

**BİTKİSEL TANEN İLE
DERİ İŞLEME TEKNOLOJİSİNİN
ÇEVRESEL ETKİLERİNİN
ARAŞTIRILMASI**

Cem ÇELİK

Yüksek Lisans Tezi

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

**Danışman : Prof. Dr. Süreyya MERİÇ
PAGANO**

T.C.
NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**BİTKİSEL TANEN İLE DERİ İŞLEME TEKNOLOJİSİNİN ÇEVRESEL
ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Cem ÇELİK

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: Prof. Dr. Süreyya MERİÇ PAGANO

TEKİRDAĞ-2014

Her hakkı saklıdır

Bu alışma Namık Kemal Üniversitesi Bilimsel Araştırma Birimi tarafından desteklenmiştir. Proje Kodu: NKUBAP.00.17.YL.13.06

Prof. Dr. Süreyya MERİÇ PAGANO danışmanlığında, Cem ÇELİK tarafından hazırlanan “Bitkisel Tanen ile Deri İşleme Teknolojisinin Çevresel Etkilerinin Araştırılması” isimli bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

Juri Başkanı : Prof. Dr. Süreyya MERİÇ PAGANO

İmza :

Üye : Yrd. Doç. Aslıhan DELİTUNA

İmza :

Üye : Yrd. Doç. Dr. Elçin GÜNEŞ

İmza :

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu adına

Prof. Dr. Fatih KONUKCU

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Bitkisel Tanen ile Deri İşleme Teknolojisinin Çevresel Etkilerinin Araştırılması

Cem ÇELİK

Namık Kemal Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Süreyya MERİÇ PAGANO

Deri sanayi hammadde olarak et üretim sanayinin bir yan ürünü olan ham deriyi kullanan, sulu ortamda ham deriyi birtakım kimyasal ve mekanik işleme modifiye ederek mamul hale dönüştürmektedir.

Ham derinin mamul hale dönüştürülmesi sırasında uygulanan kimyasal işlemlerde birçok farklı kimyasal madde kullanılarak mamul derinin kullanım ve görünüm özellikleri geliştirilmeye çalışılmaktadır. Bununla birlikte; deri üretim işlemlerinde kullanılan bazı kimyasal maddeler çevre ve insan sağlığına karşı tehlike oluşturabilmektedir. Deri endüstrisi atıksuları genel olarak üretim, hammadde, su kullanımı ve kullanılan teknolojiler yönünden farklılık gösterir.

Son zamanlarda çevre ve insan sağlığı açısından tehdit oluşturabilecek her tür zararlı kimyasal madde kullanımına sınırlamalar getirilmesi nedeniyle mamul deriler toksikolojik açıdan daha fazla irdelenmektedir. Farklı kimyasal maddelerin yoğun kullanılması sonucunda atıksu değerlerinde yüksek KOİ, TOC, azot değerleri elde edilmekte ve atıksuların toksisitesi yükselmektedir. Deri üretiminin en önemli prosesi olan tabaklama prosesinde kullanılan krom mineralinin çevre ve insan sağlığı açısından bazı riskler taşıması sonucu krom tabaklamaya alternatif tabaklama yöntemlerinin önemi giderek artmaktadır. Son yıllarda organik tabaklama yöntemlerine ilgi giderek artış göstermektedir. Bu yöntemlerin başında ise bitkisel tanenlerle yapılan bitkisel tabaklama gelmektedir. Yapılan bu çalışmada, mimoza, tara, myrobalan (Helile ağacı meyvası) ve gambir gibi bitkisel tanenlerin tabaklama sonrası atıksu özellikleri ve ekotoksikolojik değişimleri incelenmiştir.

Anahtar kelimeler: Bitkisel Tanen, Bitkisel Tabaklama, Retanj, Deri Atıksuyu, Ekotoksosite

2014, 121 sayfa

ABSTRACT

MSc. Thesis

Investigation of Aquatic Environmental Effects of Vegetable Tannin Leather Processing

Technology Wastewaters

Cem ÇELİK

Namık Kemal University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Environmental Engineering

Supervisor: Sureyya MERİÇ PAGANO

It modifies the raw leather by means of some chemical and mechanical processes in watery environment, using the raw leather as a by-product of the meat production industry as raw material in the leather industry, and converts it into finished products.

It is tried to develop the usage and appearance characteristics of the finished leather by means of using lots of different chemical substances in the chemical processes which are applied during converting the raw leather into finished form. In addition to this; some chemical substances which are used in the leather production processes pose danger against the environment and human health as well. The leather industry differs with regard to production, raw material, water usage and the technologies used in general meaning.

The finished leathers have been recently examined more toxicologically because it brings some limitations to all kinds of dangerous chemical substance usage which may cause danger in terms of environment and human health. As a result of intensive use of different chemical substances, high KOI, TOC, nitrogen values are obtained and the toxicity of the waste waters is increased. The importance of the tanning methods which are alternative to the chromium tanning process gradually increases as a result of having some risks in terms of environment and human health by the chromium mineral which is used in the tanning process which is the most important process of the leather production. The interest for the organic tanning methods recently and gradually increases. The most important one among these methods is the vegetable tanning which is performed with vegetable tannins. In this study, the wastewater characteristics and ecotoxicity before and after tanning process using vegetable tannins, such as mimosa, tara, myrobalan and gambir, and later retanning process, are examined.

Keywords: Vegetable tannin, vegetable tanning, re-tanning, leather wastewater, ecotoxicity

2014, 121 pages

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ÇİZELGELER DİZİNİ	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
SİMGELER DİZİNİ	vii
ÖNSÖZ	ix
1. GİRİŞ	1
1.1 Çalışmanın Anlam ve Önemi	1
1.2 Çalışmanın Amaç ve Kapsamı	3
2. LİTERATÜR TARAMASI	4
2.1 Türkiye’de Deri Sanayinin Genel Durumu	4
2.1.1 Sektörel kuruluşlar ve kapasite durumu	4
2.1.2 Dış ticaret durumu	6
2.2 Deri Sanayi-Çevre İlişkisi	6
2.2.1 Deri atıklarının karakterizasyonu ve kirleticilerin çevresel etkilerinin değerlendirilmesi	7
2.3 Tabaklama Prosesi	11
2.3.1 Genel bilgiler	11
2.3.2 Tabaklayıcı etki	12
2.3.3 Tabaklama prosesinde kullanılan kimyasallar ve insan sağlığı üzerine etkileri.....	17
2.4 Tabaklama maddelerinin sınıflandırılması	20
2.4.1 Bitkisel tabaklama maddeleri	20
2.4.1.1 Bitkisel tabaklama maddelerinin bitkide buldukları bölgelere göre sınıflandırılması	20
2.4.1.2 Bitkisel tabaklama maddelerinin genel kimyasal özellikleri	22
2.4.1.3 Bitkisel tabaklama maddelerinin kimyasal yapısı ve özellikleri	22
2.4.1.3.1 Hidrolize tabaklama maddeleri.....	23
2.4.1.3.2 Kondanse tabaklama maddeleri.....	23
2.4.1.4 Bitkisel tabaklama maddelerinin deriye bağlanması	23
2.4.1.5 Tabaklanmış derilerin tabaklanma derecesine ve özelliklerine etki yapan faktörler....	24
2.4.1.5.1 Elektrolit dengesi.....	24
2.4.1.5.2 Tabaklama maddelerinin deriye difüzyonu	24
2.4.1.5.3 Tabaklama maddelerinin fiksasyonu	24
2.4.2 Organik sentetik tabaklama maddeleri	24
2.4.2.1 Giriş	24
2.4.2.2 Sentetik tabaklama maddelerinin kullanım amaçları.....	25
2.4.2.3 Aromatik sentetik tanenler (sintanlar)	25
2.4.2.4 Lignin sülfonat tabaklama maddeleri	26
2.4.2.5 Reçine tabaklama maddeleri.....	26
2.4.2.6 Reaktif tabaklama maddeleri	26
2.4.2.7 Polimer tabaklama maddeleri	27
2.4.3 Mineral tabaklama maddeleri	28
2.4.3.1 Polibazlar	28

2.4.3.1.1 Krom tabaklama maddeleri	28
2.4.3.1.2 Alüminyum tabaklama maddeleri	30
2.4.3.1.3 Zirkon tabaklama maddeleri	31
2.4.3.1.4 Demir tabaklama maddeleri.....	31
2.4.3.1.5 Titan tabaklama maddeleri	32
2.4.3.2 Poliasitler	32
2.4.3.2.1 Fosfat tabaklama.....	32
2.4.3.2.2 Silika tabaklama	32
2.5 Retenaj Prosesi	32
2.5.1 Genel bilgiler	32
2.5.2 Retenaj maddelerinin sınıflandırılması.....	33
2.5.3 Retenaja etki eden faktörler	33
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	34
3.1 Materyal.....	34
3.1.1 Kullanılan kimyasallar ve sarf malzemeleri	34
3.1.2 Ölçümlerde kullanılan cihazlar.....	34
3.2 Yöntem	37
3.2.1 Bitkisel tabaklama proseslerinin uygulanması	37
3.2.1.1 Deri işleme ve bitkisel tabaklamada kullanılmış olan kimyasalların özellikleri.....	41
3.2.2 Atıksularda yapılan ölçümler.....	43
3.2.3 Ekotoksosite belirleme	45
3.2.4 Deri kalite tayini için yapılan ölçümler	47
4. BULGULAR	50
4.1 Deri Endüstri Genel Atıksu Karakterizasyonu	50
4.2 Atıksu Analiz Sonuçları.....	50
4.3 Atıksu Toksikite Sonuçları	61
4.4 Deri Kalite Tayini Sonuçları	63
5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	66
6. KAYNAKLAR.....	68
EKLER	73
ÖZGEÇMİŞ	108

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Bölgelere göre 2005 yılı işletme sayısı, kurulu ve kullanılan kapasite, tahmini istihdam durumu ..	5
Çizelge 2.2 : Türkiye'nin deri ve deri mamulleri dış ticareti .	6
Çizelge 2.3 : Deri üretim aşamalarına göre oluşan atıklar .	8
Çizelge 2.4 : Deri sanayisinde su kullanımı ..	9
Çizelge 2.5 : Türkiye'deki deri organize sanayi bölgelerindeki ham atıksu değerlerinin karşılaştırılması.	10
Çizelge 2.6 : Konvansiyonel pikle ve krom tabaklama sıvı atıklarının genel karakterizasyonu.	11
Çizelge 2.7 : Tabaklamada kullanılan zararlı kimyasal maddeler ve kaynağı.	19
Çizelge 2.8 : Bitkisel tabaklayıcıların orjinleri ve türleri.	20
Çizelge 2.9 : Ağaç ve kabuk kimyasal bileşimi.....	21
Çizelge 2.10 : Tanen içeren bazı ağaçsı bitki ve bitki türleri ..	22
Çizelge 2.11 : Krom sülfatın genel formülü ve tabaklama etkisi.	30
Çizelge 3.1 : Ölçümler sırasında kullanılan kimyasal maddelerin adları ve kullanım yerleri.	34
Çizelge 3.2 : Atıksu ölçüm çalışmalarında kullanılan cihazlar ..	35
Çizelge 3.3 : Blöse derilerin tabaklama proses reçetesi ..	39
Çizelge 3.4 : Bitkisel tabaklanmış derilerin nötralizasyon, retenaj ve yağlama proses reçetesi.....	40
Çizelge 3.5 : Tanenlerin kimyasal içeriği.....	42
Çizelge 3.6 : Deri üretim prosesinde kullanılan kimyasal maddeler ve kullanım aşamaları...	43
Çizelge 3.7 : Atıksuların karakterizasyonu için ölçülen parametreler ve metodları ..	45
Çizelge 3.8 : Mamul derilerde yapılan kalite testleri.....	47
Çizelge 4.1 : Deri, deri mamulleri ve benzeri sanayilerin atık sularının alıcı ortama deşarj standartları ..	50
Çizelge 4.2 : Tabaklama ve retenaj karışım atıksularında pH ve iletkenlik ölçüm sonuçları ..	51
Çizelge 4.3 : Atıksu örneklerinin UV spektrofotometrede 254(nm) ve 280(nm) dalga boylarında ölçülen absorbans değerleri.....	59
Çizelge 4.4 : Pikle, tabaklama ve retenaj atıksu numunelerinde HPLC cihazıyla tanen içeriği sonuçları ..	60
Çizelge 4.5 : Bitkisel tabaklanmış ayakkabı yüzlük deri standardı ..	63
Çizelge 4.6 : Deri kalite tayin sonuçları ..	65

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1 : Deri üretiminin çevre üzerinde etkisi	1
Şekil 2.1 : Büyükbaş hayvan üretim kademeleri.....	8
Şekil 2.2 : Tabaklanmış ve tabaklanmamış derideki bağlar.....	13
Şekil 2.3 : Farklı tabaklama yöntemleriyle tabaklanan kollagenin AFM’de yüzey görünümü taraması.	14
Şekil 2.4 : Farklı tabaklama yöntemleriyle tabaklanan kollagenin SEM’ de sırça yüzey görünümü.....	15
Şekil 2.5 : Farklı tabaklama yöntemleriyle tabaklanan kollagenin SEM’ de kesit lif görünümü.....	16
Şekil 2.6 : Bitkisel tanenlerin deriye bağlanması.....	23
Şekil 3.1 : Atıksu analizlerinde kullanılan cihaz resimleri.....	36
Şekil 3.2 : Blöse derilere uygulanan bitkisel tabaklama proses akım şeması	37
Şekil 3.3 : Toksikite deneylerinin yürütülüşü.....	46
Şekil 3.4 : <i>Daphnia magna</i> yaşam reaktörleri	47
Şekil 3.5 : Bütün deriden numune alma bölgesi.....	48
Şekil 3.6 : Deri kalite tayini için numune alma ve testlerin yapılışı.....	49
Şekil 4.1 : Tabaklama ve retenaj karışım atıksularında toplam ve süzölmüş KOİ ölçüm sonuçları.....	51
Şekil 4.2 : Tabaklama ve retenaj karışım atıksularında AKM ölçüm sonuçları.....	52
Şekil 4.3 : TKN değerlerinin numunelerdeki değişimleri	52
Şekil 4.4 : Tabaklama ve retenaj karışım atıksularında amonyak ölçüm sonuçları	53
Şekil 4.5 : Tabaklama ve retenaj karışım atıksularında TC, IC ve TOC ölçüm sonuçları	53
Şekil 4.6 : Pikle atıksuyunun spektrofotometrede UV ölçüm sonucu.....	54
Şekil 4.7 : D1 atıksuyunun spektrofotometrede UV ölçüm sonucu	55
Şekil 4.8 : D2 atıksuyunun spektrofotometrede UV ölçüm sonucu	55
Şekil 4.9 : D3 atıksuyunun spektrofotometrede UV ölçüm sonucu	56
Şekil 4.10 : D4 atıksuyunun spektrofotometrede UV ölçüm sonucu	56
Şekil 4.11 : RD1 atıksuyunun spektrofotometrede UV ölçüm sonucu	57
Şekil 4.12 : RD2 atıksuyunun spektrofotometrede UV ölçüm sonucu	57
Şekil 4.13 : RD3 atıksuyunun spektrofotometrede UV ölçüm sonucu	58
Şekil 4.14 : RD4 atıksuyunun spektrofotometrede UV ölçüm sonucu	58
Şekil 4.15 : Pikle, tabaklama ve retenaj karışım atıksularında <i>Daphnia magna</i> ile değişik seyreltilerde yapılan akut toksisite ölçüm sonuçları.....	62

SİMGELER DİZİNİ

AFM	: Atomic Force Microscopy
AKM	: Askıda Katı Madde
Ar-Ge	: Araştırma – Geliştirme
BAP	: Bilimsel Araştırma Projeleri
BOİ ₅	: Biyolojik Oksijen İhtiyacı (5 günlük)
Ca	: Kalsiyum
Cl	: Klor
Cr ⁺³	: +3 Değerlikli Krom
Cr ⁺⁶	: +6 Değerlikli Krom
Cr(OH) ₃	: Krom Hidroksit
(Cr (OH) SO ₄)	: Krom Hidroksi Sülfat
ÇKOİ	: Çözünmüş Kimyasal Oksijen İhtiyacı
ÇMF	: Çorlu Mühendislik Fakültesi
ÇTKM	: Çözünmüş Toplam Katı Madde
D1	: Dolap 1 (Mimoza)
D2	: Dolap 2 (Gambir)
D3	: Dolap 3 (Tara)
D4	: Dolap 4 (Helile ağacı meyvası)
DNA	: Deoksiribonükleik asit
EDTA	: Etilendiamin tetra asetik asit
EN	: European Standards
GC-MS	: Gaz Kromatografisi – Kütle Spektroskopisi
HCl	: Hidroklorik Asit
HPLC	: Yüksek Performans Sıvı Kromatografisi
IC	: İnorganik Karbon
ISO	: International Organization for Standardization
İTKİB	: İstanbul Tekstil ve Konfeksiyon İhracatçıları Birliği
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
L	: Litre
m ³	: Metreküp
Mg	: Magnezyum
Mm	: Milimetre
N	: Newton
Na	: Sodyum
NABİLTEM	: Namık Kemal Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi
NH ₃	: Amonyak
NH ₃ -N	: Amonyak Azotu
NH ₄	: Amonyum Azotu
NKÜ	: Namık Kemal Üniversitesi
OECD	: Birleşmiş Milletler Sınai Kalkınma Örgütü (United Nations Industrial Development Organization)
OH	: Hidroksil
P	: Fosfor
P1	: Pikle (Şahit numune) 1
pH	: Potansiyel Hidrojen
RD1	: Retenaj Dolap 1 (Mimoza)

RD2	: Retenaj Dolap 2 (Gambir)
RD3	: Retenaj Dolap 3 (Tara)
RD4	: Retenaj Dolap 4 (Helile ağacı meyvası)
SEM	: Scanning Electron Microscope
SKKY	: Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği
SM	: Standard Methods
SO ₄	: Sülfat
TAKM	: Toplam Askıda Katı Madde
TASEV	: Türkiye Ayakkabı Sektörü Araştırma Geliştirme ve Eğitim Vakfı
TC	: Toplam Karbon
TKN-N	: Toplam Kjeldahl Azotu
TKOİ	: Toplam Kimyasal Oksijen İhtiyacı
TOC	: Toplam Organik Karbon
TS	: Türk Standardı
UAKM	: Uçucu Askıda Katı Madde
UNIDO	: Ekonomik İşbirliği ve Kalkınma Örgütü (Organisation for Economic Co-operation and Development)
UV	: Ultraviyole
ZrOCl ₂	: Zirkonyum Oksiklorür

ÖNSÖZ

Deri Teknolojisi Lisans eğitimimden sonra, Deri sektöründe çalışma hayatıma başlayıp daha sonra Üniversite’de akademik hayata geçiş süreciyle devam eden iş yaşamımda çevre eğitimi ve konusunun Deri sektörü ile arasındaki ilişkisinin önemini fark ettim. Böylece NKÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim dalında başlayan Yüksek Lisans eğitimim ve paralelinde BAP tarafından desteklenen Yüksek Lisans Tez çalışmamı tamamlamış olmanın gurur ve mutluluğunu yaşamaktayım.

Bitkisel Tanen ile Deri İşleme Teknolojisinin Çevresel Etkilerinin Araştırılması konulu ve **Çok-Disiplinli** olarak gerçekleştirilen bu çalışmada beni yönlendiren ve her konuda desteğini eksik etmeyen, ayrıca sıkıntılı günlerimde beni her zaman doğru bir biçimde motive eden Sayın Danışmanım Sayın Prof. Dr. Süreyya MERİÇ PAGANO’ya, Yüksek lisans çalışmalarımda her türlü desteğini esirgemeyen Program Başkanım Sayın Prof. Dr. Umay Banıççek FIRAT’a, Çorlu Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü’nde görev yapan değerli Öğretim Üyelerine, tez çalışmasında kullandığım derilerin temininde kolaylık sağlayan Güçlü Deri Sanayi Yönetim Kurulu Başkanı Sayın İbrahim GÜÇLÜ’ye, yine derilerin işlenmesi sırasında kullandığım kimyasal maddelerin teminini sağlayan Stahl Kimya San. Tic. Ltd. şirketine ve şirket personeli Sayın Ali Serhat YILDIZ’a, derilerin fiziksel test denemelerinin yapıldığı TASEV Laboratuvar çalışanlarına ve özellikle Sayın Kimyager Gizem ÜNLÜ ve Sayın Kimya Müh. Canan ÖRS hanımefendiye ve NKÜ Çevre Mühendisliği Bölümü 4. Sınıf öğrencileri Fethiye MERACI ile Oğuz KIZEK’e laboratuvar analizleri desteklerinden dolayı teşekkürü bir borç bilirim.

Tüm bu süreçlerde desteğini hiç esirgemeyen, sevgili eşim Fatma YAŞAR ÇELİK’e anlayış ve sabrından dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Şubat, 2014

Cem ÇELİK
Öğretim Görevlisi

1. GİRİŞ

1.1 Çalışmanın Anlam ve Önemi

Deri endüstrisi kirlenme açısından karmaşık yapıda olan bir endüstri dalıdır. Deri atıksuları genelde iki türlü kirlilik içerir. Birinci kirlilik türü; derinin yapısından kaynaklanan kıl, yağ, azotlu maddeler ve organik kökenli kirliliklerdir. İkinci kirlilik türü ise; deri üretimi esnasında kullanılmaya zorunluluğu olan organik ve inorganik maddelerden kaynaklanan kirlilik türleridir (Kestioğlu 2000).

Deri sanayi çeşitli ürünlere yönelik mamul derilerin üretimlerini yaparken, çeşitli yan ürünler ve katı ve sıvı atıklar oluşmaktadır. Üretimde ham madde olarak kullanılan tuzlu-yağ konservenmiş ham küçükbaş ve büyükbaş derilerin ağırlık olarak ancak % 20'si mamul hale dönüşmektedir. Aşağıda; 1000 kg tuzlu-yağ konserve edilmiş sığır ham derisinin mamul hale dönüşümü sırasında ortaya çıkan sıvı atıkların türü ve miktarları Şekil 1.1 'de verilmiştir (Buljan ve ark. 2000).

50 m ³ sıvı atığın içeriği;	
KOİ	175 kg
BOİ ₅	60 kg
Askıda katı madde	125 kg
Krom	6 kg
Sülfür	6 kg

1 ton ham deri → 200 kg mamul deri

Şekil 1.1. Deri üretiminin çevre üzerinde etkisi (Buljan ve ark. 2000)

Derilerin mamul hale dönüştürülerek dayanım kazandırılması amacıyla uygulanan tabaklama işleminde günümüzde % 90'a varan oranda bazik krom sülfat kullanılmaktadır. Bu kadar yüksek oranda kullanılan bir kimyasalın gerek kullanımı sırasında, gerekse derinin kullanımı sırasında ve sonrasında atık olarak ortaya çıkması olasıdır. Yöntemin kolaylığı, otomasyona uygunluğu, deriye kazandırdığı özellikler, üretimin kontrol olanakları ve kromun deriye kazandırmış olduğu fiziksel özellikler ve performans değerleri, üreticileri tabaklamada krom minerali kullanmaya zorunlu bırakmaktadır (Afşar ve Başaran 2001).

Tabaklama işlemi sırasında derilere 3 değerlikli krom tuzları verilmektedir. Ancak deriye verilen Cr⁺³'ün çeşitli faktörlerin etkisiyle (yaşlanma ve UV ışığına maruz kalma) tüketim aşamasında Cr⁺⁶'ya yükseltgendiği bilinmektedir. Cr⁺⁶, birinci derecede kanserojen, tenneffüs edildiğinde veya yutulduğunda çok toksik, korozif olarak bilinmektedir. Yüksek

mobilitelerinden dolayı kolaylıkla insan vücuduna girebilmekte ve bunun sonucunda alerjik reaksiyonlara, çeşitli solunum yolları ve cilt kanserlerine ve DNA zincirlerinde mutasyona yol açabilmektedir (Işık 2004).

Özellikle son yıllarda Dünya’da olduğu gibi ülkemizde de tüm sanayi sektörlerini etkileyen en önemli konu, çevrenin korunmasına ilişkin yaptırım gücü olan yasal önlemlerin uygulanmasına hız verilmesidir. Bu durum deri sektörünü büyük ölçüde etkilemektedir. Ancak, çevreyi daha az kirleten teknolojiler ve arıtma giderlerini minimize eden teknolojileri sektöre kazandıracak Ar-Ge çalışmaları yok denecek kadar azdır. Dolayısıyla, kirlilik yükünü azaltacak yeni ve temiz teknolojiler geliştirilerek arıtma yükünü hafifletecek sistemlerin ciddi olarak ele alınması ve bilimsel kalıcı çözümlerin bulunması gerekmektedir (3070163 no’lu proje 2007).

Tabaklama prosesinde krom tuzları kullanılarak üretilen mamul derilerin çevreye ve insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkilerinden dolayı çeşitli tabaklama yöntemleri üzerine çalışılmaktadır (Başaran ve ark. 2006, De Nicola ve ark. 2007). Özellikle bu amaçla iki yöntem üzerinde durulmuştur. Bunlardan bir tanesi sadece bitkisel esaslı tanenler kullanılarak uygulanan tabaklama prosesi, diğeri ise alüminyum, zirkonyum, titanyum gibi çeşitli metaller kullanılarak uygulanan tabaklama prosesleridir. Bitkisel tanenler ile tabaklanan deriler daha sağlıklı ve organik olmakla birlikte, tabaklama prosesinde bitkisel tanenler kullanılarak uygulanan işlemlerden elde edilen atık sularda aşırı miktarda organik madde oluşması, yüksek oranda KOİ ve BOİ değerleri ve arıtma tesisinde aşırı miktarda çamur oluşması gibi dezavantajlara sahiptir (De Nicola ve ark. 2007, Lofrano ve ark. 2013). Bunun yanında aşırı dozlarda kullanılan bitkisel tanenlerin deriye tutunamayanlarının çevre sularına ulaşması halinde su canlılarına risk oluşturduğu yapılan çalışmalarda gösterilmiştir (De Nicola ve ark. 2004, De Nicola ve ark. 2007). Deri endüstrisinde kullanılan kimyasalların bilinen toksik özelliklerine önlem olarak bu kimyasalların oksidasyon yöntemleri ile de giderimi ve toksisiteleri ayrıca araştırılmıştır (Lofrano ve ark. 2007, Lofrano ve ark. 2010). Ağır metaller kullanılarak uygulanan tabaklama prosesinde ise insan sağlığı üzerine ciddi olumsuz etkileri bulunmaktadır. Artan tüketici talepleri sonucunda tüketici ürünlerinde ağır metal düzeylerinin kontrol altında tutulması da giderek önem kazanmaktadır (3070163 no’lu proje 2007).

Günümüzde insan ve çevre sağlığına duyarlılığın artması beraberinde bir dizi önlemleri getirmiştir. Bu sebeple insanların kullanımına sunulan eşya ve tüketim mallarında daha sağlıklı üretim teknolojileri, çevreye duyarlı üretim proseslerinin dizayn edilmesi

giderek önem kazanmaktadır. Deri sektörü de gerek insan sağlığı açısından gerekse çevreye verdiği büyük kirlilik açısından yeni ve çevreci proseslerin geliştirilmesine açık bir sektördür. Bu bağlamda yapacağımız çalışma ile daha sağlıklı ve çevreye daha az zararlı atık veren tabaklama maddelerinin kullanılması çalışmamızın en önemli noktası olacaktır. Yine bu tabaklama tanenlerinin atıksu da vermiş oldukları toksisite değerlerinin tespiti bir diğer önemli konu olup, elde edilecek toksisite değerlerine göre tabaklayıcı madde miktarı veya başka tabaklama maddeleri ile kombinasyonu sonucunda çevreye en az zararı verecek tabaklama prosesi dizayn edilmesi büyük anlam ve önem taşımaktadır.

1.2 Çalışmanın Amaç ve Kapsamı

Tabaklama prosesi mamul deri üretiminin temel prosesidir. Bu proses ile ham deri bozulmaz, kokuşmaz, fiziksel ve kimyasal şartlara dayanıklı bir yarı mamule dönüşür. Bugün dünya üzerindeki derilerin yaklaşık %90'nı krom tuzlarıyla tabaklanmaktadır. Kromla tabaklama prosesinde, deri üretiminde kullanılan kromun sadece %60-80'lik kısmı deriye geçmekte, kalan kısmı direkt olarak atıksuya karıştığından çeşitli çevresel problemlere neden olmaktadır (Hafez ve ark. 2002). Derinin kullanılması ve zamanla yaşlanması sonucu deride ve tabaklama atık sularında Cr^{+6} oluşumunun gözlenmesi önemli problemlere yol açmaktadır. Bu bağlamda krom tabaklamaya alternatif tabaklama çalışmaları da yürütülmektedir.

Bu çalışma kapsamında deri üretiminde son yıllarda yeniden gündeme gelen ve tabaklamanın kalitesini, derilerin tutum özelliklerini geliştiren yeni bitkisel tanenlerin tabaklama prosesinde kullanılması amaçlanmaktadır. Böylece, kromun çevre ve insan sağlığı üzerinde oluşturduğu olumsuz etkileri ve ağır metallerin dezavantajlarının minimize edilebilmesi hedeflenmiştir. Bu çerçevede, deri üretiminin ana prosesi kabul edilen tabaklama prosesi için krom içermeyen (free metal), vegetal (bitkisel) tanenler ile tabaklama yapılmıştır. Bu amaçla mimoza, gambir, helile ağacı meyvası ve tara isimli 4 farklı bitkisel tanenleri kullanılmıştır. Bu tanenler kullanılarak oluşan tabaklama atıksularında pH, KOİ, BOİ₅, TOC gibi organik madde tayini, azot, fosfor, elektrik iletkenliği, tuzluluk, renk ve polifenol içeriklerine bakılmıştır. Ayrıca atıksu toksisitesinin tanen ile işlem öncesi ve sonrası nasıl değiştiği *Daphnia magna* standart metodu ile izlenmiştir.

2. LİTERATÜR TARAMASI

2.1 Türkiye’de Deri Sanayinin Genel Durumu

Ham derilerin çeşitli amaçlar için işlenerek mamul hale getirilmesi deri işleme sanayinin temel faaliyet alanı olarak tanımlanmaktadır. 1970’li yıllara kadar gelişmiş ülkelerin deri ve deri mamulleri sanayinde söz sahibi oldukları görülmektedir. Ancak, bu sanayi dalının emek-yoğun bir sanayi olması, işçilik maliyetlerinin yüksekliği ve sanayinin çevre üzerindeki olumsuz etkileri gelişmiş ülkelerin deri üretimini önemli ölçüde terk etmelerine neden olmuştur. Aralarında Türkiye’nin de bulunduğu gelişmekte olan bazı ülkelerin deri ve deri mamulleri üretiminde ve ihracatında sağladığı başarılarla, gelişmiş ülkelerin deri üretimini terk etme eğilimi önemli ölçüde rol oynamıştır (Bitlisli ve ark. 2001).

1980’li yıllardan itibaren Türk deri sanayi elindeki ihracat potansiyelini iyi değerlendirerek ülkemize önemli döviz girdisi sağlamıştır. Ancak uygulanan yanlış politikalar ve son yıllarda Dünyada ve ülkemizde baş gösteren ekonomik krizler sektörün pazar kaybını artırmıştır. Türkiye, bu olumsuz koşullar sonucunda 1996 yılında Dünya üretiminden yüzde 2,7 pay alırken, 2001 yılında bu pay yüzde 1,6 olarak gerçekleşmiştir. Kabaca, son yıllarda değer bazında Dünyada üretilen küçükbaş işlenmiş derilerin yüzde 5,5’i, büyükbaş işlenmiş derilerin yüzde 1,2’si, deri giyim eşyasının yüzde 4,5’i, ayakkabı üretiminin yüzde 1,6’sı Türkiye’de gerçekleştirilmektedir (Özçörekçi ve Öngüt 2005).

Bugün Türkiye, deri işleme kapasitesindeki %22’lik pay ile bu alanda dünyanın ikinci büyük ülkesi konumundadır. Deri ve deri mamulleri sektörü imalat sanayindeki %3,3 toplam sanayi istihdamındaki %1,52’lik payları ile Türkiye’nin 10. büyük sanayi koludur. Deri sanayinin mevcut durumu göz önünde bulundurulduğunda 9. kalkınma planını kapsayan 2007- 2013 yılları arasında Türk deri sektörü Devlet Planlama Teşkilatı tarafından birinci öncelikli sektör olarak belirlenmiştir (9. Kalkınma Planı 2007).

2.1.1 Sektörel kuruluşlar ve kapasite durumu

Genel anlamda Türkiye’nin sahip olduğu kurulu üretim kapasitesi çok yüksek olup, bütün Dünyada üretilen ham deri işleme kapasitesinin önemli bir kısmını oluşturmaktadır. Ancak şimdiye kadar uygulanan yanlış politikalar ve yaşanan ekonomik krizler sonucunda kapasite kullanımı %30 ’lara kadar gerilemiş ve işletmelerin birçoğu atıl durumda kalmıştır (9. Kalkınma Planı 2007). 2005 yılı itibariyle bölgelere göre deri üreticisi, işletme sayısı, kapasiteleri ve kullanımları ve yaklaşık istihdam edilen kişi sayıları Çizelge 2.1’de verilmiştir (9. Kalkınma Planı 2007).

Çizelge 2.1. Bölgelere göre 2005 yılı işletme sayısı, kurulu ve kullanılan kapasite, tahmini istihdam durumu (9. Kalkınma Planı 2007)

Bölgeler	İşletme Sayısı	Aktif İşletme	Üretim Oranları			Kullanılan Kapasite (%)	İstihdam (Kişi)
			Sığır (%)	Keçi (%)	K.Baş (%)		
Tuzla	127	70	40	3,5	10,5	40	1.320
Menemen	100	20	2,6	24,6	20,9	30	2.500
Gerede	125	110	18,1	-	-	50	1.500
Bursa	80	50	8,6	-	-	66	1.500
Uşak	300	200	-	-	15,5	25	6.000
Çorlu	110	90	11,3	-	25,3	55	5.200
Denizli	102	59	1,5	6,2	0,6	30	200
Salihli	12	12	-	-	1,3	50	150
Kula	70	15	-	-	3,8	30	350
Isparta	65	40	-	2,7	-	30	600
Yalvaç	24	24	0,1	-	-		300
İzmir	5	5	4,2	25,2	0,8	40	220
Gönen	58	40	0,6	12,5	8,1	30	1.200
Manisa	35	35	-	16,8	5,7	25	400
Biga+Ezine	35	20	-	-	4,3	25	120
M.Kemal Paşa	20	6	-	-	3,2		80
Develi	1	1	0,8	-	-	40	50
Bor	85	17	7,8	-	-	25	146
Konya	1	1	0,6	-	-		60
Gaziantep	40	18	1,4	8,5	-	55	220
Hatay	67	62	2,4	-	-	60	500
Toplam	1.462	895	100,0	100,0	100,0		22.616

2.1.2 Dış ticaret durumu

Sektörün performansı önemli ölçüde ihracata bağlıdır. Bundan dolayı yurt dışı talepteki değişiklikler sektörün başarısında birinci derecede bir önem arz etmektedir. 2012 yılı Ocak-Eylül döneminde gerçekleştirilen deri ve deri ürünleri ihracatı % 10 artışla 1 milyar 183 milyon dolara yükselmiştir. Bu ihracat rakamı ile sektörün Türkiye toplam ihracatındaki payı % 1 olmuştur. 2011 yılının aynı döneminde de bu rakam % 1 düzeyinde bulunuyordu (İTKİB 2012). Deri ve deri ürünleri ihracatımızda en büyük paya sahip üç pazar Rusya, İtalya ve Almanya'dır. 2007 – 2011 Yıllık ve 2011 – 2012 Ocak-Haziran verilerine göre Türkiye'nin deri ve deri mamulleri dış ticaret rakamları Çizelge 2.2'de verilmiştir (İTKİB 2012).

Çizelge 2.2. Türkiye'nin deri ve deri mamulleri dış ticareti (İTKİB 2012)

TÜRKİYENİN DERİ VE DERİ MAMULLERİ DIŞ TİCARETİ				
Birim: ABD Doları				
YILLAR	İHRACAT	YILLIK DEĞİŞİM %	İTHALAT	YILLIK DEĞİŞİM %
2007	1.017.787.242		1.769.822.619	
2008	1.058.399.814	4.0	1.830.908.075	3.5
2009	837.506.218	- 20.9	1.253.847.604	31.5
2010	1.056.794.045	26.2	1.623.715.455	29.5
2011	1.262.033.845	19.4	2.178.251.539	34.2
2011 Ocak-Haziran	583.796.665		1.135.823.540	
2011 Ocak-Haziran	658.663.759	12.8	1.093.642.855	- 3.7

2.2 Deri Sanayi-Çevre İlişkisi

Diğer sanayi kollarında olduğu gibi, deri sanayide ekolojik açıdan tüm dünyada çok sıkı bir şekilde gözlem altına alınmıştır. Çünkü ham deri mamul hale dönüştürülürken, amaçlanan mamul tipine ve kullanılan teknolojiye bağlı olarak hacmi ve kirlilik yükü değişiklik gösteren katı, sıvı ve gaz formunda atıklar açığa çıkmaktadır (8. Kalkınma Planı 2001). Bu atıklar gerek insan sağlığı ve doğadaki canlılar gerekse çevre üzerinde olumsuz etkilere neden olmaktadır. Bu durum deri sanayinin ekonomideki getirilerine rağmen çevreyi

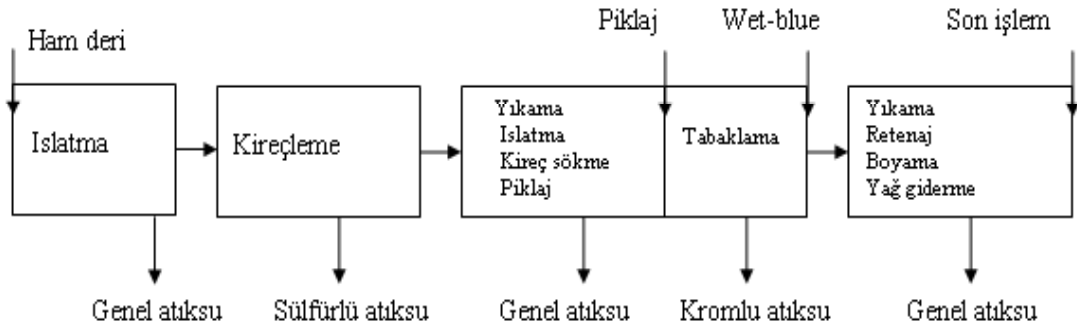
kirleten bir sanayi dalı olarak görülmesine neden olmaktadır (Alexander 1990, Bitlisli 1999, Bektaş 2001). Bu sebeple deri üretiminin toplu arıtma tesislerine sahip organize deri sanayi alanlarında gerçekleştirilmesi tercih edilmektedir. Bunun yanı sıra gerek yeni ve çevre ile uyumlu üretim teknolojileri ve gerekse arıtma teknolojileri konularında Dünyada yoğun çalışma ve iyileştirme çalışmaları sürdürülmektedir (Çevre ve Orman Bakanlığı 2009).

Günümüzde özellikle gelişmiş ülkelerdeki tüketiciler son derece bilinçli hareket ederek insan sağlığına ve çevreye olumsuz etki göstermeyen ürünleri tercih etmektedir. Bundan dolayı, deri sanayinde de çevreyi daha az kirleten yöntemlerin kullanılması, katı ve sıvı atıkların miktarının azaltılması ve değerlendirilmesi üzerinde hassasiyetle durulmaktadır. Bu bağlamda, Eko-Deri, Bio-Deri, Green- Leather olarak tanımlanan deri tiplerini kapsayan yeni kavramlar doğmuştur. Söz konusu kavramlar, hem çevre dostu üretim yapıldığını hem de ürünün insan sağlığına ve doğaya uyumlu olduğunu ifade etmektedir. Atıkların kontrolü ve değerlendirilmesi konusu, kroma alternatif yeni tabaklama maddelerinin bulunması ve biyoteknolojik gelişmeler çerçevesinde temiz üretim teknolojilerinin kullanılması sektörün karşılaştığı en önemli değişimlerin başında gelmektedir (Dix 2001, Thanikaivelan ve ark. 2004).

2.2.1 Deri atıksularının karakterizasyonu ve kirleticilerin çevresel etkilerinin değerlendirilmesi

Sanayileşmenin getirdiği en büyük sorunlardan bir tanesi de çevre kirliliğidir. Kirlilik büyük boyutlara ulaşmış ve ekolojik dengenin bozulmasına neden olmuştur. Deri sanayi de üretim sırasında kullandığı pek çok kimyasal madde ve bol su ile çevre kirliliğine neden olan sektörlerden biridir. İşletmelerde üretimin artması daha fazla atık oluşturmakta, bu atıklar arıtılmadan çevreye verildiğinde de toprağı, suyu ve havayı kirletmektedir. Atıkların özellikleri ise uygulanan işlemin türüne, işlem süresine ve işleme giren kimyasal maddelerin özelliklerine göre değişmektedir (Çelebi ve ark. 2004).

