

İyonotropik Jelleşme Yöntemi ile Hazırlanan Kitosan Nanopartiküllerde Hapsetme (Enkapsülasyon) ile Anyonik Boyaların Uzaklaştırılma ve Hapsedilen Boyanın Nanopartikülde Depolanma Etkinliğinin Araştırılması

Investigation Removal Effectiveness of Anionic Dyes via Encapsulation in Chitosan Nanoparticles Prepared by Ionotropic Gelation Method and the Dye Storage Performance in Nanoparticles

Erol ALVER*

Hitit Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü, Çorum

• Geliş tarihi / Received: 20.04.2017 • Düzeltilerek geliş tarihi / Received in revised form: 26.09.2017 • Kabul tarihi / Accepted: 27.09.2017

Öz

İyonotropik etkileşim ile kitosan nanopartiküller anyonik boya (Fast Green FCF) içeren çözelti ortamında hazırlandı. Boya hapsedilmiş kitosan nanopartiküller SEM ve Zeta-sizer ile karakterize edildi. Kitosan nanopartikül içerisine hapsedilen boyanın sulu ortamdan uzaklaşmasında etkili parametreler ve nanopartiküller içerisinde hapsolme kararlılığı farklı pH çözeltilerinde araştırıldı. Fast Green FCF'nin sulu ortamdan % 90'nın üzerinde bir etkinlikle uzaklaştırılması sağlandı. Kitosan nanopartikül içerisine hapsedilen boya miktarı ise 1140 mg/g kitosan olarak belirlendi.

Anahtar kelimeler: Boya uzaklaştırma, Enkapsülasyon, Kitosan

Abstract

The chitosan nanoparticles were prepared in solution medium containing anionic dye (Fast Green FCF) with ionotropic interaction. The dye encapsulated chitosan nanoparticles were characterized by SEM and Zeta-sizer. The effective parameters for the removal of dye from aqueous medium and stability of trapping in nanoparticles were investigated in different pH solutions. Fast Green FCF was removed from the aqueous medium with an efficiency of over 90%. The amount of trapped dye was determined as 1140 mg / g chitosan.

Keywords: Dye removal, Encapsulation, Chitosan

* Erol ALVER; erolalver@hotmail.com; Tel:(0364) 227 45 33; orcid.org/0000-0002-6010-6910

1. Giriş

Kitosan karides, yengeç ve ıstakoz gibi kabuklu deniz hayvanlarının ve böceklerin kabuklarında bulunan kitinin deasetilasyonu ile elde edilen bir aminopolisakkarittir (Vakili vd., 2014; Subramani vd., 2017). Ticari kitosanların deasetilasyon derecesi genellikle % 70-95 aralığında ve molekül kütlesi ise 10-1000 kDa arasındadır (George vd., 2006; Antoniou vd., 2015; Alver vd., 2017). Kitosan, doğada selülozdan sonra en fazla bulunan doğal bir biyopolimerdir (Geçer vd., 2009; Alver vd., 2014; Antoniou vd., 2015; Metin ve Alver, 2016). Kitosan biyo bozunur, biyo uyumlu, antibakteriyel ve toksik olmayan özelliklerinin yanı sıra bol ve ucuz oluşu ile ilgi çekici bir materyaldir. Bu nedenle, tıp, gıda, eczacılık, kozmetik, tekstil, ziraat ve atık sulardan çevresel kirleticilerin uzaklaştırılması gibi birçok alanda kullanılmaktadır (Demir ve Seventekin, 2009; Gonçalves vd., 2017; Huang vd., 2017; Marrakchi vd., 2017). Zayıf asidik ortamda çözünebilen kitosandan, glutaraldehit, epiklorohidrin gibi kimyasal çapraz bağlayıcılar veya sodyum tripolifosfat (Na-TPP) gibi iyonik çapraz bağlayıcılar yardımı ile geniş bir pH aralığında çözünmeyen materyaller elde edilebilir (Chen vd., 2011; Aldana vd., 2012; Metin vd., 2013; Alver vd., 2017). Toksik olmayan bir polianyon olan sodyum tripolifosfat ve kitosan arasındaki iyonotropik etkileşim ile kitosan nanopartiküller hazırlanabilmektedir (De Moura vd., 2009; Tirtom vd., 2012; Antoniou vd., 2015; Alver vd., 2017).

Boyalar, tekstil, deri, kağıt, kozmetik, plastik, ilaç ve gıda gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Bu endüstrilerden salınan ve büyük çoğunluğu toksik ve hatta kanserojen etkiye sahip olan boya atıkları özellikle sularda önemli çevresel sorunlara neden olmaktadır (Crini, 2006; Mohammadi vd., 2014; Hashemian ve Foroghimoqhadam, 2014; Vakili vd., 2014; Agarwal vd., 2017; Al Nafiey vd., 2017). Atık sulardan boyaların giderilmesi için fiziksel, kimyasal ve biyolojik bir çok yöntem kullanılmaktadır (Agarwal vd., 2016; Abbasi, 2017; Kumari vd., 2017). Ancak bu yöntemlerden hiç biri tek başına yeterli etkinliğe sahip değildir. Bu nedenle sulardan ucuz materyaller ile hızlı ve etkili bir şekilde kirleticilerin uzaklaştırılması hala önemini koruyan çalışma konuları arasındadır (Alver ve Metin, 2012; Subramani ve Thinakaran, 2017).

Fast Green FCF gıda, kozmetik ve ilaç endüstrisinde renklendirici olarak kullanılmasının yanı sıra, tekstil, kağıt ve deri gibi birçok

endüstride de kullanılmaktadır (Tsuji vd., 2006; Kumar vd., 2008; Mittal vd., 2009). Fast Green FCF, insanlar için alerjen etkiye sahiptir, gözde, ciltte ve üst solunum yollarında tahrişe neden olabilmektedir. Ayrıca, insan ve hayvan sinir sisteminde nörotransmitter maddelerin salınmasını inhibe ettiği literatürde belirtilmektedir (Kumar vd., 2008; Mittal vd., 2009; Tahir vd., 2010). Hatta kansorejen etkiye sahip olduğu şüphelerinden dolayı Avrupa Birliği ve birçok ülke tarafından gıda katkı maddesi olarak kullanılması yasaklanmıştır (Kumar vd., 2008; Pooralhossini vd., 2017).

2. Amaç

Kitosanın Na-TPP arasındaki etkileşim ile kitosan nanopartiküller elde edilebilmektedir. Bu çalışmada, ucuz ve kolay elde edilebilir bir malzeme olan kitosan ile sulu ortamlardan reaktif boyaların hızlı ve etkili bir yöntem ile uzaklaştırılması ve güvenli bir şekilde depolanması araştırılmıştır. Bu amaçla, kitosan çözeltisi boya çözeltisinin içerisine eklenmiş ve Na-TPP yardımı ile kitosan nanopartiküller sentezlenirken boya moleküllerinin nanopartikül içine hapsedilmesi (enkapsüle edilmesi) sağlanmıştır. Bu şekilde boya moleküllerinin çözelti ortamından uzaklaştırılması amaçlanmıştır. Kitosan nanopartiküllere boyanın hapsedilmesinde etkili olabilecek parametreler araştırılmıştır. Ayrıca farklı pH'larda boyanın kitosan nanopartiküller içerisinde hapsedilme kararlılığı incelenmiştir.

