



T.C.
EGE ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü



**FARKLI BİTKİSEL TANEN
KOMBİNASYONLARININ DERİ FİZİKSEL
ÖZELLİKLERİNE ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Yüksek Lisans Tezi

Emre BAŞARAN

Deri Mühendisliği Ana Bilim Dalı

İzmir
2025

T.C.
EGE ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü

**FARKLI BİTKİSEL TANEN
KOMBİNASYONLARININ DERİ FİZİKSEL
ÖZELLİKLERİNE ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Emre BAŞARAN

Danışman : Doç. Dr. Ali YORGANCIOĞLU

Deri Mühendisliği Ana Bilim Dalı
Deri Mühendisliği Yüksek Lisans Programı

İzmir
2025

Emre BAŞARAN tarafından yüksek lisans tezi olarak sunulan “Farklı Bitkisel Tanen Kombinasyonlarının Deri Fiziksel Özelliklerine Etkilerinin Araştırılması” başlıklı bu çalışma EÜ Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği ile EÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Eğitim ve Öğretim Yönergesi'nin ilgili hükümleri uyarınca tarafımızdan değerlendirilerek savunmaya değer bulunmuş ve 04.09.2025 tarihinde yapılan tez savunma sınavında aday oybirliği/oyçokluğu ile başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri:

İmza

Jüri Başkanı : Doç. Dr. Ali YORGANCIOĞLU

Raportör Üye : Doç. Dr. Ersin ÖNEM

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Şükrü ÖMÜR

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI**

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

04/08/2025

İmzası

Emre BAŞARAN



ÖZET**FARKLI BİTKİSEL TANEN KOMBİNASYONLARININ DERİ FİZİKSEL
ÖZELLİKLERİNE ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

BAŞARAN, Emre

Yüksek Lisans Tezi, Deri Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Ali YORGANCIOĞLU

Eylül 2025, 79 sayfa

Bitkisel tanenler, deriye yalnızca tabaklama kabiliyeti kazandırmakla kalmayıp, aynı zamanda doğal görünüm, dolgunluk, sıkılık ve kendine özgü renk tonları sağlamaktadır. Ancak bu renk tonları, özellikle açık ve pastel renk skalasında üretim yapan deri işletmeleri açısından önemli bir kısıt oluşturmaktadır. Aynı tanen ya da tanen kombinasyonlarının sabit konsantrasyonlarda uygulanmasına rağmen, tüketim düzeyi, işlem parametreleri ve ham deri değişkenliğine bağlı olarak oluşan renk farklılıkları sektörde yaygın bir şikâyet konusudur. Endüstriyel ölçekte farklı tanen kombinasyonlarıyla gerçekleştirilen tabaklama işlemlerinde istenmeyen koyu tonlar elde edilmekte, bu tonlarda partiden partiye farklılık gözlemlenmektedir. Renk tonunu stabilize etmek amacıyla yapılan tanen kombinasyonlarında ise, derinin dolgunluk, tokluk ve sertlik gibi fiziksel özelliklerinde olumsuz değişiklikler ortaya çıkmaktadır. Ayrıca bazı bitkisel tabaklanmış derilerde, üretim sonrası bekleme süresine bağlı olarak meydana gelen renk değişimleri ve kararırma problemleri, ürün kalitesini olumsuz yönde etkilemektedir.

Bu tez çalışmasında, bitkisel tanenlerin kombinasyonuna yönelik gerçekleştirilecek optimizasyon çalışması ile; açık tonlarda, tekrarlanabilir ve renk stabilitesi yüksek, yaşlanma ile renk değişimine dirençli, aynı zamanda tokluk ve sertlik özellikleri iyileştirilmiş bitkisel tabaklanmış derilerin üretilmesi amaçlanmaktadır. Bu tez çalışması kapsamında farklı oranlardaki bitkisel tanen

kombinasyonlarının deri fiziksel özellikleri ve renk stabilitesi üzerindeki etkileri detaylı biçimde incelenmiştir. Tekli (%40 Mimoza veya %40 Kebrako), çiftli (Mimoza-Kebrako değişen oranlarda) ve üçlü (%5 sabit Kestane katkılı Mimoza-Kebrako) tanen sistemleriyle gerçekleştirilen tabaklama işlemleri sonucunda elde edilen deriler fizikomekanik testlere ve renksel değerlendirmelere tabi tutulmuştur. Bu kapsamda tez çalışmasında, farklı tanen konsantrasyonu ile üretilmiş derilerde çekme mukavemeti (TS EN ISO 3376), tek kenar yırtılma mukavemeti (TS 4118-1 EN ISO 3377-1), bilye patlama tayini (TS EN ISO 3379), yumuşaklık tayini, shore sertlik D (ASTM D415), büzülme sıcaklığı tayini (IUP 16), renk ölçümü, K/S ölçümü ve yaşlandırma sonrası renk ölçümü değerleri belirlenmiştir.

Sonuç olarak;

Tekli tanen uygulamalarında, Kebrako taneni ile üretilen derilerin çekme ve yırtılma mukavemeti gibi parametrelerde Mimoza tanenine göre daha yüksek değerlere sahip olduğu, buna karşın Mimoza taneninin daha açık renk tonları sağladığı tespit edilmiştir. Çiftli kombinasyonlarda, Mimoza oranı arttıkça açık renk elde edilmesine karşın, fiziksel özelliklerde kısmi düşüşler gözlemlenmiştir. Özellikle C2 (%15 Mimoza + %25 Kebrako) ve C5 (%25 Mimoza + %15 Kebrako) gruplarında renk homojenliği ile birlikte kabul edilebilir düzeyde mekanik performanslar elde edilmiştir.

Üçlü kombinasyonlarda %5 oranında sabit kestane taneni katkısı ile oluşturulan varyasyonlarda, kestanenin renksel katkısı sınırlı olmakla birlikte, Mimoza-Kebrako oranının dengelenmesiyle hem renk tonunun hafifletildiği hem de fiziksel özelliklerin iyileştirildiği gözlemlenmiştir. U2 grubu (%17,5 Mimoza+ %17,5 Kebrako+ %5 Kestane), hem yumuşaklık hem de renk stabilitesi bakımından en dengeli kombinasyonlardan biri olarak öne çıkmıştır.

UV yaşlandırma testleri sonucunda, tüm gruplarda belirli düzeyde renk değişimi meydana gelmiş, ΔE değerleri ile ölçülen bu değişimlerin mimoza oranı yüksek gruplarda daha belirgin olduğu belirlenmiştir. Kebrako oranı arttıkça, yaşlanma sonrası renk değişimi azalmış; bu da Kebrako'nun renksel stabilitesine

olumlu katkı sağladığını göstermiştir. Kestane katkılı gruplarda ise UV ışığa karşı dirençte hafif bir artış kaydedilmiştir.

Genel olarak değerlendirildiğinde, bitkisel tanen kombinasyonlarının optimize edilmesi sayesinde hem açık tonlu hem de fiziksel dayanımı yüksek derilerin üretilebileceği ortaya konmuştur. Bu çalışma, bitkisel tabaklama sistemlerinde yalnızca çevresel sürdürülebilirliği değil, aynı zamanda üretim tekrarlanabilirliğini ve kalite standardizasyonunu da destekleyecek bilimsel veriler sunmaktadır. Elde edilen bulgular, özellikle doğal renkli ve kromsuz deri üretiminde faaliyet gösteren sektör paydaşları için önemli bir referans niteliği taşımaktadır.

Anahtar sözcükler: Deri, bitkisel tanen, vejetal deri, renk, yumuşaklık, sertlik.

ABSTRACT**INVESTIGATION OF THE EFFECTS OF DIFFERENT VEGETABLE
TANNIN COMBINATIONS ON PHYSICAL PROPERTIES OF LEATHER**

BASARAN, Emre

MSc in Leather Eng.

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ali YORGANCIOGLU

September 2025, 79 pages

Vegetable tannins not only impart tanning ability to leather but also contribute to its natural appearance, fullness, firmness and characteristic color tones. However, these color tones pose a significant limitation for leather manufacturers working with light and pastel shades. Despite the use of identical tannins or tannin combinations at constant concentrations, variations in consumption levels, processing parameters and rawhide characteristics result in color inconsistencies, which are frequently reported as a concern by the industry. In large-scale industrial applications involving different tannin combinations, undesired dark shades are often obtained and noticeable variations in tone occur from batch to batch. Efforts to stabilize the color tone through tannin combinations often lead to undesirable alterations in the physical properties of leather such as fullness, firmness and stiffness. Additionally, in some vegetable-tanned leathers, color changes and darkening may occur during the post-production aging period, adversely affecting product quality.

In this thesis study, an optimization of vegetable tannin combinations is aimed to produce vegetable-tanned leathers with light color tones, high repeatability and color stability, resistance to color change upon aging and improved fullness and firmness. This thesis comprehensively investigated the effects of different

vegetable tannin combinations on the physical properties and color stability of leather. Tanning trials were conducted using single (%40 Mimosa or %40 Quebracho), binary (Mimosa-Quebracho in varying ratios) and ternary (Mimosa-Quebracho with 5% fixed Chestnut) tannin systems. The resultant leathers were subjected to a range of physico-mechanical tests and colorimetric evaluations. Within this scope, leathers tanned with various tannin concentrations were evaluated through tensile strength (TS EN ISO 3376), single tear load (TS 4118-1 EN ISO 3377-1), distension and strength of surface (ball burst method) (TS EN ISO 3379), softness measurement, Shore D hardness (ASTM D415), shrinkage temperature determination (IUP 16), color measurement, K/S value assessment and color analysis after artificial aging.

As a result; in single tannin applications, Quebracho tanned leathers exhibited superior tensile and tear strength compared to Mimosa, whereas Mimosa provided lighter color tones. In binary combinations, increasing the Mimosa ratio resulted in lighter shades but led to slight reductions in mechanical performance. Notably, Groups C2 (%15 Mimosa + %25 Quebracho) and C5 (%25 Mimosa + %15 Quebracho) yielded acceptable mechanical strength with relatively light and homogeneous coloration.

In ternary combinations, the addition of 5% Chestnut tannin had limited impact on color but contributed positively to balancing the properties. Particularly, Group U2 (%17.5 Mimosa + %17.5 Quebracho + %5 Chestnut) demonstrated the most balanced outcome in terms of both softness and color stability. Following UV aging tests, all groups exhibited varying degrees of color change (ΔE) with higher Mimosa content correlating with greater color instability. An increase in Quebracho proportion contributed positively to color resistance and a slight improvement was also observed with the inclusion of Chestnut tannin. Overall, the findings indicate that optimized vegetable tannin combinations can yield leathers with both light coloration and enhanced physical performance. This study offers scientific data supporting not only environmentally sustainable tanning but also consistency and standardization in vegetable-tanned leather production. The results serve as a valuable reference for tanners aiming to produce naturally colored, chrome-free leathers with stable properties.

Keywords: Leather, vegetable tannin, sole leather, colour, softness, hardness



ÖNSÖZ

Son yıllarda çevresel sürdürülebilirlik odaklı yaklaşımların önem kazanmasıyla birlikte, deri endüstrisinde kromsuz ve biyobazlı tabaklama sistemlerine olan ilgi giderek artmaktadır. Bu kapsamda, bitkisel tanenler gerek doğal kaynaklı olmaları gerekse çevreye duyarlı üretim süreçlerine olan katkılarıyla alternatif tabaklama ajanları olarak öne çıkmaktadır. Ancak, bu tanenlerin deriye kazandırdığı doğal renk tonları, özellikle açık ve pastel renk skalasında üretim yapan işletmeler için çeşitli teknik zorluklara neden olmaktadır. Renk tonunun her partide farklılaşması, yaşlanma ile kararma gibi istenmeyen etkiler, bu sistemlerin daha kontrollü ve optimize şekilde kullanılması gerekliliğini ortaya koymuştur.

Bu tez çalışmasında, farklı bitkisel tanen kombinasyonlarının deri üzerindeki fiziksel ve renksel etkileri değerlendirilmiş; optimizasyon çalışmaları ile hem estetik hem de fiziksel yönden kararlı, tekrarlanabilir ve sürdürülebilir özellikler sergileyen deri üretimi hedeflenmiştir. Özellikle biyobazlı malzemelerin ön plana çıkarıldığı bu çalışma, çevre dostu yaklaşımları desteklemesinin yanı sıra sektörel uygulamalara doğrudan katkı sağlayacak niteliktedir.

Tez kapsamında yürütülen tüm deneysel çalışmalar, Sepiciler Çaybaşı Deri Sanayi ve Ticaret A.Ş. bünyesinde gerçekleştirilmiş olup; bu yönüyle araştırma hem akademik hem de endüstriyel ölçekte bütüncül bir Ar-Ge çalışması niteliği taşımaktadır. Ayrıca çalışmam boyunca sağladıkları katkılar ve olanaklar için Sepiciler Çaybaşı ailesine de şükranlarımı sunarım.

Bu çalışmayı, çevresel sürdürülebilirliğe katkı sunan her bireyin yoluna ışık tutması dileğiyle sektörün hizmetine sunuyorum.

İZMİR

04/09/2025

Emre BAŞARAN



İÇİNDEKİLERSayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	iv
ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLolar DİZİNİ.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	5
2.1. Deri Sanayinin mevcut durumu	5
2.2. Deri endüstrisinde sürdürülebilirlik yaklaşımları	7
2.3. Tabaklama işlemi	9
2.4. Bitkisel tabaklama.....	13
3. GEREÇ VE YÖNTEM.....	24
3.1 GEREÇ	24
3.2 YÖNTEM	24
3.2.1 Derilerin tabaklama işlemi	24
3.2.2 Optimizasyon işlemleri ve uygulamalar.....	27
3.2.3. Analizler için mamul derilerden örnek alma ve örneklerin analizlere hazırlanması.....	29

3.2.4. Çekme mukavemeti ve uzama yüzdesinin tayini	30
3.2.5. Tek kenar yırtığı yükü tayini	30
3.2.6. Bilye patlama tayini.....	31
3.2.7. Yumuşaklık tayini	31
3.2.8. Shore Sertlik Tayini.....	32
3.2.9. Büzülme sıcaklığı (Ts) tayini	33
3.2.10. Renk Ölçümü Tayini	34
3.2.11. K/S Ölçümü Tayini	35
3.2.12. Derilerde yaşlandırma işlemi.....	37
4. BULGULAR.....	38
4.1. Çekme mukavemeti ve uzama yüzdesi tayini sonucunda elde edilen bulgular	38
4.2. Tek kenar yırtılma yükü tayini sonucunda elde edilen bulgular	40
4.3. Bilye patlama tayini sonucunda elde edilen bulgular	41
4.4. Yumuşaklık tayini sonucunda elde edilen bulgular	44
4.5. Shore D sertlik tayini sonucunda elde edilen bulgular	46
4.6. Büzülme sıcaklığı (Ts) tayini sonucunda elde edilen bulgular	49
4.7. Renk ölçümü tayini sonucunda elde edilen bulgular	51
4.8. Derilerde yaşlandırma işlemi sonrası Minolta renk ölçümü tayini sonucunda elde edilen bulgular	54
4.9. K/S ölçümü tayini sonucunda elde edilen bulgular	59
5. SONUÇ.....	62
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	70

TEŞEKKÜR	78
ÖZGEÇMİŞ.....	79



ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 2. 1. Deri üretiminde kullanılan bazı biyobazlı ürünler (Tegtmeyer, 2023). .9	
Şekil 2. 2. Gallotanen türü bitkisel tanen örneği (Önem, 2015)..... 14	
Şekil 2. 3. Kollajenin polipeptit zinciri ile bitkisel tanenin polifenollerini arasındaki H bağları 15	
Şekil 2. 4. Hidrolize tanen yapıları 16	
Şekil 2. 5. Kondanse tanen yapıları 17	
Şekil 3. 1. Mimoza-Kebrako-Kestane Tanenleri.....24	
Şekil 3. 2. Tabaklama sıvısı.....26	
Şekil 3. 3. Tabaklama işlemi sonu.....26	
Şekil 3. 4. Bitkisel tabaklanmış deriler.....27	
Şekil 3. 5. Bütün deriden örnek alma29	
Şekil 3. 6. Çekme mukavemeti şablonu 30	
Şekil 3. 7. Tek kenar yırtılma yükü analizi şablonu31	
Şekil 3. 8. Yumuşaklık tayini cihazı.....32	
Şekil 3. 9. Büzülme sıcaklığı tayini.....34	
Şekil 3. 10. Konica Minolta CM-3600d cihazı ile renk ölçümü34	



TABLolar DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
Tablo 2. 1. Hidrolize ve kondanse tanenler	18
Tablo 3. 1. Çalışmada kullanılan bitkisel tanenlerin özellikleri	24
Tablo 3. 2. Firma bünyesinde uygulanan deri üretim reçetesi	25
Tablo 4. 1. Derilerin çekme mukavemeti ve çekme uzaması bulguları	38
Tablo 4. 2. Tek kenar yırtığı yükü tayini bulguları	40
Tablo 4. 3. Bilye patlama tayini bulguları	42
Tablo 4. 4. Yumuşaklık tayini bulguları	44
Tablo 4. 5. Shore D sertlik tayini tayini bulguları	47
Tablo 4. 6. Büzülme sıcaklığı (Ts) tayini bulguları	49
Tablo 4. 7. Renk ölçümü tayini bulguları	52
Tablo 4. 8. 24h yaşlandırma sonrası renk ölçümü tayini bulguları.....	54
Tablo 4. 9. 48h yaşlandırma sonrası renk ölçümü tayini bulguları.....	57
Tablo 4. 10. K/S ölçümü tayini bulguları.....	59



1. GİRİŞ

Deri, yüksek dayanım ve performans özellikleri ile birçok farklı endüstriyel alanda kullanım imkânı sunan, biyolojik olarak yenilenebilir ve çevresel döngülerle uyumlu doğal bir malzemedir. Et, süt ve yün gibi temel hayvansal üretim süreçlerinin bir yan ürünü olan ham deri, uygun yöntemlerle işlenerek yüksek katma değerli bir ürüne dönüştürülmektedir (Dikmelik, 2013). Derinin elde edildiği hayvanın türü, yaşı, cinsiyeti ve yetiştirilme koşulları gibi faktörler, derinin fiziksel, mekanik ve kimyasal özellikleri üzerinde doğrudan etkilidir. Hatta aynı tür içerisindeki farklı ırklar arasında bile önemli yapısal farklılıklar gözlemlenmektedir. Bu durum, derinin nihai kullanım alanı belirlenirken performansının değerlendirilmesi açısından kritik rol oynamaktadır (Heidemann, 1993).

Deri ürünler, insanlık tarihinin en eski dönemlerinden itibaren temel yaşam gereçleri arasında yer almıştır. Arkeolojik ve antropolojik veriler, Paleolitik Çağ'dan bu yana insanların deriyi giysi, barınak, eşya ve savaş aleti gibi çeşitli amaçlarla kullandığını ortaya koymaktadır. Özellikle Çin'in Xinjiang bölgesi gibi ekstrem kurak ve düşük nem oranına sahip bölgelerde, bitkisel tabaklanmış derilere ait çok sayıda arkeolojik kalıntının günümüze kadar oldukça iyi korunmuş şekilde ulaşabildiği bilinmektedir. Tunç ve Demir Çağı'na ait olan bu buluntular, yalnızca antik yaşam biçimlerine değil, aynı zamanda deri işleme teknolojilerinin evrimine ilişkin de önemli ipuçları sunmaktadır (Li et al., 2025).

Ancak bu arkeolojik deri örneklerinin uzun yıllar boyunca maruz kaldığı çevresel koşullar, yapısal bozulmalara neden olmuştur. Derinin kurumması, sertleşmesi, şekil kaybı ve renk değişimleri gibi belirtiler, bu bozulmanın en yaygın formları arasında yer almaktadır. Deri, temel yapısal bileşeni kolajen olan doğal bir polimerdir ve zaman içerisinde sıcaklık, nem, ışık, kirleticiler gibi çevresel faktörlerin etkisiyle oksidasyon ve hidroliz gibi kimyasal tepkimelere uğrayabilir. Bu süreçler, kolajenin üçlü sarmal yapısının bozulmasına, zincirlerin kopmasına ve yapının denatürasyona uğramasına yol açmaktadır. Bu bozulmalar, derinin fiziksel özelliklerini olduğu kadar mekanik dayanımını da olumsuz etkilemektedir (Sebestyén et al., 2022). Ayrıca bu faktörlerin tekil ya da bir arada bulunmaları,

derinin farklı bozulma evrelerine geçmesine neden olabilmektedir. Dolayısıyla deri materyalinin uzun süreli korunabilmesi için bozulma süreçlerinin ve bu süreçlere neden olan mekanizmaların bilimsel olarak incelenmesi son derece önemlidir.

Deri sanayi, tekstil, otomotiv, mobilya, ayakkabı ve moda sektörleri gibi geniş bir yelpazede faaliyet gösteren küresel bir endüstri koludur. Estetik, konfor, nefes alabilirlik ve dayanıklılık gibi üstün özellikleri sayesinde, işlenmiş deri ürünleri lüks tüketim pazarının da vazgeçilmez unsurları arasında yer alır. Bununla birlikte, deri üretim süreçleri yüksek su ve kimyasal tüketimi, toksik atık oluşumu ve enerji yoğunluğu nedeniyle çevresel açıdan ciddi eleştirilerle karşı karşıya kalmaktadır. Özellikle sürdürülebilirlik odaklı yaklaşımın güç kazandığı günümüzde, deri sanayisinde kullanılan kimyasalların doğaya ve insan sağlığına etkileri daha derinlemesine sorgulanmaktadır. Üretim sürecinde kullanılan tabaklama ajanlarının çevresel etkileri, bu bağlamda en çok tartışılan konulardan biridir (China et al.,2020).

Bu tartışmaların merkezinde, yaygın olarak kullanılan Krom (III) bazlı tabaklama sistemleri yer almaktadır. Krom (III), kontrollü koşullarda stabil bir tabaklama maddesi olmasına rağmen, uygun olmayan üretim, kullanım ve atık yönetimi süreçlerinde Krom (VI)'ya oksitlenme riski taşımaktadır. Krom (VI), toksik, kanserojen ve çevreye zararlı etkileri nedeniyle uluslararası düzenlemeler kapsamında kısıtlanan tehlikeli kimyasallar listesinde yer almaktadır. Bu nedenle, daha çevre dostu ve sürdürülebilir alternatiflerin geliştirilmesi deri sanayi açısından öncelikli hedeflerden biri haline gelmiştir (Dilek et al., 2019).

Bu noktada, bitkisel kökenli tanenler öne çıkan alternatiflerden biridir. Neolitik dönemden bu yana kullanıldığı bilinen bitkisel tanenler, krom içermemeleri ve metalsiz tabaklama sağlamaları ve biyobazlı olmaları nedeniyle modern çevreci yaklaşımlar açısından yeniden popüler olmuştur (Mavlyanov et al., 2001; Hassan et al., 2023). Ayrıca bu doğal maddeler, derinin dolgunluk, sıkılık, tok duruş gibi fiziksel özelliklerini geliştirme potansiyeline sahiptir (Mavlyanov et al., 2001).

Ham deri, biyobozunur doğal bir yan ürün olup, işlenmeden önce mikroorganizmalara karşı oldukça hassastır. Ancak tabaklama işlemiyle, deri kolajen zincirleri tanenlerle kovalent bağlar oluşturarak mikrobiyal bozunmaya karşı dirençli hale gelir (Kite, 2005). Bu noktada tabaklama maddesinin kolajen matriksine etkin bir şekilde bağlanması, hem kalıcılık hem de mekanik dayanım açısından belirleyici rol oynar. Bu bağlamda bitkisel tanenler, hem çevresel hem de teknik açılardan sürdürülebilir bir çözüm sunmaktadır (Ozkan et al., 2015).

Bununla birlikte, bitkisel tanenlerin sahip olduğu özgün renk tonları deriye geçerek nihai ürün rengini etkileyebilmektedir. Bu durum, özellikle açık tonlarda ve pastel renklerde üretim yapan deri firmaları için ciddi bir problem teşkil etmektedir (Ömür ve Mutlu, 2016).

Farklı bitkisel tanen türleri farklı renkler içerdiğinden, aynı konsantrasyonda dahi kullanım yerlerine göre farklı renk sonuçları doğurabilmektedir. Endüstriyel üretimlerde bu çeşitlilik, renk tonunun kontrolünü ve tekrarını güçleştirmekte; her üretim partisinde beklenmedik renk dalgalanmalarına neden olabilmektedir. Ayrıca, bitkisel tabaklanmış derilerde zamanla (yaşlanma olgusu) meydana gelen beklemeyle bağlı kararırma, sararma ve kızıllaşırma gibi problemler de ürün kalitesi ve müşteri memnuniyeti açısından risk oluşturmaktadır.

Bu sorunların üstesinden gelebilmek için farklı bitkisel tanen kombinasyonlarının optimize edilmesi gereklidir. Ancak bu kombinasyonlar uygulanırken yalnızca renk sabitliği değil, aynı zamanda derinin mukavemet, sıklık ve sertlik gibi performans parametrelerinin de korunması beklenmektedir. Bu yönüyle tanen kombinasyonlarının optimizasyonu, hem estetik hem de fonksiyonel açıdan dengeli bir yaklaşım geliştirilmesini gerektiren çok boyutlu bir problemdir.

