air buangan oleh zeolit	22
Jadual 2.13	Contoh kajian terdahulu terhadap jerapan pewarna oleh zeolit	22
Jadual 2.14	Ringkasan penggunaan Zeolit terubahsuai dalam pelbagai bahan terjerap	24
Jadual 3.1	Penyediaan larutan kerja bagi MB	27
Jadual 3.2	Penyediaan larutan kerja bagi AB74	28
Jadual 3.3	Penyediaan Larutan piawai bagi MB	28
Jadual 3.4	Penyediaan Larutan piawai bagi AB74	29



Jadual 3.5	Pengujian terhadap kesan masa bagi MB oleh SMZ dan NZ	30
Jadual 3.6	Pengujian terhadap kesan masa bagi AB74 oleh SMZ dan NZ	31
Jadual 3.7	Kesan kepekatan SMZ dan NZ terhadap penyingkiran pewarna MB	32
Jadual 3.8	Kesan kepekatan SMZ dan NZ terhadap penyingkiran pewarna AB74	33
Jadual 3.9	Pengujian MB oleh SMZ dan NZ terhadap kesan kuantiti bahan penjerap	34
Jadual 3.10	Pengujian AB74 oleh SMZ dan NZ terhadap kesan kuantiti bahan penjerap	35
Jadual 4.1	Kajian terdahulu terhadap masa keseimbangan bagi jerapan pewarna bes	38
Jadual 4.2	Kajian terdahulu terhadap masa keseimbangan bagi jerapan pewarna asid	41
Jadual 4.3	Nilai parameter tertib pseudo pertama, tertib pseudo kedua dan resapan antara partikel untuk jerapan MB dan AB74 oleh SMZ dan NZ; ( $[MB]_0 = 50 \mu\text{g/mL}$ ); ( $[AB74]_0 = 2 \mu\text{g/mL}$ )	43
Jadual 4.4	Nilai parameter isoterma Langmuir dan Freundlich untuk jerapan dan AB74 oleh SMZ dan NZ (masa = 60 minit)	50
Jadual 4.5	Kapasiti jerapan MB bagi pelbagai bahan penjerap	51
Jadual 4.6	Kapasiti Jerapan bagi AB74 Pelbagai Bahan Penjerap	51



## SENARAI RAJAH

		Muka Surat
Rajah 2.1	Struktur kimia bagi Asid biru 74	5
Rajah 2.2	Struktur kimia bagi Metilena biru	5
Rajah 2.3	Kesan masa terhadap jerapan pewarna asid biru 062 oleh sisa biji timah <i>calcinated colemanite</i>	13
Rajah 2.4	Kesan masa terhadap jerapan C.I. bes hijau 4 (malakait hijau) oleh bahan penjerap <i>cyclodextrin</i>	14
Rajah 2.5	Kesan amaun bahan penjerap terhadap penyingkiran pewarna bes dan pewarna reaktif menggunakan etilinamina terubahsuai.	15
Rajah 2.6	Struktur tiga-dimensi <i>cage-like</i> zeolit asli	21
Rajah 2.7	Surfaktan kation, HDTMA	23
Rajah 2.8	Diagram skematik surfaktan kation (HDTMA) pada permukaan luaran zeolit	24
Rajah 3.1	Struktur bagi Asid biru 74	25
Rajah 3.2	Struktur bagi methylene blue	25
Rajah 4.1	Hubungan antara peratus jerapan MB oleh SMZ dan masa jerapan	39
Rajah 4.2	Hubungan antara peratus jerapan MB oleh NZ dan masa jerapan	39
Rajah 4.3	Hubungan antara peratus jerapan AB74 oleh SMZ dan masa jerapan	40
Rajah 4.4	Hubungan antara peratus jerapan AB74 oleh NZ dan masa jerapan	40
Rajah 4.5	Plot skematik bagi data jerapan berdasarkan model resapan antara partikel	42
Rajah 4.6	Plot model kinetik tertib pseudo pertama bagi jerapan (a) MB dan (b) AB74 oleh SMZ dan NZ; ( $[MB]_0 = 50 \mu\text{g/mL}$ ); ( $[AB74]_0 = 10 \mu\text{g/mL}$ )	43