3. Gereç ve Yöntem

3.1. Kimyasallar

Kitosan, (deasetilasyon derecesi: $\geq 75\%$), sodyum tripolifosfat, sodyum klorür, sodyum hidroksit, asetik asit ve hidroklorik asit Sigma Aldrich (St. Louis, USA)'den temin edilmiştir.

3.2. Deneysel Çalışma

Fast Green FCF reaktif boya, kitosan nanopartiküller içerisine hapsedilerek sulu çözeltilerden uzaklaştırıldı. Belirli derişimdeki 50 mL boya çözeltisi içerisine %1'lik (a/h) kitosan çözeltisinde 1 mL eklenerek karıştırıldı. Daha sonrasında çözelti üzerine farklı hacimlerde %1 (a/h)'lik sodyum tripolifosfat çözeltisi eklenerek boya hapsedilmiş kitosan nanopartiküller elde edildi (Alver vd., 2017). Nanopartiküller süzülerek uzaklaştırıldı ve ortamda kalan boya derişimleri UV-vis spektrofotometre ile

absorbanslarının ölçülmesi ile belirlendi. Kitosan nanopartiküller ile sulu çözeltilerden Fast Green FCF'nin uzaklaştırma etkinliğine pH (2-9), zaman (1-15 dak.), Na-TPP miktarı (%1, 0,05-10 mL) ve karıştırma hızı gibi parametrelerin etkisi incelendi. Uzaklaştırma verimliliği aşağıdaki formül kullanılarak hesaplandı.

$$\text{Uzaklaştırılan boya miktarı (mg/g)} = \frac{C_i}{m} \times V$$

C_i : Kitosan içerisine hapsedilen boya derişimi (mg/L)

V : Boya çözeltisinin hacmi (L)

m : Çözeltiye eklenen kitosan miktarı (g)

Ayrıca boya hapsedilmiş kitosan nanopartiküller süzülüp, kurutulduktan sonra boyanın nanopartiküller içerisinde hapsedilme etkinliği araştırıldı. Boya hapsedilmiş kitosan nanopartiküller farklı pH'larda (2-13) 50 mL deionize su içerisine konuldu ve 130 rpm'de çalkalandı. Çözeltideki boya derişimleri UV-Vis spektrofotometre ile 96 saat boyunca belirli aralıklarla ölçülerek, kitosan nanopartiküller içerisine hapsedilmiş olan boyanın salınan miktarı belirlendi.

3.3. Analizler

Fast Green FCF hapsedilmiş kitosan nanopartiküllerinin geometrik şekli ve boyut dağılımı FEI / Quanta 450 FEG Taramalı Elektron mikroskopları (SEM) kullanılarak belirlendi. Boya hapsedilmiş partiküllerin hidrodinamik

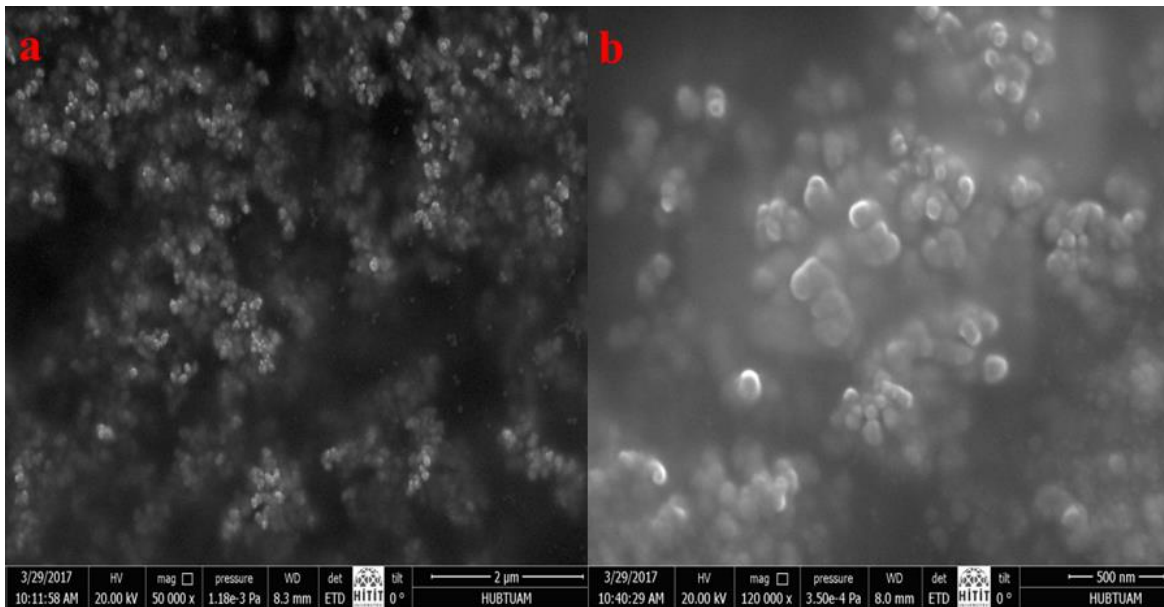
çapları ve yüzeydeki yük potansiyeli zeta potansiyel analiz cihazıyla (Zeta Sizer-Nano serisi Malvern Instruments) ile belirlendi. Fast Green FCF çözeltilerinin absorbans ölçümleri 635 nm'de UV-Vis Spektrofotometre (Genesys 10S, Thermo USA) ile yapıldı.