Bu tez çalışmasının temel amacı, açık tonlu bitkisel tabaklanmış derilerde kullanılabilecek tanen kombinasyonlarını optimize ederek hem renk stabilitesi hem de fiziksel performans açısından istikrarlı ürünler elde etmektir. Ayrıca, yaşlanma süreci boyunca deride renk değişimi ve mekanik özelliklerdeki bozulmaların minimize edilmesi hedeflenmektedir. Böylece endüstrideki kalite kontrol sorunlarına yönelik uygulanabilir çözümler sunulması amaçlanmaktadır.

Günümüzde, deri endüstrisinde sürdürülebilir üretim uygulamaları yalnızca bir trend değil, aynı zamanda yasal ve toplumsal bir zorunluluk haline gelmiştir. Bu kapsamda biyobazlı hammaddelerin kullanımı, çevresel sorumluluk bilinci ile şekillenen üretim anlayışının vazgeçilmez bir parçası olarak öne çıkmaktadır. Doğal döngülerle uyumlu, geri dönüştürülebilir ve biyobozunur yapıya sahip bitkisel tanenlerin kullanımı, hem çevre dostu üretim prensiplerini desteklemekte hem de endüstrinin karbon ayak izini azaltarak iklim değişikliği ile mücadeleye katkı sunmaktadır.

Sonuç olarak bu tez çalışması, bitkisel tanenlerin doğru kombinasyonlarla kullanılarak hem çevresel sürdürülebilirliğe katkı sağlayan hem de ürün kalitesini artıran yenilikçi bir üretim yaklaşımının geliştirilmesine odaklanmaktadır. Elde edilecek bulguların literatüre katkı sağlaması ve sektör uygulamalarına yol gösterici olması beklenmektedir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Deri Sanayinin mevcut durumu

Deri endüstrisi, insanlık tarihinin bilinen en eski üretim faaliyetlerinden biri olarak kabul edilmekte olup, aynı zamanda döngüsel ekonominin ilk örneklerinden biri olarak değerlendirilmektedir. Gıda sektörünün bir yan ürünü olan ham deriler; ayakkabı, giyim, otomotiv iç döşeme, mobilya kaplamaları ve çeşitli günlük eşya üretimi gibi birçok alanda yüksek dayanıklılık ve estetik özellikleriyle tercih edilen katma değerli ürünlere dönüştürülmektedir (Rosu et al., 2018). Deri sektörünün tarihsel olarak sürdürülebilirliğe dayalı üretim felsefesi, günümüz koşullarında çevresel etki ve kaynak yönetimi açısından yeniden değerlendirilmesi gereken kritik bir yapıyı barındırmaktadır.

Artan refah seviyesi ve değişen moda anlayışı, deri ürünlerine olan küresel talebi yükseltmiş ve bu da sektöre ekonomik anlamda büyük bir ivme kazandırmıştır. 2022 yılında 242,85 milyar dolarlık bir ekonomik hacme ulaşan küresel deri pazarının, 2023–2030 yılları arasında %6,6'lık yıllık bileşik büyüme oranı (CAGR) ile büyüyeceği öngörülmektedir (Facchin et al., 2024). Avrupa'daki deri sanayi ise yaklaşık 36.000 işletme ve 435.000 kişilik istihdamla 48 milyar avroluk bir ciroya sahiptir ve bu rakamlar, küresel pazarın %17'sine denk gelmektedir (Facchin et al., 2024).

Ancak bu ekonomik gelişmelere rağmen, deri üretimi çevresel ve sağlık açısından ciddi etkiler doğurmaktadır. Son yıllarda artan sosyo-ekonomik faaliyetlerin doğal kaynaklar ve ekosistem üzerindeki baskısı, çevresel sürdürülebilirliğin önemini daha da artırmıştır (Sathish et al., 2017). Deri üretimi sürecinde kullanılan kimyasal maddelerin çeşitliliği ve yüksek çevresel etkisi, sektörün sık sık eleştirilmesine neden olmuş, bu da sektörü çevresel sorumluluk ve yeşil dönüşüm açısından yeniden konumlandırma ihtiyacına yöneltmiştir (Peta, 2023).

Sürdürülebilir Giyim Koalisyonu (SAC) tarafından geliştirilen Higg Materyal Sürdürülebilirlik Endeksi, deri ürünlerine yüksek çevresel etki puanı vermektedir. Bu endekse göre, deri 159 etki puanıyla değerlendirilmektedir; bu değer pamuk (98)

ve polyester (44) gibi diğer yaygın tekstil malzemeleriyle kıyaslandığında oldukça yüksektir (SAC, 2020). Deri işleme tesislerinden salınan atık suların, içerdikleri endokrin bozucular nedeniyle; solunum yolu hastalıkları, dermatolojik rahatsızlıklar, karaciğer hasarları ve nörolojik etkiler gibi ciddi sağlık sorunlarına yol açtığı bilinmektedir (ISPRA, 2023). Bu olumsuzlukların kaynağı, üretim süreçlerinde kullanılan geniş yelpazeye sahip kimyasal maddelerdir.

Deri sektörünün çevresel etkilerini azaltmak ve sürdürülebilirliğini sağlamak amacıyla; çevre dostu kimyasalların geliştirilmesi, yeni tekniklerin uygulanması ve mevcut teknolojilerin üretim süreçlerine entegrasyonu hayati öneme sahiptir. Bu sayede, deri üretiminin doğa ile daha uyumlu hale getirilmesi ve sektörün yeşil dönüşümüne katkı sunulması hedeflenmektedir (Deng et al., 2015). Bununla birlikte, kimyasalların çevre ve insan sağlığı üzerindeki potansiyel etkilerini azaltmak amacıyla ulusal ve uluslararası düzeyde çeşitli düzenlemeler ve kısıtlamalar yürürlüğe konulmuştur. Özellikle REACH düzenlemesi; kimyasal maddelerin kayıt altına alınması, değerlendirilmesi, izin verilmesi ve kısıtlanması süreçlerinde üretici ve ithalatçılara ciddi sorumluluklar yüklemekte ve bu bağlamda sektör üzerinde dönüştürücü bir etki yaratmaktadır (REACH, 2015).

Çevresel farkındalık ve kurumsal sürdürülebilirlik açısından önemli roller üstlenen Leather Working Group (LWG) gibi kuruluşlar, deri üretiminde su ve kimyasal tüketiminin azaltılması, enerji verimliliğinin artırılması ve atıkların geri dönüşüm oranının yükseltilmesi gibi hedefler doğrultusunda sanayiye yön göstermektedir. Bu tür çevreci uygulamalara öncülük eden firmalar, çevresel performans puanlarına göre derecelendirilmekte ve bu sayede uluslararası pazarda rekabet avantajı elde etmektedir (Facchin et al., 2024).

Günümüzde tüketici tercihleri yalnızca ürünlerin estetik ve dayanıklılık özellikleri ile sınırlı kalmamakta; ürünlerin çevresel etkileri ve toksikolojik profilleri de daha fazla sorgulanmaktadır. Bu durum, sektörün yeşil kimya, biobazlı ve biyobozunur hammaddeler ve ekolojik üretim tekniklerine yönelmesini zorunlu kılmıştır. Ekolojik sürdürülebilirliğin sağlanabilmesi adına, deri ürünlerinin üretiminde kullanılan maddelerin çevreye olan etkilerinin detaylı biçimde analiz edilmesi ve bu etkilerin minimize edilmesine yönelik teknolojilerin geliştirilmesi

gerekmektedir (Bacardit et al., 2020). Ayrıca, gelişmiş ülkelerde yürütülen risk değerlendirme çalışmaları ve veri tabanı uygulamaları, tehlikeli maddelere karşı önleyici ve düzeltici stratejilerin oluşturulmasına olanak sağlamaktadır.

Deri endüstrisinin uzun vadeli sürdürülebilirliğinin sağlanması, yalnızca ekonomik büyüme ile değil, aynı zamanda çevresel ve toplumsal etkilerin bütüncül biçimde ele alınmasıyla mümkündür. Bu kapsamda yürütülen bilimsel çalışmalar ve geliştirilen sürdürülebilir üretim yaklaşımları, sektörde dönüşüm sürecinin temel yapı taşlarını oluşturmaktadır.

2.2. Deri endüstrisinde sürdürülebilirlik yaklaşımları

Sürdürülebilirlik, deri üretim süreçlerinde yalnızca çevresel etkilerin azaltılmasına yönelik bir yaklaşım değil; aynı zamanda kaynakların verimli kullanılması, üretim kalitesinin artırılması ve ekonomik verimliliğin sağlanması gibi çok boyutlu hedefleri içeren bir strateji bütünüdür (Shirmohammadli et al., 2019). Bu bağlamda sürdürülebilir deri üretimi, çevresel sorumluluk ile ekonomik kazanç arasında denge kurma çabası olarak değerlendirilmektedir.

Günümüzde deri endüstrisinde sürdürülebilirlik yönünde atılan en dikkat çekici adımlardan biri, fosil kaynaklı kimyasal maddelerin kullanımının azaltılarak yerlerine biyobazlı alternatiflerin entegre edilmesidir. Biyobazlı ürünler; bitkiler, hayvanlar ve mikroorganizmalar gibi yenilenebilir biyolojik kaynaklardan elde edilmeleri, biyobozunur olmaları ve çevresel etkilerinin düşük olması nedeniyle sektörde giderek daha fazla ön plana çıkmaktadır (TFL, 2023). Bu ürünler, yalnızca çevre dostu olmakla kalmayıp aynı zamanda üretim süreçlerinin döngüselliklerini artırmakta ve yeşil kimya prensipleri ile uyumlu bir yapı sunmaktadır. Tegtmeyer (2023), deri endüstrisinde faaliyet gösteren birçok öncü firmanın biyobazlı ve biyolojik olarak parçalanabilir kimyasallar geliştirdiğini ve bu ürünlerin üretimin farklı aşamalarında başarıyla uygulandığını bildirmektedir.

Deri üretiminde sürdürülebilirliğin sağlanmasında sadece kullanılan hammaddelerin değil, aynı zamanda üretim süreçlerinin de çevresel etkileri dikkate alınmaktadır. Özellikle kireçlik ve tabaklama işlemleri, toplam çevresel yükün büyük bir kısmını oluşturmaktadır (China et al., 2020). Bu kritik üretim aşamaları

için geliştirilen düşük etkili teknolojiler ve alternatif süreçler, “Mevcut En İyi Teknikler” (Best Available Techniques, 2013) referans belgesinde ayrıntılı biçimde değerlendirilmiştir. Belgede belirtilen teknik göstergeler, sektör paydaşları tarafından çevresel performans iyileştirmeleri için yaygın olarak kabul edilmektedir.

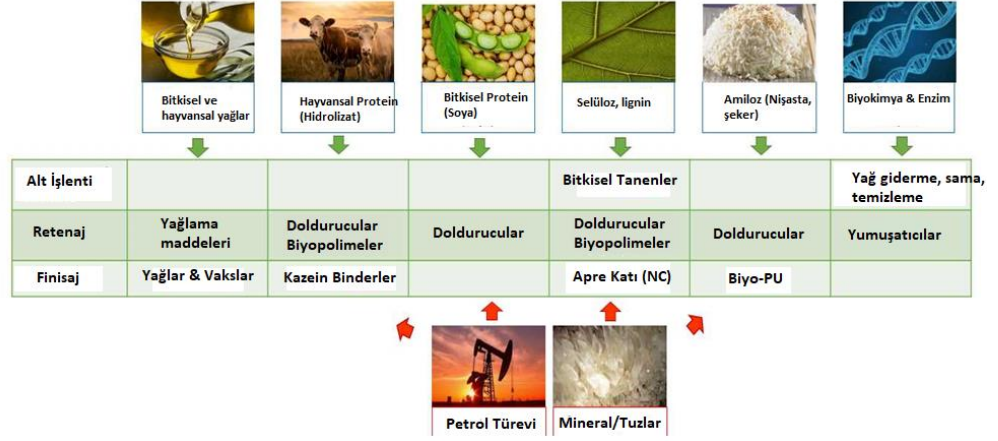
Biyobazlı maddelerin çevresel sürdürülebilirlik hedeflerine katkısı yalnızca yenilenebilir kaynaklardan elde edilmelerinden değil; aynı zamanda biyobozunur olmaları sayesinde doğaya daha az zarar vermelerinden kaynaklanmaktadır. Bu tür maddeler, üretim sonrası çevrede uzun süre kalıcı olmayan yapıları sayesinde çevreye salınan atık yükünü ciddi biçimde azaltmakta ve doğal ekosistemlerdeki döngüsel sürece entegre olabilmektedir (Akın ve ark., 2020). Dolayısıyla biyobazlı kimyasallar, çevresel etkileri azaltmakla kalmayıp, yeşil üretim politikalarının temel taşlarından biri hâline gelmiştir.

Daha temiz üretim ilkeleri doğrultusunda; su ve enerji tüketiminin minimize edilmesi, toksik kimyasalların sınırlandırılması ve zararsız alternatif maddelerin kullanımı öncelikli hedefler arasında yer almaktadır (Moktadir et al., 2018). Bu yaklaşım, yalnızca üretim sırasında oluşan atıkların çevre üzerindeki etkilerini hafifletmeyi değil, aynı zamanda üretimin genel çevresel ayak izini azaltmayı da hedeflemektedir.

Öte yandan, sektörel gelişim ile birlikte şeffaflık, izlenebilirlik ve inovasyon kavramlarına verilen önem de artmıştır. Günümüzde hem lüks segmentte hem de geniş tüketici kitlesine hitap eden deri pazarlarında, sürdürülebilir şekilde üretilmiş, sertifikalı ve izlenebilir ürünlere olan talep artmaktadır. Leather Working Group (LWG) ve I.CE.C gibi kuruluşlar, bu tür üretim süreçlerini teşvik ederek, çevresel kriterlere uyum sağlayan üreticilere sertifikasyon yoluyla destek vermektedir (Facchin et al., 2024).

Tüketici bilincindeki bu değişim ve çevreye duyarlı regülasyonların etkisiyle deri sektörü, daha çevreci bir üretim modeline doğru geçiş yapmaktadır. Ekolojik sürdürülebilirlik ve biyobozunurluk ilkelerine uyum sağlayan deri üretimi, yalnızca çevre koruma hedeflerine değil, aynı zamanda marka değerine, pazarlama

stratejilerine ve uluslararası rekabet gücüne de katkı sağlamaktadır. Bu bağlamda geliştirilen biyobazlı ürünler, Şekil 2.1’de örneklendiği üzere, çevresel hassasiyetin üretimle entegre edilmesinde kilit rol oynamaktadır.



Şekil 2. 1. Deri üretiminde kullanılan bazı biyobazlı ürünler (Tegtmeyer, 2023).

Deri endüstrisinde sürdürülebilirliğin sağlanması; çevre dostu hammadde seçimi, proses optimizasyonu ve atık yönetimi stratejileri ile birlikte, biyobazlı ve biyobozunur kimyasalların yaygınlaştırılması yoluyla mümkün olacaktır. Bu bütüncül yaklaşım, sektörün çevresel yükünü azaltmanın yanı sıra, uzun vadeli ekonomik sürdürülebilirliğini de güvence altına alacaktır.

2.3. Tabaklama işlemi

Deri üretimi, çeşitli mekanik ve kimyasal işlemlerden oluşan kompleks bir süreçtir ve bu işlemler arasında tabaklama basamağı kritik bir öneme sahiptir. Tabaklama, ham haldeki derilerin biyolojik bozunmaya karşı dirençli hale getirilerek dayanıklı ürünlere dönüştürülmesi olarak tanımlanır (Covington, 2009). Bu işlem sırasında tabaklama maddeleri, derinin temel yapısını oluşturan kolajen proteinleriyle etkileşime girerek proteinin moleküler yapısını stabilize eder ve mikroorganizmalar tarafından bozunmasını engeller. Böylece derinin uzun süreli kullanım için elverişli hale gelmesi sağlanır (Dixit et al., 2015).

Tabaklama işleminin etkinliğinin değerlendirilmesinde en yaygın parametrelerden biri büzülme sıcaklığıdır (Ts). Bu sıcaklık değeri, sulu ortamda

yavaşça ısıtılan kolajen lif demetlerinin ani bir büzülme gösterdiği noktadır ve derinin termal stabilitesi için temel bir gösterge kabul edilir. Büzülme sıcaklığını etkileyen faktörler arasında kolajen lifleri arasındaki molekül içi ve moleküller arası etkileşimler önemli rol oynar (Sharphouse, 1989; Covington, 2009). Güçlü kovalent veya koordinatif bağlar oluşturan tabaklama maddeleri, kolajenin stabilizasyonunu artırır ve büzülme sıcaklığını yükseltir. Örneğin, tabaklanmamış doğal kolajenin büzülme sıcaklığı genellikle 45–50 °C iken, krom vb. tabaklama uygulamaları sonrasında bu değer 100 °C ve üzerine çıkabilmektedir (Beghetto et al., 2019; Yao et al., 2019).

Tarihsel olarak deri tabaklamada kullanılan maddeler arasında doğal bitkisel tanenler uzun süre boyunca başlıca yöntem olarak benimsenmiştir. Bitki kısımlarından elde edilen bu doğal tanenlerin kullanımı, 19. yüzyıl ortalarına kadar geleneksel ve yaygın bir uygulamaydı. Ancak 18. yüzyılda, krom tuzlarının tabaklama maddesi olarak kullanımıyla ilgili çalışmalar yapılmaya başlanmış ve bu çalışmalar sonucunda krom tabaklamanın kullanımı yaygınlaşarak deri üretiminde devrim yaratmıştır (Yakalı ve Dikmelik, 1994). Krom tabaklama yönteminin tercih edilmesinde, deri malzemesine yüksek termal stabilite, yumuşaklık ve dayanıklılık gibi önemli avantajlar sağlaması belirleyici olmuştur. Bu özellikleri nedeniyle krom tabaklama, 20. yüzyıl başlarından itibaren hızla yaygınlaşarak sektörde temel bir yöntem haline gelmiş ve kullanılan tabaklama maddelerinin büyük çoğunluğunu oluşturmuştur (Covington, 2009).

Krom (III) tuzları, deri endüstrisinde neredeyse her tür deri mamulünün üretiminde kullanılabilen evrensel bir tabaklama maddesi olarak kabul edilir. Kromla tabaklanmış deriler, üstün hidrotermal stabilite, iyi boyanabilirlik, yüksek ışık haslılığı ve suya karşı direnç gibi avantajlı özellikler sergilemektedir (Hassan et al., 2023). Bununla birlikte, krom (III)'ün belirli koşullar altında toksik ve kanserojen özelliklere sahip krom (VI)'ya dönüşme riski vardır. Bu dönüşüm, krom maddesinin kullanım miktarı, çevresel koşullar ve üretim süreçlerinin kontrolü gibi faktörlere bağlıdır (Hauber and Germann, 1999; Ozkan et al., 2015).

Kromun sağlık ve çevre üzerindeki bu olumsuz etkileri, deri sektöründe alternatif tabaklama maddelerine yönelik araştırmaları tetiklemiştir (Dilek et al.,

2019). Ancak, sektörde mevcut krom tüketimini azaltmaya yönelik alternatif temiz teknolojileri kullanan firma oranı henüz sınırlıdır. Ayrıca alüminyum, zirkonyum veya titanyum gibi diğer metal tuzları da kullanılsa da, bunların çevresel sorunları tamamen çözmediği belirtilmektedir (Anggriyani et al., 2021). Sektörün bir kısmı, "wet-white" olarak adlandırılan kromsuz yöntemleri tercih etmekte ve bu yöntemlerde aldehitler, sentetik tanenler, triozin bazlı tabaklayıcılar veya bitkisel tanenler kullanılmaktadır. Ancak bu yöntemlerle üretilen deriler genellikle fiziksel ve mekanik özellikler açısından krom tabaklanmış derilere göre daha düşük kalitede olup, formaldehit ve bisfenol gibi zararlı maddeler içerebilmektedir (Chiampo et al., 2023).

Alternatif tabaklama yöntemlerinin performansı üzerine yapılan araştırmalarda, farklı maddelerle elde edilen derilerin büzülme sıcaklıkları karşılaştırılmıştır. Bu çalışmalarda krom tabaklanmış derilerin yaklaşık 100°C değerine ulaşabildiği görülürken; fosfonyumla 88°C, zirkonyumla 72°C, alüminyum tabaklayıcılarla ise 69°C gibi daha düşük değerler kaydedilmiştir (Onem et al., 2017).

Üç değerlikli krom tuzlarına alternatif oluşturabilecek yenilikçi ve çevre dostu tabaklama maddeleri özellikle yüksek haslık ve dayanım değerliklerinin beklendiği döşemelik gibi alanlar için büyük önem taşımaktadır (Karaman ve Gülümser, 2016). Krom içermeyen tabaklamaya yönelimin arkasındaki önemli bir itici güç, krom içermeyen derinin en büyük kullanıcısı olan otomotiv endüstrisidir. 2000 yılında Avrupa Birliği'nde (AB) otomotiv endüstrisinin Ocak 2015'e kadar sırasıyla %95 ve %85 oranında yeniden kullanım ve geri dönüşüm hedefine ulaşmasını gerektiren bir Direktif yürürlüğe girmiştir (European Commission, 2023). Ayrıca, direktif yeni araçlarda kurşun, cıva, kadmiyum ve krom (VI) gibi tehlikeli maddelerin kullanımını yasaklamıştır. Böylece, bu özel üretim bölümünde wet-white, kromlu deriye göre öne çıkmıştır. Bu, düzenleyici kısıtlamaların, teknolojik çözümler endüstri tarafından kullanıma sunulmadan önce bile olumlu değişiklikleri teşvik ettiğinin açık bir örneğidir. Benzer şekilde, sıfır atık emisyon direktifi ve UN Agenda 2030 sürdürülebilir hedeflerinin bir sonucu olarak bugün plastik endüstrisi için de bu durum yaşanmaktadır (Beghetto et al., 2023).

Günümüzde deri üreticileri tabaklama kimyasallarını performanslarına, fiyatlarına, kullanım kolaylıklarına, çevresel faktörlere ve estetik özelliklerine (cilt, renk, dokunuş vb.) göre seçmektedir. Aldehitler ve fenol bazlı sentetik tanenler gibi krom içermeyen alternatifler, toksisiteleri nedeniyle Reach kısıtlamalarından muzdardıdır (Pulcra, 2021). Bu nedenle, çevresel açıdan uyumlu ve ekonomik açıdan sürdürülebilir tabaklama maddelerine duyulan ihtiyaç giderek daha acil hale gelmektedir. Alternatif tabaklama maddeleri, bir yandan geleneksel krom tabaklanmış deri ile benzer özelliklere sahip deri sağlamalı, diğer yandan da bu tabaklama maddesi ile üretilecek deri sürdürülebilir deri üretimine katkı sağlayacak şekilde kullanım ömrü sonunda biyobozunabilmelidir.

Bitkisel tanenler çok uzun yıllardır kullanılmakta ve büyük molekül kütlesine sahip (500–20.000 g/mol), çoğunlukla asidik karakterde olan doğal polifenollerdir. Tanenler esas olarak, fenolik hidroksil grupları sayesinde kolajen zincirinde yer alan oksijen atomları veya protonlanmış amin grupları ile hidrojen bağları oluşturarak deri yapısını stabilize ederler (Sebestyén et al., 2019). Bu maddeler doğada yaprak, meyve, kabuk ve odun gibi çeşitli bitki kısımlarından elde edilir (Carşote et al., 2016). Her ne kadar pek çok bitki tanen içeriyor olsa da, yalnızca sınırlı sayıda tür endüstriyel ölçekte yeterli miktarda tanen üretimi için uygundur.

Tarih boyunca bitkisel tanenler deri üretiminde yaygın olarak kullanılmış ve özellikle kültürel miras niteliğindeki deri eserlerde bu yöntemin izlerine rastlanmıştır (Özgünay, 2000). Bununla birlikte, bitkisel tanenle tabaklanmış derilerin açık ya da koyu kahverengi tonlarıyla sınırlı kalması, sert ve hacimli bir yüzey oluşturması ve ışık haslıklarının düşük olması, bu yöntemin her tür deri ürünü için tercih edilmesini engellemektedir (Ozgunay, 2008).

Bitkisel tabaklama yöntemleriyle elde edilen derilerin biyobozunurluk özellikleri ise iyi düzeydedir. Pantazi and Vasilescu (2014) tarafından yürütülen bir çalışmada, bitkisel tabaklanmış derilerin biyolojik olarak bozunma kapasitesinin kromla tabaklanmış derilerden daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu durum, çevreye duyarlı üretim perspektifinden değerlendirildiğinde, bitkisel tanenlerin belirli avantajlar sağladığını ortaya koymaktadır.

Sonuç olarak, bitkisel tanenler, doğal ve yenilenebilir kaynaklardan elde edilmeleri bakımından biyobazlı tabaklama maddeleri sınıfında yer almakta olup, çevresel sürdürülebilirliğin sağlanmasında kritik bir rol üstlenmektedirler. Her ne kadar fiziksel performans açısından krom tabaklamaya tam bir alternatif oluşturmasalar da, biyobozunur olmaları ve ekolojik yapıları nedeniyle sürdürülebilir deri üretimi hedeflerinde öncelikli tercih olarak değerlendirilmektedirler.

