

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

(YÜKSEK LİSANS TEZİ)

**WET-WHITE DERİ ÜRÜN ÖZELLİKLERİNİN
GELİŞTİRİLMESİ**

Yusuf DİLEK

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Bahri BAŞARAN

Deri Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Sunuş Tarihi: 11.07.2017

**Bornova-İZMİR
2017**

Yusuf DİLEK tarafından YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak sunulan “WET-WHITE DERİ ÜRÜN ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ” başlıklı bu çalışma E.Ü. Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği ile E.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Eğitim ve Öğretim Yönergesi’ nin ilgili hükümleri uyarınca tarafımızdan değerlendirilerek savunmaya değer bulunmuş ve 11.07.2017 tarihinde yapılan tez savunma sınavında aday oybirliği/oyçokluğu ile başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri

Jüri Başkanı : Prof.Dr. Bahri BAŞARAN

Raportör Üye: Prof. Dr. Ahmet ASLAN

Üye : Yrd. Doç. Dr. Recep YİĞİT

İmza

.....
.....
.....



EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

E.Ü. Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin ilgili hükümleri uyarınca Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “**WET WHITE DERİ ÜRÜN ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**” başlıklı bu tezin kendi çalışmam olduğunu, sunduğum tüm sonuç, doküman, bilgi ve belgeleri bizzat ve bu tez çalışması kapsamında elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara atıf yaptığımı ve bunları kaynaklar listesinde usulüne uygun olarak verdiğimi, tez çalışması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını, bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya diğer bir üniversitede başka bir tez çalışması içinde sunmadığımı, bu tezin planlanmasından yazımına kadar bütün safhalarda bilimsel etik kurallarına uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul edeceğimi beyan ederim.

11/07/2017

Yusuf DİLEK



ÖZET**WET-WHITE DERİ ÜRÜN ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

DİLEK, Yusuf

Yüksek Lisans Tezi, Deri Mühendisliği Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Bahri BAŞARAN

Temmuz 2017, 82 sayfa

Günümüz teknolojisinde özel bir yeri var olan mineral tabaklamanın bitkisel tabaklanmış bir deriden daha değişik bir karakter ve farklı özellikler kazandırdığı ve üretilen derilerin daha fazla ısıya dayanıklı olduğu bilinmektedir. Bu özelliklerinden dolayı mineral tabaklama giderek yayılmış ve günümüz modern deri teknolojisinin ortaya çıkmasına neden olmuştur. Mineral tabaklayıcı maddeler ve bunların içinde özellikle krom tuzları ideal tabaklayıcı maddeler olarak kabul edilir.

Deri Sektöründe mineral tabaklayıcı malzeme olarak, yüksek hidrotermal stabilite ve iyi dayanım sağlaması yanında universal bir tabaklayıcı özelliği göstermesi ve iyi organoleptik özellikler vermesi sebebiyle yoğun olarak Krom(III) tuzları kullanılmaktadır. Kromun bu teknik avantajlarının yanında insan sağlığı ve çevre sorunları açısından potansiyel risk taşıması; günümüzün önemli çevresel ve ekolojik gündemini oluşturmaktadır. Tabaklama maddesi olarak kullanılan Krom(III) tuzlarının önemli bir sağlık riski olmamasına rağmen atık sularda ve ürünlerde dış etkenlere bağlı olarak Krom(VI)' ya yükseltgenme ihtimalini taşıması potansiyel çevre sorunlarının değerlendirilmesine yol açmıştır. Bu yüzden bazı ülkelerde belirli amaçlar için kullanılan derilerin üretiminde kromla tabaklama yöntemine kısıtlamalar getirilmesi ve alternatif uygulamalar geliştirilmesi çalışmaları iyi uygulamalar kapsamında potansiyel taşımaktadır. İyi uygulamalar olarak seçeneklerin çevreci özellikleri, ekonomik olması, uygulama kolaylığı ve güvenilirliği deri sanayinde teknolojik açıdan sürdürülebilirlik avantajlarını taşımaktadır. Krom yerine kullanılacak alternatif tabaklama maddelerinin kaynak sıkıntısının olmaması, kolay ve güvenle uygulanabilmesi,

düşük maliyetli olması, çevre dostu özellik göstermesi ve ürün performans özelliklerinin kromla rekabet edebilecek düzeyde olması önem arz etmektedir.

Son zamanlarda, Krom(III) tuzları yerine Zirkonyum(IV), Alüminyum(III), Titanyum(IV), Demir(III), tuzları vb. mineral tabaklayıcı maddeler ve Fosfonyum tuzları gibi organik içerikli tabaklama maddeleri kullanılmaya başlanmıştır. Bu maddelerle tabaklanmış deriler literatürde wet-white adıyla yer almaktadır. Bu tabaklama yöntemleri kromun bazı çevresel risklerine karşı alternatif olarak görülürken, çeşitli özellikleri bakımından krom tabaklamanın yerini alabilecek niteliğe sahip değildir.

Bu konudaki genel yönelimlere bağlı olarak alternatif tabaklama yöntemleri üzerinde çalışılmıştır. Bu kapsamda tez çalışmasında tabaklama işleminde zirkonyum (IV), alüminyum (III) tuzları, fosfonyum gibi organik içerikli tabaklama maddeleri ve aldehit tabaklama maddeleri ile yapılan wet-white deri üretiminin doğal polimerler kullanılarak uygulama ve ürünler açısından ortaya çıkan olumsuzluklarının giderilmesi çalışmaları yapılmış, deri kaliteleri ve performansları iyileştirilmiş ve beklentilere yönelik üretim tasarımları ile iyi uygulamalar üzerinde çalışmalar yapılmıştır.

Bu araştırmada wet-white derilerdeki performans ve teknik özelliklerin iyileştirilmesi amacıyla jelatin üretiminde elde edilen yan ürünlerin kullanımı ile daha az kaynak ve enerji kullanımına dayalı ve daha az atık oluşturma prensibi ile hem çevresel hem de ekonomik faydanın hedeflendiği “eko-verimlilik” kapsamındaki uygulamaların önünün açılması çalışmaları yapılmıştır.

Anahtar kelimeler: Deri, tabaklama, wet-white deri, doğal polimer, ekoloji.

ABSTRACT**IMPROVING THE PROPERTIES OF WET-WHITE TANNED
LEATHER**

DİLEK, Yusuf

MSc Thesis, Leather Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Bahri BAŞARAN

July 2017, 82 pages

Tanning is the main process for obtaining leather, which is satisfactorily durable and less susceptible to decomposition. Nowadays mineral tanning is of technical importance for leather manufacturing considering the properties and performance. Mineral tannage is the preference in many leather types so that leathers become softer, lighter and more flexible as well as having higher hydrothermal stability as compared to vegetable tannage. Also it is too appropriate for dyeing and fatliquoring processes and can be finished through different ways. Among the mineral tanning agents, chromium salts have a distinction and it is known as ideal tanning agents considering the characteristics.

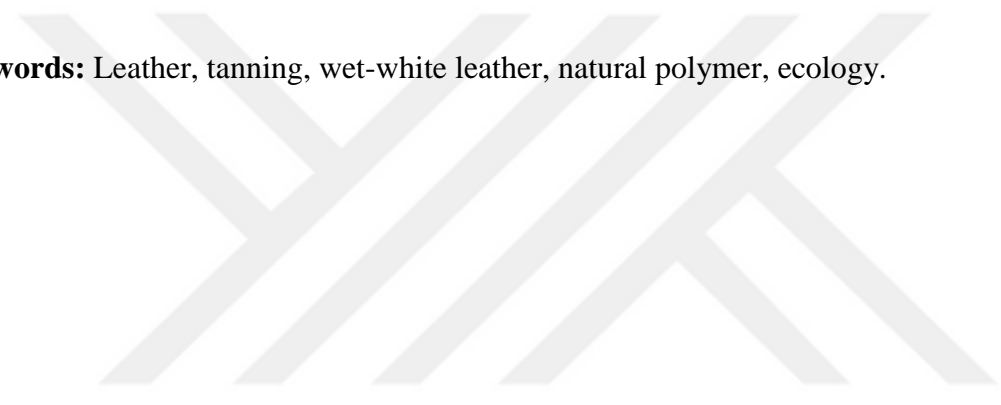
Although chromium salts are being mostly used due to their high hydrothermal stability and good organoleptical properties, their usage has been restricted because of adverse effects on environment and human health. The risks deal with heavy metal accumulation and oxidation to toxic hexavalent form. Due to the risks, recently alternative tannages have been replaced with chromium in order to make use of the mineral tanning advantages lacking with other organic tanning procedures.

In today's trends toward chrome-free tanning technology, zirconium, aluminium, titanium and organic phosphonium salts are principal options alternatively to chromium tannage. Although leathers are mineral tanned having distinct properties such as better durability, superior performance and good

dyeability, they are not chemically stable and satisfactorily soft and flexible as well as having appropriate hydrothermal stability. Thus the leathers, namely wet-white, need to be upgraded with some other tanning agents in order to eliminate some economical and technical drawbacks.

In this thesis, it has been studied on the leathers having compatible properties to that of chromium by using zirconium, aluminium, phosphonium salts and their combinations along with natural polymers such as gelatine, whey protein. Also an alternative technology has been introduced to the industry for improving the wet-white characteristics using waste proteins such as gelatine by products, thereby helping promote the ecofriendly aspects in leather industry.

Keywords: Leather, tanning, wet-white leather, natural polymer, ecology.



TEŞEKKÜR

Yüksek lisansım boyunca ihtiyaç duyduğum her türlü ekipman ve çalışma ortamını severek sağlayan, görüş, bilgi ve deneyimleriyle bana her zaman yol gösteren saygı değer hocam Prof. Dr. Bahri BAŞARAN'a; çalışmalarım boyunca çalıştığım ürün üretimi ve analiz aşamasında kullanmış olduğum kolajen hidrolizatı ve çeşitli kimyasalları sağlayan ve çalışmalarım boyunca verdikleri maddi, manevi destekten dolayı Aykut SANCAKLI' ya; çalışmalarımın belli bir dönemi boyunca beraber çalıştığım, bilgi ve deneyimlerini benimle uygulamalı olarak paylaşan ve desteğini hiçbir zaman Dr. Ali YORGANCIOĞLU'na; laboratuvar çalışmalarım ve pilot tesisinde gerçekleştirdiğim deneme üretimleri sırasında teknik anlamda verdikleri tüm desteklerinden dolayı Ata Dilek Deri ve Oto. San. Tic. A.Ő. çalışanlarına; tez projeme sağladığı maddi katkılarından dolayı Bilim Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı'na; tez çalışmamın her aşamasında bana sabırla destek olan babam Ata DİLEK'e en içten teşekkürlerimi sunarım.



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	vii
ABSTRACT	ix
TEŞEKKÜR	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xviii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xix
KISALTMA VE SİMGELER LİSTESİ	xxi
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KAPSAM VE LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	4
2.1. Kolajenin kimyasal yapısı ve özellikleri	4
2.1.1. Kolajen parçalanma ürünleri (hidrolizatlar)	8
2.1.2. Kolajen hidrolizatları ve deri sanayi açısından teknik önemi	9
2.2. Tabaklama ve krom tabaklama	15
2.3. Wet-white deri üretimi	18
3. MATERYAL VE METOT	25
3.1. Materyal	25
3.2. Metot	27
3.2.1. Kolajen hidrolizatlarının öztapaklama yeteneklerinin belirlenmesi	27
3.2.2. Kolajen hidrolizatları ile yapılan tabaklama işlemi ve deri kalite özelliklerinin belirlenmesi	29

İÇİNDEKİLER (Devam)

3.2.2.1. Analizler için mamul derilerden örnek alma ve örneklerin analizlere hazırlanması.....	29
3.2.2.2. Çekme mukavemeti tayini.....	30
3.2.2.3. Termal stabilite tayini.....	31
3.2.2.4. Kolajen hidrolizatlarının deriler üzerindeki doldurucu etkisinin (%) tayini	34
3.2.2.5. Deri maddesi tayini	34
3.2.2.6. Taramalı elektron mikroskopuyla strüktürel karakterizasyon.....	35
3.2.3. Kolajen hidrolizatları ile wet-white tabaklanmış derilerin üretilmesi	35
3.2.4. Wet-white tabaklanmış deriler üzerinde yapılan çalışmalar	37
3.2.4.1. Analizler için mamul derilerden örnek alma ve örneklerin analizlere hazırlanması.....	37
3.2.4.2. Görünür yoğunluk tayinleri	37
3.2.4.3. Çekme mukavemeti tayinleri.....	37
3.2.4.4. Kalıcı uzama tayinleri	38
3.2.4.5. Termal stabilite tayinleri	38
3.2.4.6. Wet-white tabaklama işleminin deriler üzerindeki doldurucu etkisinin tayinleri.....	39
3.2.5. Wet-white deri ürünlerinin üretilmesi	39
3.2.6. Wet-white deriler üzerinde yapılan çalışmalar.....	40
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	41
4.1. Kolajen hidrolizatlarının karakterizasyonu ile ilgili bulgular ve tartışma	41

İÇİNDEKİLER (Devam)

4.2. Kolajen hidrolizatlarının öztabaklama yetenekleri ile ilgili bulgular ve tartışma	42
4.3. Kolajen hidrolizatları ile tabaklanmış derilere uygulanan analizler ile ilgili bulgular ve tartışma	42
4.3.1. Çekme mukavemeti tayinleri ile ilgili bulgular ve tartışma.....	42
4.3.2. Termal stabilite tayinleri ile ilgili bulgular ve tartışma.....	44
4.3.3. Kolajen hidrolizatlarının deriler üzerindeki doldurucu etkisinin tayinleri ile ilgili bulgular ve tartışma	47
4.3.4. Deri maddesi tayinleri ile ilgili bulgular ve tartışma.....	49
4.3.5. Derilerin taramalı elektron mikroskobunda karakterizasyonu ile ilgili bulgular ve tartışma	51
4.4. Kolajen hidrolizatları ile wet-white tabaklanmış derileri ile ilgili bulgular ve tartışma.....	52
4.5. Wet-white derilere uygulanan analizler ile ilgili bulgular ve tartışma.....	53
4.5.1. Görünür yoğunluk tayinleri ile ilgili bulgular ve tartışma.....	53
4.5.2. Çekme mukavemeti tayinleri ile ilgili bulgular ve tartışma.....	54
4.5.3. Kalıcı uzama tayinleri ile ilgili bulgular ve tartışma.....	55
4.5.4. Termal stabilite tayinleri ile ilgili bulgular ve tartışma.....	56

İÇİNDEKİLER (Devam)

4.5.5. Kolajen hidrolizatlarının deriler üzerindeki doldurucu etkisinin tayinleri ile ilgili bulgular ve tartışma	60
4.6. Wet-white deri ürünleri ile ilgili bulgular ve tartışma.....	61
4.7. Wet-white derilere uygulanan analizler ile ilgili bulgular ve tartışma	61
4.7.1. Görünür yoğunluk tayinleri ile ilgili bulgular ve tartışma	61
4.7.2. Çekme mukavemeti tayinleri ile ilgili bulgular ve tartışma	62
4.7.3. Kalıcı uzama tayinleri ile ilgili bulgular ve tartışma	62
4.7.4. Termal stabilite tayinleri ile ilgili bulgular ve tartışma	63
4.7.5. Kolajen hidrolizatlarının deriler üzerindeki doldurucu etkisinin tayinleri ile ilgili bulgular ve tartışma	64
4.7.6. Yumuşaklık tayinleri ile ilgili bulgular ve tartışma.....	65
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	66
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	68
ÖZGEÇMİŞ.....	82

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. Jelatin kaynakları	7
Şekil 2.2. Kolajen hidrolizati üretim akış şeması.....	9
Şekil 2.3. Krom tabaklama mekanizması.....	17
Şekil 2.4. Alüminyum tabaklama mekanizması.....	19
Şekil 2.5. Zirkonyum tabaklama mekanizması	20
Şekil 2.6. Fosforyum tabaklama mekanizması.....	21
Şekil 2.7. Aldehit tabaklama mekanizması	22
Şekil 3.1. Araştırmada kullanılan biyopolimerler	25
Şekil 3.2. Bütün deriden örnek alma	30
Şekil 3.3. Çekme mukavemeti testi için kullanılan şablon	30
Şekil 3.4. Shimadzu AG-IS test cihazı.....	31
Şekil 3.5. Büzülme sıcaklığı test aparatı	32
Şekil 3.6. Deri örneklerinin analizi için kullanılan DSC cihazı.....	34
Şekil 3.7. SEM cihazı.....	35
Şekil 3.8. Deri üretim dolabı	39
Şekil 4.1. Çekme mukavemeti değerleri	43
Şekil 4.2. Büzülme sıcaklığı değerleri	46
Şekil 4.3. Doldurucu etki.....	48
Şekil 4.4. %10 kullanım ile deri örneğinin SEM altındaki görüntüsü	51
Şekil 4.5. %15 kullanım ile deri örneğinin SEM altındaki görüntüsü	51
Şekil 4.6. Wet-white tabaklanmış deriler	52

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 3.1. Araştırmada kullanılan kolajen hidrolizatlarının özellikleri	26
Çizelge 3.2. Araştırmada kullanılan kolajen hidrolizatlarının serbest amino asit içeriği	26
Çizelge 3.3. Deriler için tasarımılanmış deri üretim reçetesi	28
Çizelge 3.4. Alüminyum ile kombine tabaklama işlem reçetesi	36
Çizelge 3.5. Fosforyum ile kombine tabaklama işlem reçetesi	36
Çizelge 3.6. Zirkonyum ile kombine tabaklama işlem reçetesi	36
Çizelge 3.7. Aldehit ile kombine tabaklama işlem reçetesi	37
Çizelge 3.8. Derilere uygulanan boyama-yağlama işlem reçetesi.....	40
Çizelge 3.9. Wet-white derilere uygulanan analizler	40
Çizelge 4.1. Pazardaki belli başlı protein hidrolizatı karakterli ürünlerin içerik analiz sonuçları	41
Çizelge 4.2. Kolajen hidrolizatları ile tabaklanmış derilerin çekme mukavemeti bulguları	43
Çizelge 4.3. Kolajen hidrolizatı ile tabaklanmış derilerin büzülme sıcaklığı bulguları	46
Çizelge 4.4. Kolajen hidrolizatı ile tabaklanmış derilerin denatürasyon sıcaklığı bulguları	47
Çizelge 4.5. Kolajen hidrolizatlarının deriler üzerindeki doldurucu etkisi bulguları.....	48
Çizelge 4.6. Kullanım oranına bağlı olarak deri maddesi bulguları.....	50
Çizelge 4.7. Görünür yoğunluk bulguları.....	54
Çizelge 4.8. Çekme mukavemeti bulguları	55

ÇİZELGELER DİZİNİ (Devam)

Çizelge 4.9. Kalıcı uzama bulguları	55
Çizelge 4.10. Wet-white tabaklanmış derilerin büzülme sıcaklığı bulguları	56
Çizelge 4.11. Wet-white tabaklanmış derilerin denatürasyon sıcaklığı bulguları	58
Çizelge 4.12. Kolajen hidrolizatlarının wet-white tabaklanmış deriler üzerindeki doldurucu etkisi bulguları.....	60
Çizelge 4.13. Wet-white ürünlerin görünür yoğunluk bulguları	61
Çizelge 4.14. Wet-white ürünlerin çekme mukavemeti bulguları	62
Çizelge 4.15. Wet-white ürünlerin kalıcı uzama bulguları	62
Çizelge 4.16. Wet-white ürünlerin büzülme sıcaklığı bulguları	63
Çizelge 4.17. Wet-white ürünlerin denatürasyon sıcaklığı bulguları.....	64
Çizelge 4.18. Kolajen hidrolizatlarının wet-white tabaklanmış deriler üzerindeki doldurucu etkisi bulguları	64
Çizelge 4.19. Wet-white ürünlerin yumuşaklık bulguları	65

KISALTMA VE SİMGELER LİSTESİ

Es	Kalıcı uzama
L ₀	Çizgiler arası uzaklık
L ₁	Germe işlemi sonrası çizgiler arası uzaklık
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SVCH	Yüksek risk taşıyan maddeler
T _s	Büzülme sıcaklığı
T _d	Denatürasyon sıcaklığı
THPS	Tetrakis hidroksimetil fosfonyum sülfat
UV	Ultraviyole
Wet-white	Beyaz tabaklanmış deri
Wet-blue	Krom tabaklanmış deri

1. GİRİŞ

Deri; sağlam ve esnek karakteri ile doğal bir yapıya ve dayanıklılığa sahip olması dolayısıyla insanoğlunun ilk örtünme ve korunma eşyası olmuştur. Doğal ve bozulabilir bir ürün olarak diğer malzemelere göre daha zorluk taşıyan bir üretim sürecine sahiptir. Bu özel durum, deri ürünlerini fiyatlarının giderek artmasına neden olarak bu ürünlerin satın alınabilme tercihinin düşmesini beraberinde getirmiştir. Buna bağlı olarak, son yıllarda deriye alternatif olarak sunulan suni derilerin üretimi artmış ve deri üretiminin sürdürülebilirliği azalmıştır. İlk etapta fiyatlarının deriye nazaran düşük olmasından dolayı bu ürünlere olan yöneliş deri ürünlerinin popülaritesini ve tercihinin azaltmış ve pazarını olumsuz etkilemiştir. Ancak; zaman içerisinde suni malzemelerin kullanım özelliklerinin hijyen açısından yetersizlikleri ve giyimde beklenen konforu sağlayamayıp insan sağlığına olumsuz etki yaptıkları anlaşılmış, bunun yanı sıra düşük mukavemet ve performans değerleri göstererek tüketici beklentisini karşılayamadıkları gözlemlenmiş ve deri ürünlerin yerini başka hiçbir materyalin dolduramayacağı görülmüştür.

Derinin ham haldeki olumsuzluklarının ortadan kaldırılması, uzun süre formunu koruyarak kullanım özelliklerini devam ettirmesi, bir atıktan yararlı ürünlerin elde edilmesinde tabaklama ve yardımcı işlemler önemli süreçlerdir. Bu sürecin temelini oluşturan tabaklama deriye dayanıklılık kazandırma ve performansını artırmaya dayalı kimyasal modifikasyon işlemidir. Derinin dayanım ve kullanım özelliklerinin geliştirilmesinde krom tabaklama teknik açıdan geçtiğimiz yüzyılda deri teknolojisinin en önemli gelişmesidir. Bununla birlikte; kromun çevresel riskleri günümüzün en tartışmalı konusudur. Tabaklama prosesinden kaynaklanan kromlu atıksular ve krom içerikli katı atıklar önemli çevre sorunlarına sebebiyet vermektedir. Bu çevresel faktörlere dayanan küresel baskılar sebebiyle deri sektörü günümüz koşullarına ayak uydurabilmek adına değişim göstermek zorundadır.

Günümüzde deri sanayi açısından önemli bir sorun haline gelen çevresel etki, deri teknolojisinde ekolojik uyumluluk açısından bazı teknolojik gelişmeleri

zorunlu kılmaktadır. Sürdürülebilirliği düşük üretim ve tüketim modellerinin günümüz gelişen dünyasında atık yükündeki artışa dayalı doğal dengenin bozulması sorunlarının temelini oluşturduğu bilinmekte ve bu sorunlar son yılların en önemli gündemi olarak görülmektedir. Doğa ve çevreye etkinin minimize edilmesi için temel yaklaşımın atığın kaynağında giderilmesi olduğu kabul edilmesine rağmen, bu durum toplam atığın tamamen ortadan kaldırılmasının ve ekolojik sorunların çözümünün yolu ve yöntemi olmamaktadır. Üretim proseslerinde tabaklama aşamasında kullanılan Krom (III) ün yaratmış olduğu çevresel sorunlar ve muhtemel oksidasyon ürünü olan Krom(VI)'nın SVCH olarak adlandırılan yasaklı kimyasallar listesine girmiş olması, sektörde alternatif tabaklama yöntemlerine ihtiyacı ortaya çıkarmıştır. Kromun yerine alternatif tabaklama yöntemlerinin çoğunda mineral tabaklayıcı olarak kullanılan metal tuzları ile yapılan tabaklama uygulamalarında, krom ile tabaklanmış ürünlere oranla deri fiziksel özelliklerinin beklenen düzeye ulaştırılmadığı görülmüştür. Kromun zararlı kimyasallar listesinde yer almasına rağmen; üretimde vermiş olduğu üstün özelliklerden dolayı üreticiler bundan vazgeçememiş, kullanım miktarlarının azaltılması ve kombine yöntemlerle teknolojik iyileştirme çalışmaları, mevcut teknolojinin yerleşikliğine ve sağlam temellerine dayandırılmıştır.

Tüm dünyada yoğun bir rekabet ortamının yaşanmasına neden olan küreselleşme olgusunun getirdiği avantaj ve dezavantajlar dikkate alındığında, Türkiye'nin mevcut ihracat düzeyini korumakla yetinmemesi ve teknolojik ürün üretimini artıracak tedbirleri alması gerekliliği ortaya çıkmaktadır. Deri sanayinin sürdürülebilirlik ve rekabetçilik açısından teknolojideki değişime ayak uydurarak muhtemel gelişmelerde sorumluluk alacak ve rol çalacak pratikliğe ve esnekliğe sahip olmalıdır. Deri sanayinde halihazırda uluslararası alanda yaşanan, kaliteli ve ucuz hammadde kaynaklarını kullanım ve ucuz işçilik faktörlerinin domine ettiği rekabet ortamında; Türk Deri Sanayisinin mevcut durumunu iyileştirmesi ve ihracat potansiyelini geliştirebilmesi hedefinde yenilikçi teknolojilere dayalı üretim yöntemlerinin adapte edilmesi, tasarıma dayalı ürün ve süreç geliştirmeye yatırım yapılması, atıkların değerlendirilmesi ve yan ürünlerin yüksek teknolojik ürünlere dönüştürülmesi önemli bir yol haritası olarak ön plana çıkmaktadır.