4. Bulgular

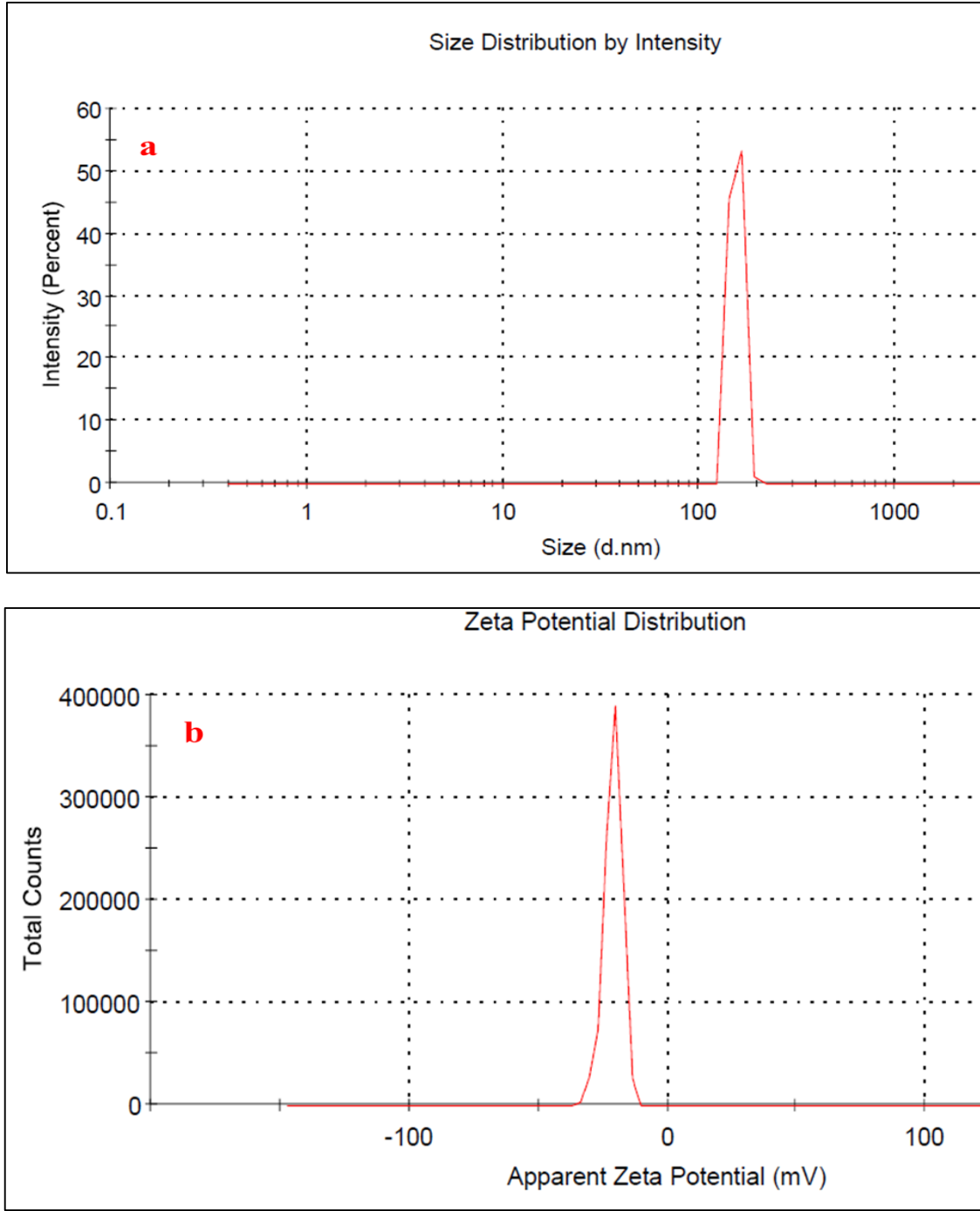
4.1. Boya Enkapsüle Olmuş Kitosan Nanopartiküllerin Karakterizasyonu

Boya hapsedilmiş kitosan nanopartiküller, iyonotropik jelleşme ile kitosan molekülündeki amino grupları ve Na-TPP moleküllerindeki fosfat grupları arasındaki elektrostatik etkileşim ve moleküller arası çapraz bağlanma ile elde edilmiştir. Şekil 1. a ve b, farklı büyütme oranlarında boya enkapsüle olmuş kitosan nanopartiküllerin SEM fotoğraflarını göstermektedir. SEM görüntülerinden partiküllerin boyutunun yaklaşık 100 nm civarında olduğu belirlenmiştir.

Boya hapsedilmiş kitosan nanopartiküllerin yüzey yükleri ve hidrodinamik çapları zeta analizleri ile belirlendi (Şekil 2. a ve b). Boya hapsedilmiş kitosan nanopartiküllerin hidrodinamik çapları 200 nm, partiküllerin yüzey yükleri ise -21,0 mV olarak belirlenmiştir. Alver vd. (2017) enkapsülasyon yolu ile kongo kırmızısının uzaklaştırılması çalışmalarında boya hapsolmemiş kitosan nanopartiküllerin belirlerken yüzey yüklerini ise +16mV olarak belirlediklerini rapor etmişlerdir.



Şekil 1. (a), (b) Boya enkapsüle edilmiş kitosan nanopartiküllerin farklı büyütme oranlarındaki SEM fotoğrafları

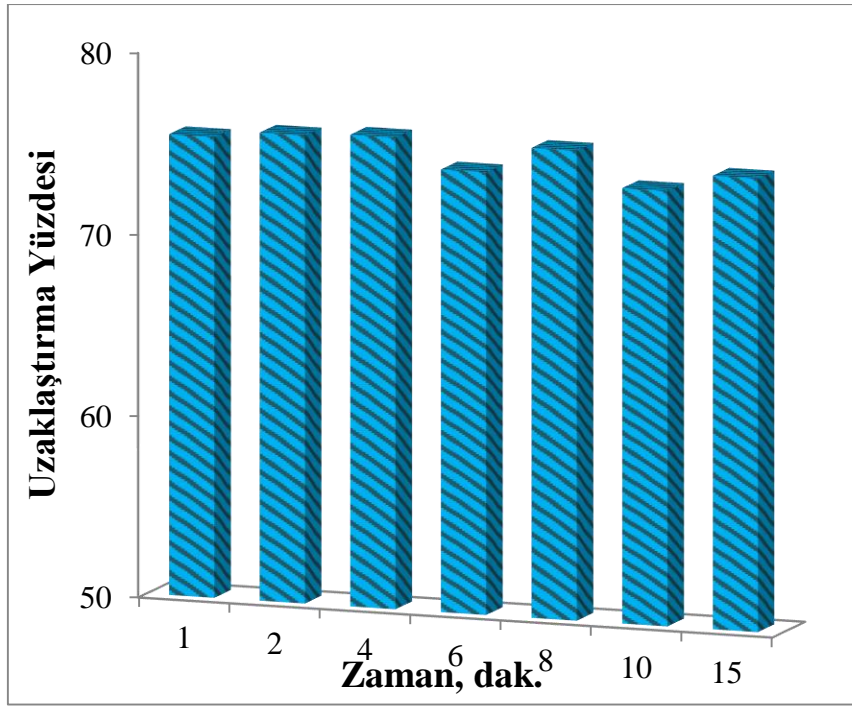


Şekil 2. (a) Fast Green FCF hapsedilmiş kitosan nanopartiküllerin zeta boyut dağılım grafiği. **(b)** Fast Green FCF hapsedilmiş kitosan nanopartiküllerin zeta potansiyel grafiği

4.2. Karıştırma Zamanı Etkisi

Kitosan nanopartikül oluşumu ile eşzamanlı olarak ortamda bulunan Fast Green FCF boyasının uzaklaştırılma etkinliğine karıştırma süresinin etkisini belirlemek için çözelti ortamına Na-TPP eklendikten sonra çözelti 1-15 dakika arası

manyetik karıştırıcı yardımı ile karıştırıldı (Şekil 3). Na-TPP çözeltisi eklendikten bir dakika sonra Fast Green FCF ortamdan %75,4 oranında uzaklaştırıldı. Belirlenen süreler içerisinde uzaklaştırma yüzdelerinin 74-76 aralığında değiştiği görüldü.