Deri endüstrisi atık suları çok yüksek miktarda kirletici içermektedir. Başlıca kirleticiler; yüksek miktarlarda tuzluluk, organik madde (KOİ, BOİ₅), organik nitrojen ve amonyak, özel kirleticilerden (sülfür, krom) oluşmaktadır (Ros 1998). Deri endüstrisi atıksularında kirliliğı tanımlamada kullanılan parametreler; KOİ, BOİ₅, yağ-gres, tuz, organik maddeler, pH, katı maddeler (AKM ve top. çöz. madde gibi), sıcaklık, sülfür, krom, amonyak (NH₃), antraks germleri olarak sıralanmaktadır (Tüfekçi 1992). Deri üretiminde oluşan atık suyun miktarı ve kirletici çeşitliliğı, üretim alt kategorizasyonu ile yakından ilgilidir. Şekil 2.1'de büyükbaş hayvan derisinin üretim kademeleri gösterilmektedir (Tünay ve ark. 1995).



Şekil 2.1. Büyükbaş hayvan üretim kademeleri (Tünay ve ark. 1995)

Çizelge 2.3’de deri işlentisinde tabaklama öncesi yaş işlem basamakları, tabaklama, tabaklama sonrası yaş işlem basamakları ve finisaj (ürün işlemenin son adımı) işlemlerinde oluşan atıklar görülmektedir (Dix 2000).

Çizelge 2.3. Deri üretim aşamalarına göre oluşan atıklar (Dix 2000)

Yaş işlemler	Ham deri kaynaklı tuzlar
	Yüksek KOİ (erimiş kıllar, protein, kimyasallar)
	Kireçlikte gelen sülfür
	Ham deri, kireçlik ve samadan kaynaklı amonyum iyonları
Tabaklama	Pikle tuzu
	Krom tuzları
Tabaklama sonrası işlemler	Yüksek KOİ deri tarafından alınmayan kimyasallar
	Kromlu deriden ekstrakte olan krom tuzları
	İnorganik ve organik tuzlar
Finisaj	Organik solventlerle yapılan finisaj
	Pigmentlerden kaynaklanan ağır metaller

Çizelge 2.3’de işlenti sırasında ortaya çıkan atıkların karakterizasyonu üzerine araştırma sonucu verilmiştir. Görüldüğü gibi deri işlentisi sırasında farklı kompozisyonda atıklar oluşmaktadır. Bu atıkların arıtılması zor ve maliyeti yüksektir.

Ham derinin mamul haline getirilmesi esnasında büyük hacimlerde su (30-80 m³/1 ton ham deri) kullanılmaktadır.

- ✓ Ham derilerin ıslanması ve yıkanması,
- ✓ Kimyasal maddelerin deriler ile temasını sağlayacak bir ortam oluşturmak,
- ✓ Boyama-yağlama proseslerinde kullanılan kimyasal maddelerin taşınması,
- ✓ Uygulanan prosesler sonucu istenmeyen kalıntıların deriden uzaklaştırılması,
- ✓ Üretim alanlarının ve donanımın temizliği amacı ile kullanılmaktadır.

Deri endüstride su; yıkamada, üretim proseslerin de, derinin cinsine, işlemlerin dolap veya havuzlarda gerçekleşmesine bağlı olarak büyük değişiklik göstermektedir. Literatürde verilen geniş su kullanım aralıklarının nedeni budur (Şanlı 2006). Çizelge 2.4’de deri sanayinde kullanılan su miktarları verilmektedir (Kayha 1997).

Çizelge 2.4. Deri sanayisinde su kullanımı (Kayha 1997)

PROSES	SU KULLANIMI			
	Aralık	Ortalama	Aralık	Ortalama
	m ³ / gün	m ³ / gün	m ³ /ton ham deri	m ³ /ton ham deri
Islatma	13.5-22.5	18	3-4	3.5
Kireçlik	18-31.5	22.5	4-7	5
Kireç Giderme	9-18	13.5	2-4	3
Pikle	3.6-6.75	4.5	0.8-1.5	1
Tabaklama	5.5-6.9	6.2	1-2.5	1.75
Yıkama Ağartma Nötralizasyon İkinci Tabaklama Boyama Yağlama Yağ Çıkarma	7.5-15	13	1.6-3.3	2.45
TOPLAM	57.1 – 100.65	77.7	12.4 – 22.3	16.7

Çizelge 2.5’de dört farklı deri sanayi bölgesinden alınan ham atıksulardaki kirletici parametre değerleri verilmiştir. Bu değerlere bakıldığında deri işlentisi potansiyel çevre kirliliği yaratan bir endüstri olarak tanımlanabilir. Özellikle kıl giderme işleminin sonucunda ortaya çıkan sülfürlü atıksu ve tabaklama işlemi sonucunda oluşan kromlu atıksu yüksek kirlilik değerleri oluşturmaktadır. Bu da hem çevre hem de insan sağlığı açısından büyük risk taşımaktadır.

Çizelge 2.5. Türkiye'deki deri organize sanayi bölgelerindeki ham atıksu değerlerinin karşılaştırılması (Şanlı 2006)

Parametre	İstanbul Deri OSB		Çorlu Deri OSB		Biga Deri OSB		Manisa Deri OSB	
	Ort mg/l	Aralık mg/l	Ort mg/l	Aralık mg/l	Ort mg/l	Aralık mg/l	Ort mg/l	Aralık mg/l
TKOİ	5094	3235-7420	4947	2513-8781	4850	3180-6270	4465	3520-4590
ÇKOİ	2336	1040-3810	1770	1284-3125	2150	1320-2950	945	640-1240
BOİ ₅	1760	600-2600	-	-	-	-	-	-
TAKM	2229	1470-3474	2239	1000-4740	2175	1365-2975	2145	1470-2895
UAKM	1050	540-1215	1131	650-1540	-	-	845	605-1230
TKN	358	112-640	214	208-220	265	195-325	-	-
Org.Azot	223	102-347	119	84-159	120	76-172	-	-
NH ₃ -N	135	48-245	95	56-136	145	65-185	-	-
Top. P	-	-	8.6	3.4-22.3	72	4.2-10.5	3.25	2.83-3.5
TCr	115.6	58-213	168	84-236	65	45-92	34.8	21.5-59.4
S ⁻²	51	17-110	52	10-121	50	26-82	20	10.2-24
Alkalinite	1350	797-1818	665	259-1132	490	345-725	790	750-820
Klorür	10300	6370-12800	7601	6150-9060	-	-	3465	3049-4249
Ph	8.1	6.4-9.98	8.4	6.41-10.1	8.3	7.35-9.74	7.25	6.45-7.68

Aşağıda Çizelge 2.6’da Hindistan’da yapılan deri üretiminde pikle ve krom tabaklama prosesinde oluşan sıvı atıkların kirletici parametre değerleri verilmiştir (Suresh ve ark. 2001).

Çizelge 2.6. Konvansiyonel pikle ve krom tabaklama sıvı atıklarının genel karakterizasyonu (Suresh ve ark. 2001)

Parametreler	Birim	Pikle	Krom Tabaklama
Atık Hacmi	(l/kg işlenmiş deri)	1	1,5
pH	--	2,0-3,0	3,0-4,0
BOİ	(mg/L)	400-700	350-800
KOİ	(mg/L)	1000-3000	1000-2500
TKM	(mg/L)	35000-70000	30000-60000
ÇTKM	(mg/L)	34000-67000	29000-57500
Klor	(mg/L)	20000-30000	15000-25000
Toplam Krom	(mg/L)	0	2000-5000

Özellikle son yıllarda Dünya’da olduğu gibi ülkemizde de tüm sanayi sektörlerini etkileyen en önemli konu, çevrenin korunmasına ilişkin yaptırım gücü olan yasal önlemlerin uygulanmasına hız verilmesidir. Bu durum deri sektörünü büyük ölçüde etkilemektedir. Ancak, çevreyi daha az kirleten teknolojiler ve arıtma giderleri ile maliyetleri minimize eden teknolojileri sektöre kazandıracak Ar-Ge çalışmaları yok denecek kadar azdır. Dolayısıyla, kirlilik yükünü azaltacak yeni ve temiz teknolojiler geliştirerek arıtma yükünü hafifletecek ve maliyeti düşürecek sistemlerin ciddi olarak ele alınması ve bilimsel kalıcı çözümlerin bulunması gerekmektedir.

2.3 Tabaklama Prosesi

2.3.1 Genel bilgiler

Ham deri bir dizi yaş işlemlere tabi tutulduktan ve bu işlemler tamamlandıktan sonra tabaklamaya hazır hale gelir. Ancak bu deriler henüz kullanılmaya müsait olmayan pek çok özelliğe sahiptir. Arzu edilmeyen kısımlarından arındırılmış deriye TOLA, ÇIPLACIK ve BLÖSE gibi adlar verilmektedir. Diğer bir anlamla BLÖSE; ıslatma-yumuşatma, kıl giderme, kireçlik, proseslerinin yapılmasından sonra kireç giderme ve sama işlemlerinden geçmiş, epidermis ve kıllar ile alt deri bağ dokusu uzaklaştırılmış, baş ayak kısımları ile suda çözünür proteinleri, yağ, kan, pigment gibi maddelerden arındırılmış ve tabaklamaya hazır hale getirilmiş ham deriye verilen isimdir.

Gerek ham deri olsun gerekse blöse haline getirilmiş deriler olsun belli oranda su içerirler. Bu nedenle böyle deriler mikroorganizmalar tarafından kolayca zarar görürler ve hızlı bir şekilde kokuşarak bozulabilirler. Derideki su uzaklaştırılarak, deri kokmaz ve bozulmaz duruma getirilebilir. Ancak bu durumda derideki kollagen lif demetleri birbirlerine yapışarak derinin sert ve boynuzsu bir yapı kazanmasına dolayısıyla yumuşaklığını kaybetmesine neden olurlar. Bu şekilde kurutulmuş bir deriye tekrar rutubet kazandırılacak olursa, deri enzimi ve mikroorganizmaların etkisiyle tıpkı ham deride olduğu gibi bozulur ve parçalanır. Şayet böyle bir ham deri suda kaynatılacak olursa kollagen lif strüktürü tamamen tahrip olmaktadır. Esas deri maddesi olan kollagen de jelâtin ve tutkala dönüşür. Ham derinin arzu edilmeyen bu özelliklerinden kurtarılması, yani rutubetli durumda mikroorganizma ve enzimatik faaliyetlerin engellenmesi, gerek kuru durumda yeter derecede yumuşaklık, eğilme, bükülme ve katlanma özelliği göstermemesi, gerekse sıcak suda jelâtinleşmenin belli ölçüde önlenmesi ham deri veya blösenin tabaklayıcı etkiye sahip maddelerle muamele edilmesiyle sağlanabilir.

Ancak tabaklama olayının gerçekleşmesinde iki önemli unsurun var olduğu bilinmektedir. Bunlardan ilki tabaklayıcı maddenin blöse içine nüfuz etmesi veya ettirilmesi, diğeri de deriye bağlanmasıdır (Sarı 2000).

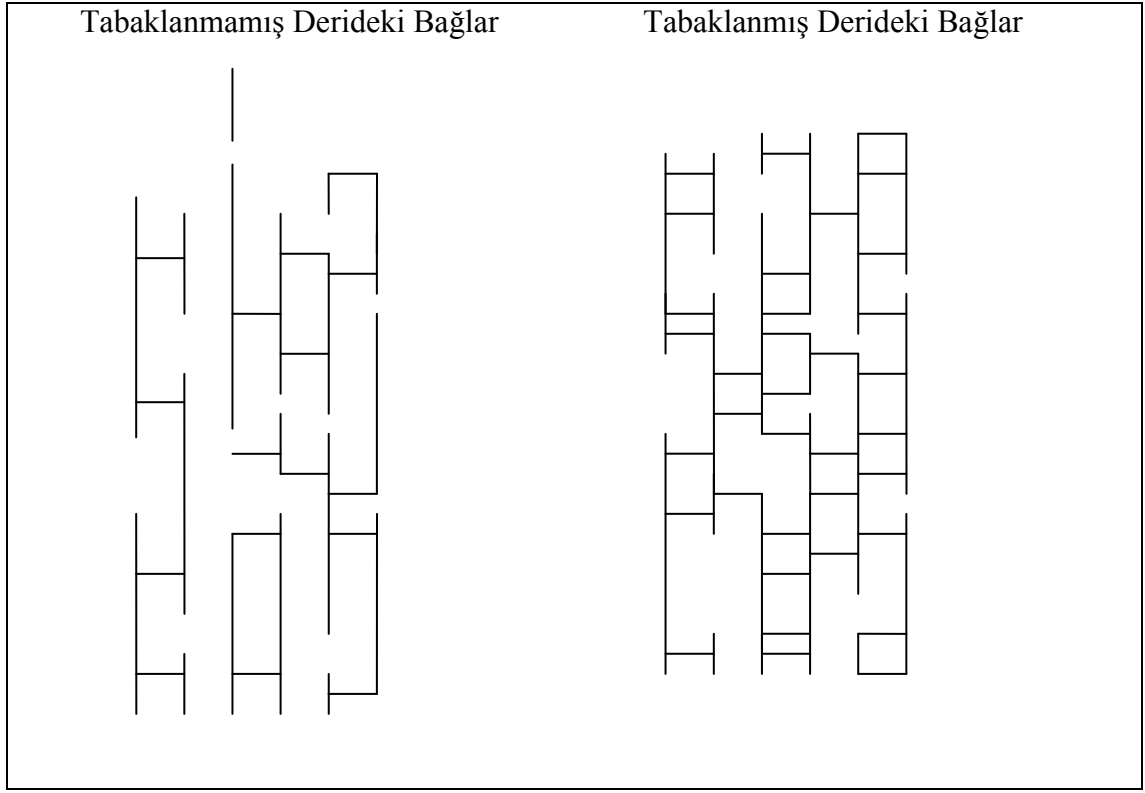
2.3.2 Tabaklayıcı etki

Tabaklama maddelerinin tabaklayıcı etkisi deyince;

- 1.Kollagen liflerinin şişme yeteneğinin azaltılması veya ortadan kaldırılması,
- 2.Deforme olma özelliğinin azaltılması,
- 3.Mukavemetin artırılması,
- 4.Kurutmada: hacim, alan(yüzey) ve kalınlık büzülmesinin en az düzeye indirilmesi,
- 5.Kollagen liflerinin oluşturduğu ağ dokusu porozitesinin artırılması veya kollagen liflerinin birbirlerinden izole edilmesi,
- 6.Büzülme temperaturunun artırılması.
- 7.Sıcak suya dayanıklılığı yanında, erime veya çözünme noktasının yükseltilmesi,
- 8.Tabaklanmış jelâtinlerin sudaki çözünürlüğünün azaltılması veya kaldırılması gibi hususlar anlaşılmaktadır.

Buraya kadar yapılan açıklamalar ışığında, tabaklama olayını şu şekilde tanımlamak mümkündür. Çeşitli tip ve özelliklerdeki tabaklama veya tabaklayıcı maddelerin sulu ortamda mekanik etkiyle deriye nüfuz ettirilerek kollagende bulunan serbest veya reaktif bağ yerleri ile fiziksel ve kimyasal anlamda reaksiyona sokulması sonucu doğal kollagen yapısının

sağlamlaştırılmasına veya kolay bozulmaz ve kullanılabilir forma dönüştürülmesi olayına Tabaklama denir. Şekil 2.2’de Tabaklanmış bir kollagen ile Tabaklanmamış bir kollagen arasındaki fark temsili olarak verilmiştir (Sarı 2000).

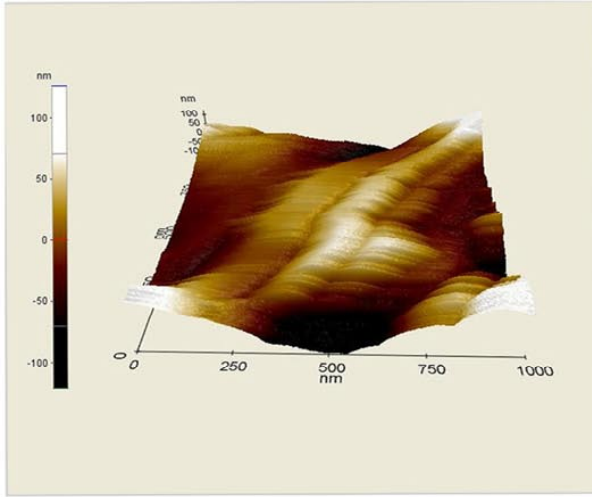


Şekil 2.2. Tabaklanmış ve tabaklanmamış derideki bağlar (Sarı 2000)

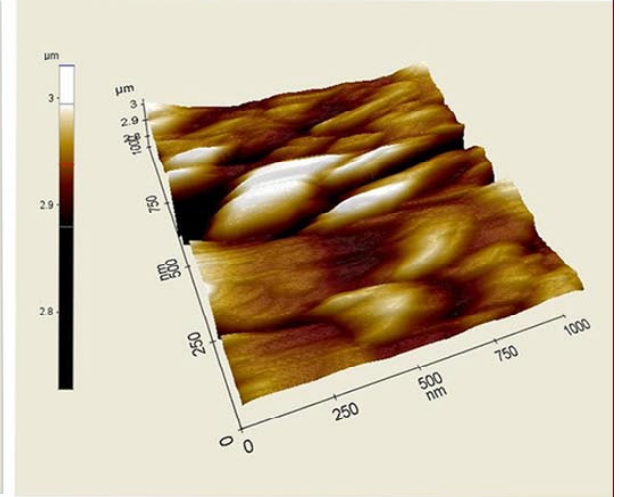
Şekil 2.3’de farklı tabaklama maddeleri ile tabaklanan kolajenin AFM de yapılan analizle yüzey taraması 3 boyutlu olarak gösterilmektedir (Krishnamoorthy ve ark. 2012).

Şekil 2.4’de farklı tabaklama maddeleri ile tabaklanan kollagene ait sırça yüzey görünümleri SEM de yapılan analizle verilmektedir (Krishnamoorthy ve ark. 2012).

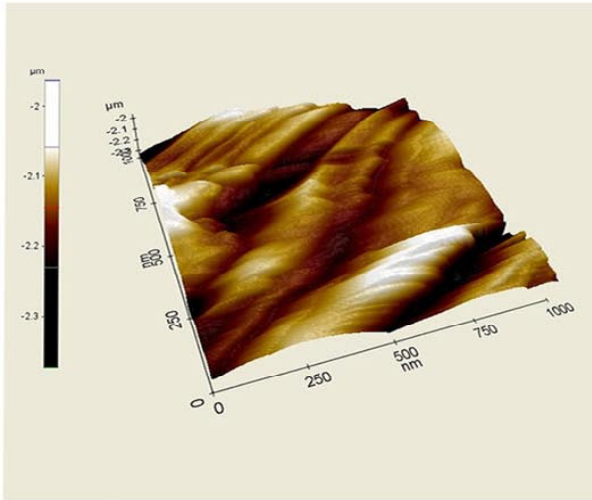
Şekil 2.5’de farklı tabaklama maddeleri ile tabaklanan kollagene ait kesit lif görünümleri SEM de yapılan analizle verilmektedir (Krishnamoorthy ve ark. 2012).



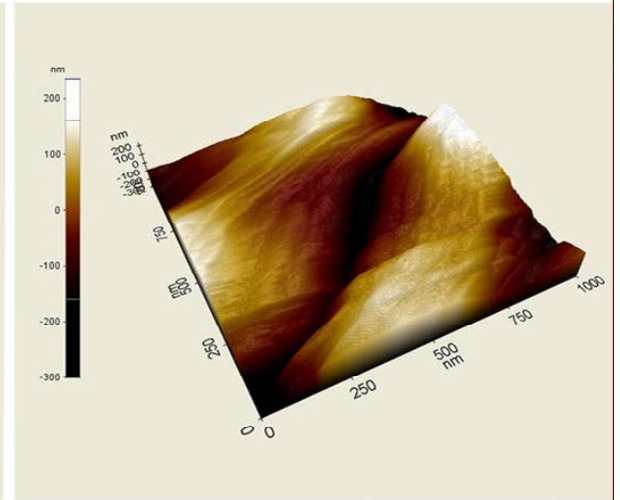
A) BCS



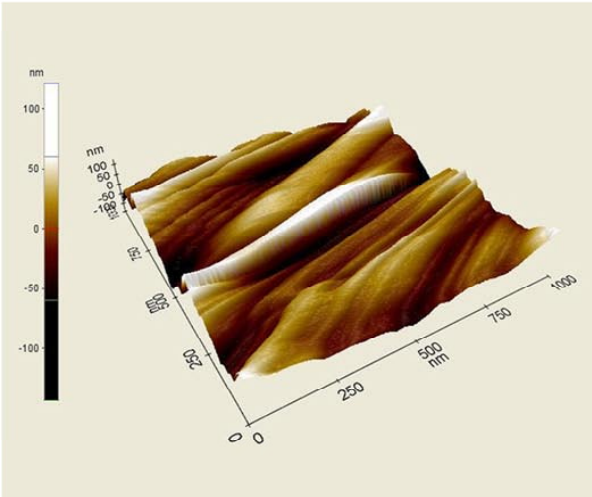
B) Veg



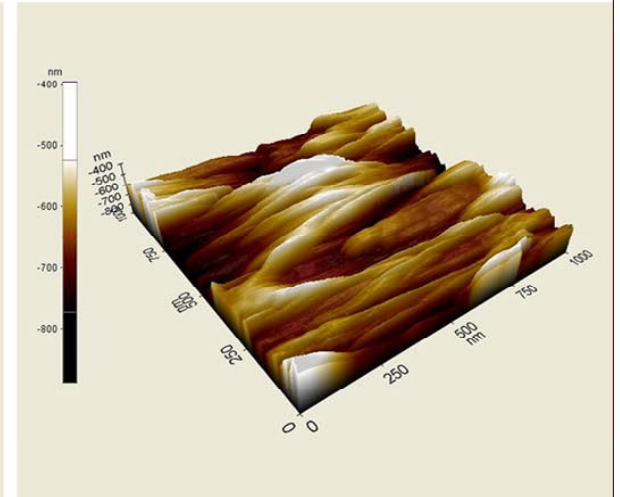
C) Ald



D) D-Ala+Ald

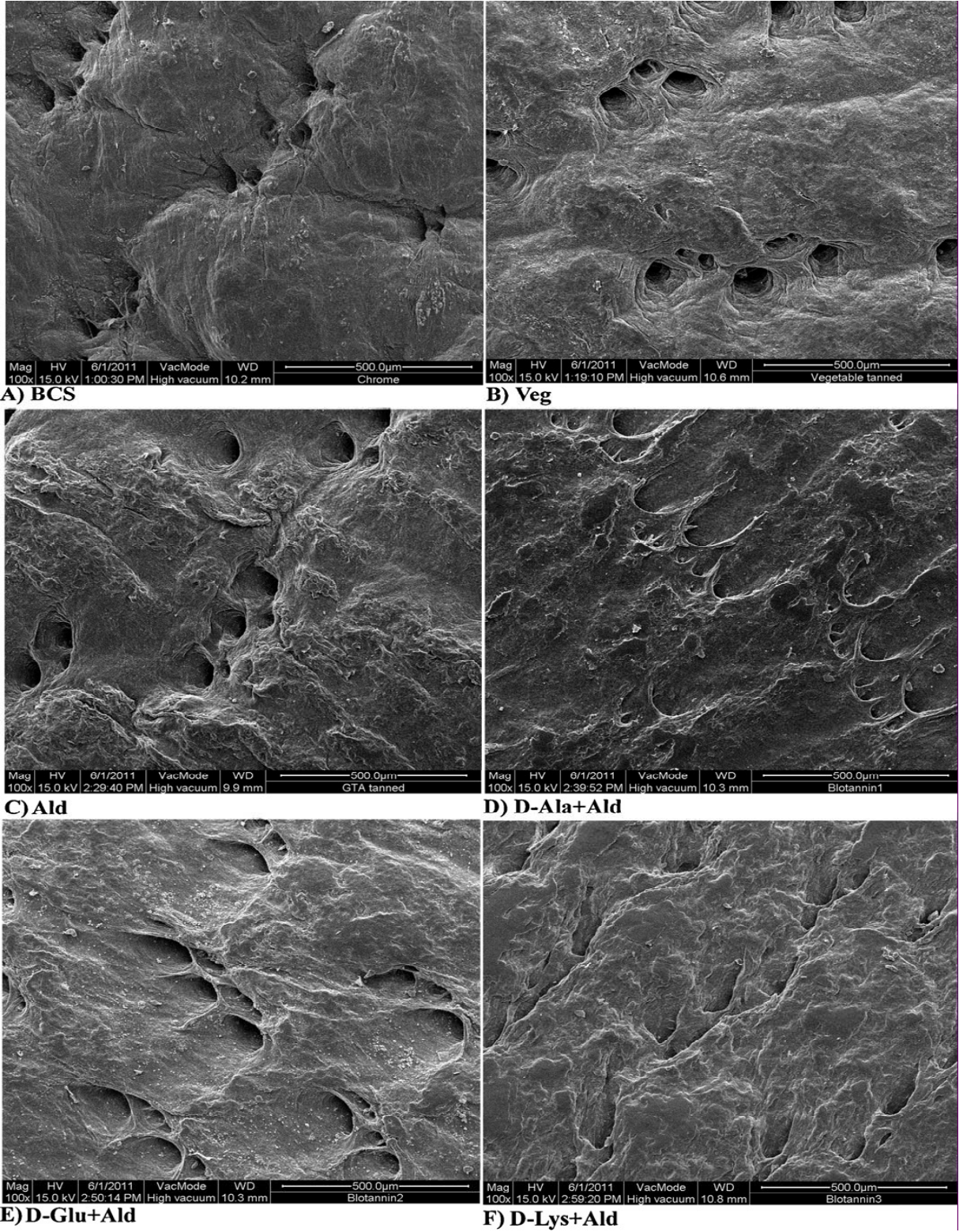


E) D-Glu+Ald

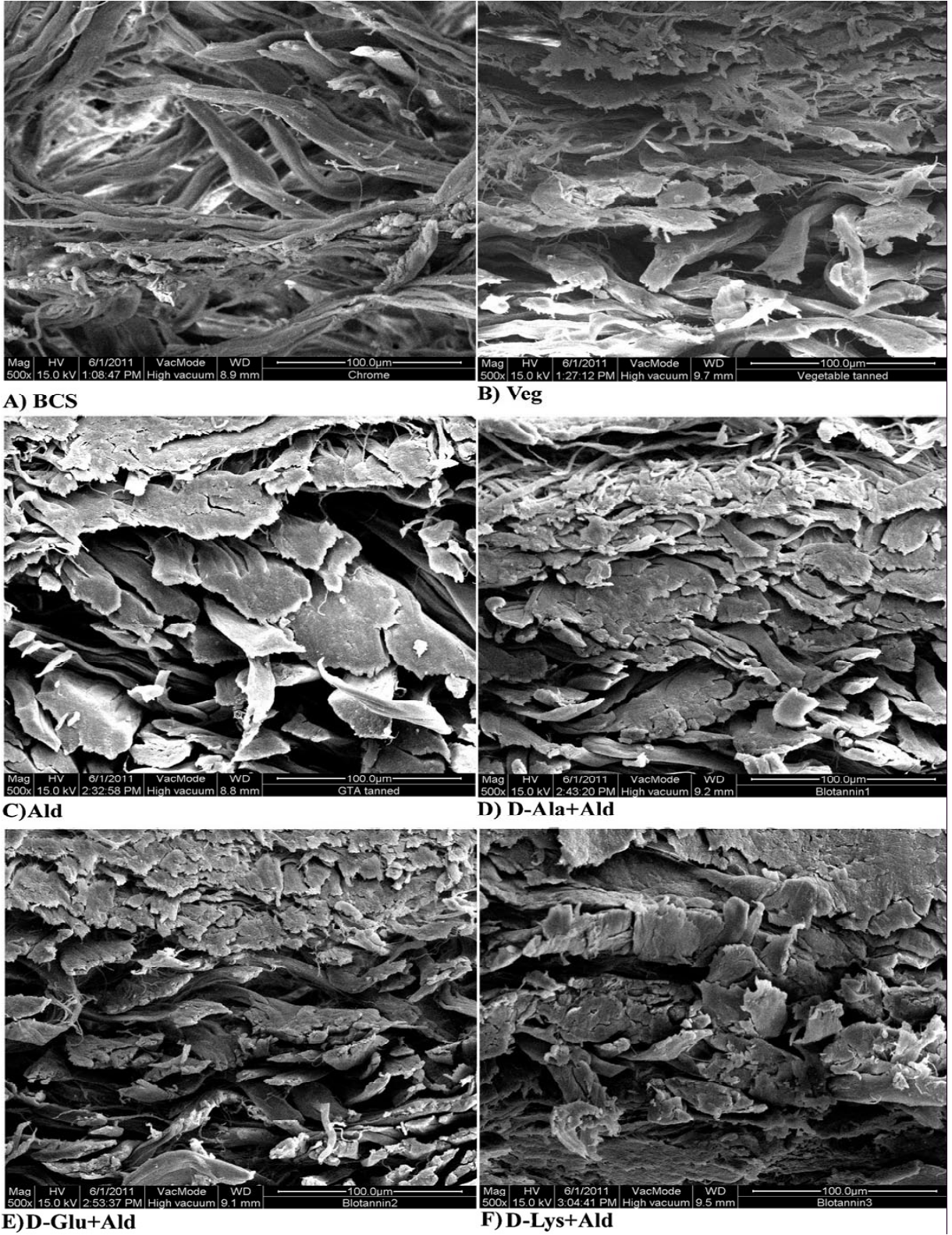


F) D-Lys+Ald

Şekil 2.3. Farklı tabaklama yöntemleriyle tabaklanan kollajenin AFM'de yüzey görünümü taraması (Krishnamoorthy ve ark. 2012)



Şekil 2.4. Farklı tabaklama yöntemleriyle tabaklanan kollajenin SEM’ de sırça yüzey görünümü (Krishnamoorthy ve ark. 2012)



Şekil 2.5. Farklı tabaklama yöntemleriyle tabaklanan kollajenin SEM’ de kesit lif görünümü (Krishnamoorthy ve ark. 2012)

2.3.3 Tabaklama prosesinde kullanılan kimyasallar ve insan sağlığı üzerine etkileri

Kullanılan başlıca tabaklama maddeleri, Cr^{+3} tuzları, bitkisel tanenler ve sentetik tabaklayıcılarıdır. Krom ile tabaklama, oldukça yaygın bir metoddur. Bunun nedeni, uygulama sũresinin kısa oluşu ve derinin kalitesini arttırmasıdır. Bitkisel tanen olarak genellikle mimoza veya meşe palamutundan elde edilen valeks gibi tannik asit glukozidleri kullanılmaktadır (EPA 1982, Anonim 1997). Bu gũne kadar keşfedilmiş ve ticari deri imalatında başarı ile kullanılan tabaklama maddeleri aşağıda sıralanmıştır:

- Alũminyum, Krom, Zirkonyum ve Demir gibi MİNERAL maddeler,
- Tanen içeren ‘‘BİTKİSEL’’ maddeler
- Sıvı ve katı ‘‘YAĞLAR’’,
- ‘‘ALDEHİT’’ler,
- ‘‘SENTETİK’’ tabaklama maddeleri (SYNTANS)

Deri tabaklama prosesinde kullanılan temel kimyasal maddelerdir. Bugũn dũnya ũzerindeki derilerin yaklaşık %90’nı krom tuzlarıyla tabaklanmaktadır. Kroma ek olarak, Alũminyum ve Zirkonyum gibi tabaklayıcılar ve çeşitli metal tuzları kullanılabilir. İşlente de kullanılan bu metal tuzları sebebiyle mamul deriler ağır metalleri barındırabilir. Giysi veya kullanım eşyalarında bulunabilen ağır metaller insan vũcuduyla temas ederek zararlı etkiye sebep olabilir (Başaran ve ark. 2006).

Tabaklama işlemi sırasında derilere 3 değerlikli krom tuzları verilmektedir. Ancak deriye verilen Cr^{+3} ’ũn çeşitli faktœrlerin etkisiyle (yaşlanma ve UV ışığına maruz kalma) tũkretim aşamasında Cr^{+6} ’ya yükseltendiği bilinmektedir. Cr^{+6} , birinci derecede kanserojen, teneffũs edildiğinde veya yutulduğunda çok toksik, korozif olarak bilinmektedir. Tabaklamada krom mineralinin yanı sıra tanen olarak bilinen ve çeşitli bitkilerin odun, kœk, gœvde, yaprak v.s. gibi kısımlarından elde edilen bitkisel kœkenli tabaklama maddeleri de sıkça kullanılır. Tanenler; ham deriyi mamul deriye dœnũřtũrebilme yeteneğine sahip maddeler ya da bitkiler aleminde geniş bir dağılıma sahip, suda œzũnen, oldukça farklı aromatik yapıların karışımından meydana gelen çoğu glikozidleşmiş kompleks organik bileşikler olarak tanımlanmaktadır. Deri sanayinde gerek tabaklama, gerekse retenaj işlemlerinde bitkisel tanenler, bitkisel kaynaklı tabaklayıcı maddeler olarak kullanılmakta ve iyi tũketilmiř banyolarda bile bir kısım tanen atık banyolarla birlikte deşarj edilmektedir. Bu sebeple evre ve canlılar ũzerine olan etkilerinin bilinmesi bũyũk œnem taşımaktadır (œzgũnay ve Sarı 2004).

Deri sanayinde sıklıkla kullanılmalarına karşın, tanenlerin canlılar ve evre ũzerine

bazı olumsuz etkileri de bulunabilmektedir. Canlılar üzerine olan olumsuz etkileri;

- ✓ beslenme üzerine olan olumsuz etki ve toksik etkileri,
- ✓ insanda Serotonin (5-hydroxytryptamine) oranını azaltıcı etkisi,
- ✓ vücuttaki bazı mineralleri bağlayıcı etkisi,
- ✓ net metabolizma enerjisini azaltıcı etkisi,
- ✓ bazı kanser türlerine sebep olabildikleri tespit edilmiştir. (Choi vd 2007)

Tanenlerin çevre üzerine olan etkileri ise (De Nicola vd 2007);

- ✓ sulara renk ve lezzet farklılıkları,
- ✓ suda yaşayan canlılara toksik etki,

Tanenlerin canlılar üzerine olumsuz etkileri yanında birtakım faydalı etkileri olduğu da aşağıdaki şekilde belirtilmiştir:

- ✓ kardiyovasküler rahatsızlıkları engeller,
- ✓ antimikrobiyal etkiye sahiptirler,
- ✓ tanenler kanserojen etkili bazı enzimleri inhibe ederler,
- ✓ yine pek çok çalışmada anti kanserojen ve antimutajen etki yaptıkları bildirilmiştir, (Jeng vd 2001, Chung vd 1998)

✓ tanenler tüm hayvan türleri hatta insanlarda ishal ve ağır metal zehirlenmelerinde oral olarak kullanılır (Özgünay ve Sarı 2004)

Çayın fenolik bileşikleri, lipid peroksidasyonunu önleyerek ve serbest radikallerin zararlı etkilerini ortadan kaldırarak antioksidan etki gösterirler. Ayrıca ülkemizde de yetişmekte olan sarı kantaron (*Hypericum perforatum*) bitkisinde % 6.5- 15 oranında bulunan kateşik tanen ve PA'lerin antioksidan, antimikrobiyel ve antiviral etkiye sahip oldukları bildirilmiştir (Başer 2002). Hindistan'da yetişen *Syzygium cumini* meyvesi tohumunun ekstraktı, alloksan ile diabet oluşturulmuş sıçanlara verildiğinde sıçanlarda hipoglisemik ve antioksidan etki olduğu gözlemlenmiş; bu durumun muhtemelen meyvenin içerdiği gallik asit'ten kaynaklandığı öne sürülmüştür. Tanenlerin ayrıca DNA hasarına karşı koruyucu etkiye sahip oldukları ve çok sayıdaki mutajenin neden olduğu zararlı etkileri azalttığı bildirilmiştir (Banerjee ve ark. 2005). Tanenlerin antimikrobiyel etki şekli; enzim veya substratlarla kompleks oluşturması sonucu birçok mikrobiyel enzimi inhibe etmesine, mikroorganizmaların membranlarının üzerine olan toksik etkisine ve bunların metal iyonlarıyla oluşturduğu kompleksin toksik etkiyi artırmasına bağlanmaktadır (Akiyama ve ark. 2001, Dığrak ve ark. 1999). Tanen içeren bazı bitkilerin antimikrobiyel etkinliklerinin araştırıldığı bir çalışmada sırasıyla; akasya kabukları, palamut ekstraktı, mazı tozu, *Salvia*

aucheri var. *aucheri* ve *Phlomis bourgei* ekstraktlarının en fazla antimikrobiyel aktivite gösteren türler olduğu; ayrıca yüksek miktarda tanen içeren mazı tozu ve akasya kabuk ekstraktının antifungal aktivite de gösterdiği, diğer ekstraktların antifungal etkilerinin olmadığı bildirilmiştir (Dığrak ve ark. 1999).

Deri üretim prosesleri sırasında potansiyel risk taşıyan birçok kimyasal maddeler kullanılmaktadır. Özellikle tabaklama prosesinde kullanılan zararlı kimyasal maddelerin kaynağı Çizelge 2.7 'de verilmiştir (OECD 2004).

Çizelge 2.7. Tabaklamada kullanılan zararlı kimyasal maddeler ve kaynağı (OECD 2004)

KİMYASAL ADI	KULLANIM YERİ
Pentaklorofenol (PCP)	Konservasyon, Pikle, Tabaklama, Wet-end Proseslerinde fungusit olarak kullanılır.
Hegzavalent Krom/ Cr (VI)	Mineral tabaklamada kullanılan bazık krom sulfatın yükseltgenmesiyle ve bazı pigmentlerin yapısında bulunur.
2,4,6 Triklorofenol (TCP)	Konservasyon, pikle, tabaklama ve wet-end proseslerinde fungusit olarak kullanılır.
Formaldehit	Sentetik tabaklama maddesi üretiminde, ön tabaklamada ve kazein finisajında kullanılır. Maskelenmemiş olarak okzazolidin ve hidrosimetilfosfonyum tuzlarında ve bazı yardımcı maddelerde bulunur.
Sodyum o-fenilfenat, o-fenilfenol(OPP)	Konservasyon, pikle, tabaklama ve wet-end proseslerinde fungusit olarak kullanılır. . .

Deri işlentisi potansiyel çevre kirliliği yaratan bir endüstri olarak tanınmaktadır. Derilerin mamul hale dönüştürülerek dayanım kazandırılması amacıyla uygulanan tabaklama işleminde günümüzde % 90'a varan oranda bazık krom sülfat kullanılmaktadır. Bu kadar yüksek oranda kullanılan bir kimyasalın gerek kullanımı sırasında, gerekse derinin kullanımı sırasında ve sonrasında atık olarak ortaya deşarj edilme riski bulunmaktadır (Meriç ve ark. 2005; Lofrano vb 2007).

2.4 Tabaklama maddelerinin sınıflandırılması

2.4.1 Bitkisel tabaklama maddeleri

2.4.1.1 Bitkisel tabaklama maddelerinin bitkide buldukları bölgelere göre sınıflandırılması

Bitkisel tabaklama maddeleri farklı bakış açılarından çeşitli şekillerde sınıflandırılabilir. Buna göre bitkisel tabaklayıcılar buldukları bitkiye veya bitkide buldukları yer ve bölgelere göre sınıflandırılırlar. Diğer bir ifadeyle bitkiden elde edildikleri yerlere göre sınıflandırılırlar. Buna göre bitkisel tabaklayıcıları Çizelge 2.8'de görüldüğü gibi 6 sınıfa ayırmak mümkündür (Sarı 2000).

Çizelge 2.8. Bitkisel tabaklayıcıların orjinleri ve türleri (Sarı 2000)

1. Kabuğundan tabaklama maddesi elde edilen bitkiler	Meşe, Ladin, Hemlock, Mimoza, Çam, Mangrove, Malet, Söğüt, Huş
2. Odun kısmından tabaklayıcı madde elde edilen bitkiler	Quebracho, Meşe, Kestane, Urunday, Tizera, Catechu
3. Tohumlarından (meyvelerinden) tabaklayıcı madde elde edilen bitkiler	Meşe palamutu, Divi Divi, Helile ağacı meyvası, Algarobilla, Teri, Bablah (babul)
4. Yapraklarından tabaklama maddesi elde edilen bitkiler	Sumak; a- Tabak sumağı, b- Boyacı sumağı, Gambir
5. Köklerinden tabaklama maddesi elde edilen bitkiler	Badan, Kermek, Canaigre
6. Mazılar	Mazı meşeleri

Yine Çizelge 2.9'da sert ve yumuşak bazı ağaç türlerinin gövde ve kabuk özütünün kimyasal bileşimi hakkında bilgiler verilmektedir (Feng ve ark. 2013).