Rajah 4.7	Plot model kinetik tertib pseudo pertama bagi jerapan (a) MB dan (b) AB74 oleh SMZ dan NZ; ( $[MB]_0 = 50 \mu\text{g/mL}$ ); ( $[AB74]_0 = 10 \mu\text{g/mL}$ )	43
Rajah 4.8	Plot model kinetik tertib pseudo kedua bagi jerapan (a) MB dan (b) AB74 oleh SMZ dan NZ; ( $[MB]_0 = 50 \mu\text{g/mL}$ ); ( $[AB74]_0 = 10 \mu\text{g/mL}$ )	44
Rajah 4.9	Plot model kinetik tertib pseudo kedua bagi jerapan (a) MB dan (b) AB74 oleh SMZ dan NZ; ( $[MB]_0 = 50 \mu\text{g/mL}$ ); ( $[AB74]_0 = 10 \mu\text{g/mL}$ )	45
Rajah 4.10	Plot model kinetik resapan antara partikel bagi (a) MB dan (b) AB74 oleh SMZ dan NZ; ( $[MB]_0 = 50 \mu\text{g/mL}$ ); ( $[AB74]_0 = 10 \mu\text{g/mL}$ )	46
Rajah 4.11	Plot model kinetik resapan antara partikel bagi (a) MB dan (b) AB74 oleh SMZ dan NZ; ( $[MB]_0 = 50 \mu\text{g/mL}$ ); ( $[AB74]_0 = 10 \mu\text{g/mL}$ )	47
Rajah 4.12	Peratus jerapan pewarna MB oleh SMZ dan NZ pada kepekatan awal pewarna yang berbeza (masa = 60 minit; amaun bahan penjerap = 0.5 g)	47
Rajah 4.13	Amaun MB terjerap oleh (a) SMZ dan (b) NZ pada kepekatan awal pewarna yang berbeza	48
Rajah 4.14	Peratus jerapan pewarna AB74 oleh SMZ dan NZ pada kepekatan awal pewarna yang berbeza (masa = 60 minit; amaun bahan penjerap = 0.5g)	48
Rajah 4.15	Amaun AB74 terjerap oleh (a) SMZ dan (b) NZ pada kepekatan awal pewarna yang berbeza	49
Rajah 4.16	Peratus jerapan pewarna AB74 oleh SMZ dan NZ pada kepekatan awal pewarna yang berbeza (masa = 60 minit; amaun bahan penjerap = 0.5g)	49
Rajah 4.17	Amaun AB74 terjerap oleh (a) SMZ dan (b) NZ pada kepekatan awal pewarna yang berbeza	50
Rajah 4.18	Amaun pewarna MB dan AB74 terjerap oleh (a) SMZ dan (b) NZ pada kepekatan awal pewarna yang berbeza	50
Rajah 4.19	Plot isoterma jerapan Freundlich bagi jerapan MB oleh SMZ	51
Rajah 4.20	Plot isoterma jerapan Freundlich bagi jerapan MB oleh NZ	51
Rajah 4.21	Plot isoterma jerapan Freundlich bagi jerapan AB74 oleh SMZ	52



Rajah 4.22	Plot isoterma Freundlich bagi jerapan AB74 oleh NZ	53
Rajah 4.23	Plot isoterma jerapan Langmuir bagi jerapan MB oleh SMZ	54
Rajah 4.24	Plot isoterma jerapan Langmuir bagi jerapan MB oleh NZ	54
Rajah 4.25	Plot isoterma jerapan Langmuir bagi jerapan AB74 oleh SMZ	55
Rajah 4.26	Plot isoterma jerapan Langmuir bagi jerapan AB74 oleh NZ	56
Rajah 4.27	Kesan amaun bahan penjerap pada peratus jerapan MB oleh SMZ dan NZ ( $[MB]_0 = 50\mu\text{g/mL}$ ; $t = 60 \text{ min}$ )	57
Rajah 4.28	Kesan amaun bahan penjerap pada peratus jerapan AB74 oleh SMZ dan NZ ( $[MB]_0 = 50\mu\text{g/mL}$ ; $t = 60 \text{ min}$ )	57
Rajah 4.29	Struktur skematik untuk interaksi jerapan MB dan NZ	58
Rajah 4.30	Struktur skematik untuk interaksi jerapan MB dan SMZ	59
Rajah 4.31	Struktur skematik untuk interaksi jerapan AB74 oleh NZ	59
Rajah 4.32	Struktur skematik untuk interaksi jerapan AB74 oleh SMZ	60



## BAB 1

### PENGENALAN

#### 1.1 Pengenalan

Penggunaan pewarna sintetik yang meluas dalam industri kertas dan pulpa, tekstil serta beberapa industri lain menyebabkan pertumbuhan pesat dalam industri pewarna. Akibatnya, pewarna banyak terdapat dalam air buangan (Forgasc *et al.*, 2004). Pembuangan sisa pewarna secara berterusan daripada industri menyebabkan masalah yang serius kepada persekitaran. Selain menyebabkan kesan aestatik serta meningkatkan kandungan bahan organik, BOD dan COD, sebahagian pewarna juga adalah berciri toksik (Papić *et al.*, 2004; Lee *et al.*, 2006). Sehubungan dengan itu, cirri buangan yang mengandungi pewarna perlu dirawat sebelum dilepaskan ke persekitaran.

Antara kaedah perawatan yang boleh digunakan untuk merawat sisa buangan pewarna ialah jerapan (Chiou *et al.*, 2006), pemendakan (Stephenson *et al.*, 1996), penurasan, dan oksidasi kimia (Salem *et al.*, 2000). Jerapan ialah kaedah yang paling berkesan dan biasa digunakan untuk merawat pewarna dan dapat merawat sisa buangan pewarna yang mempunyai kepekatan yang tinggi (Wang *et al.*, 2005; Özcan *et al.*, 2006).





Bahan penjerap utama yang digunakan dalam proses jerapan ialah karbon aktif. Bahan ini mempunyai kapasiti jerapan yang tinggi (Kannan, 2001; Malik, 2003). Walau bagaimanapun, penggunaan karbon aktif memerlukan kos operasi yang tinggi. Oleh yang demikian, bahan penjerap yang mempunyai kos yang rendah diperkenalkan untuk merawat sisa air buangan, antaranya ialah zeolit (Armağan *et al.*, 2004), sepiolit (Özcan *et al.*, 2004; Alkan *et al.*, 2005; Özcan *et al.*, 2006), kaolit (Haris *et al.*, 2001), seccit (Ogawa *et al.*, 1996) dan alunit (Tunali *et al.*, 2006; Özacar *et al.*, 2003).

Zeolit adalah bahan penjerap yang sangat berkesan untuk menyingkirkan pewarna kation (Bowman, 2003), sesuai dengan ciri penukar kationnya yang tinggi, kebolehan zeolit untuk menjerap anion dapat dipertingkatkan melalui pengubahsuaian ciri permukaannya. Salah satu kaedah yang digunakan ialah pengubahsuaian menggunakan surfaktan (Bowman, 2003).