Şekil 3. Karıştırma süresinin uzaklaştırma yüzdesine etkisi (Çözelti pH:6; karıştırma hızı: 300 rpm; boya derişimi ve hacmi:250mg/L, 50mL; kitosan çözeltisi:1mL, %1; Na-TPP çözeltisi: 1mL, %1)

4.3. pH Etkisi

Boya çözeltisinin pH değerinin uzaklaştırma yüzdesine etkisini incelemek amacı ile diğer parametreler sabit tutularak pH 2-9 aralığında çalışmalar gerçekleştirildi. Boya çözeltilerinin pH ayarlamaları HCl ve NaOH yardımı ile yapıldı. Kitosanın yüksek pH değerlerinde jel oluşturma özelliğinden dolayı daha yüksek pH değerlerinde ise çalışılmadı. Çalışılan pH aralığında uzaklaştırma yüzdesinde önemli bir değişim görülmedi. Boya çözeltisinin doğal pH değeri olan 6'da uzaklaştırma yüzdesi 76,3 olarak belirlendi.

4.4. Karıştırma Hızı Etkisi

Boya hapsedilmiş kitosan nanopartiküllerin oluşumuna ve boyanın uzaklaştırma etkinliğine, karıştırma hızının etkisini belirlemek amacıyla, çözelti Na-TPP eklendikten sonra 200-900 rpm aralığında farklı hızlarda karıştırıldı. (Şekil 4). Şekilden de görüldüğü gibi 200-600 rpm karıştırma hızlarında uzaklaştırma yüzdesinde önemli bir değişim görülmemiştir. Uzaklaştırma yüzdesi % 75 ile %76,3 aralığında değişim göstermiştir. Ancak, 600 rpm karıştırma hızından sonra uzaklaştırma etkinliğinde azalma olmaya başlamıştır. En yüksek karıştırma hızı olan, 900

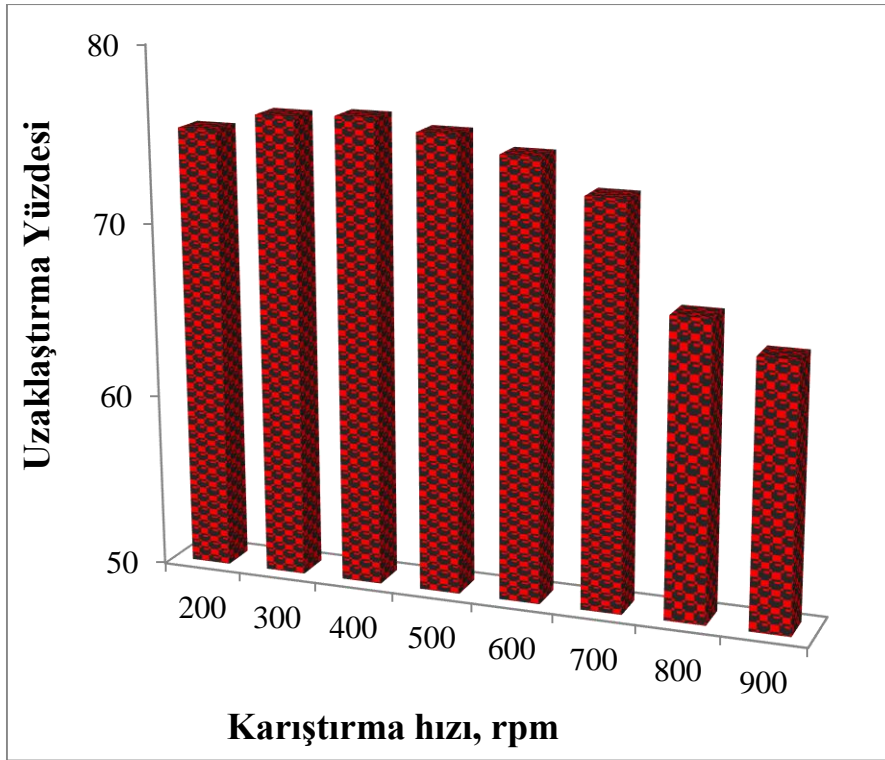
rpm'de boya uzaklaştırma etkinliğinde yaklaşık %15'lik azalma olduğu görülmüştür.

4.5. Na-TPP Derişiminin Etkisi

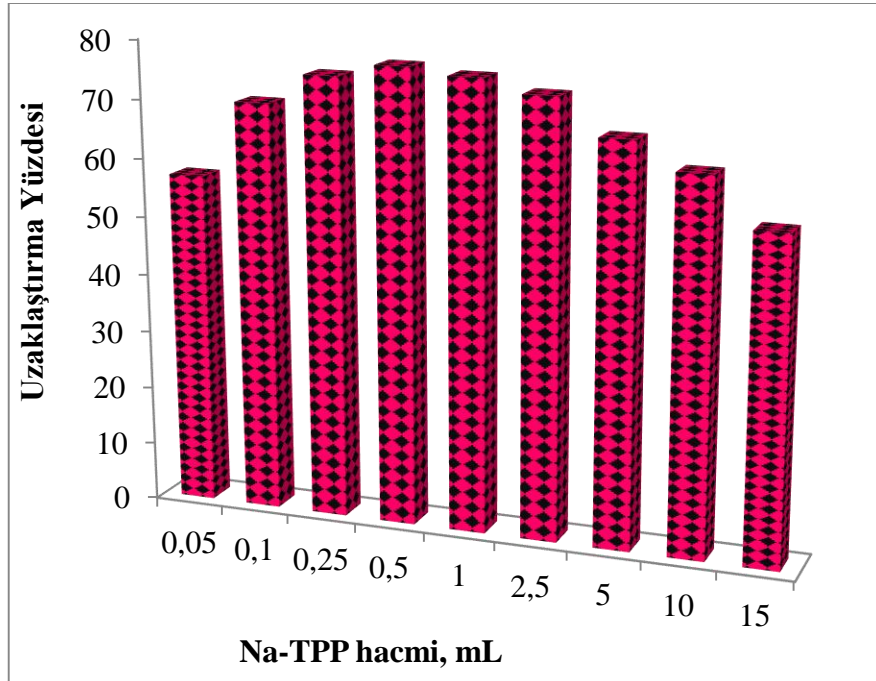
Na-TPP derişiminin Fast Green FCF'nin nanopartikül içerisine hapsolmesine etkisi çözelti ortamına %1'lik Na-TPP'den 0,05-15 mL aralığında eklenerek araştırıldı (Şekil 5). Düşük Na-TPP derişimlerinde, uzaklaştırma etkinliğinde artış gözlenirken, 0,25-2,5 mL hacimdeki Na-TPP eklenmesi ile uzaklaştırma yüzdesinin çok değişmediği belirlendi. Bu noktadan sonraki Na-TPP eklemelerinde, uzaklaştırma veriminin azaldığı belirlenmiştir.