Çizelge 2.9. Ağaç ve kabuk kimyasal bileşimi (Feng ve ark. 2013)

Tür		Bileşenler					
		Lignin	Holoseülüz	Özütleme ^b	Kül	1% NaOH Çözünür	
Yumuşak ağaç Sedir	Ağaç kabuğu	28.71	72.24	6.89	0.73	13.89	
	Ağaç gövdesi	27.14	67.55	9.00	0.45	19.50	
	İç kabuk	28.29	64.14	10.69	4.43	34.23	
	Dış Kabuk	33.14	58.50	13.07	6.01	45.16	
	Karamatsu	Ağaç	22.5	69.5	0.9	0.2	-
		Kabuk	26.7	82.4	1.1	0.2	16.6
	Akamatsu	Ağaç	23.5	71.5	1.1	0.3	-
		Kabuk	27.3	83	1.3	0.3	14.7
	Radiata Pine	Ağaç	24.8	61.6	6.5	0.2	-
		Kabuk	31.5	78.1	8.3	0.3	23.6
Sert Ağaç	Udaikanba	Ağaç	20.7	75.8	1	0.2	-
		Kabuk	22.9	83.7	1.1	0.2	17.9
	Buna	Ağaç	22.4	73.6	0.9	0.4	-
		Kabuk	25.7	84.3	1	0.5	16.5
	Mizunara	Ağaç	20.5	73.3	0.8	0.4	-
		Kabuk	23.1	82.5	0.9	0.5	19.7
	Endemic oak	Ağaç kabuğu	24.93	66.41	-	0.72	20.74
		Ağaç gövdesi	25.51	66.24	-	0.44	23.3
		Kabuk	30.82	50.59	-	13.5	37.47

a. Orjinal veriler kuru madde hesabına göre çıkartılmıştır.

b. Ekstraktlar etanol-benzen ekstraksiyonu ile elde edilmiştir.

Çizelge 2.10'da bazı ağaçsı bitkilerin isimleri, tanen bulundukları kısımları ve tanenin yapısı hakkında bilgiler verilmiştir (Aydın ve ark. 2007)

Çizelge 2.10. Tanen içeren bazı ağaçsı bitki ve bitki türleri (Aydın ve ark. 2007)

Bitki ve Bitki Türü	Bileşiğin bulunduğu kısım	Bileşik
<i>Acacia aneura</i>	Yaprak	Kondanse tanenler
<i>Acacia salicina</i>	Yaprak, ağaç kabuğu	Tanenler
<i>Albizia chinensis</i>	Yaprak	Kondanse tanenler
<i>Calliandra calothyrsus</i>	Yaprak	Kondanse tanenler
<i>Calliandra portoricensis</i>	Yaprak	Tanenler
<i>Gliricidia sepium</i>	Yaprak	Kondanse tanenler
<i>Leucaena leucocephala</i>	Yaprak	Kondanse tanenler
<i>Sesbania grandiflora</i>	Yaprak, tohum	Kondanse tanenler

2.4.1.2 Bitkisel tabaklama maddelerinin genel kimyasal özellikleri

1.Bitkisel tabaklama maddeleri yüksek molekül ağırlıklı ve çoğunlukla çok sayıda fenolik hidroksil grupları içeren komplike bileşiklerdir. Bunlardan sadece çok az bir kısmı amfoter tabiattadır.

2.Bitkisel tabaklama maddeleri yüksek molekül yapılarına uygun olarak tamamen koloidal karakterde olup az veya çok çözünür özelliklere sahiptirler. Çoğunlukla alkolde, alkol ve eter karışımlarında, kısmen de asetik asit içerisinde çözünürler. Susuz eterde, petrol eterinde, kloroformda, karbon sülfürde ve benzolde çözünmezler.

3.Bitkisel tabaklama maddeleri oksidatif, redüktif ve enzimatik etkilerle kolayca değişirler.

4.Higroskopiktirler (Nem tutucu)

5.Isıtıldıklarında erimezler, kömürleşirler.

6.Tüm bitkisel tabaklama maddeleri buruşturucu, büzüştürücü (adstrigens) veya kekre tatlıdır. Tutkal ve jelatin çözeltileri ile, aynı zamanda alkaloidler, aminler ve metal tuzları ile de çökelti meydana getirirler ve demir tuzları ile karakteristik renk reaksiyonları verirler.

2.4.1.3 Bitkisel tabaklama maddelerinin kimyasal yapısı ve özellikleri

R. Procter ve Stenhouse yapılan sınıflandırmaya göre bitkisel tabaklayıcılar; Pirogallol ve Pirokateşin tabaklama maddeleri olmak üzere iki temel gruba ayrılmaktadır. Freudenberg ise bitkisel tabaklama maddelerini hidrolize olabilir ve kondanse olmuş tanenler şeklinde iki

gruba ayırmıştır. Procter ve Stenhouse'un yaptığı tüm çalışmalar, bitkisel tabaklayıcıların 180-200⁰C'ye kadar ısıtıldıklarında iki farklı madde vermelerine, yani pirogallol ve pirokateşin grupları vermelerine dayanmaktadır.

2.4.1.3.1 Hidrolize tabaklama maddeleri

Hidrolize tabaklama maddeleri seyreltik asitlerle hidrolizlendiğinde glikoz ve gallus aside dönüşür. Ellag asit gibi akraba bileşikler yavaş tabaklar. Bünyedeki şeker ve fenol karbon asitleri birbirleriyle esterleşmiş durumdadır.

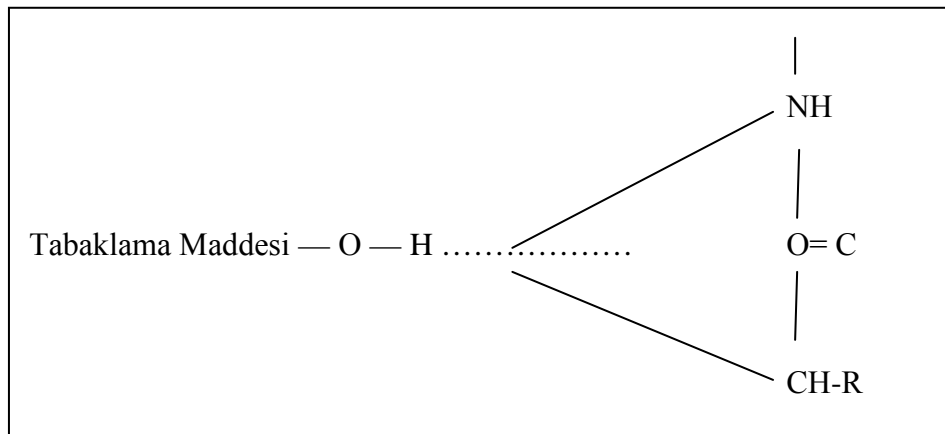
2.4.1.3.2 Kondanse tabaklama maddeleri

Kondanse tabaklama maddeleri enzimlerle parçalanmazlar ve bunların bir kısmı belli; büyük bir kısmı ise kesin olarak bilinmeyen temel maddelerin kondenzasyon ürünleri olarak kabul edilirler. Isıtıldıklarında tamamen pirokateşin verirler. Oksidasyon maddelerinin etkisiyle veya kuvvetli asitlerle muamele edildiklerinde kondenzasyon suretiyle yüksek moleküler ağırlıklı çözünmeyen "Phlabaphen"ler oluştururlar. Formaldehit + HCl veya Brom suyu ile çökelmeleri karakteristiktir (Sarı 2000).

2.4.1.4 Bitkisel tabaklama maddelerinin deriye bağlanması

Gerek hidrolize olabilir, gerekse kondanse olmuş tabaklama maddelerinin deri ile meydana getirdiği bağların büyük bir kısmı hidrojen köprülerine dayandırılmaktadır. Burada tabaklama maddelerinin fenolik hidroksil grupları hidrojen atomu vericisi olarak görev yaparlar. Fenolik hidroksil gruplarının hidrojen atomları kollegendeki karıştları veya tepkinmeye girdikleri kısım, ilk aşamada peptid gruplarının çift bağlı oksijen atomudur.

Şekil 2.6'da bitkisel tanenlerin deri proteini kollagen ile bağlanma mekanizması verilmiştir (Sarı 2000).



Şekil 2.6. Bitkisel tanenlerin deriye bağlanması (Sarı 2000)

2.4.1.5 Tabaklanmış derilerin tabaklanma derecesine ve özelliklerine etki yapan faktörler

2.4.1.5.1 Elektrolit dengesi

Elektrolit dengesi deyince, blöse ile şerbetteki elektrolitler, yani asit ve tuzlar arasında bir dengenin sağlanması anlaşılır. Bu dengeye ne kadar çabuk ulaşırsa, tabaklama o kadar iyi olur. Çünkü blösenin kollogen lifleri strüktüründe denge olmadığı sürece değişimler meydana gelir ve bu değişimler sırça yüzeyinin bozulmasına ve kırışık bir sırça oluşmasına sebep olurlar.

2.4.1.5.2 Tabaklama maddelerinin deriye difüzyonu

Tabaklama maddesi blösenin sırça ve et yüzeyinden koryumun lif strüktürü içine göç eder. Bu difüzyon kollagen lifleri arasındaki serbest suyun tamamen uzaklaştırılmasına ve bu boşlukların tanen şerbeti tarafından dolmasına kadar devam eder.

Difüzyon aşağıdaki koşullardan etkilenmektedir.

- a. Blösedeki ve kullanılan şerbette bulunan tuzlar ile asitler arasındaki elektrolit dengesinden,
- b. Mekanik hareketten,
- c. Temperaturden,
- d. Şerbetin yüzeyinde ve alt kısımları arasındaki tabaklama konsantrasyonları farkından ve şerbet ile deri miktarı arasındaki orandan.

2.4.1.5.3 Tabaklama maddelerinin fiksasyonu

Tabaklama maddesi blöse içine nüfuz ettiği andan itibaren asıl tabaklama olayı başlar. Bu arada tabaklama maddesi sıvı fazı terk ederken ve life tutunup kalırken bir miktar bağlı su serbest hale geçer difüzyon ve fiksasyonun aynı anda olması, elektrolit dengesinin sağlanması ile mümkündür.

Fiksasyon veya absorpsiyon aşağıdaki faktörlerden etkilenmektedir.

1. pH değeri, pH ne kadar düşükse fiksasyon o kadar büyüktür.
2. Tuz konsantrasyonu ile tabaklayıcı olmayan maddelerin miktarı,
3. Asit miktarı,
4. Tabaklama maddesinin asit miktarı,
5. Temperatur,
6. Partikül büyüklüğü ve viskozite (Sarı 2000, Yakalı vd 1994).

2.4.2 Organik sentetik tabaklama maddeleri

2.4.2.1 Giriş

1920 yılında kurulan Darmstad Teknik Yüksek Okulunun Deri Kimyası Enstitüsünün

ilk Direktörü olan Edmund Stiasny. 1911 yılında benzer bir reaksiyonu, yani fenolsülfon asidini formaldehit ile reaksiyona sokarak suda çözünen ve deriye bağlanabilen, aynı zamanda oldukça asit bir ortamda belli bir tabaklama etkisi gösteren bir madde elde etmiştir. Sentetik tabaklama maddeleri kavramına alifatik tabaklayıcı etkiye sahip ürünlerin de dahil edilmesine rağmen, pratikte sentetik tabaklama maddesi deyince, tabaklamaya hazır ürünler olarak bitkisel tabaklama maddelerini telafi edecek veya onların yerine geçecek aromatik sentetik tabaklama maddeleri anlaşılır.

Alifatik sentetik tabaklama maddeleri uygulamada aromatlara göre daha az önem taşımaktadır. Aromatik sentetikler içinde fenolik sinterler, hidroksil grupları ile nispeten stabil hidrojen köprü bağları teşkil etmesi ve bu suretle kollagen miselleri üzerinde bağ oluşturucu etki yaratmaları nedeniyle ön planda yer alırlar. Bu özellikleri eksik olan veya diğer faktörlerin etkisi altında kalan tabaklama maddeleri tabaklayıcı etkilerinin zayıf olmasından dolayı geri planda kalırlar (Sarı 2000).

Sentetik tabaklama maddeleri kimyasal yapılarına göre;

1. Alifatik Sentetik Tabaklama Maddeleri

2. Aromatik Sentetik Tabaklama Maddeleri olmak üzere ikiye ayrılmaktadır.

2.4.2.2 Sentetik tabaklama maddelerinin kullanım amaçları

1. Sinterlerin kullanılma amaçlarından önemli olanları aşağıda verilmiştir.

2. Çamur oluşturan tabaklama maddesi partiküllerini disperse etmek,

3. Bitkisel tabaklama maddelerinin difüzyon hızını arttırarak tabaklama süresini kısaltmak,

4. Krom derilerin ikinci tabaklama işleminde (Retenaj) yararlanmak,

5. Küf mantarlarından korumak.

6. Cilt elastikiyetini ve deri rengini iyileştirmek.

7. Deride buruşukluk ve yıkanabilirlik gibi bazı özel efektlerin kazandırılmasına yardımcı olmak.

8. Eskiden güç elde edilen ışık haslığı gibi haslıkları yükseltmek.

9. Yöntemin emniyetini arttırmak. Örneğin retenaj işleminin başlangıcında pH değerinin arzulandığı gibi ayarlanmasını sağlamak.

10. Çevre kirliliği açısından daha iyidirler. Örneğin derinin boya banyosundan boyarmadde alımını iyileştirirler.

11. Bazı işlem basamaklarını birlikte yürütme imkânı sağlarlar (Sarı 2000).

2.4.2.3 Aromatik sentetik tanenler (sinterler)

Bu sınıfın içinde en önemli gruptur. Bunlar anyonik sinterlerdir. Anyonik sinterler;

naftalin sıntanlar, fenol sıntanlar olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Naftalin sıntanlar teknik naftalin sülfon asidi ve formaldehitin kondenzasyon ürünleridir. Fenol sıntanlar ise fenolik bileşiklerin karışık kondenzasyon ve kondenzasyon ürünleridir. Naftalin sıntanlar deri üretiminde genellikle nötralizasyon prosesinde kullanılır. Fenolik sıntanlar ise tabaklamada, ön tabaklamada ve retenaj proseslerinde kullanılmaktadır (Sarı 2000).

2.4.2.4 Lignin sülfonat tabaklama maddeleri

Lignin sülfon asitleri ve onların Na, NH₄, Ca ve Mg tuzları tek başlarına tabaklayıcı etkiye sahip değildir. Ancak bunlar, kollegene yardımcı tabaklama maddesinin türüne göre bağlanırlar. Bu sebeple bunlar az miktarlarda tam tabaklama maddesi ile birlikte kromlu derilerin retenajında kullanılırlar (Sarı 2000).

2.4.2.5 Reçine tabaklama maddeleri

Bunlar: üre, disiyandiamid ve melamin gibi küçük molekülü ve azot içerikli bileşiklerin formaldehit ile kondenzasyon ürünleridir. Özellikle 1950 yılından itibaren kondenzasyon yolu ile bünyesine anyonik bileşikler sokularak modifiye edilen reçine tabaklama maddeleri cildi zımpara ile düzeltilmiş derilerin üretiminde büyük önem kazanmıştır. Bu arada bu bileşiklerin kromlu yüzölçüm derilerin retenajlanmasında kendine özgü kuvvetli ve selektif bir dolgu etkileri de önemli rol oynamıştır. Selektif dolgu etkisi diyince: derinin boşluklu olan etek ve bacak kısımlarını kropon kısmından daha fazla doldurmak suretiyle bu kısımların kropon kısmına benzer kalınlık, cilt ve sırça kıvrılma özelliği kazandıran retenaj maddeleri anlaşılır. Bu nedenle selektif etkili reçine tabaklama maddelerinin ekonomik önemi büyüktür.

Reçine tabaklama maddelerinin asıl kullanım sahası krom derilerin retenajıdır. Tek başlarına veya diğer retenaj maddeleri ile kombine edilebilirler. Ayrıca bunlar bitkisel, sentetik ve krom tabaklamadan önce blöselerin ön tabaklanmasında kullanılırlar.

Kasyonik tipteki reçine tabaklama maddeleri: anyonik bitkisel ve sentetik tabaklama maddeleri ile anyonik boyar maddeler ve yağlama maddeleri için fiksasyon maddesi olarak kullanılırlar (Sarı 2000).

2.4.2.6 Reaktif tabaklama maddeleri

Bunlar esas itibariyle küçük molekülü ve çoğunlukla alifatik bileşiklerdir. Kollagen ile kovalent kimyasal bağ oluşturalar. Mono, di, ve polialdehitler alifatik ve alifatik- aromatik ketonlar ile karbon sayısı C₁₀-30 arasında olan alkil sülfoklorürler, iki veya çok fonksiyonlu izosiyanatlar, p- benzokinonlar ile diğer kinonlar, sentetik veya reçine tabaklama maddesi olarak sayılmadıkları sürece metilol bileşikleri reaktif tabaklama maddesi grubuna dahildir.

Ayrıca oksazolidin, aromatik klormetil bileşikler, sinyanürklorürler, epoksitler ile farklı reaksiyon grupları içeren diğer bir çok madde de reaktif tabaklama maddesinden sayılırlar. Ancak teknik olarak kullanımda sadece aldehit gruplu, yani (R- CHO) sülfoklorür (R-SO₂Cl) gruplu ve izosiyanat (R-CNO) gruplu ürünler önem taşımaktadır. Bunların en tipik temsilcileri formaldehit ile glutardialdehit'tir. Ayrıca bunların diğer aldehitlerle dönüşüm ürünleri, parafin sülfoklorürler ve yüksek moleküllü izosiyanat derivatları örnek olarak gösterilebilir.

Aldehitler çoğunlukla diğer tabaklama maddeleri ile kombine edilerek kullanılırlar. Örneğin bitkisel ve krom derilerin ön tabaklanmasında ve retenajında, beyaz derilerin üretiminde alüminyum tabaklama maddeleri ile birlikte, yeni semi tabaklamada uygulanan yağ ile birlikte kombine edilerek kullanılırlar. Bu amaçla çoğunlukla TRAN kullanılmaktadır. Denizde yaşayan canlılardan çeşitli yöntemler ile elde edilen yağlara TRAN adı verilmektedir. Son zamanlarda atık suda krom miktarının azaltılması ve krom tasarrufu için krom tabaklamada glutardialdehit kullanılmaktadır (Sarı 2000).

Parafin sülfoklorürler bugün yağ likörlerinde bazen de yumuşak derilerin retenajında kombine olarak kullanılmaktadır. Fakat bunlar semi deri karakterindeki beyaz ve yumuşak deri üretiminde tek başlarına tabaklama maddesi olarak da kullanılmaktadır.

Reaktif tabaklama maddeleri 5 grupta sınıflandırılabilir,

- 1.İzosiyanat Tabaklama Maddeleri
- 2.Aldehit Tabaklama Maddeleri
- 3.Sülfonil Klorür Tabaklama Maddeleri
- 4.Yağ Tabaklama Maddeleri
- 5.Kinon Tabaklama Maddeleri

2.4.2.7 Polimer tabaklama maddeleri

1938 yılında patentlerde yayınlanan polimetakril asit ve benzer polimerizatlar ile derinin retenajlanması düşüncesine dayanmaktaydı. O zamandan beri çok sayıdaki homopolimerizatlar ve homopolimerizatlar tabaklama ve retenajda kullanılmak için araştırılmış ve bu konulara periyodik yayınlarda ve patentlerde yer verilmiştir.

Çoğu zaman polimerizatların az veya çok termoplastik özellik göstermesi, özellikle akrilat ve metakrilat esaslı ürünlerin aşırı derecede termoplastik olmaları bir dezavantaj olarak kalmıştır. Özellikle deriler bu tür ürünlerle muamele edildiklerinde ve sıcak olarak ütülendiklerinde deri lifleri birbirleriyle yapışabilmektedir. Böylece deriler dolgunluk ve yumuşaklığını kaybetmekte ve sertleşmektedirler.

Bu ürünler kaide olarak % 40 kuru madde içeren sulu dispersiyonlar şeklinde bulunurlar. Serbest karboksil gruplu anyonik polimerizatlar krom tabaklama maddeleri ile kompleks oluşturarak reaksiyona girerler. Pickle veya krom tabaklama flottesinde kullanıldıklarında krom tüketimini artırırlar. Krom derilerin retenajında kullanıldıklarında krom kompleksine gerçek bir bağ ile bağlanırlar. Anyonik polimer tabaklama maddesi bitkisel deri retenajı için de uygundur. Noniyonik polimerizatlar ise derilerin dolapta emprenye edilmesinde veya emdirilmesinde kullanılırlar. Diğer bir ifade ile retenajla finisaj arasında sınır bir işlem olarak tatbik edilirler.

Polimer akril ürünleri ile yapılan işlem deriye daha iyi bir dolgunluk, daha sıkı ve kısa zımparalanabilirlik, homojen ve kuvvetli bir üst yüzey rengi ve mukavemeti arttırıcı özellikler kazandırır. Ayrıca ıslanabilirlik ve su emme özelliği azalır. Ancak su buharı tutma yeteneği ile su buharı geçirgenliği özelliğinin azaltılması nedeniyle giyim hijyeni özellikleri önemli ölçüde zarar görür (Sarı 2000).

2.4.3 Mineral tabaklama maddeleri

2.4.3.1 Polibazlar

2.4.3.1.1 Krom tabaklama maddeleri

Çok eskiden beri tanınan ve deri üretiminde kullanılan anorganik tabakalama maddesi $[KAl(SO_4)_2O]$ şaptır. Şap; orta çağın ilk başlarında çok açık renkli ince deri türlerinin üretiminde kullanılmıştır. O devirlerde şap kullanılan tabaklara “Beyaz Tabak” denmekteydi. Fakat o tarihlerde bitkisel tabakalama maddeleri ile yapılan tabaklama yöntemi büyük bir önem taşıyordu. Bu yüzden bitkisel tabaklayıcılar kullananlara o dönemde “ Kırmızı Tabak” deniyordu. Orta çağdan sonra 20.yüzyılın başlarına kadar tabaklama maddelerinde ve tabaklama yöntemlerinde önemli bir gelişme ve değişme gözlemlenmemiştir.

Buna karşılık M.Dennis (1893) tarafından geliştirilen tek banyo yönteminde tabaklama maddesi olarak üç değerlikli bazik krom klorür kullanılmıştır. Yani başlangıçtan itibaren tabaklama özelliği olan bir krom tuzu ile çalışılmıştır. Böylece dikromatın dolapta indirgenmesinden vazgeçilmiş ve indirgenme işlemi deri fabrikasında başka kaplar içinde veya dikromat üreten fabrikalarda yapılmaya başlamıştır. Bu çalışma tarzından çok kısa bir süre sonra, bazik krom sülfatın bazik krom klorürden daha iyi bir tabaklama etkisine sahip olduğu keşfedilmiştir. Bu keşiften sonra deri sanayinde önemli gelişmeler olmuş ve krom ile tabaklama yöntemleri üzerinde çalışmalar derinleştirilmiştir.

Bugün uygulamada krom ile tabaklamanın çalışma prensibi basit olarak pickle, krom tabaklama ve bazifikasyon kademelerinden oluşmaktadır. İlk defa Amerika’da geliştirilen ve

pratik olarak uygulanan kromla tabaklama yöntemi kısa bir süre sonra dünyanın birçok ülkesinde kullanılmaya başlanmış ve geleneksel tabaklama yöntemlerinin yerini almıştır. Nitekim 1910 yılında Almanya da işlenen tüm derilerin %32'sinin, 1928 de %43 ünün ve 1980 de %80 inin krom ile tabakalanmış olması bunu doğrulamaktadır.

Ham derileri bazik krom tuzları [$\text{CrCl}_3, \text{Cr}_2\text{O}_3, \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$] ile mamul deri haline getirme işlemine "Krom Tabaklama" denir. Krom tuzları zayıf bir baz olan $\text{Cr}(\text{OH})_3$ bazının tuzlarıdır. Zayıf bazların tuzları suda çözündürüldüğü zaman hidroliz olurlar ve bunun sonucu olarak ortamda asit oluşur. Kromklorür ve Kromsülfat gibi normal krom tuzları ile krom şapı da denilen potasyumkromsülfat [$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$], doğada buldukları şekliyle tabaklama özelliğine sahip değillerdir. Bununla beraber eğer hidroliz sonucu oluşan asitlerin bir kısmı nötralize edilirse kalan bazik krom tuzu sepi özelliği gösterir. Bu özellik, nötralize edilen asitin miktarı oranında artar. Krom tuzlarındaki asit radikallerin (Cl ve SO_4) hidroksil (OH) grupları ile yer değiştirmesi sonucu meydana gelen tuza "Bazik Krom Tuzu" denir. Bu ortama artan miktarda kostik soda ilave etmekle, krom tuzundaki asit radikallerinin ikisi veya hepsi hidroksil (OH) grupları ile yer değiştirir ve sonuçta krom, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ halinde çöker. Ham derilerdeki kollajen elyafı sadece bazik tuzları emme ve kalıcı olarak fikse etme gücüne sahiptirler. Bazik krom tuzlarının tuttukları (OH) grubu sayısının artması, sepi gücünde önemli rol oynar. Bu nedenle, Cr veya Cr_2O_3 miktarının asit veya bazik radikal miktarına oranı olarak tanımlanan bazisitenin ölçülmesi önem taşır. Krom tabaklama iki aşamada tamamlanan bir işlenti şeklindedir. +3 değerlikli kroma sahip krom sülfat çözeltisinin, bu katyonik (+) şarj nedeniyle pikle tola gibi (+) katyonik şarja sahip bir maddeye karşı ilgisi azdır. Dolayısıyla böyle bir çözeltiliye katyonik şarjını azaltan bir alkali madde ilave edilirse bu çekim gücü artar ve buna "Kromun bazisitesinin arttırılması" denir. Krom tabaklamanın ilk aşaması penetrasyon, ikinci aşaması ise fiksasyon (bağlanma)'dur. En etkili yol, penetrasyon aşamasında yüksek konsantrasyonlu düşük bazisiteli krom çözeltisi ve düşük pH ile işe başlamak, sonra düşük konsantrasyon, yüksek baziklikte ve yüksek pH'da fiksasyonla işi bitirmektir. Temelde yüksek konsantrasyonlu krom çözeltileri az hidrolize olurlar. Özellikle düşük pH'larda daha da az hidrolize olurlar. Bunun yanında çözeltilinin pH'ının yükseltilmesi krom moleküllerini büyüteceğinden kromun deriye penetrasyon hızını azaltır. Bu yüzden, yüksek pH'lı krom çözeltisi tolaların dış tabakalarında aşırı sepiye neden olurken sırça büzüşmesi de meydana gelir. Krom çözeltisinin pH'ı asit veya alkali ilavesi ile değiştirilebilir.

Tabaklama prosesinde kullanılan krom +3 değerlikli bazik krom sülfat ($\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$) molekülüdür. Bu bileşiğin bazisitesi %33'tür. Bazisite; Krom çekirdeğine bağlı olarak

hidroksil gruplarının miktarını veya sayısını; krom sülfat çözeltilerine alkali ilave ederek bazik yapmak veya bazikleştirmek suretiyle ayarlamak mümkündür. Tabaklama açısından ilginç olan bölge her bir krom çekirdeğinde bir ve iki hidroksil grubunun yer almış olmasıdır. Bu da çözeltinin %33 veya %66 bazisiteye tekabül etmesi demektir. Aşağıdaki Çizelge 2.11’de krom sülfatın bazisitesi genel formülü ve tabaklama etkileri gösterilmiştir (Sarı 2000).

Çizelge 2.11. Krom sülfatın genel formülü ve tabaklama etkisi (Sarı 2000)

Bazisite (% Schorlemmer olarak)	Genel formül	Tabaklama etkisi
% 0	Cr ₂ (SO ₄) ₃	Az
% 33.3	Cr (OH) SO ₄	Çok iyi
% 66.6	Cr (OH) ₂ (SO ₄) _{1/2}	Çok adsitrigent
% 100	Cr (OH) ₃	Yok, çünkü çözünmez

Bazisite % Schorlemmer olarak ifade edilir ve aşağıdaki formüle göre hesaplanır. Formülden de anlaşılacağı gibi her bir OH sayısı kromun değerliği olan 3’e bölünmektedir.

$$\% \text{ Schorlemmer} = \frac{\text{OH tarafından doldurulan valenslerin sayısı}}{3 \text{ (= krom(III) ün değerliği)}} \times 100$$

Eğer bir OH grubu varsa, bazisite % 33.3, iki OH grubu varsa bazisite % 66.6, üç OH mevcut ise bazisite %100 olmaktadır (Sarı 2000).

2.4.3.1.2 Alüminyum tabaklama maddeleri

Potasyum alüminyum şapı [KAl(SO₄)₂.12H₂O] formülündeki alüminyum tuzları ile tabaklama çok eskiden beri bilinmektedir. Bu maddelere kısaca Alum veya Şap denmektedir. Alüminyum tuzları ile yapılan tabaklamaya beyaz tabakalama denir. Ancak bu gerçek bir tabakalama değildir. Şap ile tabakalanmış deriler kuruduklarında boynuzumsu ve sert bir hal alırlar. Bunlar açkının mekanik etkisinden sonra yumuşak bir hal alırlar. Alüminyum tuzlarının büyük bir kısmı oda sıcaklığında yapılan yıkamalarla çıkar. Yetersiz olan bu

özelliklerine rağmen şap ile bazen de alüminyum sülfatla $Al_2(SO_4)_3 \cdot H_2O$ glase deriler ve kürkler işlenmektedir.

Bu tür alüminyum kompleksleri ile tabakalanmış deriler, alüminyum Laktat kompleksleri ile tabaklanmış deriler hariç, çok düşük büzülme sıcaklığına sahiptirler ve su ile yıkandıktan sonra artık deri tarzında kurumazlar.

Sodyum hidroksit ile veya daha kolay ve emin bir şekilde sodyum karbonat veya sodyum hidrojen karbonat ile % 80 bazisiteye kolayca ayarlanabilen klorür alüminyum sülfattan tamamen farklı bir davranış gösterir bazik alüminyum klorür çözeltileri berraktır seyreltme ve ısıtmada stabil kalırlar bazik alüminyum klorürlerde alüminyum sülfatlardaki gibi asidokompleksleri bulunmaz aksine her bir komplekse üç veya daha fazla alüminyum atomu içeren zincir formunda katyonik kompleksler bulunur.

Bu bazik alüminyum klorürler gerçek bir tabaklama etkisine sahiptirler. Ancak bunlar optimum krom tabaklama maddelerinden farklıdır. Zira bunların optimum bazisitede bölgeleri çok yüksektir ve % 70 ile % 80 bazisitede bulunur. Beyaz derilerin üretiminde özellikle süet veya velour ve nubuk derilerin retanajında kullanılırlar. Zira bunları sentetik boyar maddelerle boyamada boya derinliği ve parlaklık ile zımparalanabilirliği bariz bir şekilde iyileştirirler (Sarı 2000).

2.4.3.1.3 Zirkon tabaklama maddeleri

Zirkon; aşınma dayanımı yüksek maden damarları olan ve tabiat koşullarında maruz kalmış taşlardan meydana gelen kirliliğe veya kumlu mineral cevheridir. Tabaklama amacıyla ilk kullanılan zirkon bileşiği $ZrOCl_2$ zirkonyum oksiklorürdür. Bu maddeye çoğunlukla zirkonil klorürde denmektedir. Krom ve bitkisel tabaklanmış derilerin retanajında veya tek başına tabaklayıcı olarak kullanılır. Zirkon tabaklama maddeleri, krom ve alüminyumdan daha kuvvetli hidrolize olurlar. Bunlarla tabaklama yaparken deri materyalinin kuvvetli pikle edilmiş olması gerekir ve flotte de mümkün olduğu kadar kısa seçilir (Sarı 2000).

2.4.3.1.4 Demir tabaklama maddeleri

Kromda olduğu gibi, sadece bazik demir III, yani feri tuzları tabaklayıcı etkiye sahiptir. Demir II yani ferro tuzları tabaklayıcı etkiye sahip değildir. Demir II grupları fenolik hidroksil grupları içeren tüm doğal ve sentetik tabaklama maddeleri ile koyu renkli, çoğunlukla mavi veya mor renkli kompleks bileşikler teşkil etmek suretiyle tepkimeye girerler bu nedenle birlikte kullanılmalrı mümkün değildir. Ayrıca demir tuzları, deri liflerinin parçalanmasına ve bu suretle sertleşmelere, kırılabilirliğe ve kötü bir yırtılma mukavemetine sebep olan oksidasyon reaksiyonlarını katalize edebilir (Sarı 2000).

2.4.3.1.5 Titan tabaklama maddeleri

Titan zirkonyumun küçük bir homologudur ve kimyasal olarak zirkonyum gibi davranır. Titan ile tabaklamaya kuvvetli asit ortamda $ph=2-3$ ile başlanır. Soda, sodyum alüminat veya diğer bazifikasyon maddelerinin ilave edilmesiyle işlem ph 3 ile 4 arasında tamamlanır. Fakat böyle bir yöntem pratikte henüz kullanılmamıştır. (Sarı 2000).

2.4.3.2 Poliasitler

2.4.3.2.1 Fosfat tabaklama

Polifosfatların tabaklama etkisi olsa bile bu etki pratik açıdan kullanışlı deriler vermeye yeterli değildir. Bu tabaklama maddesine duyulan ilgi esasen ön tabaklamada kullanılabilmesinden kaynaklanmakta ve hatta ön tabaklayıcı madde olarak kullanılması tavsiye edilmektedir. Polifosfat kullanılması durumunda tabaklama banyosunun asiditesi yüksek olmasına karşın hamderide şişme meydana gelmez. Yine rutubet ile kolayca esneyebilir, beyaz, opak, gererek kurutma ile sert ve transparent deri elde edilmektedir. Yine bitkisel tabaklayıcılarla ön tabaklamada kullanıldığında, bitkisel tanenlerin deri yüzeyinde yığılmalarını önlemekte ve tanen fiksasyonu azalttığı tespit edilmiştir (Sarı 2000).

2.4.3.2.2 Silika tabaklama

Silika tabaklama yada kondanase olmuş silisik asit ile tabaklama 1914 yılında silikanın keşfiyle olmuştur. Hough, 1915’de gerçek bir silika derinin tabaklama prosesini tanımlayan ilk araştırmacıdır. Hough’un yaptığı silika tabaklama sonucunda tabaklayıcı madde olan Na-silikat’ın daha çok derinin dış yüzeyine fiske olduğu ve kesit tabaklamasında bir azalma olduğu görülmüştür.

Na-metasilikat kullanımı tam bir tabaklama elde etmeye olanak sağlar, elde edilen deri beyaz, ışığa karşı dayanıklı, bükülebilir ve iyi tutumludur. Ancak deri oldukça zayıftır ve şu an bu efekte çare bulmak mümkün değildir. Şu anda silika tabaklamanın endüstriyel bir kullanım alanı yoktur (Sarı 2000).

2.5 Retenaj Prosesi

2.5.1 Genel bilgiler

Yeniden veya ikinci kez tabaklama anlamına gelen retenaj, tabaklanmış derilere daha üstün özellikler kazandırmak amacıyla yapılır. Deri ne kadar iyi tabaklanırsa tabaklansın yine de arzu edilen özellikleri yeterince karşılayamaz. Bu nedenle derilere tabaklama sonrası nötralizasyon işleminden sonra retenaj prosesi uygulanır. Retenaj işlemi ile derilere daha fazla dolgunluk, daha fazla yumuşaklık, daha sıkı bir tutum, daha sıkı ve düzgün bir cilt, daha iyi zımparalanabilme özelliği, daha düzgün boyama, daha açık veya beyaz bir renk, ışık, ter

ve yıkamaya karşı dayanıklılık, buruşukluk gibi özel cilt efektleri retenaj işlemiyle kazandırılır (Yakalı ve ark. 1994).

2.5.2 Retenaj maddelerinin sınıflandırılması

Derilere özel cilt efektlerinin kazandırılması amacıyla yapılan retenaj prosesinde kullanılan maddelerin birçoğunun ya tek başına tabaklama etkisi ya da retenajda kullanılması mümkündür. Retenajda kullanılacak maddeleri sınıflandıracak olursak;

- ✓ Mineral Tanenler (Krom, Alüminyum, Zirkonyum)
- ✓ Bitkisel Tanenler
- ✓ Sentetik Tanenler (Sintanlar)
- ✓ Reçineli Tanenler
- ✓ Polimerler
- ✓ Aldehitler

2.5.3 Retenaja etki eden faktörler

Retenaj prosesinin gerçekleşmesi sırasında birçok üretim faktörü etkili olmaktadır. Bu üretim faktörlerini şu şekilde sıralayabiliriz,

- ✓ pH'nın etkisi
- ✓ Sıcaklığın etkisi,
- ✓ Sürenin etkisi,
- ✓ Banyo miktarının etkisi,
- ✓ Retenaj maddelerinin veriliş sırasının etkisi,
- ✓ Retenaj maddelerinin veriliş uzunluğunun etkisi,
- ✓ Elektriksel yükün etkisi,
- ✓ Traş kalınlığının etkisi (Yakalı ve ark 1994).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1 Materyal

Çalışma kapsamında kullanılan materyal; ıslatma-yumuşatma, kıl giderme-kireçlik prosesleri yapılmış, etleme ve kireçlik yarma makinesinden geçirilerek ikiye yarılmış ciltli yüzeyi kullanılan 2 adet yerli ırkı dana derisidir.

3.1.1 Kullanılan kimyasallar ve sarf malzemeleri

Namık Kemal Üniversitesi Çorlu Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği laboratuvarlarında gerçekleştirilen atıksu ölçümleri sırasında kullanılan kimyasallar analitik saflıktadır ve saf su ile öngörülen metotlara göre hazırlanmıştır. Deneyler sırasında kullanılan kimyasal maddelerin adları ve kullanım yerleri Çizelge 3.1’de verilmiştir. NABİLTEM merkez laboratuvarından hizmet alımı yapılan analizler için herhangi bir kimyasal madde ve sarf malzeme kullanılmamıştır.

Çizelge 3.1. Ölçümler sırasında kullanılan kimyasal maddelerin adları ve kullanım yerleri

Kimyasal Adı	Kullanım Yeri
Sülfürik asit	KOI tayini
Gümüş sülfat	KOI tayini
Cıva sülfat	KOI tayini
Demir amonyum sülfat	KOI tayini
Fenonthrolin monohidrat	KOI tayini
Potasyum dikromat	KOI tayini

3.1.2 Ölçümlerde kullanılan cihazlar

Tez çalışmasında yapılan atıksu ölçümleri, NKÜ Çorlu Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü Laboratuvarı’nda ve NABİLTEM Merkez laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Ölçümler sırasında kullanılan cihazların listesi Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Atıksu ölçüm çalışmalarında kullanılan cihazlar

Cihaz	Marka	Bulunduğu Yer
Tuzluluk ölçer		NKÜ Çorlu Müh. Fak.
Elektrik iletkenliği ölçer		NKÜ Çorlu Müh. Fak.
pH metre	WTW pH 3110, Almanya	NKÜ Çorlu Müh. Fak.
Süzme takımı	-	NKÜ Çorlu Müh. Fak.
KOI Seti	Termal Emas, Türkiye	NKÜ Çorlu Müh. Fak.
Etüv	Nüve FN500, Türkiye	NKÜ Çorlu Müh. Fak.
Desikatör	-	NKÜ Çorlu Müh. Fak.
Spektrofotometre (UV-vis)	Schimadzu (UV 1800 Lamda)	NKÜ Çorlu Müh. Fak.
TKN ve amonyum azot tayin cihazı	Gerhardt, Vapodest VAP 20s	NABİLTEM
TOC cihazı	Shimadzu (TOC-L CPH/CPN)	NABİLTEM
HPLC	Shimadzu, Japonya	NABİLTEM

Atıksuların analizlerinde kullanılan cihazlara ait resimler Şekil 3.1' de verilmiştir.