2.4. Bitkisel tabaklama

Son yıllarda, doğal ve biyobazlı ürünlere yönelik artan ilgi ve talep doğrultusunda bitkisel tabaklama maddelerinin kullanımı dikkate değer şekilde artış göstermiştir. Bu maddeler, moleküler ağırlıkları yaklaşık 500 ile 3000–4000 Dalton arasında değişen polifenolik bileşiklerdir (Özgünay, 2005).

Bitkisel tabaklamanın tam olarak ne zaman başladığı kesin olarak bilinmemekle birlikte, mevcut literatür bu uygulamanın kökenlerini Antik Mısır'a kadar geri götürmektedir. Konuya dair en güçlü arkeolojik kanıt, İtalyan Mısırbilimci C. Schiaparelli tarafından Yukarı Mısır'da keşfedilen MÖ 5000 yılına tarihlenen bir tabakhanedir. Bu alanda, işlenmiş ve yarı işlenmiş deri parçaları ile birlikte *Acacia nilotica* (Mısır mimozası/akasya) türüne ait tanen içeren bileşenler ve meşe kabuğu parçaları tespit edilmiştir (Ciesla, 2002).

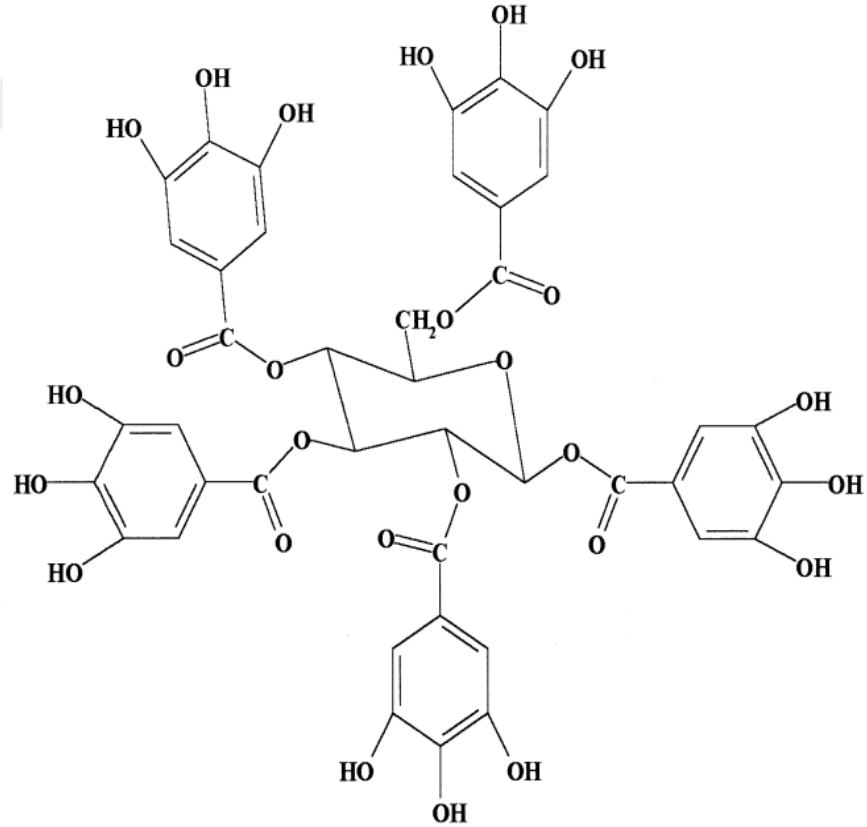
Avrupa'daki Neolitik toplulukların, tanen açısından zengin ağaç kabuklarıyla doldurulmuş su birikintilerinde postları bekleterek deri tabakladıkları öne sürülmektedir. Ayrıca Çin'de MÖ 1000 yılına gelindiğinde bitkisel tabaklamanın bilindiği ve uygulandığı da kaynaklarda belirtilmiştir (Redwood, 2020).

Antik Yunan ve Roma dönemlerinde, tabaklama, ağartma ve yağla yumuşatma işlemlerinin yaygın olarak bilindiği anlaşılmaktadır. Bu dönemlerde kullanılan bitkisel tabaklama maddeleri arasında çam ve kızılâğaç kabukları, nar kabukları, sumak yaprakları, meşe mazıları ve palamut bitkisi yer almaktadır. Yunanlılar, Mısırlılardan *Acacia nilotica* meyvesinin kullanımını da öğrenmişlerdir (Redwood, 2020).

Aynı dönemlerde deri boyamada kullanılan bitkisel maddeler arasında lotus ağacı kabuğu, kök boya (madder), kermes böceği, mavi taş (blue-stone) ve nar kabukları yer almıştır. Bu durum, tabaklama ve boyamada kullanılan hammaddelerin çoğunlukla aynı veya benzer kökenlerden elde edildiğini göstermektedir (Thomson, 2009).

Tanenlerin sadece deri üretiminde değil, boyamada mordant olarak, gıda işleme, meyve olgunlaştırma, geleneksel tıpta ve kahve, kakao, çay ve kırmızı şarap gibi içeceklerin bileşiminde de kullanıldığı bilinmektedir. Özellikle demir tuzlarıyla karıştırıldığında siyah renkli bileşikler oluşturarak mürekkep üretiminde de değerlendirilmiştir (Redwood, 2020).

Bitkisel tanenlerin temel kimyasal yapısı, aromatik bir fenol molekülü (C_6H_5OH) esasına dayanır (Şekil 2.2).

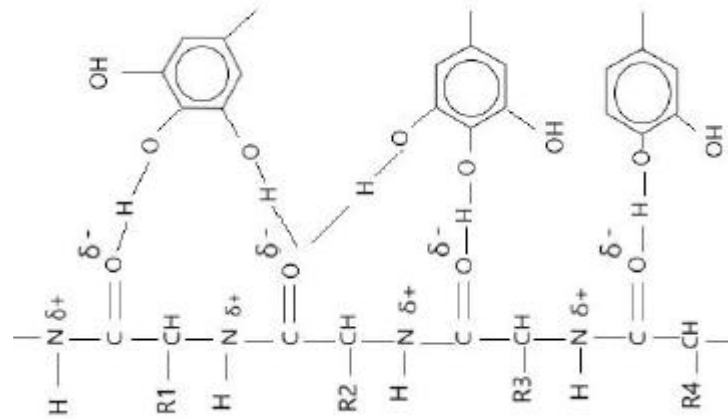


Şekil 2. 2. Gallotanen türü bitkisel tanen örneği (Önem, 2015).

Bu fenolik yapı, tanenlerin kimyasal reaktivitesini ve proteinlerle kompleks oluşturma yeteneklerini belirleyen temel yapı taşıdır. Fenolik bileşikler, bir veya birden fazla hidroksil grubunun aromatik halkalara bağlanmasıyla oluşur ve yapı bakımından oldukça çeşitlilik gösterir. Basit yapıları fenolik asitlerden, oldukça yüksek moleküler ağırlığa sahip tanen polimerlerine kadar değişen bu bileşik grubu, bitkilerde en yaygın bulunan sekonder metabolitler arasında yer almaktadır. Günümüzde bitkilerde tanımlanmış 8000'in üzerinde fenolik yapı bulunduğu bildirilmektedir (Dai and Mumper, 2010).

Fenolik bileşikler bitkinin yaprak, kök, gövde, meyve ve odun gibi birçok dokusunda bulunmakta ve çoğunlukla bitkinin savunma mekanizmasında görev almaktadırlar (Kilicarislan, 2011). Bu bileşikler, biyosentetik olarak fenilalanin ve tirozin gibi aromatik amino asitlerden türeyen, geniş spektrumlu fitokimyasallar grubunu oluşturmaktadır (Shahidi and Nackz, 2004). Fenolik yapıların bu kadar yaygın ve çeşitli oluşu, onları bitki fizyolojisinde olduğu kadar endüstriyel uygulamalarda da oldukça değerli kılmaktadır.

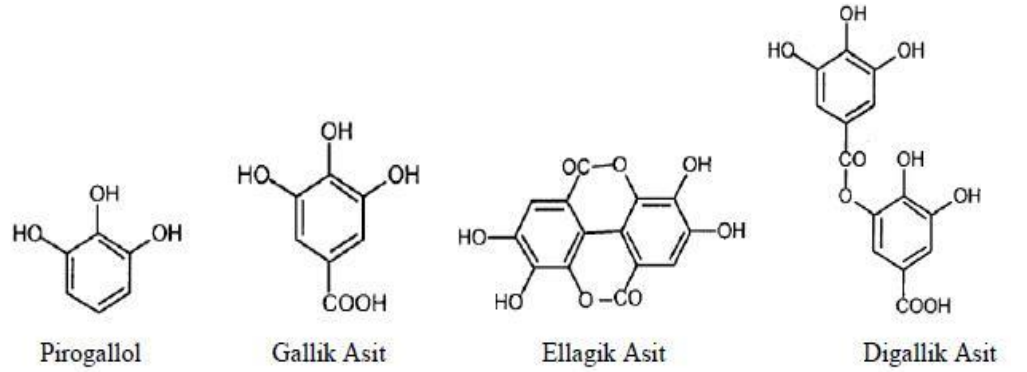
Özellikle deri sanayisinde kullanılan tanenler, fenolik karakterlerinden ötürü kolajen proteinleriyle güçlü bağlar kurarak (Şekil 2.3) derinin stabilize olmasını sağlarlar (Covington, 2009; Kilicarislan and Ozgunay, 2012).



Şekil 2. 3. Kollajenin polipeptit zinciri ile bitkisel tanenin polifenollerindeki H bağları

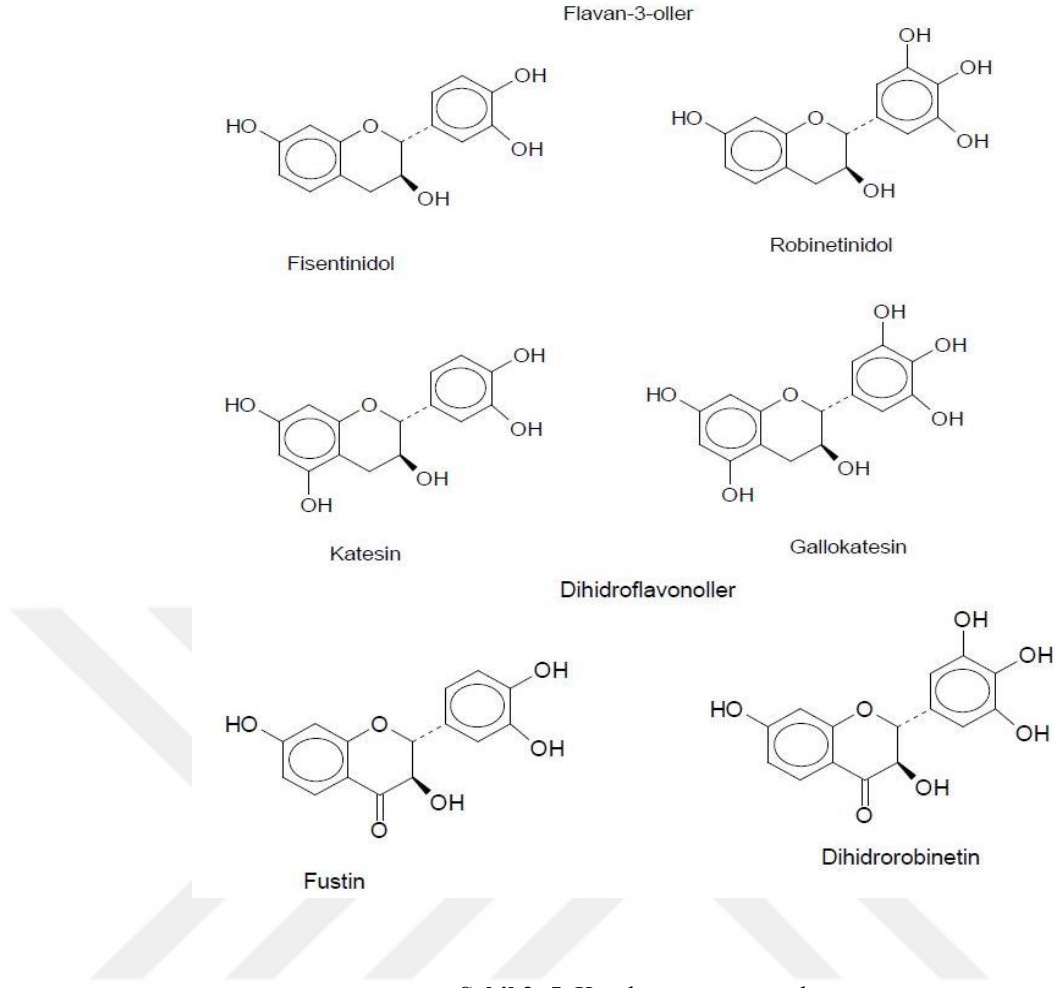
Bu yönüyle, tanenler yalnızca tabaklama ajanı olarak değil; aynı zamanda antioksidan, UV koruyucu, antimikrobiyal ve formaldehit giderici özelliklerinden dolayı çok yönlü işlevsellik gösterirler (Bayramoglu and Civi, 2024a). Deri üretiminde tercih edilen tanenlerin büyük çoğunluğu, bu fenolik yapıların zengin olduğu bitkilerden ekstrakte edilen doğal kaynaklı maddelerdir ve çevre dostu özellikleri nedeniyle sürdürülebilir üretim hedefleri açısından ön plana çıkmaktadır.

Tanenler, kimyasal yapıları ve hidroliz davranışlarına göre başlıca iki temel gruba ayrılmaktadır: hidrolize olabilen tanenler (pyrogallol tipi) ve kondanse tanenler (kateşol tipi) (Covington, 2009). Hidrolize olabilen tanenler, asidik veya bazik ortamda ya da enzimatik etkiyle parçalanabilen ester bağları içeren, genellikle glikoz gibi bir çekirdek yapıya galik asit (gallotanenler) veya ellagik asit (ellagitannenler) birimlerinin bağlanmasıyla oluşan bileşiklerdir (Şekil 2.4). Bu gruptaki tanenlere örnek olarak tara, kestane ve valeks verilebilir.



Şekil 2. 4. Hidrolize tanen yapıları

Öte yandan, kondanse tanenler karbon-karbon bağlarıyla birbirine bağlanmış flavan-3-ol ünitelerinden oluşur ve hidrolize dirençli yapıları ile dikkat çekerler (Şekil 2.5). Kebrako, mimoza ve gambir gibi bitkilerden elde edilen tanenler bu gruba dahildir.



Şekil 2. 5. Kondanse tanen yapıları

Bazı bitkiler yalnızca gallotanen veya ellagitannen gibi spesifik alt grupları sentezlerken, bazı bitkiler hem gallo-hem ellagi-tanenleri ve hatta kondanse tanenleri bir arada içeren kompleks fenolik karışımlar üretme kapasitesine sahiptir. Bu çeşitlilik, tanenlerin kaynak bitkiye bağlı olarak gösterdiği kimyasal yapı farklılıklarını ve tabaklama özelliklerindeki değişimleri açıklar (Covington, 2009).

Hidrolize tanenler grubunda yer alan gibi kaynaklar, günümüzde deri endüstrisinde yaygın biçimde kullanılmaktadır. Hidrolize tanenler, glikoz veya başka bir çok hidroksilli alkol çekirdeğine bağlı galik asit artıklarından oluşan glikozidik bileşiklerdir. Bu tanen türü, daha düşük moleküler ağırlıklı olup, suda hidrolize edilebilir yapıdadır (Bayramoglu and Civi, 2024a). Kondanse tanenler ise yüksek moleküler ağırlıklı polifenolik polimerlerdir ve yapılarında genellikle şeker bulunmaz. Bu nedenle, bu tanenlerin deri üzerindeki etkileri daha kalıcı ve renklendirici niteliktedir. Ayrıca, şekerin deri ağırlığını artırması nedeniyle kondanse tanenler daha hafif ürünler elde edilmesini sağlar (Bayramoglu and Civi,

2024b). Tablo 2.1’de bazı hidrolize ve kondanse tanen örnekleri verilmiştir (Kılıçarışlan, 2011).

Tablo 2. 1. Hidrolize ve kondanse tanenler

Hidrolize tanenler		Kondanse tanenler
<i>Gallotanenler</i>	<i>Ellagitanenler</i>	
Sumak (<i>Rhus coriaria</i>)	Mirobalan (<i>Terminalia chebula</i>)	Mimoza (<i>Acacia mearnsi</i>)
Tara (<i>Ceasalpinia spinosa</i>)	Divi-divi (<i>Ceasalpinia coriaria</i>)	Kebrako (<i>Schinopsis lorentzii</i>)
Teri (<i>Ceasalpinia digyna</i>)	Algarobilla (<i>Ceasalpinia brevifolia</i>)	Gambir (<i>Uncaria gambir</i>)
	Valeks (<i>Quercus macrolepis</i>)	Mangrove (<i>Rhizophora sp.</i>)
	Kestane (<i>Castanea sativa</i>)	Babul (<i>A. arabica</i>)
	Meşe (<i>Quercus sessiliflora</i>)	Avaram (<i>Casia auriculata</i>)

Dünya genelindeki tabaklayıcılar, kullandıkları tanen maddelerini yalnızca kimyasal yapılarına göre değil, aynı zamanda tabaklama süreci sırasında gösterdikleri davranışlara ve üretilen derinin fiziksel özelliklerine göre sınıflandırmışlardır. Örneğin, bazı tanenler hızlı nüfuz ederken bazıları yavaş ama dayanıklı bağlar oluşturur; bazıları ise deriye karakteristik renk tonları kazandırır. Bu çok boyutlu etki alanı, bitkisel tanenlerin hem işlevsel hem de estetik açıdan deri endüstrisindeki önemini pekiştirmektedir.

Tez çalışmasında hidrolize tanen grubundan kestane, kondanse tanen grubundan ise mimoza ve kebrako tanenleri kullanılmıştır. Bu tanenlerin özellikleri aşağıdaki gibidir.

Kestane taneni, *Castanea sativa* türüne ait ağaçlardan elde edilen ve deri endüstrisinde yaygın olarak kullanılan bir hidrolize olabilir tanen türüdür. Bu tür tanenler, özellikle ağaç kabuğu, odun ve meyve kısımlarında yoğun şekilde bulunur. Kestane taneninin yapısında galik asit ve ellagik asit gibi temel

hidroksiaromatik bileşiklerin yanı sıra, kastalin, veskalin, kastalagin, veskalagin, kurigalin, chestanin ve acutissimin A gibi çeşitli fenolik alt birimler de yer almaktadır (Bayramoglu and Civi, 2024a).

Ticari kestane ekstraktları, çoğunlukla hayvan yemleri, gıda endüstrisi ve deri tabaklamada kullanılmak üzere üretilmektedir. Tabaklama uygulamalarında kullanılan standart kestane ekstraktı orta kahve renkli deri verir ve yaklaşık pH 3.5 civarındadır; ancak daha yumuşak bir deri eldesi ve daha az adstrigens etki sağlamak amacıyla boraks, fosfatlar ve çeşitli inorganik tuzlar ile işlenmiş, pH değeri yükseltilmiş (pH 4,5) "tatlandırılmış" versiyonları da mevcuttur. Tatlandırılmış kestane tanenleri, deriye daha iyi nüfuz eder, daha sarımsı tonlarda, yumuşak ve daha esnek bir deri üretimi sağlamaktadır. Buna karşın, saf kestane ekstraktı kullanılarak tabaklanan deriler, daha sert, daha dolgun, daha sıkı bir yapıya sahip olurken; suya ve aşınmaya karşı daha dayanıklı özellik göstermektedir (Yahia et al., 2019).

Ayrıca kestane tanenleri, kromla tabaklanmış derilerin retanaj işleminde de sıklıkla kullanılmakta, bu sayede renk açıcı ve çevresel açıdan avantajlı bir katkı malzemesi olarak öne çıkmaktadır. Hem tek başına hem de sentetik tanenlerle kombine edilerek, yüksek performanslı ve farklı deri türlerine uygun çözümler üretilebilmektedir.

Mimoza taneni, *Acacia mearnsii* türü başta olmak üzere bazı *Acacia* türlerinin kabuklarından elde edilen, kondanse tanenler sınıfına giren bitkisel kökenli polifenolik bir maddedir. Bu ağaç türü, başta Avustralya olmak üzere Güney Afrika ve Güney Amerika'da ticari plantasyonlarla yetiştirilmekte ve özellikle tanen içeriği yüksek olan kabukları sanayiye hammadde olarak sunulmaktadır (Bayramoglu and Civi, 2024b).

Mimoza ekstresi, yapısında bulunan gallol grupları sayesinde hem güçlü protein bağlayıcı özellik sergilemekte hem de sağlık açısından antioksidan, antitümör, antihipertansif ve alerji karşıtı biyolojik etkiler göstermektedir (Xiong et al., 2016).

Deri tabaklamasında kullanımında, mimoza taneni kolajen zincirleri ile hidrojen bağları ve kısmen farklı etkileşimler oluşturarak stabil deri materyali üretir. Ticari olarak en yaygın kullanılan kondanse tanenlerden biri olan mimoza, özellikle ayakkabılık ve saraciye üretiminde tercih edilmektedir. Deriye iyi nüfuz etmesi, sıkı ve iyi bir tutum vermesi, pH değeri (~5.0), iyi bir hidrotermal stabilite sağlaması ve metal tuzları içermemesi gibi çevresel avantajları ile ön plana çıkmaktadır. Kızıl kahveden menekşe rengine kayan renk tonu kazandırır. Mimoza ile tabaklanan derilerin çekme mukavemeti, yırtılma dayanımı ve büzülme sıcaklığı gibi teknik özellikleri; diğer tanenlere göre kabul edilebilir düzeyde olmakla birlikte, özellikle büzülme sıcaklığı yaklaşık 80 °C ile kondanse tanenler için tipik bir değer göstermektedir (Teklemedhin et al., 2023).

Kebrako taneni, Güney Amerika kökenli *Schinopsis balansae* ve *Schinopsis lorentzii* ağaçlarının odun kısmından elde edilen ve kondanse tanenler sınıfına giren doğal bir bitkisel tabaklama maddesidir. Özellikle Arjantin, Paraguay ve Brezilya gibi bölgelerde doğal yayılım gösteren bu türler, yüksek tanen içeriği nedeniyle endüstriyel ölçekte önemli bir ham madde kaynağıdır (Bayramoglu and Civi, 2024b). Ticari olarak temin edilen kebrako ekstresinin tanen içeriği genellikle %65–77 arasındadır ve karakteristik olarak koyu kırmızımsı kahverengi tonda, yoğun pigmentasyon sağlayan bir görünüm sunar. Bu özellik, özellikle sıcak tonlarda koyu renkli bitkisel tabaklanmış deriler elde etmek isteyen üreticiler için tercih sebebidir (Özgünay, 2000).

Kebrako taneninin adstrigenzliği çok yüksektir. Bu nedenle deri yüzeyine bağlanırlar, deri kesitini yavaş tabaklar, bu tanen ile üretilmiş deriler sıkı yapılı ve ışığa duyarlıdır. Kebrako taneni, sıcak suda çözünebilen doğal bir kondanse tanen olup, deri üretiminin son aşamalarında bu formda etkin şekilde kullanılabilir. Ancak üretim sürecinde sülfite ilavesiyle modifiye edildiğinde, daha farklı teknolojik avantajlara sahip olan sülfitlemiş kebrako formu elde edilmektedir. Bu sülfitlemiş versiyon, soğuk suda kolayca çözünebilen yapısıyla öne çıkmaktadır. Ayrıca, modifikasyon sonucunda tanenin deri içerisine penetrasyonu artmakta, çamur oluşumu azalmakta ve tabaklama sonucunda elde edilen derilerin renk tonu daha açık olmaktadır (Yahia et al., 2019). Bu yönleriyle

sülfitlemiş kebrako, klasik kebrako tanenine kıyasla hem uygulama kolaylığı hem de ürün kalitesi açısından üstünlük sağlamaktadır.

Günümüz tüketicisinin yüksek performans beklentileri ve sıkı renk standartları, özellikle doğal içerikli deri üretiminde nihai renk stabilitesini üreticiler açısından kritik bir kalite parametresi haline getirmiştir. Bu bağlamda, bitkisel tanenler yalnızca biyobazlı olmaları ve çevresel sürdürülebilirlikleri nedeniyle değil; aynı zamanda deriye kazandırdıkları sert ama hoş tutum, doğal görünüm ve his, hava ve buhar geçirgenliği gibi fonksiyonel özellikleriyle de tercih edilmektedir (Özgunay, 2008). Ancak bu avantajların yanı sıra, renk değişimlerine karşı duyarlılık ve düşük ışık haslığı gibi önemli sınırlılıklar da göz önünde bulundurulmalıdır (Ömür ve Mutlu, 2016).