4.6. NaCl Etkisi

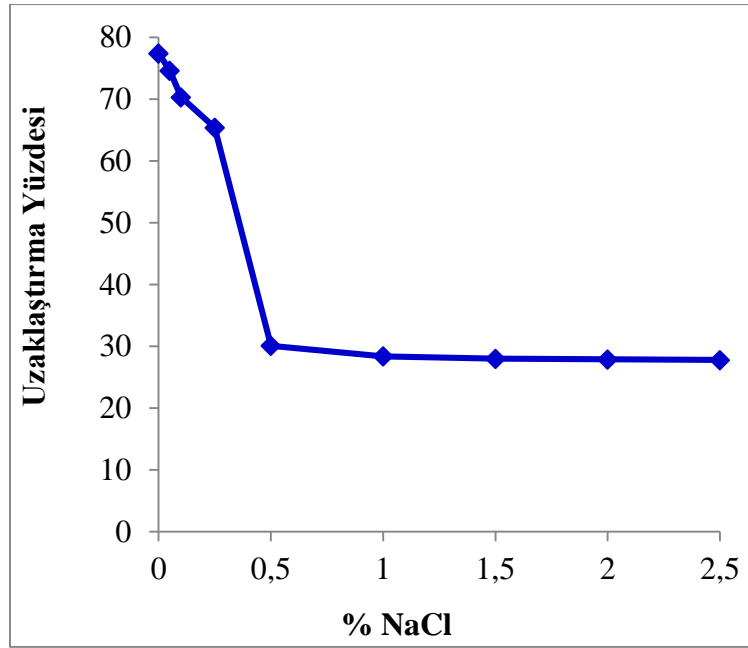
Kitosan nanopartikül içerisine hapsedilerek Fast Green FCF'nin sulu ortamlarda uzaklaştırılmasına çözelti ortamındaki tuzun (NaCl) etkisini incelemek amacı ile ortama değişik oranlarda (% 0-2,5) tuz ilave edildi. Ortamdaki tuzun uzaklaştırma yüzdesine etkisi Şekil 6'da verildi. Şekilden de görüldüğü gibi ortamda tuz bulunması uzaklaştırma etkinliğini azaltmaktadır. % 0,25 den daha fazla tuz derişimlerinde uzaklaştırma verimi önemli oranda azalmaktadır.



Şekil 4. Karıştırma hızının uzaklaştırma yüzdesine etkisi (Çözelti pH:6; karıştırma zamanı: 1 dak.; boya derişimi ve hacmi:250mg/L, 50mL; kitosan çözeltisi:1mL, %1; Na-TPP çözeltisi: 1mL, %1)



Şekil 5. Na-TPP derişiminin uzaklaştırma yüzdesine etkisi (Çözelti pH:6; karıştırma zamanı: 1 dak.; karıştırma hızı: 400 rpm; boya derişimi ve hacmi:250mg/L, 50mL; kitosan çözeltisi:1mL)

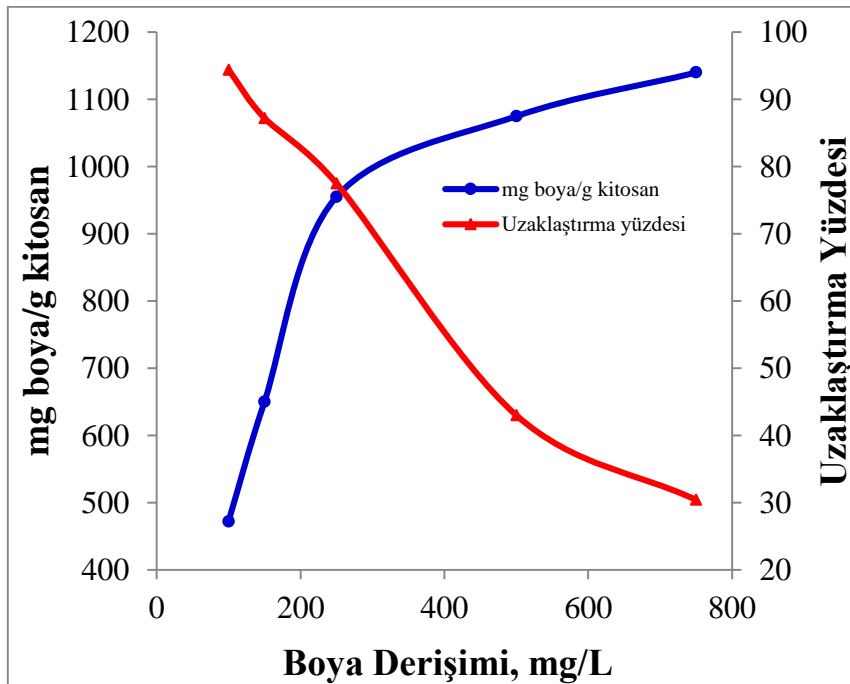


Şekil 6. NaCl derişiminin uzaklaştırma yüzdesine etkisi (Çözelti pH:6; karıştırma zamanı: 1 dak.; karıştırma hızı: 400 rpm; boya derişimi ve hacmi:250mg/L, 50mL; kitosan çözeltisi:1mL)

4.7. Boya Derişiminin Etkisi

Çözeltideki boyanın derişiminin uzaklaştırma yüzdesine etkisini incelemek amacı ile belirlenen optimum şartlarda 100-750 mg/L boya derişiminde çözeltiler kullanılarak çalışmalar yapıldı (Şekil 7). Boya derişimi arttıkça uzaklaştırma yüzdesinde azalma görülürken

uzaklaştırılan boya miktarında ise artış olmuştur. 100 mg/L derişimdeki boya çözeltisi % 94,4 oranında uzaklaştırılırken boya derişimi 750 mg/L'ye çıkarıldığında uzaklaştırma yüzdesi %30,4 azalmıştır. Boyanın maksimum uzaklaştırma miktarı 1140 mg boya/g olarak belirlenmiştir.

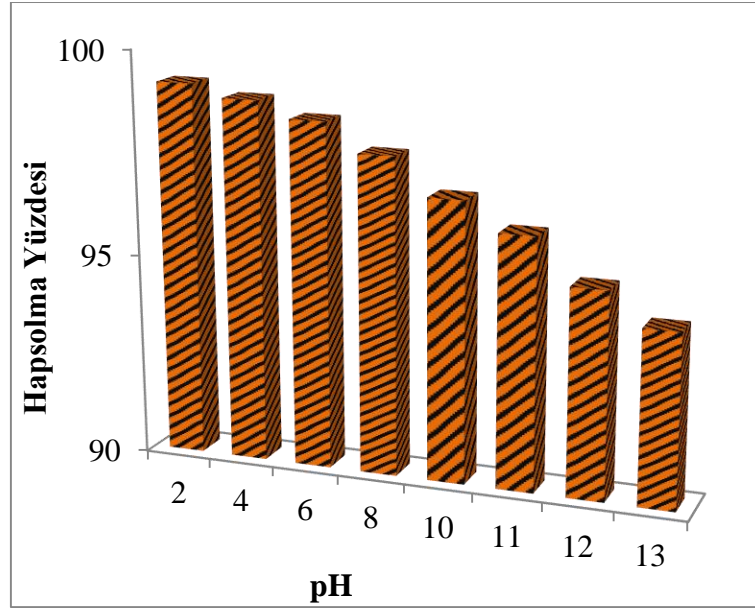


Şekil 7. Boya derişiminin uzaklaştırma yüzdesine etkisi (Çözelti pH:6; karıştırma zamanı: 1 dak.; karıştırma hızı: 400 rpm; boya hacmi: 50mL; kitosan çözeltisi:1mL)