Oleh yang demikian, dalam kajian ini, kita akan menguji bahan penjerap zeolit terubahsuai (SMZ) bagi menilai keupayaan menyingkirkan pewarna.

## 1.2 Objektif kajian

Objektif kajian adalah;

- a) Untuk menyediakan zeolit terubahsuai (SMZ) dengan surfaktan
- b) Untuk menentukan dan membandingkan keupayaan SMZ sebagai bahan penjerap pewarna asid dan bes.
- c) Untuk membanding keupayaan SMZ dalam penyingkiran pewarna asid dan bes berbanding zeolit semulajadi (NZ).



## BAB 2

### KAJIAN LITERATUR

#### 2.1 Pewarna

##### 2.1.1 Definisi dan Ciri-Ciri Pewarna

Pewarna adalah sebatian organik berwarna yang digunakan untuk mewarna pelbagai substrat termasuklah kertas, barangan kulit, rambut, ubat-ubatan, barangan kosmetik, barangan plastik dan tekstil (Kent, 1992). Pewarna biasanya adalah sebatian organik terlarutkan air atau sebatian organik kebolelsebaran air, yang mana dapat menyerap ke dalam substrat dan memusnahkan zat struktur kristal.

Pewarna mempunyai intensiti warna yang tinggi dan ini menyebabkan pewarnaan yang kekal lama kepada sesuatu bahan. Intensiti warna molekul pewarna adalah bergantung kepada kekuatan pewarna menyerap radiasi di bahagian nyata (400 hingga 700 nm). Kebisaannya, molekul pewarna mengandungi dua ciri kumpulan, iaitu kromofor dan auksokrom. Kromofor ialah penerima electron dan auksokrom ialah penderma proton. Dua kumpulan ini berhubungan melalui sistem konjugat (Kuehni, 2005). Kromofors ialah kumpulan kimia yang mengawal warna dalam pewarna melalui penyerapan jalur gelombang spesifik dalam sinar nampak (Kuehni,



2005). Kromofor yang biasa dijumpai diringkaskan dalam Jadual 2.1. Untuk menghasilkan warna nampak pada mata manusia, bahan pewarna mestilah mempunyai sekurang-kurangnya dua kumpulan kromofor, dimana apabila nombor kromofor meningkat dan sistem kromofor yang lemah diganti oleh kromofor yang kuat supaya warna sentiasa pekat (Holt *et al.*, 1986).

**Jadual 2.1** Jenis kromofor dan konjugasinya

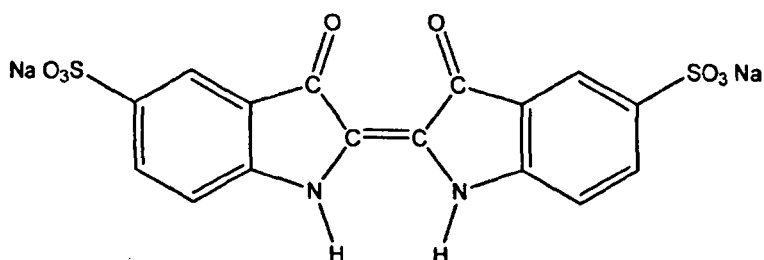
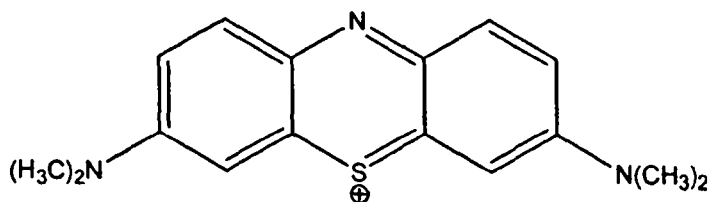
Jenis kromofor	Konjugasi
Kumpulan azo	-N=N-
Kumpulan nitro	-NO <sub>2</sub>
Kumpulan thio	=C=S
Kumpulan nitroso	-N=O
Kumpulan azoksi	-N=N-O-
Kumpulan karbonil	C=C

Sumber: Holt *et al.*, 1986

Intensiti dan kecerahan warna kromofor pada substan bergantung pada kehadiran satu atau lebih substan dipanggil auksokrom. Auksokrom ialah kumpulan kimia yang terikat kepada molekul kromofor untuk menghasilkan serapan cahaya dalam julat nyata (Kuehni, 2005). Auksokrom juga menyebabkan keterlarutan air kepada pewarna dan memberikan kumpulan tersebut membentuk kecenderungan ikatan dengan fiber. Auksokrom yang biasa dijumpai ditunjukkan pada Jadual 2.2.

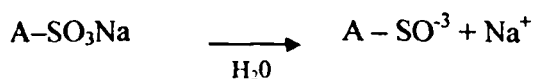
**Jadual 2.2** Jenis auksokrom dan konjugasinya

Jenis auksokrom	Konfigurasi
Kumpulan sulfonik	-SO <sub>3</sub> H
Kumpulan dimetilamino	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Kumpulan amino	-NH <sub>2</sub>
Kumpulan karboksilik	-COOH
Kumpulan hidroksi	-OH
Kumpulan sulfonil	-NaO <sub>3</sub> S

**Rajah 2.1** Struktur kimia bagi Asid biru 74**Rajah 2.2** Struktur kimia bagi Metilena biru

## 2.1.2 Pewarna Asid

Pewarna asid adalah kelas pewarna yang besar dalam Indeks Warna (C.I.). Kebanyakan pewarna asid adalah azo, antrakuinon atau triarilmetana. Pewarna asid juga dikenali sebagai pewarna anionik kerana pewarna asid memiliki satu per tiga kumpulan asid sulfonik, sulfonil atau kumpulan nitro yang mana terikat pada gegelang aril pewarna asid (Basibuyuk & Forster, 2003). Dalam larutan akues, kumpulan ini diasingkan untuk menghasilkan molekul bercas negatif atau anion. Contohnya seperti berikut:



dimana, A mewakili pewarna asid.