Bitkisel tanenlerin kimyasal yapısı, tabaklanmış derilerdeki renk stabilitesini doğrudan etkileyen temel faktörlerden biridir. Bu tanenler, yapılarında bir veya birden fazla aromatik halka taşıyan fenolik bileşikler içerir. Özellikle ultraviyole (UV) ışığına maruz kaldıklarında, bu yapılar fotokimyasal reaksiyonlara girerek kinon türevleri gibi yeni bileşiklere dönüşür ve bu da deri yüzeyinde koyulaşma, sararma ve kırmızıya kayma gibi istenmeyen renk değişimlerine yol açar (Ömür, 2016). Bu fotooksidatif süreç özellikle son yıllarda iç mekânlarda yaygınlaşan UV yayan floresan aydınlatmalar nedeniyle daha da kritik hale gelmiştir (Özgunay et al., 2007; Ömür ve Mutlu, 2016).

Literatürde yapılan karşılaştırmalı çalışmalar, hidrolize tanenlerin ışık haslığı açısından kondanse tanenlere kıyasla daha kararlı olduğunu göstermektedir. Özellikle tara ve kestane gibi hidrolize tanenlerle tabaklanan deriler, ışığa maruz kalma sonrası daha düşük ΔE değerleri gösterirken; kondanse tanenlerle, özellikle gambir ve kebrako ile tabaklanan derilerde ΔE değerlerinin 20'nin üzerine çıktığı bildirilmiştir (Özgunay, 2008). Bu renk sapmaları yalnızca parlaklık kaybı (L^*) ile sınırlı kalmamakta; aynı zamanda renk uzayında a^* (kırmızı eksen) ve b^* (sarı eksen) yönlerinde kaymalarla da kendini göstermektedir. Kondanse tanenlerde bu kaymalar çok daha belirgindir; hidrolize tanenlerde ise genellikle sarı ekseninde sınırlı bir yönelim gözlenmektedir (Özgunay, 2008).

Renk değişim eğrileri incelendiğinde, özellikle ilk 6–12 saatlik ışık maruziyetinde değişimin hızlı olduğu, ardından bu değişimin yavaşladığı ve 24 saatten sonra plato çizdiği raporlanmıştır. Bu durum, tanenin ışıkla girdiği ilk reaksiyonların oldukça agresif olduğunu; ancak zamanla fotooksidatif bozunmaların doğunluğa ulaştığını göstermektedir. Bununla birlikte, her tanenin ışıkla verdiği tepki aynı değildir. Örneğin mimoza ve kebrako gibi iki kondanse tanen bile kendi içlerinde farklılık göstermektedir. Mimoza taneni, yapısındaki prorobinetinidin birimleri ve daha dallanmış yapısı sayesinde, lineer yapılı quebracho'ya göre daha az renk sapsması sergilemektedir (Pasch et al., 2001).

Ayrıca, süflitlenmiş tanen türevlerinin ham tanenlere göre daha açık renkli deriler sağladığı, çözünürlüklerinin daha yüksek olduğu ve ışıkla daha az reaksiyona girdikleri belirtilmiştir (Yahia et al., 2019). Bu bağlamda, tanenin kimyasal modifikasyonunun da renk kararlılığı üzerinde etkili bir faktör olduğu anlaşılmaktadır. Ancak renk stabilitesini etkileyen unsurlar yalnızca tanenin kimyasal yapısıyla sınırlı değildir. Tabaklama işleminde kullanılan yardımcı kimyasallar, ışık kaynağının dalga boyu, ortam sıcaklığı, nem oranı ve deri yüzeyinde kalan kimyasal kalıntılar da bu süreci etkilemektedir. Özellikle yüksek ısı ve nem koşulları, tanenin daha hızlı fotooksidatif bozulmasına neden olmakta ve renk bozulmalarını hızlandırmaktadır (Şahin, 2011).

Sonuç olarak, literatürde yer alan veriler, bitkisel tanenlerin farklı yaşlandırma koşullarına karşı farklı düzeylerde duyarlılığa sahip olduğunu, bu duyarlılığın ise tanenin türüne, kimyasal yapısına ve uygulama koşullarına bağlı olarak değiştirdiğini açıkça ortaya koymaktadır. Sürdürülebilir deri üretimi hedeflenirken, yalnızca biyobazlı içerik kullanımı değil; aynı zamanda yüksek renk kararlılığına sahip tanen sistemlerinin geliştirilmesi de büyük önem arz etmektedir.

Tez çalışmasında tüm bu bilgiler ışığında, farklı bitkisel tanen kombinasyonlarının renk stabilitesi ve fizikomekanik özellikler üzerindeki etkilerinin araştırılması hedeflenmiştir. Bu doğrultuda, deri üretim reçetelerinde hidrolize ve kondanse tanenlerin farklı oranlarda kombinasyonları kullanılarak, hem çevresel sürdürülebilirlik hem de nihai ürün kalitesi açısından optimum dengeyi sağlayacak yeni tabaklama sistemlerinin tasarımı amaçlanmıştır.

Araştırmada, özellikle renk değişim miktarı (ΔE), K/S değeri ve yaşlandırma sonrası renk değerleri, başarı kriterleri olarak değerlendirilmiş; ek olarak yumuşaklık, mukavemet ve sertlik gibi fiziksel özellikler de göz önünde bulundurularak nihai deri kalitesi üzerinde tanen kombinasyonlarının etkisi analiz edilmiştir.



3. GEREÇ VE YÖNTEM

3.1 GEREÇ

Tez çalışmasında, Sepiciler Çaybaşı firması bünyesinde bulunan yerli sığır derileri kullanılmıştır. Reçetelerde kullanılan tabaklama sıvısı (tanen sıvısı), okzalik asit, mimoza, kebrako, sodyum formiyat, sülfirik asit, sodyum bikarbonat, sülfite yağ firma bünyesinden temin edilmiştir. Sentetik tabaklama maddesi olarak kullanılan beyaz sintan ve nötral sintan ise Sintan Kimya bünyesinden temin edilmiştir. Tez çalışmasında kullanılan bitkisel tanenler Şekil 3.1’de gösterilmiştir. Bitkisel tanenlerin özellikleri ise Tablo 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3. 1. Mimoza-Kebrako-Kestane Tanenleri

Tablo 3. 1. Çalışmada kullanılan bitkisel tanenlerin özellikleri

Tanen Türü	Tanen miktarı	Tanen olmayan madde	Nem	pH
Tatlandırılmış kestane	72	22	8	4,5
Sülfite kebrako	73	18	7,5	4,8
Mimoza	67,5	26	6,3	4,7

3.2 YÖNTEM

3.2.1 Derilerin tabaklama işlemi

Vejetal deri üretiminde firma bünyesinde kullanılan 2,0/2,4 mm kalınlığında kanat şeklinde çantalık deri üretiminde kullanılmak üzere işlenen ve kontrol grubu olarak belirlenen tabaklama üretim reçetesi Tablo 3.2’de verilmiştir. Çalışmada

optimizasyon işleminde aynı reçete üzerinden gidilmiş, tanen oranları optimizasyon işlemindeki oranlara göre değiştirilmiştir. Tabaklama işlemi sonunda üretilen deriler Şekil 3.2-Şekil 3.4’de verilmiştir.

Tablo 3. 2. Firma bünyesinde uygulanan deri üretim reçetesi

Proses	Miktar (%)	Malzemeler	Sıcaklık (°C)	Süre	Açıklamalar
Yıkama	100	Su		30dk	pH: 3,5
	0,3	Okzalik Asit			
Süz					
Tabaklama	200	Tabaklama Sıvısı			Bome:12
	3	Nötral Sintan		5 dk.	pH: 4,0
	0,5	Sülfite Yağ	50	20 dk.	
	25	Mimoza		60 dk.	
	10	Kebrako		60 dk	
	2	Beyaz Sintan		.	
	0,5	Sülfite Yağ	50	30 dk	
	5	Kebrako		120 dk	5/55 otomatik
Sabah	+50	Su		60dk	
Yıkama	0,4	Okzalik Asit		30	
Süz-Yıka					pH: 4,0

Üretim reçetesinde kullanılan tabaklama sıvısı (Şekil 3.2), bir önceki üretim partisinin deşarj edilecek olan sıvısıdır. Tabaklama işleminde 100% tanen tüketimi olmamakta ve mutlaka bir miktar tanen sıvı ile birlikte deşarj edilmektedir. Bu sıvının genel tanen/tanen olmayan oranı firma bünyesinde belirli aralıklarla analiz edilmiştir ve değerler ortalama 3,75-4,25 aralığındadır. Bu sıvının tekrar kullanılması tanen israfını önler, su tüketimini düşürür ayrıca düşük yoğunlukta olması sebebiyle tabaklama prosesinin daha sağlıklı olmasını sağlamaktadır.



Şekil 3. 2. Tabaklama sıvısı



Şekil 3. 3. Tabaklama işleminin sonu



Şekil 3. 4. Bitkisel tabaklanmış deriler

3.2.2 Optimizasyon işlemleri ve uygulamalar

Deri üretimi; derinin strüktürel izolasyonu, izole edilmiş lifsi yapının bozulmaz forma dönüştürülmesi için tabaklama, görünüm ve mekanik özellikleri geliştirme uygulamalarını kapsamaktadır. Bu süreç ve uygulamalar etkin üretim reçeteleri tasarımı ve buna bağlı uygun yardımcı madde bileşim ve özelliklerine dayalı değerlendirmeleri gerekli kılmaktadır. Bu tez çalışmasında, bitkisel tanenlerin deri üzerindeki fiziksel ve renk özelliklerini belirlemek amacıyla farklı oranlarda tek, ikili ve üçlü tanen kombinasyonlarıyla tabaklama denemeleri gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın temel amacı, özellikle açık tonlarda tekrarlanabilir ve stabil renk özelliklerine sahip, aynı zamanda dolgunluk ve sertlik gibi fiziksel performans kriterleri iyileştirilmiş bitkisel tabaklanmış deri üretimidir.

Optimizasyon çalışmaları kapsamında toplamda 12 farklı tabaklama grubu oluşturulmuş olup, bu gruplar aşağıda detaylı şekilde sunulmuştur:

Tekli Bitkisel Tanen Uygulamaları;

Bu grupta yalnızca tek bir tanen tipi %40 oranında uygulanmıştır. Amaç, her tanenin deriye tek başına kazandırdığı fiziksel ve renk özelliklerini belirlemektir.

Grup T1: %40 Mimoza Taneni

Grup T2: %40 Kebrako Taneni

Çiftli Bitkisel Tanen Kombinasyonları;

Bu grupta, Mimoza ve Kebrako tanenleri farklı oranlarda kombine edilerek toplamda %40 tanen oranı korunmuş ve 5 ayrı varyasyon denenmiştir. Amaç, tanen oranlarının değişimi ile renk ve fiziksel özelliklerdeki değişimi gözlemlemektir.

Grup C1: %20 Mimoza + %20 Kebrako

Grup C2: %15 Mimoza + %25 Kebrako

Grup C3: %10 Mimoza + %30 Kebrako

Grup C4: %30 Mimoza + %10 Kebrako

Grup C5: %25 Mimoza + %15 Kebrako

Bu gruplarda, renk homojenliği, açık ton elde etme kapasitesi ve fizikomekanik özellikler bakımından en uygun çiftli kombinasyonun belirlenmesi hedeflenmiştir.

Üçlü Bitkisel Tanen Kombinasyonları;

Bu grupta, Mimoza ve Kebrako tanenlerinin yanı sıra %5 oranında sabit tutulan kestane taneni ilave edilmiştir. Toplam tanen oranı yine %40 olarak korunmuştur. Amaç, düşük oranlı üçüncü tanen katkısının vejetal deriler üzerindeki etkisini ve sinerjisini değerlendirmektir.

Grup U1: %12,5 Mimoza + %22,5 Kebrako + %5 Kestane

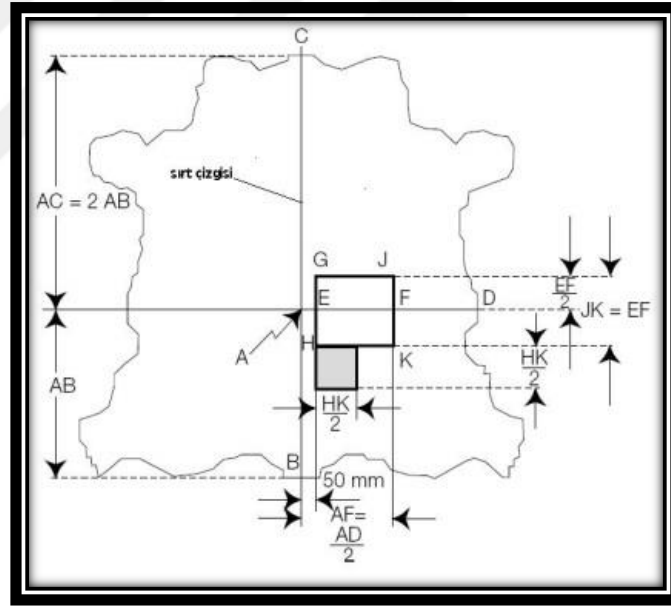
Grup U2: %17,5 Mimoza + %17,5 Kebrako + %5 Kestane

Grup U3: %22,5 Mimoza + %12,5 Kebrako + %5 Kestane

Bu varyasyonlarla, hem fiziksel hem de renk parametrelerinde optimize edilmiş kombinasyonların ortaya konması ve kestane taneninin katkı etkisinin değerlendirilmesi amaçlanmıştır.

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

Yukarıda verilen reçeteler ile üretilmiş derilerden örnek alma TS EN ISO 2418 standardında belirtildiği gibi gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.5). Fiziksel testler için alınacak örnekler Şekil 3.5’de belirtilen GJKH karesinden alınmıştır.

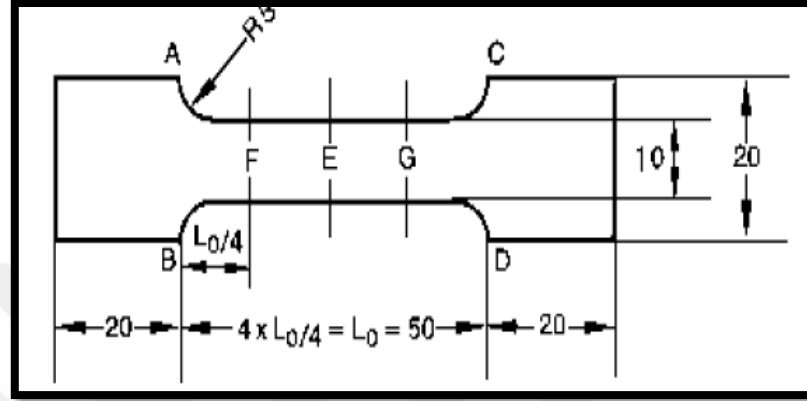


Şekil 3. 5. Bütün deriden örnek alma

Yukarıda ifade edildiği gibi kesilen deri örnekleri TS EN ISO 2419 standart test metodunda belirtildiği gibi 48 saat süreyle % 65 ± 5 bağıl nem içeren, 20 ± 2 °C sıcaklıkta bir odada tutularak kondisyonlanmıştır. Fiziksel testlerde kullanılmak üzere gerekli olan deri kalınlıklarının tayini ise TS EN ISO 2589 Deri - Fiziksel ve mekanik deneyler - Kalınlık tayinine göre yapılmıştır.

3.2.4. Çekme mukavemeti ve uzama yüzdesinin tayini

Deri örneklerdeki çekme mukavemeti ve uzama yüzdelерinin belirlenmesi TS EN ISO 3376 standart test yöntemine göre Shimadzu AG-IS test cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Mamul deriden alınan deri örnekleri çekme mukavemeti analizi için hazırlanan şablonla kesilmiştir (Şekil 3.6).



Şekil 3. 6. Çekme mukavemeti şablonu

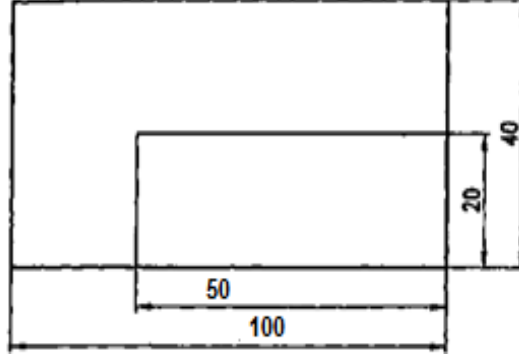
Kesilen deri örnekleri Shimadzu AG-IS test cihazının alt ve üst çenelerine yerleştirilmiştir. Cihaz çalıştırılmış ve deri örnekleri kopana kadar yükleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Deri örneğinin başlangıç kesitinin en yüksek kuvvete oranı çekme mukavemeti olarak hesaplanmaktadır. Hesaplama sonucu çekme mukavemeti N/mm^2 , çekme uzaması % cinsinden verilmiştir. Analizler 4 paralelli olarak gerçekleştirilmiştir.

3.2.5. Tek kenar yırtığı yükü tayini

Mamul hale gelmiş derilerdeki tek kenar yırtılma yükü değişimleri, TS EN ISO 3377-1 Deri - Fiziksel ve mekanik deneyler - Yırtılma yükü tayini - Bölüm 1: Tek kenar yırtığı standardında ifade edildiği gibi ve Shimadzu AG-IS test cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Test için deri örnekleri Şekil 3.7'deki verilen şablona göre keserek hazırlanmıştır. Hazırlanan deri numuneleri, test cihazının çenelerine takılmış ve yükleme işlemi örnek tamamen yırtılana kadar devam etmiştir. Analiz sırasında yırtılma yüklemesi için hesaplanan maksimum kuvvet N cinsinden kaydedilmiştir.

Analizler 4 paralelli olarak gerçekleştirilmiştir.



şekil 3. 7. Tek kenar yırtılma yükü analizi şablonu

3.2.6. Bilye patlama tayini

Deri örneklerinde cilt çatlama dayanımları, ISO 3379-Leather-Determination of distension and strength of surface (Ball burst method) standardına göre gerçekleştirilmiştir.

Analizde lastometre cihazına oturtulan deri numunelerine bilye başlı bir çubuk ile basınç uygulanmış, uygulama sırasında derinin sırça tabakasının çatlama ve patlama aşamasına kadar bilyenin ilerlediği yol, sırça uzama yeteneği (mm), uygulanan kuvvet patlama ve çatlama kuvveti (kgf) olarak kayıt edilmiştir. Analizler 4 paralelli olarak gerçekleştirilmiştir.

3.2.7. Yumuşaklık tayini

Bitkisel tanen kombinasyonu ile üretilmiş derilerde yumuşaklık tayini için BLC ST 300 Softness Tester cihazı kullanılmıştır (şekil 3.8). Numuneler, ölçüm bölgesini tamamen kaplayacak şekilde düzgün biçimde yerleştirilmiş; yüzeyde kırıkılık, kat izi ya da bükülme olmamasına özen gösterilmiştir. Deri, kendi doğal gerginliğinde sabitlenmiş ve cihazın üst kolu, ucundaki manivela basılı durumdayken örnek üzerine indirilerek sabitleme gerçekleştirilmiştir. Ardından manivela serbest bırakılmıştır. Bu noktada, cihaz üzerindeki dijital göstergeden doğrudan yumuşaklık değerü okunmuştur. Cihazdan elde edilen bu değerlerin

spesifik bir ölçü birimi bulunmamakta olup, cihazın kendi sistemine özgü birimler şeklinde kabul edilmektedir.



Şekil 3. 8. Yumuşaklık tayini cihazı

3.2.8. Shore Sertlik Tayini

Sertlik, bir malzemenin dış kuvvetlere karşı şekil değiştirmeye gösterdiği direnç olarak tanımlanabilir ve genellikle izafi bir ölçüm parametresidir. Sertlik testleri, uygulanmasının kolay olması ve malzemeye zarar verme düzeyinin diğer mekanik testlere kıyasla daha düşük olması nedeniyle yaygın şekilde tercih edilmektedir. Ayrıca, malzemenin sertlik değeri ile çekme, kopma ve aşınma gibi diğer mekanik özellikleri arasında genellikle doğrudan bir ilişki söz konusudur.

Plastik ve elastomer gibi esnek yapıdaki malzemelerin sertlik ölçümünde durometre adı verilen cihazlar kullanılır. Bu ölçüm yöntemi literatürde Shore sertlik testi olarak geçmektedir (Güney Ş., 2020). Ölçümlerde, uygulama alanına bağlı olarak genellikle iki farklı tip durometre tercih edilmektedir: Shore A ve Shore D.

Kullanılan uç geometrisi ve uygulanan kuvvet miktarına göre bu iki tip arasında farklılık bulunur. Shore A tipi, yumuşak yapılı malzemelerde kullanılırken, test sırasında yaklaşık 1 kg kuvvet uygulanır. Shore D tipi ise daha sert materyaller için uygundur ve yaklaşık 5 kg'lık bir kuvvetle çalışır.

Testlerin doğru ve güvenilir sonuçlar verebilmesi amacıyla uygulamalar belirli standartlara uygun şekilde gerçekleştirilmiştir. Numuneler, düzgün, sert ve yatay bir yüzey üzerine yerleştirilmiş; cihaz ölçüm sırasında dik konumda sabitlenmiştir. Ölçüm noktaları, her bir numunenin kenarından en az 12 mm içeride olacak şekilde seçilmiş ve her numune için en az 6 farklı noktadan ölçüm alınmıştır. Ölçüm noktaları arasındaki mesafenin en az 6 mm olmasına özen gösterilmiştir. Durometrenin baskı ayağının numune yüzeyine tam temas etmesi sağlanmış, batıcı uç uygulandıktan sonra 15 ± 1 saniye içinde değerler okunmuştur. Ayrıca, anlık ölçüm değerine ihtiyaç duyulan durumlarda, uç batırıldıktan 1 saniye sonra okuma yapılmıştır (Güney Ş., 2020). Bu çalışmada sertlik ölçümleri, Zwick marka test cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiş ve Shore D yöntemi ile değerlendirmeler yapılmıştır (ASTM D415).

3.2.9. Büzülme sıcaklığı (Ts) tayini

IUP 16 standardı test metodu uyarınca, farklı tabaklama maddeleri ile üretilmiş derilerin büzülme sıcaklıklarının (Ts) belirlenmesi işlemi, yavaşça ısıtılan bir su banyosunda, belirlenen kalınlıkta bir deri parçasının ısı etkisi altında büzülme/çekme göstermesi esasına dayanmaktadır. Bu deneyde, 5 cm uzunluğunda deri şeritleri kullanılmıştır. Tüm örneklerin kalınlığı 3 mm'den az olduğundan, şeritlerin genişliği 3 mm olarak ayarlanmıştır. Deri şeritlerinin her iki ucu da, kenarlarından 5 mm içeride olacak şekilde iki delikle delinmiştir. Şeridin bir ucu test düzeneğindeki kancaya, diğer ucu ise iğneye bağlanmıştır.

Deneyin yapılması için, bir beher içine termometre konulmuş ve 350 ml su ile gliserin eşit oranda (1:1) karıştırılmıştır (Şekil 3.9). Suyun sıcaklığı dakikada 2°C artırılarak yükseltilmiş ve her 30 saniyede bir termometrenin ve test cihazının göstergesi ayrı ayrı not edilmiştir. Deri parçası tamamen büzülünceye kadar deneye devam edilmiş ve büzülme gözlemlenen sıcaklık kayıt altına alınmıştır.



Şekil 3. 9. Büzülme sıcaklığı tayini

3.2.10. Renk Ölçümü Tayini

Farklı tanen oranları ve kombinasyonlarıyla tabaklanmış deri numunelerinin renk ölçümleri, Konica Minolta CM-3600d marka küresel spektrofotometre (Şekil 3.10) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümler her numune için 5 paralel noktadan alınarak yapılmış ve ortalama değerler değerlendirmeye alınmıştır.



Şekil 3. 10. Konica Minolta CM-3600d cihazı ile renk ölçümü

Tablo 3.2'de verilen kontrol grubu deri numuneleri ile farklı tanen

kombinasyonları kullanılarak işlem görmüş deriler arasındaki renk farklılıkları, CIELAB 1976 renk farkı formülüne göre hesaplanmıştır. Bu yöntem, referans ve örnek renklerin L, a, b* koordinatları arasındaki doğrusal uzaklığı esas alır ve bu fark ΔE sembolü ile ifade edilir. Hesaplama kullanılan formül şu şekildedir:

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2}$$

CIELAB 1976 renk uzayına göre;

L* değerindeki artış, numunenin daha parlak veya beyaz olduğunu; azalma ise daha koyu veya mat bir görünüme sahip olduğunu göstermektedir.

+a* yönündeki artış kırmızıya, -a* yönündeki artış ise yeşile kaymayı ifade eder.

+b* yönündeki artış sarıya, -b* yönündeki artış ise maviye doğru bir renk değişimini göstermektedir (Göktaş et al., 2006).

Bu hesaplama yöntemi, renk değişimlerinin sayısal olarak değerlendirilmesini mümkün kılarak görsel algının ötesinde objektif karşılaştırma imkânı sunmaktadır.

3.2.11. K/S Ölçümü Tayini

Kubelka-Munk modeli, malzemelerin ışığı nasıl soğurduğu ve nasıl saçtığını matematiksel olarak açıklayan bir optik teoridir. KM teorisi olarak da bilinen bu yaklaşım, özellikle boyalar, kaplamalar ve dağınık saçılma gösteren ince film yapılarının optik özelliklerini incelemek için sıklıkla tercih edilmektedir. Yüzeyin yansıma (reflektans) ya da geçirgenlik özelliklerini anlamada yaygın olarak kullanılan bu model, özellikle optik spektroskopi alanında güçlü bir araç olarak değerlendirilir.