Bu yol haritasına dayalı olarak planlanan tez çalışmasında; deri sanayi atıklarından jelatin üretiminde yan ürün olarak ortaya çıkan hidrolizatların, çevreci yaklaşımla kroma alternatif tabaklama süreçlerinde kullanımı ile wet-white deri özelliklerinin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda gıda amaçlı kullanılmayacak derecede küçük moleküler boyutlara parçalanarak çözünme özelliği kazanmış kolajen hidrolizatlarının, deri liflerine karşı reaktivitesi ve doldurucu özelliğinden faydalanarak wet-white tabaklamaya yardımcı madde olarak kullanılmıştır. Bununla birlikte; araştırmamızda bu ürünlerin modifikasyonu ile deri üretiminin çeşitli aşamalarında kullanılacak hibrit polimerik ürünlerin üretilmesi de mümkün görülmüş ve bu yönüyle yeni araştırmaların önünü açacak bir çalışma ortaya konulmuştur.

Tez çalışmasında temel olarak; wet-white tabaklama yönteminin, krom tabaklama yöntemine alternatif oluşturabilmesi amacıyla;

a) Doğal yardımcı maddelerle bu prosesin teknolojisinin geliştirilmesi ve deri özelliklerinde eksiklikleri bilinen bu alternatif mineral tabaklama yönteminin, endüstriyel olarak krom tabaklamanın yerini alabilmesi için teknolojik birikimin oluşturulması,

b) Ülkemizde üretilmekte olan jelatinin yan ürünü olan, düşük kaliteli ve atık sınıfına giren teknik jelatin yanında, kolajen hidrolizatı ve türevlerinin, deri üretiminde kullanılarak alternatif kullanım alanlarının geliştirilmesi hedefi doğrultusunda katma değeri olmayan bir ürünün çevre dostu bir tabaklama yardımcı maddesi haline dönüştürülmesi

c) Krom ile tabaklanmış derilerle rekabet edebilecek düzeyde kalite ve performans özelliklerine sahip deri ürünlerinin üretimine yönelik çevre dostu deri üretim prosesinin geliştirilmesi hedefleriyle çalışılmıştır.

Ülkemizde deri sanayi için gerekli teknolojik ve güvenli kimyasalların üretilmesi gerekliliğinin önemini göz önünde tuttuğumuz çalışmamızda; doğal bir ürün olan ve biyoparçalanabilir özelliğe sahip kolajen hidrolizatının farklı wet-white tabaklama maddeleri ile kombine kullanımına dayalı tabaklama

özelliklerinin geliştirilmesi ve daha iyi termal dayanımlara sahip deri özellikleri ve yüksek dayanımlı deri ürünleri için model uygulamalar tasarlanmıştır.

2. GENEL KAPSAM VE LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1. Kolajenin kimyasal yapısı ve özellikleri

Kolajen kökü Yunancadan gelen bir terim olup, yapıştırıcı anlamına gelen 'Kolla' ve üretim anlamına gelen 'Genno' kelimelerinin birleşimi olarak oluşturulmuş beyaz, fibriler yapılu proteini tanımlayan isimdir. Deri, kıkırdak, kemik, tendon ve ligamentlerin önemli bir bileşenidir (Siegler, 1980). Kolajen çok sayıda fibrilden, fibriller birçok mikrofibrillerden, mikrofibriller de peptit zincirlerinden oluşmuştur (Harmancıoğlu, 1998).

Kolajen en azından 28 farklı kolajen tipinin tanımlayıcı ismi olarak kullanılmaktadır. Her biri canlı organizmada farklı görevlere sahiptir ve derinin ana bileşeni kolajen tip I'dir. Kolajen ifadesi çoğunlukla kolajen tip I ifadesinin yerini tutar. Bunun yanında diğer kolajen tipleri de deri üretiminde rol oynamaktadır (Covington, 2009).

Kumudinie and Premachandra (1999), ekstrasellüler bir protein olan kolajenin, sahip olduğu heliks yapısıyla bağ dokunun mukavemetinden ve esnekliğinden sorumlu olduğunu belirterek, kolajenin, bir hayvanının yapısında % 25-30 arasında ve özellikle deri, kemik ve tendonlarda bulunduğunu ifade etmişlerdir.

Kolajen her protein gibi amino asitlerden meydana gelmektedir. Bu aminoasitler, α -amino asit ve β -amino asit olarak ayrılabilirler. Her biri peptit bağlarından oluşan amino ve karboksil gruplarını niteler. Kolajenin reaktivitesini ve modifiye olabilirliğini belirleyen ise yan zincirleridir (Covington, 2009).

Deri üretiminin temel girdisi ham derilerdir. Vücudun en geniş organı olarak kompleks bir yapıda olan deri hayvanı çevre şartlarına ve fiziksel etkilere karşı korur. Deri esasen kolajen proteininden oluşmuştur. Bu protein yan zincirleri ve

reaktif grupları ile kimyasal modifikasyonlar için potansiyel özelliklere sahiptir. Deri üreticilerinin işinin önemli bir parçası da bu başlangıç materyalini çeşitli kimyasallarla modifiye etmektir. Bu şekilde kolajen, modern yaşamda gerekli ve yararlı olan başka ürünlere dönüştürülebilmektedir (Covington, 2009).

Deri üretim teknolojileri temel olarak tüm hayvan derileri için aynıdır. Teknolojideki varyasyonlar, protein kimyasının ayrıntılarından ziyade derinin yaşı ve makro yapısına dayanmaktadır. Amino asit içeriği proteinin reaktivitesini belirlemektedir. Amino asit içeriği izoelektrik noktanın belirlenmesinde önemlidir. Proteinin izoelektrik noktası ve amino asit kompozisyonu farklı tabaklama maddelerine olan afinitesini etkilemektedir. Proteinin hidrotermal stabilitesi ise sıcaklığa karşı protein kaybının hesaplanmasıyla ölçülmektedir. Kolajen için bu durum çoğunlukla büzülme sıcaklığı (T_s) olarak ifade edilmektedir. T_s bazen erime veya denatürasyon sıcaklığı olarak da ifade edilmektedir. Kolajenin büzülme sıcaklığı hayvanın yaşadığı çevresel koşullara ve tabaklama işlemlerindeki değişkenlere göre farklılık gösterebilmektedir (Covington, 2009).

Hayvan derisi kimyasal yapısı farklı olan üç ayrı tabakadan meydana gelmiştir. Bunlardan epidermis ve hipodermis tabakaları deri üretimi sırasında uzaklaştırılarak geriye asıl tabaka olan dermis tabakası kullanılmaktadır. Deri üretimi için anahtar rol oynayan dermis tabakası, kolajen ve elastin liflerin yoğun bir şekilde bulunduğu kompakt yapılı düzensiz bir bağ dokusudur (Harmancıoğlu ve Dikmelik 1993).

Sarı ve Gülümser (1998), kolajenin insanların giyim ihtiyaçlarını karşılayan en önemli biyopolimer olduğunu bildirmiştir. Araştırmacılar derinin protein, yağ, su ve mineral maddelerden oluştuğunu, bununla birlikte ham derinin koryum tabakasının kuru madde miktarı üzerinden % 90-95 oranında kolajen içerdiğini ifade etmişlerdir.

Sarı (1996), ham derilerin mamül deri ürünlere dönüşmesinde en kritik noktanın; kolajenin sahip olduğu temel fonksiyonel grupların çeşitli stabilize edici maddelerle kovalent bağlar oluşturabilmesi olduğunu bildirmiştir. Ayrıca

araştırmacı; tabaklama işlemini, ham derinin fiziksel ve kimyasal özelliklerinde kalıcı değişimlere uğratıldığı bir modifikasyon reaksiyonu olarak tanımlamıştır.

Gonzalez and Wess (2013), Deri üretimi sırasında bazı işlem basamaklarında yüksek oranda değerlendirilebilir atık ortaya çıkmaktadır. Bu basamaklardan biri olan kireçlik işleminde meydana gelen atıklar, kolajen proteinince zengin atıklardır. Bu atıklar kireci giderildikten sonra gıda ve teknik jelatin, sucuk kılıfı, köpek maması, gıda katkı maddesi, gübre ürünleri gibi farklı alanlarda değerlendirilme imkanı bulabildiğini belirtmişlerdir.

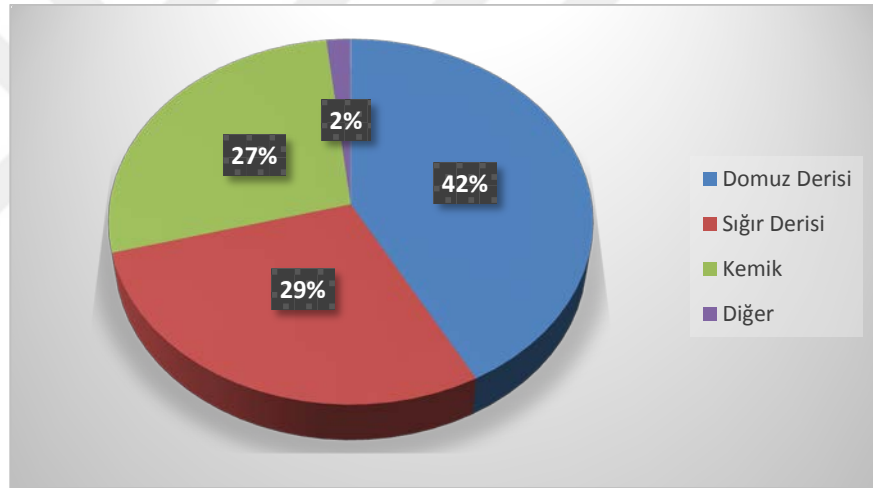
Aslan ve Güllümser (2004), deri üretimi hariç dünyada 255 000 ton kolajen işlendiğini ve işlenen kolajenin protein parçalanma ürünleri olan jelatin ve hidrolizat formunda kullanıldığını, bu miktarın oransal olarak yaklaşık % 50'sinin gıda, % 31'inin eczacılık, % 11'inin fotoğrafçılık alanlarında ve kalan % 8'lik kısmının diğer alanlarda kullanıldığını bildirmişlerdir.

Bucevschi et al. (1999), deri sanayisinin sürdürülebilirliği ve rekabetçiliği için tabaklanmış ve tabaklanmamış atıklardan ortaya çıkan kolajen hidrolizatlarının değerlendirilmesi ve yan ürünlerin yüksek teknolojik ürünlere dönüştürülmesinin son yıllarda öne çıkan araştırma konularından biri olduğunu ifade etmişlerdir.

Nalbat (2016), tabaklanmış deri atıklarının kompozit malzeme üretiminde kullanılmasının deri sanayi atıklarının değerlendirilmesi açısından etkin bir yöntem olduğunu belirtmiş ve çalışmasında ürettiği kompozit malzemelerin (salpa) çeşitli fiziksel özellikler bakımından deriye benzerlik gösterdiğini ortaya koymuştur.

Deri sanayinde ortaya çıkan atıkları değerlendirmede etkin bir şekilde kullanılan yöntemlerden birisi de jelatin üretimidir. Jelatin, hayvanların deri, kemik ve bağ dokularında bulunan kolajenin kısmi ve kontrollü şekilde hidrolize edilerek suda çözünme eğiliminde daha küçük yapı taşlarına dönüştürülmesiyle elde edilen yarı şeffaf, renksiz, tatsız ve saf bir proteindir (Yetim, 2011).

Jelatin kaynağı olarak domuz, sığır, tavuk ve balık derilerinin kullanılmasının yanında bu hayvanlardan elde edilen kemik ve kırık da jelatin üretiminde kullanılabilir (Şekil 2.1). Jelatin, çoğunlukla derinin yarma denilen ve dermisin kolajen yapısı olgunlaşmış kısmından elde edilebilir. Jelatinin kalitesi bloom olarak tanımlanan jelleşme kapasitesine göre değişmektedir. Jelatin, kıvam arttırma, jelleştirme, durultma, dengeleme, köpükleştirme, emülsiyon oluşumu ve stabilizasyon ile film oluşumu gibi özelliklerinden faydalanılarak gıda, eczacılık, fotoğraf ve kozmetik gibi çok çeşitli sektörlerde takriben 3000 farklı üründe kullanılmaktadır (Yetim, 2011). Çok yönlü bir hidrokolloid olan jelatinin kimya sektöründe daha birçok üretim için kullanıldığı bilinmekte ve kullanımı günden güne yaygınlaştığından jelatine olan ihtiyaç da günden güne artmaktadır.



Şekil 2.1. Jelatin kaynakları (Schrieber and Gareis, 2007)

İlk çağlardan beri üretilen ve kullanım alanı gittikçe artan jelatin, Türkiye dâhil pek çok ülkede doğal bir gıda ürünü olarak kabul edilmekte, dolayısıyla yeni teknolojik gelişmelerle jelatin tüketiminin önü de açılmaktadır. Son yıllarda Dünyada yaklaşık 400 bin ton civarında jelatin üretildiği ve bunun da yaklaşık % 65'inin Avrupa'da gerçekleştirildiği bildirilmektedir (Schrieber and Gareis, 2007).

Deri sanayi atıklarından jelatin ve türevlerini üreten Halavet Gıda San. A.Ş.'de jelatin üretimi sırasında yıllık yaklaşık olarak 200 ton teknik jelatin açığa çıkmaktadır. Tez çalışmasında jelatin üretimi sırasında atık olarak ortaya çıkan ve değerlendirilemeyen protein parçalanma ürünleri olan kolajen hidrolizatlarının

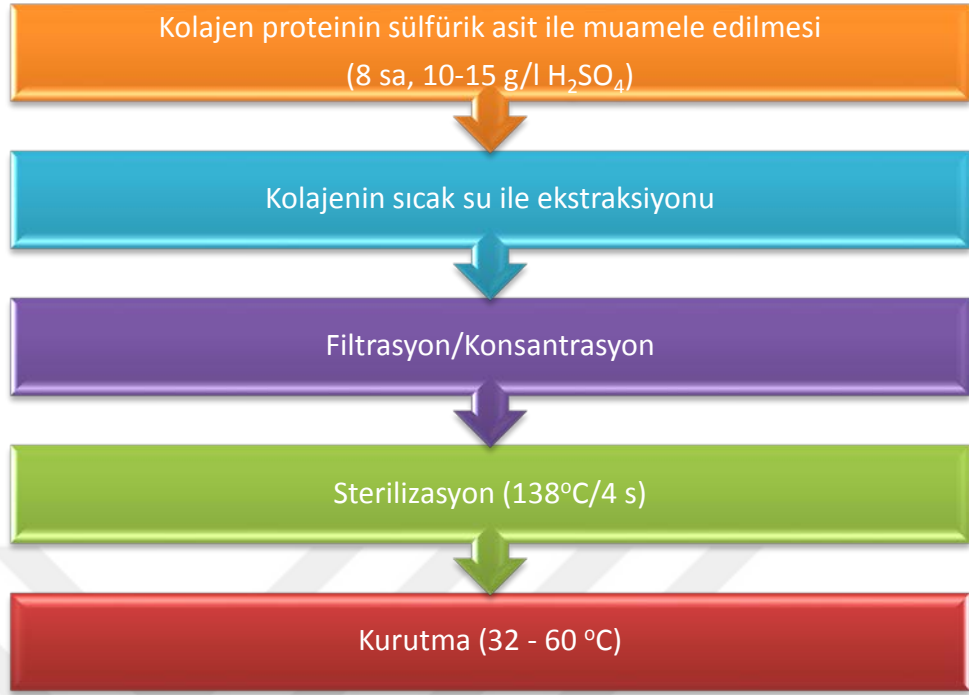
deri üretiminde kullanılarak bu atıklar için alternatif kullanım alanlarının geliştirilmesi, düşük kaliteli olan bu jelatin ürünlerinin yeni bir alanda kullanılması ve katma değeri olmayan bir ürünün çevre dostu bir tabaklama yardımcı malzemesine dönüştürülmesi planlanmıştır.

2.1.1. Kolajen parçalanma ürünleri (hidrolizatlar)

Kolajen hayvansal bağ dokusunun en önemli bileşenidir. Bu bileşen glisin, prolin, hidrosiprolin ve lizin gibi farklı aminoasitlerin peptitleşerek bir araya gelmesi ile oluşmuştur. Konu ile ilgili birçok kaynakta, kolajenin denatürasyonu sonucu yüksek moleküllü polipeptit yapılarına sahip, farklı amino asitlerden oluşan, suda çözünebilen ve yüzeyde iyi bir film oluşturma yeteneğine sahip jelatin adı verilen dekompozisyon ürününün meydana geldiği bildirilmektedir. Kolajenin denatürasyonu ile türetilen protein olan jelatin, alfa zinciri (bir polimer zincir), beta zinciri (iki alfa zincirinin çapraz bağlanması) ve gama zincir (üç alfa zincirinin çapraz bağlanması) gibi zincirlerin karışık bir şekilde konformasyona uğramasıyla oluşmuştur. Denatürasyona uğramadan önce kolajenin bu üç zincir yapısı ile oluşturduğu yapı ise; alfa-heliks yapısı olarak adlandırılır ve jelatin gibi birbirine karışan zincirlerden değil, daha düzenli zincir yapılarından meydana gelmiştir (Mcgrath and Kaplan, 1997).

Kolajen hidrolizatı, hayvan deri ve kemiklerinden elde edilen kolajen proteininin enzimatik veya kimyasal hidroliz ile parçalanması sonucu oluşan suda çözünür formdaki protein parçalanma ürünleridir (Langmaier et al., 2001). Bu üretim yöntemi ile elde edilen kolajenin molekül ağırlığı ortalama olarak 2000 - 5000 Da aralığındadır. Bu nedenle sindirimi ve biyoyararlılığı oldukça yüksektir (Asghar and Henrickson, 1982).

Kolajen peptit olarak da bilinen kolajen hidrolizatı, sığır, domuz ve balığın kemik, tendon, deri ve ligamentlerinden üretilmektedir. Kolajen asit ve enzim hidrolizi ile yıkıma uğratılmakta ve nutrasötik gıdalar ve kozmetik uygulamalarında bir protein katkısı olarak yaygın biçimde kullanılmaktadır. Yüksek çözünürlüğe sahip kolajen hidrolizatının üretim akış şeması Şekil 2.2'de gösterilmiştir (Rousselot, 2011).



Şekil 2.2. Kolajen hidrolizatı üretim akış şeması (Rousselot, 2011).

2.1.2. Kolajen hidrolizatları ve deri sanayi açısından teknik önemi

Deri üretimi sırasında açığa çıkan tabaklanmış atıkların büyük kısmı traşlama işlemi sırasında ortaya çıkan krom tabaklanmış atıklardır. Miktar olarak 2. sıradaki atıklar ise, yarım derinin budama atıklarıdır. 1.000 kg ham deriden krom tabaklama sonrasında ortaya çıkan ortalama 100 kg budama ve traş atığı, kuru madde üzerinden %1-4 oranında krom oksit ve değişik oranlarda nötral tuz içermektedirler. (GEKA, 2015). Tuzlu-yaş ham derinin geleneksel krom tabaklama ve/veya krom retenaj işlemleri sonucunda, % 26-30'u katı atığa dönüşmektedir (Buljan et al., 1999; Kayıkçıoğlu ve Okur, 2012).

Dünya deri sanayinin her yıl 500 000 tonun üzerinde kromlu traş atığı oluşturduğu tahmin edilmektedir (Brown et al., 1996; Kayıkçıoğlu ve Okur, 2012). Kromlu deri atıklarında Krom III'ün krom VI'ya oksidasyonu ihtimali, insan sağlığı ve çevre açısından bu atıkların güvenli bertarafını ön plana çıkarmaktadır. Bu atıkların yasalarca gösterilen alanlara boşaltılması oldukça pahalı bir uygulamadır. Ayrıca; bu alanların sınırlı olması ve sayısının giderek

azalması deri sanayisinin son yıllardaki en önemli problemlerinden birisi olarak görülmektedir (Kayıkçıoğlu ve Okur, 2012). Bu problemin ortadan kaldırılması için, bu atıkların değerlendirilmesi konusu ile ilgili olarak tüm dünyada yoğun bilimsel çalışmalar ve sanayi uygulamaları yapılmaktadır (Chackraborty et al., 1996; Kayıkçıoğlu ve Okur, 2012).

Deri traş atıklarının büyük miktarları göz önüne alındığında az da olsa bazı durumlarda direk olarak değerlendirilme imkanı da bulunmasına rağmen; genellikle bazı işlemlere tabi tutulduktan sonra diğer sanayilerde hammadde veya yardımcı madde olarak kullanılması mümkün hale gelmektedir(GEKA, 2015).

Bazı ülkelerde, kromlu ve bitkisel tabaklanmış deri traş atıkları, kromlu deri budama atıkları ve yarmalar yanında kürklük taşlama atıkları deri mukavva üretiminde kullanılmaktadır. Ayrıca; deri liflerini içeren bu atıklar lateks ile karıştırılıp koagülasyon işleminin ardından preslenip kurutulularak değerlendirilmektedir (CYGM, 2012).

Bölümümüzde yapılan bir çalışmada; kromlu deri atıkları liflendirildikten ve stabil formda disperse edildikten sonra koagüle edilerek üç boyutlu matriks oluşturan kompozit malzeme olarak değerlendirilmiş ve çeşitli alanlarda kullanılmak üzere taleplere uygun olarak ürün özellikleri geliştrilmiştir (Nalbat, 2016).

Deri üretiminin atıklarının en önemli değerlendirme olanaklarından biri proteinik içeriğinden yararlanmaktır ve jelatin bu kapsamda önemli bir değer katılmış üründür.. Bu üretimde kromlu deri traş atıkları magnezyum oksit ile karıştırılarak yapıdaki kontrollü parçalanma sonrasında sıcak suyla ekstraksiyon ile jelatin ihtiva eden ekstrakt elde edilebilmektedir. Bu işlemde atık olarak krom içeren çamur ortaya çıkmaktadır. Bu ekstraksiyonun verimi magnezyum oksid ile enzimin birlikte kullanımı ile daha da iyileştirilebilmektedir. Ortaya çıkan krom keki de deri üretiminde krom tabaklamada kullanılmak üzere geri kazanılabilmektedir (CYGM, 2012).

Kromlu deri traş atıklarının diğer bir değerlendirilme alanı ise gübre ve biyostimulant üretimidir. Bunun dışında protein hidrozatları bazı modifikasyonlarla; deri sanayinde retenaj maddesi, kauçuk endüstrisinde koagülasyon maddesi, yüzey aktif madde katkısı , beton üretiminde plastifiyen madde, sporcu beslenmesinde protein tozları ve köpek mamalarında protein içerikli katkı olarak kullanılabilir. Ayrıca; kromlu traş atıklarının değerlendirilmesi amacıyla elde edilen hidrozat; sunta ve alçı sanayilerinde köpük stabilize edici olarak da kullanılabilir. Güney Afrika'da belli miktarda kromlu deri traş atığı kil ile karıştırılarak tuğla üretiminde kullanılmaktadır. Ayrıca; kromlu deri traş atıklarının yakılması sonucunda oluşan küller seramik sanayinde mukavemet arttırıcı madde olarak kullanılmaktadır (CYGM, 2012).

Bunlar dışında bu atıkların hacmi ve çevresel özelliklerine dayalı olarak sürekli şekilde değerlendirilme olanakları ve alanlarının geliştirilmesi ile alakalı yeni çalışmalar yapılmakta ve gün geçtikçe yeni yaklaşımlar ve yöntemler geliştirilmektedir. Hidrolizat üretimi sırasında kullanılan yöntem ve hidrolizatın özellikleri hidrolizatın kullanım alanı üzerinde önemli etkiye sahiptir.

Kolajen hidrolizatı farklı yöntemlerle elde edilebilmektedir.

Li et al. (2003), yaptıkları çalışmada 3 farklı metot (asetik asit, pepsin ve alkali) ile kolajen hidrolizatını saflaştırmışlardır. Çalışmalarında dana derilerini % 1,5 zırnık ve % 5 kireç ile 18 saat kireçlik işleme tabi tutmuşlar, daha sonra derileri etleme ve yarma işleminden geçirmişlerdir. Elde edilen derileri yarma ağırlığı üzerinden % 1,5 hidroklorik asit ile muamele ederek pH'ları 12'den 5-6'ya ayarlamışlar ve öğütürerek toz haline getirmişlerdir. Asitte çözünen kolajen için 20 g deri tozunu, 1 L 0,5 M asetik asitte homojenize ederek 4°C'de 48 saat karıştırmışlardır. Pepsin ile çözünen kolajen için 20 g deri tozunu, 0,4 g pepsin içeren 1 L 0,5 M asetik asitte homojenize ederek ve 4°C'de 24 saat karıştırmışlardır. Alkalide çözünen kolajen için ise; 20 g deri tozunu, 30 g sodyum hidroksit ve 19 ml monometilamin içeren 1 L çözeltide homojenize ederek 20°C'de 5 gün karıştırmışlardır. Araştırma sonucunda asetik asit ile % 54, alkali ile % 88, pepsin ile % 86 kolajen hidrolizatı elde etmişlerdir.

Taylor et al (1990), yaptıkları çalışmalarında kromlu tıraş atıklarından protein ve kromu ayırmada yeni bir yöntem geliştirdiklerini ve bu yöntemde 60- 65 °C arasında % 5-6 kireç yardımıyla proteolitik olarak protein ve kromu ayırıştırabildiklerini ifade etmişlerdir. Araştırmacılar, geliştirdikleri yöntem sayesinde elde edilen proteinin 4.5 ppm'den daha az krom içerdiğini ve bu proteinin gübre, yem ve kozmetik sektörlerinde kullanılabileceğini, krom kekinin ise sülfürik asitle çözülerek krom tabaklama için pikle banyosunda tekrar kullanılabileceğini belirtmişlerdir.

Taylor et al (1991), kromlu tıraş atıklarının parçalanarak değerlendirilmesinde enzimatik yöntemin en uygun yöntem olduğunu, fakat bu işlemin alkali ortamda gerçekleştirilmesi gerektiğini, bu sayede hem yeterli çözünürlüğün sağlanabileceğini hem de enzim miktarının en az düzeye indirilerek tasarruf yapılabileceğini ifade etmişlerdir.

Heidemann (1993), çok çeşitli kullanım alanı bulunan kolajen hidrolizatlarının, deri sanayi atıklarının enzimatik, asit ya da alkali hidrolizi ile elde edilebileceğini ifade etmiştir.