Contoh bagi pewarna asid ditunjukkan pada Rajah 2.1. asid biru 74 memerikan warna biru terang apabila dilarutkan kedalam air. Kromofor pewarna ini ialah kumpulam karbonil dan auksokrom ialah  $-\text{NaO}_3\text{S}$ .

Pewarna asid biasanya digunakan pda fiber protein yang mengandungi kumpulan bes seperti sutera, fiber poliamida, dan fiber polyester (Tsai et al., 2004). Pewarna asid juga digunakan dalam beberapa proses industri contohnya kertas, kosmatik dan pewarnaan makanan (Hunger, 2003).

### 2.1.3 Pewarna Bes

Pewarna bes wujud kira-kira 5% dalam senarai pewarna dalam Indeks Pewarna (C.I.). kebanyakan pewarna bes ialah diarilmetana, triarilmetana atau kumpulan azo (van der Zee, 2002). Pewarna bes juga dikenali sebagai pewarna kationik kerana cas positif pada kumpulan kromofor (Basibuyuk & Froster, 2003). Oleh yang demikian, pewarna ini akan berinteraksi dengan permukaan bercas negatif (Ko *et al.*, 2003).

Metilena biru adalah pepejal hijau gelap, tetapi berwarna biru gelap apabila dilarutkan ke dalam air (Peters & Freeman, 1991) (Rajah 2.2). Kromofor untuk pewarna bes ialah  $-N(CH_3)_2$ .

### 2.1.3 Impak persekitaran oleh Pewarna kepada Persekitaran Akuatik

Pembuangan sisa bahan pewarna ke dalam air semulajadi adalah tidak menyenangkan kerana pewarna mempunyai sifat tidak terbiodegradasi (Wang *et al.*, 2004; Padmesh *et al.*, 2006). Pewarna yang mempunyai warna yang kuat dapat dilihat walaupun pada kepekatan yang rendah (Chiou & Chuang, 2006; Fan *et al.*, 2006). Sisa pewarna ini akan mengurangkan penembusan cahaya matahari dan menghalang penghasilan oksigen, lalu mengurangkan aktiviti fotosintesis hidupan akuatik (Namasivayam & Yamuna, 1995; Cestari *et al.*, 2005).

Pembuangan sisa organik terutama pewarna yang tidak dikawal akan meningkatkan kehendak biologi oksigen (BOD) dan meningkatkan aktiviti bakteria



didalam air (Wong *et al.*, 2006). Ini menyebabkan pengurangan oksigen terlarut (DO) dan seterusnya menghasilkan keadaan anaerobik (Jackson & Jackson, 1996).

Sebahagian pewarna dianggap toksik, karsinogenik, mutagenik dan teratogenik, seterusnya boleh memusnahkan hidupan akuatik dan kehidupan manusia (Lodeiro *et al.*, 2005).

**Jadual 2.3** Piawaian sisa buangan untuk buangan industri

Parameter	Unit	Piawaian	
		A	B
Suhu	°C	40	40
pH	-	6.0 – 9.0	5.5 – 9.0
BOD, pada 20 °C	mg/L	20	50
COD	mg/L	50	100
TOC	mg/L	50	100
Merkuri (Hg)	mg/L	0.005	0.05
Kadmium (Cd)	mg/L	0.01	0.02
Kromium (Cr)	mg/L	0.05	0.05
Arcenium	mg/L	0.05	0.10
Cianida	mg/L	0.05	0.10
Plumbum (Pb)	mg/L	0.10	0.50
Kuprum (Cu)	mg/L	0.20	1.0
Mangan (Mn)	mg/L	0.20	1.0
Nikel (Ni)	mg/L	0.20	1.0
Stanum (Sn)	mg/L	0.20	1.0
Zink (Zn)	mg/L	1.0	1.0
Besi (Fe)	mg/L	1.0	5.0
Fenol	mg/L	0.001	1.0
Sulfida	mg/L	0.50	0.50
Minyak dan gris	mg/L	-	10.0

## 2.2 Kaedah Rawatan / Teknologi untuk Penyingkiran Pewarna

Pelbagai kaedah telah digunakan untuk tujuan penyingkiran pewarna dari air atau air buangan. Antara kaedah-kaedah ini ialah jerapan, penggumpalan, pengoksidaan, penurasan membran dan penurunan.

### 2.2.1 Jerapan

Jerapan adalah kaedah yang sering digunakan untuk menyingkirkan bahan buangan yang berbeza daripada air buangan (Namasivayam & Sumithra, 2005). Kaedah ini merupakan kaedah yang terbaik berbanding kaedah lain dari segi kos operasi, reka bentuk yang fleksible dan ringkas, tidak peka kepada bahan buangan toksik dan menghasilkan efluen yang boleh digunakan semula. Proses ini menghasilkan alternative yang berkesan untuk merawat air buangan, terutama jika bahan penjerap adalah mahal dan ianya tidak memerlukan langkah rawatan tambahan sebelum proses ini dijalankan (Namasivayam & Sumithra, 2005). Kaedah ini sangat berkesan dan sering digunakan dalam penyingkiran pewarna daripada air dan air buangan (Ho & McKay, 2003; Orthman *et al.*, 2003).