Bu teori, ışık ile malzeme etkileşimini iki temel parametre üzerinden değerlendirir: soğurma katsayısı (K) ve saçılma katsayısı (S). Soğurma katsayısı, gelen ışığın numune tarafından ne kadarının absorbe edildiğini; saçılma katsayısı ise gelen ışığın ne kadarının saçıldığını ifade etmektedir.

Bu bağlamda, K/S oranı, bir numunedeki renk yoğunluğunu (renk şiddeti)

tanımlayan önemli bir parametredir. Bu değer, özellikle yüzey boyamalarında kullanılan boyarmaddenin konsantrasyonu ile doğrudan ilişkilidir ve genellikle reflektans ölçümleri yoluyla hesaplanır. Reflektans (R), bir yüzeyin aldığı ışığın ne kadarını yansıttığını gösterir ve yüzeyin optik performansını değerlendirmede temel bir ölçüttür.

Boyarmadde konsantrasyonunun tayininde kullanılan üç temel yöntem literatürde (Needles, 1986) şu şekilde sıralanmıştır:

Boyama çözeltisindeki boyarmadde konsantrasyonunun zaman içinde azalmasının UV-VIS spektrofotometri ile ölçülmesi,

Boyanmış materyalden uygun bir çözücü ile yapılan ekstraksiyonun analiz edilmesi,

Boyanmış materyalin reflektans değerlerinin ölçülmesi ve Kubelka–Munk denkleminin uygulanması.

Tez çalışmamızda, farklı tanen kombinasyonları ile işlem görmüş deriler için görünür dalga boyundaki (360-700 nm) maksimum absorbanstaki (λ_{maks}) reflektans değeri kullanılarak deri numunelerinin renk şiddeti değerleri aşağıda verilen Kubelka–Munk denklemi ile hesaplanmıştır.

$$K/S = (1 - R)^2 / 2R$$

Bu denklemde:

K: Absorpsiyon katsayısı,

S: Saçılma katsayısı,

R: Maksimum absorpsiyon dalga boyunda ölçülen reflektans değeridir.

Bu yöntem ile hesaplanan K/S değerleri, tanen kombinasyonlarının deri üzerindeki renk yoğunluğu üzerindeki etkilerini karşılaştırmak için kullanılmıştır.

3.2.12. Derilerde yaşlandırma işlemi

Tez kapsamında, farklı bitkisel tanen kombinasyonlarıyla tabaklanmış deri örnekleri, yapay yaşlandırma testine tabi tutulmuştur. Bu işlem, malzemelerin ışık, ısı ve UV radyasyonu gibi çevresel etmenlere karşı dayanımını değerlendirmek amacıyla uygulanmıştır. Deriler, kontrollü sıcaklıkta çalışan ve ultraviyole ışık yayan (254 nm) özel bir kabin içinde, 80 °C’de sırasıyla 24 ve 48 saat süreyle maruz bırakılmıştır. Yaşlandırma işlemi sonrasında, örneklerde meydana gelen renk değişimleri ve renk yoğunluğu farklılıkları görsel ve spektrofotometrik yöntemlerle analiz edilmiştir



4. BULGULAR

4.1. Çekme mukavemeti ve uzama yüzdesi tayini sonucunda elde edilen bulgular

Deri liflerinin çekme dayanımı, kolajenin üçlü sarmal yapısı, fibrillerin birbirine bağlanma düzeni ve çeşitli kimyasallarla kurduğu çapraz bağlar gibi yapısal özelliklere sıkı sıkıya bağlıdır (Covington 1997). Deri üretim reçetelerinde kullanılan maddelerin türü ve miktarı da bu mekanik direnci doğrudan etkilemektedir (Senthil et al., 2015). Nitekim günlük kullanım sırasında deri ürünler farklı büyüklük ve yönde kuvvetlere maruz kalır; derinin kopmadan esneyebilmesi ve yük ortadan kalktığında eski formuna dönebilmesi, kolajen lif demetlerinin çekmeye karşı gösterdiği direnç sayesinde mümkün olur. Bu direnç, laboratuvar ortamında çekme mukavemeti testleriyle nicel olarak belirlenir. Çalışmamızda farklı tanen kombinasyonları ile tabaklanan derilerin çekme mukavemeti değerleri ölçülmüş ve elde edilen veriler Tablo 4.1’de sunulmuştur.

Tablo 4. 1. Derilerin çekme mukavemeti ve çekme uzaması bulguları

Örnek	Çekme mukavemeti (N/mm ²)	Çekme uzaması (%)
Kontrol grubu	24,96	27,45
T1	20,28	30,26
T2	21,45	25,78
C1	18,25	28,61
C2	19,46	27,36
C3	18,63	23,98
C4	16,58	32,54
U1	20,05	30,27
U2	24,48	32,56
U3	22,56	34,25

Tablo 4.1’de verilen veriler, bitkisel tanenlerle tabaklanmış derilerin çekme mukavemeti ve çekme uzaması özelliklerinin tanen kompozisyonuna göre nasıl değiştiğini ortaya koymaktadır. Çekme mukavemeti sonuçları incelendiğinde; kontrol grubunun ortalama çekme mukavemeti 24,96 N/mm² ile en yüksek değer olarak kaydedilmiştir. %40 mimoza taneni içeren T1 grubunda bu değer 20,28 N/mm²’ye düşmüş; yani yaklaşık %19 azalma gözlenmiştir. Kebrako

tanenin olduğu T2 grubunda mukavemet 21,45 N/mm² ile kontrol örneğinden %14 daha düşük çıkmıştır. Mimoza ve kebrako tanenlerinin eşit oranlarda kullanıldığı C1 ve %15 Mimoza + %25 Kebrako içeren C2 gruplarında mukavemetler sırasıyla 18,25 N/mm² ve 19,46 N/mm² olup kontrol örneğine göre %20–27 aralığında düşüşler tespit edilmiştir. Tanen oranı kebrako lehine artan C3 grubunda değer 18,63 N/mm²; mimoza oranı artan C4 grubunda ise 16,58 N/mm² ile en düşük seviyede bulunmuştur. Bu sonuçlar, yüksek mimoza oranının mukavemeti azaltma eğiliminde olduğunu göstermektedir. Üçlü tanen karışımları içeren U gruplarında ise çekme mukavemetinde iyileşmeler görülmüştür: U1 grubu 20,05 N/mm² ile T1 düzeyine benzer bir mukavemet sergilerken, U2 grubunda değer 24,48 N/mm²'ye yükselmiş ve kontrol örneğine yaklaşmıştır; U3 grubunda 22,56 N/mm² olarak kaydedilmiştir. Kestane taneni içeren bu reçetelerin kolajen lifler arasında ek bağlar oluşturarak mukavemeti artırdığı değerlendirilmektedir.

Çekme uzaması sonuçları değerlendirildiğinde; Tablo 3.2'de verilen firma üretim reçetesi ile üretilen kontrol örneğinin çekme uzaması %27,45 olarak belirlenmiştir. T1 grubunda uzama %30,26'ya çıkarak mimosanın deri liflerine esneklik kazandırdığı görülmüştür; buna karşın kebrako taneni içeren T2 grubunda uzama %25,78'e düşmüştür. C1 ve C2 gruplarında uzama değerleri %28,61 ve %27,36 olup kontrollere yakın seyretmiştir; kebrako oranının yüksek olduğu C3 grubunda uzama %23,98'e gerilemiş, bu da yüksek mukavemetli fakat daha az esnek bir yapı oluşturduğunu göstermektedir. Mimoza oranının yüksek olduğu C4 grubunda ise uzama %32,54 ile tüm gruplar arasında en yüksek değeri almış ve bu grubun daha yumuşak, elastik bir yapı sergilediği tespit edilmiştir. Kestane ilaveli U1, U2 ve U3 gruplarında uzama sırasıyla %30,27, %32,56 ve %34,25 olup hem esneklik hem de mukavemette iyileştirmeler sağlanmıştır; özellikle U3 grubu en yüksek uzama değerini göstermiştir.

Bu bulgular, bitkisel tanen kombinasyonlarının derinin mekanik özellikleri üzerinde önemli ve çift yönlü etkileri olduğunu göstermektedir. Yüksek mimoza oranı mukavemeti azaltırken uzamayı artırmakta; yüksek kebrako oranı mukavemeti makul düzeyde tutarken uzamayı sınırlamaktadır. Kestane tanenin ilavesi ise hem mukavemeti hem de uzamayı yükselterek dengeli bir performans sağlamaktadır. Tez çalışmasının genel hedefi doğrultusunda, optimum tanen kombinasyonlarının belirlenmesiyle hem renk stabilitesi hem de mekanik dayanım

açısından özellikleri iyileştirilmiş vejetal deriler elde edilebileceği sonucuna ulaşılmıştır.

4.2. Tek kenar yırtılma yükü tayini sonucunda elde edilen bulgular

Yırtılma mukavemeti, mamul derilerin kullanım ve kalite özelliklerini belirleyen en belirgin kriterlerden biridir. Deri ürünlerin kullanımları sırasında göstereceği performans ve dayanımın göstergesi olup derinin belli bir mesafede yırtılması için harcanan kuvveti ifade etmektedir.

Araştırma kapsamında yapılan denemeler sonucu elde edilen mamul derilerin tek kenar yırtılma yükü değerleri Tablo 4.2’de verilmiştir.

Tablo 4. 2. Tek kenar yırtığı yükü tayini bulguları

Örnek	Tek kenar yırtığı yükü (N)
Kontrol grubu	65,56
T1	62,45
T2	76,59
C1	56,24
C2	68,52
C3	77,85
C4	56,74
U1	78,63
U2	75,49
U3	68,52

Tablo 4.2’de verilen tek kenar yırtılma yükü verileri, farklı tanen kombinasyonlarının derinin yırtılmaya karşı direnci üzerinde belirgin etkiler yarattığını göstermektedir. Tek kenar yırtılma yükü, derinin belirli bir mesafeden yırtılması için gereken kuvveti ifade eder ve kullanım sırasında ortaya çıkabilecek yırtılma gerilmelerine karşı derinin dayanımını yansıtır. Çalışmada kontrol grubunun tek kenar yırtılma yükü 65,56 N olarak ölçülmüştür. %40 mimosa taneni kullanılan T1 grubunda bu değer 62,45 N’ye düşerek kontrol örneğine göre yaklaşık %5’lik bir azalma göstermiştir. Buna karşın %40 kebrako taneni içeren T2 grubunun yırtılma yükü 76,59 N olup kontrol örneğinin %17 üzerine çıkmıştır.

Mimoza ve kebrako tanenlerinin karışımlarında tek kenar yırtılma yükleri oranlara bağlı olarak farklılık göstermiştir. %20 mimosa + %20 kebrako içeren C1 grubunda yük 56,24 N ile en düşük seviyeye inmiş; %15 mimosa + %25 kebrako içeren C2 grubunda ise değer 68,52 N'ye yükselmiştir. Kebrakonun baskın olduğu %10 mimosa + %30 kebrako karışımı (C3) 77,85 N ile T2'yi de aşan bir yırtılma direnci sergilemiş; buna karşın mimosa oranının yüksek olduğu %30 mimosa + %10 kebrako (C4) grubunda değer 56,74 N ile en düşük seviyelerden biri olmuştur. Bu bulgular mimosa taneninin yumuşatıcı etkisi nedeniyle yırtılma direncini zayıflatırken, kebrako taneninin lifler arasında daha stabil bağlar oluşturarak direnci artırdığını göstermektedir.

Kestane ilaveli üçlü karışımlar incelendiğinde;

%12,5 mimosa + %22,5 kebrako + %5 kestane içeren U1 grubunun yırtılma yükü 78,63 N ile en yüksek değer olarak kaydedilmiştir. Bu, kestane taneninin yapıya ek bağlar kazandırarak yırtılma direncini güçlendirdiğini düşündürmektedir. U2 (%17,5 mimosa + %17,5 kebrako + %5 kestane) grubunda yük 75,49 N; U3 (%22,5 mimosa + %12,5 kebrako + %5 kestane) grubunda ise 68,52 N olarak ölçülmüştür. Yani kestane ilavesi tüm karışımlarda direnci artırmış; ancak mimosa oranı arttıkça yırtılma yükündeki iyileşme azalmıştır.

Bu veriler, tek kenar yırtılma direncinin tanen türü ve oranlarına duyarlı olduğunu göstermektedir. Kebrako taneni ve kestane ile yapılan kombinasyonlar yırtılma yükünü artırırken, mimosa ağırlıklı reçeteler yırtılma direncini azaltmaktadır. Dolayısıyla mekanik performans ve renk stabilitesi arasında bir denge arayan bitkisel tabaklama reçetelerinde, kebrako ve kestane tanenlerinin uygun oranlarda kullanılması yırtılma dayanımını optimize etmek açısından kritik bulunmuştur.

4.3. Bilye patlama tayini sonucunda elde edilen bulgular

Deri üretiminde kullanılan tüm maddeler ilk önce sırça ile temas ettiklerinden farklı kimyasal kullanım durumlarında sırça fleksibilitesini kaybedebilir. Sırça uzama yeteneği, bombe yüksekliği üzerinden ve cildin çatlaması ve patlaması yardımıyla tayin edilir. Farklı bitkisel tanen kombinasyonu ile üretilen

derilerin cilt çatlama kuvveti, çatlama mesafesi, patlama kuvveti ve patlama mesafesi Tablo 4.3’de verilmiştir.

Tablo 4. 3. Bilye patlama tayini bulguları

Örnek	Çatlama kuvveti (kgf)	Çatlama mesafesi (mm)	Patlama kuvveti (kgf)	Patlama mesafesi (mm)
Kontrol grubu	18,7	6,8	66,4	11,5
T1	14,2	6,3	62,3	11,7
T2	23,9	7,2	71,4	11,2
C1	20,7	6,7	87,3	10,5
C2	19,3	5,8	78,1	10,8
C3	20,1	6,9	68,8	11,3
C4	16,1	5,5	75,6	11,6
U1	18,9	5,9	67,0	10,4
U2	18,0	6,8	76,5	12,5
U3	19,1	7,7	85,9	10,3

Tablo 4.3’te yer alan bilye patlama testi verileri, bitkisel tanenlerle tabaklanan derilerin yüzey katmanının çatlama ve patlama davranışını ayrıntılı biçimde ortaya koymaktadır. Bu testte ölçülen çatlama kuvveti, sırçanın çatlayarak bombe yapmasına sebep olan maksimum yükü; çatlama mesafesi, bu çatlamanın gerçekleştiği bombe yüksekliğini; patlama kuvveti, deri yüzeyinin yırtılıp kopmasına yol açan nihai yükü; patlama mesafesi ise bu noktadaki deformasyon mesafesini ifade eder.

Çatlama kuvveti sonuçları incelendiğinde; en yüksek çatlama kuvveti %40 kebrako taneniyle tabaklanan T2 grubunda 23,9 kgf olarak ölçülmüş; bu grubu sırasıyla C1 (20,7 kgf), C3 (20,1 kgf) ve U3 (19,1 kgf) takip etmiştir. Bu sonuç, kebrako taneninin ve bazı karışımların sırça üzerinde dayanıklılığı artırdığını göstermektedir. Kontrol örneği 18,7 kgf ile orta seviyede kalmış, kestane ilaveli U1 ve U2 grupları 18,9 kgf ve 18,0 kgf ile benzer performans sergilemiştir. %40 mimoza taneni içeren T1 grubunda çatlama kuvveti 14,2 kgf ile en düşük değer olarak kaydedilmiş; bu da mimoza taneninin diğer tanenlere göre sırça çatlama karşı direnci düşürdüğünü düşündürmektedir. Mimosanın daha yüksek oranda

kullanıldığı %30 mimoza + %10 kebrako karışımı C4 grubunda da kuvvet 16,1 kgf'e gerilemiştir. Çatlama mesafesi bakımından en yüksek değer 7,7 mm ile kestane katkılı U3 grubunda elde edilmiştir; T2 ve C3 grupları da sırasıyla 7,2 mm ve 6,9 mm mesafelerle bu değere yaklaşmıştır. U2 grubunda çatlama mesafesi 6,8 mm ile kontrol örneği (6,8 mm) ile aynı düzeyde kalırken, T1 ve C1 gruplarında mesafeler 6,3–6,7 mm aralığında gerçekleşmiştir. Mimoza oranı yüksek olan C4 grubunda çatlama mesafesi 5,5 mm ile en düşük değer olarak tespit edilmiş; bu durum yüzeyin daha kırılğan hale geldiğini göstermektedir. Yakalı (1982) tarafından kaliteli deriler için minimum 7 mm çatlama mesafesi önerildiği dikkate alınır, yalnızca U3 ve T2 gruplarının bu kriteri karşıladığı görülmektedir.

Tablo 4.3'deki patlama yükleri incelendiğinde en yüksek değer C1 grubunda 87,3 kgf olduğu görülmektedir; U3 grubu 85,9 kgf ile buna çok yakın bir değer sergilemiştir. C2 ve U2 grupları 78,1 kgf ve 76,5 kgf ile orta-üst seviyede kalırken, T2 grubunda patlama kuvveti 71,4 kgf olarak ölçülmüştür. Kontrol örneği 66,4 kgf ve kestane içeren U1 grubu 67,0 kgf ile birbirine yakın değerler vermiştir. En düşük patlama kuvveti 62,3 kgf ile mimoza tanenin baskın olduğu T1 grubunda kaydedilmiştir; C4 grubunda ise 75,6 kgf ile C1 ve C2 gruplarının altında kalmıştır. Bu sonuçlar, karışım tanenlerinin ve özellikle kestane ilavesinin patlama direncini önemli ölçüde artırdığını göstermektedir. Patlama esnasındaki deformasyon mesafesi değerlendirildiğinde, en yüksek patlama mesafesinin 12,5 mm ile U2 grubunda elde edildiği görülmektedir. Bu grubu C4 (11,6 mm), T1 (11,7 mm), C3 (11,3 mm) ve kontrol örneği (11,5 mm) takip etmiştir. Kestane ilaveli U1 ve U3 gruplarında patlama mesafeleri 10,4 mm ve 10,3 mm olup deformasyon kapasitesinin biraz daha sınırlı olduğu tespit edilmiştir. C1 ve C2 gruplarında mesafeler 10,5 mm ve 10,8 mm seviyesinde gerçekleşmiş; en düşük patlama mesafesi ise yüksek kebrako oranının kullanıldığı C1 ve C2 gruplarında görülmemiş, bunun yerine orta seviyedeki T2 grubunda 11,2 mm olarak kaydedilmiştir. Bu dağılım, tanen kombinasyonlarının sadece patlama kuvvetini değil, patlama anındaki elastik deformasyon kapasitesini de etkilediğini göstermektedir.

Genel olarak Tablo 4.3 verilerinde, kebrako tanenin çatlama ve patlama direncini artırdığı, mimoza tanenin ise bu dirençleri nispeten düşürdüğü gözlenmiştir. Kestane ilavesi ve tanen karışımlarının belirli oranları (özellikle U3

ve C1 grupları) hem çatlama hem patlama yüklerini yükseltmekte; ancak patlama mesafeleri bakımından U2 grubu en yüksek elastikiyeti göstermektedir. Tezde vurgulanan optimum tanen kombinasyonu arayışında, mekanik performans açısından U3 ve U2 reçeteleri dikkat çekici sonuçlar vermiştir.

4.4. Yumuşaklık tayini sonucunda elde edilen bulgular

Bitkisel tabaklanmış derilerin nihai kullanım performansı yalnızca mekanik dayanımla sınırlı değildir; deri tüketicilerinin en çok dikkat ettiği özelliklerden biri de “dokunma hissi” olarak tanımlanan yumuşaklıktır. Vejetal tabaklama işlemi, kolajen lifleri üzerinde yüksek yoğunlukta tanen–protein bağları oluşturarak deriye sıkılık ve dolgunluk kazandırır; ancak bu bağlar aynı zamanda lif demetlerinin hareket kabiliyetini sınırlayarak malzemenin sertleşmesine yol açabilir. Giysi, çanta veya eldiven gibi ürünlerde istenen konforun sağlanabilmesi için vejetal derilerin belirli bir esnekliğe ve yumuşaklığa sahip olması gerekir. Bu nedenle yumuşaklık ölçümü, bitkisel tabaklama reçetelerinin değerlendirilmesinde kritik bir parametre olarak kabul edilmektedir.

Tez kapsamında yumuşaklık değerlendirmeleri BLC ST 300 Softness Tester cihazı kullanılarak yapılmıştır. Ortaya çıkan değerler, belirli bir birim sistemine çevrilmemiştir; cihaz kendi ölçeğine özgü bir “yumuşaklık değeri” üretmektedir. Farklı bitkisel tanen kombinasyonu ile üretilen derilerin yumuşaklık değerleri Tablo 4.4’de verilmiştir.

Tablo 4. 4. Yumuşaklık tayini bulguları

Örnek	Yumuşaklık tayini
Kontrol grubu	0,48
T1	1,08
T2	1,06
C1	0,26
C2	0,28
C3	0,44
C4	0,60
U1	0,68
U2	0,46
U3	0,28

Tablo 4.4'teki yumuşaklık tayini sonuçları incelendiğinde %40 mimoza taneniyle tabaklanan T1 grubu 1,08 birim ile en yüksek yumuşaklık değerine ulaştığı, benzer şekilde %40 kebrako taneni içeren T2 grubu 1,06 birim ile çok yüksek bir yumuşaklık gösterdiği tespit edilmiştir. Kontrol grubu deriler ise 0,48 birimlik yumuşaklık değeriyle orta düzeyde bir tutum sunmuştur.

Mimoza ve kebrako tanenlerinin kombinasyonları yumuşaklık üzerinde belirgin etkiler göstermiştir. %20 mimoza + %20 kebrako içeren C1 grubunun yumuşaklık değeri 0,26 birime gerileyerek tüm örneklerin en sert olanı olmuştur; bu oran lifler arasındaki tanen-protein köprü sayısını maksimize ederek yapıyı sıkılaştırmıştır. %15 mimoza + %25 kebrako (C2) grubunda yumuşaklık 0,28 birim ile C1'e göre çok az artmış; %10 mimoza + %30 kebrako (C3) grubunda ise 0,44 birime yükselmiştir, bu da kebrako oranının artmasının yumuşaklığı tekrar bir miktar artırdığını göstermektedir. Buna karşılık %30 mimoza + %10 kebrako (C4) grubunda değer 0,60 birime çıkmıştır; yani mimoza oranı arttıkça yumuşaklık belirgin şekilde iyileşmektedir.

Kestane tanenini içeren üçlü kombinasyonların sonuçları değerlendirildiğinde;

%12,5 mimoza + %22,5 kebrako + %5 kestane (U1) grubunda yumuşaklık değeri 0,68 birim olmuş, %17,5 mimoza + %17,5 kebrako + %5 kestane (U2) grubunda 0,46 birim, %22,5 mimoza + %12,5 kebrako + %5 kestane (U3) grubunda ise 0,28 birim olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlar kestane taneninin mimoza ve kebrako ile birlikte kullanıldığında yumuşaklığı artırabildiğini, ancak kestanenin faydasının mimosa oranı ile birlikte azalıp artabildiğini göstermektedir. Özellikle U1 grubunda 0,68 birimlik değer, yüksek kebrako varlığına rağmen kestane ilavesinin yumuşatıcı etkisini vurgulamaktadır. U3 grubunda ise yüksek mimoza oranına rağmen 0,28 birimlik sertlik, kestane ile kebrako arasındaki sinerjinin bu reçetede farklı bir yapı oluşturduğunu düşündürmektedir.

Genel olarak Tablo 4.4 bulguları, tek bir tanenin yüksek konsantrasyonda kullanılması durumunda yumuşaklığın maksimuma ulaştığını; tanenlerin birlikte kullanılması, özellikle mimoza ve kebrako oranlarının birbirine yakın olması halinde yumuşaklıkta belirgin bir azalma meydana geldiğini ortaya koymaktadır.

Kestane ilavesi, bazı kombinasyonlarda yumuşaklığı artırırken, diğerlerinde tanen–protein bağlarını pekiştirerek sertliği yükseltebilmektedir. Vejetal derilerin yumuşaklık performansının nihai ürün kullanım alanına göre uyarlanması gerektiğinden, bu veriler tanen seçimi ve oranlaması yoluyla istenilen tutum özelliklerinin optimize edilebileceğini göstermektedir.

4.5. Shore D sertlik tayini sonucunda elde edilen bulgular

Deri endüstrisinde “sertlik” olarak adlandırılan özellik, malzemenin dış kuvvetlere maruz kaldığında şekil değiştirmeye karşı gösterdiği direncin bir ölçüsüdür.

Sıklık ise derinin papilla tabakası ile retiküler tabakası arasındaki lif bağlantılarının sıklığı ve düzeniyle ilgili bir özellik olup, yüzeyin düzgün ve gergin görünmesini sağlar. Bazı ham deriler doğal olarak sıkı bir cilt yapısına sahiptir; bazılarında ise lifler arasındaki bağlantılar daha zayıftır ve özellikle kalın, elastik koryum tabakasına sahip olanlarda papilla ve retiküler katmanların birbirinden kayar hale gelmesi sonucu cilt gevşekliği görülür (Smit & Zoon, 2025).