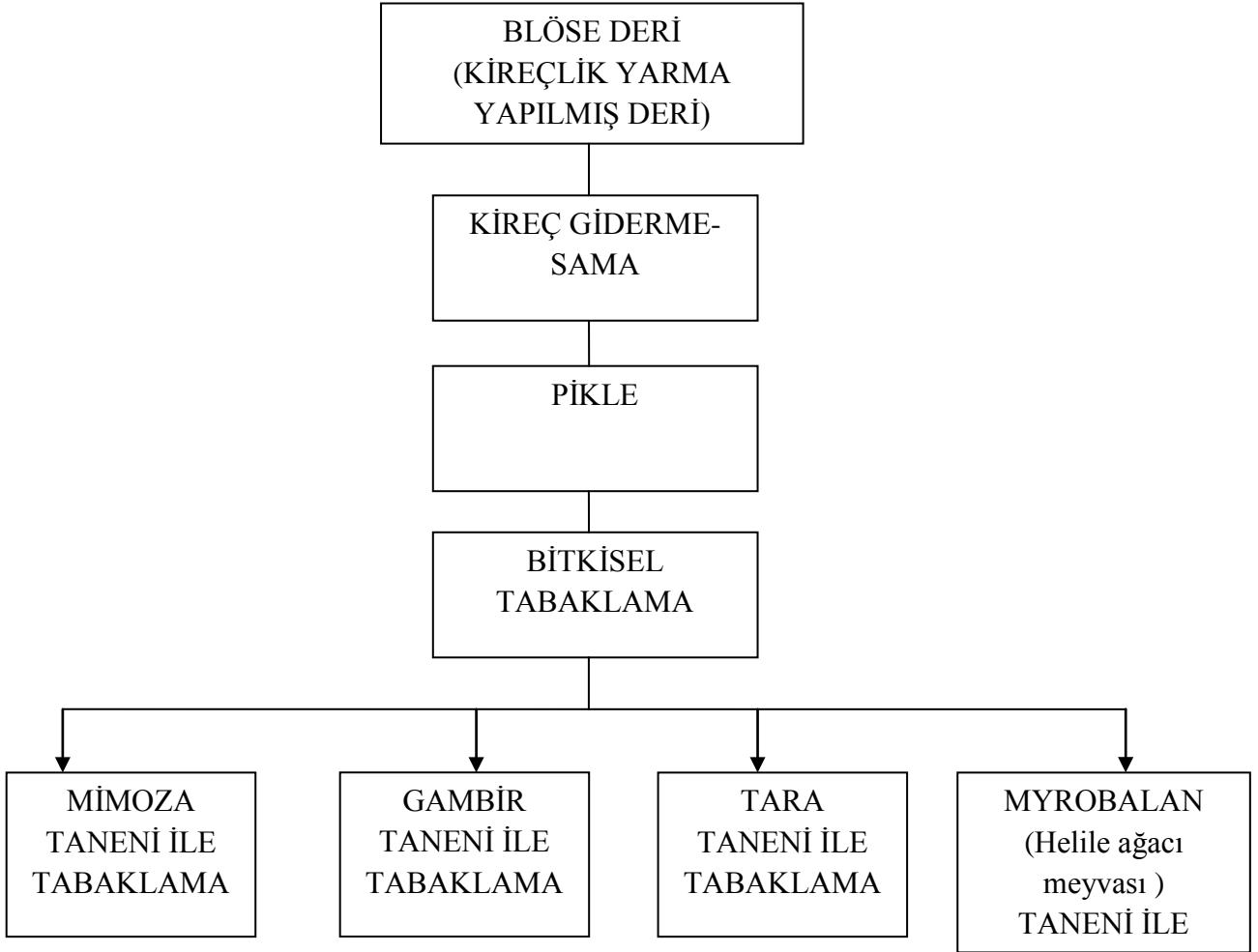


Şekil 3.1. Atıksu analizlerinde kullanılan cihaz resimleri

3.2 Yöntem

3.2.1 Bitkisel tabaklama proseslerinin uygulanması

Tez çalışmasının temelini oluşturan deri üretimi ve tabaklama prosesinde kullanılmak üzere, kireçlik yarması yapılmış dana derileri tam orta kısmından ikiye bölünerek 4 kanat şekline getirilmiş, tartılarak ağırlıkları tespit edilmiş ve 4 farklı bitkisel tanen ile tabaklaması yapılmıştır. Ağırlıkları tespit edilen blöse derilere Kireç Giderme, Sama, Pike ve Tabaklama prosesleri uygulanmıştır. Uygulanan proses akım şeması Şekil 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.2. Blöse derilere uygulanan bitkisel tabaklama proses akım şeması

İstanbul Tuzla Deri Organize Sanayi Bölgesinde faaliyet gösteren, Güçlü Deri Sanayi A.Ş. firmasından temin edilen 2 adet kireçlik yarması yapılmış olan blöse derilere İstanbul Üniversitesi Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu Deri Teknolojisi Programı laboratuvarında tabaklama prosesleri uygulanmıştır.

Derilere Çizelge 3.3’de verilen proses reçetesine bağlı olarak benzer şekilde pikle

prosesleri uygulanmış, pikle prosesi sonrası 4 kanat deri 4 farklı dolapta mimoza, gambir, tara ve helile ağacı meyvası bitkisel tanenleri ile tabaklama prosesine tabi tutulmuştur. Bitkisel tanenler kireçlik yarma ağırlığı üzerinden % 15 kullanılmıştır.

Tabaklama prosesi sonrası deriler Tekirdağ Çorlu Deri Organize Sanayi Bölgesinde faaliyet gösteren Özşen Deri San. A.Ş. firmasında sıkma makinesinden geçirilerek bütün deri yüzeyinin eşit kalınlığa getirilmesi amacıyla traş makinesinde 1,4 – 1,5 mm kalınlığa traş işlemi yapılmıştır.

Traş işlemi yapılan derilere Çizelge 3.4'de verilen proses reçetesine bağlı kalınarak benzer nötralizasyon, retenaj ve yağlama prosesleri uygulanmıştır. Retenaj prosesinde kullanılan bitkisel tanenlerin, tabaklamada kullanılan bitkisel tanen ile aynı olmasına dikkat edilmiştir. İşlentisi biten deriler kurutulduktan sonra kalite tayini tespiti için İstanbul Küçükçekmece ilçesi Halkalı bölgesinde faaliyet gösteren, TASEV test laboratuvarına götürülerek kondüsyonlamaya bırakılmıştır (TS EN ISO 2419).

Çizelge 3.3. Blöse derilerin tabaklama proses reçetesi

DURUMU: Islatma, Kıl Giderme, Etleme ve Kireçlik Yarma yapılmış kanat deri; YARMA MATERYAL: Yerli Dana Derisi 2 adet (4 kanat); MATERYALİN KALINLIĞI: 2,4-2,5 mm; KULLANILAN EKİPMAN: Deri İşleme Deneme Dolabı (Mercan Marka)						
DERİ AĞIRLIKLARI: 6.202 gr (Tabaklama-1 prosesi için); 5.382 gr (Tabaklama-2 prosesi için); 5.587 gr (Tabaklama-3 prosesi için); 5.277 gr (Tabaklama-4 prosesi için): Toplam= 22.448 gram						
PROSES ADI	KULLANILAN KİMYASAL	% ORANI	SÜRE (dakika)	ORTAM SICAKLIĞI (°C)	DOLAP HAREKET HIZI (devir/dakika)	KONTROL
Kireç Giderme	Su Amonyum Sülfat Bemanol DLFA	100 0,3 3	60	35	10	Fenol ftalein indikatörü ile deri kesit renksiz (pH:8-8,2)
Sama (K.G. Banyosunda yapılır)	Bemanol 5BN	0,5	40	35	10	Organoleptik kontroller
DOLAP SÜZÜLÜR						
Yıkama	Su	300	10	20	10	Süz
Pikle (Salamura)	Su Tuz (NaCl) HCOOH Corilene HLG H ₂ SO ₄	80 8 1,6 0,5 0,2	10 (3*5dk)+30 dk 30 (3*10dk)+90 dk Gece otomatikte döner	22	12	Bome: 5,5 Sabah pH Kontrol: Deri pH: 3,4 Banyo pH: 3,5-3,6 ATIKSU NUMUNESİ ALINIR.
Tabaklama-1 (Pikle Banyosunda yapılır)	Synektan BEH MİMOZA Corilene N-60	1 5 1	30 60	22	12	İşlem 3 kez uygulanır. Son partide Corilene N-60 8 saat döner ve gece otomatikte bekler. Sabah deri kesiti penetrasyon kontrolü yapılır.
Tabaklama-2 (Pikle Banyosunda yapılır)	Synektan BEH GAMBİR Corilene N-60	1 5 1	30 60	22	12	İşlem 3 kez uygulanır. Son partide Corilene N-60 8 saat döner ve gece otomatikte bekler. Sabah deri kesiti penetrasyon kontrolü yapılır.
Tabaklama-3 (Pikle Banyosunda yapılır)	Synektan BEH TARA Corilene N-60	1 5 1	30 60	22	12	İşlem 3 kez uygulanır. Son partide Corilene N-60 8 saat döner ve gece otomatikte bekler. Sabah deri kesiti penetrasyon kontrolü yapılır.
Tabaklama-4 (Pikle Banyosunda yapılır)	Synektan BEH MYROBALAN (Helile ağacı meyvası) Corilene N-60	1 5 1	30 60	22	12	İşlem 3 kez uygulanır. Son partide Corilene N-60 8 saat döner ve gece otomatikte bekler. Sabah deri kesiti penetrasyon kontrolü yapılır.
SABAH	SU	30	30	25	12	SÜZ-DERİLER BOŞALTILIR-ATIKSU NUMUNELERİ ALINIR

Çizelge 3.4. Bitkisel tabaklanmış derilerin nötralizasyon, retenaj ve yağlama proses reçetesi

MATERYAL: Bitkisel Tabaklanmış 4 kanat deri; TRAŞ KALINLIĞI: 1,4-1,5 mm; KULLANILACAK EKİPMAN: Deri İşleme Deneme Dolabı (Mercan Marka); DERİ AĞIRLIKLARI: 3.200 gr (Tabaklama-1 prosesi için); 3.000 gr (Tabaklama-2 prosesi için); 2.900 gr (Tabaklama-3 prosesi için); 3.000 gr (Tabaklama-4 prosesi için)Toplam= 12.100 gram , 4 adet kanat ağırlığı						
PROSES ADI	KULLANILAN KİMYASAL	% ORANI	SÜRE (dakika)	ORTAM SICAKLIĞI (°C)	DOLAP HAREKET HIZI (devir/dakika)	KONTROL
Ağartma	Su Fungisit EDTA Okzalik Asit	200 0,3 0,3 1	20 60	30	12	Süre sonunda dolap süzülür, Atıksu numunesi alınır.
Yıkama	Su	200	15	35	12	Süre sonunda dolap süzülür, Atıksu numunesi alınır.
Nötralizasyon	Su Sodyum Formiat Neutraktan D	150 2 0,8	90	35	12	pH: 5-5,2 Süre sonunda dolap süzülür, Atıksu numunesi alınır
Yıkama	Su	200	15	20	12	Süre sonunda dolap süzülür, Atıksu numunesi alınır.
Retenaj	Su Synektan BEH BİTKİSEL TANEN Corilene N-60 Su	50 2 8 1 200	15 90 15	20 45	12	Süre sonunda dolap süzülür, Atıksu numunesi alınır.
Yağlama-1	Su Salem GC Corilene N-60 Corilene F-265 Formik Asit	100 4 2 3 0,4	60 30	45	12	Süre sonunda dolap süzülür, Atıksu numunesi alınır.
Yıkama	Su	200	15	45	12	Süre sonunda dolap süzülür, Atıksu numunesi alınır.
Yağlama-2	Su Salem GC Corilene F-265 Formik Asit	100 3 2 0,2	40 10	45	12	Süre sonunda dolap süzülür, Atıksu numunesi alınır.
Yıkama	Su EDTA	200 0,2	15	20	12	Süre sonunda dolap süzülür, Atıksu numunesi alınır.
NOT: Bütün proses sonrası alınan atıksu numuneleri birleştirilerek toplam karışım atıksuyu analiz için NKÜ ÇMF Çevre Mühendisliği laboratuvarına götürülmüştür.						

3.2.1.1 Deri işleme ve bitkisel tabaklamada kullanılmış olan kimyasalların özellikleri

Deri işleminde farklı kimyasal ve iyonik yapıda çok çeşitli kimyasal madde kullanılmaktadır. Tezimizde gerçekleştirilen ve Çizelge 3.3 ile Çizelge 3.4'te verilen reçete örneklerinde kullanılan kimyasallar ve bitkisel tanen numuneleri ile reçete düzenlemesi, deri sektöründe faaliyet gösteren Stahl firmasının piyasada satışa sunduğu kimyasallar ve reçete örneklemelerinden temin edilmiştir. Yaptığımız çalışmada esas temel 4 farklı tanen üzerine kurulmuştur. Bu tanenlerin tabaklayıcı etkileri ve atıksu içeriklerinin tespiti amaçlanmıştır. Kullanılan bitkisel tanenlerin içeriği hakkında bilgi kısaca aşağıda verilmiştir (Sarı 2000).

Mimoza: mimoza kabukları; önceleri sadece Avustralya'da, 1870 yılından sonra Afrika'da, daha sonraları Dünyanın çeşitli bölgelerinde, özellikle Güney Afrika'da Natal'da, Cezayir ve Madagaskar'da yetiştirilen tanence zengin bazı akasya türlerinin kabuklarından elde edilen ve ticarete mimoza adı altında işlem gören önemli bir tabaklama maddesidir. Mimoza ekstraktları deriyi süratle tabaklar, ayrıca iyi bir retenaj maddesidir. Mimoza ile tabaklanmış deriler sıkı ve iyi tutumludur ve kızıl kahve renkte olurlar. Çoğunlukla diğer tabaklama maddeleri ile birlikte kullanılırlar. Kuru ve sıvı haldeki ekstraktlardaki tabaklayıcı madde miktarı farklıdır. Kuru ekstraktlar %60-65 oranında tanen, 30 Bé yoğunluğundaki sıvı ekstraktı ise %42 tanen içerir.

Gambir: *uncaria gambir* adlı otsu bitkinin yaprak ve genç sürgünlerinden ekstrakt şeklinde elde edilir. Sumatra ve Java'da kültür bitkisi olarak yetiştirilen gambir bitkisinin yaprak ve sapları kaynatılarak levha veya blok şeklinde ekstraktları üretilip piyasaya bu şekilde sürülür. Levha halindeki gambir %39, küp şeklindeki gambir ise %55 tanen içermektedir. Gambir ekstraktı ile tabaklanmış deriler açık renkli, yumuşak ve dolgun olurlar.

Tara: Merkezi Afrika ve Güney Amerika'da yetişen tara bitkilerinin meyveleri yaklaşık %35-50 arasında değişen miktarda tabaklayıcı madde içermektedirler. Meyve kabuklarından sıvı, katı ve toz formda tabaklayıcı madde üretilebilmektedir. Tara tozu ile tabaklanmış deriler aşağıdaki özelliklere sahip olduğu bilinmektedir;

- * ışık haslıkları yüksektir,
- * boyamada açık ve parlak renk tonlarının elde edilmesini sağlarlar,
- * derilerin kaygan ve yumuşak tutumlu deri olmasına imkan verirler,
- * renk kalitesini iyileştirirler.

Tara tabaklama maddesi genel olarak aşağıdaki deri türlerinin üretilmesinde kullanılmaktadır.

- ✓ Oto dökümelik deriler
- ✓ Ayakkabılık deriler

- ✓ Mobilyalık deriler
- ✓ Giysilik deriler

Myrobalan (Helile ağacı meyvası): Hindistan ve Seylan'da yetişen eriğe benzer meyveleri olan bir bitkidir. Tabaklayıcı madde bakımından oldukça zengin olan bu meyvelerin çekirdeklerinde tabaklayıcı madde bulunmaz. Çekirdeği alınmamış Helile ağacı meyvası ortalama %34 oranında tabaklayıcı madde içerirken, çekirdeği alınmış Helile ağacı meyvasında bu oran %50'dir. Çözünür tabaklayıcı olmayan madde miktarı ise %17,5'tur. Helile ağacı meyvası kolay ekstrakte olur ve açık renkli şerbet verirler. Büyük miktarda çamur meydana getirerek çökeler. Helile ağacı meyvası tek başlarına tabaklayıcı madde olarak kullanıldıklarında lekeli ve süngerimsi deri verirler.

Çizelge 3.5'de tez çalışmasında kullanılan bitkisel tanenlerin kimyasal içerikleri verilmektedir. İçerikler % olarak verilmiştir (BASF 1994).

Çizelge 3.5. Tanenlerin kimyasal içeriği (BASF 1994)

Tanen Türü	Tanen miktarı	Tanen olmayan madde	Çözülmeyen madde	Su miktarı	Kül miktarı	pH	Tanen Yapısı
Mimoza (Toz)	75 (70-78)	18	1.0	7	2.5	5.0	K
Gambir (Toz)	-	-	-	-	-	4,8-5,4	K
Tara (Toz)	63 (58-68)	22	0,5-0,8	3-9	4-7	3,2-3,6	H
Myrobalan (Toz)	70 (68-74)	18	2.0	8	3.0	3.0	H

K : Kondanse tanen

H : Hidrolize tanen

Deri üretim prosesinde kullanılan kimyasal maddeler STAHL firmasından temin edilmiş ve kullanım aşamaları hakkında bilgi Çizelge 3.6' da verilmiştir. Yine tanenlere ait data sheet'ler EK 1 tanenlerin özellikleri bölümünde detaylı olarak verilmiştir.

Çizelge 3.6. Deri üretim prosesinde kullanılan kimyasal maddeler ve kullanım aşamaları

KİMYASALIN ADI	YAPISI	KULLANILDIĞI PROSES
Bemanol DLFA	Azot içermeyen kireç giderme kimyasalı	Kireç Giderme
Bemanol 5BN	Amonyum tuzları ihtiva eden pankreatik enzim	Sama
Corilene HLG	Yüksek stabilite ve emülsifiye edici yağ	Pikle
Synektan BE-H	Penetrasyonu geliştirmek için sentetik esaslı dispergator	Tabaklama
Mimoza, Gambir, Tara, Mayrobalan	Bitkisel Tanen	Tabaklama
Corilene N-60	Mükemmel yumuşatma özelliği olan yağ	Tabaklama
Fungusit	Biyosit	Ağartma-Yıkama
EDTA	Etilen Diamin Tetra Asetik asit	Ağartma-Yıkama
Neutraktan D	İnorganik ve organik tuzların karışımı olan Nötralizasyon ajanı	Nötralizasyon
Salem GC	Sentetik esaslı sülfatlanmış yağ	Yağlama
Corilene F265	Doğal ve sentetik karışımı sülfite yağ	Yağlama

3.2.2 Atıksularda yapılan ölçümler

Tez çalışmasında deri üretim proseslerinde ilk olarak pikle işleminden, daha sonra tabaklama proseslerinden atıksu numunesi alınmıştır. Tabaklama sonrası yapılan bütün proseslerden çıkan atıksu örnekleri toplanarak elde edilen karışım atıksu numunesinde karakterizasyon analizleri de 3. Adım karakterizasyon olarak yapılmıştır. Atıksularda pH, Toplam ve Çözünmüş KOİ, AKM, elektrik iletkenliği, tuzluluk, UV absorbansı NKÜ ÇMF Çevre Mühendisliği Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Atıksularda organik madde göstergesi olarak UV254 ve UV280 nM dalga boylarında hem rengi belirlemek hem de polifenol içeriğinin tespitinde HPLC analizi sonuçlarını birlikte yorumlamak amacı ile UV visible ile spektralar oluşturulmuştur.

Ayrıca TOC, TKN ve amonyak ve polifenol içeriklerine NKU Merkez laboratuvarından hizmet alımı yolu ile bakılmıştır. Tanenlerin polifenol içeriklerinin tespitinde izlenen metodoloji aşağıdaki gibidir (Lopez-Velez ve ark. 2010).

HPLC Analizleri:

Ekstraksiyonlar:

Atıksu numunelerinin pH'ı derişik HCl kullanılarak 2'ye ayarlandı. Sonra 5 ml atıksu 2 kez 5 ml dietil eterde 20 dk çalkalandı. Her seferinde organik faz kalp balon içinde toplandı. Daha sonra rotary evapratör yardımıyla organik faz uçuruldu. Kalan miktar 1 ml metanol:su (1:1) karışımına alındı. Daha sonra HPLCye enjekte edildi.

HPLC koşulları:

Mobil faz 1(A hattı) : Asetik asit/su (20:980)

Mobil faz 2 (B hattı) : Asetonitril

Gradient oluşturularak analiz yapıldı:

3. dakikaya kadar A hattı:100 B hattı:0,

15. dakikaya kadar A hattı:96 B hattı:4,

30.dakikaya kadar A hattı:90 B hattı:10

40.dakikaya kadar A hattı:100 B hattı:0

Kolon sıcaklığı 30C

Akış hızı 1ml/dk

Dedector: DAD 280 nm

Kolon: İntersil ODS 3, 5um 4,6x250mm

Kalibrasyon sonucu kontrol okumasına örnek:10 ppm arbutin 9.91422 ppm

10 ppm gallic acid:10.02386

Tez çalışmasında deri üretimi sonrası oluşan atıksularda ölçülmesi hedeflenen parametreler ve bunlara ait ölçüm metodları, Çizelge 3.7'de verilmiştir.

Çizelge 3.7. Atıksuların karakterizasyonu için ölçülen parametreler ve metodları

Parametre	Ölçüm Metodu	Not
pH	Elektrokimyasal Metod SM 4500 H ⁺ B	
Kimyasal Oksidasyon İhtiyacı (KOI)	Standard Methods, 1989	Atıksu numunleri ve temiz su numunleri için tayin sınırı sırasıyla >15 mg/l ve >5 mg/l'dir.
Toplam Organik Karbon (TOC)	EN 1484	
Azot Tayini	Fenat Metodu SM 4500-NH ₃ B,F	
Elektrik İletkenliği	Laboratuvar Metodu SM 2510 B	
Tuzluluk	SM 2520 B	
Renk Ölçümü	EN ISO 7887, 1994	
Polifenol içeriği	HPLC (Lopez-Velez ve ark. 2010)	

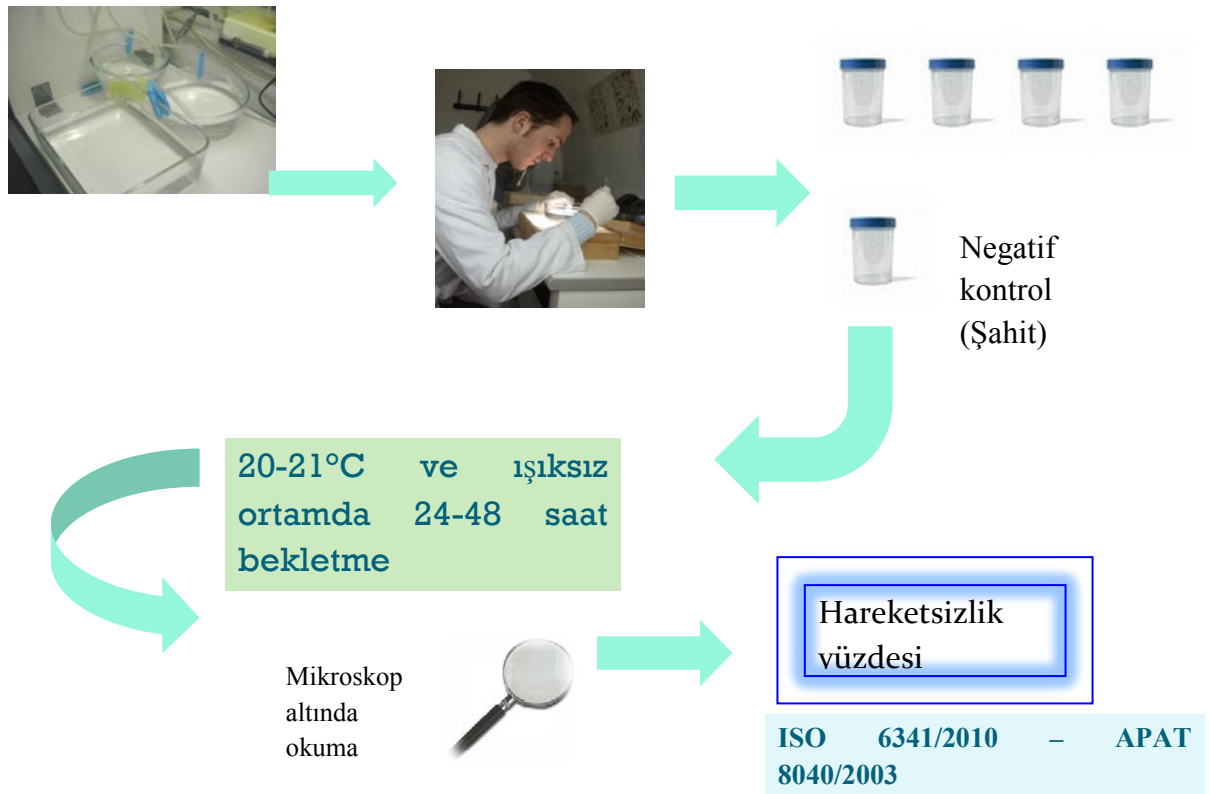
3.2.3 Ekotoksisite belirleme

Deri üretiminde ve tabaklama sonrası ortaya çıkan atıksuların risk değerlendirmesi amacıyla toksisite ölçümleri, Avrupa Birliği su mevzuatında da referans alınan bir metod olan *Daphnia magna* ile izlenmiştir. Daha önceki çeşitli çalışmalarda kullanılan *Daphnia magna* ile gerçekleştirilen toksisite deneylerinin (Meriç ve ark. 2005a,b) yürütülüşü aşağıda açıklanmıştır.

Daphnia magna ile toksisite ölçümü ISO 6341 (1996) metodu esas alınarak gerçekleştirilmiştir. *Daphnia magna* rektörleri (3 lt) aynı laboratuvar koşullarında büyütülmüş olan yeşil alg "*Selenastrum capricornutum*" ve maya "*Saccharomyces cerevisiae*", ile her bir reaktörde 300.000 hücre/ml yoğunluk sağlanacak şekilde 18 W'lık 1000 lux kapasiteli floresan lamba ile doğal ortamı yansıtmaması bakımından günde 16 saat aydınlatılmış koşullarda beslenmiştir. Standart besleme suyu olarak hem *Daphnia* hem de alg inkübasyonu için ozon ile oksijen zenginleştirilmesi sağlanmış ve T.C. Sağlık Bakanlığı'nın doğal mineral suyu tescilli almış şise suyu kullanılmıştır (Florür: 0,03 mg/L; Bikarbonat (HCO₃): 59,40 mg/L; Klorür: 12,42 mg/L; Sülfat: 2,20 mg/L; Kalsiyum: 3,5 mg/L; Magnezyum: 0,83 mg/L;

Potasyum: 0,78 mg/L; Sodyum: 14,6 mg/L; Demir: 0 mg/L; toplam mineral madde: 131 mg/L).

Atıksu numuneleri atıksu karakteristikleri dikkate alınarak çeşitlik seyreltilerde asidik olan pH değerleri optimum pH değeri olan 8'e yakın olmak üzere ayarlandıktan sonra efektif hacmi 50 mL'lik beherlerde (her bir beherde 5 adet 24 saatlik yeni doğmuş *Daphnia magna* olacak şekilde) ile 24,48 ve 72 saat sabit oda sıcaklığında test edilmişlerdir. Pikle, tabaklama ve Retanj işlemlerinde çeşme suyu kullanıldığı için numunelerde ayrıca havalandırma yoluna gidilmemiştir. Deneyler şahit deney ile birlikte 4 kez tekrar edilmiştir. Test süresi sonunda her bir bardak içerisinde hareketsiz *Daphnia*'lar sayılarak toplam hareketsizlik yüzdesi olarak % toksisite değerleri kaydedilmiştir. Şekil 3.3'de toksisite deneylerinin yürütülüşü, Şekil 3.4'de *Daphnia magna* yaşam reaktörleri verilmiştir.



Şekil 3.3. Toksisite deneylerinin yürütülüşü



Şekil 3.4. *Daphnia magna* yaşam reaktörleri

3.2.4 Deri kalite tayini için yapılan ölçümler

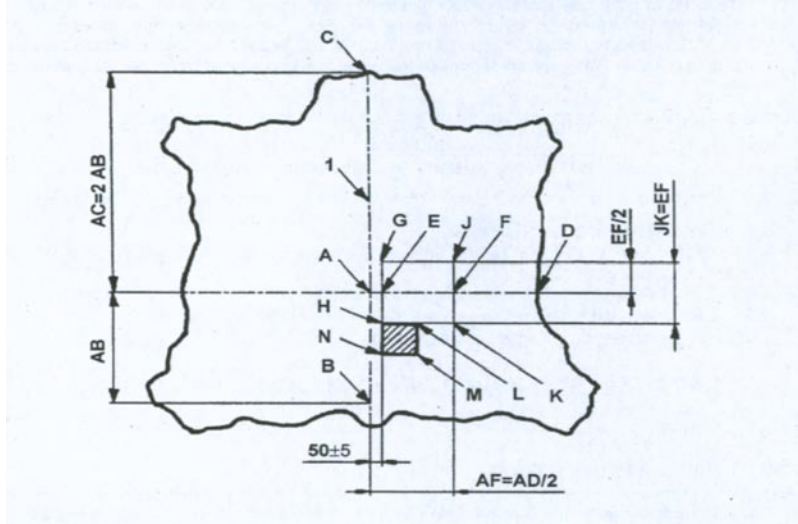
Tabaklama maddesinin türüne ve tabaklama yöntemine göre deri kalitesi değişim göstermektedir. Üretilecek derinin kullanım amacına göre deri kalitesi belirlenmekte ve bu amaçla çok çeşitli deri kalite testleri yapılabilmektedir. Bu tez kapsamında tabaklama maddesi olarak kullanılan bitkisel tanenlerin deri kalitesine olan etkilerini görebilmek amacıyla mamul derilerde, Çizelge 3.8’de verilen test yöntemleri uygulanmıştır.

Çizelge 3.8. Mamul derilerde yapılan kalite testleri

DERİ KALİTE TEST TÜRÜ	STANDART
Çekme mukavemeti ve uzama yüzdesinin tayini	EN ISO 3376: 2011 (EN); Nisan 2012
Yırtılma yükü tayini-Bölüm 2: Çift kenar yırtığı	TS 4118-2 EN ISO 3377-2: 2005
Fleksometre metodu ile bükülme dayanımının tayini	TS 4132 EN ISO 5402: 2005
Büzüşme Sıcaklığı Tayini	TS 4120 EN ISO 3380: 2005

Numune alma bölgesi (TS EN ISO 2418) standardına uygun olarak alınmıştır. Bu yöntem, her türde tabaklanmış derilerden, laboratuvarında yapılacak analiz ve testler için, tek

numune derinin neresinden numune alınacağına dair kuralları tanımlamaktadır. Laboratuvar numunesi, fiziksel ve kimyasal analiz ve testleri yapmaya yetecek büyüklükteki deri numunesidir. Şekil 3.5’de tez çalışma derilerine uygulanan numune alma bölgesi gösterilmektedir (BASF 1994).



Açıklama	
1	: Omurga hattı
B	: Kuyruk sokumu
AD	: BC hattına dik olan hat
GH ve JK	: BC hattına paralel olan hatlar
AC	= 2AB
AF	= FD
JK	= EF
GE	= EH
HL	= LK = HN
AE	= 50 mm ± 5 mm

Şekil 3.5. Bütün deriden numune alma bölgesi (BASF 1994)

(**Taralı alan:** Kimyasal analizler için numune alma bölgesi; **GHJK bölgesi:** Fiziksel deneyler için numune alma bölgesi)

Şekil 3.6’da deri kalite tayini için numune alma ve testlerin yapılışı gösterilmektedir.

Buna göre;

1 no’lu resimde derinin test yapılmadan önceki hali,

2-3-4-5-6 no’lu resimlerde numunelerin kesilmesi,

7 no’lu resimde flexometre testi,

8 ve 9 no’lu resimlerde kalınlık tayini,

10 ve 11 no’lu resimlerde uzama yüzdesi tayini, çift kenar yırtılma tayini ve kopma dayanımı testleri,

12 no’lu resimde ise büzülme temperaturünün tespiti yapılmaktadır.



Şekil 3.6. Deri kalite tayini için numune alma ve testlerin yapılışı

4. BULGULAR

4.1 Deri Endüstri Genel Atıksu Karakterizasyonu

Deri sanayi atıksuları içerdiği kimyasallar nedeniyle yüksek oranda toksisiteye sahip sulardır. Deri üretiminden kaynaklı atıksuyun bu haliyle evsel atıksu gibi düşünülmemesi gerekir. Arıtma işlemine tabi olmadan alıcı ortama deşarj edilmesi büyük risk taşımaktadır. Deşarj edildiği ortamdaki canlı ve ekosisteme büyük zararı olmaktadır. Çizelge 4.1’de deri, deri mamulleri ve benzeri sanayilerin atıksularının alıcı ortama deşarj standartları verilmektedir (SKKY 2008).

Çizelge 4.1. Deri, deri mamulleri ve benzeri sanayilerin atık sularının alıcı ortama deşarj standartları (SKKY 2008)

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ)	(mg/L)	300	200
ASKIDA KATI MADDE (AKM) (Değişik satır:RG-24/4/2011-27914)	(mg/L)	125	-
TOPLAM KJELDAHL-AZOTU (*)	(mg/L)	120	90
TOPLAM KJELDAHL-AZOTU (**)	(mg/L)	60	45
YAĞ VE GRES	(mg/L)	30	20
SÜLFÜR (S ⁻²)	(mg/L)	2	1
KROM (Cr ⁺⁶)	(mg/L)	0.5	0.3
TOPLAM KROM	(mg/L)	3	2
BALIK BİYODENEYİ (ZSF)	-	4	4
pH	-	6-9	6-9
(Ek satır:RG-24/4/2011-27914)	(Pt-Co)	280	260
Renk			

(*) (Ek açıklama: RG-24/4/2011-27914) Büyükbaş hayvan derisi işleyen endüstriler; (**) (Ek açıklama: RG-24/4/2011-27914) Küçükbaş hayvan derisi işleyen endüstriler ile atıksularının miktarca %20-65’i deri sektöründen kaynaklanan karışık endüstriler için uygulanır.

4.2 Atıksu Analiz Sonuçları

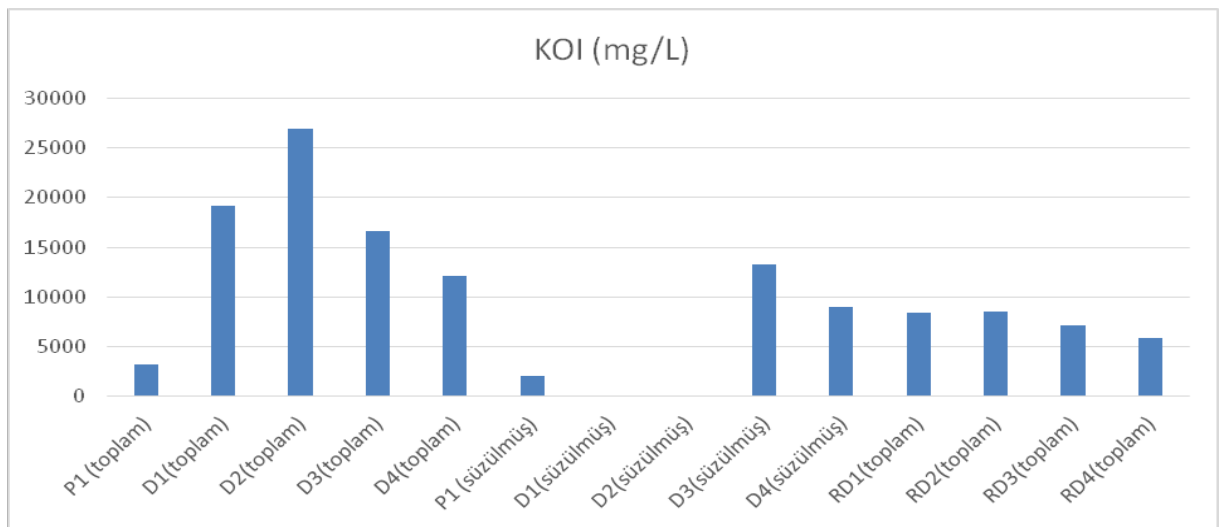
Tabaklama öncesi (Pikle suyu), Tabaklama sonrası (D1,D2,D3,D4) ve Retenaj sonrası (RD1-RD4) toplanan atıksularda yapılmış olan fiziksel ölçümler Çizelge 4.2’de verilmiştir. pH değerleri tabaklama ve retenaj sonrası önemli farklılıklar göstermezken, iletkenlik retenaj sonrası belirgin olarak azalmıştır. 30 ve 60 dk boyunca imhof hunisinde yapılan çöktürme deney sonuçlarına göre ise zamanla çökelmede iyileşme görülmemiştir. Buna göre çökebilen maddelerin yoğunluğunun yüksek olduğu ve en kısa sürede çökelebildikleri anlaşılmaktadır. Çöken madde miktarının retenaj sularında belirgin azaldığı görülmüştür.

Çizelge 4.2. Tabaklama ve retenaj karışım atıksularında pH ve iletkenlik ölçüm sonuçları

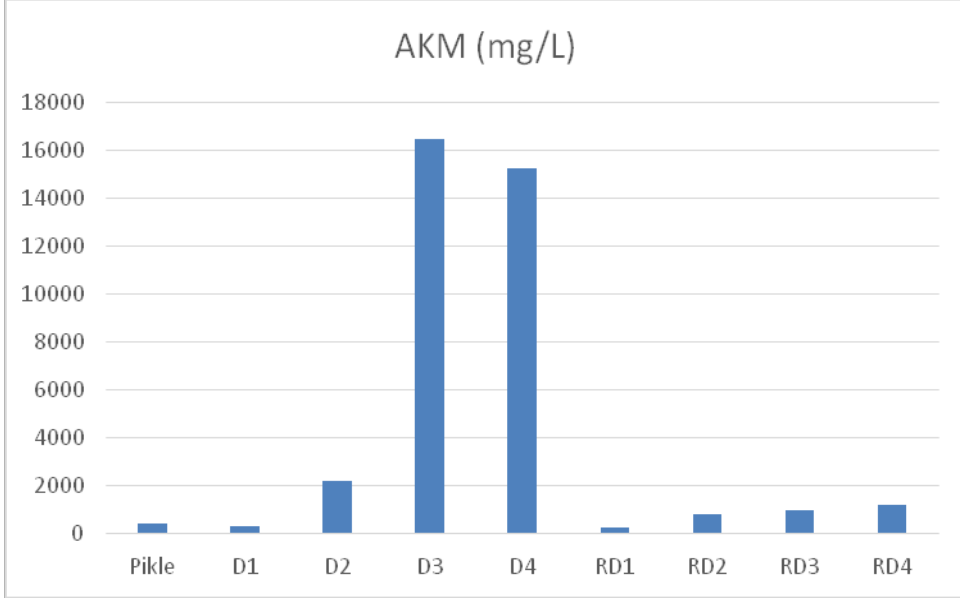
	pH	İletkenlik (ms/cm)	Sıcaklık (oC)	Çöktürme	
				30 dk (mL/L)	60 dk (ml/L)
Pikle	3,48	61,2	4,6	15	15
D1(mimoza)	3,7	55,3	9,6	1,4	1,3
D2(gambir)	3,75	55,2	9,5	240	240
D3(Tara)	3,51	55	9,6	24	24
D4(Myrobalan)	3,52	49,8	9	145	140
RD1	3,73	4,43	8,8	13	13
RD2	3,82	4,74	8,5	6	6
RD3	3,57	4,61	5,8	41	41
RD4	3,65	4,42	6,6	19	19

(D: Tabaklama sonrası numuneleri, RD Retenaj sonrası numuneleri göstermektedir).

Şekil 4.1 de atıksu numunelerinde toplam ve süzölmüş KOİ değışimleri ve Şekil 4.2’de ise AKM değışimleri verilmiştir. Tabaklama sonrası toplam KOİ ler süzölmüş KOİ değerlerinden daha yüksek gözlenmiş ve retenaj sonrası süzölmüş KOİ lerde bir miktar daha azalma olmuştur. Tabaklama sonrası numunelerin süzölmüş KOİ lerindeki azalma Çizelge 4.2 de açıklanan çökebilir katı oranlarına bağı olarak yorumlanmıştır. Özellikle D2 için geçerli olan bu durum D1 deki çökebilir katı madde muhtevası düşük olmakla birlikte koloidal haldeki KOİ nin yüksekliği ile açıklanmıştır (Lofrano ve ark. 2008).