Taylor et al (1993), yaptıkları çalışmada hidrolizat eldesi için kromlu tıraş atıklarının öncelikle alkal ve daha sonra enzim ile muamele edilmesi gerektiğini bildirmiştir. Araştırmacılar, alkali ile muamele sonucu daha yüksek moleküler ağırlıklı jelleşebilen protein elde edildiğini, enzim ile muamele sonucu ise daha küçük moleküler ağırlıklı hidrolize protein ürünü elde edildiğini ifade etmişlerdir.

Taylor et al (1994), kolajen hidrolizatı için kullanılan farklı alkali maddelerin, protein ürünlerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerini değiştirdiğini, en iyi özelliklere sahip protein ürünlerinin magnezyum oksit kullanılmasıyla elde edilebildiğini belirtmişlerdir.

Brown et al (1996), yüksek organik bileşenlere sahip kolajen hidrolizatlarının kromlu katı deri atıklarından elde edilebileceğini ve elde edilen ürünlerin karakteristiklerinin tercih edilen hidroliz yöntemine bağlı olduğunu vurgulamışlardır.

Kolomaznik et al (1997), yürütmüş oldukları araştırmada kromlu tıraş atıklarından elde edilen kolloidal protein çözeltisinin mobilya endüstrisindeki kontraplak yapımında kullanılabileceğini ifade etmişler, ayrıca; hidrolizatların üre-formaldehit yapıştırıcıların içine ilave edilmesiyle serbest formaldehit miktarının % 50 oranında azaldığını ifade etmişlerdir.

Radulescu et al (1997), kolajen hidrolizatlarını hidrofobik karakterli vinil polimerle modifiye ederek deri üretiminde su geçirmez yağlama maddesi olarak kullanılabileceğini ifade etmişlerdir.

Cantera et al (1997), kolajen hidrolizatlarının akrilik asit ile kondenzasyonu ile elde edilen kondenzatın derilerin retenaj işleminde kullanılabileceğini belirtmişlerdir.

Taylor et al (1997), kromlu tıraş atıklarından kromu ve proteini ayrı ayrı kazanarak, bazisitesinin ayarlanmasıyla tabaklama banyosunda tekrar kullanılabileceğini ve kazanılan proteinin ise yapıştırıcı, kozmetik, hayvan yemi ve gübre gibi alanlarda kullanılabileceğini bildirmişlerdir.

Aslan ve Gülümser (2000), kromlu deri tıraş atıklarının alkali ve enzim ile hidrolizi sonrası elde edilen kolajen hidrolizatının deri sektörü de dahil birçok sektörde kullanılabileceğini, ayrıca; hidroliz sırasında geri kazanılan kromun da deri üretiminde tekrar değerlendirilebileceğini ifade etmişlerdir.

Cantera et al (2000), yaptıkları çalışmada kolajen hidrolizatlarının deri üretiminde kullanılmasıyla derinin cilt özelliklerinin geliştiğini, deriye yumuşaklık sağladığını, doldurduğunu ve lifsi dokunun dayanıklılığını geliştirdiğini bildirmişlerdir.

Chen et al (2001), krom içeren deri atıklarından elde edilen kolajen hidrolizatlarının glutaraldehit ile modifiye edilerek deride dolgu malzemesi olarak kullanılabileceğini bildirmişlerdir.

Kanagaraj et al (2002) yaptıkları çalışmada, etleme atıklarından elde ettikleri kolajen hidrolizatlarını tabaklamada krom tüketiminin arttırılması amacıyla kullanmışlar ve krom tüketiminin % 10 ile 20 arasında arttığını öne sürmüşlerdir.

Munoz, et al (2002), krom tabaklanmış deri atıklarından elde ettikleri koloidal protein çözeltileri, yarma derilerin tabaklanmasında kullanıldığında derilerin fiziksel özelliklerinde önemli gelişmeler olduğunu öne sürmüşlerdir.

Deri üretim basamaklarından retenajda, protein kökenli retenaj malzemelerinin elde edilmesinde bitkisel ve hayvansal kaynaklı proteinler kullanılmaktadır. Amino asitler, polipeptit zincirleri barındıran proteinlerin modifiye edilmesi ve hidrolizi ile elde edilmekte ve bunlar retenaj malzemeleri olarak kullanılabilir (Su et al., 2009).

Su et al. (2009) gerçekleştirdikleri çalışmada, kolajen hidrolizatlarını, akrilik asitler, akrilamidler, bütil akrilatlar ve akrilo nitril gibi akrilik monomerler ile modifiye ederek yardımcı tabaklama maddeleri üretmişlerdir. Araştırmacılar; bunların deri üretiminde kullanılmasıyla kolajenin termal stabilitesinin iyileştiğini banyoda krom tüketiminin arttığını ve derilerde önemli derecede kalınlık artışı olduğunu ifade etmişlerdir.

Afşar et al (2010), yaptıkları çalışmada derilerin dayanım ve dolgunluk özelliklerini geliştirmek için retenaj işleminde % 7.5-15 aralığındaki oranlarda kolajen hidrolizatı ile oksazolidini kombine olarak kullanmışlardır. Araştırma sonuçlarında, uygulanan tüm kombinasyonların deride istenilen özellikleri geliştirdiği, en iyi değerleri ise % 15 hidrolizat ve % 6 oksazolidin kombinesinin verdiğini belirlemiştir.

Aslan ve Gülümser (2011), kromlu deri tıraş atıklarından elde ettikleri kolajen hidrolizatını oleik asit gibi yağ asitleriyle modifiye ederek yeni bir yağlayıcı dolgu maddesi geliştirmişlerdir. Araştırmacılar; geliştirilen ürünün yağlama aşamasında kullanılmasıyla derinin fizikomekanik özelliklerinin iyileştiğini vurgulamışlardır.

Ocak et al. (2011), kromlu deri tıraş atıklarından izole ettikleri kolajen hidrolizatını uçucu yağların enkapsülasyon çalışmalarında polimerik kapsül duvarı olarak kullanmışlardır.

2.2. Tabaklama ve krom tabaklama

Kolajenin reaktivitesi kimyasal yapısı ve kimyasal özelliklerine dayalıdır. Covington (1997)'a göre; bu reaktivite çeşitli kimyasal maddelerle reaksiyona girecek konformasyon ve reaktif gruplarla ilişkilidir. Bu reaksiyon deriyi mamul hale getirmede etkin bir reaksiyondur. Kokuşma ve çürüme eğilimi olan ham deri bu reaksiyonla mikroorganizmalara karşı dayanıklı hale gelmektedir.

Deri sanayinin kalbi olan deri, üç polipeptit zincirinin birbirine sarmal şekilde birbiri üzerinden dolanarak heliks yapılı hale gelen kolajen proteininden oluşmaktadır ve bu protein çeşitli kimyasal modifikasyonlar için potansiyel özelliklere sahiptir (Cucos et al., 2013). Bu modifikasyonlar ile kolajen modern yaşamda gerekli ve yararlı başka ürünlere dönüştürülmektedir. Deri üretiminde kolajenin modifiye edildiği kireçlik, tabaklama, retenaj, boyama ve yağlama gibi birçok üretim basamağı bulunmaktadır.

Tabaklama reaksiyonu, kolajen molekülünde oluşturulan ilave çapraz bağlarla dayanıklılığın kazandırıldığı, termal, enzimatik ve mikrobiyal stabilitenin geliştirildiği deri üretiminin en temel basamağıdır (Fathima et al., 2003). Tabaklama işleminde üç boyutlu matriks yapı kovalent ve/veya kovalent olmayan çapraz bağlar tarafından stabilize edilir. Tabaklama işleminin sonucu olarak elde edilen görünüm ve özelliklerdeki değişimlerden biri ve en önemlisi, proteinin yapısında oluşan bağ türlerinde ve sayısındaki belirgin bir artıştır. (Kronick and Cooke, 1996).

Tabaklama işleminin kontrolü, derinin termal stabilitesinin farklı metotlarla belirlenmesiyle gerçekleştirilmektedir. Hidrotermal stabilite geleneksel olarak özel test aparatları sayesinde büzülme sıcaklığı Ts ile ölçülebilir. Büzülme sulu ortamda lifler arasındaki stabil bağların kırılması sonucu ortaya çıkan kinetik bir

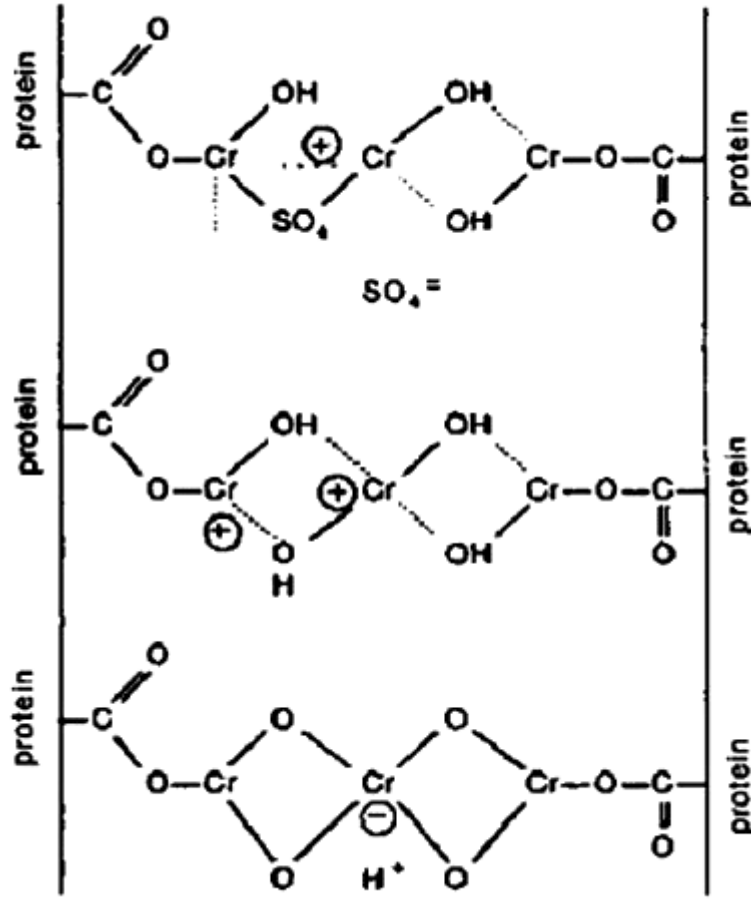
prosestir. Hidrotermal stabilitenin belirlenmesinin diğ er bir yönt emi DSC ile kolajendeki faz geç iş lerinin ve denatürasyon sıcaklığ ının belirlenmesidir (Budrugeac, 2015). Hidrotermal stabilitenin kontrolü sırasında stabilitenin bozulması olarak ortaya çıkan reaksiyon, kolajendeki intermoleküler bağ ların zayıflaması, polipeptit zincirlerini bir arada tutan kovalent bağ ların ve hidrojen bağ ların bozulması, moleküller iç i ç apraz bağ ların çekmesi sonucu heliks yapısının bozulması olarak gerç ekleş mektedir (Usha and Ramasami, 2008).

Tabaklama maddelerinin ç apraz bağ yapma kapasitesi ve yapt ığı bağ türü, derinin hidrotermal stabilitesini etkileyen en önemli faktördür (Budrugeac et al., 2011). Atomları bir arada tutan ve yaklaşık 40 kJ/mol den büyük olan çekim kuvvetlerine kimyasal bağ denir. Ç ekim kuvvetleri 40 kJ/mol den küçükse etkileş im adını almaktadır. Stabilitesi düşük olan bu etkileş imler bu bağ lanma olmayıp molekülleri bir arada tutabilen özelliklerdedir (Pauling, 1988).

Son yıllarda kolajen stabilitesinin artırılmasında farklı tabaklama maddelerinin etkisi, önemi gittikçe yükselen bir araştırma konusudur. Krom stabilite artış ında tabaklama maddeleri arasında ayrı bir yere ve öneme sahiptir. Tabaklamada deriye kazandı rdığı özelliklerden dolayı keş fedildiğ i yıl olan 1858'den bu güne kadar krom tabaklama çok yaygın hale gelmiş ve günümüzde dünyada % 85 gibi bir kullanım oranına ulaş mıştır (Covington, 2008). Krom geç iş elementlerinden biridir ve 3 d orbitallerini kullanarak ekstra elektronları bünyesine alma ve koordinasyon kompleksleri oluşturma yeteneğ ine sahip bir elementtir. Bu kompleks; yapı olarak bazik bir durumdadır ve kromun çekirdeğ i ile birleş miş hidroksil gruplarını iç ermektedir (Gustovson, 1956; Imer and Varnali, 2000).

Kromun kimyasal reaktivitesini ve iyi bir tabaklama maddesi olmasını sağ layan iki önemli özelliğ i ön plana çı kmaktadır. Bunlardan birincisi; oluşt an kompleksinin orta derecede bir stabiliteye sahip olması ve kolaylıkla hidrolize olabilmesidir. Bu sayede de koordinasyon iç in ligantların karş ılıklı değ iş imi nispeten kolaylıkla gerç ekleş mekte ve kompleks lif iç erisinde farklı olarak iyi bir büyü me göstermektedir. İkincisi ise; kromun kimyasal olarak çok çekirdekli kompleksler oluşturma yeteneğ idir. Bu durum da Cr-O-Cr köprülerinin

oluşumunu beraberinde getirir. Benzer şekilde uzun zincirler oluşturulabilir ve bu da tabaklamanın etkinliği için önemlidir. Bu çok kompleksli zincir sayesinde deri yapısında mevcut kolajen zincirleri arasındaki boşluklar köprü bağları şeklinde birleştirilebilir. Bu tabaklama mekanizması yüksek stabilite özelliklerinin temelini oluşturmaktadır (Şekil 2.3). Nitekim; *Imer and Varnali (2000)*, *Covington (2009)* ve *Onem et al.(2017)*; kromun karboksil grupları içeren moleküller ile güçlü bir şekilde koordinasyon kompleksleri oluşturma eğilimi gösterdiğini ve güçlü bağlar oluşturarak stabil tabaklama özellikleri verdiğini bildirmişlerdir.



Şekil 2.3. Krom tabaklama mekanizması (Covington, 2009).

Bazı krom sülfatın kullanımıyla bu tabaklama yöntemi en yaygın kullanılan yöntem olarak kokuşma ve bozulma özellikleri gösteren ham deriyi bozulmaz hale getirirken; mikrobiyal parçalanma, ısı, ter ve nem gibi çevresel etkilere karşı deriyi dayanıklı hale getirme özelliklerinin yanında, diğer tabaklama yöntemlerine göre performans özelliklerini de çok daha iyi duruma getirmesi ve

bu özelliklerin uzun süre korunması gibi üstünlüklerine dayalı olarak yaygınlaşmıştır.

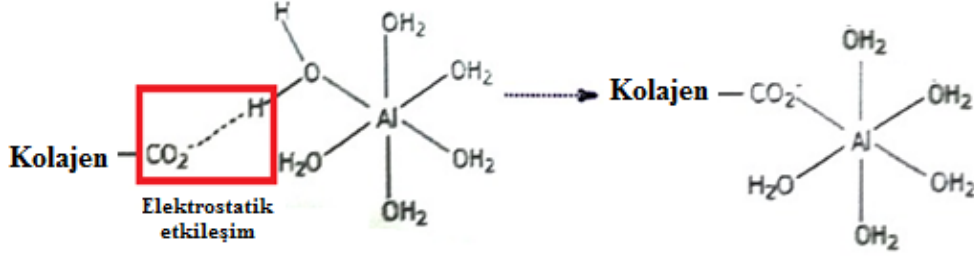
2.3. Wet-white deri üretimi

Deri sektöründeki inovatif, her geçen gün değişen müşteri beklentileri odaklı, insana ve çevreye uyumlu ve güvenli ürünlerin kullanımı yönündeki gelişme ve yönelimler Dünya mamül deri pazar değerinin 40 milyar dolara ulaşmasına neden olmuştur. Toplam deriden mamul ürünler değer zincirinin 150-160 milyar doları bulduğu hacim içerisinde bilindik deri üretim tekniklerine dayalı üretim modelleri yerini yenilikçi ürünlerin pazar hakimiyetine bırakmış ve teknolojik gelişmelerde insan ve çevre sağlığına dayalı duyarlılık ön plana çıkmıştır.

Kromun universal bir tabaklama maddesi olmasına bağlı olarak günümüzde yaygın kullanıma ulaşmasına rağmen, çevresel yönden çeşitli olumsuzlukları taşıması mevcut teknolojik birikimin sürdürülebilirliğinin en önemli engelidir. Çevresel etkisinin yanında zamanla belirli faktörlerin etkisiyle ağır metal olan kromun +6 değerlikli forma oksidasyonuna bağlı ortaya çıkan sağlık riskleri, bu tabaklama maddesinin sorgulanmaya başlamasına neden olmuş ve bu durum kromsuz deri ürünlerinin geliştirilmesi çalışmalarını beraberinde getirmiştir. Deri teknolojisinde bu konuda kroma en önemli alternatif wet-white deri üretimidir. Wet-white deri üretiminde farklı mineral, sentetik ve organik tabaklama maddelerinin tek başlarına ya da kombine olarak deriye reaktivitelerinden faydalanılmaktadır.

Deri üretiminde eskiden beri en çok kullanılan mineral tabaklama maddelerinden biri de alüminyum tuzlarıdır. Potasyum şapı; alüminyum ve potasyum sülfat karışımı bir tuz olarak elde edilir. Binlerce yıldan beri deri tabaklamada kullanıldığı, eskiden kalan yazılı belgelerden öğrenilmektedir. Kararlı halde olmadığı için çok çabuk hidrolize önemli bir dezavantajdır. Alüminyum kolajen ile krom gibi kuvvetli kovalent bağlar kuramaz. Daha çok elektrostatik etkileşimler teşkil edebilmektedir (Şekil 2.4). Kolajen ile alüminyum tabaklama maddesi arasında oluşan bağlar arası uzaklık fazladır. Dolayısıyla bu

çekimleri kırmak çok kolaydır. Bu yüzden alüminyum tabaklama maddesi, tabaklama işlemi sonrasında yapılan yıkamalarla kolajenden uzaklaşabilmekte; bundan dolayı hidrotermal stabilitede düşüşler meydana gelebilmektedir (Covington, 2009).

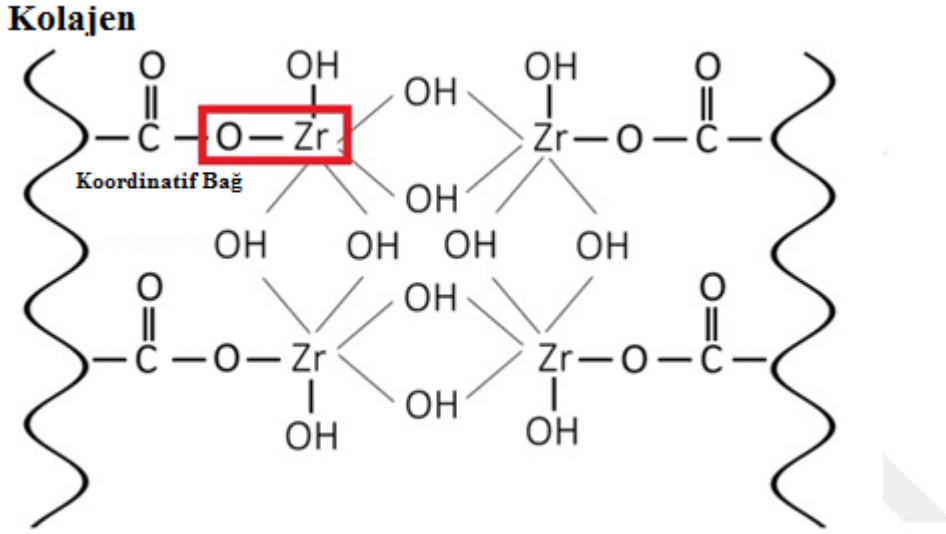


Şekil 2.4. Alüminyum tabaklama mekanizması

Son dönemde çevresel nedenlerle gündemde olan wet-white tabaklama için zirkonyum önemli bir tabaklama maddesi seçeneğidir. Özellikle beyaz deri üretiminde sıklıkla tercih edilen zirkonyum tuzlarının sahip olduğu yüksek asitliği ve yüksek maliyeti bu tabaklama maddesinin ticari yönden kabul edilebilirlik kapsamını sınırlandırmaktadır. 20. yüzyılın ortalarından itibaren önem kazanmış zirkonyum tuzlarının kimyasal kompleksleri ve tabaklama mekanizması krom tuzlarından daha çok titanyum tuzlarına benzemektedir. Bununla birlikte; daha yüksek büzülme sıcaklığına sahiptir ve deriye kazandırdığı beyaz renk kalıcıdır. Zirkonyumun %50 bazik zirkonyum kompleksi içindeki tetrametrik yeri, sekiz koordineli bağ yapısı ve hidrojen köprüleri ile diğer metal iyonlarına bağlantısı kompleksin yapısı olarak aşağıda şematize edilmiştir (Şekil 2.5) (Covington, 2009).

Maskelenmemiş zirkonyum iyonlarının asidik yapısı ve hidrolize karşı dayanıksız oluşu, tabaklama reaksiyonu için dikkate alınması gereken en önemli noktadır. Tabaklama işleminde geleneksel uygulamalarda penetrasyon için mümkün olduğunca az su kullanılır ve daha sonra hidrolizasyonun neden olacağı polimerizasyon için su eklenir. Zirkonyum tuzlarının derinin sadece karboksil grupları üzerinden değil, aynı zamanda amino grupları üzerinden de bağ yaptığı iddia edilmektedir. Zirkonyumun karşıt yükler ile etkileşimi, sülfat ve sitrat ile maskelenmesi gibi nedenlerle zirkonyum katyonik, anyonik ve nonyonik olarak bulunabilir. Komplekslerinde birçok hidrojen bağının yer alması nedeniyle, zirkonyum bitkisel tabaklama maddelerinin eş değeri olan bir mineral tabaklama

maddesi olarak anılmaktadır. Bu durum tabaklamanın stabilitesine önemli bir katkıda bulunmaktadır. Büyük boyuttaki zirkonyum kompleksleri özellikle retenajda dolgu maddesi olarak kullanılır ve sıkı bir cilt verirler. Bitkisel tabaklama maddelerine benzer tabaklama özellikleri nedeniyle hidrofilik yapıdadırlar. Ayrıca zirkonyum tabaklama maddesi kolajen ile krom gibi daha stabil koordinasyon bileşikleri meydana getirebilmektedir (Madhan et al., 2002; Fathima et al., 2003).

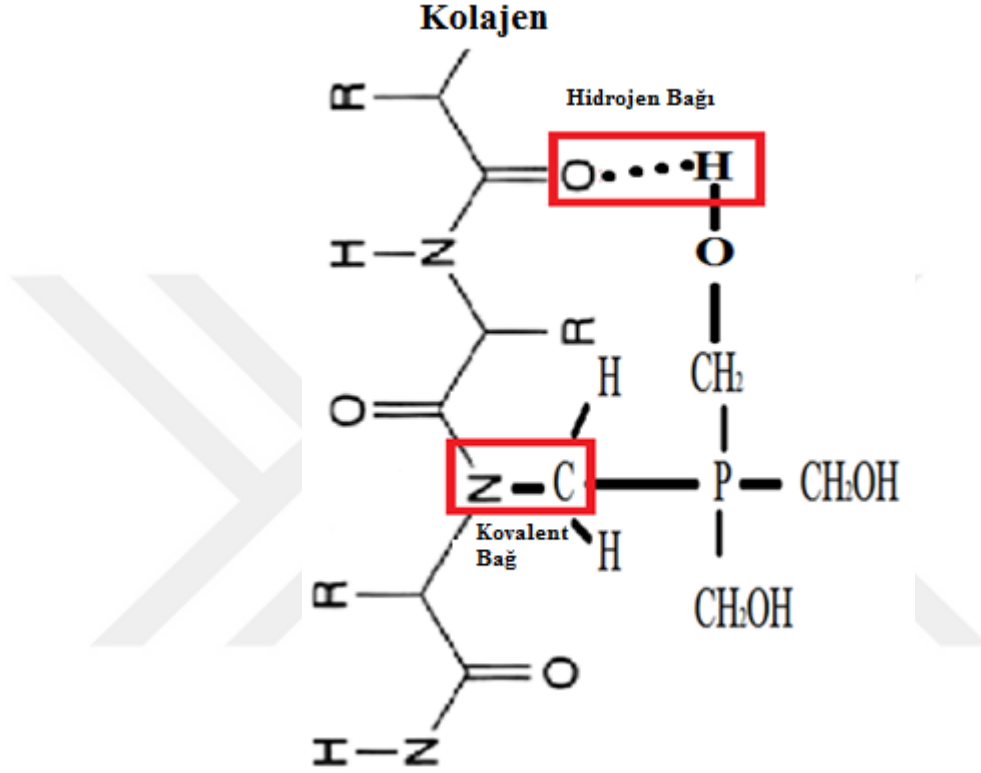


Şekil 2.5. Zirkonyum tabaklama mekanizması

Metal içermeyen derilerin üretimi için alternatif bir tabaklama maddesi olarak ortaya çıkan fosfonyum bileşikleri özellikle ortopedik deri üretiminde sıklıkla kullanılan organik bir tabaklama maddesidir. Tetrakis hidroksimetil fosfonyum sülfat (THPS), fosfonyumun en çok kullanılan formu olarak kolajen ile stabil bağlar teşkil edebilmektedir. THPS'nin hidroksimetil grupları kolajenin amino grupları ile kolaylıkla reaksiyona girmekte, böylelikle kısa ve güçlü çapraz kovalent bağlar meydana gelebilmektedir (Şekil 2.6). Ayrıca; THPS'nin hidroksimetil gruplarındaki hidroksil grupları peptid bakiyeleri ile hidrojen bağı ile reaksiyona girmektedir (Li et al., 2006; Shuangxi et al., 2008).