Vejetal tabaklama, kolajen lifleri arasında tanen–protein kompleksleri oluşturarak deriye belirgin bir sıklık ve dolgunluk kazandırır; ancak bu kompleksler liflerin hareketini sınırlayarak malzemenin sertleşmesine neden olabilir. Fazla astringent tabaklama maddesi kullanılması yüzeyde birikmeye, lif paketlerinin arasına küçük parçacıkların sıkışmasına ve bunun sonucunda liflerin birbirinden ayrılmasına neden olmaktadır. Doğru strateji, boşlukları doldurarak iki tabakayı birbirine yaklaştıran tabaklama maddelerini kontrollü miktarlarda kullanmaktır (Smit & Zoon, 2025).

Sertlik değeri, tabaklama reçetesinin seçiminde kritik bir kriterdir çünkü çok sert deriler kullanımda rahatsız edici olabilirken, çok yumuşak deriler de şekil stabilitesini yitirip çabuk deforme olabilmektedir. Shore durometresi, elastomerler ve deri gibi esnek malzemelerde sertlik ölçümü için yaygın olarak kullanılır ve malzemenin yüzeyine belirli bir kuvvetle uygulanan batıcı uçtan sonra batmanın derinliği ölçülerek Shore A veya D ölçeklerinden birine karşılık gelen değer elde edilir. Vejetal deriler genellikle orta sertlik aralığında oldukları için, bu çalışmada

Shore D skalası tercih edilmiştir. Farklı bitkisel tanen kombinasyonları üretilmiş derilerin Shore D sertlik ölçümleri Tablo 4.5’de verilmiştir.

Tablo 4. 5. Shore D sertlik tayini tayini bulguları

Örnek	Shore D sertlik tayini
Kontrol grubu	30,98 D
T1	20,14 D
T2	20,37 D
C1	35,00 D
C2	34,63 D
C3	31,71 D
C4	22,78 D
U1	27,32 D
U2	31,34 D
U3	34,22 D

Tablo 4.5’teki sonuçlar incelendiğinde kontrol grubunun sertliği 30,98 D olarak ölçülmüş ve bu değer referans kabul edilmiştir. Saf mimoza taneniyle tabaklanan T1 ve saf kebrako taneniyle tabaklanan T2 gruplarının sertlikleri sırasıyla 20,14 D ve 20,37 D olarak kaydedilmiştir. Bu değerler, tanen moleküllerinin tek başına uygulandığında lif ağını nispeten daha az sıkılaştırdığını ve derilerin yumuşak-orta sert aralıkta kaldığını göstermektedir. Ancak yumuşaklık tayininde bu grupların en yüksek değerlere sahip olması (T1 = 1,08; T2 = 1,06) dikkate alındığında, sertlik ile yumuşaklık arasında ters bir korelasyon olduğu görülmektedir.

Mimoza ve kebrako tanenlerinin karışımlarında sertlik değerleri belirgin şekilde artmıştır. %20 mimoza + %20 kebrako içeren C1 grubunda sertlik 35,00 D ile en yüksek değeri almış, %15 mimoza + %25 kebrako içeren C2 grubunda 34,63 D ölçülmüştür. Bu oranlar, lifler arasında yoğun tanen-protein bağları oluşturarak yapının sıkılaşmasına neden olmuştur. Bu yüksek sertlik değerleri, bilye patlama testindeki sonuçlarla korele bir şekilde çatlama ve patlama kuvvetlerinin (C1’de 20,7 kgf ve 87,3 kgf; C2’de 19,3 kgf ve 78,1 kgf) yüksek çıkmasına rağmen çatlama mesafelerinin (C1’de 6,7 mm; C2’de 5,8 mm) görece düşük olmasına yol açmıştır. Başka bir ifadeyle, C1 ve C2 grupları yüksek sertlik sayesinde yüksek

dayanım sergilemiş, ancak yüzeylerinin çatlamaya başladığı deformasyon aralığı sınırlanmıştır.

%10 mimoza + %30 kebrako içeren C3 grubunda sertlik 31,71 D olup kontrol değerine yakın bir seviyeye gerilemiş; %30 mimoza + %10 kebrako içeren C4 grubunda ise sertlik 22,78 D ile önemli ölçüde azalmıştır. C4 grubunun bilye patlama sonuçlarına bakıldığında çatlama kuvveti 16,1 kgf ve çatlama mesafesi 5,5 mm olarak ölçülmüş, patlama kuvveti 75,6 kgf, patlama mesafesi 11,6 mm olmuştur. Bu değerler, sertliğin azalmasıyla birlikte çatlama yükünün düştüğünü ancak patlama mesafesinin artarak derinin deformasyon yeteneğinin arttığını göstermektedir. C3 grubunda ise sertlik ve bilye test sonuçları arasında daha dengeli bir ilişki vardır; 31,71 D sertliğe karşılık 20,1 kgf çatlama kuvveti, 6,9 mm çatlama mesafesi ve 68,8 kgf patlama kuvveti elde edilmiştir.

Kestane tanenini içeren üçlü kombinasyonlarda sertlik değerleri farklı davranışlar göstermiştir. %12,5 mimoza + %22,5 kebrako + %5 kestane (U1) grubunda sertlik 27,32 D, %17,5 mimoza + %17,5 kebrako + %5 kestane (U2) grubunda 31,34 D ve %22,5 mimoza + %12,5 kebrako + %5 kestane (U3) grubunda 34,22 D olarak ölçülmüştür. Bu artan eğilim, mimoso oranı yükseldikçe sertliğin arttığını ve kestane taneninin bu gruplarda bağlayıcı etkisini güçlendirdiğini göstermektedir. U3 grubunun yüksek sertliği (34,22 D) bilye testinde yüksek çatlama ve patlama kuvvetleri (19,1 kgf ve 85,9 kgf) ile uyumludur; ancak çatlama mesafesi 7,7 mm olduğu için sertliğe rağmen yüksek elastik deformasyon gözlenmiştir. U2 grubunda orta düzeyde sertliğe (31,34 D) karşılık yüksek patlama mesafesi (12,5 mm) ve orta çatlama kuvveti (18,0 kgf) elde edilmiştir, bu da kestane ilavesinin esneklik kazandırıcı etkisini yansıtır. U1 grubunda ise daha düşük sertlik değeri (27,32 D) çatlama kuvvetinin (18,9 kgf) ve patlama kuvvetinin (67,0 kgf) orta düzeyde kalmasına karşılık çatlama mesafesinin 5,9 mm ile sınırlı kalmasına neden olmuştur. Tablo 4.5'te en yüksek Shore D sertlik değerlerine sahip C1, C2 ve U3 gruplarının tanen kombinasyonları, papilla-retiküler tabaka bağlantılarını güçlendiren ve cilt sıkılığını artıran bir etki yaratmaktadır. Buna karşılık T1 ve T2 gibi saf tanenli ya da C4 gibi mimoza ağırlıklı reçeteler, lifler arasındaki boşlukları artırarak daha gevşek bir cilt ve düşük sertlik üretmiştir.

Sonuç olarak, Tablo 4.5 verileri yumuşaklık bulguları ile ters yönde bir ilişki sergilemekte; yüksek mimosa ve kebrako oranlarının bir arada olduğu reçeteler sertliği artırırken, saf tanenler veya kestane ilaveli dengeli reçeteler sertliği düşürmektedir. Sertlik değerleri ile bilye patlama testi sonuçları arasında genel bir korelasyon bulunmaktadır: yüksek sertlik, yüksek çatlama ve patlama kuvvetleri ile ilişkilidir, ancak çatlama mesafesi çoğu zaman azalmaktadır. Kestane taneni, mimosa ve kebrako oranına bağlı olarak bu ilişkiyi modüle etmekte; bazı gruplarda hem yüksek sertlik hem de yüksek çatlama mesafesinin bir arada görülmesine olanak tanımaktadır. Vejetal derilerin uygulama alanlarına göre sertlik–esneklik dengesinin sağlanabilmesi için tanen türü ve oranlarının dikkatlice ayarlanması gerektiği, bu analizlerin gösterdiği temel sonuçtur.

4.6. Büzülme sıcaklığı (Ts) tayini sonucunda elde edilen bulgular

Derilerde büzülme fenomeni; su varlığında gerçekleşen, kolajen lifleri arasındaki hidrojen, peptit vb. bağların kırılması sonucu elde edilen kinetik prostestir (Usha and Ramasami, 2008). Tez çalışmasında farklı bitkisel tanen kombinasyonu ile üretilmiş derilerin büzülme sıcaklığı değerleri Tablo 4.6’da verilmiştir.

Tablo 4. 6. Büzülme sıcaklığı (Ts) tayini bulguları

Örnek	Büzülme sıcaklığı (°C)
Kontrol grubu	88,24
T1	86,63
T2	83,58
C1	85,64
C2	82,96
C3	86,24
C4	85,12
U1	84,38
U2	89,57
U3	88,41

Büzülme sıcaklığı (Ts), kolajenin termal stabilitesini ve deri içindeki tanen-protein çapraz bağlarının gücünü değerlendiren önemli bir parametredir. Ts, kolajen

liflerindeki hidrojen ve peptit bağlarının su ortamında kopmaya başladığı sıcaklık olarak tanımlanır ve literatürde ham derilerde 60–65 °C, bitkisel tabaklanmış derilerde 70–80 °C, krom tabaklanmış derilerde ise 100 °C civarında olduğu bildirilmektedir (Covington, 2009). Tanen miktarı ve türü arttıkça veya lifler arasında yeni çapraz bağlar oluştuğunda Ts yükselir; dolayısıyla bu değer bitkisel tabaklama reçetelerinin etkinliğini ve derinin ısıya karşı dayanıklılığını göstermesi bakımından önem taşır.

Tablo 4.6’da sunulan veriler farklı tanen kombinasyonlarıyla tabaklanmış derilerin büzülme sıcaklıklarını karşılaştırmaktadır. Kontrol grubunun Ts değeri 88,24 °C olarak ölçülmüş ve bu değer bitkisel tabaklanmış bir derinin yüksek termal stabiliteye sahip olduğunu göstermiştir. %40 mimoza taneni içeren T1 grubunda Ts 86,63 °C’ye düşmüş; %40 kebrako taneni içeren T2 grubunda ise 83,58 °C ile en düşük değer kaydedilmiştir. Mimoza ve kebrako tanenlerinin karışımlarında ise Ts değerleri 82,96–86,24 °C aralığında değişmiştir. %15 mimoza + %25 kebrako içeren C2 grubu 82,96 °C ile en düşük değeri gösterirken, %10 mimoza + %30 kebrako (C3) grubunda 86,24 °C, %30 mimoza + %10 kebrako (C4) grubunda 85,12 °C ölçülmüştür; bu, kebrako oranının artışına rağmen bazı kombinasyonlarda termal stabilitenin bir miktar arttığını göstermiştir. %20 mimoza + %20 kebrako karışımı C1 grubunda Ts 85,64 °C ile orta seviyede kalmıştır.

Kestane taneni içeren üçlü kombinasyonlar Ts açısından değerlendirildiğinde;

%17,5 mimoza + %17,5 kebrako + %5 kestane içeren U2 grubunda büzülme sıcaklığı 89,57 °C ile tüm gruplar arasında en yüksek değeri almış; %22,5 mimoza + %12,5 kebrako + %5 kestane (U3) grubunda da 88,41 °C ile kontrol örneği seviyesine ulaşılmıştır.

%12,5 mimoza + %22,5 kebrako + %5 kestane (U1) grubunda ise Ts 84,38 °C olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlar kestane taneninin termostabiliteyi artırıcı etkisinin olduğunu ve optimum oranın U2’de olduğu gibi mimoza ve kebrako tanenlerinin eşit oranlarda kullanılmasıyla sağlandığını göstermektedir.

Bu büzülme sıcaklığı verileri ile Tablo 4.1’de sunulan çekme mukavemeti değerleri karşılaştırıldığında, genel anlamda yüksek Ts değerlerine sahip grupların yüksek çekme mukavemeti sergileme eğiliminde olduğu görülmüştür. Örneğin, kontrol grubu (88,24 °C) 24,96 N/mm² ile en yüksek çekme mukavemetine sahiptir; U2 grubu 89,57 °C Ts ve 24,48 N/mm² mukavemet ile bu yapıyı doğrulamaktadır. U3 grubunda Ts 88,41 °C iken mukavemet 22,56 N/mm² ile yüksek değerlerdedir; bu da kestane katkısının hem termal stabiliteyi hem de mekanik dayanımı güçlendirdiğini göstermektedir. T1 grubunda orta düzey Ts (86,63 °C) ve daha düşük çekme mukavemeti (20,28 N/mm²) beraber görülmüştür; T2 grubunda Ts 83,58 °C ile düşük, buna rağmen mukavemet 21,45 N/mm² ile T1’den daha yüksek çıkmıştır. C2 grubu en düşük Ts (82,96 °C) ile birlikte orta mukavemet (19,46 N/mm²) sergilemiş; C3 ve C4 grupları ise orta Ts değerleriyle (86,24 °C ve 85,12 °C) mukavemetleri arasında (18,63 N/mm² ve 16,58 N/mm²) benzerlik göstermiştir. C1 grubunda Ts 85,64 °C ve mukavemet 18,25 N/mm² ile orta düzeyde kalmıştır. U1 grubunda Ts 84,38 °C olmasına rağmen çekme mukavemeti 20,05 N/mm²’ye yükselmiş; bu da kestane mekanik dayanımı artırıcı etkisini teyit etmektedir.

Sonuç olarak, büzülme sıcaklığı değerleri bitkisel tanen bileşiminin derinin termal stabilitesine etkisini açıkça göstermekte; özellikle kestane ilaveli reçetelerin (özellikle U2 ve U3) termal stabiliteyi ve çekme mukavemetini birlikte artırdığı görülmektedir. Kebrako taneninin yüksek oranlarda kullanıldığı reçeteler Ts’yi düşürürken, mimoza ve kestane oranlarının dengeli olduğu reçeteler daha yüksek Ts değerleri sağlamaktadır. Büzülme sıcaklığının artması genel olarak çekme mukavemetinin de artmasıyla paralel gitse de, T2 ve U1 grupları gibi istisnalar tanen türünün ve kombinasyonunun mekanik dayanım üzerinde daha karmaşık bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir.

4.7. Renk ölçümü tayini sonucunda elde edilen bulgular

Tabaklama sürecinde kullanılan kimyasallar, bünyelerindeki bileşenlere bağlı olarak derinin tonunu açma, koyulaştırma veya yüzeyde istenmeyen lekeler oluşturma eğilimindedir. Bu nedenle çalışmada tercih edilen bitkisel tanenlerin meydana getirdiği renkler, spektrofotometre ile CIELAB-76 renk uzayında

ölçülerek değerlendirilmiş ve Sepiciler firmasında üretilen kontrol derisi ile karşılaştırılmıştır. Farklı tanen kombinasyonlarıyla muamele edilen derilerin renk parametreleri kontrol örneği üzerinden incelenmiş ve aradaki farklar hesaplanmıştır. Mamul derilerin elde edilen renk değerleri Tablo 4.7’de sunulmuştur.

Tablo 4. 7. Renk ölçümü tayini bulguları

	L*(D65) (Ortalama)	a*(D65) (Ortalama)	b*(D65) (Ortalama)	ΔE
Kontrol grubu	74,11	10,99	18,52	-
T1	83,12	7,37	14,27	10,60
T2	72,66	16,15	25,90	9,12
C1	76,04	10,31	17,88	2,14
C2	73,06	11,65	18,60	1,24
C3	70,31	13,28	19,92	4,65
C4	76,88	10,78	16,09	3,69
U1	82,80	9,25	16,28	9,14
U2	81,88	8,73	15,50	8,63
U3	82,76	10,10	19,37	8,73

Renk ölçüm sonuçları CIELAB 1976 renk uzayında L*, a*, b* koordinatları ve referans kontrol grubu ile kıyaslanan ΔE değerleri üzerinden değerlendirilmiştir. L* parlaklık eksenini, a* kırmızı-yeşil, b* ise sarı-mavi eksenini temsil etmektedir; ΔE ise referans ve kontrol deri arasındaki toplam renk farkını sayısal olarak ortaya koymuştur. Kontrol grubunun L*(D65)=74,11, a*(D65)=10,99 ve b*(D65)=18,52 değerleri referans alınmıştır.

Tablo 4.7 incelendiğinde tek tanenli tabaklamalarda, özellikle %40 mimoza (T1) ve %40 kebrako (T2) kullanılan örneklerde, kontrol grubuna kıyasla belirgin renk değişimleri gözlenmiştir. T1 grubunun L* değeri 83,12’ye yükselmiş, a* ve

b* değerleri sırasıyla 7,37 ve 14,27'ye düşmüştür; buna karşılık $\Delta E=10,60$ olarak hesaplanmıştır. Bu durum, mimoza taneninin daha parlak fakat kırmızı ve sarı tonları zayıflatılmış bir görünüm oluşturduğunu ve kontrol grubuna göre ciddi bir renk farkı yarattığını göstermektedir. T2 grubunda L* değeri 72,66'ya inerken a* 16,15, b* 25,90'a yükselmiş ve $\Delta E=9,12$ olmuştur; kebrako taneninin daha koyu, kırmızı ve sarı tonları baskın bir renk verdiği anlaşılmaktadır. Her iki tek tanenli örnek de hedeflenen açık ve pastel renk skalasından uzaklaşarak, çalışmanın başlangıçta değindiği endüstriyel sorunu doğrulamaktadır.

Çalışmada, mimoza ve kebrako tanenlerinin kombinasyonları (C1–C4) kontrol grubuna en yakın renk özelliklerini sağlamıştır. Özellikle C2 (%15 mimoza + %25 kebrako) için $L^*=73,06$, $a^*=11,65$, $b^*=18,60$ ölçülmüş ve ΔE değeri 1,24 olarak bulunmuştur. C1 (%20 mimoza + %20 kebrako) için $\Delta E=2,14$ 'tür. Bu gruplarda a* ve b* değerleri kontrol grubuna çok yakın olup, renk farkı ihmal edilebilir düzeydedir; renk tonu stabilizasyonu açısından umut vericidir. Buna karşılık C3 ve C4 gruplarında ΔE 'nin 4,65 ve 3,69 birime çıkması, mimoso/kebrako oranındaki değişimin renk stabilitesi üzerinde doğrudan etkili olduğunu ve optimum oranların dışına çıkıldığında renk farkının hızla arttığını göstermektedir.

Mimoza-kebrako-kestane üçlü karışımlarından (U1–U3) elde edilen deriler T1/T2'ye benzer şekilde yüksek parlaklık ($L^*\approx 82$) değerleri sunmakla birlikte ΔE değerleri 8,63–9,14 aralığında kalmıştır. Bu sonuç, %5 kestane ilavesinin renk farkını azaltmak yerine a* ve b* koordinatlarını farklı yönde etkilemesi nedeniyle kontrol grubundan uzaklaştırdığını göstermektedir.

Tezin amacında vurgulandığı üzere, bitkisel tabaklamada açık tonların tekrarlanabilir biçimde sağlanması, renk stabilitesinin yükseltilmesi ve yaşlanmaya bağlı renk değişiminin azaltılması hedeflenmektedir. Elde edilen veriler, tek bir tanenin yüksek konsantrasyonda kullanılması durumunda (T1, T2) önemli renk sapmaları oluşturduğunu; buna karşın mimoza ve kebrako tanenlerinin belirli oranlarda kombinasyonu ile (özellikle C2 ve C1) kontrol grubuna çok yakın, açık ve pastel renklerde derilerin elde edilebildiğini ortaya koymaktadır. Bu kombinasyonlar aynı zamanda ΔE değerlerini en aza indirerek partiden partiye tutarlı renk üretimine

olanak tanıyabilir. Kestane taneni ilavesi ise test edilen oranlarda istenen etkiyi sağlamamış ve renk farkını artırmıştır. Bu bulgular, tez çalışmasının optimizasyon hedefini destekleyecek şekilde, tanen kompozisyonunun dikkatli seçimiyle hem renk hem de fiziksel özelliklerin dengelenebileceğini göstermektedir.

4.8. Derilerde yaşlandırma işlemi sonrası Minolta renk ölçümü tayini sonucunda elde edilen bulgular

Tabaklama prosesi ile dayanıklı hale getirilen deriler ve bunlardan imal edilen ürünler, zamanla sıcaklık, ışık ve nem gibi çevresel faktörlerin yanı sıra kimyasal ve mekanik etkilerin sonucu olarak görünümde olumsuz yönde değişiklik ve performans kaybına uğramaktadır. Bir kullanım eşyasının zaman içinde görünüm ve performansının değişmesi ve bazı özelliklerinin yitirilmesi, literatürde yaşlanma olgusu olarak tanımlanmaktadır. Bu kapsamda, çalışmada uygulanan hızlandırılmış yaşlandırma deneyleri aracılığıyla kontrollü koşullar altında ortaya çıkan değişimler incelenmiş; böylece derinin kullanım sürecindeki davranışı değerlendirilmiştir. Farklı tanen kombinasyonları ile hazırlanmış derilerin 24 saat ve 48 saat yaşlandırma sonrası ölçülen renk parametreleri Tablo 4.8 ve Tablo 4.9’da verilmiştir. Söz konusu tablolarda verilen ΔE renk farkları, her bir derinin yaşlandırma öncesi renk değerleri ile 24 saat ve 48 saatlik hızlandırılmış yaşlandırma sonrasındaki renk değerleri karşılaştırılarak hesaplanmıştır.

24 saatlik hızlandırılmış yaşlandırma sonrasında ölçülen renk koordinatları Tablo 4.8’de sunulmuştur. Bu tabloda her grubun yaşlandırma öncesi ve sonrası L^* , a^* , b^* değerleri ve buna göre hesaplanan ΔE farkları karşılaştırılmıştır. Ölçümler Minolta CM-3600d spektrofotometresi ile alınan beş noktanın ortalaması kullanılarak gerçekleştirilmiştir; dolayısıyla sonuçlar renk değişimindeki genel eğilimleri yansıtmaktadır.

Tablo 4. 8. 24h yaşlandırma sonrası renk ölçümü tayini bulguları

	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	ΔE
	(Ortalama)	(Ortalama)	(Ortalama)	

Kontrol grubu	79,11	13,47	21,98	6,57
T1	82,12	9,85	17,73	4,37
T2	76,66	18,63	29,36	5,84
C1	80,04	12,79	21,34	5,84
C2	77,06	14,13	22,06	5,84
C3	73,31	15,76	23,38	5,21
C4	81,88	13,26	19,55	6,57
U1	84,80	11,73	19,74	4,70
U2	83,88	11,21	18,96	4,70
U3	84,76	12,58	22,83	4,70

Tablo 4.8 incelendiğinde, yaşlandırma koşullarında derilerin parlaklığının (L^*) çoğunlukla arttığı tespit edilmiştir. Kontrol grubu derisinin L^* değeri 74,11'den 79,11'e yükselmiş; a^* ve b^* değerleri sırasıyla 10,99'dan 13,47'ye ve 18,52'den 21,98'e çıkmıştır. Bu yükselişler sonucunda ΔE renk farkı 6,57 olarak hesaplanmıştır; 24 saatlik yaşlandırma sonrasında kontrol derisinin daha açık ve kırmızı-sarı tonlarında bir renge yöneldiği belirlenmiştir.

%40 mimoza taneniyle tabaklanan T1 grubunda ise L^* değeri 83,12'den 82,12'ye gerilemiş; buna rağmen a^* ve b^* parametreleri artmış ve toplam renk farkı ΔE 4,37 olarak kaydedilmiştir. Bu durum mimozanın başlangıçta açık ve nötr tonlar sağladığı; yaşlandırma sırasında ise kontrollü bir kızarma ve karamelize ton sergilediğini göstermiştir.

%40 kebrako taneni kullanılan T2 grubunda L^* değeri 72,66'dan 76,66'ya yükselmiş, kebrakonun başlangıçta yüksek olan a^* ve b^* değerleri yaşlandırma sonrasında daha da artmış (a^* : 16,15 \rightarrow 18,63; b^* : 25,90 \rightarrow 29,36) ve ΔE 5,84 olarak hesaplanmıştır. Bu değer, kebrako taneninin ilk renge göre daha fazla renk değişimine yol açtığını özellikle karamelize tona gitme eğilimi güçlü şekilde ortaya çıkmıştır.

Mimoza ve kebrako karışımı kullanılan C1 ve C2 gruplarında da benzer bir eğilim izlenmiş, L* değerleri yaklaşık 4 birim artmış, a* ve b* değerleri diğer gruplarla benzer oranlarda yükselmiş ve ΔE 5,84 olarak bulunmuştur. Karışım oranlarının dengeli olması nedeniyle, yaşlandırma sonrası renk değişiminin kebrako veya mimoza ağırlıklı gruplar kadar keskin olmadığı görülmüştür.

