

Silisyum Dioksidin Piklede Kullanım Olanakları Üzerine Bir Araştırma¹

Gürbüz GÜLÜMSER²

Hüseyin SÖZEN³

Summary

Study on Possible Usage of Silicon Dioxide in Pickling Process

In this research, leather produced by using silicon dioxide solution in pickling was examined. An increase has been recognized by the silicon dioxide uptake in the physical properties of leather such as softness, shrinkage temperature, breaking strength; and in chemical properties such as fat chromoxide and silisium dioxide.

Key words: Pickling, silicon dioxide

Giriş

Kromun deriye kazandırdığı özellikler başka tabaklayıcı maddelerle karşılanamamakla beraber, toksik özellikleri nedeniyle çevre kirliliği açısından dezavantaj oluşturmaktadır. Bu nedenle bugün dünyada kromun deri işlentisinde olabildiğince az kullanılması ya da hiç kullanılmamasına ait araştırmalar yoğunluk kazanmakta ve çevre dostu yeni sistemler gündeme gelmektedir. Ayrıca çevre koruma ve ekotoksikoloji alanlarında gün geçtikçe daha sıkı ve karmaşık hale gelen kanunlar, deri üretiminde kullanılan ürünlerin de optimize edilmesini gerektirmektedir.

Bu amaçla geliştirilen wet-white deri üretim sistemlerinde silisyum dioksit çözeltilerinin kullanılması ile krom kullanımının azaltılabileceği ve mekanik işlemlere karşı stabilitesi çok iyi olan pikle derilerin elde edileceği belirtilmiştir(5,10,15).

¹Bu araştırma E.Ü. Araştırma Fonu tarafından desteklenmiştir.

²Doç. Dr.,E.Ü. Ziraat Fakültesi Deri Teknolojisi Bölümü.

³Deri Yük. Müh.

Araştırma ile pikle derilerde kullanılan farklı konsantrasyonlardaki silisyum dioksit çözeltilerinin, farklı pikle çıkış pH'larına göre deri özelliklerindeki değişimlerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

1. Materyal ve Yöntem

1.1. Materyal

Araştırma materyalinin 1. kalite Yeni Zellanda pikle koyun derileri ile pikle işleminde kullanılan silisyum dioksit çözeltisi (% 30 SiO₂, % 0.5 NaOH, % 69.5 H₂O, pH=10.5, vizkozite: 10 cP, partikül çapı: 9 nm, yoğunluk=1.20gr/cm³) oluşturmaktadır (5).

2.2. Yöntem

Araştırmada ilk olarak pikle derilere depikle işlemleri uygulanmış, sama, yağ alma işlemlerinden sonra, sırasıyla % 0.5, % 1.0, % 2.0 ve % 3.0 oranlarında silisyum dioksit çözeltileri kullanılarak ve her bir oran için pH çıkışları 3.6, 3.3, 3.0 olacak şekilde tolalar pikle işlemine alınmıştır. Silisyum dioksit ile pikleye çekilerek traşlanan deriler, daha sonra şahit deneme ile birlikte kromla tabaklanarak giysilik deri olarak işlenmişlerdir.

Derilerin pikleye çekilmesinde 3 farklı pH ve 4 farklı silisyum dioksit konsantrasyonu ile çalışılarak 12, şahit deneme ile birlikte toplam 13 deneme yapılmış ve her denemede 3 kanat koyun derisi kullanılmıştır.

Deri örneklerinde fiziksel ve kimyasal analizler E.Ü.Mühendislik Fakültesi Deri Mühendisliği Bölüm Laboratuvarlarında, T.S.E.'ne (1,2) göre , silisyum tayini yağ yakmadan (6) sonra,Türk Henkel firmasının ARGE Laboratuvarlarında ICP(emission spectrometerpartable) ile yapılmıştır.

2. Tartışma ve Bulgular

2.1. Kalınlık

Değişik türdeki hayvanlardan elde edilen deriler farklı kalınlıkta olmasına rağmen anatomik ve histolojik bakımdan ortak özellikler gösterirler.