### 2.2.2 Penggumpalan

Proses penggumpalan penambahan agen penggumpal, seperti ion  $\text{Fe}^{3+}$  atau  $\text{Al}^{3+}$  ke dalam efluen. Agen penggumpal akan bertindak balas dengan alkali dalam air dan menghasilkan logam hidroksida yang tidak larut apabila bergabung dengan bahan koloid (Marmagne & Coste, 1996).





## RUJUKAN

- Adak, A., Bandyopadhyay, M. & Pal, A. 2005. Removal of anionic surfactant from wastewater by alumina: a case study. *Colloid and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspect* **254**: 165 – 171.
- Ahmed, M. N. & Ram, R. N., 1992. Removal of crystal violet dye from wastewater by surfactant-modified alumina. *Seperation and Purification Technology* **44**: 139-144.
- Akbal, F., 2005. Adsorption of basic dyes from aqueous solution onto pumice powder. *Journal of Colloid and Interface Science* **286**: 455-458.
- Aksu, Z. & Tezer, S., 2005. Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris*. *Process of Biochemistry* **40**: 1347- 1361.
- Alkan, M., Celikcapa, S., Demirbas, O. & Dogan, M., 2005. Removal of reactive blue 221 and acid blue 62 anionic dyes from aqueous solutions by sepiolite. *Dyes and Pigment* **65**: 251-259.
- Amina, A. A., Rashwan, W. E. & Khedr, S. A., 2006. Capacity of activated carbon in the removal of acid dyes subsequent to its thermal treatment. *Dyes and pigments*. **69**: 128-136.
- Annadurai, G., Juang, R.S., & Lee, D.J., 2002. Factorial design analysis for adsorption of dye on activated carbon beads incorporated with calcium alginate. *Advances in Environmental Research* **6**: 191-198.
- Armağan, B., Turan, M. & Elik, M. S., 2004. Equilibrium studies on the adsorption of reactive azodyes into zeolite. *Desalination* **170**: 33-39.
- Arami, M., Limaee, N. Y., Mahmoodi, N.M., & Tabrizi, N. S., 2006. Equilibrium and kinetics studies for the adsorption of direct and acid dyes from aqueous solution by soy meal hull. *Journal of Hazardous Materials* **135**: 171-179.
- Ayşe, K., 2007. Removal of phenol and 4-chlorophenol by surfactant-modified natural zeolite. *Journal of Hazardous Materials* **144**: 307-315.



- Bowman, R. S., 2003. Application of surfactant-modified zeolite to environmental remediation. *Microporous and Mesoporous Materials* **61**: 43-56.
- Bowman, R. S., Sullivan, E.J., Li, Z.I., 2000. Natural Zeolite for the 3<sup>rd</sup> Millenium, 287.
- Cantrell, K. J., Martin, P. F., Szecsody, J. E., 1994. Proceeding In Situ Remediation; Scientific Basis For Current and Future Technologies Symposium. *Health and Environment* **839**.
- Cestari, A.R., Vieira, E.F.S., Pinto, A.A., & Lopez, E. C. N., 2005. Multistep adsorption of anionic dyes on silica/chitosan hybrid: 1. Comparative kinetic data from liquid- and solid-phase models. *Journal of Colloids and Interface Science* **292**: 363-372.
- Chakrabarti, S. & Dutta, B. K., 2005. on the adsorption and diffusion of methylene blue in glass fibers. *Journal of Colloid and Interface Science* **286**: 807-811.
- Chang, M.Y., & Juang, R.S., 2004. adsorption of tannic acid, humic acid, and dyes from water using the composite of chitosan and activated clay. *Journal of Colloid and Interface* **278**: 18-25.
- Chiou, M. S., Chuang, G. S., 2006. Competitive adsorption of dye methane yellow and RB15 in acidic solutions on chemically cross-linked chitosan beads. *Chemosphere* **62**: 731-740.
- Dhodapkar, R., Rao, N.N., Pande, S.P., & Kaul, S.N., 2006. Removal of basic dyes from aqueous medium a novel polymer: Jalshakti. *Bioresoures Technology* **97**: 877-885.
- Espantaleon, A.G., Nieto, J.A., Fernandez, M. & Marsal, A., 2003. Use of activated clays in the removal of dyes and surfactant from tannery wastewater. *Applied Clay Science* **24**: 105-110.
- Fan, H.J., Shu, H.Y., & Tajima, K., 2006. Decolorization of acid black 24 by clinoptilolite exchanged with various metal caions. *Water Research* **128**: 192-200.