%10 mimoza + %30 kebrako içeren C3 grubunda parlaklık artışı daha sınırlı (≈ 3 birim) kalmış, a* 13,28'den 15,76'ya, b* ise 19,92'den 23,38'e yükselmiş ve ΔE 5,21 olarak hesaplanmıştır. Bu grup, sarı-kırmızı kayışın daha kontrollü gerçekleştiği bir örnek olarak dikkat çekmektedir. Buna karşılık %30 mimoza + %10 kebrako içeren C4 grubunda L* artışı 5 birim olmuş, a* ve b* değerlerindeki artışların ardından ΔE 6,57'ye ulaşmıştır. Mimoza oranının yüksek olması, yaşlandırma sonrasında parlaklığın ve renk farkının artmasına yol açmıştır.

Üçlü tanen karışımları içeren U1, U2 ve U3 grupları incelendiğinde, L* artışları 2 birim civarında kalmıştır; a* artışları 9,25–10,10 aralığından 11,73–12,58 aralığına, b* artışları ise 15–19 aralığından 19–22 aralığına yükselmiştir. ΔE değerleri 4,70 olup renk değişiminin kontrollü seyrettiği görülmüştür. Kestane tanenin varlığı, yaşlandırma sırasında kırmızılık ve sarılık artışını bir miktar sınırladığı için bu gruplar renk stabilitesi açısından en iyi performansı sergilemiştir.

Sonuç olarak, Tablo 4.8'deki veriler 24 saatlik yaşlandırma sonrasında tüm gruplarda kırmızıya (a*) ve sarıya (b*) kayış olduğunu, parlaklığın ise çoğunlukla arttığını ortaya koymuştur. Renk farkı (ΔE) değerleri 4,37–6,57 aralığında değişmekte olup, en düşük ΔE değeri T1 grubunda, en yüksek ΔE değerleri ise kontrol grubu ve C4 grubunda gözlenmiştir. Bu bulgular, tanen bileşiminin yaşlandırma süreçlerindeki renk stabilitesi üzerinde belirleyici olduğunu ve mimoza ile kestane tanenlerinin renk değişimini sınırlama potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir.

Tablo 4.9'da bitkisel tabaklanmış derilerde 48 saatlik hızlandırılmış yaşlandırma sonrasında ölçülen renk koordinatları verilmiştir.

Tablo 4. 9. 48h yaşlandırma sonrası renk ölçümü tayini bulguları

	L*(D65) (Ortalama)	a*(D65) (Ortalama)	b*(D65) (Ortalama)	ΔE
Kontrol grubu	81,11	13,88	23,10	8,85
T1	83,12	10,26	18,85	5,42
T2	78,66	19,04	30,48	8,08
C1	82,04	13,20	22,46	8,08
C2	79,06	14,54	23,18	8,08
C3	75,31	16,17	24,50	7,37
C4	83,88	13,67	20,67	8,85
U1	85,80	12,14	20,86	6,19
U2	84,88	11,62	20,08	6,19
U3	85,76	12,99	23,95	6,19

Tablo 4.9’da sunulan 48 saatlik hızlandırılmış yaşlandırma verileri, derilerin CIELAB renk parametrelerinde ilk 24 saatten sonra da devam eden değişimlerin boyutunu ve tanen bileşimine bağlı duyarlılıklarını ortaya koymaktadır. Önceki tabloda belirginleşen kırmızı ve sarı bileşenlerdeki artış eğilimi, 48 saatlik yaşlandırma sonunda bütün gruplarda sürmüştür. Kontrol örneğinde parlaklık değeri (L*) 79,11’den 81,11’e çıkmış, a* 13,47’den 13,88’e, b* ise 21,98’den 23,10’a yükselmiştir; böylece 24 saatlik yaşlandırmada 6,57 olan ΔE değeri 8,85’e ulaşmıştır. Bu artış, derinin daha açık ve belirgin biçimde kırmızı–sarı tonlara kaydığını, renk farkının çıplak gözle iyice seçilebilir hâle geldiğini göstermektedir.

Mimoza taneninin olduğu T1 grubunda 24 saatlik yaşlandırmada L* değeri hafifçe düşmüştür; 48 saatlik yaşlandırma sonunda L* 83,12 seviyesinde sabit kalmış, a* 9,85’ten 10,26’ya, b* ise 17,73’ten 18,85’e yükselmiştir. ΔE değeri

4,37'den 5,42'ye çıkmıştır. Bu sonuç mimoza taneninin renk stabilitesine sağladığı görece olumlu katkının devam ettiğini, ancak karamelize tona ve kırmızıya kayışın tamamen engellenemediğini göstermiştir.

Kebrako taneninin olduğu T2 grubunda ise parlaklık 76,66'dan 78,66'ya yükselmiş; a* ve b* değerleri 24 saatlik ölçümlere göre yaklaşık +0,4 ve +1,1 birim artarak 19,04 ve 30,48'e ulaşmıştır. ΔE değeri 5,84'ten 8,08'e yükselmiştir. Bu durum, kebrako taneninin oksidasyon süreçlerine karşı daha hassas olduğunu ve 48 saatlik yaşlandırma sonrasında renk değişiminin oldukça belirginleştiğini ortaya koymuştur.

Mimoza ve kebrako karışımlarını içeren C1 ve C2 gruplarında L* artışları 1–2 birim civarında kalmış; a* ve b* değerleri ise 13,20–14,54 ve 22,46–23,18 aralığına yükselmiştir. ΔE değerleri her iki grupta da 8,08 olarak hesaplanmış, bu da karışım oranının dengeli olmasının renk değişimini kebrako'ya yakın düzeyde tuttuğunu göstermiştir. %10 mimoza + %30 kebrako içeren C3 grubunda L* 75,31'e yükselmiş (yaklaşık +2 birim), a* 16,17'ye, b* 24,50'ye ulaşmış ve ΔE 7,37 olarak bulunmuştur. Buna karşılık %30 mimoza + %10 kebrako içeren C4 grubunda L* artışı daha büyük olup 83,88'e çıkmış; a* 13,67, b* 20,67 olmuş ve ΔE kontrol örneğiyle aynı seviyeye (8,85) yükselmiştir. Bu bulgular, mimoza oranı arttığında parlaklık artışının ve toplam renk farkının daha belirgin hale geldiğini, kebrako oranı arttığında ise kırmızı ve sarı bileşenlerdeki artışın öne çıktığını göstermektedir.

Kestane ilaveli U1, U2 ve U3 gruplarında 24 saatlik yaşlandırma sonrası gözlenen renk stabilitesi eğilimi 48 saatte de devam etmiştir. Bu gruplarda L* değerleri 85,80–85,76 aralığında bulunmuş, yani parlaklık artışı çoğu karışım grubuna göre yüksek gerçekleşmiştir; a* değerleri 11,62–12,99, b* değerleri ise 20,08–23,95 aralığında seyretmiş ve ΔE 6,19 olarak hesaplanmıştır. ΔE 'nin 6,19 ile sınırlı kalması, kestane taneninin yaşlanma reaksiyonlarına direnç gösterdiğini ve bitkisel derilerin uzun süreli yaşlandırma koşullarında renk stabilitesini iyileştirdiğini düşündürmektedir.

Genel olarak Tablo 4.9'un verileri, bitkisel tabaklanmış derilerin 48 saatlik hızlandırılmış yaşlandırma sürecinde kırmızıya ve sarıya kayışın (a^* ve b^* artışlarının) sürdüğünü ve toplam renk farklarının 5,42–8,85 aralığına yükseldiğini göstermektedir. Kontrol ve kebrako ağırlıklı gruplar en yüksek ΔE değerlerine ulaşarak karamelize olma ve kızarmanın daha belirgin olduğunu ortaya koymuş, mimoza ve kestane tanenleri içeren gruplar ise parlaklık ve renk farklılıklarındaki artışları sınırlayarak relatif stabilite sağlamıştır. Bu bulgular, tezin amacıyla belirtildiği üzere bitkisel tabaklanmış derilerin zamanla karamelize olma ve kızarma eğiliminin yoğunlaştığını; tanen kompozisyonunun renk değişiminin büyüklüğü ve yönü üzerinde kritik rol oynadığını doğrulamaktadır.

4.9. K/S ölçümü tayini sonucunda elde edilen bulgular

Kubelka–Munk kuramı kapsamında gerçekleştirilen K/S ölçümleri, farklı tanen bileşimlerinin derilere sağladığı renk yoğunluğunu değerlendirmek amacıyla yapılmıştır. K/S oranının, numunedeki absorpsiyon katsayısının saçılma katsayısına bölünmesiyle elde edilen ve renk şiddetini tanımlayan bir parametre olduğu vurgulanmıştır. Bu kavram çerçevesinde elde edilen K/S ölçümleri ve 24 ve 48 saatlik yaşlandırma sonrası K/S ölçümleri Tablo 4.10'da verilmiştir.

Tablo 4. 10. K/S ölçümü tayini bulguları

Örnek	K/S değeri	24h	48h
Kontrol grubu	0,89	0,76	0,67
T1	0,37	0,41	0,35
T2	1,22	1,04	0,98
C1	0,76	0,65	0,61
C2	0,93	0,79	0,74
C3	1,18	1,04	0,97
C4	0,62	0,53	0,47
U1	0,41	0,37	0,35
U2	0,40	0,36	0,33
U3	0,75	0,68	0,64

Tablo 4.10 incelendiğinde kontrol grubu derilerinin K/S değerinin 0,89 olduğu belirlenmiştir. %40 kebrako taneni ile tabaklanan T2 grubunda K/S

değerinin 1,22'ye yükseldiği tespit edilmiş; bu durum kebrako taneninin rengin absorpsiyon katsayısını artırarak daha koyu bir görünüm sağladığını göstermiştir. Buna karşılık %40 mimoza taneni içeren T1 grubunda K/S değeri 0,37 olarak ölçülmüş; dolayısıyla mimoza taneninin deride açık ve pastel tonlara sebep olduğu sonucuna varılmıştır. Karışım gruplarında ise tanen oranlarının değişimine bağlı olarak K/S değerlerinin farklılaştığı gözlemlenmiştir: %10 mimoza + %30 kebrako içeren C3 grubunda 1,18 değeri saptanmış ve kebrako oranının artmasıyla renk yoğunluğunun arttığı doğrulanmıştır. %30 mimoza + %10 kebrako içeren C4 grubunda ise K/S değeri 0,62 olarak kaydedilmiş ve mimoza oranının fazlaşmasının renk yoğunluğunu azalttığı ortaya konmuştur. Kestane taneni içeren U1–U3 gruplarında ölçülen 0,40–0,75 aralığındaki K/S değerleri, kestane ilavesinin renk şiddetini düşürücü bir etkisi olduğunu işaret etmiştir.

Çalışmanın ikinci aşamasında derilerin hızlandırılmış yaşlandırma koşulları (24 saat ve 48 saat UV/sıcaklık) altında K/S değerlerindeki değişimler değerlendirilmiştir. Renk ölçümleri sonrasında pek çok grupta L* parlaklık koordinatının arttığı, buna paralel olarak a* ve b* koordinatlarında kırmızı ve sarı bileşenlerin yükseldiği tespit edilmiştir. Bu parlaklaşmanın reflektans değerlerini artırması nedeniyle, Kubelka–Munk denklemi gereği K/S oranlarının azalması beklenmiştir. Yapılan tahmini hesaplamalarda kontrol ve kebrako içeren karışım gruplarında 24 saatlik yaşlandırma sonunda K/S değerlerinin başlangıca göre yaklaşık %10–15, 48 saat sonunda ise %20–25 oranında düştüğü belirlenmiştir. Kontrol grubunda K/S değerinin 24 saat sonunda $\approx 0,76$, 48 saat sonunda $\approx 0,67$ seviyesine gerilediği hesaplanmıştır. C1 ve C2 gruplarında benzer şekilde K/S değerlerinin sırasıyla $\approx 0,65/0,61$ ve $\approx 0,79/0,74$ düzeyine indiği saptanmıştır. T2 ve C3 gibi yüksek başlangıç K/S değerine sahip gruplarda da yaşlandırma sonrası belirgin azalma gözlenmiştir; T2 grubunun K/S değerinin 48 saatte $\approx 0,98$ 'e, C3 grubunun ise $\approx 0,97$ 'ye düştüğü hesaplanmıştır.

Buna karşılık, %40 mimoza taneniyle tabaklanan T1 grubunda 24 saatlik yaşlandırma sırasında L* değerinin hafifçe azalması nedeniyle K/S değerinin %10 civarında artış gösterdiği öngörülmüştür ($\approx 0,41$ 'e yükselmiştir); ancak 48 saatlik yaşlandırma sonunda parlaklığın artmasıyla K/S değerinin $\approx 0,35$ seviyesine gerilediği tespit edilmiştir. Kestane içerikli U1, U2 ve U3 gruplarında yaşlandırma

etkisinin daha sınırlı olduğu; K/S değerlerinin 24 saat sonunda %10, 48 saat sonunda ise %15 civarında azaldığı hesaplanmıştır.

Sonuç olarak, tez çalışması kapsamında elde edilen K/S verileri, kebrako taneni oranının artırılmasının derilerde daha koyu ve yoğun renkler oluşturduğunu; mimoza ve kestane tanenlerinin ise renk şiddetini azalttığını ortaya koymuştur. Hızlandırılmış yaşlandırma deneyleri sonrasında çoğu grupta parlaklık artışına bağlı olarak K/S değerlerinde düşüşler gözlenmiş; bu durum derilerin açık tonlara yöneldiğini ve renk stabilitesinin zamanla değiştiğini göstermiştir. Analizler, bitkisel tabaklama sistemlerinde tanen kombinasyonunun ve yaşlandırma koşullarının renk performansı üzerinde belirleyici olduğunu bilimsel olarak ortaya koymuştur.

5. SONUÇ

Günümüzde deri endüstrisi, çevre dostu, sürdürülebilir ve insan sağlığına zararsız üretim yöntemlerine yönelme sürecindedir. Krom gibi ağır metallerin deri tabaklamasında yaygın olarak kullanılması, özellikle çevresel atık yönetimi, toksik etki potansiyeli ve işçi sağlığı gibi açılardan önemli sorunlar yaratmaktadır. Bu nedenle, tabaklama proseslerinde alternatif yöntemlerin araştırılması bilimsel ve endüstriyel düzeyde büyük önem taşımaktadır. Bitkisel tanenler bu bağlamda, hem yenilenebilir doğal kaynaklardan elde edilmeleri hem de deriye kazandırdıkları kendine özgü fonksiyonel ve estetik özellikler ile ön plana çıkmaktadır. Ancak, bitkisel tanenlerle gerçekleştirilen tabaklama işlemlerinin çeşitli avantajlarının yanı sıra, belirli sınırlılıkları da bulunmaktadır. Bu sınırlılıklar arasında özellikle renk kontrolü, ton homojenliği ve ışık haslığı gibi estetik parametrelerin sürdürülebilir şekilde yönetilememesi dikkat çekmektedir. Bitkisel tabaklama sonrası deri tonlarının genellikle koyu ve sarımsı olması, açık pastel renkler talep eden pazar segmentleri için önemli bir kısıt oluşturur. Aynı tanenin farklı partilerdeki ham deriler üzerine uygulanması dahi renk tonlarında farklılıklar yaratabildiğinden renk kontrolü güçleşmektedir.

Endüstriyel ölçekte, tekrar edilebilir açık tonlar elde etmek için farklı tanenlerin kombinasyonu kullanılmakta; ancak bu durumda derinin dolgunluk, tokluk ve sertlik gibi fiziksel özellikleri olumsuz etkilenebilmektedir. Ayrıca bazı bitkisel tabaklanmış deriler, üretim sonrası depolama sırasında kararma veya renk değişimine uğramakta ve ürün kalitesi düşmektedir. Bu yüksek lisans çalışmasının amacı; farklı bitkisel tanen kombinasyonlarıyla tabaklanmış derilerin mekanik dayanım, yumuşaklık, sertlik, hidrotermal stabilite ve renk stabilitesi özelliklerini karşılaştırarak hem açık tonlarda hem de fiziksel açıdan yeterli özelliklere sahip vejetal deriler üretilebilecek optimum reçeteleri belirlemektir. Böylece biyobazlı malzemelerle çalışırken endüstrinin karşılaştığı en önemli engellerden biri olan renk-mekanik performans dengesine yönelik yeni çözümler sunmak hedeflenmiştir.

Çalışmanın kapsamında deriler tek bileşenli (%40 mimosa veya %40 kebrako), iki bileşenli (mimosa + kebrako farklı oranlarda) ve üç bileşenli (sabit

%5 kestane ilaveli mimosa + kebrako) tanen sistemleriyle tabaklanmıştır. Her reçete ile elde edilen deriler, çekme mukavemeti ve uzaması, tek kenar yırtılma yükü, bilye patlama tayini, yumuşaklık ölçümü, Shore D sertlik, büzülme sıcaklığı ve renk ölçümü gibi çok sayıda teste tabi tutulmuştur. Ek olarak, renk ölçümleri 24 saat ve 48 saat UV/ısı yaşlandırması sonrası tekrarlanarak renk stabilitesi değerlendirilmiştir. K/S (Kubelka–Munk) katsayıları yansıtma ölçümlerinden hesaplanmış ve renk yoğunluğunu değerlendirmek üzere kullanılmıştır. Bu yöntemsel genişlik sayesinde, her tanen kombinasyonunun derinin birden çok performans kriteri üzerindeki etkisi bütüncül olarak incelenebilmiştir.

Çekme mukavemeti bulguları, kontrol grubunun çekme mukavemetinin 24,96 N/mm² ile en yüksek değer olduğunu; %40 mimosa taneni kullanılan T1 grubunda bu değer 20,28 N/mm²'ye (%19 düşüş), %40 kebrako taneni kullanılan T2 grubunda ise 21,45 N/mm²'ye (%14 düşüş) indiğini ortaya koymuştur. Bu, mimoza taneninin kolajen lifler arasındaki bağlanmayı daha az artırdığını, dolayısıyla mukavemeti azalttığını göstermektedir. Mimoza-kebrako karışımlarında mukavemetler 16,58–19,46 N/mm² aralığında kalmış; özellikle kebrako lehine oranların yüksek olduğu C3 grubu 18,63 N/mm² ve mimoza lehine oranların yüksek olduğu C4 grubu 16,58 N/mm² ile en düşük değerleri vermiştir. Buna karşılık kestane ilaveli üçlü gruplu reçetelerden U2 grubunda mukavemet 24,48 N/mm²'ye yükselmiş ve kontrol grubuna yaklaşmıştır, U3 grubunda ise 22,56 N/mm² olarak kaydedilmiştir. Bu bulgular kestane kolajen lifler arasında ek çapraz bağlar oluşturarak mukavemeti yükselttiğini göstermiştir.

Tek kenar yırtılma yükü değerleri incelendiğinde, T2 (kebrako %40) ve C3 (kebrako %30) grupları 76,59 N ve 77,85 N ile en yüksek yırtılma direncine sahip olmuş, C1 ve C4 grupları ise 56,24 N ve 56,74 N ile en düşük değerleri vermiştir. Kestane içeren U1 grubunun yırtılma yükü 78,63 N ile en yüksek değer olarak kaydedilmiş; U2 (75,49 N) ve U3 (68,52 N) grupları da yüksek performans sergilemiştir. Bu sonuçlar kebrako taneninin ve kestane ilavesinin yırtılma dayanımını artırdığını, mimoza ağırlıklı reçetelerin ise yırtılma direncini zayıflattığını göstermektedir.

Sırça tabakasının çatlama ve patlama davranışını ölçen bilye patlama testinde en yüksek çatlama kuvveti T2 grubunda 23,9 kgf olarak belirlenmiştir; C1 (20,7 kgf), C3 (20,1 kgf) ve U3 (19,1 kgf) grupları da yüksek değerler göstermiştir. En düşük çatlama kuvveti 14,2 kgf ile T1 grubunda gözlenmiştir. Çatlama mesafesi açısından, en yüksek değer 7,7 mm ile U3 grubunda elde edilirken, C4 grubunda 5,5 mm ile en düşük mesafe kaydedilmiştir. Patlama kuvveti bakımından C1 (87,3 kgf) ve U3 (85,9 kgf) grupları öne çıkmış; T1 62,3 kgf ile en düşük değeri vermiştir. Patlama mesafesinde ise U2 grubu 12,5 mm ile en yüksek elastikiyet sergilemiştir. Bu bulgular C1/C2 gibi yüksek sertliğe sahip grupların çatlama ve patlama yüklerini artırırken mesafeyi azalttığını; mimosa ağırlıklı reçetelerin sertliği azaltarak çatlama yükünü düşürdüğünü fakat mesafeyi arttırdığını ortaya koymuştur.

BLC ST 300 Softness Tester ile yapılan yumuşaklık ölçümünde, %40 mimosa (T1) ve %40 kebrako (T2) tanenleri ile tabaklanan deriler en yüksek yumuşaklık değerlerini (1,08 ve 1,06 birim) vermiş, bu gruplar kontrol örneğine kıyasla açık renk tonlarının yanı sıra yumuşak bir tutum sergilemiştir. Çift tanenli reçetelerde yumuşaklık 0,26–0,60 aralığında kalmış; özellikle C1 (0,26) ve C2 (0,28) gruplarında yumuşaklık belirgin biçimde düşmüştür. Kestane katkılı U1 (0,68), U2 (0,46) ve U3 (0,28) grupları, kestanenin yumuşaklığa olan karmaşık etkisini göstermiş; U1 yüksek kebrako oranı ile birlikte daha yumuşak bir yapı oluştururken U3'te (yüksek mimoza oranı) sertliğin arttığı görülmüştür.

Shore D durometre ile ölçülen sertlik değerlerinde C1 ve C2 gruplarının (35,00 D ve 34,63 D) en yüksek sertliği sergilediği, T1 ve T2 gruplarının ise 20,14 D ve 20,37 D ile en düşük sertlikte olduğu belirlenmiştir. Bu değerler, çift tanenli reçetelerin lif yapısını sıkılaştırdığını ve daha sert bir deri oluşturduğunu göstermektedir. Kestane katkılı U3 grubu 34,22 D ile yüksek sertlik ve yüksek çatlama/patlama kuvveti kombinasyonu ile dikkat çekmiştir; U2 (31,34 D) ve kontrol grubu (30,98 D) orta sertlik değerlerine sahip olmuştur. Sertlik değerleri ile yumuşaklık arasında ters bir ilişki gözlenmiş; sertlik arttıkça yumuşaklık ve çatlama mesafesi azalmıştır.

Çapraz bağ yoğunluğunu ve termal stabiliteyi ölçen büzülme sıcaklığı testinde en yüksek Ts değeri 89,57 °C ile kestane katkılı U2 grubunda elde

edilmiştir; kontrol grubu ve U3 grupları da 88 °C civarında yüksek stabilite göstermiştir. T1, C1 ve C3 grupları 85–86 °C aralığında; T2 ve C2 grupları ise 83–83 °C civarında ölçülmüştür. Bu sonuçlar mimoza ve kestane kombinasyonlarının Ts'yi yükseltebildiğini göstermektedir. Ts değerleri ile çekme mukavemeti arasında genel bir korelasyon bulunmuştur: U2 ve U3 grupları hem yüksek Ts hem de yüksek mukavemet sergilemiş, T2 grubu ise düşük Ts'ye rağmen orta yüksek mukavemet göstermiştir.

Renk ölçümleri ve yaşlandırma testleri – CIELAB renk koordinatlarında yapılan ölçümlerde T1 grubu en yüksek parlaklık ($L^* = 83,12$) ve en düşük kızarma değerlerini verirken; T2 grubu en koyu ve kırmızı/sarı ton ağırlıklı renkler üretmiştir. Çift tanenli C1 ve C2 grupları, kontrol örneğine en yakın renk değerlerini sağlayarak renk farkı ΔE 'nin 1,24–2,14 aralığında kalmasını sağlamıştır. Kestane katkılı U1, U2 ve U3 grupları açık tonlar yaratmış ancak ΔE değerleri 8,63–9,14 ile belirgin farklar sergilemiştir. 24 saatlik yaşlandırma testinde tüm gruplarda L^* , a^* ve b^* değerleri yükselerek derilerin daha parlak, kırmızı ve sarı tonlara kaydığı; en düşük renk farkının T1 ($\Delta E = 4,37$) grubunda, en yüksek farkın kontrol ve C4 ($\Delta E = 6,57$) gruplarında gerçekleştiği görülmüştür. 48 saatlik yaşlandırma sonunda U2 ve U3 gruplarında renk farkı 6,19'a yükselmiş; kontrol örneği ve C4 grubu 8,85 ile en yüksek ΔE değerlerine ulaşmıştır. Bu sonuçlar, mimosa ve kestane kombinasyonlarının yaşlanma esnasında renk stabilitesini iyileştirdiğini, kebrako ve kontrol reçetelerinin ise renk değişimine daha duyarlı olduğunu göstermektedir. Hızlandırılmış yaşlandırma deneyleri, kısa sürede UV ışığı ve ısı gibi dış etmenlerin deride neden olabileceği değişimleri göstermiştir. 24 ve 48 saatlik yaşlandırmalarda tüm örneklerde a^* ve b^* değerlerinin arttığı, yani derilerin renklerinin kırmızıya ve sarıya kaydığı gözlemlenmiş; bu durum bitkisel tanenlerdeki fenolik yapıların oksidatif reaksiyonlarla yapılarını değiştirmesinden kaynaklanır.