Ortalama kalınlıkları 1.2 mm olan silisyum ile pikleye çekilmiş derilerin 0.5 mm 'ye kadar sorunsuz traşlama yapılabildiği ve bu deriler kromda traşlanmış şahit deneme ile birlikte 0.9 mm'ye ayarlanarak işlenmişlerdir. Bu işlemlerde derilerin kalınlıkları silisyum kullanımı nedeni ile piklede yapıldığı için kromda traşlanan şahit

denemenin aksine traş atıklarında krom bulunmamakta, dolayısıyla daha çevreci bir üretim olmaktadır.

Çeşitli kaynaklarda giysilik için verilen deri kalınlıkları 0.5 ile 1.2 mm arasında değişmektedir(12, 13). Çizelge 1’de görüldüğü gibi piklerde kalınlıkları ayarlanmış derilerin kalınlıkları bu kaynaklara uygunluk göstermektedir.

2.2. Yumuşaklık

Yumuşaklık ölçümünde BLC ST 300D Softnes Tester cihazı kullanılmıştır. Çizelge 1’de incelendiğinde silisyum dioksit ile pikle yapılmış derilerin şahit deneme deri yumuşaklığından daha fazla olduğu ve piklerde silisyum dioksit kullanımının yumuşaklık üzerinde etkili olduğu ($P<0.01$) görülmektedir.

Derilerde yumuşaklık, yağlama işlemi sırasında verilen yağların deri liflerini homojen olarak kaplamasıyla sağlanmaktadır(13). Çizelge 2 incelendiğinde yumuşaklığa paralel olarak derideki yağ miktarının arttığı anlaşılmaktadır.

2.3 Büzülme Sıcaklığı

Büzülme sıcaklığı testi tabaklama derecesi hakkında bilgi veren en önemli özelliklerdendir. Çünkü derinin ince yapısında meydana gelen çapraz bağ reaksiyonları ne kadar iyi ise tabaklamanın da o kadar iyi olacağı ve dolayısı ile derinin büzülme temparatürünün artacağı belirtilmiştir(7).

Araştırma bulguları, çizelge 1’den incelendiğinde, büzülme sıcaklıklarının hem pikle çıkış pH’larının azalmasıyla hem de kullanılan silisyum dioksit çözeltisi miktarlarının artmasıyla yükseldiği ve bu faktörlerin büzülme sıcaklığı üzerine etkili ($p<0.01$) olduğu anlaşılmaktadır. Bu artışı, çizelge 2’de görüldüğü gibi deriye bağlanan krom miktarlarındaki artış ile açıklayabiliriz.

Kromlu derilerin büzülme sıcaklığının 100°C ‘nin üstünde olduğu belirtilmekte (16) ve araştırma sonuçlarının da bu değerlere uygunluk gösterdiği anlaşılmaktadır.

2.4. Kopma Mukavemeti

Derinin sahip olduğu mukavemet özellikleri üzerine, kollagen ağ dokusunu oluşturan lif yapısının ve bu yapının tabaklama maddeleri ile modifiye edilmesinde büyük etkisi olmaktadır(9).

Kopma mukavemetine ait araştırma sonuçları çizelge 1 den incelendiğinde silisyumla pikle yapılarak tabaklanmış derilerin kopma mukavemetlerinin, klasik tabaklanmış şahit deneme deri mukavemetlerinden daha fazla olduğu ve buna silisyum dioksit

kullanım oranlarındaki artışların önemli derecede ($P < 0.01$) etkili olduğu görülmektedir.

Kromla tabaklanmış giysilik derilerin kopma mukavemetinin en düşük 100 daN/cm^2 (14), İzmir tabakhanelerinde krom ile işlenmiş giysilik derilerin ortalama kopma mukavemeti 79.75 daN/cm^2 (16) ve giysilik olarak işlenen kromlu koyun derilerinde kopma mukavemeti 64.55 daN/cm^2 (4) ile araştırma bulguları bu değerlere uygunluk göstermektedir.

2.5.Kopma Uzaması

Giysilik derilerin kopma uzaması miktarının en az % 60 olması gerektiği (14), giysilik olarak işlenen Akkaraman koyun derilerinde bu değer ortalama % 71.6 olduğu bildirilmektedir(8). Çizelge 1’de verilen silisyum dioksit ile işlenmiş derilerin kopma uzaması değerlerinin verilen kaynaklara uygunluk gösterdiği anlaşılmaktadır.