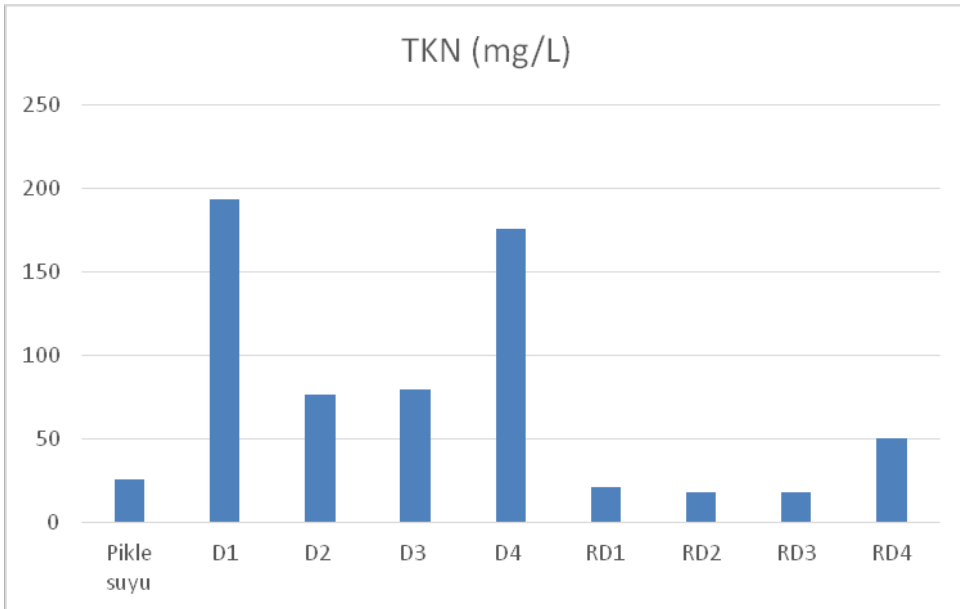


Şekil 4.1. Tabaklama ve retenaj karışım atıksularında toplam ve süzölmüş KOİ ölçüm sonuçları

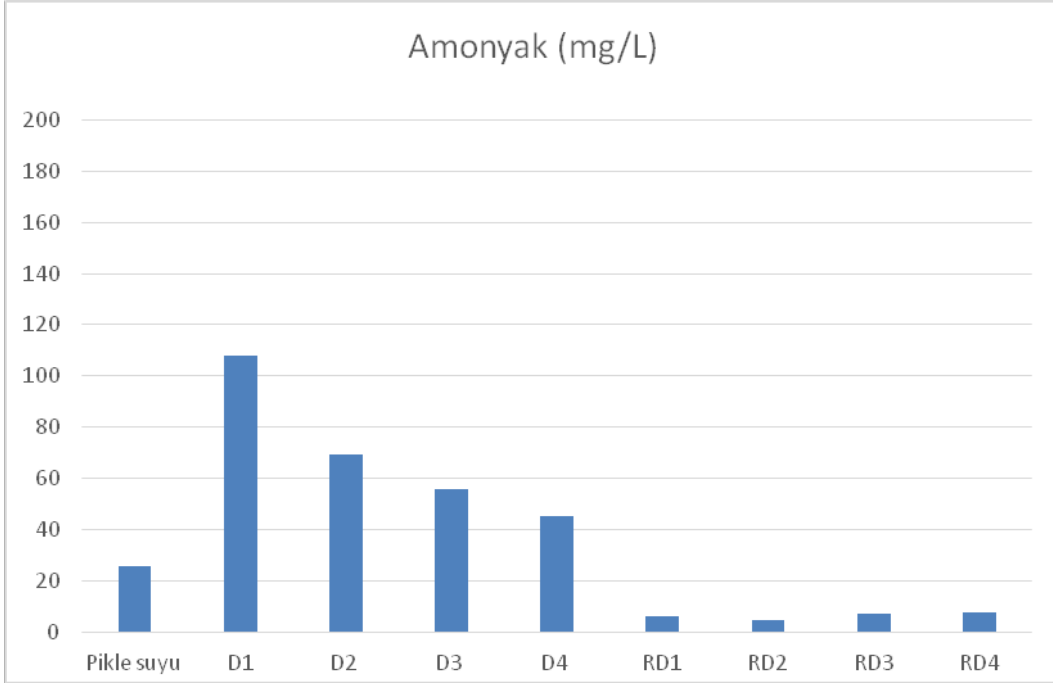


Şekil 4.2. Tabaklama ve retenaj karışım atıksularında AKM ölçüm sonuçları

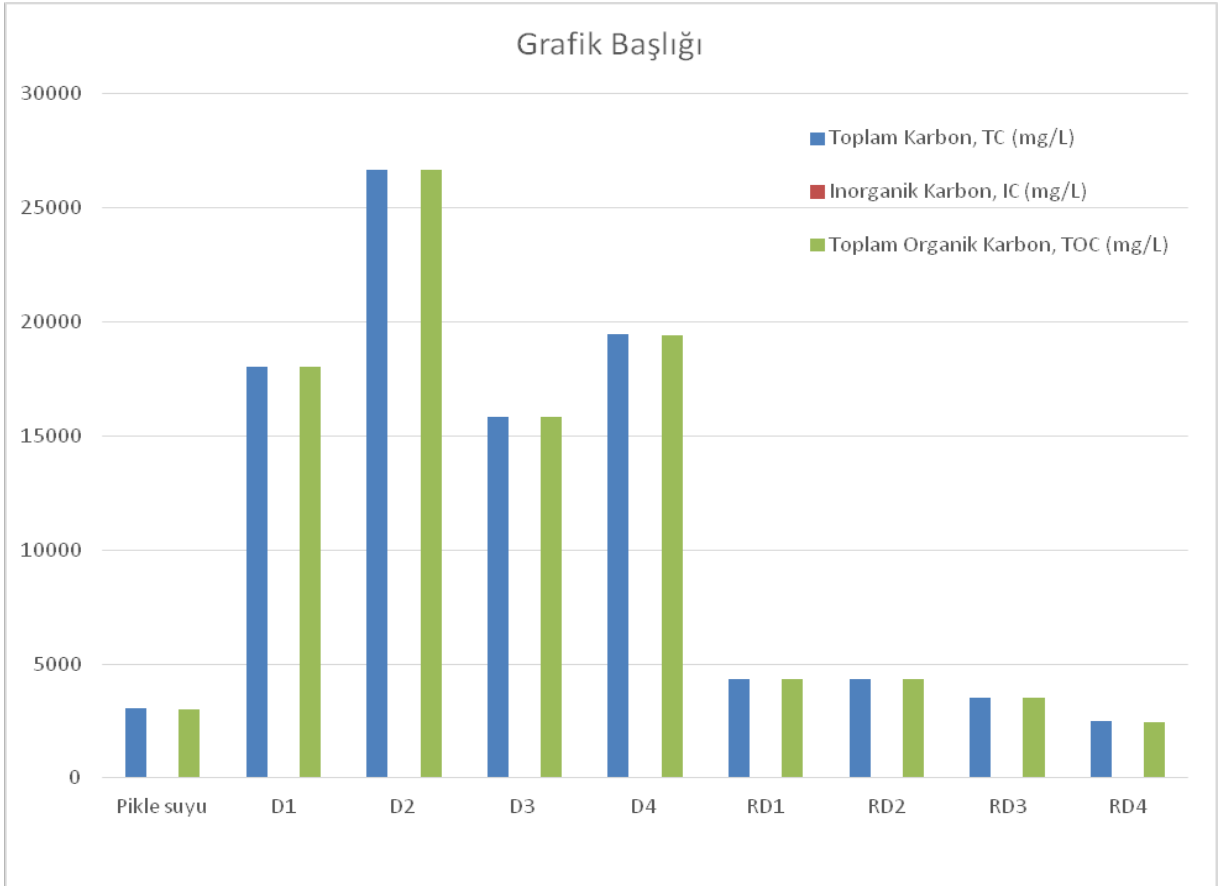
Numunelerde ölçülen TKN Şekil 4.3'te ve Amonyak azotu değişimleri Şekil 4.4'te verilmiştir. Şekil 4.5'te ise atıksu numunelerinde TOC ölçüm sonuçları verilmiştir (Lofrano ve ark. 2008). Tabaklama öncesi ve sonrası her iki parametredeki değişimler azalma yönündedir. Bunun sebebi retenaj prosesinde daha az amonyak içeren kimyasal kullanımına bağlı olduğu gibi daha fazla su gerektiren bir proses sonrasında atıksular da daha çok seyrelmiştir.



Şekil 4.3. TKN değerlerinin numunelerdeki değişimleri



Şekil 4.4. Tabaklama ve retenaj karışım atıksularında amonyak ölçüm sonuçları



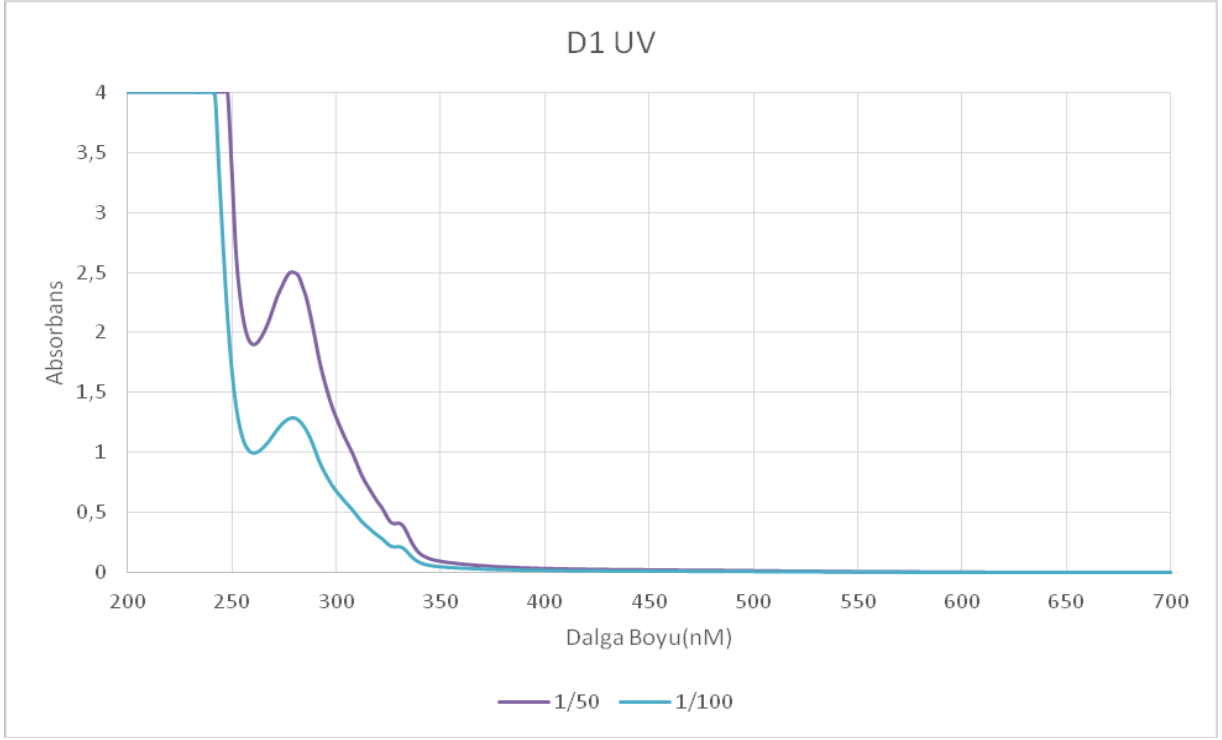
Şekil 4.5. Tabaklama ve retenaj karışım atıksularında TC, IC ve TOC ölçüm sonuçları

Şekil 4.6 – 4.14 aralığında atıksularda spektrofotometrik ölçüm sonucuna bağlı olarak UV absorbans değerleri verilmektedir. (Mandal ve ark. 2010) yaptıkları çalışmada, orijinal atıksuyun 280, 350 ve 470 nm dalga boyunda yüksek emiciliğe sahip olduğunu belirtmiştir. (Lofrano ve ark. 2008) ise, UV VİS (254 nm ve 280 dalga boylarında numunenin içindeki aromatik yapıların varlığının ölçülebildiği ve bu değerler ne kadar yüksek ise bu yapıdaki bileşiklerin atıksudaki konsantrasyonun yüksek olmasının beklendiğidir (Lofrano ve ark. 2008).

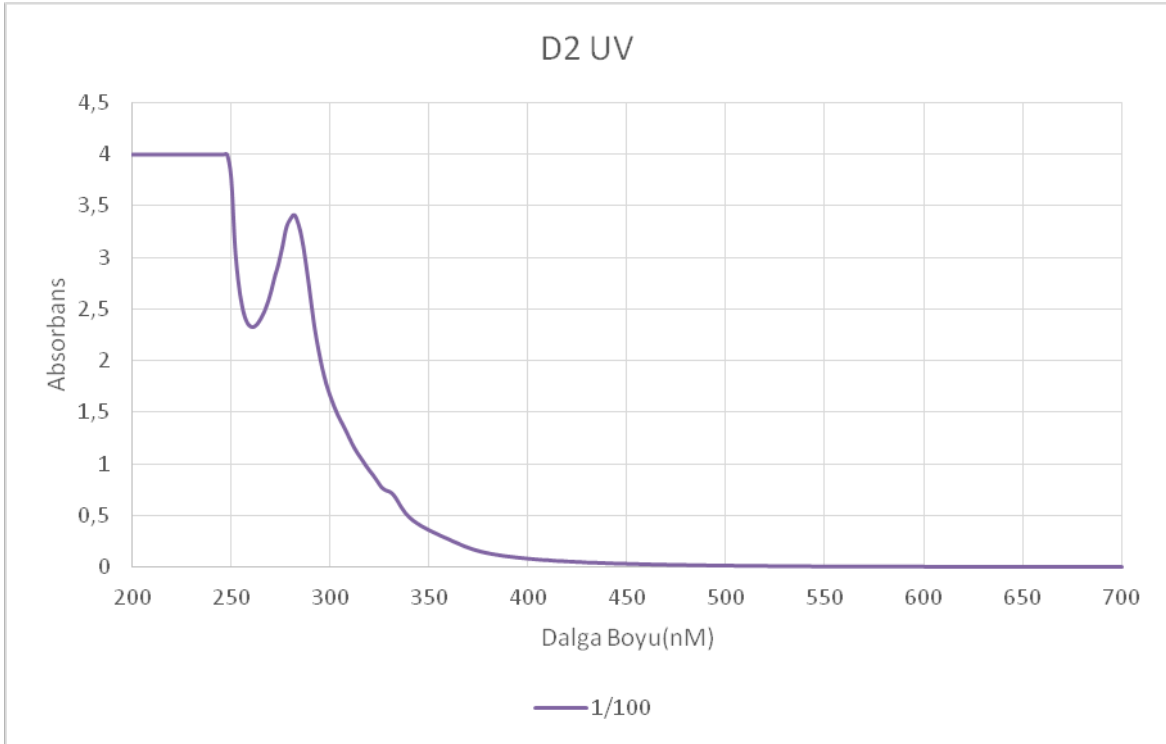
Pikle atıksuyunda hiç organik madde varlığı gözlenmemiştir (200-300 nm dalga boyları arasında pik değerler gözlenmemiştir). Örnek olarak ele alınan D1 taneni için tabaklama ve retenaj sonrası UV profillerine bakıldığında ise organik maddeye (tanen) bağlı olarak aynı dalga boyu aralıklarında benzer absorbans değerleri retenaj atıksularında çok daha az seyreltme ile gözlenmiştir (Retenaj için seyrelme 1/25, 1/50, tabaklama atıksuyu için seyrelme 1/50 ve 1/100). KOİ için yapılan değerlendirmeye benzer olarak daha az seyrelme gereği retenaj da su kullanımının daha fazla ve tanen kullanımının daha az olması ile atıksuyun daha seyreltik karakterde olacağı şeklinde yorumlanmıştır.



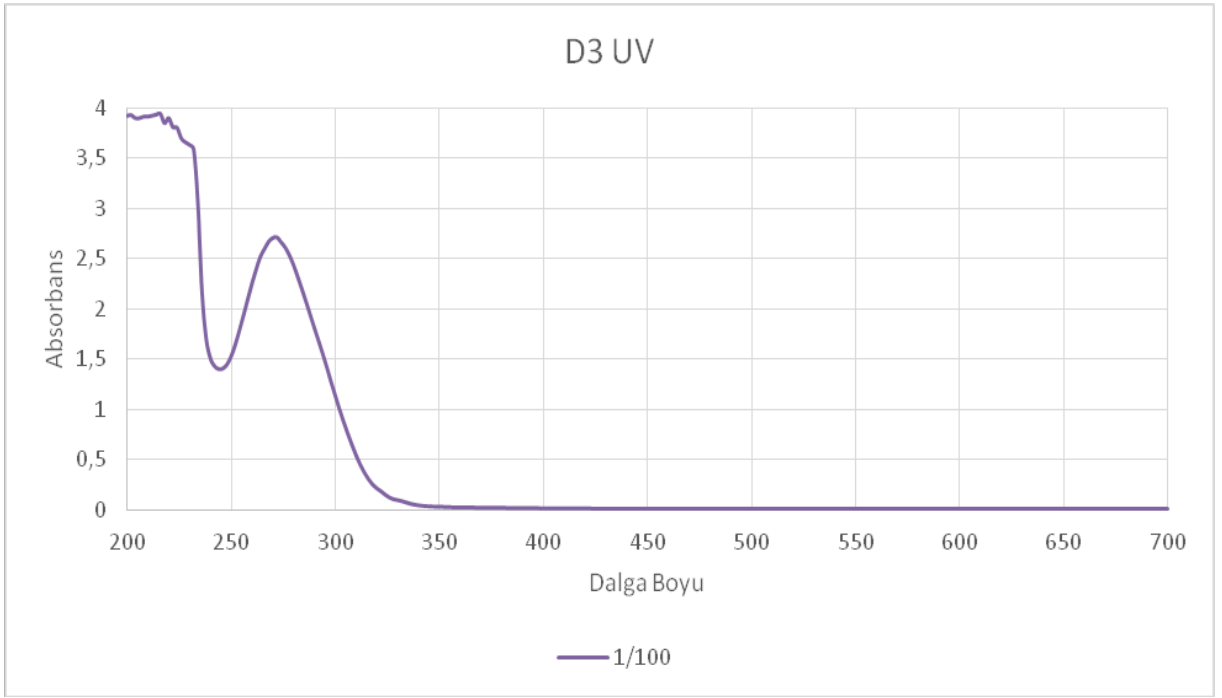
Şekil 4.6. Pikle atıksuyunun spektrofotometrede UV ölçüm sonucu



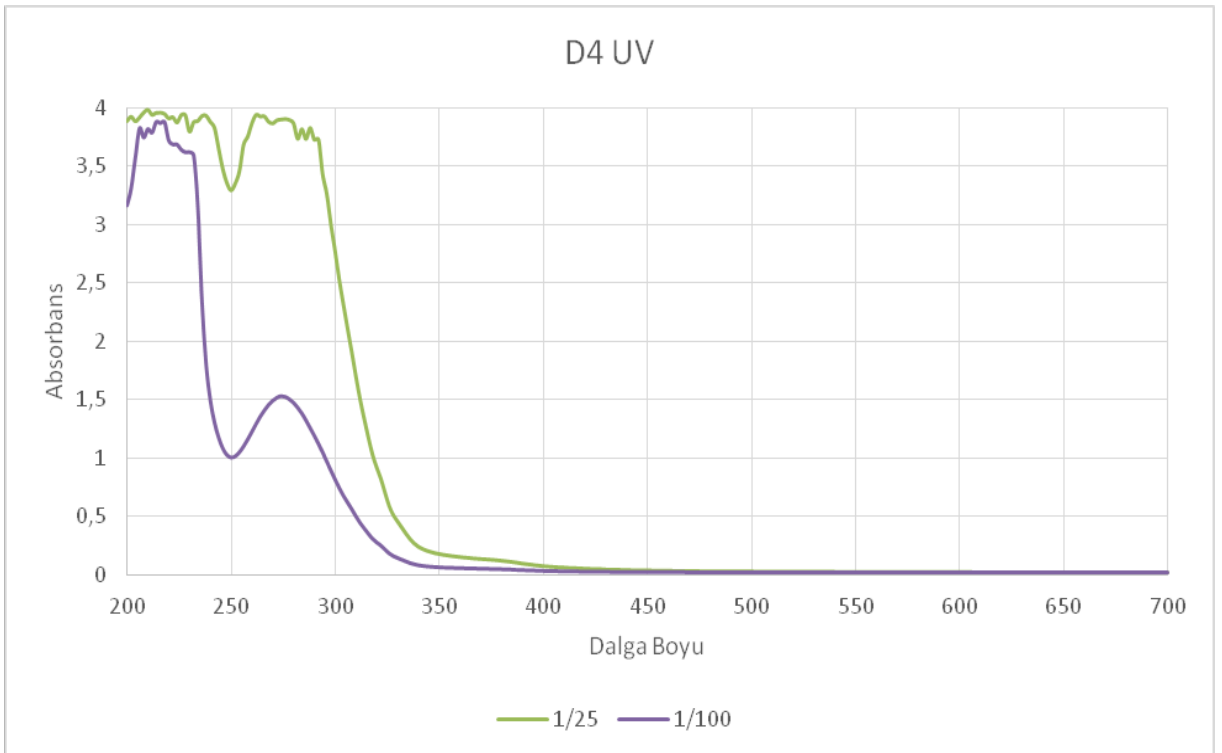
Şekil 4.7. D1 atıksuyunun spektrofotometrede UV ölçüm sonucu



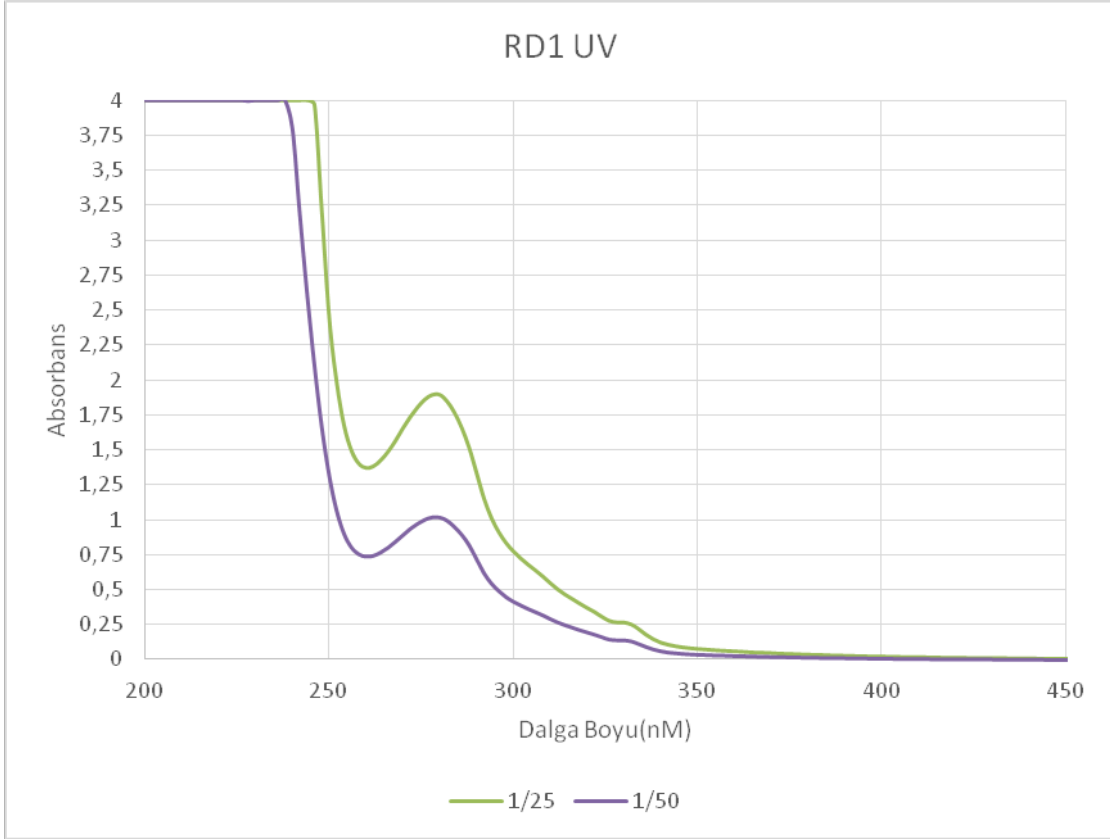
Şekil 4.8. D2 atıksuyunun spektrofotometrede UV ölçüm sonucu



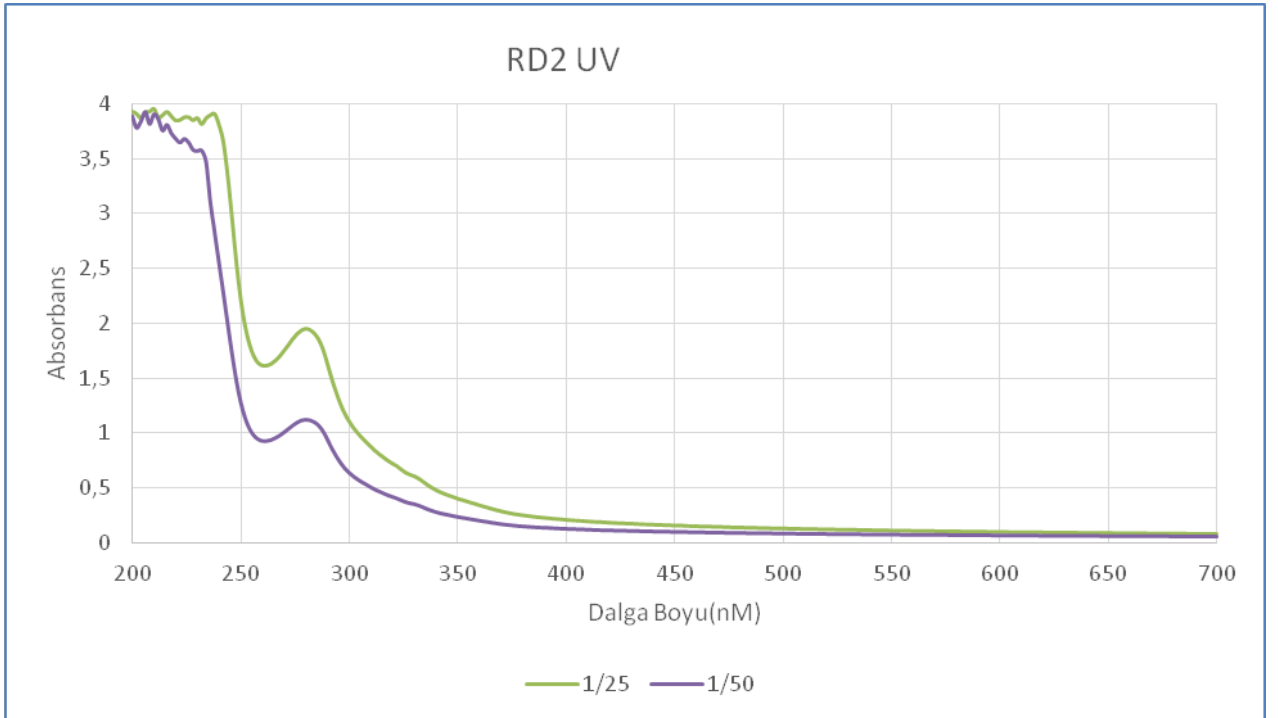
Şekil 4.9. D3 atıksuyunun spektrofotometrede UV ölçüm sonucu



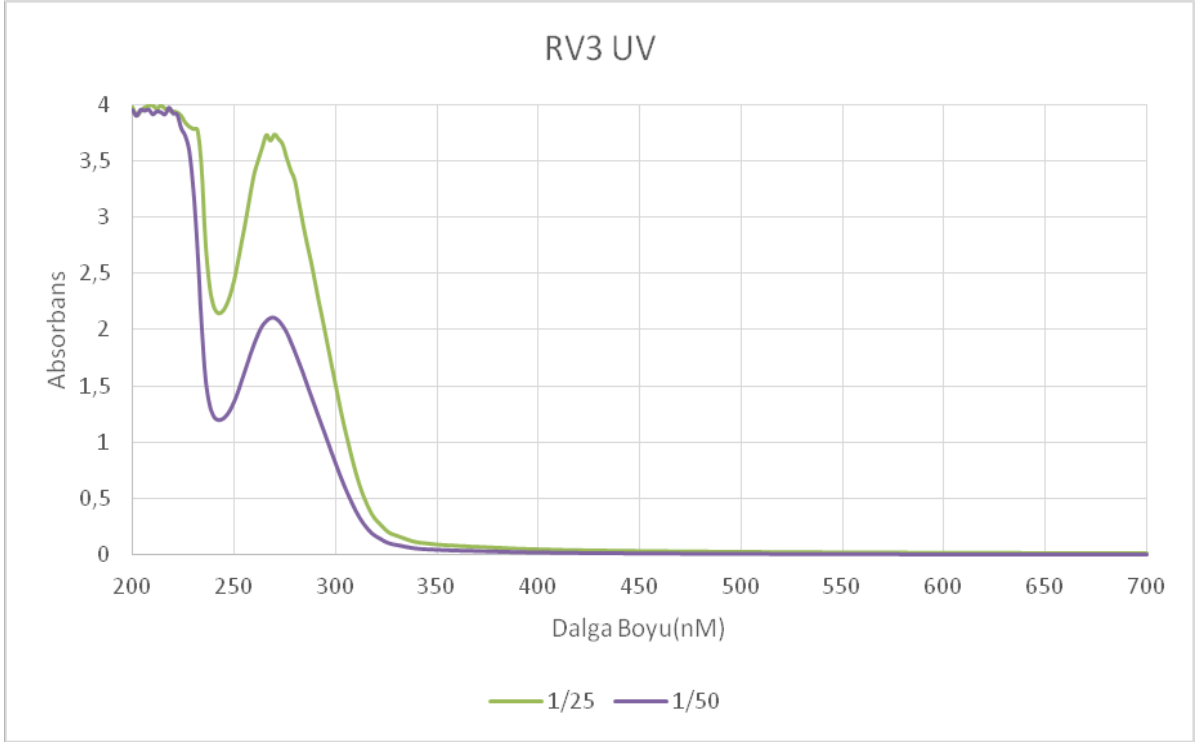
Şekil 4.10. D4 atıksuyunun spektrofotometrede UV ölçüm sonucu



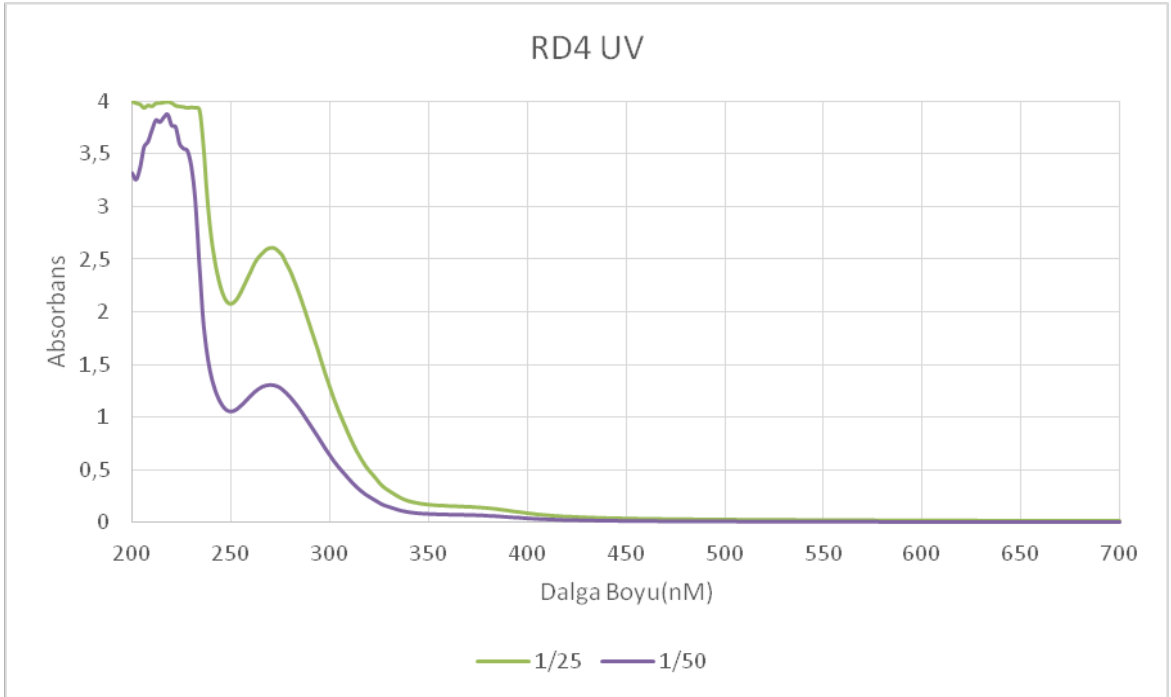
Şekil 4.11. RD1 atıksuyunun spektrofotometrede UV ölçüm sonucu



Şekil 4.12. RD2 atıksuyunun spektrofotometrede UV ölçüm sonucu



Şekil 4.13. RD3 atıksuyunun spektrofotometrede UV ölçüm sonucu



Şekil 4.14. RD4 atıksuyunun spektrofotometrede UV ölçüm sonucu

Çizelge 4.3’de atıksu örneklerinin UV spektrofotometre cihazında 254 (nm) ve 280 (nm) dalga boylarındaki ölçüm değerleri verilmektedir. Bu sonuçlara göre atıksudaki organik madde miktarının varlığı belirtilen dalga boylarında tespit edilebilmektedir (Lofrano ve ark 2008). Atıksuda ölçülen değerlerin yüksek olması aromatik (fenolik) yapıların çok almasıyla ve Çizelge 4.4’de verilen HPLC cihazında polifenol içeriğinin ölçüm değerlerinde gallik asit miktarının yüksek çıkmasıyla örtüşmektedir. Atıksuda ölçülen KOİ, TKN gibi değerlerin yanında UV spektrofotometrede yapılan renk ölçümü ile organik yapıların yoğunluğu tespit edilmiştir. Daha sonra yapılan HPLC analizleri ile de atıksudaki polifenol içeriği tespit edilmiştir.

Çizelge 4.3 Atıksu örneklerinin UV spektrofotometrede 254(nm) ve 280(nm) dalga boylarında ölçülen absorban değerleri

		UV absorban okumaları*					
DALGA BOYU	254 (nm)			280 (nm)			
	Seyrelme oranları	1/25	1/50	1/100	1/25	1/50	1/100
Pikle		0,001	-	-	0,008	-	-
D1		>4	2,299	1,203	>4	2,498	1,288
D2		>4	-	2,716	>4	-	3,326
D3		>4	>4	1,789	>4	>4	2,439
D4		>4	-	1,046	3,871	-	1,47
RD1		1,68	0,898	-	1,895	1,013	-
RD2		1,809	1,037	-	1,948	1,118	-
RD3		2,799	1,558	-	3,329	1,808	-
RD4		2,15	1,095	-	2,389	1,194	-

Çizelge 4.4’de atıksulardaki polifenol içeriğini belirlemek amacıyla NABİLTEM’den hizmet alımı yoluyla HPLC ölçümleri verilmiştir (Lopez-Velez ve ark. 2010). KOİ, TKN değerlerinin yanında UV spektra değerlerinin ölçüm sonuçları ile HPLC sonuçları arasında atıksudaki polifenol yoğunluğunun tespiti gallik asit miktarı sonuçları ile daha iyi anlaşılmaktadır.

Hem tabaklama sonrası hem de retenaj sonrası en yüksek polifenol içeriği D3 ve D4’te ölçülmüştür. Yüksek polifenol içeriği UV absorbans değerleri ile uyumluluk göstermiştir. Helile ağacı meyvası (myrobalan) ve tara tanenleri bitkisel tabaklama maddelerinin hidrolize olabilir tanenler sınıfına dahil oldukları için ölçümlerde gallik asit miktarı yüksek çıkmıştır. Hidrolize olabilir tanenler, gallotanen, ellagen ve karışım tanenler grubu şeklinde sınıflandırılabilir (Mavlyanov ve ark. 2001). Gallik asit hidrolize olabilir tanenlerin en önemli grubudur. Mimoza ve gambir tanenin de ise gallik asit miktarının düşük çıkması bu tanenlerin kondanse olabilir tanen grubuna ait olduğunu göstermektedir. Kondanse olabilir tanenlerin en önemli temsilcileri kateşinler olup, mimoza ve gambir taneni de kateşinler sınıfına dahildir. Pikle suyunda ise tanen miktarının neredeyse sıfıra yakın çıkması ise ortamda tanen olmadığını göstergesidir.

Çizelge 4.4. Pikle, tabaklama ve retenaj atıksu numunelerinde HPLC cihazıyla tanen içeriği sonuçları

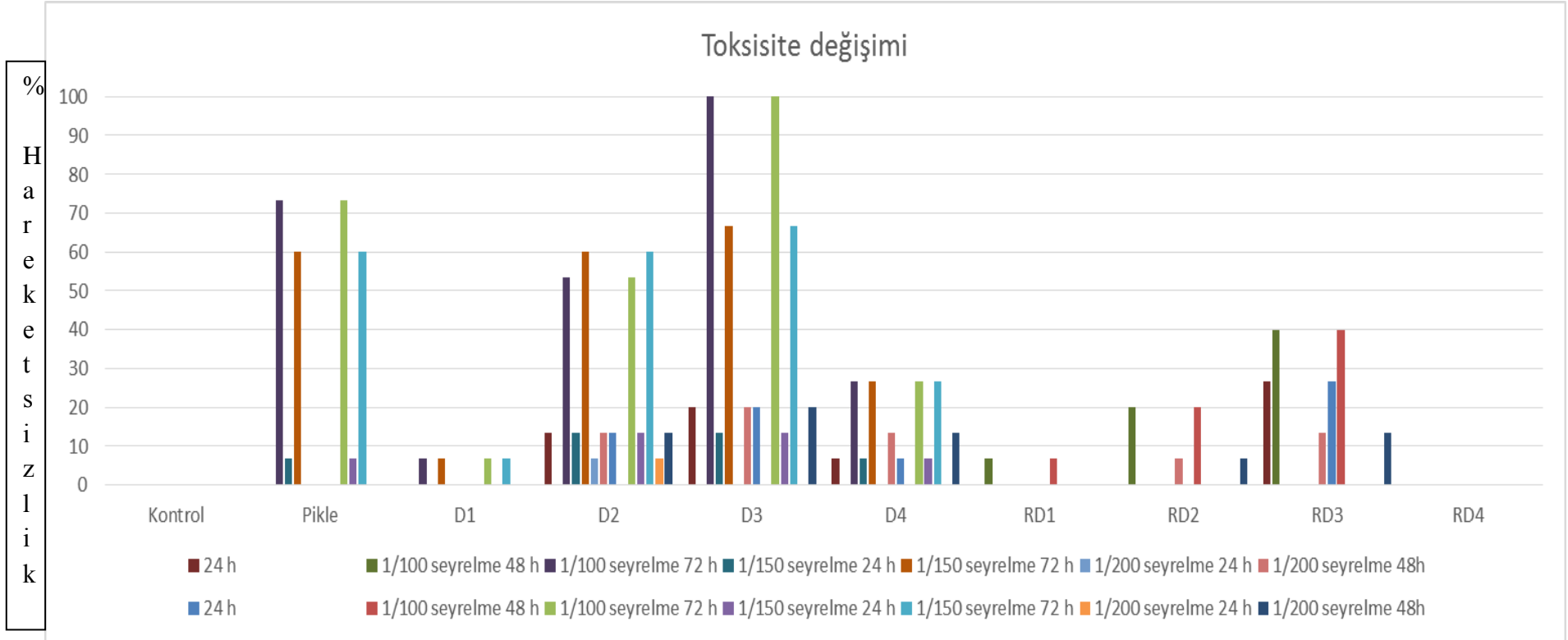
Laboratuvar No	Numune Adı	Arbutin (ppb)	Galic acid (ppm)
1	Pikle suyu	0	2,115
2	Dolap 1 Mimoza	0	82,230
3	Dolap 2 Gambir	0	81,297
4	Dolap 3 Tara	0	3141,6
5	Dolap 4 Myrobalan (Helile ağacı meyvası)	0	5284,4
6	Dolap 1 Retanning Mimoza	0	29,356
7	Dolap 2 Retanning sonu Gambir	0	33,569
8	Dolap 3 Retanning sonu Tara	0	883,915
9	Dolap 4 Retanning Sonu Myrobalan (Helile ağacı meyvası)	0	1349,5

NKÜ ÇMF laboratuvarlarında ve NABİLTEM tarafından hizmet alımı şeklinde yapılan atıksu analizlerine ait şekil ve çizelgeler EK 2 Kimyasal analiz sonuç detayları bölümünde detaylı olarak verilmiştir.

4.3 Atıksu Toksisite Sonuçları

Şekil 4.15’de pikle, tabaklama ve retenaj atıksu numunelerinde yapılan 24, 48, 72 saatlik ölçümlerde; 1/100, 1/150 ve 1/200 seyreltme oranlarındaki toksisite ölçüm sonuçları verilmektedir.

Atıksu toksisite sonuçlarına göre, 30 dakika çöktürülmüş numunelerde yapılan *Daphnia magna* akut toksisite deney sonuçlarına göre; toksisite özellikle pikle suyu ve D3 numunelerinde daha yüksek bulunmuştur. Bu durum atıksu karakteristikleri ile direk ilişkili bulunmamış olmakla birlikte pikle suyundaki yüksek tuzluluk değeri ile açıklanabilirken, D3 için TKN ve amonyak içeriklerinin yüksek olması ile ilişkilendirilebilmektedir (Meriç ve ark. 2005). Toksisitenin polifenol veya diğer karakteristik parametre ölçümlerinden bağımsız görünmesi ölçüm sonuçlarının değişken olması ve bu parametrelerin toksik olabilecek limitlerinden daha düşük olmasındandır (Lofrano ve ark. 2006).