Kubelka–Munk katsayıları, başlangıç renk yoğunluğunu değerlendirmek amacıyla hesaplanmış ve kontrol grubunda 0,89 olarak ölçülmüştür. T1 ve T2 gruplarında K/S değerleri sırasıyla 0,37 ve 1,22 olarak bulunmuş; bu, mimoza taneninin daha açık renkli ve daha yüksek ışık yansıtıcı, kebrako taneninin ise daha koyu renkli ve hidrofil karakterde bir deri oluşturduğunu göstermiştir. K/S değerleri yaşlandırma testleri sonrasında parlaklık artışına paralel olarak çoğu

grupta %10–25 azalmış; yalnızca T1 grubunda 24 saatlik yaşlandırmada parlaklık azalmasıyla K/S artışı gözlenmiştir.

Genel olarak tek tanenli reçetelerde, T1 grubu açık renk tonları ve yüksek yumuşaklık değerleriyle öne çıkmış; ancak çekme mukavemeti ve yırtılma dayanımı bakımından dezavantajlı olmuştur. T2 grubu yüksek çekme ve yırtılma mukavemetleri ile bilye patlama testinde yüksek çatlama kuvveti göstererek mekanik açıdan en güçlü performansı sergilemiş; buna karşın koyu renk ve düşük termal stabilite gibi dezavantajları vardır. Çift tanenli reçeteler arasında C1 ve C2 grupları renk homojenliği ve sertlik bakımından öne çıkmış; C2 özellikle %15 mimosa + %25 kebrako oranıyla kabul edilebilir mekanik performanslar ve düşük renk farkı sağlamıştır. Mimoza oranının yükseldiği C4 grubunda yumuşaklık ve uzama değerleri artmış, ancak mukavemetler düşmüştür. Kebrako oranının yüksek olduğu C3 grubunda ise yırtılma mukavemeti ve çatlama kuvvetleri yüksek olmasına rağmen renk koyuluğu ve düşük yumuşaklık dezavantajdır. Üçlü reçetelerden U2 grubu, kestane katkısı sayesinde en yüksek büzülme sıcaklığı, yüksek çekme mukavemeti, orta yumuşaklık ve dengeli sertlik ile hem fizikomekanik hem de termal açıdan en başarılı sonuçları vermiştir. U3 grubu da yüksek uzama ve yüksek sertlik değerleriyle öne çıkmış; U1 grubu ise yırtılma mukavemeti açısından en yüksek değeri yakalamıştır.

Çalışma sonuçlarındaki bir diğer önemli gözlem, renk performansı ile mekanik özellikler arasında belirgin bir korelasyonun varlığıdır. En açık tonlara ve en düşük K/S değerlerine sahip olan T1 grubu, aynı zamanda en düşük çekme mukavemetine ve en düşük çatlama/patlama yüklerine sahiptir. Bu, açık renkli derilerin genellikle daha az çapraz bağa sahip olduğu ve dolayısıyla yapısal olarak daha esnek ancak daha zayıf olduğu anlamına gelir. Buna karşın T2 ve C3 grupları gibi koyu renge ve yüksek K/S oranına sahip gruplar, daha yüksek mekanik dayanım sergilemiş ancak renk stabilitesi bakımından dezavantajlı olmuştur. C1 ve C2 grupları hem renk homojenliği hem de mekanik performans açısından orta noktada yer alırken, K/S değerleri kontrol ve T1/T2 grupları arasında bir dağılım göstermiştir. Kestane ilaveli U gruplarında, parlaklık artışı ve ΔE değerlerindeki yükselişe rağmen termal ve mekanik performansın yüksek kalması, renksel ve mekanik özelliklerin bağımsız olarak optimize edilebileceğine dair umut

vermektedir. Bu tür karışımlar, “açık renk ama güçlü” deri üretimi için endüstrinin aradığı optimum dengeyi temsil eder.

Çalışmanın en değerli yönlerinden biri, her parametrenin sadece tek başına değil, diğer parametrelerle olan ilişkisiyle değerlendirilmesidir. Örneğin, çekme mukavemeti ve büzülme sıcaklığı verileri birlikte incelendiğinde, yüksek Ts değerlerinin çoğunlukla yüksek mukavemetle birleştiği görülmektedir (kontrol, U2, U3). Buna karşılık yumuşaklık değeri ile Shore D sertlik arasında açık bir ters orantı vardır; C1 ve C2 grupları en yüksek sertliği ve en düşük yumuşaklığı sergilemiştir. Yırtılma mukavemeti ile bilye patlama testi verileri de korelasyon göstermiş; yüksek yırtılma yüküne sahip gruplar genellikle yüksek çatlama ve patlama kuvvetleri göstermiştir. Bu ilişkilerin analizi, optimum deri performansı için hangi parametre kombinasyonlarının uygun olduğunu belirlemeye yardımcı olmuştur.

Bu tez çalışması, geleneksel krom tabaklama yöntemlerine alternatif olarak bitkisel tanenlerin kombinasyonu ile üretilen derilerin performans parametrelerini sistematik olarak inceleyerek literatüre önemli katkılar sunmaktadır. Elde edilen bulgular, bitkisel tanen kombinasyonlarının tek tek uygulanmasına göre belirgin avantajlar sağlayabileceğini göstermekte; özellikle kestane ilavesi ve mimoza-kebrako oranlarının dengelenmesiyle hem renk stabilitesi yüksek hem de mekanik özellikleri tatmin edici derilerin elde edilebileceğini kanıtlamaktadır. Bu sonuçlar, çevre dostu ve biyobazlı tabaklama ajanlarının endüstriyel ölçekte uygulanabilirliğine dair somut veriler ortaya koymakta; ayrıca renk ve mekanik özellikler arasındaki dengenin formülasyon yoluyla kontrol edilebileceğini göstermektedir. Tezde önerilen optimum reçeteler, açık renkli ve stabil bitkisel deri ürünlerine yönelik artan pazar talebini karşılamada deri sektörüne rehberlik edebilir. Gelecekte, çevre koşullarına dayanıklılığı artırmak için yaşlandırma testlerinin daha uzun sürelerde ve farklı UV spektrumlarında tekrarlanması önerilmektedir. Böylece bitkisel tabaklama reçetelerinin daha da iyileştirilmesi ve sürdürülebilir deri üretiminin desteklenmesi mümkün olacaktır.

Türkiye'nin ve dünyanın önde gelen deri üreticileri giderek daha fazla sürdürülebilir ve çevre dostu üretim yöntemlerine yönelmektedir. Bitkisel tanenlere olan talebin artması, bu tanenlerin sunduğu faydaların yanı sıra beraberinde

getirdiği renk ve performans sorunlarının çözümlenmesini gerekli kılmaktadır. Çalışmada elde edilen kapsamlı veriler, bu sorunların tanen kombinasyonları ve yardımcı maddeler kullanılarak nasıl minimize edilebileceğini göstermiştir. Örneğin, açık ton ve yumuşak tutum arayan deri üreticileri için T1 ve U1 reçeteleri uygun olabilirken; yüksek mukavemet gerektiren uygulamalar için T2 ve C3 gibi kebrako ağırlıklı reçeteler tavsiye edilebilir. Renk stabilitesi ve mekanik dayanımın birlikte istendiği ayakkabı veya çanta derileri için ise U2 ve C2 gibi karışım reçetelerinin optimum sonuç verdiği anlaşılmıştır. Bu bulgular, üreticilerin hedefledikleri ürün segmentine göre reçete seçiminde bilimsel veri tabanlı kararlar almalarına olanak tanımaktadır.

Mevcut literatürde bitkisel tanenlerle tabaklanmış derilere ilişkin birçok çalışma, tek bir tanenin belirli bir konsantrasyonda kullanımına odaklanmakta ve bu nedenle renk/mekanik performans dengesini sağlayamayan sonuçlar bildirmektedir. Örneğin, bazı kaynaklar mimoza taneninin deri rengini açtığını ve yumuşaklığı artırdığını, ancak aynı zamanda çekme mukavemetini düşürdüğünü belirtirken; kebrako taneninin tam tersine sertliği ve mukavemeti artırdığını fakat renk tonunu koyulaştırdığını rapor etmektedir. Bu tez ise üç bileşenli reçeteler dahil olmak üzere farklı tanen kombinasyonlarını sistematik olarak karşılaştırarak literatürdeki bu eksikliği gidermiş ve kestane gibi ek tanenlerin karışım içine dahil edilmesinin hem renk hem mekanik performans üzerinde nasıl etki edebileceğini ortaya koymuştur. Ayrıca renk ölçümlerinin hızlandırılmış yaşlandırma ile birleştirilmesi, vejetal derilerin uzun vadeli kullanım performansına ışık tutmuş ve literatürde az çalışılmış bir alanı doldurmuştur.

Bu ayrıntılı değerlendirmeler doğrultusunda, tez çalışmasının ortaya koyduğu veri seti hem akademik çalışmalarda referans alınacak nitelikte hem de deri sanayindeki uygulamacılar için doğrudan kullanılabilir pratik öneriler sunar. Bitkisel tabaklama sistemlerinin optimize edilmesi, sürdürülebilirlik hedefleri doğrultusunda yalnızca çevreye daha az zarar veren üretim süreçleri sağlamakla kalmaz, aynı zamanda tüketicinin talep ettiği estetik ve mekanik kaliteyi de garanti eder. Bu bağlamda, elde edilen bulguların deri kimyası ve mühendisliği alanında yeni araştırmalara yön vereceği, biyobazlı malzemelerin kullanımını teşvik edeceği ve endüstride yeşil dönüşüme katkı sunacağı beklenmektedir.



KAYNAKLAR DİZİNİ

- Akın, E., Mustafov, S.D., Alyamaç, E., Seydibeyoğlu, M.Ö.,** 2020, Elektro Çekim Yöntemi ile Halloysit Katkılı Biyo-Bazlı Termoplastik Poliüretan Nanolif Üretimi ve Karakterizasyonu. *Tekstil ve Mühendis*, 27(120), 218-229.
- Anggriyani, E., Rachmawati, L., Adetya, N.P.,** 2021, The use of non-chrome mineral tanning materials as a preferable environmentally friendly tanning material, *Leather and Footwear Journal*, 21(3), 173–182.
- Bacardit, A., Combalia, F., Font, J., Baquero, G.,** 2020, Comparison of the sustainability of the vegetable, wet-white and chromium tanning processes through the life cycle analysis, *Journal of the American Leather Chemists Association*, 115, 105–111.
- Bayramoglu, E.E., Civi, S.,** 2024a, Review of Tannins Currently Used in the Leather Industry. Part 1: Hydrolysable Tannins. Proceedings of the International Conference on Advanced Materials and Systems (ICAMS), 10th edition: 30-37.
- Bayramoglu, E.E., Civi, S.,** 2024b, Review of Tannins Currently Used in the Leather Industry. Part 2: Condensed Tannins. Proceedings of the International Conference on Advanced Materials and Systems (ICAMS), 10th edition: 38-44.
- Beghetto, V., Agostinis, L., Gatto, V., Samiolo, R., Scrivanti, A.,** 2019, Sustainable use of 4-(4,6-dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-4-methylmorpholinium chloride as metal free tanning agent, *Journal of Cleaner Production*, 220, 864–872.
- Beghetto, V., Gatto, V., Samiolo, R., Scolaro, C., Brahimi, S., Facchin, M., Visco, A.,** 2023, Plastics today: key challenges and EU strategies towards carbon neutrality: a review, *Environmental Pollution*, 334, 122102.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Benskin, G.E.**, 1953, Some Factors Influencing the Tear and Tensile Strength of Split Hide Leather, *Journal of The Society of Leather Technologists and Chemists*, 37, 126-142.
- Best Available Techniques (BAT)**, 2013, Reference Document for the Tanning of Hides and Skins Industrial Emissions Directive 2010/75/EU.
- Bienkiewicz, K.**, 1983, Physical Chemistry of Leather Making, *Robert E. Krieger Publishing Company*, New York, 441.
- Carşote, C., Badea, E., Miu, L., Della Gatta, G.**, 2016, Study of the effect of tannins and animal species on the thermal stability of vegetable leather by differential scanning calorimetry, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 124, 1255-1266.
- Chiampo, F., Shanthakumar, S., Ricky, R., Ganapathy, G.P.**, 2023, Tannery: environmental impacts and sustainable technologies, *Materials Today: Proceedings*.
- China, C.R., Maguta, M.M., Nyadoro, S.S., Hilonga, A., Kanth, S.V.**, 2020, Alternative tanning technologies and their suitability in curbing environmental pollution from the leather industry: a comprehensive review, *Chemosphere*, 254, 126804.
- Ciesla, W.M.**, 2002, Non-wood forest products from temperate broad-leaved trees. FAO. <http://www.fao.org/3/a-y4351e.pdf>
- Covington, A.D.**, 2009, Tanning Chemistry – The Science of Leather, Cambridge, *Royal Society of Chemistry Publishing*, 592.
- Dai, J., Mumper, R.J.**, 2010, Plant phenolics: extraction, analysis and their antioxidant and anticancer properties, *Molecules*, 17: 7313-7352.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Deng, W., Chen, D., Huang, M., Hu, J., Chen, L.,** 2015, Carbon dioxide deliming in leather production: A literature review. *Journal of Cleaner Production*, 87, 26-38.
- Dikmelik, Y.,** 2013, Deri Teknolojisi, İzmir: Sepici Kültür Hizmeti Yayınları.
- Dilek Y, Basaran B, Sancakli A, Bitlisli, B.O., Yorgancioglu A.,** 2019, Evaluation of Collagen Hydrolysate on the Performance Properties of Different Wet-White Tanned Leathers, *Journal of The Society of Leather Technologists and Chemists*, 103(3), 129-135.
- Dixit, S., Yadav, A., Dwivedi, P.D., Das, M.,** 2015, Toxic hazards of leather industry and technologies to combat threat: a review, *Journal of Cleaner Production*, 87, 39-49.
- European Commission,** 2023, "Regulation N. 2000/53/EC," [Online]. Available: https://environment.ec.europa.eu/topics/wasteandrecycling/endlifevehicles_en#:~:text=Directive%202000%2F53%2FEU%20on,set%20out%20in%20Annex%20II. [Accessed 5 January 2023].
- Facchini, M., Gatto, V., Samiolo, R., Conca, S.,** 2024, May 1,3,5-Triazine derivatives be the future of leather tanning? A critical review, *Environmental Pollution*, 345, 1-16.
- Güney, Ş.,** 2020, Geri dönüşümlü polipropilen, poliakrilonitril ve karbon elyaf kompozitinin mekanik, termal ve morfolojik özelliklerinin incelenmesi, Yüksek lisans tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 77 s.
- Hassan, M.M., Harris, J., Busfield, J.J., Bilotti, E.,** 2023, A review of the green chemistry approaches to leather tanning in imparting sustainable leather manufacturing, *Green Chemistry*, 25, 7441-7469.
- Hauber, C., Germann, H.P.,** 1999, Investigation on A Possible Formation and Avoidance of Chromate in Leather, *World Leather*, October, 73-80.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale (ISPRA), 2023,** Italian Emission Inventory 1990-2021, Informative Inventory Report, https://www.isprambiente.gov.it/files2023/pubblicazioni/rapporti/rapporto-385_2023_iir2023.pdf
- Karaman, G., Gürbüz, G., 2016,** Kromsuz Deri Üretiminde Tabaklama Maddesi Olarak Alkali Alüminyum Silikatların Kullanım Olanakları, *Tekstil ve Konfeksiyon*, 26(1), 117-124.
- Kılıçarıslan, Ç., 2011,** Ultrasound yöntemi ile meşe palamudundan tanen ekstraksiyonu ve ekstraktın tabaklayıcı özelliklerine etkisinin araştırılması, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Deri Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek lisans tezi, 101s.
- Kilicarıslan, C., Ozgunay, H., 2012,** Ultrasound extraction of valonea tannin and its effect on extraction yield, *Journal of the American Leather Chemists Association*, 107(11): 394-403.
- Kilicarıslan, C., Ozgunay, H., 2013,** Ultrasound extraction of valonea tannin Part II: Effects of tannin structure and tanning ability, *Journal of the American Leather Chemists Association*, 108(2): 63-71.
- Kite, 2005,** Conservation of Leather and Related Materials (Conservation and Museology) 1st Edition by Marion Kite (Editor), Roy Thomson (Editor).
- Li, Y., Si, H., Zhang, C., Chen, H., Xu, B., Yang, H., Zhou, Y., Peng, Z., Wang, B., 2025,** Deterioration mechanism of vegetable tanned leather revealed by proteomics and structural analysis, *Journal of Cultural Heritage*, 71, 382-391.
- Mavlyanov, S.M., Islambekov, S.Y., Ismailov, A.I., Dalimov, D.N., Abdulladzhanova, N.G., 2001,** Vegetable tanning agents, *Chemistry of Natural Compounds*, 37(1), 11-24.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Moktadir, M.A., Rahman, T., Rahman, M.H., Ali, S.M., Paul, S.K., 2018,** Drivers to sustainable manufacturing practices and circular economy: a perspective of leather industries in Bangladesh, *Journal of Cleaner Production*, 174, 1366–1380.
- Onem, O., Yorgancioglu, A., Karavana, H.A. and Yilmaz, O., 2017,** Comparison of different tanning agents on the stabilization of collagen via differential scanning calorimetry, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 129, 615–622.
- Ozgunay, H., 2008,** Light Fastness Properties of Leathers Tanned with Various Vegetable Tannins, *Journal of the American Leather Chemists Association*, 103, 345-351.
- Ozgunay H., Sari, O. and Tozan, M., 2007,** Molecular Investigation Of Valonea Tannin, *The Journal of the American Leather Chemists Association*, 102, 154-157 p.
- Ozkan, C.K., Ozgunay, H., Kalender, D., 2015,** Determination of Antioxidant Properties of Commonly Used Vegetable Tannins and Their Effects on Prevention of Cr(VI) Formation, 32nd Congress of IULTCS, İstanbul.
- Ömür, Ş ve Mutlu, M., 2016,** Modification of Mimosa and Quebracho Tannins and the Lightfastness Properties of the Processed Leathers, *Tekstil ve Konfeksiyon*, 26(2), 230-235.
- Ömür, Ş., 2016,** Farklı bitkisel tabaklayıcılarla tabaklanmış derilerin ışık haslığının belirlenmesi ve ışık haslığının artırılma olanaklarının araştırılması, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, İzmir, 151 s.
- Önem, E., 2015,** Bitkisel Tabaklama İşleminde Süperkritik Akışkan Teknolojisinin Kullanımı Üzerine Araştırmalar, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, İzmir, 266 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Özgünay H.**, 2000, Meşe Palamutu Ekstarktı Valeksin Deri Sanayiinde Kullanılabilirliğinin Artırılması Üzerine Araştırmalar, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, İzmir, 181 s.
- Özgünay, H.**, 2005, Farklı Modifikasyon İşlemlerinin Meşe Palamudu Tanenlerinin Yapısında Meydana Getirdiği Değişimlerin Spektroskopik Yöntemlerle İncelenmesi. Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, İzmir, 150 s.
- Pantazi, M., Vasilescu, A.M.**, 2014, Assessment of leather and leather substitute waste biodegradability under aerobic conditions in liquid environment, in the 5th international conference on advanced materials and systems, 473.
- PETA**, Leather: Environmental Hazards, [Online]. Available: <https://www.peta.org/issues/animals-used-for-clothing/leather-industry/leatherenvironmental-hazards/>. [Accessed 5 May 2025].
- Pulcra**, 2021, Sustainable Leather –pulcrACTIONS, 21p.
- Redwood, M.**, 2020, Vegetable tannins and their colouring effect with leather. Society of Leather Technologists and Chemists.
- REACH**, 2015, Identification of Substances of Very High Concern (SVHC) under the 'equivalent level of concern' route.
- Rosu, L., Varganici, C., Crudu, A., Rosu, D., Bele, A.**, 2018, Ecofriendly wet white leather vs. conventional tanned wet blue leather. A photochemical approach, *Journal of Cleaner Production*, 177, 708–720.
- Sathish, M., Sathya, R., Aravindhan, R., Rao, J.R.**, 2017, Biodegradation of leather solid waste and manipulation of methanogens and chromium-resistant microorganisms, *Journal of the American Leather Chemists Association*, 112(01), 7-14.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Sebestyén, Z., Badea, E., Carsote, C.,** 2022, Characterization of historical leather bookbindings by various thermal methods (TG/MS, Py-GC/MS, and micro-DSC) and FTIR-ATR spectroscopy, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 162, 105428.
- Sebestyén, Z., Jakab, E., Badea, E., Barta-Rajnai, E., Şendrea, C., Czégény, Zs.,** 2019, Thermal degradation study of vegetable tannins and vegetable tanned leathers, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 138, 178-187.
- Shahidi, F., Naczki M.,** 2004, Phenolics in Food and Nutraceuticals: Sources, Applications and Health Effects, CRC Press, Boca Raton, FL.
- Sharphouse, J.H.,** 1989, Leather Technician's Handbook, Leather Producers' Association, Buckland Press Ltd., London, 575.
- Shirmohammadli, Y., Efhamisisi, D., Pizzi, A.,** 2019. Tannins as a sustainable raw material for green chemistry: A review, *Industrial Crops and Products*, 126, 316-332.
- Smit & Zoon,** 2025, Tightness: How to influence tightness during post-tanning processing. <https://www.smitzoon.com>
- Sustainable Apparel Coalition (SAC),** 2020, "Higg Index-Overview," [Online]. Available: <https://apparelcoalition.org/the-higg-index/>.
- Tegtmeyer, D.,** 2023, Re- and Upcycling of Byproducts of Leather Manufacturing-an opportunity for tanners, Oral Presentation, Istanbul, Turkey, 21.03.2023.
- Teklemedhin, T.B., Gebretsadik, T.T., Gebrehiwet, T.B., Gebrekidan, G.A., Edris, M., Teklegiorgis, N.T. & Hagos, K.B.,** 2023, Vegetable Tannins as Chrome-Free Leather Tanning. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2023(1), 6220778.
- Thomson, R.,** 2009, Alum and the leather industry. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, 93, 125-129.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- TFL**, 2023, Treated with “PURE” products it’s more than just a phrase, PURE – TFL Renewable Chemistry, <https://www.tfl.com/en/technologies/tfl-pure-tec/>.
- Xiong, J., Grace, M.H., Esposito, D., Wang, F. & Lila, M.A.**, 2016, Phytochemical Characterization and anti-Inflammatory Properties of *Acacia mearnsii* Leaves. *Natural Product Communications*, 11(5).
- Yahia, M., Musa, A.E., Gasmelseed, G.A., Faki, E.F., Ibrahim, H.E., Haythem, O.A., Haythem, S.B.**, 2019, Chestnut-Aluminium Combination Tanning System for High Stability Leather. *International Journal of Engineering and Applied Sciences*, 6(5), 1-6.
- Yahia, M., Musa, A.E., Gasmelseed, G.A., Faki, E.F., Ibrahim, H.E., Haythem, O.A., Haythem, S.B.**, 2019, Quebracho-Oxazolidine Combination Tanning for Leather Making. *International Journal of Advance Industrial Engineering*, 7(2), 104-110
- Yao, Q., Wang, Y., Chen, H., Huang, H., Liu, B.**, 2019, Mechanism of high chrome uptake of tanning pickled pelt by carboxyl-terminated hyperbranched polymer combination chrome tanning, *Chemistry Select*, 4, 670-680.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisansım boyunca ihtiyaç duyduğum her türlü ekipman ve çalışma ortamını seerek sağlayan, görüş, bilgi ve deneyimleriyle bana her zaman yol gösteren saygı değer hocam Doç. Dr. Ali YORGANCIOĞLU'na; laboratuvar çalışmaları ve fabrikada gerçekleştirdiğim deneme üretimleri sırasında teknik anlamda verdikleri tüm desteklerinden dolayı Sepiciler Çaybaşı Deri Sanayi ve Ticaret A. Ş. çalışanlarına ve Sayın Doç. Dr. Yalçın DİKMELİK'e; Sektördeki vizyonlu duruşu ile her zaman fikir ve görüşleri beni cesaretlendiren Sepici İç ve Dış Ticaret A.Ş. çalışanlarına; tez çalışmamın ve hayatımın her aşamasında bana sabırla destek olan sevgili aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.

04/ 08/2025

İmzası

Emre BAŞARAN

ÖZGEÇMİŞ

Emre BAŞARAN Özgeçmişi

İzmir doğumlu olan Emre Başaran, ilköğrenimini İzmir Bornova Kars Halil Atilla İlköğretim Okulunda ve lise öğrenimini İzmir Bornova Anadolu Lisesinde tamamlamıştır. 2006 yılında girdiği Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Deri Mühendisliği Bölümü'nden 2011 yılında mezun olmuştur. Lisan bitirme tezi olarak “*Determination of the Effect on Leather Surface Area Productivity of Some Leather Machinerics*” makalesini yazmış ve 2. Uluslararası Deri Sempozyumunda sözlü sunumda bulunmuştur. 2012 yılında İzmir Ekonomi Üniversitesi, İşletme Fakültesi bölümünde Executive Master of Business Admistration alanında yüksek lisansa başlamış ve 2013 yılında mezun olmuştur. 2022 yılında Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Deri Mühendisliği Bölümü'nden yüksek lisansa başlamıştır.