4.8 Kitosan Nanopartiküller İçinde Boyanın Depolanma Etkinliği

Şekil 8'de kitosan nanopartiküller içine hapsedilen boyanın nanopartikül içinde farklı pH'larda hapsolme etkinliği görülmektedir. Çözelti ortamından uzaklaştırılıp kurutulan boya hapsedilmiş kitosan nanopartiküller farklı pH'lardaki 50 mL çözeltiye konuldu ve her bir örnekten 96 saat boyunca belirli zaman

aralıklarında alınan ölçümler ile çözeltiliye geçen boya konsantrasyonu hesaplandı. İlk 24 saat sonunda yapılan ölçümlerden sonra nanopartiküllerden boya salınımı olmadığı belirlenmiştir. 96 saat sonunda geniş bir pH aralığında (2-10) kitosan nanopartikül içerisinde boyanın % 97-99 oranında hapsediği belirlenirken yüksek pH değerlerinde ise (11-13) bu oran % 94-96 arasındadır.



Şekil 8. Kitosan nanopartikül içerisinde Fast Green FCF'nin hapsolme etkinliği

5. Tartışma ve Sonuçlar

SEM fotoğrafları incelendiğinde (Şekil 1.a,b) partiküllerin küresel, nano boyutta ve partikül çaplarının yaklaşık 100 nm civarında olduğu belirlenmiştir. Ayrıca partiküllerin aglomere olma eğiliminde oldukları da görülmektedir.

Boya hapsedilmiş kitosan nanopartiküllerin zeta boyut dağılım grafiğine bakarak (Şekil 2.a) partikül dağılım aralığının nispeten dar olduğu söylenebilir. Kitosan ve Na-TPP seyreltik asetik asit içeren ortamda karıştırıldığında kendiliğinden pozitif yüzey yüküne sahip nano yapılar oluştururlar (Mudhakir vd., 2014; Alver vd., 2017). Fast Green FCF hapsedilmiş kitosan nanopartiküllerin ise partikül yüzeyinde ve içerisindeki negatif yüklü boya moleküllerinden dolayı negatif zeta potansiyeline sahip oldukları belirlenmiştir (Şekil 2.b).

Fast Green FCF boyasının kitosan nanopartikül içerisine hapsedilerek uzaklaştırılmasında karıştırma süresinin önemli bir etkisinin olmadığı

görülmüştür (Şekil 3). 1 dakika karıştırma süresinde boyanın %75,4'ü başarılı bir şekilde uzaklaştırılmıştır. Boya uzaklaştırılmasında karıştırma süresinin herhangi bir etkisinin olmaması Na-TPP eklendikten sonra nanopartikül oluşumu ve boyanın hapsolmesinin çok hızlı bir şekilde gerçekleşmesi ile açıklanabilir. Bundan sonraki çalışmalar için 1 dakika optimum süre olarak belirlenmiştir.

pH'nin etkisi incelendiğinde geniş bir pH aralığında (2-9) boya çözeltisinin pH değerinin uzaklaştırma yüzdesine önemli bir etkisinin olmadığı belirlendi. Bu durum, kitosan ile boya molekülleri arasında iyon değişimi gibi güçlü etkileşimlerin varlığı ile açıklanabilir. pH'nın uzaklaştırma etkinliğine önemli bir etkisinin olmamasından dolayı bundan sonraki çalışmalara çözeltinin doğal pH değeri olan 6 ile çalışmalara devam edilmiştir.

Fast Green FCF boyasının kitosan nanopartikül içerisine hapsedilerek uzaklaştırılmasında karıştırma hızının etkisi incelendiğinde (Şekil 4)

200-600 rpm karıştırma hızlarında uzaklaştırma yüzdelinde önemli bir değişim gözlenmezken 600 rpm karıştırma hızından sonra uzaklaştırma etkinliğinde azalma olmaya başlamıştır. Bu azalmanın yüksek karıştırma hızlarında çözelti ortamında oluşan vorteks etkisi sebebiyle, boya moleküllerinin kitosan nanopartikül içerisine hapsolacak zamanı bulamadığından kaynaklandığı düşünülmektedir. Çalışmalarda 400 rpm optimum karıştırma hızı olarak belirlenmiştir.

Ortama eklenen Na-TPP derişimin boya uzaklaştırma etkinliğine etkisi incelendiğinde (Şekil 5) düşük TPP derişimlerinde uzaklaştırma veriminin düşük olması kitosanın tamamının çapraz bağlanamamasından dolayı olduğu düşünülürken, yüksek TPP derişimlerdeki azalma ise, çözelti ortamında oluşan aşırı negatif yükün boya moleküllerinin kitosan içerisine hapsolmasını engellemesi ile açıklanabilir. Sonraki çalışmalar için Na-TPP hacmi 0,5 mL olarak belirlendi.

Çözelti ortamındaki tuz (NaCl) boyanın nanopartikül içerisine hapsedilerek uzaklaştırılma etkinliğini azaltmaktadır (Şekil 6). Bu azalmanın

Cl⁻ iyonlarının derişimi arttıkça ortamda artan negatif yük yoğunluğunun boya moleküllerinin kitosan içerisine hapsolmasını engellemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Fast Green FCF'nin kitosan nanopartikül içerisine hapsolma etkinliği incelendiğinde boyanın geniş bir pH aralığında kitosan nanopartiküller içerinde güvenli bir şekilde depolanabileceği belirlenmiştir. Ancak pH değeri arttıkça nanopartikülden uzaklaşan boya miktarında artış olduğu belirlenmiştir. Bazik çözeltilerde kitosandaki pozitif yüklü amino gruplarının deprotonizasyonu sonucunda kitosan ile boya molekülleri arasındaki elektrostatik etkileşimin zayıflar (Chiou ve Li, 2003). Bu nedenle yüksek pH değerlerindeki sızmanın, nanopartikül yüzeyine adsorbe olan boya moleküllerinin çözelti ortamına desorpsiyonu sonucu gerçekleştiği düşünülmektedir. Bu sonuçlar kitosan nanopartikülün toksik boyaların uzaklaştırılmasında kullanılmasının yanı sıra onların güvenli bir şekilde depolanıp yağmur suları ile taşınmasına engel olabileceğini gösterdiği söylenebilir.