- Flávio A. P., Silvio, L., P., Dias, E., C., Lima, E., Benvenuti, V., 2007. Removal of Congo red from aqueous solution by anilinepropylsilica xerogel. *Dyes and pigments* **76**: 64 – 69.
- Flávio A., P., Ana, C., M., Yoshitaka, G., 2007. Removal of methylene blue dye from aqueous solutions by adsorption using yellow passion fruit peel as adsorbent. *Bioresource Technolog* **238**: 2-11.
- Forgacs, E., Cserhati, T., Oros, G., 2004. Removal of Synthetic Dyes From Wastewater. A review. *Environmental Int.*, 935-971.
- Francáis, D., G., Pierre, M., B., 2007. The removal of Basic Blue 3 from aqueous solutions by chitosan-based adsorbent: Batch studies. *Journal of Hazardous Materials*.
- Ghiaci, M., Kia, R., Abbaspur, A. & Seyedeyn-Azad, F., 2004. adsorption of chromate by surfactant modified zeolite and MCM-41 molecular sieve. *Separation and Purification* **40**: 285-295.
- Ghosh, D. & Bhattacharyya, K.G., 2002. Adsorption of methylene blue on kaolinite. *Applied Clay Science* **20**: 295-300.
- Gunter, M. E. & Zanetti, K. A., 2000. Natural Zeolite for the Third Millenium. *De Frede Edition*, 111.
- Gong, R., Li, M., Yang, C., Sun, Y. & Chen, J., 2005. Removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption on peanut hull. *Journal of Hazardous and Materials* **121**: 247-250.
- Goyal, M., Singh, S. & Bansal, R.C., 2004. Equilibrium and dynamic adsorption of methylene blue from aqueous solution by surface modified activated carbon. *Carbon Science* **5**(4): 170-179.
- Gupta, V. K., Suresh, K., Mohan, D., Mohan, S., 1997. Equilibrium uptake, sorption dynamics optimization, and column operations for the removal and recovery of malachite green from waste water using activated carbon and activated slag. *Ind. Eng. Chem. Res.* **36**: 2207–2218.B.



- Gupta, V.K., Ali, I., Suhas & Mohan, D., 2003. Equilibrium uptake and sorption dynamics for the removal of basic dyes using low-cost adsorbents. *Journal of Colloid and Interface science* **265**: 257-264.
- Haris, R. G., Wells, J. D., Jhonson, B. B., 2001. Selective adsorption of dyes and other organic molecules to kaolinite and oxide surfaces, *Colloid Surface. Physicochem. Eng. Aspects* **180**: 131–140.
- Hameed, B. H., Hakimi, H., 2007. Utilization of durian (*Durio zibethinus* Murray) peel as low cost sorbent for the removal of acid dye from aqueous solutions. *Biochemical Engineering Journal*.
- Hameed, B. H., Daud, F. B., M., 2007. Adsorption studies of basic dye on activated carbon derived from agricultural waste: *Hevea brasiliensis* seed coat. *Chemical Engineering Journal* **56**: 123-131.
- Ho, Y-S, 2006. Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials* **B136**: 139-147.
- Ho, Y-S., & Chiang, C.C., 2001. Sorption studies of acid dyes by mixed sorbents. *Adsorption* **7**: 139-147.
- Ho, Y.S., & McKay, G., 2003. sorption of dyes and copper ions onto biosorbents. *Process Biochemistry* **38**: 1047-1061.
- Holt, Rinchart & Winston, 1986. Dyestuff and Their Application. Introduction of textile science. 5<sup>th</sup>. USA.
- Hunger, K, 2003. Industrial dyes-chemistry, properties, application. Frankfurt: WILEY-VCH.
- Jackson, A.R.W. & Jackson, J.M., 1996. Environmental science- The natural environment and human impact. United Kingdom: Longman Group Limited.
- Jain, A. K., Gupta, V.K., Bhatnagar, A. & Suhas, 2003. Utilization of industrial wastes product as adsorbents for removal of dyes. *Journal of Hazardous Materials* **101**: 31-42.



- Jesionowski, T., 2005. Characteristic of pigments obtained by adsorption of C.I. basic blue 9 and C.I. acid orange onto silica particles precipitated via emulsion route. *Dyes & Pigments* 67: 81-92.
- Juang, R.S., Wu, F.C. & Tseng, R.L., 2000. Mechanism of adsorption of dyes and phenols from water using activated carbons prepared from plum kernels. *Journal of Colloid and Interface science* 227: 437-444.
- Kanan, N., & Sundaram, M. M., 2001. Kinetics and mechanism of removal of methyleneblue by adsorption on various carbon—a comparative study. *Dyes Pigments* 51: 25–40.
- Kaewprasit, C., hequet, E., Abidi, N., & Gouillot, J.P., 1998. Application of methylene blue adsorption to cotton fiber specific area measurement: part 1. Methodology. *Journal of Cotton Science* 2: 164-173.
- Kim, J.S. & Kaene, M.A., 2002. The removal of iron and cobalt from aqueous solutions by ion exchanged with Na-Y zeolite: batch, semi-batch and continuous operation. *Journal of Chemical and Biotechnology* 77: 633-640.
- Kuehni, R. G. (2<sup>nd</sup> edition), 2005. Color- An introduction to practice and principle. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
- Kumar, K.V., & Kumaran, A., 2005. Removal of methylene blue by mango seed kernel powder. *Biochemical Engineering Journal* 27: 83-93.
- Kumar, K.V., Ramamurthi, V. & Sivanesan, S., 2005. Modeling the mechanism involved during the sorption of methylene blue onto fly ash. *Journal of Colloid and Interface science* 284: 14-21.
- Lee, J. W., Choi, S. P., Thiruvengkatachari, R., Shim, W. G., Moon, H., 2006. Evaluation of the Performance of Adsorption and Coagulation Process for the Maximum Removal of Reactive dyes. *Dyes Pigments* 61: 96-203.
- Li, L., Wang, S. & Zhu, Z., 2006. Geopoltmic adsorbents from fly ash for dye removal from aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science* 300: 52-59.