Fosfonyum tabaklama maddesi beyaz deri üretiminde diğer tabaklama maddeleriyle kombine olarak kullanılabilir. Fosfonyum tabaklama maddesi düşük toksisite, yüksek biyobozunurluk ve metal içermemesi gibi

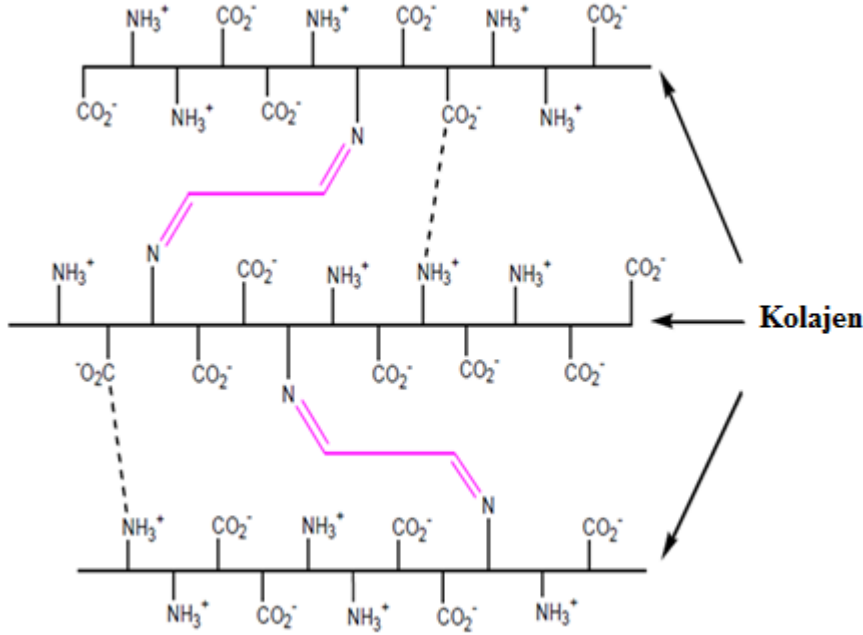
avantajlara sahiptir (Fathima et al., 2006). Fosfonyum tabaklama ile deri, yüksek hidrotermal stabilite ($T_s=80\text{ }^\circ\text{C}$), boyanabilirlik, alan kazanımı, mekanik etkilere dayanıklılık ve yüksek ışık haslığı gibi özellikler kazanır. Ayrıca fosfonyum tuzları wet-white ve wet-pink deri üretimleri için son derece uygundur (Fathima et al., 2005).



Şekil 2.6. Fosfonyum tabaklama mekanizması (Fathima et al. 2006)

Karbonil grubuna bağlı en azından bir hidrojen atomu içeren aldehit tabaklama maddeleri wet-white deri üretiminde kullanılan diğer önemli kimyasal maddelerdendir. Aldehitler yüksüzdür. Ancak; bağlanma sırasında amino gruplarından pozitif yükü alırlar (Şekil 2.7). Amino grubunun azotunun ortaklanmamış elektronları, aldehitin karbonil C atomuna nükleofilik olarak saldırır. Bu reaksiyon pH: 7'nin altında yavaşlar pH; 9'da en yüksek seviyeye ulaşır. Reaksiyon genellikle lizin aminoasidinin amino grupları üzerinden gerçekleşir. Reaksiyon sırasında schiff bazı oluşur. Tabaklama mekanizması hidroksimetillenmiş amino gurubu üzerinden proteinin diğer bazik grubuna kadar kompleksleşmesiyle devam eder (Covington, 2009). Aldehitler derinin daha ziyade ter, yıkama ve yırtılma dayanımını artırmak için kullanılır. Tek başlarına

tabaklayıcı etkileri düşük olduğundan diğer tabaklama maddeleri ile kombine olarak kullanılırlar (Covington, 1997).



Şekil 2.7. Aldehit tabaklama mekanizması (Covington, 2009)

Jianxun et al. (2010), bitkisel tanen, alüminyum ve oksazolidin kompleksi ile pikle keçi derileri üzerinde yeni bir wet-white deri üretim prosesi geliştirmişlerdir. Bu yöntemle üretilen derilerin hidrotermal stabilitesinin 112°C'nin üstünde olduğu tespit etmişlerdir.

Taylor et al. (2011), krom tabaklanmış derilere göre wet-white deri üretim proseslerinin en büyük eksikliğini; derilerin yeterince dolgun olmadıklarını belirledikleri çalışmada, wet-white derilerde bu dezavantajlı durumu ortadan kaldırmak için peynir altı suyu ve jelatin içerikli biyopolimerleri wet-white derilerin retenaj işlemlerinde kullanmışlardır. Bu şekilde üretilmiş derilerin boyun ve etek kısımlarındaki kalınlık değerleri, krom tabaklanmış derilerdeki değerlere yakın olduğu tespit etmişlerdir.

Ollé et al. (2011), derinin bozunmasını etkileyen önemli faktörlerin sıcaklık, bağıl nem ve UV radyasyon olduğunu belirtmişlerdir. Araştırmacılar yaptıkları çalışmada, bu bozunma sürecini etkileyen en önemli değişkenleri belirlemek ve

etkileşimleri kontrol etmek için krom tabaklanmış deriler ile fosfonyum tabaklanmış beyaz derileri çeşitli etkilere karşı denemişlerdir. Farklı yaşlanma koşullarının denendiği çalışmada krom tabaklanmış derilerin en çok UV radyasyonundan etkilendiği, buna karşın; wet-white derilerin en çok bağıl nemden etkilendiği gözlenmiştir.

Krishnamoorthy et al. (2013), ekolojik deri üretiminden yola çıktıkları çalışmalarında glutaraldehit ve D-Lysine ile yeni bir tabaklama maddesi geliştirmişlerdir. Bu tabaklama maddesi ile uygulanan tabaklama yönteminin wet-white deri üretim prosesi için çok uygun olduğu ve derilerin biyolojik parçalanabilirliklerinin yüksek olduğu belirlenmiştir. Ayrıca bu üretim prosesinin krom tabaklamaya göre çok daha çevreci olduğunu, atık su kirlilik parametrelerini önemli düzeyde azalttığını belirlemişlerdir.

Cao et al. (2015), wet-white deri üretiminde zirkonyum ve titanyum kompleksleri için farklı maskeleme maddelerinin etkisini araştırmışlardır. Araştırma sonucunda en yüksek hidrotermal stabiliteyi sağlayan maskeleme maddeleri sodyum formiyat ve sodyum sitrat olmuştur. Bu şekilde üretilmiş wet-white derilerde en yüksek büzülme sıcaklığı 77°C olarak tespit edilmiş, retenajda krom kullanımıyla bu değer 96.4°C'ye çıkmıştır.

Jianxun and Yanjuan (2015), deri üretiminde kromun atık yükünden kurtulmak için wet-white deri üretiminin etkili bir yöntem olduğunu belirledikleri çalışmalarında amfoterik organik bileşik içerikli yeni bir tabaklama maddesi sentezlemişlerdir. Bu tabaklama maddesi ile üretilmiş derilerde büzülme sıcaklığı 86°C olarak ölçülmüştür.

Jiabo et al. (2015), tannik asit ve laponit içerikli tabaklama maddesi ile yeni bir wet-white üretim prosesi geliştirmişlerdir. Araştırma sonuçlarına göre; deri özellikleri açısından %20 tannik asit ve % 3 laponit kombinasyonunun optimum oranlar olduğu, bu oranlarla üretilen derilerin büzülme sıcaklıklarının 89°C'nin üzerinde olduğunu belirlemişler ve derilerde 16 N/mm² lik çekme mukavemeti ölçmüşlerdir.

Wet-white deri üretimiyle ilgili tüm bu modifikasyon imkanlarına dayalı iyileştirmelere rağmen; wet-white derilerin wet-blue derilere göre daha düşük haslıklara sahip olduğu, derilerin termal dayanımlarının daha düşük olduğu ve bu özelliklere bağlı olarak mamul hale gelmiş derilerde kullanım performanslarının daha düşük olduğu gözardı edilemeyecek bir gerçektir (Olle et al., 2012a; Olle et al.,2012b).

Tez çalışmasında yakın gelecekte sürdürülebilirliği mümkün görülmeyen geleneksel krom tabaklama yöntemine alternatif bir teknolojik yaklaşım için, deri atıklarının hidrolizasyonu ile üretilen biyopolimerlerin tabaklama işleminde farklı wet-white tabaklama maddeleriyle birlikte kullanılmasıyla, fiziksel ve fizikomekaniksel özellikleri iyileştirilmiş wet-white derilerin üretilmesi hedeflenmiştir. Araştırmada kolajen hidrolizatlarının kullanılması ile wet-white derilerin en önemli dezavantajlarından olan düşük büzülme sıcaklığı ve esneklik ve dolgunluk gibi bazı fiziksel özelliklerin iyileştirilmesi de önemli bir başarı kriteri olarak görülmüştür.

3. MATERYAL ve METOT

3.1. MATERYAL

Tez çalışmasında biyopolimer olarak kullanılan kolajen hidrolizati, İskefe Gruba bağlı Halavet Gıda A.Ş. firması jeatin üretiminden yan ürün olarak elde edilen artıklardan tedarik edilmiş ve uygun formda fraksiyonlanarak kurutulup toz formuna getirilerek depolama stabilitesi kazandırılmıştır (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Araştırmada kullanılan biyopolimerler

Araştırmada tabaklama etkinliği reçeteler ile üretim denemelerinin tasarımlarında ve sürecin yürütülmesinde önemli görülmüş ve protein parçalanma ürünleri olan biyopolimerlerin tek başına deriyi dönüştürme etkisinin belirlenmesi çalışmaları planlanmış ve bu da “öz tabaklama etkisi” olarak tanımlanmıştır.

Deri üretiminde öz tabaklama denemelerinde ve diğer tabaklama maddeleriyle yapılacak kombine tabaklama işlemleri esnasında söz konusu bu biyopolimer derilere uygulanarak deri içerisindeki reaktif gruplarla reaksiyon kabiliyetine bağlı deri özelliklerini nasıl geliştirdiği belirlenmiştir.

Tez çalışmasında özellikle bu hidrolizatın kullanılmasının sebebi

Kazlıçeşme'nin grup şirketlerinde üretilmekte olan jelatinin bir atık ürünü olan kolajen hidrolizatının, deri üretiminde kullanılarak bu atık ürün için alternatif kullanım alanlarının geliştirilmesi çalışmaları yapılmıştır. Düşük kaliteli olan ve jelatin üretimi için atık sınıfına giren hidrolizatın yeni bir alanda kullanılması ile deri sanayinde katma değeri olmayan bir ürünün tabaklama yardımcı malzemesine dönüştürülmesi hedeflenmiştir. Araştırmada kullanılan protein hidrolizatlarının kimyasal özelliklerinin tanımlanması açısından tip test sonuçları aşağıdaki Çizelge 3.1.'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Araştırmada kullanılan kolajen hidrolizatlarının özellikleri

Özellikler	Kolajen Hidrolizatı
<i>Toplam organik madde</i>	% 89,81
<i>Toplam azot,</i>	% 14,74
<i>Organik azot</i>	% 14,60
<i>Organik karbon tayini</i>	% 40,09
<i>pH (%10 luk çözelti)</i>	4,87
<i>Nem</i>	% 9,1
<i>Klor</i>	% 2,1
<i>Renk</i>	Beyaz
<i>Form</i>	Toz

Çizelge 3.2. Araştırmada kullanılan kolajen hidrolizatlarının serbest amino asit içeriği

Analiz Parametreleri	Birim	Analiz sonucu (w/w)
Aspartik Asit	g/100 g	0,176
Glutamik Asit	g/100 g	0,324
Asparajin	g/100 g	0,367
Serin	g/100 g	<0,01 ^{RL}
Glutamin	g/100 g	<0,01 ^{RL}
Histidin	g/100 g	<0,01 ^{RL}
Glisin	g/100 g	2,256
Treonin	g/100 g	2,404
Sitruilin	g/100 g	<0,01 ^{RL}
Arjinin	g/100 g	2,231
Alanin	g/100 g	0,107
Tirozin	g/100 g	<0,01 ^{RL}
Sistin	g/100 g	4,02
Valin	g/100 g	<0,01 ^{RL}

Metiyonin	g/100 g	0,155
Norvalin	g/100 g	<0,01 ^{RL}
Triptofan	g/100 g	<0,01 ^{RL}
Fenilalanin	g/100 g	0,07
Izolösin	g/100 g	0,077
Lösin	g/100 g	0,1
Lizin	g/100 g	0,199
Hidroksiprolin	g/100 g	2,993
Sarkozin	g/100 g	<0,01 ^{RL}
Prolin	g/100 g	0,28
Serbest Aminoasitlerin Toplamı	g/100 g	15,76

Deri üretim reçetelerinde kullanılmak üzere nötral sinter (Tamol NNOL), yağ alkol sülfatı (Eusapon OC), sülfate-sülfite ester sentetik yağlama maddesi (Lipoderm Licker A-1), akrilik polimer (Relugan RE) ve glutaraldehit (Relugan GTW) BASF'den, paraffin sülfonat esaslı yağlama maddesi (Sirial TLM) fosfate ester yağ (Pellan 55 N), kombine yağ (Pellasan UK), alüminyum triformiyat (Pellutax ALF), sülfite balık yağı (Lipsol EW), lesitin bazlı yağ (Lipsol LQ), reçine tabaklama maddesi (Ukatan AG), akrilik sinter (Ukatan SLH) Schill+Seilacher'den, fosfonyum (Granofin F60) Stahl'dan, oksazolidin (Permasol TXM45) ve zirkonyum (Lecosin CZC) FGL international'dan, formik asit, sülfürik asit, sodyum formiyat, sodyum bikarbonat, amonyak, sodyum sitrat Ata Dilek Deri envanterinden temin edilmiştir.

Deri üretim çalışmalarında pikle sığır derilerinden, her deri sırt çizgisi hizasından iki eşit parçaya, aynı zamanda boyuna 6 parçaya bölünerek 12 parçaya ayrılmıştır. Reçetede belirtilen farklı oranlardaki kolajen hidrolizatları 2 deri parçası aynı anda işlem görecektir şekilde 3 paralelli olarak uygulanmıştır.

3.2. METOT

3.2.1. Kolajen hidrolizatlarının öztaklama yeteneklerinin belirlenmesi

Tez çalışmasında öncelikle kolajen parçalanma ürünlerinin (kolajen hidrolizatı) kendi başına tabaklama etkilerinin (öz tabaklama) belirlenmesi ve bu

etkiye bağılı olarak wet-white deri üretiminde tabaklama işlemi sırasında kullanılacak olan oranın belirlenmesi üzerinde çalışılmıştır. Tabaklama maddelerinin üretim reçetesi içindeki kullanım oranları deri özelliklerinin belirlenmesinde önemli bir etkidir. Tabaklama maddeleri, deri üretim reçetelerinde yeterli oranlarda kullanılmazsa istenilen deri özellikleri elde edilemeyebilir ve mamul derilerde stabilite ve mukavemet ile ilgili sorunlarla karşılaşılabilir. Bu sebeplerden ötürü deri üretiminde kullanılacak olan kolajen hidrolizatının oranının optimize edilmesi gerekli olmuştur. Optimizasyon çalışmaları için Çizelge 3.3'deki 'Protein Hidrolizati' oranı %0, %3, %5, %7, %10, %15, %20, %30 olarak kullanılmıştır.

Üretim çalışmaları pikle büyükbaş deriler üzerinde yürütülmüş, kalınlığı 3 mm'nin üzerinde olan bu derilerde kolajen hidrolizatlarının deriye nüfuziyetleri ve deri ile reaksiyonları sonucunda hidrotermal stabilite, kalınlık artışı ve mekanik özelliklerdeki iyileşme oranları belirlenmiştir.

Derilerin üretiminde takip edilen deri üretim reçetesi Çizelge 3.3'de verilmiştir.

Çizelge 3.3. Deriler için tasarlanmış deri üretim reçetesi

Proses	Miktar (%)	Malzemeler	Sıcaklık (°C)	Süre	Açıklamalar
Depikle	100	Su	35		
	10	NaCl (8°Be')		10 dk.	
					Deriler dolaba verilir.
	1	HCOONa		30 dk.	
	1	H ₃ CCOONa		30 dk.	
	2	Yağ alkol sülfati		20 dk.	
	1	NaHCO ₃		2x20 dk.	pH: 5.8-6.0
					Gece boyu işleme devam edilir (2 dk/Sa.)
Etleme					

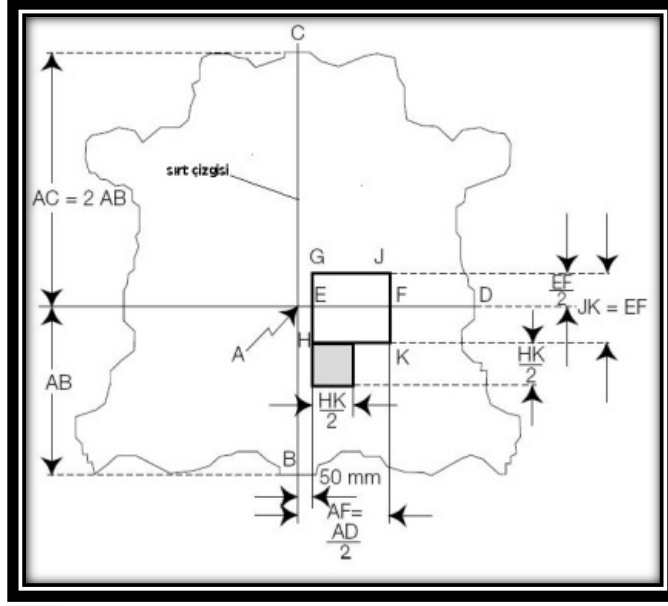
Yıkama×3	200	Su	37	30 dk.	Süz
	3	NaCl (2°Be')			
Pikle	60	Su	25		
	10	NaCl (8°Be')		10 dk.	
					Deriler dolaba verilir.
	2	HCOOH (1:10)		60 dk.	pH: 3.4-3,5
	X/2	Protein Hidrolizati		60 dk.	Kontrol
	X/2	Protein Hidrolizati		60 dk.	Kontrol
	+30	Su	30	6 Sa.	Gece boyu döndürme (4 devir/dakika)
	+100	Su	45	60 dk.	
	6	Sülfate-Sülfite ester sentetik yağlama maddesi			
	4	Parafin sülfonat esaslı yağlama maddesi		120 dk.	
	X	HCOOH (1:10)		60 dk.	pH: 3,2
	+400	Su	35	5 dk.	
Süz-yıka- askı kurutma					

Kolajen hidrolizatları ile yapılan tabaklama işleminden sonra deriler normal koşullarda 48 saat süreyle askıda kurutmaya bırakılmıştır.

3.2.2. Kolajen hidrolizatları ile yapılan tabaklama işlemi ve deri kalite özelliklerinin belirlenmesi

3.2.2.1. Analizler için mamul derilerden örnek alma ve örneklerin analizlere hazırlanması

Kolajen hidrolizatları ile tabaklanmış derilerden örnek alma, Şekil 3.2'de gösterildiği gibi; TS EN ISO 2418 standardına uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Şekilde görülen GJKH karesinden fiziksel testler için, HK/2 karesinden ise kimyasal analizler için gerekli olan örnekler alınmıştır.

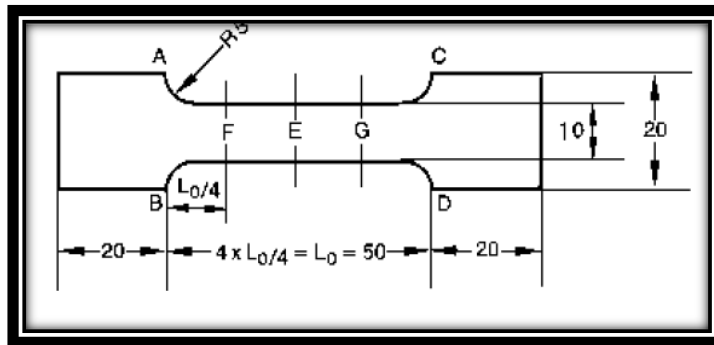


Şekil 3.2. Bütün deriden örnek alma

Alınan deri örnekleri TS EN ISO 2419'a göre 48 saat süreyle 20 ± 2 °C sıcaklık ve $\% 65 \pm 5$ bağıl nem içeren bir odada tutularak kondisyonlanmıştır. Fiziksel testlerde kullanılmak üzere gerekli olan deri kalınlıklarının tayini ise TS 4117 ve EN ISO 2589'a göre yapılmıştır. Deri maddesi tayini için alınan deri örnekleri 700-1000 devir/dakika dönüş hızına sahip 4 mm çaplı delikli elek tablası olan Retsch Mühle marka kesici değirmende öğütülerek toz haline getirilmiştir.

3.2.2.2. Çekme mukavemeti tayini

Kolajen hidrolizatlarının derilerin çekme mukavemeti üzerindeki etkisinin belirlenmesi Shimadzu AG-IS test cihazında (Şekil 3.4) TS 4119 EN ISO 3376 Çekme mukavemeti tayini standardına göre belirlenmiştir.



Şekil 3.3. Çekme mukavemeti testi için kullanılan şablon



Şekil 3.4. Shimadzu AG-IS test cihazı

Mamul deriden alınan deri örnekleri Şekil 3.3' de gösterilen şablona göre yapılmış pres bıçaklar yardımıyla kesilmiştir. Çekme mukavemeti tayini için E, F, G noktalarından üç ayrı kalınlık ölçümü yapılarak ortalaması alınmıştır. Analiz için; Shimadzu AG-IS test cihazının çeneleri arasındaki mesafe 50 mm'ye ayarlanmış ve deri örnekleri AB ve CD kenarlarından cihazın alt ve üst çenelerine sıkıca tutturulmuştur. Cihazın çenelerin hızları 100 ± 10 mm/dk'ya ayarlanmış ve deri örneği kopana kadar işleme devam edilmiştir. Cihaz tarafından hesaplanan çekme mukavemeti N/mm^2 cinsinden okunmuştur.

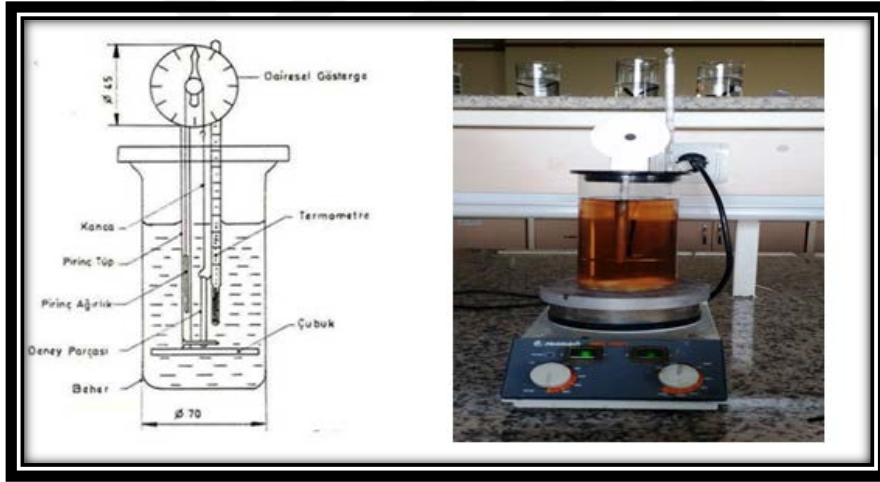
3.2.2.3. Termal stabilite tayini

Kolajenin termal stabilitesi proteinin karakterizasyonu için önemlidir. Hidrotermal stabilite ile kolajenin yapısı hakkında bilgi edinilerek kimyasal olarak modifiye edilip edilmediği ya da doğal yapıda olup olmadığı anlaşılmaktadır. Termal stabilite; derinin ısı etkisine karşı davranışı ile belirlenir. Denatürasyon sıcaklığı veya büzülme sıcaklığı olarak tanımlanır. Tabaklama işlemi görmemiş kolajenin büzülme sıcaklığı $65^{\circ}C$ 'dir. Tabaklama işleminde kullanılan kimyasal maddelere bağlı olarak derinin termal stabilitesi değişmektedir (Covington, 2009).

Termal stabilite deri kalitesi ile doğrudan alakalı olan bir parametre olarak deri ürünlerinin kullanım ömrünü ve alanını belirlemektedir. Deri sanayinde hidrotermal stabilitenin değerlendirilmesi sulu ortamda kolajenin büzülmesine yönelik olarak tanımlanmış standart metot ile gerçekleştirilmektedir. Ayrıca diferansiyel taramalı kalorimetre ile derinin denatürasyon sıcaklığının belirlenmesi son yıllarda öne çıkan bir yöntemdir (Budrugeac, 2015).

3.2.2.3.1. Büzülme sıcaklığı (T_s) tayini

Kolajen hidrolizatı ile üretilmiş derilerin büzülme sıcaklığı (T_s) tayinleri standart test metoduna göre gerçekleştirilmiştir (IUP 16, 2002). Büzülme sıcaklığı tayininin temel ilkesi; deri test örneğinin sıcak su içinde bir düzenekte tutulması ve örneğin büzülmeye başladığı andaki sıcaklığın ölçülmesine dayanmaktadır.



Şekil 3.5. Büzülme sıcaklığı test aparatı

Büzülme sıcaklığının tayini Şekil 3.5.'deki düzenek yardımıyla belirlenmiştir. Bunun için deri örneklerinden 3 mm x 50 mm boyutlarında test örnekleri kesilmiş, düzenekte asılması için iki ucundan 5 mm içeride ve kenarlarından eşit uzaklıkta iki delik açılmıştır. Deri parçası, 300 mL (1:3) gliserol-su karışımı bulunan ve sıcaklığı 40 °C'ye getirilmiş düzenekteki beher içinde üst ucu kancaya, alt ucu ise iğneye takılarak asılmıştır. Isıtıcı sıcaklığı dakikada 2 °C artıracak şekilde ayarlanmıştır. Dairesel göstergesi hareket ettiği andan itibaren 30 saniye aralıklarla sıcaklık ve ibrenin gösterdiği değer

kaydedilmiştir. Bu işleme deri parçası tamamen büzülene kadar devam edilmiştir. Derinin büzülme sıcaklığının tespiti için, kaydedilen değerlerden ibrenin gösterdiği en yüksek değer yarısı alınarak bu değere denk gelen sıcaklık değeri okunmuş ve bu değer analiz edilen derinin büzülme sıcaklığı olarak kaydedilmiştir.