şekil 4.15. Pickle, tabaklama ve retenaj karşım atıksularında *Daphnia magna* ile değişik seyreltilerde yapılan akut toksisite ölçüm sonuçları

4.4 Deri Kalite Tayini Sonuçları

Çalışmada tabaklaması yapılan deriler bitkisel tabaklanmış ayakkabı yüzçük standart değerlerine göre tasarlanmıştır. Yapılan deri kalite testlerinde kullanılan metod ve uygulama detaylarını belirtir standartlar Çizelge 4.5’de gösterilmektedir. Her bir standardın referans aldığı değer aynı tabloda yer almaktadır. Bu değerlerin toplu halde gösterimi (United Nations Industrial Development Organization, Birleşmiş Milletler Sınai Kalkınma Örgütü, UNIDO) 04/08/1994 tarihli Acceptable Quality Standards in the Leather and Footwear Industry raporunda 7.1.7 no’lu tabloda yer almaktadır. Bu çalışmanın detaylı hali BASF şirketinin hazırlamış olduğu 1994 tarihli el kitabında dabulunmaktadır. (UNIDO 1994, BASF 1994).

Çizelge 4.5. Bitkisel tabaklanmış ayakkabı yüzçük deri standardı (UNIDO 1994, BASF 1994)

Test Özellikleri	Standart Adı	Birimi	Bitkisel Tabaklanmış Ayakkabı Yüzçük Deriler
Çekme Mukavemeti	ISO 3376 (IUP/6)	N/mm ²	> 25
Kopma Anındaki Uzama	ISO 3376 (IUP/6)	%	>40
Yırtılma mukavemeti	ISO 3377-2 (IUP/8)	N/mm	>100

Herhangi bir işleme tabi tutulmamış hamderinin büzülme temperatürü 60-65°C arasında değişmesine karşılık, blöselerde bu temperatür 40-60°C arasında değişmektedir. Bitkisel tabaklanmış derilerin büzülme temperatürü ise 70-80°C arasında verilmiştir (Sarı 1997). Ayakkabı yüzçük amacı ile üretilen derilerin sürekli bükülmeye karşı dayanımı (fleksometre dayanımı) IUP 20 metoduna göre kuru dayanım 50000 çevrimin altında olmamalıdır (Toptaş 1998). Yırtılma mukavemeti; derinin kullanımı sırasında göstereceği performans ve dayanımın ölçüsüdür. Derinin yırtılma mukavemeti değerine uygulanan alt işlem basamaklarının ve özellikle de tabaklama türünün etkisi büyüktür (Karavana ve ark. 2004). Derinin uzama ve deri lif yapısı , kollagen liflerinin oryantasyonu ve lif yönü ile doğrudan ilişki içindedir. Ayrıca, derinin yağ içeriği ve nemi gerilme mukavemeti ve uzama yüzdesi üzerinde etkili olduğu bilinmektedir (Işık ve ark. 2012)

Deri kalite tayininin tespiti amacıyla TASEV Test ve Kalite laboratuvarına getirilen deriler öncelikle (TS 4115, ISO 2419) standardına göre 23±2 °C sıcaklık ve %50±5 bağıl

nemde 48 saat süreyle koşullandırılmış ve yapılan ölçüm sonuçları Çizelge 4.6'da, ayrıca deri kalitesi belirleme detayları EK 3'te verilmiştir.

Tez çalışması kapsamında tabaklama ve retenaj işlemleri yapılan mamul derilerin kalite tayin test sonuçları Çizelge 4.6'da verilen değerlere göre yorumlanacak olur ise; deri kalite tayin testleri için standarda göre, deri sırt çizgisine dik ve paralel numuneler alınmıştır (TS EN ISO 2418). Buna göre; Çekme mukavemeti (TS EN ISO 3376:2011(EN)) kopma anındaki en iyi uzama yüzdesi ve çift kenar yırtılma testlerinde (TS 4118-2 EN ISO 3377-2) standart değerlere en uygun D3 numunesi çıkmıştır. Diğer deri numuneleri de standart değerlere yakın veya üzerinde çıkmıştır. Fleksometre metodu ile bükülme dayanımının tayini testlerinde (TS 4132 EN ISO 5402), bütün deri numuneleri standart değer üzerinde çıkmıştır. Büzülme sıcaklığı tayini testlerinde (TS 4120 EN ISO 3380) ise D1 numunesi en yüksek sonucu vermiş, diğer numunelerde standart değerler düzeyinde çıkmıştır.

Mimoza ve gambir kondanse tanenler grubuna dahil olup pH değerleri daha yüksektir. Myrobalan ve tara hidrolize tanenler grubuna dahil olup pH değerleri daha düşüktür. (Sarı 2000), pH değerinin tanen fiksasyonuna önemli etkisi olduğunu ve pH'nın düşük olması durumunda tanenin deri tarafından fiksasyonunun maksimum olacağını belirtmiştir. Fiksasyonun yüksek olması tanen penetresyonunu düşürecektir. Bu nedenle tanenin büyük kısmı atıksuda kalabilmektedir. Nitekim AKM miktarının D4 numunesinde yüksek çıkması örnek olarak verilebilir. Hidrolize tanenlerin ellagen tanenler grubunun molekül ağırlığı 2000-5000 arasındadır (Anonymus 2006). Molekül ağırlığının büyüklüğü tabaklamanın ve oluşan atıksu değerlerini önemli ölçüde etkileyebilmektedir.

Çizelge 4.6. Deri kalite tayin sonuçları

Deney Materyali	Çekme mukavemeti tayini (N/mm ²)		Kopma anında uzama yüzdesinin tayini (%)		Yırtılma yükü tayini-Bölüm 2: Çift kenar yırtığı (N/mm)		Fleksometre metodu ile bükülme dayanımının tayini (80000 çevrim)		Büzüşme Sıcaklığı (°C)	
	Dik	Paralel	Dik	Paralel	Dik	Paralel	Dik	Paralel	Dik	Paralel
Deri-1 Mimoza ile Tabaklama	16,18	21,09	63,3	65,7	72,1	64,6	Ciltte kırılma, çatlama ve renk tonunda değişme görülmedi	Ciltte kırılma, çatlama ve renk tonunda değişme görülmedi	82	82
Deri-2 Gambir ile Tabaklama	16,86	28,82	85,93	61,3	99,3	95,0	Ciltte kırılma, çatlama ve renk tonunda değişme görülmedi	Ciltte kırılma, çatlama ve renk tonunda değişme görülmedi	74	75
Deri-3 Tara ile Tabaklama	19,84	23,49	80,9	65,4	101,2	99,3	Ciltte kırılma, çatlama ve renk tonunda değişme görülmedi	Ciltte kırılma, çatlama ve renk tonunda değişme görülmedi	75	76
Deri-4 Myrobalan (Helile ağacı meyvası) ile Tabaklama	15,53	27,68	110,9	67,9	114,0	73,2	Ciltte kırılma, çatlama ve renk tonunda değişme görülmedi	Ciltte kırılma, çatlama ve renk tonunda değişme görülmedi	75	75

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

En yüksek KOİ değeri D2 için tayin edilmiş ve bu değer TOC sonuçları ile doğrulanmıştır. Bu sonuç KOİ AKM ile ilişkili olarak bulunmamış ancak çökebilen katı miktarının çok yüksek olması molekül yapısının büyüklüğü ile ilişkilendirilmiştir. Tabaklama atıksuyunda KOİ değerlerinin daha yüksek olması bu işlemler sırasında kullanılan tanen miktarının retenaj prosesinden yaklaşık 2 katı düzeyinde olması ve ayrıca retenaj prosesinden oluşan toplam atıksu miktarının yaklaşık 2 katı olması, buna göre atıksuların yaklaşık 4 katı daha seyreltik değerler vereceğinin tahmin edilmesidir.

En yüksek AKM değerleri D3 ve D4 tabaklama atıksularında ölçülmüştür. Çöktürme deneylerine göre AKM min D3 için çökebilen karakterde olmadığını daha büyük oranda dispers kolloidal yapıda olduğunu göstermiştir.

En yüksek TKN ve Amonyak değerleri D1 için ölçülmüştür. Ancak iki parametre arasındaki bu uyumluluk diğer tanenlerde farklılık göstermiştir. Örneğin D3 için TKN değeri daha yüksek ölçülürken D4 için Amonyak değeri daha yüksek bulunmuştur. Bunun nedeni tabaklama prosesi sırasında kullanılan kimyasalların deri-tanen etkileşimlerinin farklı olmasına bağlanmıştır.

Deri üretim sürecinde çok çeşitli kimyasallar kullanılmakta ve bu kimyasalların birçoğu gerek çevreye gerekse insana zarar verebilmektedir. Deri üretim sürecinin en önemli aşaması olan tabaklama prosesinde kullanılan krom mineralinin deri tarafından iyi bağlanamaması, derinin uzun süre kullanmaya maruz kalması ile oluşan yaşlanma gibi birçok faktör nedeniyle ortaya zehirli Cr+6 minerali çıkmaktadır. Bu sebeple tabaklama prosesinde eskiye dönüş ve ekolojik üretim teknikleri üzerinde çalışmalar yoğunlaştırılmaktadır. Bu çalışmaların en önemli olanları kuşkusuz bitkisel tanen ile yapılan tabaklamadır.

Bitkisel tanen ile yapılan tabaklama doğal deri görünümü ve özellikleri vermesinin yanında, atıksuda çamur oluşturma ve toksik etki yaratma açısından da sorun oluşturabilmektedir. Yapmış olduğumuz tez çalışmasında 4 farklı bitkisel tanen için tabaklama prosesi geliştirilmiş ve sonrasında retenaj prosesleri uygulanmıştır. Bu prosesler sonrası oluşan atıksu numunelerinde çevresel etki değerlerine, toksisite etkisine ve derilerin vermiş olduğu kalite değerlerine bakılmıştır.

Deri üretim sürecinde tabaklama prosesinde % 80 su ve % 15 bitkisel tanen, retenaj prosesinde % 250su ve % 8 bitkisel tanen kullanılmıştır. Bu durumda çıkarılan kütle denklemine göre de doğal olarak atıksu içeriklerinin retenaj sonrası 4 kat seyrelmiş olması beklenmektedir. Atıksu sonuçlarına göre, derilerin bitkiseller ile tabaklanmasında KOİ, AKM,

TOC gibi değerler tanenlerin çeşidine, deriye bağlanabilme kapasitesine ve tabaklamanın pH değerine bağlı olarak yüksek çıkabilmektedir. Atıksularda ölçülen pH değerleri 3,5-3,8 aralıklarında değişmekte bu değerler SKKY yönetmeliğine göre düşük çıkmıştır. KOİ değeri en yüksek D2 için 29520 (mg/L) düzeyinde, AKM sonucu ise en yüksek D3 için 16452,5 (mg/L) ölçülmüş olup bu atıksuların yoğun organik madde içerdiğini açıklamaktadır. Atıksularda en yüksek Amonyak 108,08 (mg/L) ve TKN 192,92 (mg/L) değerleri ile D1 numunesinde ölçülmüştür. Yine en yüksek TOC değeri 18028,95 (mg/L) ile D1 numunesinde ölçülmüştür. HPLC analiz sonucuna göre hidrolize tanenler grubuna ait olan Myrobalan (Helile ağacı meyvası)'da gallik asit miktarı D4 numunesi için 5284,4 ppm ve RD4 numunesi için 1349,5 ppm seviyesinde ölçülmüştür.

Deri kalite tayini sonuçlarına göre, çekme mukavemeti ortalama 22,84 (N/mm²) ile D2 derisinde, kopma anındaki yüzde uzama tayini ortalama 89,4 ile D4 derisinde, çift kenar yırtılma yükü tayini ortalama 100,25 (N/mm) ile D3 derisinde ve büzülme temperaturü değeri 82 (°C) ile D1 derisinde en yüksek sonuçları vermiştir. Fleksometre ile bükülme dayanımı sonuçları tüm deri numuneleri için 80000 adım düzeyinde çıkmıştır. Elde edilen bu sonuçlar bitkisel tabaklama yapılmış her bir deri numunesinin UNIDO standart değerleri düzeyinde sonuçlanmıştır.

Böylece bitkisel tanenler ile tabaklanan derilerin atıksu kirlilik düzeyleri yüksek çıkabilmekte ve arıtma tesisi için çamur oluşma riski artmaktadır. Ancak bitkisel tabaklama ve doğal tanenlerin doğal deri üretiminde yeri çok önemlidir. Bitkisel tabaklanmış derinin düşük hidrotermal stabilitesine sahip olması, doldurucu bir efekt vermesi ve hidrofilik özellik göstermesi nedeniyle kullanım alanları sınırlıdır. Ultrafiltrasyon ile bitkisel tabaklama flottelerinin geri kazanılma işlemleri Avrupa'daki birçok tabakhanede uygulanmaktadır ve geri kazanılan tanenler tabaklama işleminde kullanılabilir (Çevre ve Şehircilik Bakanlığı 2012). Ancak doğal deri üretim sürecinde bitkisel tanenlerin tek başlarına kullanılması yerine, uygun sentetik tanenler ile kombine edilerek kullanılması önerilmektedir. Böyle hem tanenlerin deri tarafından alımı daha iyi olacak, hem de atıksu değerlerinde düşme ve deri kalite değerlerinde yükselme görülecektir.

6. KAYNAKLAR

- Afşar A, Başaran B (2001). Deri Sanayinde Cr (VI) Sorunu ve Alınabilecek Önlemler. 21. Yüzyılın Eşiğinde Uşak Sempozyumu, Uşaklılar Eğitim ve Kültür Vakfı Yayınları, 2(2), 905-911
- Akiyama H, Fujii K, Yamasaki O, Oono T, Iwatsuki K (2001). Antibacterial Action of Several Tannins Against *Staphylococcus Aureus*. J. Antimicrobial Chemotherapy, (48): 487-491
- Alexander K (1990). Cleaner Technologies in the Tanning Industry. British Leather Confederation. Northampton, England.
- Anonim (1997). Environmental Management Guideline for the Leather Tanning and Finishing Industry. P: 67, Tailand.
- Anonymus (2006). Cornell University Homepage Online, Available from, <http://www.ansci.cornell.edu/plants/toxicagents/tannin> accessed
- Aydın S A, Üstün F (2007). Tanenler 1: Kimyasal Yapıları, Farmakolojik Etkileri, Analiz Yöntemleri. İstanbul Üniversitesi, Veterinerlik Fakültesi Dergisi, 33(1), 21-31, İstanbul
- Bahadır E B (2012). Tekstil Endüstrisi Arıtılmış Atıksularında Renk ve Öncelikli Kirleticilerin Ozon Teknolojisi ile Gideriminin Araştırılması. Namık Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Bitirme Çalışması, Çorlu.
- Banerjee A, Dasgupta N, De B (2005). In Vitro Study of Antioxidant Activity of *Syzygium Cumini* Fruit. Food Chemistry, 90, 727- 733
- BASF (1994). Pocket Book for the Leather Technologist. s. 235, Almanya
- Başaran B, İşcan M, Bitlisli B O, Aslan A (2006). Heavy Metal Contents of Various Finished Leathers. The Journal of The Society of Leather Technologists and Chemists, 90(6), 229- 234
- Başer C H K (2002). Fonksiyonel Gıdalar ve Nutrasötikler. 14. Bitkisel İlaç Hammaddeleri Toplantısı, Bildiriler, 29-31 Mayıs, Eskişehir.
- Bektaş B (2001). Ülke ve Ürün Profilleri. Sanayi Ürün Profilleri. Deri. İhracatı Geliştirme Etüd Merkezi, Ankara.
- Bitlisli B O (1999). Yağ Alma Flottelerindeki Doğal Yağların Deri Yağlamada Kullanılabilirliği Üzerinde Araştırmalar. Doktora Tezi, E.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Bitlisli B O, Başaran B, Sarı Ö, Akyüz F (2001). Küreselleşme ve Sanayileşme, Türk Deri Sanayisindeki Muhtemel Değişim ve Gelişimlerin Değerlendirilmesi. TMMOB Sanayi Kongresi, İstanbul.
- Buljan J, Reich G, Ludvik J (2000). Mass Balance in Leather Processing. United Nations Industrial Development Organization, Regional Programme for Pollution Control in the Tanning Industry in South-East Asia
- Choi O, Yahiro K, Morinaga N, Miyazaki M, Noda M (2007). Inhibitory effects of various plant polyphenols on the toxicity of Staphylococcal α -toxin. Microbial Pathogenesis 42, 215-224

- Chung K T, Wei C, Johnson M G (1998). Are tannins a double-edged sword in biology and health?, *Trends in Food Science & Technology* 9, 168-175
- Çelebi H, Kara E E (2004). Deri Endüstri Atıksularının Toprak ve Su Ekosistemine Yaptığı Etkilerin Araştırılması. I. Ulusal Deri Sempozyumu, İzmir.
- Çevre ve Orman Bakanlığı (2009). Türkiye’de Sanayiden Kaynaklanan Tehlikeli Atıkların Yönetiminin İyileştirilmesi. Deri Sektörü, Rehber Doküman, Ankara.
- Çevre ve Şehircilik Bakanlığı (2012). Türkiye’de Sanayiden Kaynaklanan Tehlikeli Atıkların Yönetiminin İyileştirilmesi. Deri Sektörü, Rehber Doküman, Çevre Yönetimi Genel Müdürlüğü, Ankara.
- De Nicola E, Gallo M, Iaccarino M, Meriç S, Oral R, Russo T, Sorrentino T, Tünay O, Vuttariello E, Warnau M, Pagano G (2004). Hormetic vs. toxic effects of vegetable tannin in a multi-test study. *Arc Environ Contam Toxicol* 46(3), 336-345
- De Nicola E, Meriç S, Gallo M, Iaccarino M, Della Rocca C, Lofrano G, et al. (2007) Vegetable and synthetic tannins induce hormesis/toxicity in sea urchin early development and in algal growth. *Environ Pollut*, 146, 46–54
- De Nicola E, Meriç S, Della Rocca C, Gallo M., Iaccarino M, Manini P, Petruzzelli D, Belgiorno V, Cheggour M, Di Gennaro A, Moukrim A, Tünay O, Pagano G (2007) Wastewater toxicity of tannin- vs. chromium-based leather tanneries in Marrakesh, *Arch Environ Contam Toxicol*, 53(3), 321-8, Morocco.
- Dığrak M, İkim A, Alma H, Şen S (1999). Antimicrobial Activities of the Extracts of Various Plants (valex, mimosa bark, gallnut powders. *Salvia* sp. and *Phlomis* sp.). *Tr. J. of Biology*, 23: 241-248
- Dix J P (2000). Chemical Develeopments Leading to Cleaner Production. Word Leather, May, Germany.
- Dix J P (2001). Chemical Develeopments Leading to Cleaner Production. Basf, Word Leather, February/March, Germany.
- EPA (1982). Industrial Resource Recovery Practices: Leather and Leather Product (SIC31), p: 206, United States.
- Feng S, Cheng S, Yuan Z, Leitch M, Xu C (2013). Valorization of bark for chemicals and materials: A review, *Rene wable and Sustainable Energy Reviews* 26, 560–578
- Hafez A I, El-Manharawy M S, Khedr M A (2002). RO membrane removal of unreacted from spent tanning effluent. a pilot-scale study, Part 2, *Desalination*, 144, 237-242
- Işık N O (2004). Deri ve Deri Mamullerinde Cr(VI) Problemi. I. Ulusal Deri Sempozyumu, 349-352, İzmir.
- Işık N O, Karavana H A (2012). Determination of Some Physical Characteristics of Artificially Aged Chrome Tanned Garment Leather. *Tekstil ve Konfeksiyon Dergisi*
- İTKİB (2012). Deri ve Deri Mamulleri Sektörü. İhracat Performans Değerlendirmesi. Ocak-Eylül Dönemi, İstanbul.
- Jeng J H, Chang M C, Hahn L J (2001). Role of areca nut in betel quid-associated chemical carcinogenesis: current awareness and future perspectives. *Oral Oncology* 37, 477-492
- Karavana H A, Gülümser G (2004). Çinko ile Yapılan Kombine Tabaklama Sonucu Elde Edilen Giysilik Derilerin Bazı Fiziksel Özellikleri. I. Ulusal Deri Sempozyumu, 179-

183, İzmir.

- Kayha Y (1997). Deri Endüstrisinin İncelenmesi, Kirlenme Kontrolünün Değerlendirilmesi, Atıksuların Arıtılması. Lisans Bitirme Çalışması, Trakya Üniversitesi, Çorlu Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Çorlu.
- Kestioglu K (2000). Bursa Deri Organize Sanayi Bölgesi Atıksu Arıtma Tesisi Etüd-Fizibilite Çalışması. Uludağ Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Projesi, Bursa.
- Krishnamoorthy G, Sadulla S, Sehgal P K, Mandal A B (2012). Green chemistry approaches to leather tanning process for making chrome-free leather by unnatural amino acids. *Journal of Hazardous Materials*, 215–216, 173–182
- Lofrano G, Belgiorno V, Gallo M, Raimo A, Meriç S (2006). Toxicity Reduction in Leather Tanning Wastewater by Improved Coagulation Flocculation Process. *Global NEST Journal*, Vol 8, No 2, pp 151-158, Greece
- Lofrano G, Meriç S, Belgiorno V, Nikolaou A N, Gallo M, (2007). Fenton and Photo-Fenton treatment of a synthetic tannin used in leather tannery: a multi-approach study. *Water Sci Technol*, 55(10), 53-61
- Lofrano G, Aydin E, Russo F, Guida M, Belgiorno V, Meric S (2008). Characterisation, fluxes and toxicity of leather tanning bath chemicals in a large tanning district area (IT). *Water, Air, Soil Poll: Focus*, COST 636 Special issue, 8, 529-542
- Lofrano G, Meriç S, Inglese M, Nikolau A D, Belgiorno V (2010). Fenton oxidation treatment of tannery wastewater and tanning agents: syntethic tannin and nonylphenol ethoxylate based degreasing agent. *Des. Wat. Treat.* 23, 173-180
- Lofrano G, Meriç S, Zengin G E, Orhon D (2013). Chemical and Biological treatment technologies for leather tannery chemicals and wastewaters: A review. *Science of the Total Environment* (accepted).
- López-Vélez M, Delgado-Prado J A, Gómez-García E, Martínez-Martínez F (2010). HPLC-Analysis of Polyphenolic Compounds in Spanish Red Wines and etermination of Their Antioxidant Activity by Radical Scavenging Assay. *Food Onnova*, Spain
- Mandal T, Dasgupta D, Mandal S, Datta S (2010). Treatment of leather industry wastewater by aerobic biological and Fenton oxidation process, *Journal of Hazardous Materials* 180, 204–211
- Mavlyanov S M, Islambekov Sh Yu, Ismailov A I, Dalimov D N, Abdulladzhanova N G (2001). Vegetable Tanning Agents, *Chemistry of Natural Compounds*, Vol. 37, No. 1
- Meriç S, Selcuk H, Belgiorno V (2005). Acute toxicity removal in textile finishing wastewater by Fenton's oxidation, ozone and coagulation-flocculation processes, *Water Res* 39; 1147-1153
- Meriç S, Selcuk H, Gallo M, Belgiorno V (2005). Decolourisation and detoxicifying of Remazol Red dye and its mixture using Fenton's reagent. *Desalination*, 173 (3); 239-248.
- OECD (2004). Organization for Economic Co-Operation and Development. Home Page Online. Available from <http://www.oecd.org/dataoecd/23/15/25497999.pdf>,
- Özçörekçi M, Öngüt E (2005). Dünya'da ve Türkiye'de Deri ve Deri Ürünleri Sanayinin Gelişme Eğilimleri ve Geleceği. DPT Yayınları, Ankara.

- Özgünay H, Sarı Ö (2004). Tanenlerin Çevre ve İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri. I. Ulusal Deri Sempozyumu, İzmir.
- Ros M (1998). Possibilities of Reduction of Recipient Loading of Tannery Wastewater in Slovenia. Wat. Sci. Tech. Vol. 37: 145-152.
- Sarı Ö (1997). Deri Analiz ve Kalite Kontrol. Yayımlanmamış Ders Notları. Ege Üniversitesi, Deri Mühendisliği, İzmir.
- Sarı Ö (2000). Tabaklama Maddeleri. Yayımlanmamış Ders Notları. Ege Üniversitesi, Deri Mühendisliği, İzmir.
- Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği (2008). Çevre ve Orman Bakanlığı, Ankara.
- Suresh V, Kanthimathi M, Thanikaivelan P, Raghava Rao J, Unni Nair B (2001). An Improved Product-Process For Cleaner Chrome Tanning in Leather Processing. Journal of Cleaner Production, (9): 483–491.
- Şanlı N (2006). Deri Sanayi Atıksularının Kimyasal Koagülasyon ve Elektrokoagülasyon İle Arıtımı. Yüksek Lisans Bitirme Çalışması, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- Thanikaivelan P, Rao R R, Nair U B, Ramasami T (2004). Progress and Recent Trends in Biotechnological Methods for Leather Processing
- Toptaş A (1998). Deride Kalite Tespiti. İstanbul Üniversitesi, Dericilik Araştırma ve Geliştirme Merkezi Yayınları, İstanbul
- TS EN ISO 2418 (2006). Deri - Kimyasal, fiziksel, mekanik ve haslık deneyleri. Numune alma bölgeleri. Kimya İhtisas Grubu, Türk Standartları Enstitüsü (TSE), Ankara.
- TS EN ISO 2419 (2006). Deri Fiziksel ve Mekanik Deneyler. Numune Hazırlama ve Şartlandırma, Kimya İhtisas Grubu, Türk Standartları Enstitüsü (TSE), Ankara.
- TS EN ISO 3376:2011(EN) (2012). Çekme Mukavemeti ve Uzama Yüzdesinin Tayini. Teknik Kurul, Türk Standartları Enstitüsü (TSE), Ankara.
- TS 4118-2 EN ISO 3377-2 (2005). Yırtılma Yüğü Tayini - Bölüm 2: Çift Kenar Yırtığı. Tekstil İhtisas Grubu, Türk Standartları Enstitüsü (TSE), Ankara.
- TS 4120 EN ISO 3380 (2005). Deri - Fiziksel ve mekanik deneyler - 100 °C'a kadar olan sıcaklıklarda büzülme sıcaklığı tayini. Tekstil İhtisas Grubu, Türk Standartları Enstitüsü (TSE), Ankara.
- TS 4132 EN ISO 5402 (2005). Deri - Fiziksel ve mekanik deneyler - Fleksometre metodu ile bükülme dayanımının tayini. Tekstil İhtisas Grubu, Türk Standartları Enstitüsü (TSE), Ankara.
- Tüfekçi N (1992). Deri Endüstrisi Atıksularının Çevresel Etkileri ve Kimyasal Çöktürme ile Arıtılması. II. Uluslar arası Ekoloji ve Çevre Sorunları Sempozyumu, s. 217-226
- Tünay O, Kabadaşlı I, Orhon D, Ateş E (1995). Characterization and Pollution Profile of Leather Tanning Industry in Turkey. Wat. Sci. Tech., Vol. 32:1-9.
- UNIDO (1994). Acceptable Quality Standards in the Leather and Footwear Industry. s. 46
- Yakalı T, Dikmelik Y (1994). Deri Teknolojisi Yaş İşlemler. İzmir
- Yaşaroğlu M (2012). Yağmur Suyu Karakterizasyonu ve Arıtılabilirliğine Yönelik Uluslar arası ve Ulusal Düzeyde Yapılmış Çalışmaların Derlenmesi: Tekirdağ İli Civarında

Yağmur Suyu Karakterizasyonu. Namık Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Bitirme Çalışması, Tekirdağ.


8. Kalkınma Planı (2001). Deri ve Deri Mamulleri Sanayi Özel İhtisas Komisyonu Raporu. Devlet Planlama Teşkilatı, Ankara.
9. Kalkınma Planı (2007). Tekstil, Deri ve Giyim Sanayi Özel İhtisas Komisyonu Deri ve Deri Ürünleri Alt Komisyon Raporu. Devlet Planlama Teşkilatı Müsteşarlığı, Ankara.
- 3070163 No'lu Proje (2007). Yüksek Performanslı Hijyenik ve Ekolojik Saraciyelik Deri Üretiminin Gerçekleştirilmesi. TÜBİTAK, Ankara.

EKLER

EK 1 Tanenlerin özellikleri

Conforms to Regulation (EC) No. 1907/2006 (REACH), Annex II

SAFETY DATA SHEET
SYNEKTAN® GA



1. IDENTIFICATION OF THE SUBSTANCE/PREPARATION AND OF THE COMPANY/UNDERTAKING

Product name : SYNEKTAN® GA
Chemical product name : Tanning agent
PIC : EU-S37100
Supplier : Stahl Europe bv
Sluisweg 10
P.O. Box 31
5140 AA Waalwijk
Netherlands
Tel: +31 (0)416 689111
Telefax: +31 (0)416 344441
Email: MSDS.NL@Stahl.com

Emergency telephone number : Italy +39 0444 510133
Spain +34 (0)93 573 10 27
Other +31 (0)416 689 111

2. HAZARDS IDENTIFICATION

The preparation is not classified as dangerous according to Directive 1999/45/EC and its amendments.

Effects and symptoms

Inhalation : May cause irritation of respiratory tract, coughing, shortness of breath.

3. COMPOSITION/INFORMATION ON INGREDIENTS

Substance/preparation : Preparation

This product does not contain any hazardous ingredients in accordance to EU regulations (91/155/EEC)

4. FIRST AID MEASURES

First Aid measures

- ☑ Inhalation : Remove victim to fresh air.
 - ☑ Ingestion : Rinse mouth. Do not induce vomiting.
 - ☑ Skin contact : Remove contaminated clothing. Wash contaminated skin with soap and water.
 - ☑ Eye contact : Wash out with plenty of water with the eyelid held wide open.
- ☑ Consult a doctor in event of any complaints.

5. FIRE-FIGHTING MEASURES

Extinguishing Media

- LARGE FIRE : Use water spray, fog or foam. Do not use water jet.
- SMALL FIRE : Use dry chemical powder.
- Unusual fire/explosion hazards : If involved in a fire, it may emit gases which are dangerous for health.
- ☑ Hazardous thermal decomposition products : Decomposition products may include the following materials:
sulfur oxides
Pyrocatechol
- Protection of fire-fighters : In case of fire and/or explosion do not breathe fumes. A self-contained breathing apparatus should be used to avoid inhalation of the product.

SAFETY DATA SHEET

SYNEKTAN® GA



6. ACCIDENTAL RELEASE MEASURES

- Personal Precautions : Use personal protective equipment as described in section 8.
Environmental precautions and cleanup methods : Collect spilled material. Pick up solids and put in an appropriate sealable container for later disposal.
Clean up affected area with water.

Note: See section 8 for personal protective equipment and section 13 for waste disposal.

7. HANDLING AND STORAGE

- Handling : Avoid contact with skin and eyes. Do not breathe dust. Take precautionary measures against static discharges.
Storage : Keep container tightly closed.



Packaging materials

Recommended use : Preferably use original container.

8. EXPOSURE CONTROLS/PERSONAL PROTECTION

- Hygiene measures : When using do not eat, drink or smoke. Wash hands thoroughly after handling.

Personal protective equipment

- Respiratory system : Wear appropriate respiratory protection if exposure to high levels of dust are likely.
Skin and body : Wear suitable protective clothing.
Hands : Gloves.
Eyes : Safety glasses with side shields.

9. PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES

- Physical state : Solid. [Powder.]
Colour : Beige.
Odour : Odourless.
Initial boiling point (1 atm.) : Decomposition temperature: >200°C (>392°F)
Density : 0.5 to 0.55 g/cm³
pH : 4.8 to 5.4 [Conc. (% w/w): 10%]
Flash point : Not applicable.
VOC (W/W) (2004/42/EC) : 0 %
Definition according to EU Directive 2004/42/EC: all organic compounds with a boilingpoint of < 250 °C at 101,3 kPa

10. STABILITY AND REACTIVITY

- Stability : Stable under normal conditions.

Conforms to Regulation (EC) No. 1907/2006 (REACH), Annex II

SAFETY DATA SHEET

SYNEKTAN® GA



11. TOXICOLOGICAL INFORMATION

Local effects

Inhalation

: May cause irritation of respiratory tract, coughing, shortness of breath.

12. ECOLOGICAL INFORMATION

No ecological information or literature is known to us

13. DISPOSAL CONSIDERATIONS

Methods of disposal ; : Disposal according to the local legislation.

Waste residues information

; Contaminated packaging

14. TRANSPORT INFORMATION

No transport classification is applicable

15. REGULATORY INFORMATION

EU regulations

EU Classification

Not classified.

(67/548/EEC-88/379/EEC)

AOX

: This product has no contribution to the AOX.

Germany

☑ Technical Instruction on Air
Quality Control (Ta-Luft)

: TA-Luft Number 5.2.1: 100%

Italy

☑ DM 12-07-1990 Table A+D

: **Substances of Table A:**

This product does not contain substances of Table A.

Solvents of Table D:

DI: 0 %

DII: 0 %

DIII: 0 %

DIV: 0 %

DV: 0 %

This product does not contain solvents of Table D.

Conforms to Regulation (EC) No. 1907/2006 (REACH), Annex II

SAFETY DATA SHEET
SYNEKTAN® GA



16. Other information

For details on the application of this product please refer to the Technical Datasheet as provided by Stahl.

History

Date of issue : 24/08/2010.

Version : 11



: Indicates information that has changed from previously issued version.

The above information is to the best of our knowledge correct as at the date of publication, and is intended to describe the product only for the purpose of health and safety requirements. It should not, therefore, be construed as guaranteeing any specific property or specification of the product. User should satisfy himself as to the suitability and completeness of such information for his own particular use. Since the conditions of use are beyond our control, no liability is accepted by STAHL for any loss, injury or damage which may result from the use of this information.

Date of issue: 24/08/2010.

Version: 11

Page Number: 4 of 4

Şekil Ek 1.1 Gambir tanenine ait özellikler



SAFETY DATA SHEET

SYNEKTAN® TP

SECTION 1: Identification of the substance/mixture and of the company/undertaking

1.1 Product identifier

Product name : SYNEKTAN® TP
Chemical product name : Tanning agent
EC number : Not available.
CAS number : Not available.
Product code : EU-S37935
Product type : Solid.
Other means of identification : Not available.

1.2 Relevant identified uses of the substance or mixture and uses advised against
Not applicable.

1.3 Details of the supplier of the safety data sheet

Stahl Europe bv
Sluisweg 10
P.O. Box 31
5140 AA Waalwijk
Netherlands
Tel: +31 (0)416 689111
Telefax: +31 (0)416 344441
Email: MSDS.NL@Stahl.com

1.4 Emergency telephone number

Supplier

Telephone number	:	Italy	+39 0444 510133
		Spain	+34 (0)93 573 10 27
		Other	+31 (0)416 689 111

SECTION 2: Hazards identification

2.1 Classification of the substance or mixture

Product definition : UVCB

Classification according to Regulation (EC) No. 1272/2008 [CLP/GHS]

Not classified.

Classification according to Directive 67/548/EEC [DSD]

Europe

Not classified.

See Section 16 for the full text of the R phrases or H statements declared above.

See Section 11 for more detailed information on health effects and symptoms.

2.2 Label elements

Hazard pictograms :
Signal word : No signal word.
Hazard statements : No known significant effects or critical hazards.



SAFETY DATA SHEET

SYNEKTAN® TP

SECTION 2: Hazards identification

Precautionary statements

General : Not applicable.
 Prevention : Not applicable.
 Response : Not applicable.
 Storage : Not applicable.
 Disposal : Not applicable.
 Hazardous ingredients : - Tanning agent
 Supplemental label elements : Not applicable.

2.3 Other hazards

Substance meets the criteria for PBT according to Regulation (EC) No. 1907/2006, Annex XIII : No.
 P: Not available. B: Not available. T: No.
 Substance meets the criteria for vPvB according to Regulation (EC) No. 1907/2006, Annex XIII : Not available.
 Other hazards which do not result in classification : Not available.

SECTION 3: Composition/information on ingredients

Substance/mixture : UVCB

Product/ingredient name	Identifiers	%	Classification		Type
			67/548/EEC	Regulation (EC) No. 1272/2008 [CLP]	
SYNEKTAN TP	-	100	Not classified. See Section 16 for the full text of the R-phrases declared above.	Not classified. See Section 16 for the full text of the H-statements declared above.	[*]

There are no additional ingredients present which, within the current knowledge of the supplier, are classified and contribute to the classification of the substance and hence require reporting in this section.

Type

- [*] Substance
- [A] Constituent
- [B] Impurity
- [C] Stabilising additive

Occupational exposure limits, if available, are listed in Section 8.



SAFETY DATA SHEET

SYNEKTAN® TP

SECTION 4: First aid measures

4.1 Description of first aid measures

- Eye contact** : Immediately flush eyes with plenty of water, occasionally lifting the upper and lower eyelids. Check for and remove any contact lenses. Get medical attention if irritation occurs.
- Inhalation** : Remove victim to fresh air and keep at rest in a position comfortable for breathing. Get medical attention if symptoms occur. In case of inhalation of decomposition products in a fire, symptoms may be delayed. The exposed person may need to be kept under medical surveillance for 48 hours.
- Skin contact** : Flush contaminated skin with plenty of water. Remove contaminated clothing and shoes. Get medical attention if symptoms occur.
- Ingestion** : Wash out mouth with water. Remove victim to fresh air and keep at rest in a position comfortable for breathing. If material has been swallowed and the exposed person is conscious, give small quantities of water to drink. Do not induce vomiting unless directed to do so by medical personnel. Get medical attention if symptoms occur.
- Protection of first-aiders** : No action shall be taken involving any personal risk or without suitable training.

4.2 Most important symptoms and effects, both acute and delayed

Potential acute health effects

- Eye contact** : May cause eye irritation.
- Inhalation** : May cause irritation of respiratory tract, coughing, shortness of breath.
- Skin contact** : May cause skin irritation.
- Ingestion** : May cause irritation of gastro-intestinal tract.

Over-exposure signs/symptoms

- Eye contact** : No specific data.
- Inhalation** : No specific data.
- Skin contact** : No specific data.
- Ingestion** : No specific data.

4.3 Indication of any immediate medical attention and special treatment needed

- Notes to physician** : In case of inhalation of decomposition products in a fire, symptoms may be delayed. The exposed person may need to be kept under medical surveillance for 48 hours.
- Specific treatments** : No specific treatment.

SECTION 5: Firefighting measures

5.1 Extinguishing media

- LARGE FIRE** : Use water spray, fog or foam. Do not use water jet.
- SMALL FIRE** : Use dry chemical powder.

5.2 Special hazards arising from the substance or mixture

- Hazards from the substance or mixture** : No specific fire or explosion hazard.



SAFETY DATA SHEET

SYNEKTAN® TP

SECTION 5: Firefighting measures

Hazardous thermal decomposition products : Decomposition products may include the following materials:
Acrid.
carbon dioxide
carbon monoxide
nitrogen oxides

5.3 Advice for firefighters

Special protective actions for fire-fighters : Promptly isolate the scene by removing all persons from the vicinity of the incident if there is a fire. No action shall be taken involving any personal risk or without suitable training.

Special protective equipment for fire-fighters : Fire-fighters should wear appropriate protective equipment and self-contained breathing apparatus (SCBA) with a full face-piece operated in positive pressure mode. Clothing for fire-fighters (including helmets, protective boots and gloves) conforming to European standard EN 469 will provide a basic level of protection for chemical incidents.

SECTION 6: Accidental release measures

6.1 Personal precautions, protective equipment and emergency procedures

For non-emergency personnel : No action shall be taken involving any personal risk or without suitable training. Evacuate surrounding areas. Keep unnecessary and unprotected personnel from entering. Do not touch or walk through spilt material. Put on appropriate personal protective equipment.

For emergency responders : If specialised clothing is required to deal with the spillage, take note of any information in Section 8 on suitable and unsuitable materials. See also the information in "For non-emergency personnel".

6.2 Environmental precautions

: Avoid dispersal of spilt material and runoff and contact with soil, waterways, drains and sewers. Inform the relevant authorities if the product has caused environmental pollution (sewers, waterways, soil or air).

6.3 Methods and materials for containment and cleaning up

Small spill : Move containers from spill area. Vacuum or sweep up material and place in a designated, labelled waste container. Dispose of via a licensed waste disposal contractor.
Clean up affected area with water.

Large spill : Move containers from spill area. Prevent entry into sewers, water courses, basements or confined areas. Vacuum or sweep up material and place in a designated, labelled waste container. Dispose of via a licensed waste disposal contractor. Note: see section 1 for emergency contact information and section 13 for waste disposal.
Clean up affected area with water.

6.4 Reference to other sections

: See Section 1 for emergency contact information.
See Section 8 for information on appropriate personal protective equipment.
See Section 13 for additional waste treatment information.



SAFETY DATA SHEET

SYNEKTAN® TP

SECTION 7: Handling and storage

7.1 Precautions for safe handling

- Protective measures** : Put on appropriate personal protective equipment (see Section 8).
- Advice on general occupational hygiene** : Eating, drinking and smoking should be prohibited in areas where this material is handled, stored and processed. Workers should wash hands and face before eating, drinking and smoking. Remove contaminated clothing and protective equipment before entering eating areas. See also Section 8 for additional information on hygiene measures.