- Lei, L., Li, X., Zhang, X., 2007. Ammonium removal from aqueous solutions using microwave-treated natural Chinese zeolite. *Separation and Purification Technology* 87: 9 – 12.
- Lodeiro, P., Cordero, B., Barriada, J., L., Herrero, R. & Sastre de Vicente, M. E., 2005. biosorption of cadmium by biomass of brown marine macroalgae. *Biosource Technology* 96: 1796-1803.
- Low, K.S., Lee, C.K., & Koo, W. H., 1999. Sorption of acid dyes by chemically modified peanut hulls. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 62: 428-433.
- Mall, I.D., Srivastava, V.C. & Agarwal, N.K., 2006. Removal of orange-G and methyl violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash- kinetic study and equilibrium isotherm analyses. *Dyes and Pigments* 69: 210-223.
- Marmagne, O., & Coste, C. 1996, Color removal from textile plant effluents. *American Dyestuff Reporter*. France: Cedex
- McKay, G., Porter, J.F., & Prasad, G.R., 1999. The removal of dyes colors from aqueous solution by adsorption on low cost materials. *Water, Air, Soil Pollution* 114: 423-238.
- Mittal, A., Krishnan, L. & Gupta, V.K., 2005. Removal and recovery of malachite green from wastewater using an agricultural waste material, de-oiled soya. *Separation & Purification Technology* 43: 125-133.
- Mohamed Mana, Mohand-Said, O., Menorval, L., C., 2007. Removal of basic dyes from aqueous solutions with a treated spent bleaching earth. *Journal of Colloid and Interface Science* 307: 9–16.
- Mohamed Mohktar, M., 2004. Acid dyes removal: Comparison of surfactant-modified mesoporous FSM-16 with activated carbon derived from rice husk. *Journal of Colloid and Interface Science* 272(1): 28-34.
- Mohan, S.V., Sailaja, P., Srimurali, M. & Karthikeyan, J., 1999. Color removal of monoazo acid dyes from aqueous solution by adsorption and chemical coagulation. *Environmental Engg. And Policy* 1: 149-154.



- Namasivayam, C. & Sumithra, S., 2005. Removal of direct red 12B and methylene blue from water by adsorption onto Fe (III) / Cr (III) hydroxide, an industrial solid waste. *Journal of Environmental Management* **74**: 207-215.
- Ogawa, M., Kawai, R., Kuroda, K., 1996. Adsorption and aggregation of cationic cyanine dye on smectites, *Journal of Physic Chemistry* **100**: 16218–16221.
- Orthman, J., Zhu, H. & Lu, G.Q., 2003. use of anion clay hydrotalcite to remove coloured organics from aqueous solution. *Separation & Purification Technology* **31**: 53-59.
- Ozdemir, O., Armagan, B., Turan, M. & Celik, M.S., 2004. Comparison of the adsorption characteristic of azo-reactive dyes on mesoporous minerals. *Dyes and Pigments* **62**: 49-60.
- Öztaş, T., S., Karabakan, M., Topal, Ö, 2007. Removal of Fe(III) ion from aqueous solution by adsorption on raw and treated clinoptilolite samples. *Microporous and Mesoporous Materials* **37**: 128-134.
- Özacar, M., Sengil, I. A., 2003. Adsorption of reactive dyes on calcined alunite from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Material*. **B98**: 211–224
- Özcan, A., Öncü, E. M., Özcan, A. S., 2006. Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto natural sepiolite, *Colloid Surf. Physicochem. Eng. Aspects* **277**: 90–97.
- Özcan, A., Öncü, E. M., Özcan, A. S., 2006. Adsorption of acid blue 193 from aqueous solutions onto DEDMA, sepiolite. *Journal of Hazardous Materials*. **129**: 244–252.
- Padmesh, T.V.N., Vijayaraghavan, K., Sekaran, G. & Velan, M., 2006. Biosorption of acid blue 15 using fresh water macroalga *Azolla Filiculoides*: Batch and Column studies. *Dyes and Pigments* **71**: 77-82.
- Papić, S., Koprivanac, N., Bačić, A. L., Meteš, A., 2004. Removal of Some Reactive Dyes from Synthetic wastewater by Combined Coagulation Carbon Adsorption Process. *Dyes and Pigment* **62**: 291-298.



- Park, J.C., Joo, J.B. & Yi, J. 2005. Adsorption of acid dyes using polyelectrolyte impregnated mesoporous silica. *Korean J. Chem. Engg.* **22**(2): 276-280.
- Peters, A.T. & Freeman, H.S. (ed.), 1991. Colour chemistry- the design and synthesis of organic dyes and pigments. Advance in color chemistry series. England: Elvier Science Publisher LTD.
- Petrus, R. & Warchol, J.K., 2005. Heavy metal removal by clinoptilolite. An equilibrium study in multi-component system. *Water Research* **39**: 819-830.
- Qiu, W., Zheng, Y., 2007. Arsenate removal from water by an alumina-modified zeolite recovered from fly ash. *Journal of Hazardous Materials* **148**: 721-726.
- Ramakrishna, K.R., & Viraraghavan, T., 1997. Use of slag for dye removal. *Waste Management* **17**: 438-488.
- Rao, V.V.B., & Rao, S.R.M., 2006. Adsorption studies on treatment of textile dyeing industrial effluent by fly ash. *Chemical Engg. Journal* **166**: 77-84.
- Salem, I. A., & El-maazawi, M., 2000. Kinetics and mechanism of color removal of methylene blue with hydrogen peroxide catalysed by some supported alumina surfaces. *Chemosphere* **41**: 1173-1180.
- Schlüpen, J., Haegel, F-H., Kuhlmann, J., Geisler, H., Schwuger, M., J., 1999. Sorption hysteresis of pyrene on zeolite. *Physicochemical and Engineering Aspects* **156**: 335-347.
- Sevgi, K., Yüksel, O., Tanıl, A., 2007. Kinetics and equilibrium studies of heavy metal ions removal by use of natural zeolite. *Desalination* **214**: 1-10.
- Semmens, M.J., & Martin, W.P., 1988. The influence of pretreatment on the capacity and selectivity of clinoptilolite for metals ion. *Water research* **22**: 537-542.
- Stephenson R. J., J.B. Sheldon, Coagulation and precipitation of mechanical pulping effluent. I. Removal of carbon and turbidity. *Water Resoures* **30**: 781-792.