Tablo 1. Literatürde Fast Green FCF boyasının uzaklaştırma etkinlikleri

	Yöntem	Materyal	Süre	pH	Uzaklaştırılan Boya Miktarı	Kaynak
1	Adsorpsiyon	Fıstık kabuğu	36 saat	2	15,60 mg/g	Gong vd., 2005
2	Adsorpsiyon	Montmorilente	10 dakika	-	1,0x10 ⁻³ M (%97'si)	Tahir vd., 2010
3	Adsorpsiyon	Kül	4 saat	5	6,2x10 ⁻⁵ mol/g	Gupta vd., 2005
4	Adsorpsiyon	Aktif karbon	120 dakika	7	51,02 mg/g	Ramalakshmi vd., 2012
5	Adsorpsiyon	Biyo kütle	60 dakika	7	35,59 mg/g	Ramalakshmi vd., 2012
6	Adsorpsiyon	Kırmızı çamur	7 saat	7	8,77x10 ⁻⁶ mol/g	Gupta vd., 2004
7	Adsorpsiyon	Yaprak tozu	10 dakika	-	1,8 X 10 ⁻⁴ M(%94'ü)	Tahir vd., 2008
8	Elektro-fenton degradasyon	-	35 dakika	3	5x10 ⁻² M (%100'ü)	Sirés vd., 2008
9	Fenton oksidasyon	-	10 dakika	-	90 mg/l (%8'i)	Yu vd., 2005
10	Fotokatalitik degradasyon	-	10 saat	7,5	1,0x10 ⁻⁵ M	Bhati vd., 2010
11	Enkapsülasyon	Kitosan	1 dakika	2-9	1140 mg/g	Bu çalışma

Tablo 1'de literatürde Fast Green FCF boyasının farklı yöntemlerle uzaklaştırma etkinlikleri görülmektedir. Tablo incelendiğinde enkapsülasyon ile Fast Green FCF boyasının

uzaklaştırılmasının deneysel çalışma süresi konusunda oldukça avantajlı olduğu görülmektedir. Ayrıca uzaklaştırılan boya miktarı etkinliğinin çalışılan pH aralığından da bağımsız

olması ile bu konuda da yöntem önemli avantaja sahiptir. Uzaklaştırılan Fast Green FCF miktarı açısından da incelendiğinde yöntemin oldukça yüksek bir etkinliğe sahip olduğu görülmektedir. Sonuç olarak; Boya hapsedilmiş kitosan nanopartiküller kitosan ile Na-TPP arasındaki iyonotropik etkileşim ile başarılı bir şekilde elde edilmiştir. SEM analizi ile boya hapsedilen kitosan nanopartiküllerin boyutlarının ortalama 100 nm civarında, küresel ve düzgün yapıya sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca zeta analizi ile nanopartiküllerin negatif yüzey yüküne sahip oldukları belirlenmiştir. Kitosan ile Na-TPP arasındaki etkileşimin oldukça hızlı bir şekilde gerçekleşmesinden dolayı, boya hapsolme etkinliğine karıştırma süresinin, pH'nın ve karıştırma hızının önemli bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir. Çözelti ortamında yüksek tuz miktarının hapsolme etkinliğini önemli ölçüde azalttığı belirlenmiştir. Optimum koşullarda maksimum hapsolan olan boya miktarı 1140 mg/g kitosan, uzaklaştırma etkinliği ise % 94 olarak belirlenmiştir. Ayrıca Fast Green FCF'nin geniş bir pH aralığında kitosan nanopartiküller içinde güvenli bir şekilde depolanabileceği belirlenmiştir.

Teşekkür

Bu çalışma Hitit Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi Birimi tarafından desteklenmiştir. Proje No: MUH19002.15.002

6. Kaynaklar

Abbasi, M., 2017. Synthesis and characterization of magnetic nanocomposite of chitosan/SiO₂/carbon nanotubes and its application for dyes removal, Journal of Cleaner Production, 145, 105-113.

Agarwal, S., Gupta, V.K., Ghasemi. ve M., Azimi-Amin, J., 2017. Peganum harmala-L Seeds adsorbent for the rapid removal of noxious brilliant green dyes from aqueous phase, Journal of Molecular Liquids, 231, 296-305.

Agarwal, S., Tyagi, I., Gupta, V.K., Mashhadi, S. ve Ghasemi, M., 2016. Kinetics and thermodynamics of Malachite Green dye removal from aqueous phase using iron nanoparticles loaded on ash, Journal of Molecular Liquids, 223, 1340-1347.

Al Nafiey, A., Addad, A., Sieber, B., Chastanet, G., Barras, A., Szunerits, S. ve

Boukherroub, R., 2017. Reduced graphene oxide decorated with Co₃O₄ nanoparticles (rGO-Co₃O₄) nanocomposite: A reusable catalyst for highly efficient reduction of 4-nitrophenol, and Cr (VI) and dye removal from aqueous solutions, Chemical Engineering Journal, 322, 375-384.

Aldana, A.A., González, A., Strumia, M.C. ve Martinelli, M., 2012. Preparation and characterization of chitosan/genipin/poly (N-vinyl-2-pyrrolidone) films for controlled release drugs, Materials Chemistry and Physics, 134(1), 317-324.

Alver, E. ve Metin, A.Ü., 2012. Anionic dye removal from aqueous solutions using modified zeolite: Adsorption kinetics and isotherm studies, Chemical Engineering Journal, 200, 59-67.

Alver, E., Bulut, M., Metin, A.Ü. ve Çiftçi, H., 2017. One step effective removal of Congo Red in chitosan nanoparticles by encapsulation, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 171, 132-138.

Alver, E., Metin, A.Ü. ve Çiftçi, H., 2014. Synthesis and characterization of chitosan/polyvinylpyrrolidone/zeolite composite by solution blending method, Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 24(6), 1048-1054.

Antoniou, J., Liu, F., Majeed, H., Qi, J., Yokoyama, W. ve Zhong, F., 2015. Physicochemical and morphological properties of size-controlled chitosan-tripolyphosphate nanoparticles, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 465, 137-146.

Bhati, I., Punjabi, P.B. ve Ameta, S.C., 2010. Photocatalytic degradation of fast green using nanosized CeCrO₃, Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering, 29(2), 195-202.

Chen, C.Y., Chang, J.C. ve Chen, A.H., 2011. Competitive biosorption of azo dyes from aqueous solution on the templated crosslinked chitosan nanoparticles, Journal of Hazardous Materials, 185, 430-441.

Chiou, M.S. ve Li, H.Y., 2003. Adsorption behavior of reactive dye in aqueous solution on chemical cross-linked chitosan beads, Chemosphere, 50(8), 1095-1105.