7.2 Conditions for safe storage, including any incompatibilities

- : Store in accordance with local regulations. Store in original container protected from direct sunlight in a dry, cool and well-ventilated area, away from incompatible materials (see section 10) and food and drink. Keep container tightly closed and sealed until ready for use. Containers that have been opened must be carefully resealed and kept upright to prevent leakage. Do not store in unlabelled containers. Use appropriate containment to avoid environmental contamination.



7.3 Specific end use(s)

- Recommendations** : Not available.
- Industrial sector specific solutions** : Not available.

SECTION 8: Exposure controls/personal protection

8.1 Control parameters

Occupational exposure limits

No occupational exposure limits have been established

Derived effect levels

No DELs available.

Predicted effect concentrations

No PECs available.

8.2 Exposure controls

Individual protection measures

- Hygiene measures** : Wash hands, forearms and face thoroughly after handling chemical products, before eating, smoking and using the lavatory and at the end of the working period. Appropriate techniques should be used to remove potentially contaminated clothing. Wash contaminated clothing before reusing. Ensure that eyewash stations and safety showers are close to the workstation location.
- Eye/face protection** : Safety eyewear complying with an approved standard should be used when a risk assessment indicates this is necessary to avoid exposure to liquid splashes, mists, gases or dusts.

Skin protection



SAFETY DATA SHEET

SYNEKTAN® TP

SECTION 8: Exposure controls/personal protection

Hand protection	: Chemical-resistant, impervious gloves complying with an approved standard should be worn at all times when handling chemical products if a risk assessment indicates this is necessary.
Body protection	: Personal protective equipment for the body should be selected based on the task being performed and the risks involved and should be approved by a specialist before handling this product.
Other skin protection	: Appropriate footwear and any additional skin protection measures should be selected based on the task being performed and the risks involved and should be approved by a specialist before handling this product.
Respiratory protection	: Use a properly fitted, air-purifying or air-fed respirator complying with an approved standard if a risk assessment indicates this is necessary. Respirator selection must be based on known or anticipated exposure levels, the hazards of the product and the safe working limits of the selected respirator.
Environmental exposure controls	: Emissions from ventilation or work process equipment should be checked to ensure they comply with the requirements of environmental protection legislation. In some cases, fume scrubbers, filters or engineering modifications to the process equipment will be necessary to reduce emissions to acceptable levels.

SECTION 9: Physical and chemical properties

9.1 Information on basic physical and chemical properties

Appearance

Physical state	: Solid. [Powder.]
Colour	: Brown. [Light]
Odour	: Characteristic.
Odour threshold	: Not available.
pH	: 3 to 3.6 [Conc. (% w/w): 1%]
Melting point/freezing point	: Not available.
Initial boiling point	: Not available.
Flash point	: Not applicable.
Evaporation rate	: Not available.
Flammability (solid, gas)	: Not available.
Burning time	: Not available.
Burning rate	: Not available.
Upper/lower flammability or explosive limits	: Not available.
Vapour pressure	: Not available.
Vapour density	: Not available.
Density	: 0.4 to 0.5 g/cm ³
Solubility	: Soluble in the following materials: cold water.
Partition coefficient: n-octanol/water	: Not available.
Auto-ignition temperature	: Not available.
Viscosity	: Not available.
Decomposition temperature	: Not available.
Explosive properties	: Not available.



SAFETY DATA SHEET

SYNEKTAN® TP

SECTION 9: Physical and chemical properties

Oxidising properties : Not available.

VOC (W/W) (2004/42/EC) : 0 %

Definition according to EU Directive 2004/42/EC: all organic compounds with a boilingpoint of < 250 °C at 101,3 kPa

9.2 Other information

No additional information.

SECTION 10: Stability and reactivity

10.1 Reactivity : No specific test data related to reactivity available for this product or its ingredients.

10.2 Chemical stability : The product is stable.

10.3 Possibility of hazardous reactions : Under normal conditions of storage and use, hazardous reactions will not occur.

10.4 Conditions to avoid : No specific data.

10.5 Incompatible materials : Oxidising material, iron, heavy metals salts, alkaloids, albumins, gelatine, starches and lime water

10.6 Hazardous decomposition products : Under normal conditions of storage and use, hazardous decomposition products should not be produced.

SECTION 11: Toxicological information

11.1 Information on toxicological effects

Acute toxicity

Product/ingredient name	Result	Species	Dose	Exposure
SYNEKTAN TP	LD50 Oral	Rat	2260 mg/kg	-

Conclusion/Summary : Not available.

Irritation/Corrosion

Conclusion/Summary : Not available.

Sensitisation

Conclusion/Summary : Not available.

Mutagenicity

Conclusion/Summary : Not available.

Carcinogenicity

Conclusion/Summary : Not available.

Reproductive toxicity

Conclusion/Summary : Not available.

Teratogenicity

Conclusion/Summary : Not available.

Specific target organ toxicity (single exposure)

SAFETY DATA SHEET

SYNEKTAN® TP



SECTION 11: Toxicological information

Not available.

Specific target organ toxicity (repeated exposure)

Not available.

Aspiration hazard

Not available.

Information on the likely routes of exposure : Not available.

Potential acute health effects

Eye contact : May cause eye irritation.
Inhalation : May cause irritation of respiratory tract, coughing, shortness of breath.
Skin contact : May cause skin irritation.
Ingestion : May cause irritation of gastro-intestinal tract.

Symptoms related to the physical, chemical and toxicological characteristics

Eye contact : No specific data.
Inhalation : No specific data.
Skin contact : No specific data.
Ingestion : No specific data.

Delayed and immediate effects and also chronic effects from short and long term exposure

Short term exposure

Potential immediate effects : Not available.
Potential delayed effects : Not available.

Long term exposure

Potential immediate effects : Not available.
Potential delayed effects : Not available.

Potential chronic health effects

Not available.

Conclusion/Summary : Not available.
General : No known significant effects or critical hazards.
Carcinogenicity : No known significant effects or critical hazards.
Mutagenicity : No known significant effects or critical hazards.
Teratogenicity : No known significant effects or critical hazards.
Developmental effects : No known significant effects or critical hazards.
Fertility effects : No known significant effects or critical hazards.

Other information : Not available.



SAFETY DATA SHEET

SYNEKTAN® TP

SECTION 12: Ecological information

12.1 Toxicity

Conclusion/Summary : Not available.

12.2 Persistence and degradability

Conclusion/Summary : Not available.

12.3 Bioaccumulative potential

Not available.

12.4 Mobility in soil

Soil/water partition coefficient (K_{oc}) : Not available.

Mobility : Avoid release to the environment.

12.5 Results of PBT and vPvB assessment

PBT : No.
P: Not available. B: Not available. T: No.

vPvB : Not available.
vP: Not available. vB: Not available.

12.6 Other adverse effects : No known significant effects or critical hazards.

SECTION 13: Disposal considerations

13.1 Waste treatment methods

Product

Methods of disposal : The generation of waste should be avoided or minimised wherever possible. Significant quantities of waste product residues should not be disposed of via the foul sewer but processed in a suitable effluent treatment plant. Dispose of surplus and non-recyclable products via a licensed waste disposal contractor. Disposal of this product, solutions and any by-products should at all times comply with the requirements of environmental protection and waste disposal legislation and any regional local authority requirements.

Hazardous waste : Within the present knowledge of the supplier, this product is not regarded as hazardous waste, as defined by EU Directive 91/689/EEC.

Packaging

Methods of disposal : The generation of waste should be avoided or minimised wherever possible. Waste packaging should be recycled. Incineration or landfill should only be considered when recycling is not feasible.

Special precautions : This material and its container must be disposed of in a safe way. Empty containers or liners may retain some product residues. Avoid dispersal of spilt material and runoff and contact with soil, waterways, drains and sewers.



SAFETY DATA SHEET

SYNEKTAN® TP

SECTION 14: Transport information

No transport classification is applicable

SECTION 15: Regulatory information

15.1 Safety, health and environmental regulations/legislation specific for the substance or mixture

EU Regulation (EC) No. 1907/2006 (REACH)

Annex XIV - List of substances subject to authorisation

Substances of very high concern

None of the components are listed.

Annex XVII - Restrictions on the manufacture, placing on the market and use of certain dangerous substances, mixtures and articles

Germany

Hazard class for water (WGK) : - Classification according to VwVwS

Technical instruction on air quality control : TA-Luft Number 5.2.1: 100%

AOX : This product has no contribution to the AOX.

Italy

D.Lgs. 152/06 : Not classified.

SECTION 16: Other information

Abbreviations and acronyms : ATE = Acute Toxicity Estimate
 CLP = Classification, Labelling and Packaging Regulation [Regulation (EC) No. 1272/2008]
 DNEL = Derived No Effect Level
 EUH statement = CLP-specific Hazard statement
 PNEC = Predicted No Effect Concentration
 RRN = REACH Registration Number

Procedure used to derive the classification according to Regulation (EC) No. 1272/2008 [CLP/GHS]

Classification	Justification
Not classified.	

Full text of abbreviated H statements : Not applicable.

Full text of classifications [CLP/GHS] : Not applicable.

Full text of abbreviated R phrases : Not applicable.

Full text of classifications [DSD/DPD] : Not applicable.

Conforms to Regulation (EC) No. 1907/2006 (REACH), Annex II

SAFETY DATA SHEET

SYNEKTAN® TP



SECTION 16: Other information

Date of issue/ Date of revision : 12/22/2011.

Version : 1

For details on the application of this product please refer to the Technical Datasheet as provided by Stahl.

Indicates information that has changed from previously issued version.

The above information is to the best of our knowledge correct as at the date of publication, and is intended to describe the product only for the purpose of health and safety requirements. It should not, therefore, be construed as guaranteeing any specific property or specification of the product. User should satisfy himself as to the suitability and completeness of such information for his own particular use. Since the conditions of use are beyond our control, no liability is accepted by STAHL for any loss, injury or damage which may result from the use of this information.

Şekil Ek 1.2 Tara tanenine ait özellikler

EK 2 Kimyasal analiz sonuç tabloları

Tüm kısaltmalar Semboller Dizininde belirtildiği gibidir.

Çizelge Ek 2.1. Pikele, Tabaklama ve Retenaj atıksularında AKM ölçüm değerleri

Numune	İlk Tartım(gr)	Son Tartım(gr)	Numune Hacmi(mL)	AKM (mg/L)	
				Hesaplama	Gerçek Ort.
D1	0,0867	0,0928	20	305	332,5
D1	0,0857	0,1037	50	360	332,5
D2	0,0855	0,1925	50	2140	2215
D2	0,0856	0,2001	50	2290	2215
D3	0,0804	0,4357	20	17765	16452,5
D3	0,085	0,2364	10	15140	16452,5
D4	0,0853	0,4152	25	13196	15250
D4	0,086	0,5186	25	17304	15250
Pikle	0,0795	0,1007	50	424	407
Pikle	0,0795	0,0912	30	390	407
RD1	0,081	0,0946	50	272	278
RD1	0,0829	0,0971	50	284	278
RD2	0,0799	0,0924	15	833	833
RD3	0,0854	0,1109	25	1020	973,5
RD3	0,0851	0,099	15	927	973,5
RD4	0,0806	0,1086	25	1120	1228
RD4	0,0865	0,1199	25	1336	1228

Çizelge Ek 2.2. Pikele, Tabaklama ve Retenaj atıksularında AKM ölçüm sonuçları

	AKM (mg/L)
Pikle	407
D1	332,5
D2	2215
D3	16452,5
D4	15250
RD1	278
RD2	833
RD3	973,5
RD4	1228

Çizelge Ek 2.3 Pikle, Tabaklama ve Retenaj atıksularında Amonyak ölçüm değerleri

Numune	Amonyak (mg/L)
Pikle suyu	25,76
D1	108,08
D2	69,58
D3	55,72
D4	45,36
RD1	6,16
RD2	4,76
RD3	7,14
RD4	7,87

Çizelge Ek 2.4 Pikle, Tabaklama ve Retenaj atıksularında TKN ölçüm değerleri

Numune	TKN (mg/L)
Pikle suyu	25,76
D1	192,92
D2	76,3
D3	79,24
D4	175,84
RD1	21,14
RD2	17,65
RD3	17,5
RD4	50,26

Çizelge Ek 2.5 Pikle, Tabaklama ve Retenaj atıksularında TC, IC ve TOC ölçüm değerleri

Numune	Toplam Karbon, TC (mg/L)	Inorganik Karbon, IC (mg/L)	Toplam Organik Karbon, TOC (mg/L)
Pikle suyu	3044	11,06	3032,94
D1	18038	9,05	18028,95
D2	26654	6,698	26647,3
D3	15809	5,457	15803,54
D4	19424	5,795	19418,2
RD1	4329	3,06	4325,94
RD2	4322	2,94	4319,06
RD3	3504	3,215	3500,78
RD4	2475	3,131	2472,86

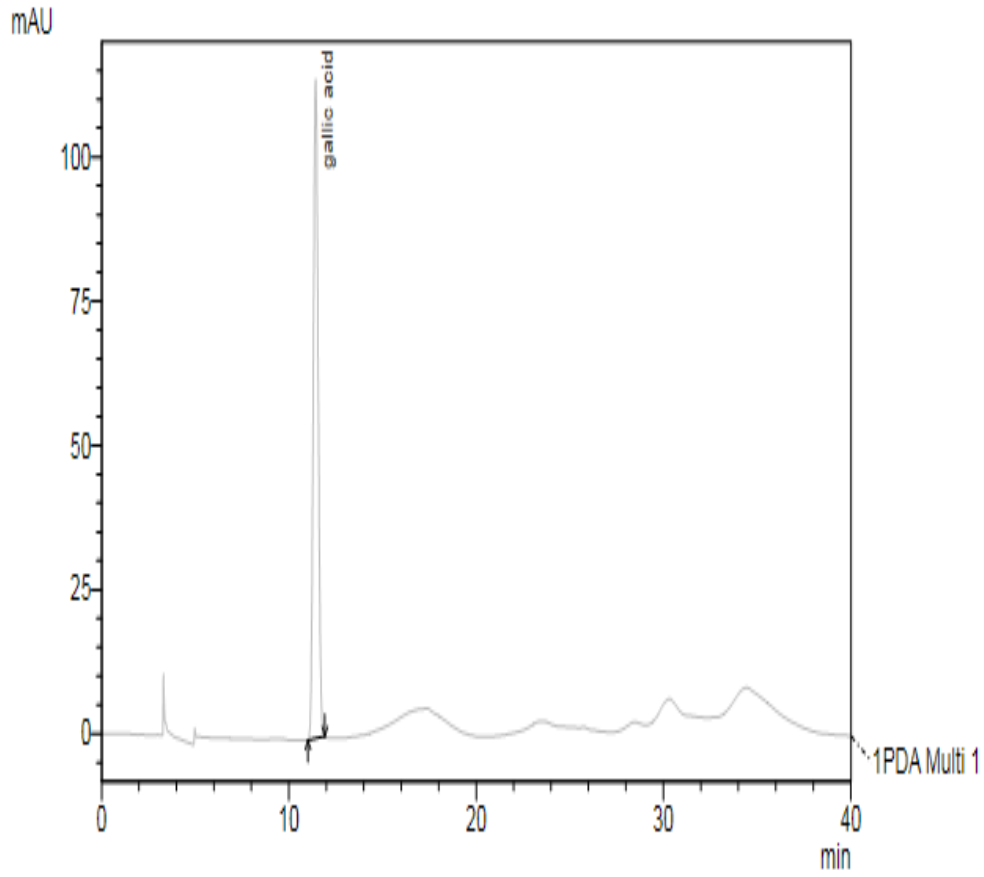
Çizelge Ek 2.6 Pikle, tabaklama ve retenaj atıksularında tanen içeriği ölçüm değerleri

 <p>NABİLTEM 2010</p>	<p>NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ BİLİMSEL ve TEKNOLOJİK ARAŞTIRMALAR UYGULAMA ve ARAŞTIRMA MERKEZİ (NABİLTEM) Namık Kemal Üniversitesi Değirmenaltı Yerleşkesi, Tekirdağ, Türkiye Telefon : 0 282 250 11 35 Fax : 0 282 250 9920 E-Posta : nabiltem@nku.edu.tr</p>	 <p>NABİLTEM 2010</p>
	<p>YÜKSEK PERFORMANS SIVI KROMATOĞRAFİ (HPLC) ANALİZ SONUÇLARI</p>	

ANALİZİ TALEP	Ad, Soyad: Prof. Dr. Süreyya MERİÇ PAGANO	
	Kurum/Üniversite, Fakülte, Bölüm: Namık Kemal Üniversitesi Çorlu Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü Adres: Çorlu, TEKİRDAĞ Vergi Dairesi/No:	Tel: 05343800681 Faks: e-Posta: smeric@nku.edu.tr

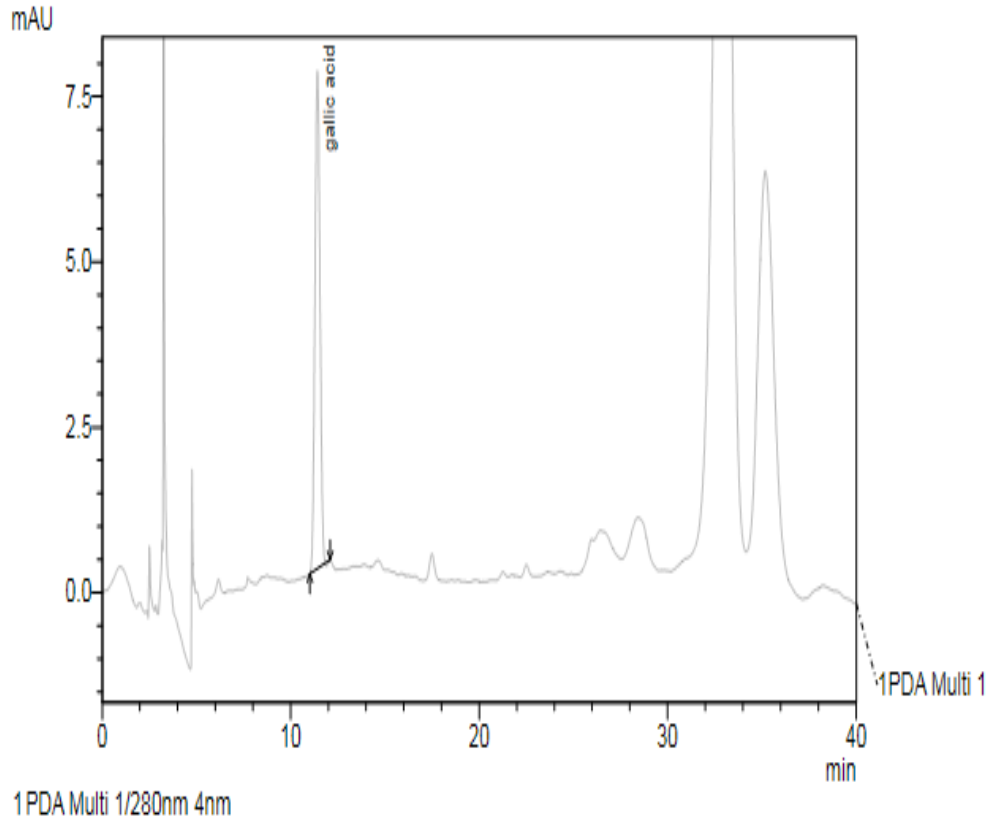
ANALİZ SONUÇLARI	Süreyya Meriç Pagano tarafından NABİLTEM'e 9 adet numune sıvı halde plastik numune kabı içerisinde getirilmiştir. Shimadzu HPLC Cihazında yapılan element analiz sonuçları aşağıda sunulmuştur.			
	Laboratuvar No	Numune Adı	Arbutin (ppb)	Gallic acid (ppm)
	1	Dolap 3 tara 12.12.2013	0	3141,6
	2	Pikle suyu 11.12.2013	0	2,115
	3	Dolap 4 Myrobalan (Helile ağacı meyvası) 12.12.2013	0	5284,4
	4	Dolap 1 Mimoza 12.12.2013	0	82,230
	5	Dolap 2 Gambir 12.12.2013	0	81,297
	6	Dolap 1 Retanning Mimoza 15.01.2014	0	29,356
	7	Dolap 4 Retanning Sonu Myrobalan (Helile ağacı meyvası) 15.01.2014	0	1349,5
	D2	Dolap 2 Retanning sonu Gambir 15.01.2014	0	33,569
D3	Dolap 3 Retanning sonu Tara 15.01.2014	0	883,915	

Evrak Kayıt No		Deney Ücreti	566,4 TL
Başvuru Tarihi	13.12.2013	Sorumlu kişi Ad, Soyad ve İmza	Uzm. Elif Burcu BAHADIR
Deney Başlama – Bitiş Tarihi	13.01.2014-21.01.2014		

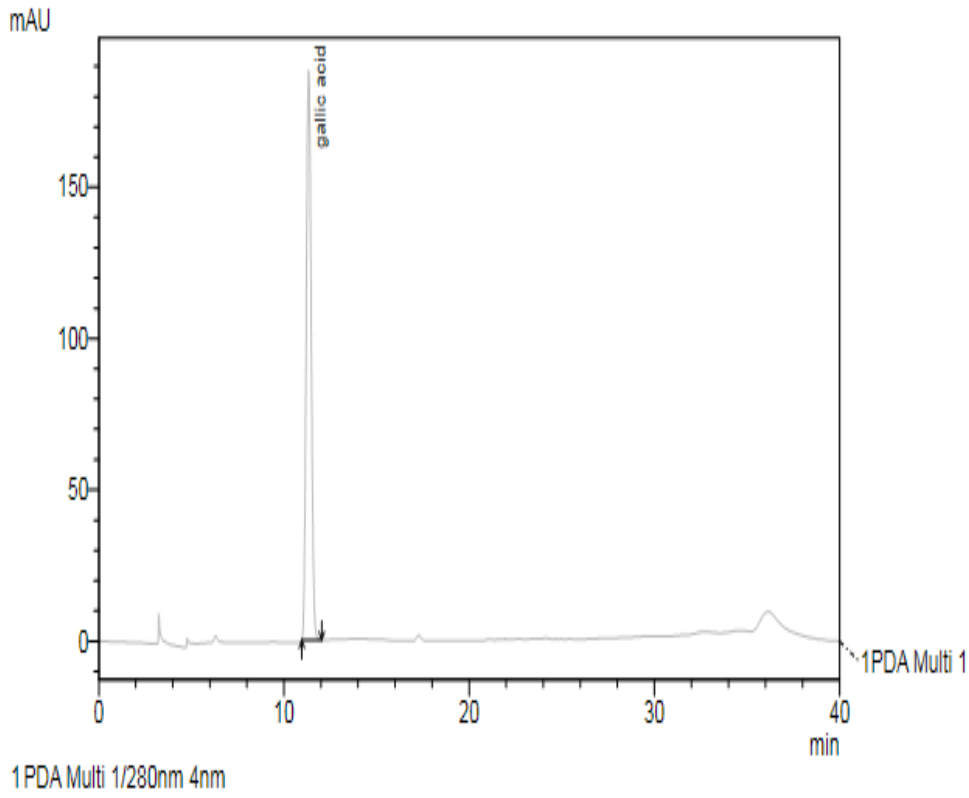


1PDA Multi 1/280nm 4nm

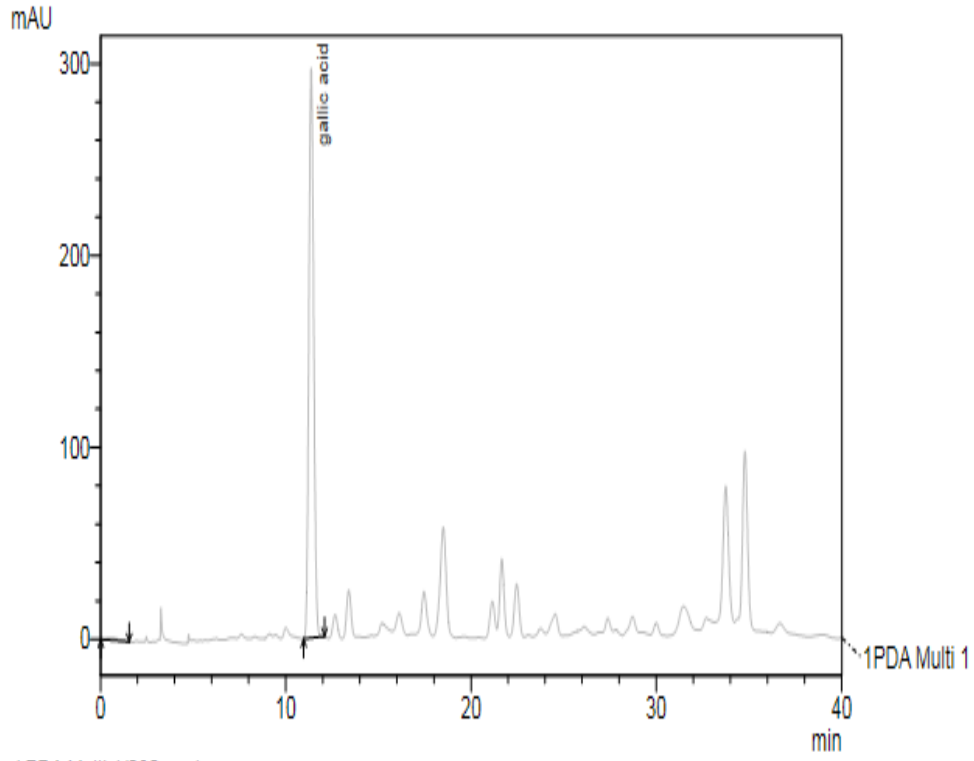
Şekil Ek 2.1 Pike atıksuyu HPLC kromotogramı



Şekil Ek 2.2 D1 atıksuyu HPLC kromotogramı

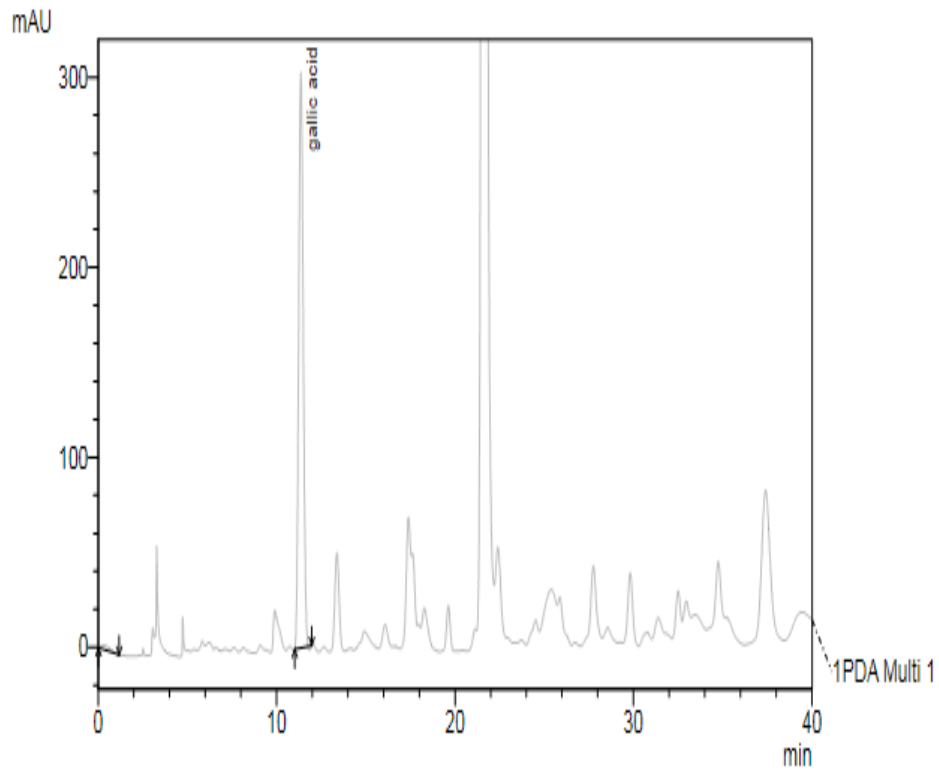


Şekil Ek 2.3 D2 atıksuyu HPLC kromotogramı



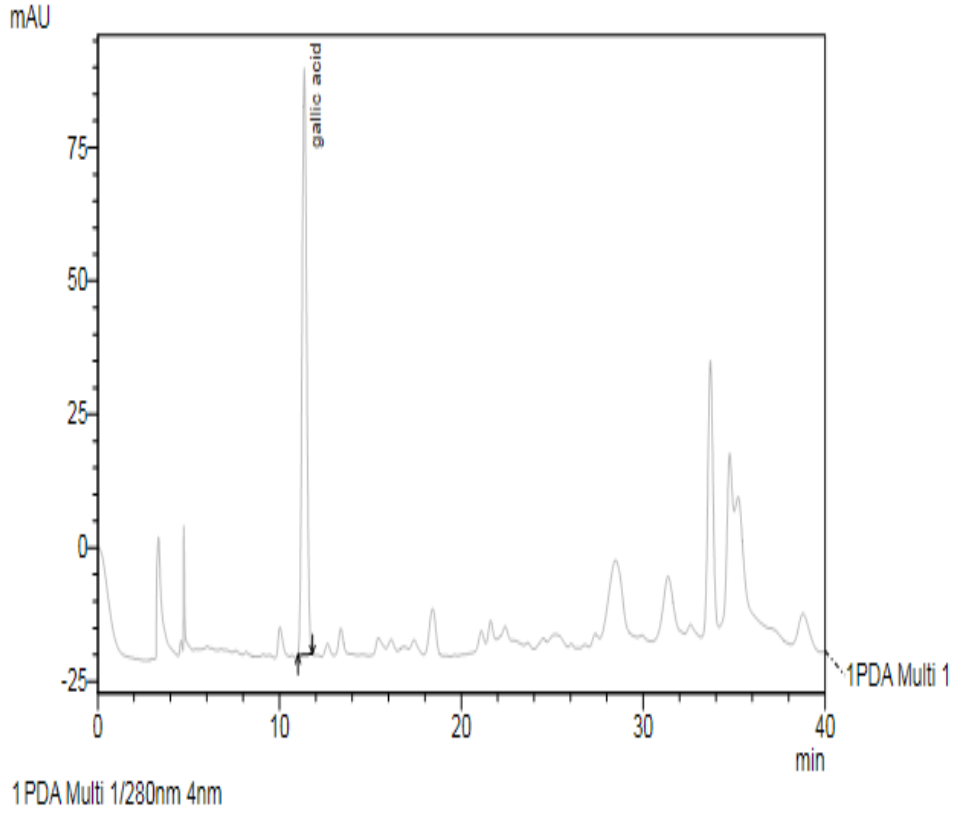
1PDA Multi 1/280nm 4nm

Şekil Ek 2.4 D3 atıksuyu HPLC kromotogramı

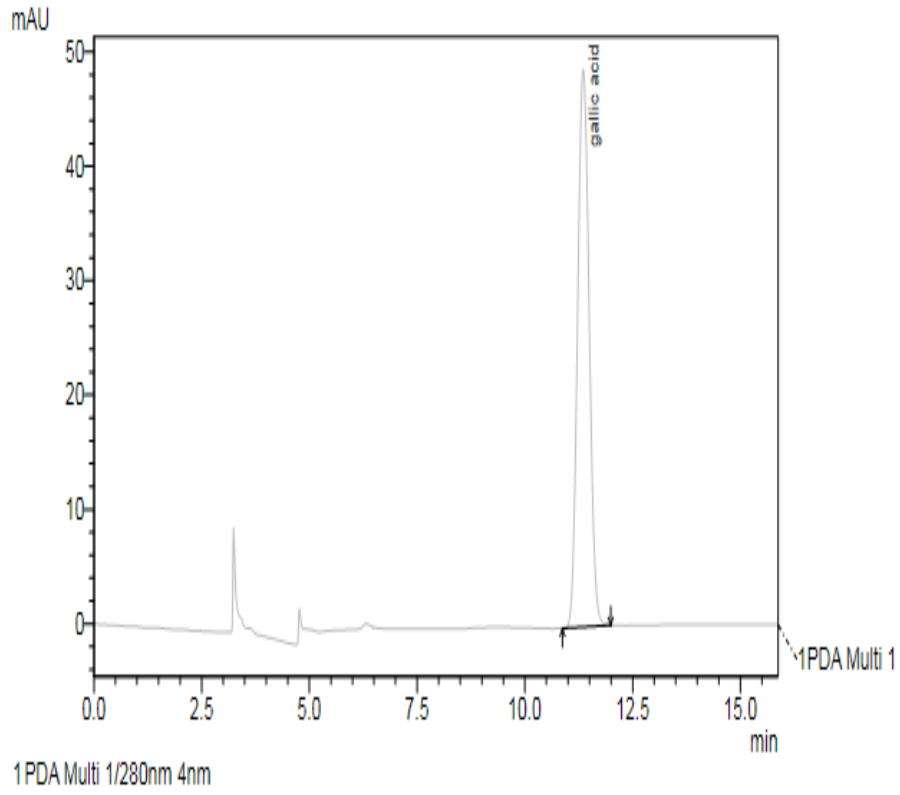


1PDA Multi 1/280nm 4nm

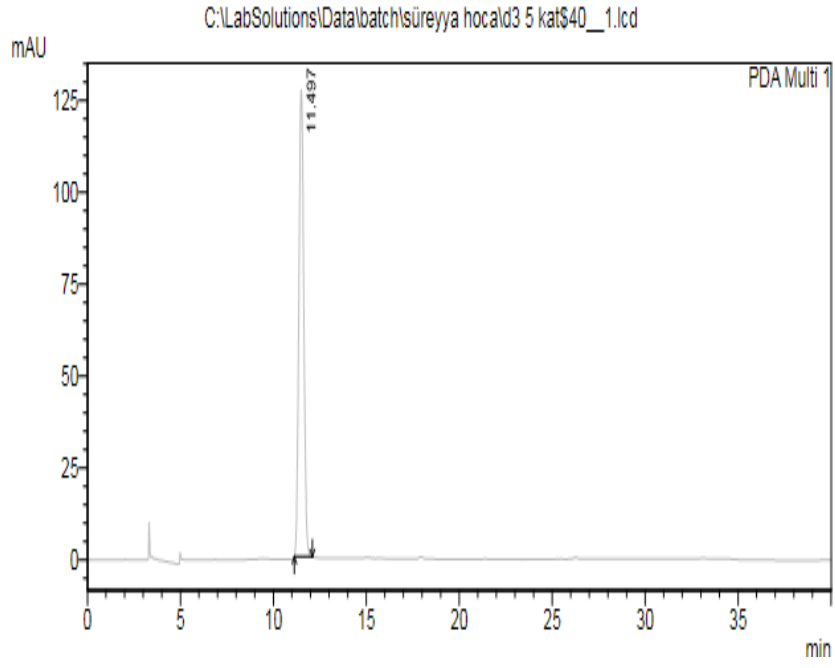
Şekil Ek 2.5 D4 atıksuyu HPLC kromotogramı



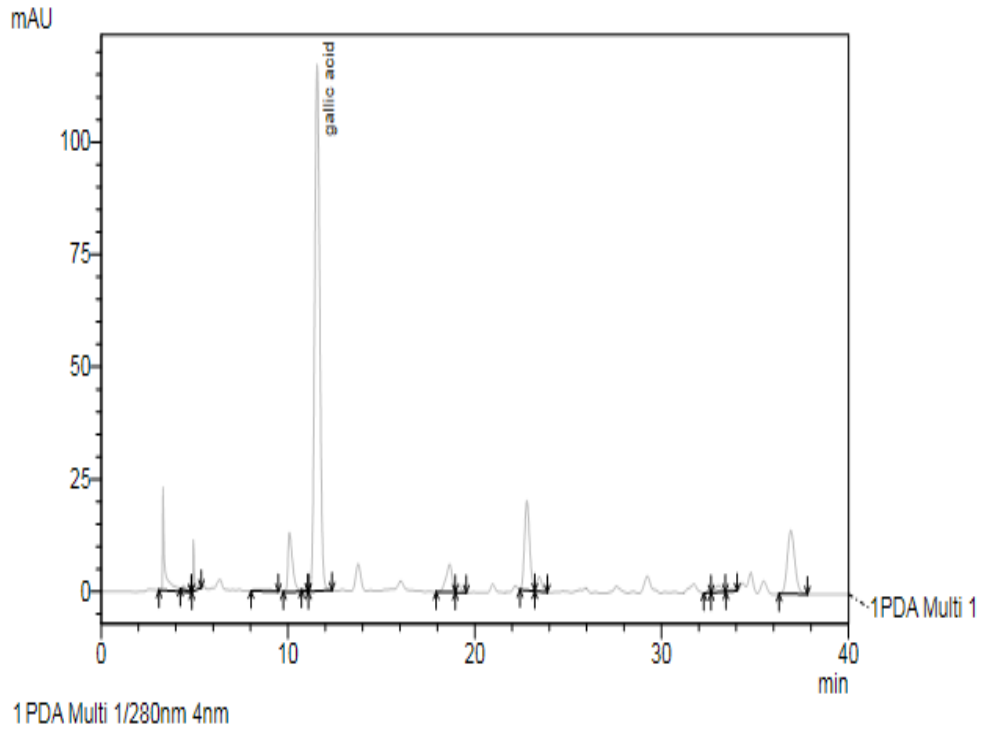
Şekil Ek 2.6 RD1 atıksuyu HPLC kromotogramı



Şekil Ek 2.7 RD2 atıksuyu HPLC kromotogramı



Şekil Ek 2.8 RD3 atıksuyu HPLC kromotogramı



Şekil Ek 2.9 RD4 atıksuyu HPLC kromotogramı

EK 3 Deri kalitesi belirleme detayları

Tüm kısaltmalar Semboller Dizininde belirtildiği gibidir.



LABORATUVAR VE TEKNİK HİZMETLER A.Ş.
KALİTE KONTROL LABORATUVARI

Deney Sonuç Raporu

F.41.4(4)

DENEYİN ADI: DERİ-100°C' ye kadar olan sıcaklıklarda büzülme sıcaklığı tayini	AKREDİTASYON KURUMU logosu
METOT: TS 4120 EN ISO 3380: Nisan 2005	

Başvuru Kayıt No

2014/B004

KULLANILAN CİHAZLAR: A-009 Kalınlık Ölçer; A-048 Büzüşme Sıcaklığı Tayini Test Cihazı; A-035 Kronometre

NUMUNENİN DENEY ÖNCESİ KOŞULLANDIRILMASI: 23± 2 °C, % 50± 5 BN , Süre:48 saat

NUMUNE TANIMI: 2014/B004-1 Deri 1 Mimoza; 2014/B004-2 Deri 2 Gambir; 2014/B004-3 Deri 3 Tara; 2014/B004-4 Deri 4 Mayrobalan

DENEY TARİHİ: 14.01.2014

DİĞER BİLGİLER: Numunenin durumu: Kuru [+] Yaş []
Deride vakumda ıslatma işlemi yapılmıştır.

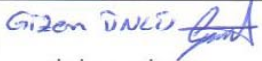
STANDART/ŞARTNAME LİMİTLERİ: -

SONUÇLAR

Malzeme (Material)	DENEY SONUÇLARI (TEST RESULTS)
2014/B004-1 Deri 1 Mimoza	Dik deney parçaları için Büzülme Sıcaklığı 82°C' den büyüktür. Paralel deney parçaları için Büzülme Sıcaklığı 82°C' den büyüktür.
2014/B004-2 Deri 2 Gambir	Dik deney parçaları için Büzülme Sıcaklığı 74°C' den büyüktür. Paralel deney parçaları için Büzülme Sıcaklığı 75°C' den büyüktür.
2014/B004-3 Deri 3 Tara	Dik deney parçaları için Büzülme Sıcaklığı 75°C' den büyüktür. Paralel deney parçaları için Büzülme Sıcaklığı 76°C' den büyüktür.
2014/B004-4 Deri 4 Mayrobalan	Dik deney parçaları için Büzülme Sıcaklığı 75°C' den büyüktür. Paralel deney parçaları için Büzülme Sıcaklığı 75°C' den büyüktür.