3.2.2.3.2. Diferansiyel taramalı kalorimetre ile termal stabilitenin tayini

Deri ürünlerinin termal davranışlarının belirlenmesi; nihai ürünün kalite ve kullanım alanının karakterize edilmesi açısından önemli bir kriterdir (Hoefer et al., 2013; Nalyanya et al., 2016). Termal yöntemler, sıcaklık ile bir sistemin kütle, reaksiyon hızı veya hacim gibi bazı özellikleri arasındaki dinamik ilişkinin incelenmesine dayanmaktadır. Birçok termal analiz yöntemi bulunmakla birlikte; diferansiyel taramalı kalorimetre ile termal analiz yöntemi en çok kullanılan yöntemlerin başında gelmektedir. DSC ile termal analizin gerçekleştirilmesi esnasında farklı tip materyaller için farklı koşullar ve analiz kapları kullanılmaktadır. Analizlerde başlangıç-bitiş sıcaklıkları, dakikadaki sıcaklık artışı, kullanılan pan'ların cinsleri, pan'ların açık, kapalı veya delikli olması, kullanılan gazların akış hızının elde edilecek termogramlar üzerinde oldukça etkili olduğu ve sonuçları değiştirdiği bilinmektedir (Carsote et al., 2014; Budrugaç, 2015). Bu nedenle analizi yapılacak olan ürünün analiz sırasındaki davranışı önceden yorumlanarak doğru koşulların ve materyallerin kullanımı önem arz etmektedir.

DSC ile termal analizler hidrolizat ile tabaklanmış deriler üzerinde Shimadzu DSC 60 plus cihazı ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.6). Analizi yapılacak deri örnekleri 3-4 mg arasında olacak şekilde tartılmış, sistemdeki azot gazının (%99.99 saflıkta) akış hızı 20 mL/dk olarak ayarlanmıştır. Deri örneklerinin termal analizi için; hermetik panlar kullanılmış ve dakikada 10 °C sıcaklık artışı ile kuru örneklerin analizleri 25-250 °C arasında gerçekleştirilmiştir. Kuru yapılan analizlerde hermetik panlar içerisinde oluşabilecek basınç nedeniyle panlar üzerinde iğne ile 3 adet delik açılmıştır. Kuru derilerin denatürasyon sıcaklıklarının (T_d) tespiti için analizlerden elde edilen termogramlardaki pik noktaları alınmıştır.



Şekil 3.6. Deri örneklerinin analizi için kullanılan DSC cihazı

3.2.2.4. Kolajen hidrolizatlarının deriler üzerindeki doldurucu etkisinin tayini

Tabaklama işleminde kullanılan kolajen hidrolizatlarının deriler üzerindeki doldurucu etkisinin (%) belirlenmesi için derilerin tabaklama öncesi ve tabaklama sonrası kalınlıkları ölçülüp derilerde meydana gelen yüzde kalınlık artışları hesaplanmıştır. Yaş haldeki deri kalınlıklarının tayini ISO 2589 standart test metodu dikkate alınarak yapılmıştır. Tabaklama işleminin tamamlanmasının ardından deri örnekleri, deri üretim dolabından çıkarılmış, tüm örnekler aynı işlem uygulanacak şekilde derilerin üzerinden akan sular süzdürüldükten sonra derilerin yaş haldeki kalınlıkları 0,1 mm hassasiyete sahip özel bir deri kumpası kullanılarak belirlenmiştir. Deri, cilt yüzü yukarı gelecek şekilde aletin çeneleri arasına yerleştirilmiş ve yük yavaşça uygulandıktan sonra 5 saniye içerisinde değer okunmuştur. Ölçümler; baskı ayağı, numune ve örs yatay konumda iken yapılmıştır. Analizler 4 paralelli olarak gerçekleştirilmiş ve meydana gelen kalınlık artışları % olarak verilmiştir.

3.2.3.5. Deri maddesi tayini

Deri maddesi miktarının saptanması için örnekteki toplam azot miktarının saptanması gerekmektedir. Bu da Kjeldahl yöntemiyle bulunur. Bu yöntemin esası H_2SO_4 ile yaş deri örneğindeki organik N'u, NH_4-N 'u şekline dönüştürmek ve alkali ortamda yapılan destilasyon sonucu açığa çıkan ve borik asit içinde

yakalanan NH_3 miktarından derilerin toplam N içeriğini belirlemektir. Derideki proteinlerin azota göre gravimetrik faktörü 5,62 olduğundan bulunan toplam azot miktarı 5.62 ile çarpılarak örnekteki toplam deri maddesi bulunur. Bu değerden yüzde deri maddesi miktarı hesaplanır (Mamul deriler - Azot ve deri maddesi tayini-TS 4134).

3.2.2.6. Taramalı elektron mikroskopuyla strüktürel karakterizasyon

Protein hidrolizatlarıyla üretilmiş derilerde deri liflerinde meydana gelecek değişikliklerin kontrol edilmesi amacı ile Hitachi TM 1000 masa üstü taramalı elektron mikroskobu ile görüntüler alınmıştır (Şekil 3.7).



Şekil 3.7. SEM cihazı

3.2.3. Kolajen hidrolizatları ile wet-white tabaklanmış derilerin üretilmesi

Tez çalışmasında doğal polimerler olarak protein parçalanma ürünleri olan kolajen hidrolizatlarının tek başlarına tabaklama etkinlikleri belirlendikten sonra wet-white tabaklama yardımcı malzemesi olarak kullanılması için farklı tabaklama maddelerinin kullanıldığı deri üretim reçeteleri oluşturulmuştur. Ürünlerin kullanım alanı ve beklentilere göre tasarılan bu farklı wet-white tabaklama reçetelerine göre üretilen derilerin özellikleri belirlenmiş ve bu veriler mamul deri üretimi için değerlendirilmiştir. Wet-white tabaklama özelliklerinin iyileştirilmesinde farklı beyaz tabaklama maddelerinin kolajen hidrolizatı (%7,

%10 ve %15) ile yaptığı kombine tabaklama işlem reçeteleri Çizelge 3.4 – Çizelge 3,7’de verilmiştir.

Çizelge 3.4. Alüminyum ile kombine tabaklama işlem reçetesi

Kullanılan Malzeme	Kullanım Oranı (%)	Süre	Yoğunluk	Sıcaklık	pH
Su	50		6-7 ⁰ Be'	25 ⁰ C	
Biyopolimer	X				
Sülfite yağ	5	60 dk .			
Formik asit	0,8	60 dk .			2,9
Biyopolimer	X	30 dk .			
Alüminyumtriformiyat	5	30 dk .			
Alüminyumtriformiyat	5	90 dk			
Sülfite yağ	5	30 dk .			
Sodyum bikarbonat	0,5	30 dk.			
Nötral sinter	1,5	45 dk .			4
Lesitin	3,0	40 dk.			
Sodyum bikarbonat	0,5	30 dk.			4,2

Çizelge 3.5. Fosforyum ile kombine tabaklama işlem reçetesi

Kullanılan Malzeme	Kullanım Oranı (%)	Süre	Yoğunluk	Sıcaklık	pH
Su	50		4- 5 ⁰ Be'	25 ⁰ C	
THPS	5				
Biyopolimer	X	60 dk			
Sodyum bikarbonat	0,5	60 dk			4,0
Biyopolimer	X				
Tara	5	60 dk			
Fosfate ester yağ	5				
Sülfite balık Yağı	5	30 dk			
Sodyum bikarbonat	0,3				
Akrilik polimer	4	30 dk			
Lesitin	3	60 dk			
Formik asit	0,7	60 dk			

Çizelge 3.6. Zirkonyum ile kombine tabaklama işlem reçetesi

Kullanılan Malzeme	Kullanım Oranı (%)	Süre	Yoğunluk	Sıcaklık	pH
Su	50		6-7 ⁰ Be'	25 ⁰ C	
Biyopolimer	X	30 dk			
Sülfite yağ	5	60 dk			
Formik asit	0,8	60 dk			2,9
Biyopolimer	X	30 dk			
Sodyum sitrat	5	30 dk			
Zirkonyum sülfat	10	30 dk			
Sülfite yağ	5	60 dK			
Sodyum bikarbonat	0,5	30 dk			
Nötral sinter	1,5	45 dk			4
Lesitin	3	40 dk			
Sodyum bikarbonat	0,5	40 dk			4,2

Çizelge 3.7. Aldehit ile kombine tabaklama işlem reçetesi

Kullanılan Malzeme	Kullanım Oranı (%)	Süre	Yoğunluk	Sıcaklık	pH
Su	50		4- 5 ⁰ Be'	25 ⁰ C	
Gluterdialdehit	3				
Biyopolimer	X	60 dk			
Sodyum bikarbonat	5	60 dk			4,0
Biyopolimer	7				
Oxazolidin	5	60 dk			
Fosfate ester yağ	5				
Sulfite balık yağı	5	30 dk			
Sodyum bikarbonat	0,3	45 dk			
Lesitin	3	60 dk			
Formik asit	0,7	60 dk			

3.2.4. Wet-white tabaklanmış deriler üzerinde yapılan çalışmalar

3.2.4.1. Analizler için mamul derilerden örnek alma ve örneklerin analizlere hazırlanması

Araştırmada fiziksel testler ve deri maddesi tayini için kullanılacak olan deri örnekleri TS EN ISO 2418 Mamul Deriler, Laboratuvar Analizleri İçin Numune Alma standartında belirtildiği şekilde alınmıştır.

3.2.4.2. Görünür yoğunluk tayinleri

Deri örnekleri iç cephesi 70 mm çapında dairesel bir silindir ile pres bıçakla kesilmiş ve örnek kalınlığı merkezden yaklaşık 20 mm mesafede, köşeleri eşkenar üçgen oluşturan üç noktadan ölçülmüştür. Örnek çapı cilt yüzünden birbirine dik doğrultuda iki yönden ölçülmüş, deri örnekleri tartılmıştır. Deri örneğinin hacmi (V), cm³ cinsinden silindir hacminin hesaplanmasında olduğu gibi tespit edilmiştir. Daha sonra aşağıda verilen formülden derilerin görünür yoğunlukları hesaplanmıştır.

$$V = (r^2 \times \pi \times h) \quad r: \text{Örnek Yarıçapı (cm)} \quad h: \text{Örnek kalınlığı (cm)}$$

$$\text{Görünür yoğunluk (Q)} = \frac{\text{Örnek ağırlığı (g)}}{\text{Örnek hacmi (cm}^3\text{)}}$$

3.2.4.3. Çekme mukavemeti tayinleri

Wet-white tabaklanmış derilerdeki çekme mukavemeti TS 4119 EN ISO 3376 standardına göre belirlenmiştir.

3.2.4.4. Kalıcı uzama tayinleri

Kalıcı uzama tayini için 250 x 10 mm boyutlarında şablon bıçağı derilerin sırça tarafına bastırılarak altı parça test örneği kesilmiştir. Bu parçaların üçü bıçağın uzun tarafının sırt çizgisine dik, diğer üçü de bıçağın uzun tarafının sırt çizgisine paralel olarak alınmıştır. ISO 17236:2002'ye göre, örneklerin her kısa kenarlarından 35 mm ± 5 mm uzaklıkta o kısa kenara paralel birer çizgi çekilmiştir ve cetvelle iki çizgi arasındaki uzaklık L_0 en yakın 1 mm'ye yuvarlanarak ölçülmüştür. Shimadzu AG-IS cihazında, cihazın çeneleri 200 mm açılmıştır ve örneğin kısa kenarları çenelerin kenarına paralel olacak ve her çene de örneğin 25 mm'sini sıkıca tutacak şekilde örnek yerleştirilmiştir. Gerilme test makinesi, yük $20.0 \pm 0.5 \text{ N}$ ' a varana kadar çalıştırılmıştır. Bu yüke varılır varılmaz piston kafası o andaki pozisyonda 10 ± 1 saniye boyunca durdurulmuştur. Daha sonra piston kafası mümkün olduğunca hızlı bir şekilde başlangıç pozisyonuna döndürülmüştür. Örnek beş kere aynı germe işlemine tabii tutulmuş, gerilme sürecine en son kez yüke tabii tutulduktan hemen sonra test makinesinden çıkartılmıştır. Kronometre başlatılmış ve ilk başta belirtilen çizgiler en üste gelecek şekilde örnek düz bir yere yatırılmıştır. Örnek makineden alındıktan 60 ± 5 saniye sonra çizgiler arasındaki uzaklık L_1 en yakın 1 mm'ye yuvarlanarak ölçülmüştür. Deney numunesi parçasının kalıcı uzaması (E_s) yüzde cinsinden aşağıda verilen formül yardımıyla hesaplanmıştır.

$$E_s = (L_1 - L_0) \times 100 / L_0$$

3.2.4.5. Termal stabilite tayinleri

3.2.4.5.1. Büzülme sıcaklığı (T_s) tayini

Wet-white tabaklanmış derilerin büzülme sıcaklığı (T_s) tayini IUP 16 standart test metoduna göre gerçekleştirilmiştir (IUP 16, 2002).

3.2.4.5.2. Diferansiyel taramalı kalorimetre ile termal stabilitenin tayini

Analizi yapılacak deri örnekleri 3-4 mg arasında olacak şekilde tartılmış, sistemdeki azot gazının (%99.99 saflıkta) akış hızı 20 mL/dk olarak ayarlanmıştır. Deri örneklerinin termal analizi için; hermetik panlar (3 delikli) kullanılmış ve dakikada 10 °C sıcaklık artışı ile kuru örneklerin analizleri 25-250 °C arasında gerçekleştirilmiştir. Derilerin denatürasyon sıcaklıklarının (T_d) tespiti için analizlerden elde edilen termogramlardaki pik noktaları değerlendirilmiştir.

3.2.4.6. Wet-white tabaklama işleminin deriler üzerindeki doldurucu etkisinin tayinleri

Farklı wet-white tabaklama maddelerinin kolajen hidrolizatları ile oluşturduğu kombine tabaklamanın deriler üzerindeki doldurucu etkisinin (%) belirlenmesi için derilerin tabaklama öncesi kalınlıkları, tabaklama sonrası kalınlıkları ölçülüp derilerde meydana gelen yüzde kalınlık artışları hesaplanmıştır. Yaş haldeki deri kalınlıklarının tayini ISO 2589 standart test metodu dikkate alınarak yapılmıştır (ISO 2589, 2002).

3.2.5. Wet-white deri ürünlerinin üretilmesi

Tez çalışmasının bu aşamasında kullanım optimizasyonu çalışmalarına dayalı olarak 4 farklı wet-white tabaklama reçetesi oluşturulmuş ve biyopolimerin wet-white özelliklerini iyileştirmesi amaçlı deri kullanım alanına bağlı beklentilere göre tasarlanmış bu reçetelerde ürüne yönelik çalışmalar yapılmıştır. Endüstriyel amaçlı kullanıma yönelik 4 farklı reçete için büyük ölçekli üretim denemeleri (70 adet pikle sığır derisi) Şekil 3.8'de gösterilen, Ata Dilek Deri'de bulunan deri üretim dolabında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.8. Deri üretim dolabı

Bu kapsamda tabaklamada elde edilen deri karakteristiklerini değiştirmeden temel bir yağlama-boyama reçetesi uygulanarak bu tür üretimin temel olarak yeterliliği ortaya konmaya çalışılmıştır. Parti derilere Çizelge 3,4 – Çizelge 3,7’deki tabaklama reçeteleri uygulandıktan sonra Çizelge 3,8’deki yağlama-boyama reçetesi uygulanmış ve deriler askıda kurutmaya alınmıştır.

Çizelge 3.8. Derilere uygulanan boyama-yağlama işlem reçetesi

İşlem	Kullanılan Ürün	%	Sıcaklık (°C)	pH	Süre	
Islatma	Su	300	35		30 "	SÜZ
	Su + amonyak %0,05	100	35	5,5		
Yağlama	Kombine yağ					
	Hidrolizat	1				
Boyama	Boya	4			60"	
	Su	150				
Fiksasyon	HCOOH	2,5		4		

3.2.6. Wet-white deriler üzerinde yapılan çalışmalar

Deri üretim reçetesinin tamamlanmasının ardından askı kurutmaya alınan derilere “3.2.4. Wet-White tabaklanmış deriler üzerinde yapılan çalışmalar” bölümünde açıklanan çeşitli analizler yapılmıştır. Derilere uygulanan analizler sırasıyla Çizelge 3.9’da da verilmiştir.

Çizelge 3.9. Wet-white derilere uygulanan analizler

Yapılan analizler	Standart Yöntem
Analizler için mamul derilerden örnek alma ve örneklerin analizlere hazırlanması	TS EN ISO 2418 TS EN ISO 2419

Görünür yoğunluk tayini	Kurum içi metot (Kazlıçeşme Lab.)
Çekme mukavemeti tayini	TS 4119 EN ISO 3376
Kalıcı uzama tayini	ISO 17236:2002
Büzülme sıcaklığı (Ts) tayini	IUP 16, 2002
Diferansiyel taramalı kalorimetre ile termal stabilitenin tayini	Kurum içi metot (Deri Mühendisliği)
Doldurucu etkinin tayini	ISO 2589, 2002
Yumuşaklık tayini	Kurum içi metot (Kazlıçeşme Lab.)

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Kolajen hidrolizatlarını karakterizasyonu ile ilgili bulgular ve tartışma

Tez çalışmasının paralelinde yürütülen “0322.STZ.2013-2” nolu “Doğal Polimerler Kullanılarak Wet-White Deri Ürün Özelliklerinin Geliştirilmesi” isimli SAN-TEZ Projesinde, proje ortağı olan Kazlıçeşme Deri Ürünleri Araştırma Geliştirme San. Ve Tic. Ltd. Şti.’nin yaptığı pazar araştırmalarından elde edilen hidrolizatların içerik analiz sonuçları Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Pazardaki belli başlı protein hidrolizatu karakterli ürünlerin içerik analiz sonuçları

ÜRÜNLER	NEM	pH	KÜL	PROTEİN	KARBONHİDRAT	TOPLAM AMİNO ASİT
A1401565	3,4	6,78	8,86	10,46	76,72	11,35
A1401566	4,38	6,44	49,08	13,98	31,82	10,92
A1401567	9,05	8,17	15,07	22,06	53,13	20,52
A1401568	6,1	6,59	28,53	18,35	45,97	17,23

Yapılan karşılaştırmalı ürün özellikleri araştırmalarında; pazardaki ürünlerin genellikle tez çalışmasında kullanılan kolajen hidrolizatu gibi protein, karbonhidrat ve anorganik tuzlar karışımı oldukları belirlenmiştir. Protein hidrolizatları ve karbonhidrat içerikli olan bu ürünlerin daha ziyade tabaklama yardımcı maddesi ve retenaj maddesi olarak uygun özellikler taşıdığı ön görülmüştür. Bunun yanında mineral madde içeriği yüksek olanların (kül miktarları yüksek bulunan örnekler) ise daha iyi tabaklayıcı etkiye sahip özellikler

taşımasına bağlı olarak tabaklama işleminde kullanımının daha uygun olduğu düşünülmüştür. Tez çalışmasında kullanılan kolajen hidrolizatının amino asit içeriği 15,76 toplam azot içeriği ise 14,60 olarak verilmiştir. Bu hidrolizatların ise hem deriyle stabil bağlar kurarak termal stabiliteyi artıracakları, hem sahip oldukları organik karbon içeriğine bağlı olarak iyi bir doldurucu etki göstereceği hem de wet-white tabaklama maddeleri ile de kompleks oluşturarak iyi bir tabaklama yardımcısı olacağı kanaatine varılmıştır. Bu doğrultuda tez çalışmasında kolajenin kısmi bozundurma ile jelatine dönüştürülmesinde elde edilen ve jelatin olarak değerlendirilemeyen yan ürünlerin kimyasal özelliklerine dayalı olarak potansiyel bir değerlendirme imkânı olarak deri üretiminde kullanılabilirliği araştırılmıştır.

4.2. Kolajen hidrolizatlarının öztapaklama yetenekleri ile ilgili bulgular ve tartışma

Kolajen hidrolizatının tabaklama yeteneğinin belirlenmesi ve deri üretim reçetelerinde yüzde kullanım oranının optimizasyonu için, Çizelge 3.3'deki 'Protein Hidrolizati' oranı %0, %3, %5, %7, %10, %15, %20, %30 olarak kullanılmıştır.

Farklı oranlarda kullanılan kolajen hidrolizati ile yapılan tabaklama işleminde banyodaki tüketim çok iyi olmuş ve banyoda hidrolizat kalıntısı kalmamıştır. Kullanılan oranlardan optimum oranı belirlemek için kolajen hidrolizati ile üretilen derilerin stabilite ve mukavemet özellikleri belirlenmiştir.

4.3. Kolajen hidrolizatları ile tabaklanmış derilere uygulanan analizler ile ilgili bulgular ve tartışma

4.3.1. Çekme mukavemeti tayinleri ile ilgili bulgular ve tartışma

Deriden mamul ürünler, kullanımları sırasında farklı şekil ve büyüklükteki kuvvet uygulamalarına maruz kalabilirler. Kuvvet uygulaması sırasında çekmeden uzayabilen ve kuvvet uygulaması ortadan kalktığında eski haline dönebilen

bununla birlikte deri türüne bağlı olarak çok yüksek kuvvet uygulamalarında bu kuvvete karşı koyamayıp kopan bir deri lifinin mukavemet özelliği, lif yapısında bulunan proteinlere, proteinin sahip olduğu dayanıklı üçlü heliks yapısına ve bu yapının çeşitli kimyasallarla yaptığı bağlar sonucundaki özelliklerine bağlıdır (Covington 1997).

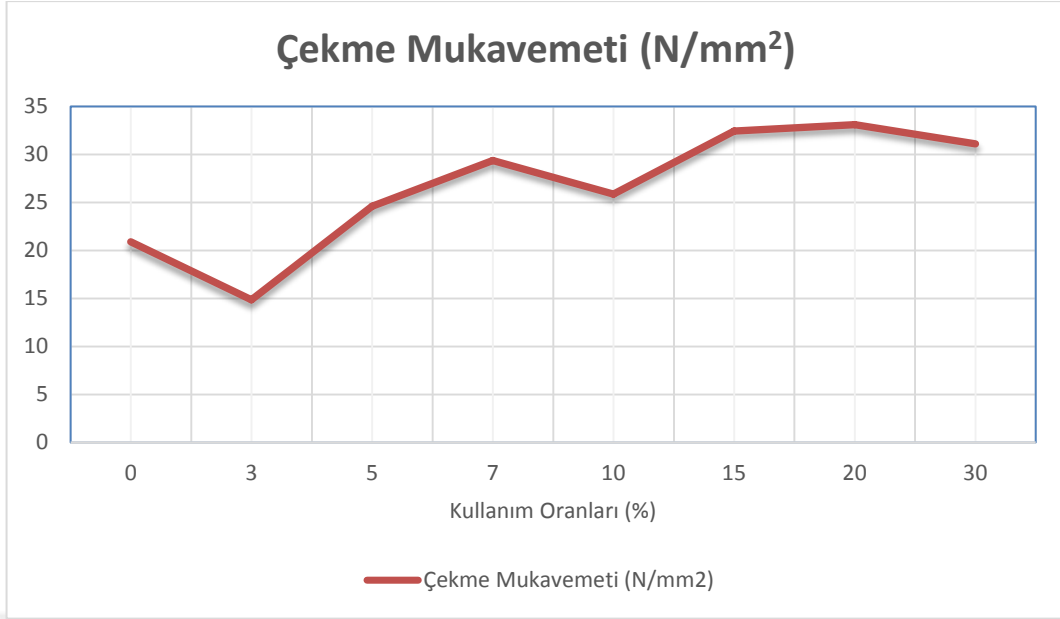
Çekme mukavemeti, derinin performans özelliklerini belirleyen en önemli mukavemet özelliklerinden birisidir. Tabaklama işleminde kullanılan kimyasal maddelerin ve bu maddelerin kullanım oranının direkt olarak çekme mukavemeti üzerine etkisi bulunmaktadır (Senthil et al., 2015). *Munoz et al (2002), krom tabaklanmış deri atıklarından elde ettikleri hidrolizatı derilerin tabaklanmasında kullanıldığında derilerin mukavemet özelliklerinde önemli artış olduğunu belirtmiştir.*

Kolajen hidrolizatı ile tabaklanmış deriler üzerinde yapılan çekme mukavemeti değerleri Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Kolajen hidrolizatları ile tabaklanmış derilerin çekme mukavemeti bulguları

Kullanım Oranı (%)	Çekme Mukavemeti (N/mm ²)
0	20,9
3	14,86
5	24,61
7	29,38
10	25,89
15	32,45
20	33,11
30	31,10

Çekme mukavemeti sonuçları incelendiğinde; kontrol grubu örneklerin çekme mukavemeti 20,9 N/mm² olduğu tespit edilmiştir. Derilerdeki en yüksek çekme mukavemeti %20 kolajen hidrolizatı ile tabaklanmış derilerde 33,11 N/mm² olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.1. Çekme mukavemeti değerleri

Şekil 4.1 incelendiğinde kolajen hidrolizatı ile tabaklanmış örneklerde kolajen hidrolizatının oranının artmasıyla çekme mukavemeti değerlerinde artış görülmektedir. Bununla birlikte %15, %20 ve %30 kolajen hidrolizatı oranı ile tabaklanmış derilerde çekme mukavemeti arasında önemli derecede bir değişiklik meydana gelmediği belirlenmiştir.

Elde edilen çekme dayanımı değerleri daha önce yapılmış olan çalışmalarla karşılaştırıldığında;

Çekme mukavemeti değerleri ile ilgili literatürler incelendiğinde; UNIDO (1976), kromla tabaklanmış derilerin çekme dayanımlarının en az 10 N/mm² olması gerektiğini bildirmiştir. BASF (1996), deri teknolojileri için yayınladığı el kitapçığında çekme mukavemetinin en az 20 N/mm² olması gerektiğini bildirmiştir.