- Crini, G., 2006. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review, Bioresource Technology, 97, 1061–1085.
- De Moura, M.R., Aouada, F.A., Avena-Bustillos, R.J., McHugh, T.H., Krochta, J.M. ve Mattoso, L.H., 2009. Improved barrier and mechanical properties of novel hydroxypropylmethylcellulose edible films with chitosan/tripolyphosphate nanoparticles, Journal of Food Engineering, 92, 448–453.
- Demir, A. ve Seventekin, N., 2009. Kitin, kitosan ve genel kullanım alanları, Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi, 3(2), 92-103.
- Geçer, A., Yıldız, N., Kavak, D. ve Çalıklı, A., 2009. Comparison of chitosan apatite composites synthesized by different methods, Polymer Composites, 30(3), 288-295.
- George, M. ve Abraham, T.E., 2006. Polyionic hydrocolloids for the intestinal delivery of protein drugs: alginate and chitosan—a review, Journal of Controlled Release, 114, 1–14.
- Gonçalves, J.O., Santos, J.P., Rios, E.C., Crispim, M.M., Dotto, G.L. ve Pinto, L.A.A., 2017. Development of chitosan based hybrid hydrogels for dyes removal from aqueous binary system, Journal of Molecular Liquids, 225, 265-270.
- Gong, R., Ding, Y., Li, M., Yang, C., Liu, H. ve Sun, Y., 2005. Utilization of powdered peanut hull as biosorbent for removal of anionic dyes from aqueous solution, Dyes and Pigments, 64(3), 187-192.
- Gupta, V.K., Ali, I. ve Saini, V.K., 2004. Removal of rhodamine B, fast green, and methylene blue from wastewater using red mud, an aluminum industry waste, Industrial & Engineering Chemistry Research, 43(7), 1740-1747.
- Gupta, V.K., Ali, I., Saini, V.K., Van Gerven, T., Van der Bruggen, B. ve Vandecasteele, C., 2005. Removal of dyes from wastewater using bottom ash. Industrial & Engineering Chemistry Research, 44(10), 3655-3664.
- Hashemian, S. ve Foroghmoqhadam, A., 2014. Effect of copper doping on CoTiO₃ ilmenite type nanoparticles for removal of congo red from aqueous solution, Chemical Engineering Journal, 235, 299-306.
- Huang, R., Liu, Q., Huo, J. ve Yang, B., 2017. Adsorption of methyl orange onto protonated cross-linked chitosan, Arabian Journal of Chemistry, 10(1), 24-32.
- Kumar, A., Paliwal, M., Ameta, R. ve Ameta, S.C., 2008. Oxidation of fast green FCF by the solar photo-Fenton process, Journal of the Iranian Chemical Society, 5(2), 346-351.
- Kumari, H.J., Krishnamoorthy, P., Arumugam, T.K., Radhakrishnan, S. ve Vasudevan, D., 2017. An efficient removal of crystal violet dye from waste water by adsorption onto TLAC/Chitosan composite: A novel low cost adsorbent, International Journal of Biological Macromolecules, 96, 324-333.
- Marrakchi, F., Ahmed, M.J., Khanday, W.A., Asif, M. ve Hameed, B.H., 2017. Mesoporous-activated carbon prepared from chitosan flakes via single-step sodium hydroxide activation for the adsorption of methylene blue, International Journal of Biological Macromolecules, 98, 233-239.
- Metin, A.Ü. ve Alver, E., 2016. Fibrous polymer-grafted chitosan/clay composite beads as a carrier for immobilization of papain and its usability for mercury elimination, Bioprocess and Biosystems Engineering, 39(7), 1137-1149.
- Metin, A.Ü., Çiftçi, H. ve Alver, E., 2013. Efficient removal of acidic dye using low-cost biocomposite beads, Industrial & Engineering Chemistry Research, 52(31), 10569-10581.
- Mittal, A., Kaur, D. ve Mittal, J., 2009. Batch and bulk removal of a triarylmethane dye, Fast Green FCF, from wastewater by adsorption over waste materials, Journal of Hazardous Materials, 163(2), 568-577.
- Mohammadi, A., Daemi, H. ve Barikani, M., 2014. Fast removal of malachite green dye using novel superparamagnetic sodium alginate-coated Fe₃O₄ nanoparticles, International Journal of Biological Macromolecules, 69, 447-455.
- Mudhakir, D., Wibisono, C. ve Rachmawati, H., 2014. Encapsulation of risperidone into chitosan-based nanocarrier via ionic

- binding interaction, Procedia Chemistry, 13, 92-100.
- Pooralhossini, J., Ghaedi, M., Zanjanchi, M.A. ve Asfaram, A., 2017. Ultrasonically assisted removal of Congo red, Phloxine B and Fast green FCF in ternary mixture using novel nanocomposite following their simultaneous analysis by derivative spectrophotometry, Ultrasonics Sonochemistry, 37, 452-463.
- Ramalakshmi, S., Muthuchelian, K. ve Swaminathan, K., 2012. Comparative Studies on Removal of Fast Green Dye from Aqueous Solutions by Activated Carbon Prepared from Gloriosa superba Waste and Altemaria raphani Fungal Biomass, Journal of Environmental Science and Technology, 5(4), 222-231.
- Sirés, I., Guivarch, E., Oturan, N. ve Oturan, M.A., 2008. Efficient removal of triphenylmethane dyes from aqueous medium by in situ electrogenerated Fenton's reagent at carbon-felt cathode, Chemosphere, 72(4), 592-600.
- Subramani, S.E. ve Thinakaran, N., 2017. Isotherm, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption behaviour of textile dyes onto chitosan, Process Safety and Environmental Protection, 106, 1-10.
- Tahir, H., Hamed, U., Jahanzeb, Q. ve Sultan, M., 2008. Removal of fast green dye (CI 42053) from an aqueous solution using Azadirachta indica leaf powder as a lowcost adsorbent, African Journal of Biotechnology, 7(21), 3906-3911.
- Tahir, H., Hamed, U., Sultan, M. ve Jahanzeb, Q., 2010. Batch adsorption technique for the removal of malachite green and fast green dyes by using montmorillonite clay as adsorbent, African Journal of Biotechnology, 9(48), 8206-8214.
- Tirtom, V.N., Diñçer, A., Becerik, S., Aydemir, T. ve Çelik, A., 2012. Comparative adsorption of Ni (II) and Cd (II) ions on epichlorohydrin crosslinked chitosan-clay composite beads in aqueous solution, Chemical Engineering Journal, 197, 379-386.
- Tsuji, S., Yoshii, K. ve Tonogai, Y., 2006. Identification of isomers and subsidiary colors in commercial Fast Green FCF (FD&C Green No. 3, Food Green No. 3) by liquid chromatography-mass spectrometry and comparison between amounts of the subsidiary colors by high-performance liquid chromatography and thin-layer chromatography-spectrophotometry, Journal of Chromatography A, 1101(1), 214-221.
- Vakili, M., Rafatullah, M., Salamatinia, B., Abdullah, A.Z., Ibrahim, M.H., Tan, K.B., Gholami, Z. ve Amouzgar, P., 2014. Application of chitosan and its derivatives as adsorbents for dye removal from water and wastewater: A review, Carbohydrate Polymers, 113, 115-130.
- Yu, F.Y., Li, C.W. ve Kang, S.F. 2005. Color, dye and DOC removal, and acid generation during Fenton oxidation of dyes, Environmental Technology, 26(5), 537-544.