STANDARDA/ŞARTNAMEYE UYGUNLUK: -

Deney Yetkili Personeli


(İSİM ve İMZA)


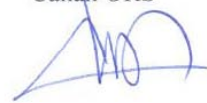
Laboratuvar Sorumlusu


(İSİM ve İMZA)
Cemal ÖRS

Şekil Ek 3.1 Deri büzülme sıcaklık tayini sonuç raporu

Başvuru Kayıt No


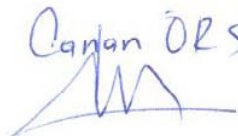
2014/B004

Malzeme (Material)	Özellikler (Specifications)	Test/Deney Metodu (Test Method)	DENEY SONUÇLARI (TEST RESULTS)	İstenen Değerler (Requirements)	SONUÇ (Result)
2014/B004-1 Deri 1 Mimoza	DERİ-Çekme Mukavemeti ve Uzama Yüzdesinin Tayini	TS EN ISO 3376:2011(EN): Nisan 2012	Çekme Mukavemeti 18,6 N/mm ²	-	-
2014/B004-2 Deri 2 Gambir			Kopma Anındaki Uzama % 64,5	-	-
2014/B004-3 Deri 3 Tarar			Çekme Mukavemeti 22,8 N/mm ²	-	-
2014/B004-4 Deri 4 Mayrobalan			Kopma Anındaki Uzama % 73,6	-	-
			Çekme Mukavemeti 21,7 N/mm ²	-	-
			Kopma Anındaki Uzama % 73,1	-	-
			Çekme Mukavemeti 21,6 N/mm ²	-	-
			Kopma Anındaki Uzama % 89,4	-	-
<p>Diğer Bilgiler:</p> <p>DENEY TARİHİ: 10.01.2014 KULLANILAN CİHAZLAR: A-015 ÇEKME CİHAZI, A-009 KALINLIK ÖLÇER, A-028 KUMPAS NUMUNENİN DENEY ÖNCESİ KOŞULLANDIRILMASI: 23± 2 °C, % 50± 5 BN, Süre: 48 saat DENEY KOŞULLARI: 23± 2 °C, % 50± 5 BN DiĞER BİLGİLER: Yük hücresi: 1000 N. Deney parçası sayısı: 3 adet sırt çizgisine dik; 3 adet sırt çizgisine paralel; Raporlanan deney sonuçları 6 adet deney parçasına ait deney sonuçlarının aritmetik ortalamasıdır STANDART/ŞARTNAME: -</p> <p>Olması halinde, beyan edilen genişletilmiş ölçüm belirsizliği, standart belirsizliğin k= 2 olan genişletme katsayısı ile çarpımı sonucunda % 95 oranında güvenilirlik seviyesi sağlamaktadır.</p>					
Deney Yetkili Personeli			Laboratuvar Sorumlusu		
Gizem Ünlü			Canan ÖRS		
					

Şekil Ek 3.2 Deri çekme mukavemeti ve uzama yüzdesi tayini sonuç raporu

Başvuru Kayıt No

2014/B004

Malzeme (Material)	Özellikler (Specifications)	Test/Deney Metodu (Test Method)	DENEY SONUÇLARI (TEST RESULTS)	İstenen Değerler (Requirements)	SONUÇ (Result)
2014/B004-1 Deri 1 Mimoza	Deri – Yırtılma Yüğü Tayini - Bölüm 2: Çift Kenar Yırtığı	TS 4118-2 EN ISO 3377-2: Kasım 2005	Ortalama Yırtılma Yüğü: 132,9 N	-	-
2014/B004-2 Deri 2 Gambir			Ortalama Kalınlık: 1,94mm	-	-
2014/B004-3 Deri 3 Tarar			Ortalama Yırtılma Yüğü: 158,4 N	-	-
2014/B004-4 Deri 4 Mayrobalan			Ortalama Kalınlık: 1,63 mm	-	-
<p>Diğer Bilgiler:</p> <p>DENEY TARİHİ: 13.01.2014 KULLANILAN CİHAZLAR: ÇEKME CİHAZI A-015, KALINLIK ÖLÇER A-009 NUMUNENİN DENEY ÖNCESİ KOŞULLANDIRILMASI: 23 °C± 2 °C, % 50 BN ± %5 BN; Süre: 48 saat DENEY KOŞULLARI: 23 °C± 2 °C, % 50 BN ± %5 DiĞER BİLGİLER: Deney parçaları TS EN ISO 2418:Ekim 2006' ya ve TS EN ISO 2419: Aralık 2006 ' ya göre hazırlanmıştır. 3 adet sırt çizgisine paralel 3 adet sırt çizgisine dik Ortalama yırtılma yüğü 6 adet deney parçasının en büyük yırtılma kuvvetlerinin aritmetik ortalamasıdır. STANDART/ŞARTNAME: -</p> <p>Olması halinde, beyan edilen genişletilmiş ölçüm belirsizliği, standart belirsizliğin k= 2 olan genişletme katsayısı ile çarpımı sonucunda % 95 oranında güvenilirlik seviyesi sağlamaktadır.</p>					
Deney Yetkili Personeli Gizem ÜNLÜ 			Laboratuvar Sorumlusu Canan ÖRS 		

Şekil Ek 3.3 Deri yırtılma yüğü tayini bölüm:2 çift kenar yırtığı sonuç raporu

Başvuru Kayıt No

2014/B004

Malzeme (Material)	Özellikler (Specifications)	Test/Deney Metodu (Test Method)	DENEY SONUÇLARI (TEST RESULTS)	İstenen Değerler (Requirements)	SONUÇ (Result)
2014/B004-1 Deri 1 Mimoza	Deri- Fleksometre Metodu ile Bükülme Dayanımının Tayini (*)	TS EN ISO 5402-1	Kuru:80.000 çevrim sonunda deride hasar meydana gelmedi.	-	-
2014/B004-2 Deri 2 Gambir			Kuru:80.000 çevrim sonunda deride hasar meydana gelmedi.	-	-
2014/B004-3 Deri 3 Tarar			Kuru:80.000 çevrim sonunda deride hasar meydana gelmedi.	-	-
2014/B004-4 Deri 4 Mayrobalan			Kuru:80.000 çevrim sonunda deride hasar meydana gelmedi.	-	-

Diğer Bilgiler:

DENEY TARİHİ:10.01.-14.01.2014

KULLANILAN CİHAZLAR: DERİ ESNETME CİHAZI A-002

NUMUNENİN DENEY ÖNCESİ KOŞULLANDIRILMASI: 23± 2 °C, % 50± 5 BN , Süre:48 saat

DENEY KOŞULLARI: 23± 2 °C, % 50± 5 BN

DİĞER BİLGİLER: Deney parçası adedi:4 adet; Deney parçası hazırlanma şekli:2 adet sırt çizgisine paralel yönde,2 adet sırt çizgisine dik yönde deney parçası hazırlanmıştır.

STANDART/ŞARTNAME: -

Olması halinde, beyan edilen genişletilmiş ölçüm belirsizliği, standart belirsizliğin k= 2 olan genişletme katsayısı ile çarpımı sonucunda % 95 oranında güvenilirlik seviyesi sağlamaktadır.

Deney Yetkili Personeli

Gizem ÜNLÜ



Laboratuvar Sorumlusu

Canan ÖRS



Şekil Ek 3.4 Deri fleksometre metodu ile bükülme dayanımının tayini sonuç raporu

TS 4118-2 EN ISO 3377-2 Test Report

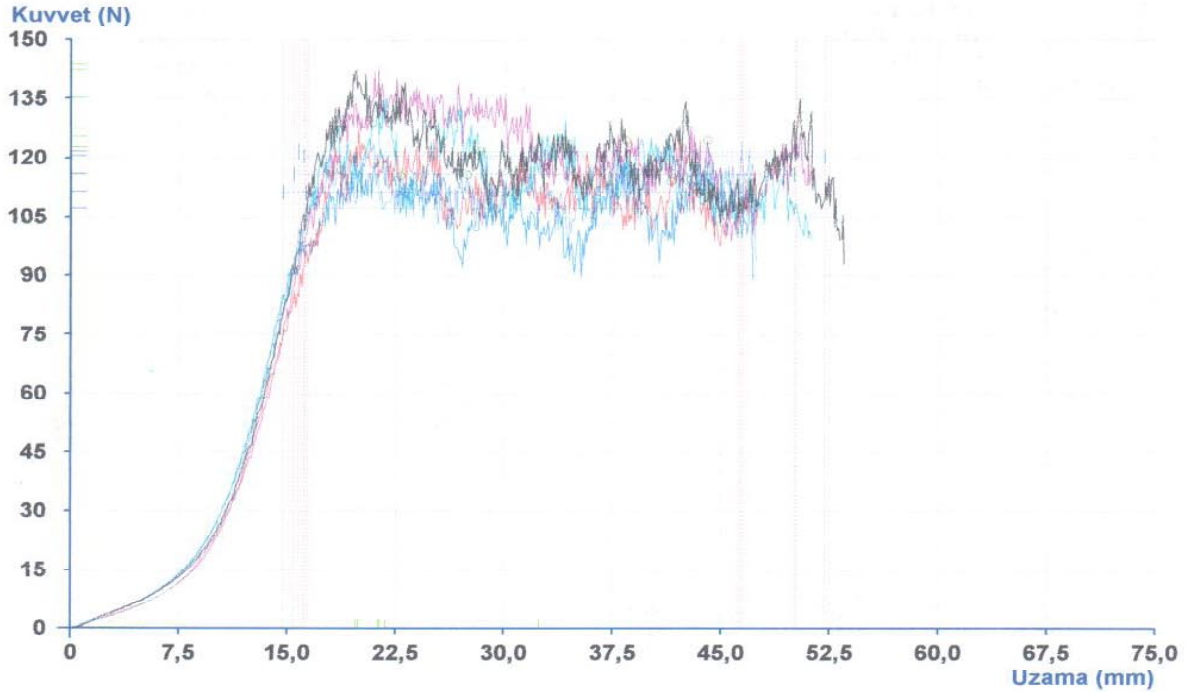
Product : 2014/B004-1
Batch : 1-DERİ 1 MİMOZA
Date : 13.01.2014
Operator : GÜ

Load Range : 1000 N
Extension Range : 100,0 mm
Speed : 100,0 mm/min
Preload : 0 N
Otomatik Geri Dönüş : ON

Specimen	Thick mm	Max Force N	Max Force/Thick N/mm	Median Peak N	Median Peak/Width N/mm
PARALEL 1	1,910	122,7	64,2	110,6	57,9
PARALEL 2	1,870	127,5	68,2	114,3	61,1
PARALEL 3	1,940	125,6	64,7	115,7	59,7
DIK 1	1,990	143,7	72,2	124,6	62,6
DIK 2	1,920	135,3	70,5	118,1	61,5
DIK 3	1,980	142,4	71,9	121,9	61,6
	Ortalama	132,9	68,6	117,5	60,7
	Orta	131,4	69,3	116,9	61,3
	Maksimum	143,7	72,2	124,6	62,6
	Minimum.	122,7	64,2	110,6	57,9

Specimen	Average N	Average N/mm	
PARALEL 1	107,3	56,2	
PARALEL 2	111,4	59,6	
PARALEL 3	111,4	57,4	
DIK 1	121,7	61,2	
DIK 2	115,9	60,4	
DIK 3	120,5	60,9	
	Ortalama	114,7	59,3
	Orta	113,7	60,0
	Maksimum	121,7	61,2
	Minimum.	107,3	56,2

TS 4118-2 EN ISO 3377-2 Test Report



Şekil Ek 3.5 D1(Mimoza) Deri yırtılma yükü tayini bölüm:2 çift kenar yırtığı tablo ve grafik sonucu

TS 4118-2 EN ISO 3377-2 Test Report

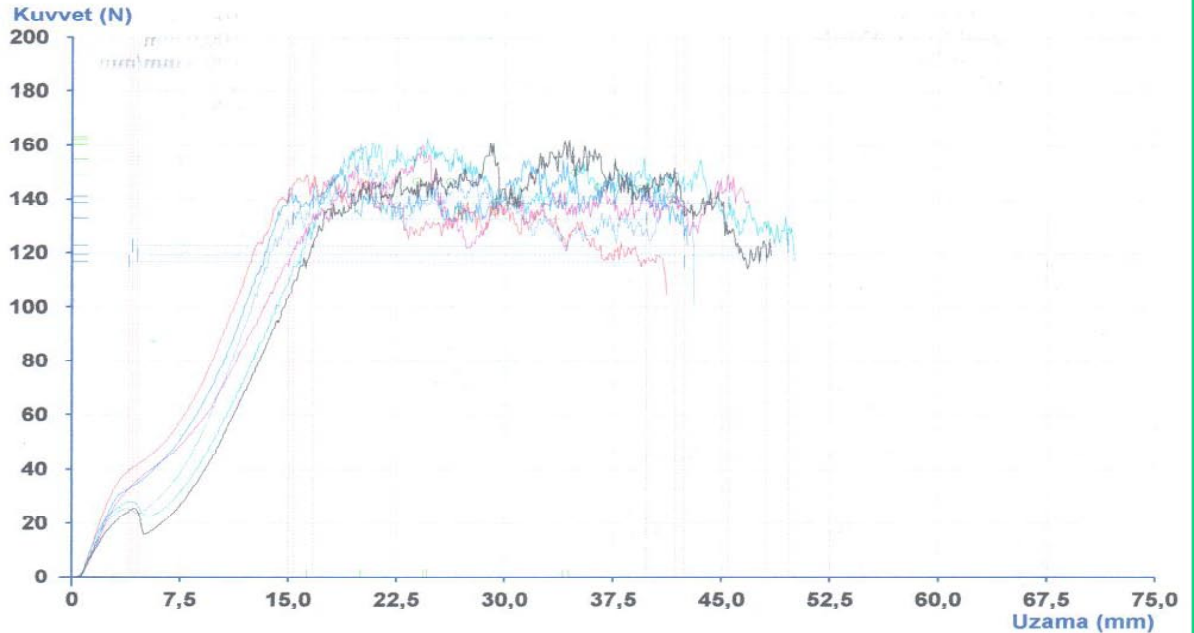
Product : 2014/B004-2
Batch : 2-DERİ 2 GAMBİR
Date : 13.01.2014
Operator : GÜ

Load Range : 1000 N
Extension Range : 100,0 mm
Speed : 100,0 mm/min
Preload : 0 N
Otomatik Geri Dönüş : ON

Specimen	Thick mm	Max Force N	Max Force/Thick N/mm	Median Peak N	Median Peak/Width N/mm
PARALEL 1	1,560	154,8	99,2	144,5	92,6
PARALEL 2	1,600	149,2	93,3	135,8	84,9
PARALEL 3	1,550	160,8	103,7	139,5	90,0
DIK 1	1,670	160,2	95,9	140,4	84,1
DIK 2	1,670	163,2	97,7	150,2	89,9
DIK 3	1,700	162,4	95,5	146,7	86,3
Ortalama		158,4	97,6	142,9	88,0
Orta		160,5	96,8	142,5	88,1
Maksimum		163,2	103,7	150,2	92,6
Minimum.		149,2	93,3	135,8	84,1

Specimen	Average N	Average N/mm
PARALEL 1	141,2	90,5
PARALEL 2	133,0	83,1
PARALEL 3	116,9	75,4
DIK 1	139,0	83,2
DIK 2	122,9	73,6
DIK 3	119,5	70,3
Ortalama	128,7	79,4
Orta	128,0	79,3
Maksimum	141,2	90,5
Minimum.	116,9	70,3

TS 4118-2 EN ISO 3377-2 Test Report



Şekil Ek 3.6 D2(Gambir) Deri yırtılma yükü tayini bölüm:2 çift kenar yırtığı tablo ve grafik sonucu

TS 4118-2 EN ISO 3377-2 Test Report

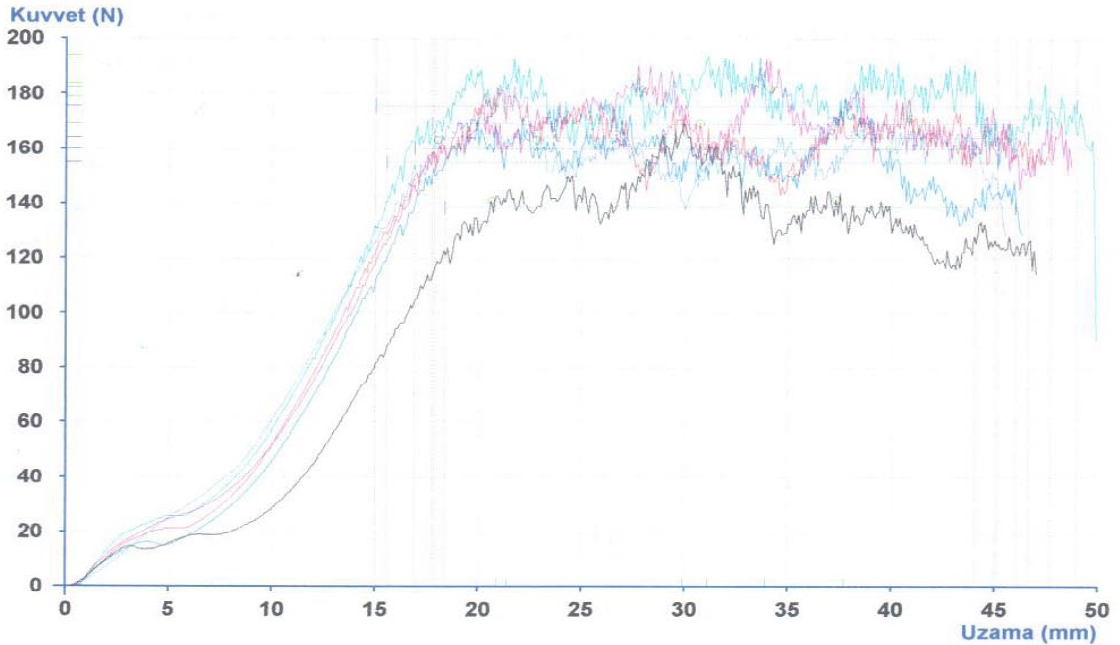
Product : 2014/B004-3
Batch : 3-DERİ 3 TARA
Date : 13.01.2014
Operator : GÜ

Load Range : 1000 N
Extension Range : 100,0 mm
Speed : 100,0 mm/min
Preload : 0 N
Otomatik Geri Dönüş : ON

Specimen	Thick mm	Max Force N	Max Force/Thick N/mm	Median Peak N	Median Peak/Width N/mm
PARALEL 1	1,800	178,8	99,3	160,6	89,2
PARALEL 2	1,850	182,6	98,7	169,2	91,5
PARALEL 3	1,820	184,0	101,1	163,5	89,8
DİK 1	1,800	192,6	107,0	171,2	95,1
DİK 2	1,850	194,2	105,0	182,0	98,4
DİK 3	1,860	169,0	90,9	141,4	76,0
Ortalama		183,5	100,3	164,7	90,0
Orta		183,3	100,2	166,4	90,6
Maksimum		194,2	107,0	182,0	98,4
Minimum.		169,0	90,9	141,4	76,0

Specimen	Average N	Average N/mm
PARALEL 1	155,0	86,1
PARALEL 2	164,1	88,7
PARALEL 3	160,1	88,0
DİK 1	169,1	93,9
DİK 2	175,7	95,0
DİK 3	138,6	74,5
Ortalama	160,4	87,7
Orta	162,1	88,3
Maksimum	175,7	95,0
Minimum.	138,6	74,5

TS 4118-2 EN ISO 3377-2 Test Report



Şekil Ek 3.7 D3(Tara) Deri yırtılma yükü tayini bölüm:2 çift kenar yırtığı tablo ve grafik sonucu

TS 4118-2 EN ISO 3377-2 Test Report

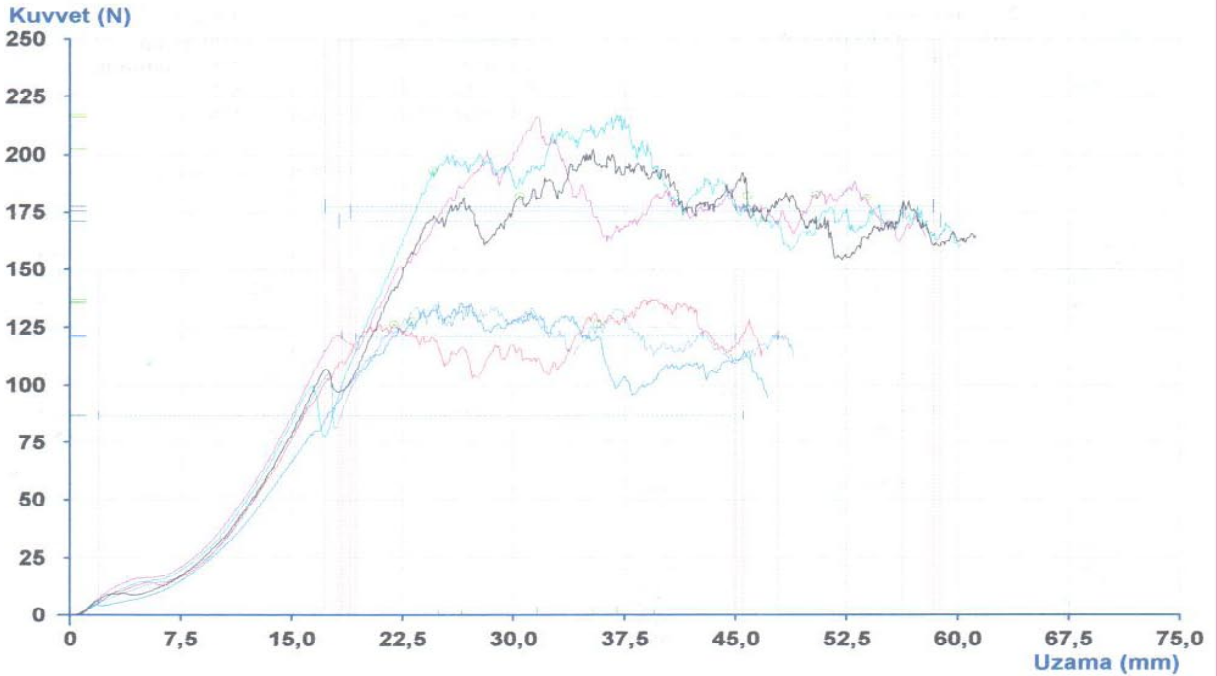
Product : 2014/B004-4
Batch : 4-DERİ 4 MYROBALAN
Date : 13.01.2014
Operator : GÜ

Load Range : 1000 N
Extension Range : 100,0 mm
Speed : 100,0 mm/min
Preload : 0 N
Otomatik Geri Dönüş : ON

Specimen	Thick mm	Max Force N	Max Force/Thick N/mm	Median Peak N	Median Peak/Width N/mm
PARALEL 1	1,780	135,4	76,1	127,7	71,7
PARALEL 2	1,850	137,3	74,2	126,4	68,4
PARALEL 3	1,860	135,9	73,1	126,6	68,1
DIK 1	1,870	216,3	115,6	182,3	97,5
DIK 2	1,900	217,3	114,3	193,3	101,7
DIK 3	1,900	202,5	106,6	182,4	96,0
Ortalama		174,1	93,3	156,4	83,9
Orta		169,9	91,3	155,0	83,9
Maksimum		217,3	115,6	193,3	101,7
Minimum.		135,5	73,1	126,5	68,1

Specimen	Average N	Average N/mm
PARALEL 1	86,8	48,8
PARALEL 2	120,9	65,3
PARALEL 3	121,6	65,4
DIK 1	175,6	93,9
DIK 2	177,7	93,5
DIK 3	171,4	90,2
Ortalama	142,3	76,2
Orta	146,5	77,8
Maksimum	177,7	93,9
Minimum.	86,8	48,8

TS 4118-2 EN ISO 3377-2 Test Report



Şekil Ek 3.8 D4(Helile ağacı meyvası) Deri yırtılma yükü tayini bölüm:2 çift kenar yırtığı tablo ve grafik sonucu

TS 4119 EN ISO 3376A Test Report

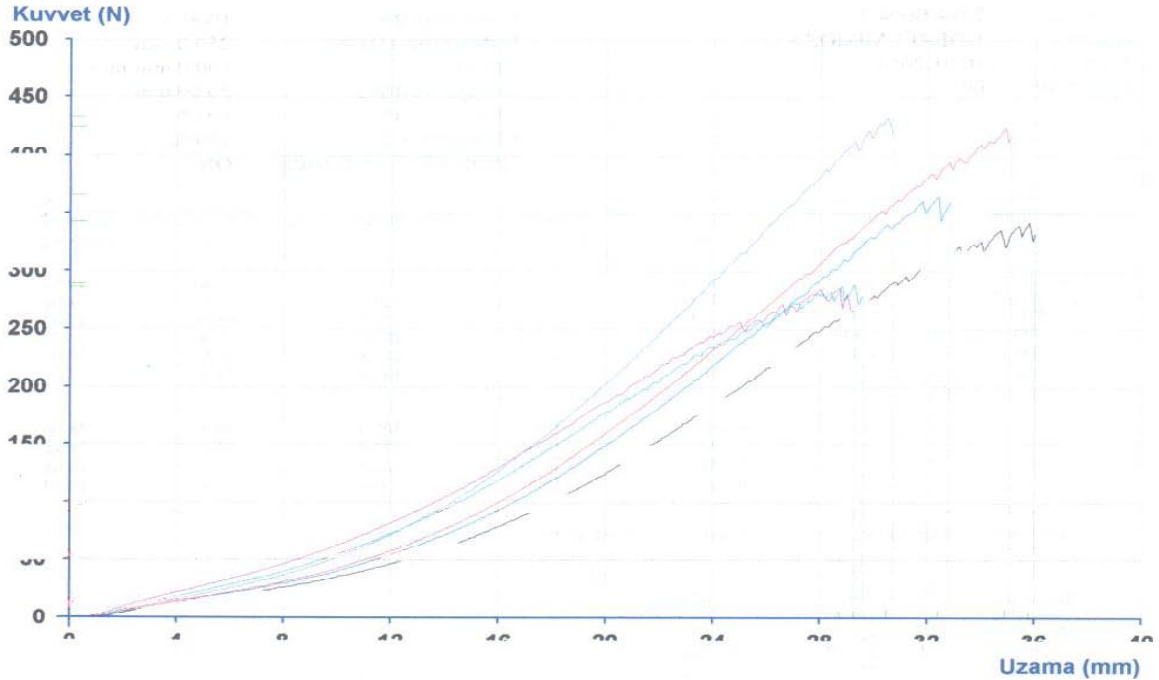
Product : 2014/B004-1
Batch : 1-DERİ 1 MIMOZA
Date : 10.01.2014
Operator : GÜ

Load Range : 1000 N
Extension Range : 250,0 mm
Speed : 100,0 mm/min
Gauge Length : 50,00 mm
Elongation1 : 100 %
Elongation2 : 150 %
Otomatik Geri Dönüş : ON

Specimen	Thick mm	Width mm	Tensile N/mm ²	Max Force N	Elong at Max %	Stress at Break N/mm ²
PARALEL 1	1,860	10,00	19,66	365,6	64,8	19,33
PARALEL 2	1,930	10,00	21,97	424,0	69,8	21,61
PARALEL 3	2,000	10,00	21,63	432,5	61,0	20,83
DIK 1	1,840	10,00	15,54	286,0	57,4	14,74
DIK 2	1,860	10,00	15,53	288,8	58,6	15,01
DIK 3	1,960	10,00	17,47	342,4	71,6	16,96
	Ortalama		18,63	356,6	63,9	18,08
	Orta		18,56	354,0	62,9	18,15
	Maksimum		21,97	432,5	71,6	21,61
	Minimum.		15,53	286,0	57,4	14,74

Specimen	Force at Break N	Elongation %	Stress @ 100% N/mm ²	Stress @ 150% N/mm ²
PARALEL 1	359,6	65,6	-	-
PARALEL 2	417,0	70,2	-	-
PARALEL 3	416,5	61,4	-	-
DIK 1	271,2	58,6	-	-
DIK 2	279,2	59,2	-	-
DIK 3	332,4	72,0	-	-
Ortalama	346,0	64,5	-	-
Orta	346,0	63,5	-	-
Maksimum	417,0	72,0	-	-
Minimum.	271,2	58,6	-	-

TS 4119 EN ISO 3376A Test Report



Şekil Ek 3.9 D1(Mimoza) Deri çekme mukavemeti ve uzama yüzdesi tayini tablo ve grafik sonucu

TS 4119 EN ISO 3376A Test Report

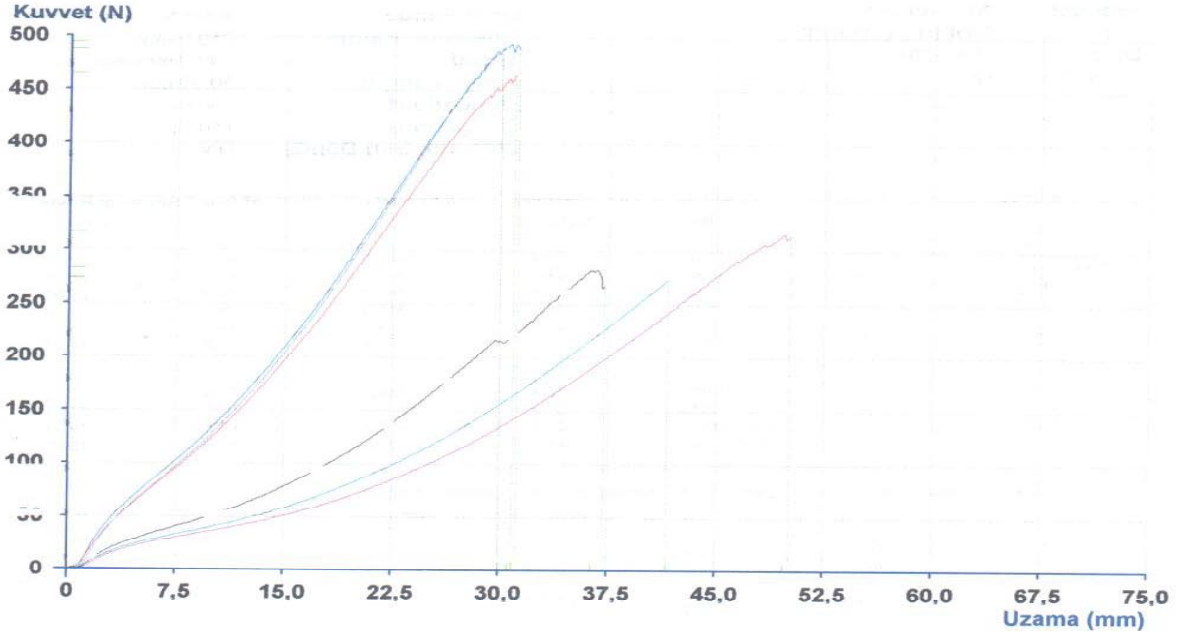
Product : 2014/B004-2
Batch : 2-DERİ 2 GAMBİR
Date : 10.01.2014
Operator : GÜ

Load Range : 1000 N
Extension Range : 250,0 mm
Speed : 100,0 mm/min
Gauge Length : 50,00 mm
Elongation1 : 100 %
Elongation2 : 150 %
Otomatik Geri Dönüş : ON

Specimen	Thick mm	Width mm	Tensile N/mm ²	Max Force N	Elong at Max %	Stress at Break N/mm ²
PARALEL 1	1,680	10,00	29,43	494,5	61,2	29,05
PARALEL 2	1,660	10,00	28,01	465,0	61,8	28,01
PARALEL 3	1,680	10,00	29,02	487,5	59,8	29,02
DIK 1	1,740	10,00	18,16	316,0	99,4	18,09
DIK 2	1,720	10,00	15,91	273,6	83,2	15,91
DIK 3	1,710	10,00	16,51	282,4	72,8	15,67
Ortalama			22,84	386,5	73,0	22,62
Orta			23,09	390,5	67,3	23,05
Maksimum			29,43	494,5	99,5	29,05
Minimum			15,91	273,6	59,8	15,67

Specimen	Force at Break N	Elongation %	Stress @ 100% N/mm ²	Stress @ 150% N/mm ²
PARALEL 1	488,0	62,4	-	-
PARALEL 2	465,0	61,8	-	-
PARALEL 3	487,5	59,8	-	-
DIK 1	314,8	100,2	17,977	-
DIK 2	273,6	83,2	-	-
DIK 3	268,0	74,4	-	-
Ortalama		73,6	17,98	-
Orta		68,1	17,88	-
Maksimum		100,2	17,98	-
Minimum		59,8	17,98	-

TS 4119 EN ISO 3376A Test Report



Şekil Ek 3.10 D2(Gambir) Deri çekme mukavemeti ve uzama yüzdesi tayini tablo ve grafik sonucu

TS 4119 EN ISO 3376A Test Report

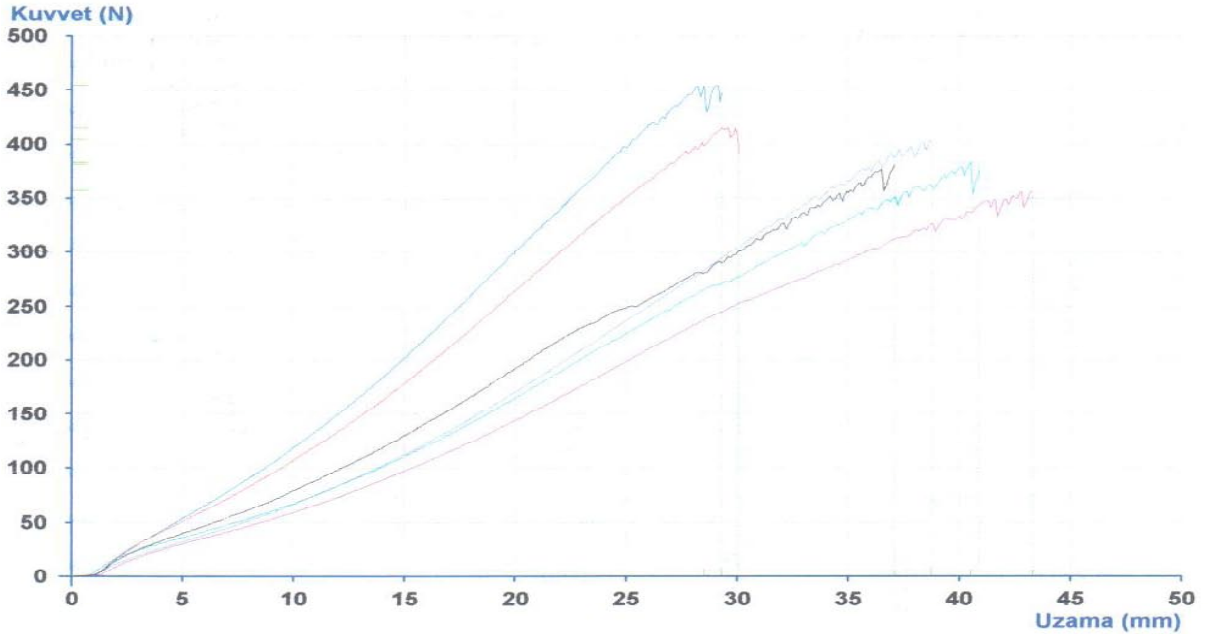
Product : 2014/B004-3
Batch : 3-DERİ 3 TARA
Date : 10.01.2014
Operator : GÜ

Load Range : 1000 N
Extension Range : 250,0 mm
Speed : 100,0 mm/min
Gauge Length : 50,00 mm
Elongation1 : 100 %
Elongation2 : 150 %
Otomatik Geri Dönüş : ON

Specimen	Thick mm	Width mm	Tensile N/mm ²	Max Force N	Elong at Max %	Stress at Break N/mm ²
PARALEL 1	1,880	10,00	24,18	454,5	57,0	23,80
PARALEL 2	1,760	10,00	23,58	415,0	58,6	22,22
PARALEL 3	1,780	10,00	22,72	404,5	77,4	22,72
DIK 1	1,930	10,00	18,53	357,6	86,6	18,53
DIK 2	1,890	10,00	20,28	383,2	81,0	19,89
DIK 3	1,840	10,00	20,72	381,2	74,2	20,72
		Ortalama	21,67	399,3	72,5	21,31
		Orta	21,72	393,9	75,8	21,47
		Maksimum	24,18	454,5	86,6	23,80
		Minimum.	18,53	357,6	57,0	18,53

Specimen	Force at Break N	Elongation %	Stress @ 100% N/mm ²	Stress @ 150% N/mm ²
PARALEL 1	447,5	58,6	-	-
PARALEL 2	391,0	60,2	-	-
PARALEL 3	404,5	77,4	-	-
DIK 1	357,6	86,6	-	-
DIK 2	376,0	81,8	-	-
DIK 3	381,2	74,2	-	-
	Ortalama	73,1	-	-
	Orta	75,8	-	-
	Maksimum	86,6	-	-
	Minimum.	58,6	-	-

TS 4119 EN ISO 3376A Test Report



Şekil Ek 3.11 D3(Tara) Deri çekme mukavemeti ve uzama yüzdesi tayini tablo ve grafik sonucu

TS 4119 EN ISO 3376A Test Report

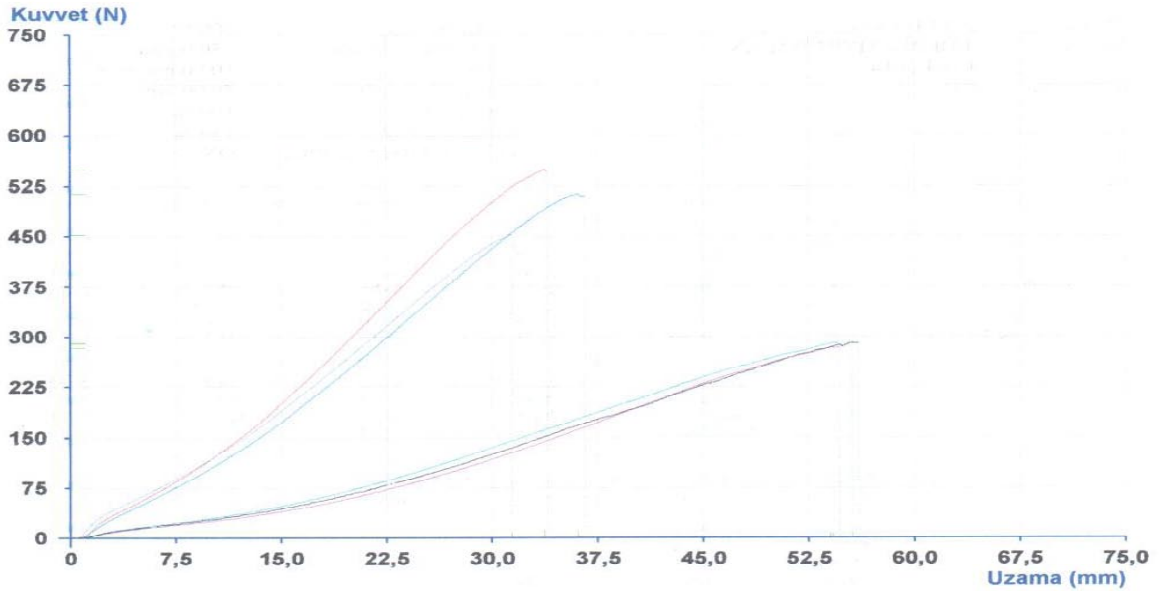
Product : 2014/B004-4
Batch : 4-DERİ 4 MYROBALAN
Date : 10.01.2014
Operator : GÜ

Load Range : 1000 N
Extension Range : 250,0 mm
Speed : 100,0 mm/min
Gauge Length : 50,00 mm
Elongation1 : 100 %
Elongation2 : 150 %
Otomatik Geri Dönüş : ON

Specimen	Thick mm	Width mm	Tensile N/mm ²	Max Force N	Elong at Max %	Stress at Break N/mm ²
PARALEL 1	1,830	10,00	28,07	513,8	72,2	27,91
PARALEL 2	1,850	10,00	29,68	549,0	67,4	29,51
PARALEL 3	1,790	10,00	25,28	452,5	62,7	25,28
DİK 1	1,840	10,00	15,39	283,2	108,0	15,24
DİK 2	1,850	10,00	15,68	290,0	108,4	15,68
DİK 3	1,870	10,00	15,53	290,4	111,2	15,49
		Ortalama	21,60	396,5	88,3	21,52
		Orta	20,48	371,5	90,1	20,48
		Maksimum	29,68	549,0	111,2	29,51
		Minimum.	15,39	283,2	62,7	15,24

Specimen	Force at Break N	Elongation %	Stress @ 100% N/mm ²	Stress @ 150% N/mm ²
PARALEL 1	510,8	73,2	-	-
PARALEL 2	546,0	67,8	-	-
PARALEL 3	452,5	62,8	-	-
DİK 1	280,4	109,3	14,24	-
DİK 2	290,0	111,2	14,55	-
DİK 3	289,6	112,1	13,93	-
	Ortalama	89,4	14,24	-
	Orta	91,3	14,24	-
	Maksimum	112,1	14,55	-
	Minimum.	62,8	13,93	-

TS 4119 EN ISO 3376A Test Report



Şekil Ek 3.12 D4(Helile ağacı meyvası) Deri çekme mukavemeti ve uzama yüzdesi tayini tablo ve grafik sonucu

ÖZGEÇMİŞ

1976 yılında Malatya’da doğdu. İlk, orta ve lise tahsilini Malatya’da tamamladı. 1994 yılında Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Deri Teknoloji Bölümünü kazandı ve 1998 yılında mezun oldu. Üç yıl kadar özel sektörde çeşitli deri fabrikalarında deri mühendisi olarak çalıştıktan sonra Aralık 2002 yılında Niğde Üniversitesi Dericilik Uygulama Atölyesine Uzman olarak atandı. Temmuz 2005 yılında İstanbul Üniversitesi Dericilik Programına Uzman olarak geçiş yaptı. 2011 yılında Deri Teknolojisi Programına Öğretim Görevlisi olarak atandı. Halen bu görevi yürütmektedir. 2011 yılında Namık Kemal Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü’nde Yüksek Lisans eğitime başladı ve halen eğitimini sürdürmektedir.