Etleme atıklarından elde olunan protein hidrolizatlarının krom ile kombine olarak kullanıldığı bir çalışmada çekme dayanımının, hidrolizat ile tabaklanmamış derilere göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Derilerdeki çekme dayanımı değerinin 18 N/mm² ile 19,5 N/mm² arasında değiştiği tespit edilmiştir. Protein hidrolizatlarının krom retenaj işleminde kullanıldığında ise çekme dayanımı değerinin 18,6 N/mm² ile 20,5 N/mm² arasında değiştiği bildirilmiştir.

(Kanagaraj et al., 2002; Kanagaraj et al., 2015).

Sonuçlar değerlendirildiğinde minimum % 5 kolajen hidrolizatının tabaklama işleminde kullanımının, literatürde belirtilen değerlerden daha iyi değerler kazandırdığı ve deriden istenen çekme mukavemeti değerlerini sağladığı tespit edilmiştir.

4.3.2. Termal stabilite tayinleri ile ilgili bulgular ve tartışma

4.3.2.1. Büzülme sıcaklığı tayini ile ilgili bulgular ve tartışma

Kolajen proteininde büzülme sıcaklığı ölçümlerinin kullanılmasının genel olarak tabaklama derecesinin veya ham derinin mamul hale dönüşüm derecesinin ampirik bir ölçümü olarak kabul edilmektedir (Nayudamma, 1958). Herhangi bir işleme tabi tutulmamış ham derinin büzülme sıcaklığı 60 °C ile 65 °C arasında değişmekte, blöselerde ise bu sıcaklık değeri 40 °C ile 60 °C arasında olabilmektedir (Covington, 2009).

Hidrotermal stabilite geleneksel olarak özel test aparatları sayesinde büzülme sıcaklığı ile ölçülmektedir. Büzülme su varlığında gerçekleşen, lifler arasındaki stabil bağların kırılması sonucu elde edilen kinetik prostestir. Hidrotermal stabilitenin kontrolü sırasında stabilitenin bozulması olarak ortaya çıkan reaksiyon, kolajendeki intermoleküler bağların zayıflaması, polipeptit zincirlerini bir arada tutan kovalent bağların ve hidrojen bağlarının bozulması, moleküller içi çapraz bağların çekmesi ve heliks yapısının bozulması olarak ortaya çıkmaktadır (Usha and Ramasami, 2008).

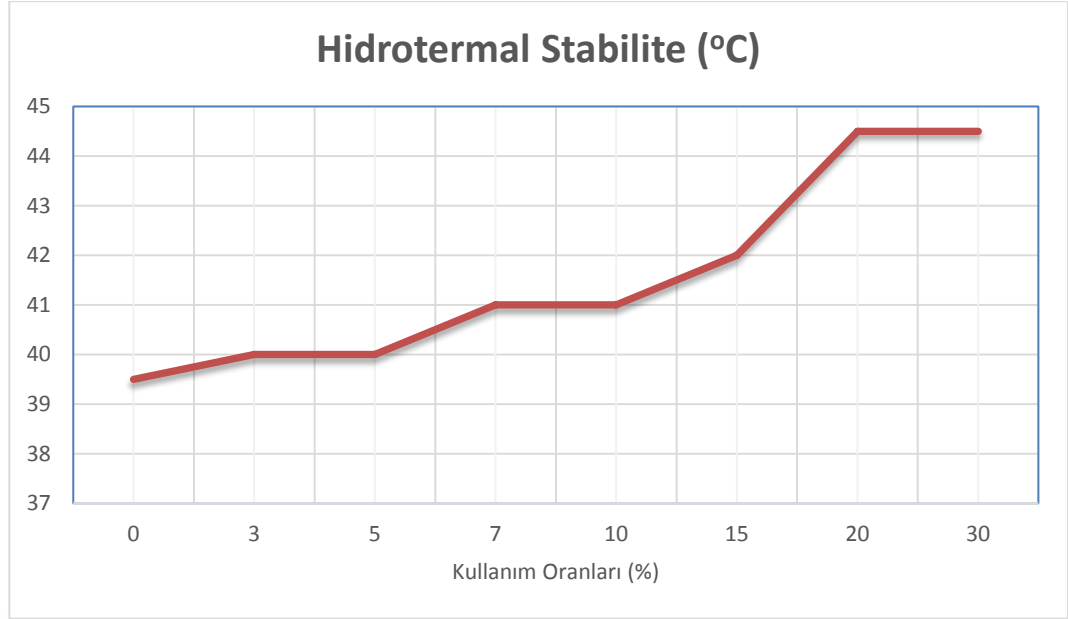
Gustavson (1956), tabaklama maddelerinin kolajenin 57°C ile 64°C arasında bulunan büzülme sıcaklığını artırdığını, çünkü deri üretimi sırasında derinin temel proteini olan kolajene yapılan herhangi bir modifikasyon işleminin kolajende mevcut olan çapraz bağları artırmak ya da ilave çapraz bağlar oluşturmak suretiyle lateral kohezyon kuvvetlerini artıracığından, sözkonusu bu modifikasyondan büzülme sıcaklığının da etkileneceğini belirtmiştir.

Heidemann (1993), herhangi bir işleme tabi tutulmamış ham derinin büzülme sıcaklığı 60-65°C arasında değişmekte olduğunu buna karşın, krom gibi reaktif bir tabaklama maddesinin deri üretim banyosunda kullanılmasıyla derilerin büzülme sıcaklığının 100°C'yi bulduğunu ifade etmiştir (Heidemann, 1993).

Bu çalışmada farklı oranlarda kullanılan kolajen hidrolizatı ile tabaklanmış derilerin büzülme sıcaklığı değerleri Çizelge 4.3'de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde kolajen hidrolizatı içermeyen derilerin büzülme sıcaklığı 39,5°C olarak ölçülürken %30 kolajen hidrolizatı ile tabaklanmış derilerin büzülme sıcaklıkları 44,5°C olarak tespit edilmiştir.

Çizelge 4.3. Kolajen hidrolizatı ile tabaklanmış derilerin büzülme sıcaklığı bulguları

Kullanım Oranı (%)	Hidrotermal Stabilite (°C)
0	39,5
3	40
5	40
7	41
10	41
15	42
20	44,5
30	44,5



Şekil 4.2. Büzülme sıcaklığı değerleri

Şekil 4.2 incelendiğinde kolajen hidrolizatının oranının artmasıyla derilerin büzülme sıcaklıklarının arttığı fakat bu artışın %30'luk oran göz önüne alındığında ve mamul deriden istenen performans değerleri düşünüldüğünde büzülme sıcaklığı açısından yetersiz olduğu tespit edilmiştir.

Sonuçlar değerlendirildiğinde kullanılan kolajen hidrolizatlarının tek başlarına tabaklama etkilerinin bulunduğu fakat büzülme sıcaklığını istenilen oranlarda artırmadığı dolayısıyla tabaklama yardımcı maddesi olarak kullanılması gerektiği kanaatine varılmıştır. Tez çalışmasının bundan sonraki bölümlerinde kolajen hidrolizatlarının farklı wet-white tabaklama maddeleri ile kombine olarak kullanımları denenmiş ve tabaklama etkileşimleri değerlendirilmiştir.

4.3.2.2. Diferansiyel taramalı kalorimetre ile termal stabilitenin tayini ile ilgili bulgular ve tartışma

Tabaklama işleminin kontrolü, derinin termal stabilitesinin farklı metotlarla belirlenmesine dayanmaktadır. Son yıllarda diferansiyel taramalı kalorimetre ile deri ürünlerinin termal davranışlarının değerlendirilmesi önem kazanmaktadır (Carsote et al., 2014; Carsote et al., 2016). Diferansiyel taramalı kalorimetre ile yapılan ölçümlerde; derideki bağlı ve serbest formda bulunan suyun buharlaşması ve daha sonraki deride ortaya çıkan değişim ve daha sonraki çapraz bağların

tamamen kırılması ile proteinin geriye dönüşümsüz parçalanması incelenebilmektedir.

Bu çalışmada farklı oranlarda kullanılan kolajen hidrolizati ile tabaklanmış derilerin denatürasyon sıcaklığı değerleri Çizelge 4.4’de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde kolajen hidrolizati içermeyen derilerin denatürasyon sıcaklığı 51,17°C olarak ölçülürken %15 kolajen hidrolizati ile tabaklanmış derilerin denatürasyon sıcaklıkları 56,1°C olarak tespit edilmiştir.

Çizelge 4.4. Kolajen hidrolizati ile tabaklanmış derilerin denatürasyon sıcaklığı bulguları

Kullanım Oranı (%)	Denatürasyon sıcaklığı (°C)
0	51,17
3	53,4
5	54,57
7	55,03
10	54,36
15	56,1
20	52,64
30	50,56

Sonuçlar değerlendirildiğinde elde edilen denatürasyon sıcaklıkları ile büzülme sıcaklığı sonuçlarının bir korelasyon içinde olduğu ve kolajen hidrolizatlarının tek başlarına derilerin termal stabilitesini artırmada yetersiz kaldığı tespit edilmiştir.

4.3.3. Kolajen hidrolizatlarının deriler üzerindeki doldurucu etkisinin tayinleri ile ilgili bulgular ve tartışma

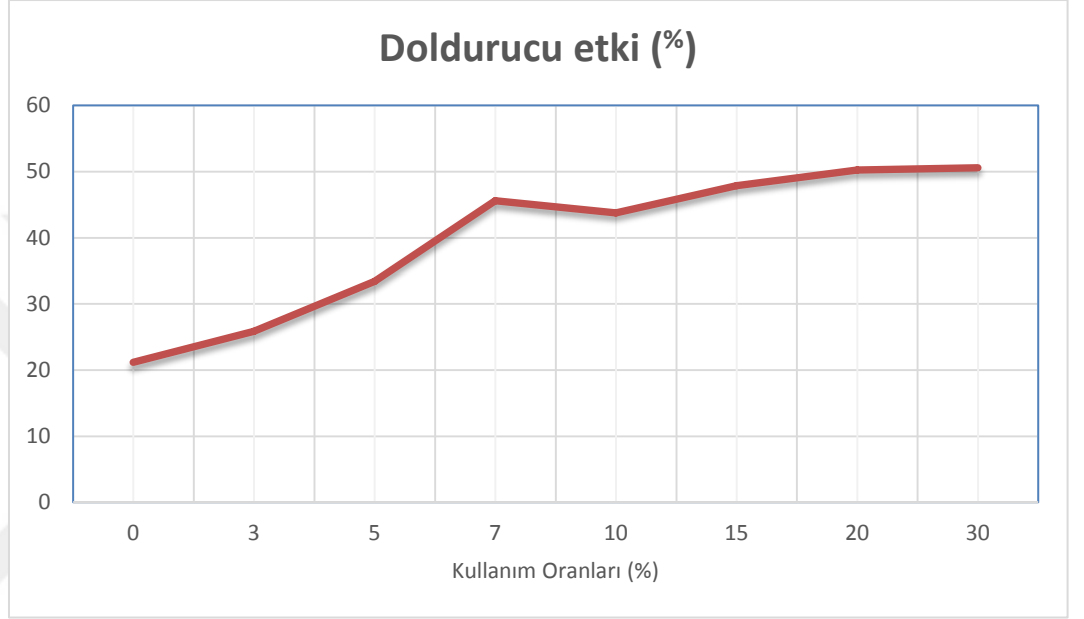
Araştırmada kullanılan kolajen hidrolizatlarının derilerde sağladığı % kalınlık artışı değerleri Çizelge 4.5’ de verilmiştir.

Çizelge 4.5. Kolajen hidrolizatlarının deriler üzerindeki doldurucu etkisi bulguları

Kullanım Oranı (%)	Doldurucu etki (%)
0	21,17
3	25,86
5	33,42
7	45,58
10	43,78

15	47,86
20	50,24
30	50,56

Kolajen hidrolizatlarının deriler üzerindeki doldurucu etkisinin belirlenmesi sonuçları incelendiğinde; kontrol grubu örneklerde %21,17'lik bir kalınlık artışı gözlenmiştir.



Şekil 4.3. Doldurucu etki

Şekil 4.3 incelendiğinde kolajen hidrozat oranının artmasıyla deri kalınlığındaki artış görülmektedir. *Chen et al (2001), deri atıklarından elde edilen kolajen hidrolizatlarının, deride dolgu malzemesi olarak kullanılabileceğini bildirmişlerdir.* Çalışmada, en yüksek doldurucu etkinin %50,36 değeri ile %30 kolajen hidrolizatı ile tabaklanmış ve %50, 24 değeri ile %20 kolajen hidrolizatı ile tabaklanmış derilerde olduğu tespit edilmiştir. Kolajen hidrolizatlarının deri üretiminde tabaklama işleminde kullanılmasıyla deri yüzeyindeki boşluklu alanlar daha dolgun hale gelmiş ve buna bağlı olarak tutum açısından iyileşmiş ürünler elde edilmiştir.

Kolajen hidrolizatı ile yapılan tabaklama çalışmasında, derinin termal stabilite ve mekanik test sonuçlarından mamül deri özelliklerini kazanma ve performans beklentilerine yönelik bir işlem için %7, %10 ve %15'lik kolajen

hidrolizatı oranını optimum oran olarak belirlenmiştir.

4.3.4. Deri maddesi tayinleri ile ilgili bulgular ve tartışma

Bir ham derinin kuru ağırlık üzerinden yaklaşık % 80'nini azotlu organik bileşikler oluşturur. Ham deri albumin ve globulin olarak adlandırılan globüler proteinler ile kolajen, elastin ve retikülin gibi fibriler proteinlerden oluşmaktadır. Globüler proteinler deri üretimi sırasında uzaklaştırıldıklarından, deri maddesi ile sözü edilen derinin fibriler proteinleridir. Deri üretimi açısından da önemli olan protein grubu fibriler proteinlerdir. Çünkü fibriler proteinlerden olan kolajen deri üretimi sırasında çeşitli kimyasal maddelerle reaksiyona girerek derinin karakteristiğini değiştirir. Deri maddesi ile kastedilen, toplam azot üzerinden hesaplanan fibriler proteinlerdir. Deri üretimi sırasında deriye verilen mineral maddeler, organik tanenler, yağlar gibi maddeler ile deri maddesi oranı düşmektedir. Bu nedenle sadece deri maddesi miktarının yüksek ya da düşük olduğuna bakılarak o derinin kalitesi hakkında karar verilemez. Çünkü deri kalitesi açısından, deri proteininin yüksek bir değer göstermesinden çok kolajen molekülleri arasındaki çapraz bağların varlığı önem taşımaktadır.

Çalışmamızda kullanılan biyopolimer miktarlarının derideki organik azot miktarına etkisi üzerinden tabaklama etkinliği belirlenmeye çalışılmıştır. Çizelge 4,6'da derideki organik azot miktarlarının kullanılan kolajen hidrolizatına bağımlılığı verilmiştir.

Çizelge 4.6. Kullanım oranına bağlı olarak deri maddesi bulguları

Kullanım oranı (%)	Toplam organik azot (%)	Deri maddesi (%)
0	12,62	70,92
3	12,06	67,77
5	13,21	74,24
7	13,26	74,52
10	14,2	79,8
15	15,14	85,08
20	15,31	86,04
30	15,23	85,59

Çizelge 4.6 incelendiğinde kolajen hidrolizatları ile tabaklama yapılmış derilerde deri maddesi miktarının % 67.77 ile % 86.04 arasında değiştiği gözlenmiştir.

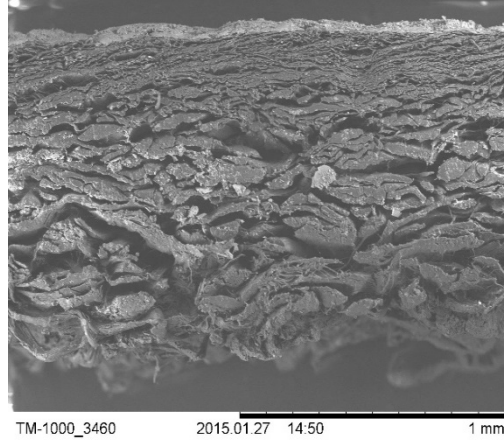
Rajamaran et al. (1978), farklı tabaklama maddeleri ile tabaklanmış derilerin özelliklerini karşılaştırdıkları araştırmalarında, bitkisel tabaklanmış derilerin % 48.03, kromla tabaklanmış ve retenajlanmış derilerin ise % 67.83 deri maddesi içeriğine sahip olduklarını ifade etmişlerdir.

Dikmelik, (1982) bitkisel alüminyum tabaklama üzerine yaptığı çalışmada kombine tabaklama sonucu elde edilen derilerin deri maddesi içeriğinin % 59.18, kromla tabaklanmış derilerde ise deri maddesi içeriğini % 68.96 olarak tespit etmiştir.

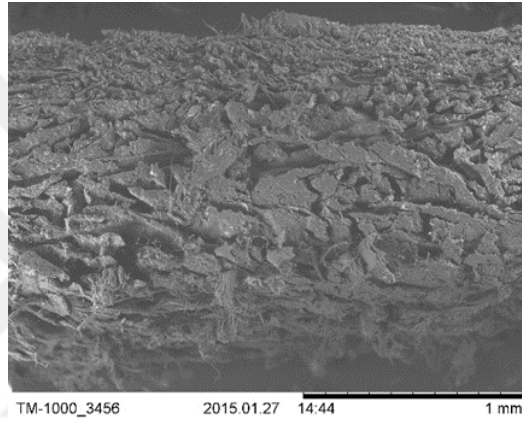
Sonuçlar incelendiğinde kolajen hidrolizatındaki kullanım oranı artışının derideki organik azot sonuçlarını artırdığı ve buna göre tabaklama sırasında verilen kolajen hidrolizatının deri tarafından alındığı belirlenmiştir. Deride verilen kolajen hidrolizatı oranıyla organik azot içeriğinin artması ileriki aşamalarda derinin bazı kimyasal ve yardımcı maddelere karşı reaktivitesinin artırıldığını da ortaya koymaktadır.

4.3.5. Derilerin taramalı elektron mikroskopunda karakterizasyonu ile ilgili bulgular ve tartışma

Tez çalışmasında kolajen hidrolizatlarının derilerin strüktürel özellikleri üzerinde etkisinin belirlenmesi için SEM görüntüleri çekilmiştir. Elde edilen görüntülerde hidrolizatların derinin mekanik özellikleri üzerindeki etkisi açısından derilerdeki lif izolasyonu değerlendirilmiştir



Şekil 4.4. % 10 kullanım ile deri örneğinin SEM altındaki görüntüsü



Şekil 4.5. % 15 kullanım ile deri örneğinin SEM altındaki görüntüsü

Şekil 4.4 ve Şekil 4.5’de verilen görüntülerden incelendiğinde deri kesitindeki farklı büyüklüklerdeki görüntüler, derinin papiller ve retiküler tabakadaki kolajen liflerini ortaya koymuştur. Kolajen hidrolizatları ile tabaklanmış deri örneklerinde lif demetlerinin iyi disperse olduğu ve birbirinden izole halde olduğu tespit edilmiştir.

Görüntülerden de anlaşıldığı gibi stabilite ve mekanik özelliklerin değerlendirilmesi sonucu optimum hidrolizat oranı olarak seçilen % 10 ve % 15’lik kolajen hidrolizatı oranlarında, kolajen liflerinin izolasyonunun mekanik dayanımın sağlanması için yeterli düzeyde olduğu ve bu oranlar üzerinden wet-white deri üretiminde yardımcı tabaklama maddesi olarak değerlendirilebileceği tespit edilmiştir.

4.4. Kolajen hidrolizatları ile wet-white tabaklanmış derileri ile

İlgili Bulgular ve Tartışma

Tez çalışmasının bu aşamasında tabaklama esnasında protein parçalanma ürünleri olan doğal polimerlerin kombine kullanımı için öztabaklama yeteneklerinin belirlenmesi çalışmalarındaki optimum dozlar ve parametreler üzerinden wet-white tabaklama denemeleri (Şekil 4.6) yapılmıştır. Deri üretim reçetelerinde wet-white deri ürün özelliklerinin iyileştirilmesi amacı ile ana tabaklama maddesinin yanında biyopolimer oranları %7, %10 ve %15 olarak kullanılmıştır.



Şekil 4.6. Wet-white tabaklanmış deriler

4.5. Wet-white derilere uygulanan analizler ile ilgili bulgular ve tartışma

4.5.1. Görünür yoğunluk tayinleri ile ilgili bulgular ve tartışma

Mamul derilerin en önemli fiziksel özelliklerinin başında görünür yoğunluk gelmektedir. Giysilik olarak işlenmiş bir derinin yumuşaklık ve hafiflik gibi

özellikleri görünür yoğunluğu ile yakından ilgilidir. Ayrıca; giysilik derilerde dolgunluk ve boşluk özelliklerinin tesbiti el ile sübjektif olarak yapılabildiği gibi, görünür yoğunluk tayini ile de yapılabilmektedir (Yakalı ve Dikmelik, 1994).

Görünür yoğunluk; birim hacmin ağırlığı olarak bilinmekte ve g/cm^3 birimiyle ifade edilmektedir. Dolayısıyla; birim hacimdeki madde miktarının artışı yoğunluk artışına sebep olmaktadır. Aynı şekilde; derinin yoğunluğunun, birim hacimdeki lif demeti miktarına bağlı olduğu kabul edilmektedir.

Derinin yoğunluğunun hayvanın yaş, cinsiyet ve beslenme koşullarına göre değişebildiği, bütün bir deri üzerinde etek, boyun ve sırt bölgelerinde büyük varyasyonlar gösterdiği bilinmektedir. Yaş işlem basamaklarında, aşın yapılan kireçlik ve sama işlemleri derinin görünür yoğunluğunun düşmesine neden olmaktadır. Bununla birlikte, görünür yoğunluğun en fazla değiştirildiği işlem basamakları tabaklama, retenaj ve yağlama işlemleridir (Yakalı ve Dikmelik, 1994). Sarı (1997), tabaklama intensitesi ve cinsinin görünür yoğunluğa büyük etki yaptığını, görünür yoğunluğun bitkisel tabaklanmış derilerde $0,780-1,150 \text{ g/cm}^3$ kromla tabaklanmış derilerde ise $0,68 - 1,0 \text{ g/cm}^3$ arasında değiştiğini bildirmiş, deriye verilmiş olan maddeler ile deriye bağlanmamış maddelerin ham yoğunluğu yükselttiğini ifade etmiştir.

Araştırmada wet-white tabaklanmış derilerdeki biyopolimer kullanım oranına göre görünür yoğunluk değerleri Çizelge 4.7' de verilmiştir.

Çizelge 4.7. Görünür yoğunluk bulguları

Kullanım oranı (%)	Alüminyum tabaklanmış deri (g/cm^3)	Fosforyum tabaklanmış deri (g/cm^3)	Zirkonyum tabaklanmış deri (g/cm^3)	Aldehit tabaklanmış deri (g/cm^3)
0	0,621	0,551	0,684	0,631
7	0,859	0,661	0,820	0,632
10	0,781	0,686	0,863	0,633
15	0,884	0,700	0,809	0,687

Çizelge 4.7 incelendiğinde farklı wet-white tabaklama maddeleriyle yapılan tabaklama işleminde kolajen hidrolizatının artmasıyla derilerde görünür yoğunluğun arttığı tespit edilmiştir. Derilerdeki en düşük yoğunluk değeri kolajen hidrolizati içermeyen fosfonyum tabaklanmış deride gözlenirken en yüksek yoğunluk değeri de %7 hidrolizat içeren alüminyum tabaklanmış derilerde elde edilmiştir.

Kanagy (1965), koyun derileri gibi daha gözenekli yapıya sahip derilerin 0.52 g/cm³, kösele gibi ağır derilerin ise 1.15 g/cm³ görünür yoğunluk değerine sahip olabileceklerini ifade etmiştir.

Rajamaran et al. (1978), farklı tabaklama sistemlerinin derinin karakteristiklerine etkileri adlı araştırmalarında, görünür yoğunluk değerlerini bitkisel derilerde 0.77 g/cm³, kromlu derilerde 0.65 g/cm³ ve krom retenajlı derilerde ise 0.73 g/cm³ olarak tesbit ettiklerini bildirmişlerdir.

Araştırmada hidrolizat içermeyen derilerin yoğunluk değerlerinin düşük çıktığı, bunun sebebinin kolajen hidrolizatının sahip olduğu doldurucu etkiye bağlı olarak bu derilerin zayıf strüktürel yapısının yeterince ortadan kaldıramamasına bağlı olduğu düşünülmüştür. Kolajen hidrolizati içeren wet-white tabaklanmış derilerde kolajen hidrolizatının derinin dolgunluğu ve tutumunun gelişmesine neden olduğu ve belli hacminin ağırlığının artmasına yol açtığı tespit edilmiştir.

4.5.2. Çekme mukavemeti tayinleri ile ilgili bulgular ve tartışma

Kolajen hidrolizati ile wet-white tabaklanmış deriler üzerinde yapılan çekme mukavemeti testi değerleri biyopolimer kullanım oranına göre Çizelge 4.8'de verilmiştir.

Çizelge 4.8. Çekme mukavemeti bulguları

Kullanım oranı (%)	Alüminyum tabaklanmış deri (N/mm ²)	Fosfonyum tabaklanmış deri (N/mm ²)	Zirkonyum tabaklanmış deri (N/mm ²)	Aldehit tabaklanmış deri (N/mm ²)
0	18,624	21,23	18,08	14,42
7	18,08	18,51	24,11	13,09
10	18,98	19,31	19,98	11,01
15	19,735	20,52	18,13	13,82

Çekme mukavemeti sonuçları incelendiğinde; derilerdeki en düşük çekme mukavemeti değerleri aldehit tabaklanmış derilerde, en yüksek çekme mukavemeti değerleri fosfonyum tabaklanmış derilerde elde edilmiştir. Kombine tabaklama ile üretilmiş derilerde tabaklama yardımcısı olarak kullanılan kolajen hidrolizatlarının derilerin çekme mukavemeti değerlerini etkilemediği tespit edilmiştir.