- Senthilkumaar, S., Varadarajan, P.R., Porkodi, K., Subbhuraam, C.V., 2005. Adsorption of methylene blue onto jute fiber carbon: kinetics and equilibrium studies. *Journal of Colloid Interface Science* **284**: 78–82.
- Shahwan, T., Zunbul, B., Eroglu, A. E., & Yilmaz, S., 2005. Effect of magnesium carbonate on the uptake of aqueous zinc and lead ions by natural kaolinite and clinoptilolite. *Applied Clay Science* **30**: 209-218.
- Sheta, A.S., Falatah, A. M., Al-Sewailem, M.S., Khaled, E.M. & Sallam, A. S.H., 2003. Sorption Characteristic of zinc and iron by natural zeolite and bentonite. *Microporous and Mesoporous Materials* **61**: 127-136
- Silva, J.P., Sousa, S., Goncalves, I., Porter, J.J. & Ferreira-Dias, S., 2004. Modelling adsorption of acid orange 7 dye in aqueous solution to spent brewery grains. *Separation & Purification Technology* **40**: 163-170.
- Sivaraj, R., Namasivayam, C. & Kadirvelu, K., 2001. Orange peel as adsorbent in the removal of acid violet 17 from aqueous solution. *Waste Management* **21**: 105-110.
- Tunalı S., Özcan, A. S., Özcan, A., Gedikbey, T., 2006. Kinetics and equilibrium studies for the adsorption of Acid Red 57 from aqueous solutions onto calcinated-alunite, *J. Hazardous Material*. **30**: 781–792.
- Tsai W.T., Chang, C.Y., Ing, C. H. & Chang, C.F., 2004. Adsorption of acid dye from aqueous solution on activated bleaching earth. *Journal of Colloid and Interface Science* **275**: 72-78.
- Tsai W. T., Chang, C. Y., Lin, C. M., Chien, S. F., Sun, H. F., Hsieh, M. F., 2001. Adsorption of acid and dyes onto Activated Carbons Prepared from Agricultural waste ZnCl<sub>2</sub> Activation. *Chemosphere*. **45**: 51-58.
- Tsai, W.T., Chang, Y.M., Lai, C.W. & Lo, C.C., 2005. Adsorption of basic dyes in aqueous solution by clay adsorbent from regenerated bleaching earth. *Applied Clay Science* **29**: 149-154.
- Uzun, I., 2006. Kinetics of adsorption of reactive dyes by chitosan. *Dyes and Pigments* **70**: 76-83.



- Vadivalen, V. & Kumar, K.V., 2005. Equilibrium, Kinetics, Mechanism and process design for sorption of methylene blue onto rice husk. *Journal of Colloid and Interface Science* **286**: 90-100.
- Valix, M., Cheung, W.H., & McKay, G., 2004. Preparation of activated carbon using carbon low temperature carbonization and physical activation at high ash raw bagasse for acid dye adsorption. *Chemosphere* **56**: 493-501.
- Vasanth Kumar, K., Ramamurthi, V & Sivanesan, S. 2006. Biosorption of malachite green, a cationic dyes onto Pithphora sp., fresh water algae. *Dyes and Pigments* **69**: 102-107.
- Victor, S., Izumi, K., Rune, B., Miguel, M., 2007. Zeolite membrane for CO<sub>2</sub> removal: Operating at high pressure. *Journal of Membrane Science* **292**: 92–97.
- Wang, C.C., Juang, L.C., Hsu, T.C., Lee, C.K., Lee, J.F., & Huang, F.C., 2004. Adsorption of basic dyes onto montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science* **273**: 80-86.
- Wang S., Boyjoo, Y., Choueib, A., Zhu, Z. H., 2005. Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud. *Water Res.* **39**: 129–138.
- Wang, S., Li, L., Wu, H. & Zhu, Z. H., 2005. Unburned carbon as a low-cost adsorbent for treatment of methylene blue-containing wastewater. *Journal of Colloid and Interface Science* **292**: 336-343.
- Wang, S., Li, H., & Zhu, Z.H., 2006. Application of zeolite MCM-22 for basic dyes removal from wastewater. *Journal of Hazardous Materials* **133**: 243-251.
- Yener, J., Kopac, T. Dogu, & Dogu, T., 2006. Adsorption of Basic yellow 28 from aqueous solutions with clinoptilolite and amberlite. *Journal of Colloid and Interface Science* **294**: 255-264.
- Yong, S., O., Yang, J., E., Zhang, S., Y., Kim, J., S., Chung D., S., 2007. Heavy metal adsorption by a formulated zeolite-Portland cement mixture. *Journal of Hazardous Materials* **147**: 91–96.



Zorpas, A.A., Constantinides, T., Vlyssides, A. G., Haralambous, I. & Loizidou., M., 2000. Heavy metals uptake by natural zeolite and metal partitioning in sewage sludge compost. *Biosources Technology* 72: 113-119.