4.5.3. Kalıcı uzama tayinleri ile ilgili bulgular ve tartışma

Deriden mamül eşyaları kullanırken derinin sahip olduğu esneme-uzama özelliği kullanım ömrü açısından önemlidir. Bununla birlikte kullanım sırasında esneyen materyalin tekrar eski formunu alması da kullanım ömrünü belirleyen diğer önemli faktördür. Bu sebeplerden ötürü derilerin kalıcı uzama değerleri mamul deri ürünlerin zaman içerisindeki kullanım performansı ve kullanıcı memnuniyeti açısından büyük önem taşımaktadır. Bu bağlamda gerçekleştirilen tez çalışmasında wet-white tabaklanmış derilerin biyopolimer kullanım oranına göre kalıcı uzama değerleri Çizelge 4.9'da verilmiştir.

Çizelge 4.9. Kalıcı uzama bulguları

Kullanım oranı (%)	Alüminyum tabaklanmış deri (%)	Fosfonyum tabaklanmış deri (%)	Zirkonyum tabaklanmış deri (%)	Aldehit tabaklanmış deri (%)
0	27,026	29,4	30,97	22,34
7	57,89	41,86	37,37	43,18
10	40,19	41,99	42,96	36,325
15	33,66	47,47	35,49	30,51

Kalıcı uzama tayini sonuçları incelendiğinde; derilerde kolajen hidrolizati kullanımıyla derilerin uzama değerlerinin azaldığı tespit edilmiştir. En düşük uzama değeri kolajen hidrolizati içermeyen aldehit tabaklanmış derilerde, en yüksek uzama değeri ise %7 kolajen hidrolizati içeren alüminyum tabaklanmış derilerde elde edilmiştir.

Örk (2012), yaptığı çalışmada firma 1 kodlu krom tabaklanmış, semi-vejetal ve bitkisel tabaklanmış derilerin ortalama kalıcı uzama değerlerini sırasıyla

%25,36, %16,87 ve %20,63 olarak, Firma 2 kodlu krom tabaklanmış, semi-vejetal ve bitkisel tabaklanmış derilerin ortalama kalıcı uzama değerlerini ise sırasıyla %16,88, %18,67 ve %21,65 olarak ölçmüştür.

Sonuçlar değerlendirildiğinde kolajen hidrolizati ile tabaklanmış derilerin hidrolizat içermeyen tabaklanmış derilere göre daha düşük elastikiyet özelliklerine sahip olduğu tespit edilmiştir.

4.5.4. Termal stabilite tayinleri ile ilgili bulgular ve tartışma

4.5.4.1. Büzülme sıcaklığı (Ts) tayini ile ilgili bulgular ve tartışma

Farklı kolajen hidrolizat oranları ve farklı wet-white tabaklama maddeleri ile tabaklanmış derilerin biyopolimer kullanım oranına göre büzülme sıcaklığı değerleri Çizelge 4.10'da verilmiştir.

Çizelge 4.10. Wet-white tabaklanmış derilerin büzülme sıcaklığı bulguları

Kullanım oranı (%)	Alüminyum tabaklanmış deri (°C)	Fosfonyum tabaklanmış deri (°C)	Zirkonyum tabaklanmış deri (°C)	Aldehit tabaklanmış deri (°C)
0	44	72,5	53	65,33
7	45,83	71,66	52,5	70,33
10	49,16	74,16	55,83	74,5
15	57,5	75,33	56	74,66

Sonuçlar incelendiğinde en düşük büzülme sıcaklığına sahip deri örnekleri alüminyum tabaklanmış derilerde elde edilirken, en yüksek hidrotermal stabiliteye sahip deri örnekleri fosfonyum tabaklanmış derilerde alınmıştır. Kolajen hidrolizatlarının hidrotermal stabilite üzerine etkileri incelendiğinde % 10 ve % 15 biyopolimer oranlarında elde edilen sonuçların büzülme sıcaklığını artırdığı tespit edilmiştir. Kolajenin büzülme sıcaklığı, üç boyutlu heliks yapısındaki intermoleküler ve intramoleküler çapraz bağ sayısına göre değişmektedir (Gustavson, 1956).

Covington (2009), derinin ince yapısında meydana gelen çapraz bağ reaksiyonları ne kadar iyi ise tabaklamanın da o kadar iyi olacağını ve dolayısı

ile derinin büzülme temperaturünün de artacağını bildirmiş ve büzülme sıcaklığı değerlerini bitkisel tabaklanmış derilerde 70 °C ile 80 °C, kromla tabaklanmış derilerde 75 °C ile 85 °C ve semi tabaklanmış derilerde 60 °C ile 70 °C arasında olduğunu vurgulamıştır.

Kanagaraj et al (2002), etleme atıklarından elde ettikleri protein hidrolizatlarının krom tabaklamanın sonun da kullandıklarında derilerin büzülme sıcaklığının 113°C'den 120,5°C'ye çıktığını belirtmişlerdir. Etleme hidrolizatını krom retenajda kullandıklarında ise derilerin büzülme sıcaklığının 105°C'den 125.2°C'ye çıktığını bildirmişlerdir.

Kanagaraj et al (2002), yaptıkları çalışmada etleme atıklarından elde ettikleri kolajen hidrolizatları, tabaklamada krom tüketiminin artırılması amacıyla kullanmışlar ve krom tüketiminin % 10 ile % 20 arasında arttığını öne sürmüşlerdir.

Chunchun et al (2010), kolajen hidrolizatında bulunan ekstra karboksil gruplarının tabaklama maddesinin tüketimini arttırdığını fakat büzülme sıcaklığını pek fazla etkilemediğini bildirmişlerdir.

Sonuçlar değerlendirildiğinde tabaklama banyosunda kullanılan %10 ve %15 kolajen hidrolizatı oranının derilerin büzülme sıcaklığı açısından ideal olduğu ve artan hidrolizat oranına bağlı olarak artan büzülme sıcaklığı ile deriler üzerinde tek başlarına tabaklama etkilerinin bulunduğu sonucuna varılmıştır.

4.5.4.2. Diferansiyel taramalı kalorimetre ile termal stabilitenin tayini ile ilgili bulgular ve tartışma

Deri; üç polipeptit zincirinin birbirine sarmal şekilde sarıldığı heliks yapılı kolajen proteininden oluşmaktadır ve bu protein çeşitli kimyasal modifikasyonlar için potansiyel özelliklere sahiptir (Cucos et al., 2013). Bu modifikasyonlar ile kolajen modern yaşamda gerekli olan ve yararlı olan çeşitli ürünlere dönüştürülmektedir. Bu dönüşüm sırasında deriler birçok üretim basamağından

geçmekte, her üretim basamağında farklı termal davranışlar göstermektedir (Tang et al., 2003). Özellikle tabaklama işlemi ile birlikte deri önemli bir termal dayanım kazanmaktadır (Shi et al., 2016).

Farklı oranlarda kullanılan kolajen hidrolizatı ve farklı wet-white tabaklama maddeleri ile tabaklanmış derilerin biyopolimer kullanım oranına göre denatürasyon sıcaklığı değerleri Çizelge 4.11’de verilmiştir.

Çizelge 4.11. Wet-white tabaklanmış derilerin denatürasyon sıcaklığı bulguları

Kullanım oranı (%)	Alüminyum tabaklanmış deri (°C)	Fosfonyum tabaklanmış deri (°C)	Zirkonyum tabaklanmış deri (°C)	Aldehit tabaklanmış deri (°C)
0	58,26	59	57	54
7	59,1	68,16	65,09	61,18
10	63,25	74,26	71,15	72,21
15	65,22	76	72,91	73,36

Çizelge 4.11 incelendiğinde denatürasyon sıcaklıklarının büzülme sıcaklıklarına yakın değerlere sahip olduğu, en düşük denatürasyon sıcaklığına sahip deri örneklerinin alüminyum tabaklanmış derilerde olduğu, en yüksek stabiliteye sahip deri örneklerinin fosfonyum tabaklanmış deriler olduğu gözlenmiştir. Kolajen hidrolizatlarının hidrotermal stabilite üzerine etkileri incelendiğinde yine % 10 ve % 15 kolajen hidrolizatı oranlarında kombine tabaklanmış derilerin denatürasyon sıcaklığını geliştirdiği tespit edilmiştir.

Sonuçlar incelendiğinde farklı tabaklama maddeleri ile üretilmiş derilerde benzer DSC sonuçları tespit edilmiştir. Dakikada 10°C’lik bir artış sonucu elde edilen DSC sonuçlarında 1 adet endotermik pik gözlenmiştir. Bu pik absorbe olmuş suyun uzaklaştığı faz olarak yorumlanmıştır. Okamoto and Saeki (1964) kolajendeki faz değişimini gözlemlemek için kolajeni oda sıcaklığından 225°C ısıtmışlardır. Sonuçlar incelendiğinde kolajende amorf bölge, stabil olmayan kristal bölge ve stabil kristal bölge olmak üzere üç ayrı faza sahip bölge olduğunu belirtmişlerdir. Oda sıcaklığı ile 120°C arasında oluşan endotermik pikte kolajendeki çapraz bağların kırılması sonucu lifteki adsorbe ve absorbe olmuş suların buharlaştığını ifade etmişlerdir. Kolajendeki stabil kristal bölgenin korunup stabil olmayan bölgeye yada amorf yapıya geçmesinin engellenmesi

tabaklama sırasında meydana gelen daha güçlü çapraz bağlarla sağlanmaktadır (Budrueac and Miu, 2008). DSC sonuçlarındaki denatürasyon sıcaklıkları incelendiğinde en yüksek dayanımın fosfonyum tabaklanmış deride, sonra sırasıyla zirkonyum, aldehit ve alüminyum tabaklanmış derilerde olduğu gözlenmiştir. Tabaklama maddelerinin tabaklama güçleri karşılaştırıldığında da alüminyum tabaklama 40 kJ/mol'un altında bir bağ enerjisine sahip elektrostatik çekimler kurabilmektedir (Covington, 2009). Bitkisel tabaklama maddeleri en güçlü etkileşim olan hidrojen bağı ile kolajene bağlanmaktadır (Madhan et al., 2007). Bu tür tabaklanmış derilerde alüminyum tabaklamaya göre daha güçlü olmasının nedeni bitkisel tanenin yapısında çok sayıda fenolik hidroksil grubuna sahip olmasıdır. Yani burada söz konusu olan bağ gücünden çok meydana gelen çapraz bağ sayısıdır. Zirkonyum tabaklamada ise zirkonyumun hem anyonik kompleksleri, hem nötral kompleksleri hemde katyonik kompleksleri kolajen ile çok stabil ve güçlü koordine kovalent bağlar teşkil edebilmektedir (Fathima et al., 2013). Alüminyum ve bitkisel tabaklamada sözü edilen etkileşimler zirkonyum tabaklamadan sonra yerini 40 kJ/mol'den yüksek bağ enerjisine sahip kimyasal bağı bırakmıştır. Ayrıca zirkonyum hidroliz yeteneği sayesinde tetromer olarak kompleksleşerek lifler arasında sağlam yer tutabilmektedir (Covington, 2009). Fosfonyum tabaklama maddesi hidroksimetil grupları ile kolajenin amino grupları ile reaksiyona girmekte güçlü kovalent bağlar meydana getirebilmektedir. Ayrıca fosfonyumun hidroksimetil gruplarındaki hidroksil grupları kolajenin peptid grupları ile hidrojen bağı teşkil edebilmektedir. Yine fosfonyum tabaklamada THPS'nin tabaklama işlemi süresince tri-hidroksimetil fosfonyuma (TrHP), tri-hidroksimetil fosfin oksite (TrHPO) ve Tri hidroksimetil fosfonyum hidroksite (TrHPOH) dönüştüğü bildirilmektedir. Bu parçalanma sırasında reaksiyonda açığa çıkan formaldehit nükleofilik olarak kolajenin amin gruplarına katılmaktadır. Bu şekilde oluşan hidroksimetillenmiş amino grupları ile parçalanma ürünü olan TrHPO arasında yüksek afiniteli fosfor bağı oluşmaktadır (Li et al., 2006; Shuangxi et al., 2008). Bu bağlanma türleri de fosfonyum tabaklanmış derideki yüksek stabiliteyi açıklamaktadır.

4.5.5. Kolajen hidrolizatlarının deriler üzerindeki doldurucu etkisinin tayınları ile ilgili bulgular ve tartışma

Araştırmada kullanılan kolajen hidrolizatlarının wet-white tabaklanmış derilerde sağladığı % doldurucu etki değerleri Çizelge 4.12' de verilmiştir.

Çizelge 4.12. Kolajen hidrolizatlarının wet-white tabaklanmış deriler üzerindeki doldurucu etkisi bulguları

Kullanım oranı (%)	Alüminyum tabaklanmış deri (%)	Fosforyum tabaklanmış deri (%)	Zirkonyum tabaklanmış deri (%)	Aldehit tabaklanmış deri (%)
0	18,44	29	27	28
7	39,15	48,08	45,06	31,78
10	43,85	53,76	41,18	32,67
15	45,67	55,49	42,12	33,64

Kolajen hidrolizatlarının deriler üzerindeki doldurucu etkisinin belirlenmesi sonuçları incelendiğinde; derilerdeki en düşük kalınlık artışı değerleri aldehit tabaklanmış derilerde, en yüksek kalınlık artışı değerleri fosforyum tabaklanmış derilerde elde edilmiştir. En yüksek doldurucu etki, %55,49 değeri ile %15 kolajen hidrolizatı ile fosforyum tabaklanmış derilerde tespit edilmiştir.

Onem et al. (2014), optimum ekstraksiyon koşullarında elde ettiği valeks tanenini ticari valeks ile karşılaştırıp performans özelliklerini incelemek için deri üretiminde kullanmışlardır. Tanenlerin doldurucu etkileri tabaklama öncesi ve sonrası kalınlık artışı incelenerek tespit edilmiş ve ekstraksiyon ile elde edilen tanenin ticari olarak kullanılan tanenden % 5 daha fazla dolgunluk sağladığı tespit edilmiştir. Onem et al. (2015), süperkritik karbondioksit ortamında gerçekleştirdikleri yüksek basınçlı bitkisel tabaklama üretiminde tabaklamadaki doldurma etkisini tespit etmek için derilerin pikle ve tabaklanmış hallerindeki kalınlıklarını ölçmüşlerdir. Çalışma sonuçlarında yüksek basınç ortamında gerçekleştirilen tabaklama işlemi neticesinde derilerde %54.97'lik bir kalınlık artışı elde etmişlerdir.

Sonuçlar değerlendirildiğinde wet-white tabaklanmış derilerde kolajen hidrolizatı oranının artmasıyla derilerde önemli seviyelerde kalınlık artışı görülmüştür.

4.6. Wet-white deri ürünleri ile ilgili bulgular ve tartışma

Deri ürünleri için kromsuz, çevreye uyumlu, ekolojik kriterleri karşılayan ve biyolojik parçalanabilen ürünlere yönelik çalışmalar gündem oluşturan ve iyi uygulamalar olarak tanımlanan gelişmelerdir. Bu bağlamda tez çalışmasının son aşamasında büyük ölçekli üretim denemeleri ve oluşturulmuş olan reçetelerin endüstriyel uygulamaları gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda derilere tabaklamada elde edilen deri karakteristiklerini değiştirmeden temel bir yağlama-boyama reçetesi uygulanarak bu tür üretimin temel olarak yeterliliği ortaya konmaya çalışılmıştır. 4 farklı wet-white üretim reçetesinden nihai wet-white ürünler üretilmiş, endüstriyel uygulama ölçekli olarak üretilen derilen fiziksel ve kimyasal analizleri yapılarak kabul edilebilir kriterlere uyum araştırılmış ve performans özellikleri belirlenmiştir.

4.7. Wet-white derilere uygulanan analizler ile ilgili bulgular ve tartışma

4.7.1. Görünür yoğunluk tayinleri ile ilgili bulgular ve tartışma

Araştırmada wet-white deri ürünlerin biyopolimer kullanım oranına göre görünür yoğunluk değerleri Çizelge 4.13' de verilmiştir.

Çizelge 4.13. Wet-white ürünlerin görünür yoğunluk bulguları

Kullanım oranı (%)	Alüminyum tabaklanmış deri (g/cm ³)	Fosfonyum tabaklanmış deri (g/cm ³)	Zirkonyum tabaklanmış deri (g/cm ³)	Aldehit tabaklanmış deri (g/cm ³)
7	0,843	0,619	0,820	0,662
10	0,844	0,647	0,845	0,680
15	0,896	0,715	0,835	0,694

Çizelge 4.13 incelendiğinde farklı wet-white ürünlerde kolajen hidrolizatının artmasıyla görünür yoğunluğun arttığı tespit edilmiştir. Derilerdeki en düşük yoğunluk değeri fosfonyum tabaklanmış derilerde gözlenirken en yüksek yoğunluk değeri de %15 hidrolizat içeren alüminyum tabaklanmış derilerde elde edilmiştir.

4.7.2. Çekme mukavemeti tayinleri ile ilgili bulgular ve tartışma

Wet-white deri ürünlerin biyopolimer kullanım oranına göre çekme mukavemeti değerleri Çizelge 4.14’de verilmiştir.

Çizelge 4.14. Wet-white ürünlerin çekme mukavemeti bulguları

Kullanım oranı (%)	Alüminyum tabaklanmış deri (N/mm ²)	Fosforyum tabaklanmış deri (N/mm ²)	Zirkonyum tabaklanmış deri (N/mm ²)	Aldehit tabaklanmış deri (N/mm ²)
7	15	14,65	23,24	12
10	17,69	16	17,6	13,6
15	18,55	24	19,65	14,25

Çekme mukavemeti sonuçları incelendiğinde; derilerdeki en düşük çekme mukavemeti değerleri aldehit tabaklanmış derilerde, en yüksek çekme mukavemeti değerleri zirkonyum tabaklanmış derilerde elde edilmiştir. Ayrıca araştırmada kullanılan kolajen hidrolizatlarının oranının artmasıyla derilerin çekme mukavemeti değerlerin de arttığı tespit edilmiştir.

4.7.3. Kalıcı uzama tayinleri ile ilgili bulgular ve tartışma

Wet-white deri ürünlerin biyopolimer kullanım oranına göre kalıcı uzama değerleri Çizelge 4.15’de verilmiştir.

Çizelge 4.15. Wet-white ürünlerin kalıcı uzama bulguları

Kullanım oranı (%)	Alüminyum tabaklanmış deri (%)	Fosforyum tabaklanmış deri (%)	Zirkonyum tabaklanmış deri (%)	Aldehit tabaklanmış deri (%)
7	32,6	42,4	38,9	41,9
10	34,5	43,58	43,5	37,5
15	36,6	49,5	47,6	39,8

Kalıcı uzama tayini sonuçları incelendiğinde; derilerde kolajen hidrolizati kullanımıyla derilerin uzama değerlerinin arttığı tespit edilmiştir. En düşük uzama değerleri alüminyum tabaklanmış derilerde, en yüksek uzama değeri ise % 15 kolajen hidrolizati içeren fosforyum tabaklanmış derilerde elde edilmiştir.

Sonuçlar değerlendirildiğinde artan kolajen hidrolizatı oranının derinin elastikiyet özelliklerini artırdığı tespit edilmiştir.

4.7.4. Termal stabilite tayinleri ile ilgili bulgular ve tartışma

4.7.4.1. Büzülme sıcaklığı (Ts) tayini ile ilgili bulgular ve tartışma

Wet-white derilerin biyopolimer kullanım oranına göre büzülme sıcaklığı değerleri Çizelge 4.16’da verilmiştir.

Çizelge 4.16. Wet-white ürünlerin büzülme sıcaklığı bulguları

Kullanım oranı (%)	Alüminyum tabaklanmış deri (°C)	Fosfonyum tabaklanmış deri (°C)	Zirkonyum tabaklanmış deri (°C)	Aldehit tabaklanmış deri (°C)
7	47	73	63	72
10	49	74	66	75
15	56	76	66,5	76,5

Sonuçlar incelendiğinde en düşük büzülme sıcaklığına sahip deri örnekleri alüminyum tabaklanmış derilerde elde edilirken, en yüksek hidrotermal stabiliteye sahip deri örnekleri fosfonyum tabaklanmış derilerde alınmıştır. Kolajen hidrolizatlarının hidrotermal stabilite üzerine etkileri incelendiğinde % 15 biyopolimer oranlarında elde edilen sonuçların büzülme sıcaklığını artırdığı tespit edilmiştir.

4.7.4.2. Diferansiyel taramalı kalorimetre ile termal stabilitenin tayini ile ilgili bulgular ve tartışma

Wet-white deri ürünlerin biyopolimer kullanım oranına göre denatürasyon sıcaklığı değerleri Çizelge 4.17’de verilmiştir.

Çizelge 4.17. Wet-white ürünlerin denatürasyon sıcaklığı bulguları

Kullanım oranı (%)	Alüminyum tabaklanmış deri (°C)	Fosfonyum tabaklanmış deri (°C)	Zirkonyum tabaklanmış deri (°C)	Aldehit tabaklanmış deri (°C)
7	60,44	71,2	62,43	69,28
10	63,22	76,4	70,14	70,3
15	68,75	77,84	74,56	74,75

Çizelge 4.17 incelendiğinde denatürasyon sıcaklıklarının büzülme sıcaklıklarına yakın değerlere sahip olduğu, en düşük denatürasyon sıcaklığına sahip deri örneklerinin alüminyum tabaklanmış derilerde olduğu, en yüksek stabiliteye sahip deri örneklerinin fosfonyum tabaklanmış deriler olduğu gözlenmiştir. Kolajen hidrolizatlarının hidrotermal stabilite üzerine etkileri incelendiğinde yine %15 kolajen hidrolizatı oranlarında kombine tabaklanmış derilerin denatürasyon sıcaklığını geliştirdiği tespit edilmiştir.

4.7.5. Kolajen hidrolizatlarının deriler üzerindeki doldurucu etkisinin tayinleri ile ilgili bulgular ve tartışma

Araştırmada kullanılan kolajen hidrolizatlarının wet-white ürünlerde % doldurucu etki değerleri Çizelge 4.18’ de verilmiştir.

Çizelge 4.18. Kolajen hidrolizatlarının wet-white tabaklanmış deriler üzerindeki doldurucu etkisi bulguları

Kullanım oranı (%)	Alüminyum tabaklanmış deri (%)	Fosfonyum tabaklanmış deri (%)	Zirkonyum tabaklanmış deri (%)	Aldehit tabaklanmış deri (%)
7	38,44	58,87	55,15	29,28
10	41,87	63,54	56,78	30,68
15	44,27	65,19	58,49	31,46

Kolajen hidrolizatlarının deriler üzerindeki doldurucu etkisinin belirlenmesi sonuçları incelendiğinde; derilerdeki en düşük kalınlık artışı değerleri aldehit tabaklanmış derilerde, en yüksek kalınlık artışı değerleri fosfonyum tabaklanmış derilerde elde edilmiştir. En yüksek doldurucu etki, %65,19 değeri ile %15 kolajen hidrolizatı ile fosfonyum tabaklanmış derilerde tespit edilmiştir.

4.7.6. Yumuşaklık tayinleri ile ilgili bulgular ve tartışma

Deri kalitesini belirleyici en önemli özelliklerden bir tanesi de yumuşaklıktır. Özellikle; insanın vücut hareketlerine giyim eşyası olarak derinin

uyum sağlayabilmesi rahatlığın bir ölçüsü kabul edildiğinden, günümüzde yumuşaklık ve esneklik giysilik deri türlerinde en çok aranan ve istenen özelliklerden olmuşlardır.

Wet-white deri ürünlerin biyopolimer kullanım oranına göre yumuşaklık değerleri Çizelge 4.19’da görülmektedir.

Çizelge 4.19. Wet-white ürünlerin yumuşaklık bulguları

Kullanım oranı (%)	Alüminyum tabaklanmış deri	Fosforyum tabaklanmış deri	Zirkonyum tabaklanmış deri	Aldehit tabaklanmış deri
7	1,35	1,25	1,2	1,66
10	1,44	1,1	1,32	1,78
15	1,56	1,35	1,46	1,86

Araştırmamızda bulunan yumuşaklık değerlerine göre en düşük değer 1.1 ile %10 kolajen hidrolizati içeren fosforyum tabaklanmış derilerde elde edilirken, en yüksek yumuşaklık değeri ise 1.86 ile % 15 kolajen hidrolizati içeren aldehit tabaklanmış derilerde elde edilmiştir. Sonuçlar değerlendirildiğinde, derilere verilen kolajen hidrolizatının miktarı arttıkça wet-white derilerin yumuşaklıklarının arttığı tespit edilmiştir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Tez çalışması; 150 yıllık bir birikime sahip geleneksel olarak uygulanan

krom tabaklamanın çevresel risk oluşturması gündemine bağlı olarak yeni yönelimlerle bu yöntem alternatif tekniklerin geliştirilmesi çalışmalarına dayalıdır. Araştırmada; deri kolajeninden jelatin üretim prosesinde yan ürünler olarak ortaya çıkan, gıda amaçlı kullanılmayacak derecede küçük moleküler büyüklüğe parçalanmış ve çözünme özelliği kazanmış kolajen hidrolizatları, daha çevreci tabaklama yöntemleri olarak son zamanlarda pratiğe aktarılmış wet-white tabaklama yönteminin bazı özelliklerini geliştirmede kullanılmıştır.

Wet-white tabaklama; krom tabaklama maddesinin çevresel etkilerinin gündem oluşturmasına bağlı olarak ekolojik özellikleri iyileştirilmiş kroma alternatif yöntemlerin geliştirilmesi bağlamında son yönelimler olarak ortaya çıkış bir tabaklama yöntemidir. Bununla birlikte; deri performans özelliklerinin kromlu derilerden daha zayıf olması bu teknolojinin yaygınlaşmasının önünde en büyük engeldir. Deri sektöründe kromsuz deri üretimi ile ilgili düzenlemelere ve yönelimlere bağlı olarak önümüzdeki dönemde bu teknolojinin yaygınlaştırılabilmesi için deri özelliklerinin ve beklentilerin karşılanması kapsamında yoğun çalışmaların yapılması muhtemel bir gelişme olacaktır. Tez alışması; wet-white deri özelliklerinin geliştirilmesine yönelik hedeflerle tasarlanmış ve bu hedefler doğrultusunda gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalarda kolajen içerikli deri atıklarının hidrolizasyonu ile üretilen kolajen hidrolizatlarının deri üretiminde yardımcı tabaklama maddesi olarak kullanılmasıyla fiziksel ve fizikomekaniksel özellikleri iyileştirilmiş wet-white derilerin üretilmesi sağlanmıştır.

Bu kapsamda araştırmamızda öncelikle İskefe Gruba bağlı Halavet Gıda A.ř. firmasının yan ürünleri olan kolajen parçalanma ürünlerinin deri ile reaksiyon (öz tabaklama) yetenekleri belirlenerek, tabaklamada optimizasyon çalışmalarıyla üretim reetelerindeki kullanım oranları belirlenmiştir. Bu çalışmalarda %10 ve % 15 oranlarında verilen hidrolizat ile derinin mamül deriye dönüşümünde yeterli etkinlik sağlanmış ve derinin büzülme sıcaklığı da 60 °C'nin üzerine çıkarılmıştır. Optimizasyon çalışmalarının sonuçlarına bağlı olarak 4 farklı wet-white tabaklama yöntemi ile yürütölen parti denemelerinde; kullanılan %10 ve %15 oranındaki hidrolizatın, derinin mekanik özelliklerinde belirgin bir iyileştirme sağladığı, mamül derilerin ayakkabılık ve saraciyelik olarak farklı

yumuşaklık, dolgunluk ve esneklik özelliklerine sahip hale geldiği ve proteinik dolgu maddesi karakterindeki bu yan ürünün pratikte kullanım için oldukça etkin bir yardımcı tabaklayıcı ve doldurucu madde özelliği taşıdığı belirlenmiştir. Bu ürünlerin kullanılması ile wet-white derilerin en önemli dezavantajlarından olan düşük büzülme sıcaklığı ve bazı fiziksel özellikleri iyileştirilmiş ve yeni bir deri üretim prosesi geliştirilmiştir. Bu ürünlerin tabaklama özellikleri de beklentileri karşılayabilmiş ve performansı istenilen düzeyde olan mamul deriler elde edilmiştir. Aynı zamanda bu biyopolimerlerin modifiye edilmesi ile de farklı deri karakteristiklerinin elde edilmesi için ticari ürünler olarak pazara sunulabileceği anlaşılmıştır. Ayrıca bu şekilde üretilen derilerin organik içeriği yüksek olduğundan; bu biyopolimerler çevresel özellikleri iyi, ekolojik ve biyolojik parçalanabilir derilerin üretilmesini de olanaklı kıldığını düşündürmüştür.

Sonuç olarak; farklı alternatif uygulamalarda da kullanım potansiyeli taşıyan bu ürünün wet-white deri üretiminde derinin hacim ve alansal olarak iyileştirilmesi ve mekanik özelliklerinin geliştirilmesi açısından önemli bir yardımcı madde olarak değerlendirilebileceği anlaşılmıştır. Atık bir ürünün ticarileşme ve pazara sunulması çalışmaları ülke açısından da önemli bir kazanç olarak değerlendirilmiştir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Adam M., Clark K. and Kasper H.**, 2004, A Collagen Hydrolysate and Its Relationship to Joint Health - A Scientific Compendium, Gelita Health Initiative., Berlin.
- Afsar, A., Gulumser, G., Aslan, A. and Ocak, B.**, 2010, A Study on Usability of Collagen Hydrolysate along with Oxazolidine in Leather Processing, *Tekstil ve Konfeksiyon*, 20 (1), 37-40.
- Ashgar, A and Henrickson, R.L.**, 1982, Chemical, biochemical, functional characteristics of collagen in food system, *Advances in food research*, 28:231-372-7pp.
- Aslan, A. ve Gulumser, G.**, 2000, Kromla Tabaklanmış Deri Atıklarından Kromun Uzaklaştırılması Üzerine Araştırmalar, *Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, Bornova, İzmir, Vol.37, No.2-3, 109-116p.
- Aslan A. ve Gulumser, G.**, 2004, Deri Sanayi Dışında Kollagenin Yararlanma Olanakları, I. Ulusal Deri Sempozyumu Bildiriler Kitabı, 759s-760s.
- Aslan, A., Gulumser, G., and Ocak, B.**, 2006. Increased chromium tanning efficiency with collagen hydrolysates. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*. 90: 201–204.
- Aslan, A. and Gulumser, G.**, 2011, Evaluation of Chrome-Tanned Leather Solid Wastes as Lubricating Filler Agents, *Tekstil ve Konfeksiyon*, 21 (4), 405-409.
- Başaran, B.**, 1999, Lesitinin Mamul Deri Özelliklerine Etkisi Üzerinde Araştırmalar. Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, İzmir, 210 s.

BAYER, 1987, Tanning Dyeing Finishing, BAYER AG, Leverkusen, Germany, 489.

Bienkiewicz, K., 1983, Physical Chemistry Of Leather Making, Robert E. Krieger Publishing Company, New York, 441.

Brown, E.M., Taylor, M.M. and Marmer, W. N., 1996, Production and Potential Uses of Co-Products from Solid Tannery Waste, *Journal of the American Leather Chemists Association*, Vol.89, 270-275.

Bucevski, M. D., Chiritia, G., Colt, M. and Chiritia M., 1999, Chemical Modification Of Collagen Hydrolyzates, *Journal of the American Leather Chemists Association*, Vol.94, 89-95p

Budrugaac, P. and Miu, L., 2008, The suitability of DSC method for damage assessment and certification of historical leathers and parchments, *Journal of Cultural Heritage*, 9(2), 146-153.

Budrugaac, P., Cucos, A. and Miu, L., 2011, The use of thermal analysis methods for authentication and conservation state determination of historical and/or cultural objects manufactured from leather, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 104(2), 439-450.

Budrugaac, P., 2015, Phase transitions of a parchment manufactured from deer leather: A calorimetric and kinetic analysis, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 120(1), 103-112.

Buljan, B., Reich, R. and Ludvik, J., 1999, Mass balance in leather processing. *World Leather*. 12: 34-46.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Butz, G., A.**, 1958, Combination Tannage, 455 - 487, *The Chemistry and Technology of Leather*, O'Flaherty, F., Roddy, W.T. and Lollar, R.M. (eds.), Reinhold Publishing Corporation, New York, 2, 541.
- Cantera, C.S., Giuste, M. De. and Sofia, A.**, 1997, Hydrolysis Of Chrome Shavings: Application Of Collagen Hydrolysate And "Acrylic-Protein" In Post Tanning Operations, *Journal of the Society of Leather Chemists and Technologists*, Vol.81, 183-191p.
- Cantera, C., Martegani, J., Esterelles, G. and Vergara, J.**, 2002, Collagen Hydrolysate: "Soluble Skin" Applied In Post-Tanning Processes. Part 2: Interaction With Acrylic Retanning, *Journal of the Society of Leather Chemists and Technologists*, Vol.86, 195-202p.
- Carsote, C., Budrugaac, P., Miu, L., Yalcin, F., Karavana, H.A. and Badea, E.**, 2014, Effect of temperature and relative humidity on vegetable tanned leathers studied by thermal analysis, ICAMS 2014 - 5th International Conference on Advanced Materials and Systems, 505-510.
- Carsote, C., Badea, E., Miu, L. And Gatta, G.D.**, 2016, Study of the effect of tannins and animal species on the thermal stability of vegetable leather by differential scanning calorimetry, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 124(3), 1255-1266.
- Case, J., Chilver, A. and Ross, C.T.F.**, 1999, Strength of Materials and Structures, *Butterworth-Heinemann*, 720.
- Chen, W., Cooke, P. H., Diamaio, G., Taylor, M. M. and Brown E. M.**, 2001, Modified collagen hydrolysate, potential for use as a filler for leather, *Journal of the American Leather Chemists Association*, Vol.96, 262-267p.

- Cucos, A., Budrugaec, P., Mitrea, S., Hajdu, C., 2013,** The influence of sodium chloride on the melting temperature of collagen crystalline region in parchments, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 111(1), 467-473.
- Cucos, A., Gaidau, C., Badea, E. and Miu, L., 2015,** Influence of glycerin on denaturation temperature of chrome- and vegetable-tanned leather, *Revue Roumaine De Chimie*, 60(11-12),1093-1096.
- Covington, A.D., 1997,** Modern Tanning Chemistry, *Chemical Society Reviews* 26(2):111.
- Covington, A.D., 2009,** Tanning Chemistry – The Science of Leather, Cambridge, *Royal Society of Chemistry Publishing*, 592.
- Fathima, N.N., Balaraman, M., Rao, J.R. and Nair, B.U., 2003,** Effect of zirconium(IV) complexes on the thermal and enzymatic stability of type I collagen, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 95, 47–54.
- Fathima, N.N., Chandrabose, M., Aravindhan, R., Rao, J.R. and Nair, B.U., 2005,** Iron-phosphonium combination tanning: Towards a win-win approach. *Journal of the American Leather Chemists Association*, 100(7), 273-281.
- Fathima, N.N., Kumar, T.P., Kumar, D.R., Rao, J.R. and Nair, B.U., 2006,** Wet white leather processing: A new combination tanning system. *Journal of the American Leather Chemists Association*, 101(2), 58-65.
- Gonzalez, L.G. and Timothy J.W., 2013.** The Effects of Hydration on the Collagen and Gelatine Phases within Parchment Artefacts, *Heritage Science* , 1–8.

Gustavson, K.H., 1956, The Chemistry and Reactivity of Collagen, *Academic Press Inc.*, New York, 342.

Heidemann, E., 1991, Disposal and Recycling of Chrome-Tanned Materials, *Journal of the American Leather Chemists Association*, Vol.86, 331-333p.

Heidemann, E., 1993, Fundamentals of Leathere Manufacture, Roetherdruck, Darmstad, 647.

Harmancıoğlu, M., Dikmelik, Y., 1993, Ham deri, Yapısı, Bileşimi, Özellikleri. Özen Ofset, İzmir.

Harmancıoğlu, M., 1998, Deri Kimyası. Ege Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Ofset, İzmir.

Hoefler, J., Hageman, B., Chung, C.J. and Smith, R., 2013, High performance acrylic polymer technology for use in leather finishing processes, *Journal of the American Leather Chemists Association*, 108(8), 311-317.

Hoo, L. L., 1987, Collagen in Sausage Casings - in Pearson A. M., *Advances in Meat Research*, Vol. 4., p.109-129.

Imer, S. and Varnali, T., 2000, Modeling chromium sulfate complexes in relation to chromium tannage in leather technology: A computational study, *Applied Organometallic Chemistry*, 14(10), 660-669.

ISO 2589, 2002, Leather – Physical and Mechanical Tests – Determination of Thickness.

ISO 17236, 2016, Leather -- Physical and mechanical tests -- Determination of extension set.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

IUP 16, 2002, Leather – Physical and Mechanical Tests – Determination of Shrinkage Temperature.

Janacova D., Kolomaznik K., Mokrejs P. and Vasek V., 2006. Optimization of enzymatic hydrolysis of leather waste , Proceedings of the 6th WSEAS International Conference on Applied Informatics and Communications, p. 345-348.

Kanagaraj, J., Samivelu, N., Rafiuddin Ahmed, MD. and Jayakumar, R., 2002, High Exhaust Chrome Tanning Using Fleshing Hydrolysate, *Journal of the American Leather Chemists Association*, Vol.97, 207-214p.

Kanagaraj, J., T. Senthilvelan, R. C. Panda, and S. Kavitha. 2015. Eco-Friendly Waste Management Strategies for Greener Environment towards Sustainable Development in Leather Industry: A Comprehensive Review, *Journal of Cleaner Production*, 89:1–17.

Kanagy, R., 1965, Physical and Performance Properties of Leather, 369-417, *The Chemistry and Technology of Leather*, O’Flaherty, F., Roddy, W.T. and Lollar, R.T. (eds.), Reinhold Publishing Corporation, New York, 440.

Kayıkçıoğlu, H.H. ve Okur, N., 2012, Deri Sanayi Arıtma Çamurunun Kompostlaştırılması Sırasındaki Biyokimyasal Değişiklikler ve Oluşan Kompostun Kalitesi, *Anadolu*, 22(2), 59 – 68.

Kolomaznik, K., Lanmaier, F., Mladek, M. and Taylor, M., 1997, Industrial Treatment Of Chrome Tanned Solid Waste, International Union Of Leather Technologists And Chemists Societies Centenary Congress, London, 238p.

Kronick, P.L. and Cooke, P., 1996, Thermal stabilization of collagen fibers by calcification, *Connective Tissue Research*, 33(4), 275-282.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Kumudiene; C. and Premachandra, J. K.**, 1999, Collagen, Polymer Data Handbook, 70-77p, Oxford University Press.
- Langmaier, F., Kolomaznik, K. and Sukop, S.**, 1999, Products of Enzymatic Decomposition of Chrome-Tanned Leather Waste., *Journal of the Society of Leather Chemists and Technologists*, p.83, 187-195.
- Langmaier F., Mladek M. and Kolomaznik K.**, 2001, Collagenous Hydrolysates from Untraditional Sources of Proteins., *International Journal of Cosmetic Science*, Vol. 23, p.193.
- Langmaier, F., Stibora, M. and Mladek, M.**, 2001, Gel-Sol Transitions of Chrome-Tanned Leather Waste Hydrolysate, *Journal of the Society of Leather Chemists and Technologists*, p.85, 100-105.
- Langmaier F., Mladek M. and Kolomaznik K.**, 2002, Isolation of Elastin and Collagen from Long Cattle Tendons as Raw Material for the Cosmetic Industry, *International Journal of Cosmetic Science*, vol. 24, p. 273-279.
- Langmaier F., Mladek M. and Kolomaznik K.**, 2002, Degradation of Chromed Leather Waste Hydrolysates for the Production of Surfactants., *Tenside, Surfactants, Detergents*, p.31-39.
- Langmaier F., Mokrejs P., Karnas R., Mladek M. And Kolomaznik K.**, 2005, Modification of Chrome Tanned Leather Waste Hydrolysate with Epichlorhydrin, *Journal of The Society of Leather Technologists And Chemists*, Vol. 90, p.29.
- Li, G.Y., Fukunaga, S., Takenouchi, K., and Nakamura, F.**, 2003, Physicochemical Properties of Collagen Isolated from Calf Limed Splits, *Journal of the American Leather Chemists Association*, 98, 224p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Li, Y., Shan, Z.H., Shao, S.X. and Shi, K.Q.**, 2006, Reaction mechanism of tereakis hydroxymethyl phosphonium with collagen protein, *Journal of the Society of Leather Technologist and Chemists*, 90(5), 214-216.
- Li, R., Wang, Y.Z., Shan, Z.H., Yang, M., Li, W. and Zhu, H.L.**, 2016, Effects of Accelerated Ageing on the Physical and Chemical Properties of Chrome-free Leather, *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, 100:19-24.
- Madhan, B., Aravindhana, R., Ranjithakumar, N., Venkiah, V., Rao, J.R. and Nair, B.U.**, 2007, Combination tanning based on tara: An attempt to make chrome-free garment leather, *Journal of the American Leather Chemists Association*, 102(6), 198-204.
- Mitton, R.G.**, 1950, Some Physical and Chemical Properties of Vegetable Tanned Belting Leathers, *Journal of the Society of Leather Technologists & Chemists*, 34, 81.
- Munoz, J., Maldonado, M. and Rangel, A.**, 2002, Development Of Tanning Process Based On Using Hydrolyzed Material Collected From Leather Scrap, *Journal of the American Leather Chemists Association*, Vol.97, 83-88p.
- Nalbat, S.**, 2016, Tabaklanmış Deri Atıklarının Kompozit Malzeme Üretiminde Kullanım Olanaklarının Araştırılması. Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, İzmir, 85 s.
- Nalyanya, K.M., Rop, R.K., Onyuka, A.S., Kilee, T., Migunde, P.O. and Ngumbu, R.G.**, 2016, Thermal and dynamic mechanical analysis of bovine hide, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 126(2), 725-732.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Nayudamma, Y.**, 1984, Technological Controls in Leather Manufacture, *CLRI Press*, Madras, 65.
- Ocak, B., Aslan, A. and Gulumser, G.**, 2011, Utilization of Chromium-Tanned Leather Solid Wastes in Microencapsulation, *Journal of the American Leather Chemists Association*, 106 (7), 232-238.
- Oliveira, R.F.J., Costa, R.G., Sousa, W.H., Medeiros, A.N., Dal Monte, M.A.B., Aquino, D. and Oliveira, C.J.B.**, 2007, Influence of Genotype on Physico-Mechanical Characteristics of Goat and Sheep Leather, *Small Ruminant Research*, 73, 181-185.
- Olle, L., Jorba, M., Castell, J.C., Font, J. and Bacardit, A.**, 2011, Comparison of the Effect of the Tropical Test on Both Chrome-Tanned and Wet-White Upholstery Leather *Journal of the Society of Leather Chemists and Technologists*, 95 (3), 109-115.
- Olle, L., Jorba, M., Castell, J.C., Font, J. and Bacardit, A.**, 2012, Comparison of Weathering Variables on Chrome-Tanned and Wet-White Leather Ageing, *Journal of the Society of Leather Chemists and Technologists*, 96(1), 11-15.
- Onem, E., Gulumser, G., Akay, S. and Celiktas O.Y.**, 2014, Optimization of tannin isolation from acorn and application in leather processing, *Industrial Crops and Products*, 53:16-22.
- Onem, E., Gulumser, G., Renner, M. and Celiktas O.Y.**, 2015, High pressure vegetable tanning of sheepskins using supercritical carbon dioxide, *The Journal of Supercritical Fluids*, 104:259-264.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Onem, E., Yorgancioglu, Karavana, H.A. and Yılmaz O.,** 2017, Comparison of different tanning agents on the stabilization of collagen via differential scanning calorimetry, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*.
- Osborn W. N.,** Collagen - in Gennadios, Protein Based Films and Coatings, CRC-Press, Boca Raton/Fl, USA, p.445-465, 2002.
- Örk, N.,** 2012, Deri Konfeksiyonunda Etek Üretimi için Uygun Derilerin ve Üretim Yöntemlerinin Belirlenmesi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, İzmir, 134 s.
- Pauling, L.,** 1988, General Chemistry, Dover publications, 959p.
- Radulescu, M., Albu, E., Nicorici, P., Colt, M., Bucevski, M. D. and Vata, M.,** 1997, New Collagen- Based Waterproofing Auxiliary Materials For Leather, International Union Of Leather Technologists And Chemists Societies Centenary Congress, London, 640-646p.
- Rajamaran, R., Poorneswari, S., Bangaruswamy, S., Rao, J. B. and Santappa, M.,** 1978, Influence of Different Tanning Systems on The Characteristics of Leather, *Leather Science*, 25 (9): 394-399p.
- Reich, G.,** 1999, The Structural Changes of Collagen During The Leather Making Process, *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, 83, 63-79.
- Rousselot,** 2011, The production of collagen hydrolysate, asg Company, France.
- Sarı, Ö.,** 1996, Tabaklama Maddeleri Yayınlanmamış Ders Notları, Bornova, İzmir.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Sarı, Ö. ve Gülümser, G.**, 1998, Kollajenin fonksiyonel gruplarının modifikasyonu üzerine bir araştırma, E.Ü.Z.F. Deri Teknolojisi Bölümü-Bornova-İzmir.
- Schrieber, R., and Gareis, H.**, 2007, Gelatine Handbook. Theory and Industrial Practice, Wiley-VCH Verlag GmbH &Co. KGaA, Weinheim, 335 p.
- Senthil, R., Sathyaraj W.V., Thiagarajan H., and Bhabendra N.D.**, 2015. Leather Fibres as Reinforcement for Epoxy Composites: A Novel Perspective, *Fibers and Polymers*, 16(1):181-87.
- Sharphause, J.H.**, 1989, Leather Technician's Handbook, Leather Producers' Association, Buckland Press Ltd., London, 575.
- Shi, J.B., Ren, K.S., Wang, C.H., Wang, J., and Lin, W.**, 2016, A novel approach for wet-white leather manufacture based on tannic acid-laponite nanoclay combination tannage, *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, 100(1), 25-30.
- Shuangxi, S., Kaiqi, S., Ya, L., Lan, J. and Chun'an, M.**, 2008, Mechanism of chrome-free tanning with tetra-hydroxymethyl phosphonium chloride, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 16(3), 446-450.
- Siegler M.**, 1980, New Uses Of Untanned Hide Collagen, *Journal of the American Leather Chemists Association*, 75, 437-438pp.
- Sudha, T.B., Thanikaivelan, P., Aaron, K.P., Krishnaraj, K. and Chandrasekaran, B.**, 2009, Comfort, Chemical, Mechanical and Structural Properties of Natural and Synthetic Leathers Used for Apparel, *Journal of Applied Polymer Science*, 114(3), 1761 - 1767.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Tang, H.R., Covington, A.D. and Hancock, R.A.,** 2003, Use of DSC to detect the heterogeneity of hydrothermal stability in the polyphenol-treated collagen matrix, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(23), 6652-6656.
- Taylor, M. M., Diefendorf, E. J. and Na, G. C.,** 1990, Enzymic Treatment Of Chrome Shavings, *Journal of the American Leather Chemists Association*, Vol.85, 264-275p.
- Taylor, M.M., Diendorf, E.J. and Marmer, W.N.,** 1991, Efficiency of Enzymic Solubilization of Chrome Shavings as Influenced by Choice of Alcalinity, *Journal of the American Leather Chemists Association*, Vol.86, 199-208 p.
- Taylor, M. M., Diefendorf, E. J., Brown, E. M. and Marmer, W. N.,** 1992, Characterization Of Products Isolated By Enzyme Treatment Of Chromium-Containing Leather Waste, *Journal of the American Leather Chemists Association*, Vol.87, 380-389p.
- Taylor, M. M., Diefendorf, E. J., Thompson, C. J. and Brown, E. M.,** 1993, Effect Of Processing Variables On Ash Content Of Gelable And Hydrolyzed Protein Products Isolated From Treatment Of Chromium Leather Waste, *Journal of the American Leather Chemists Association*, Vol.88, 358-367p.
- Taylor, M. M., Diefendorf, E. J., Marmer, W. N. and Brown, E. M.,** 1994, Effect Of Various Alcalinity-Inducing Agents On Chemical And Physical-Properties Of Protein Products Isolated From Chromium-Containing Leather Waste, *Journal of the American Leather Chemists Association*, Vol.89(7), 221-228p.
- Taylor, M.M., Diendorf, E.J., Thompson, C.J., Brown, E.M., Marmer, W.N. and Cabeza, L.F.,** 1997, Extraction Of Value Byproducts From The

Treatment of Chromium Containing Collagenous Leather Industry Waste, *Journal of the Society of Leather Chemists and Technologists*, Vol.81, 5-13p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

Thanikaivelan, P., Shelly, D.C. and Ramkumar S.S., 2006, Gauge Length Effect on the Tensile Properties of Leather, *Journal of Applied Polymer Science*, 101, 1202 - 1209.

TS 4134, 2009, Mamul deriler- Azot ve deri maddesi tayini- Titrimetrik metot, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.

TS 4119 EN ISO 3376, 2012, Deri - Fiziksel ve mekanik deneyler – Çekme mukavemeti ve uzama yüzdesinin tayini, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.

TS EN ISO 2418, 2006, Deri – Kimyasal, Fiziksel, Mekanik ve Haslık Deneyleri - Numune Alma Bölgeleri, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.

TS EN ISO 2419, 2006, Deri - Fiziksel ve Mekanik Deneyler - Numune Hazırlama ve Şartlandırma, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.

UNIDO, 1976, Acceptable Quality Levels in Leathers, United Nations Publications, Sales Nr. E76 II.B.G., New York.

UNIDO, 1994, Acceptable Quality Standarts in the Leather, United Nations Publications,, New York.

Usha, R., Ramasami, T., 2008, Role of solvents in stability of collagen, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 93(2), 541-545.

Yakalı, T., 1982, İzmirdeki Deri Fabrikalarında İşlenen Ayakkabı Yüzlük Derilerinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri Üzerinde Araştırmalar, Ege

Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Yayınları, No : 458, İzmir, 39.

Yakalı, T., ve Dikmelik, Y., 1994, Deri Teknolojisi - Yaş İşlemler, Sepici Şirketler Topluluğu Kültür Hizmetleri - 2, Özen Ofset, İzmir, 239.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

Yetim, H., 2011, Jelatin Üretimi, Özellikleri ve Kullanımı, 1. Ulusal Helal ve Sağlıklı Gıda Kongresi, 19-20 Kasım 2011, Ankara, 86-94.

Yorgancıoğlu, A., 2017, Nano Çinko Oksit İçerikli Yağlayıcı Emülsiyonların Üretimi, Karakterizasyonu ve Çok Fonksiyonlu Deri Üretimi Üzerine Araştırmalar. Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, İzmir, 211 s.

http://geka.gov.tr/Dosyalar/o_1adq606qrvkipd11dpmi35qud8.pdf. Erişim

Tarihi: 15.05.17

<http://www.bnsatik.com/rehber-dokumanlar/derisektoru.pdf> Erişim Tarihi:

15.05.17

ÖZGEÇMİŞ**Kişisel Bilgiler**

Adı Soyadı	Yusuf Dilek
Uyruğu	T.C.
Doğum Tarihi	15.02.1989
Doğum Yeri	Nusaybin
Medeni Hali	Evli

Eğitim	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Lise	İzmir Özel Fatih Lisesi	2005
Lisans	Ege Üniversitesi Fen. Fak. Kimya Bölümü	2012
Lisans	Anadolu Üniversitesi İşletme Fakültesi İşletme Bölümü	2015

Staj Deneyimi	Yıl
Basf The Chemical Company	2010
Ege Üniversitesi Argefar	2011

İş Deneyimi

Ata Dilek Deri ve Oto. San.Tic. A.Ş	2012 – Devam Ediyor
-------------------------------------	---------------------