2.6. Yırılma Mukavemeti

Farklı pH ve silisyum dioksitle işlenen derilerin yırtılma mukavemetlerinin 33.7 daN/cm ile 45.7 daN/cm arasında değiştiği, şahit denemenin yırtılma mukavemetinin ise ortalama 33.4 daN/cm bulunduğu çizelge 1’den görülmektedir. Kromla tabaklanmış giysilik derilerde en düşük yırtılma mukavemetinin 15 daN/cm olması gerektiği önerilmektedir(16). Araştırma bulguları bu değere uygunluk göstermektedir. Silisyum ile işlenen derilerin yırtılma mukavemetleri şahit denemeye göre yüksek olmasına karşın, yırtılma mukavemeti üzerine silisyum dioksit miktarının ve pH’nın etkisi önemli bulunmamıştır.

2.7. Dikiş Yırılma Mukavemeti

Kromla tabaklanmış giysilik derilerde önerilen minimum dikiş yırtılma mukavemeti 25 daN/cm^2 dir (14). Çizelge 1 incelendiğinde silisyum ile işlenmiş derilerin dikiş yırtılma mukavemetlerinin 46.5 daN/cm^2 ile 78.8 daN/cm^2 arasında değiştiği, şahit denemenin ise 46.0 daN/cm^2 sahip olduğu ve silisyum kullanımının dikiş yırtılma mukavemeti üzerine etkisinin önemli bulunduğu görülmektedir.

2.8. pH

Araştırmada elde edilen pH değerleri 3.98 ile 4.09 arasında değişmekte olup, kullanılan silisyum dioksit ve pH değişimlerinin önemli olmadığı belirlenmiştir (çizelge 2).

Çeşitli kaynaklarda giysilik için önerilen pH’nın 3.5’in altında olmaması gerektiği belirtilmiştir (3,14). Buna göre mamül derilerin yeterli pH değerlerine sahip olduğu anlaşılmaktadır.

Çizelge 1-Fiziksel Özelliklere Ait Bulgular

No	Kalınlık (mm)	Yumuşaklık	Büzülme sıcaklığı (°C)	Kopma mukavemeti (daN/cm ²)	Kopma uzaması (%)	Yırtılma Mukavemeti (daN/cm)	Dikiş yırtılma mukavemeti (daN/cm)
1	1.09	8.22	116	87.7	78.3	39.9	47.1
2	1.17	8.21	117	88.8	65.6	40.9	48.5
3	1.06	8.87	117	89.0	72.0	33.7	58.5
4	1.10	9.42	120	102.0	67.6	38.5	78.8
5	1.09	8.90	115	62.5	64.4	36.8	46.5
6	1.04	8.66	117	74.0	78.1	37.3	60.1
7	1.05	8.93	119	91.7	67.0	41.5	61.7
8	1.10	9.10	120	98.0	69.0	39.6	71.3
9	1.13	8.56	120	70.0	79.6	34.0	57.8
10	1.14	8.93	121	77.3	63.6	34.8	58.6
11	1.14	9.02	122	84.3	75.2	45.1	59.5
12	1.19	9.20	122	105.0	80.0	45.7	71.6
13*	1.13	8.80	117	75.0	64.0	33.4	46.0

* Şahit deneme

Çizelge 2- Kimyasal Özelliklere Ait Bulgular

Örnek no	pH	Yağ (%)	Kromoksit (%)	Silisyumdioksit (%)
1	4.04	12.61	5.24	0.115
2	4.09	14.62	5.54	0.253
3	4.08	17.02	5.61	0.316
4	4.00	17.39	5.72	0.533
5	4.01	16.83	5.24	0.124
6	3.98	17.41	5.51	0.239
7	3.99	19.61	5.67	0.404
8	3.99	19.00	5.84	0.657
9	3.99	14.80	5.16	0.127
10	4.04	16.93	5.25	0.266
11	3.99	18.72	5.41	0.400
12	4.04	19.66	5.94	0.709
13*	3.98	15.66	4.72	-

* Şahit deneme

2.9. Yağ

Çizelge 2 incelendiğinde çeşitli pH'larda ve silisyum oranlarında derilerin yağ içeriklerinin % 12.61 ile %19.66 arasında değiştiği, şahit derinin yağ oranı ise % 15.66 olduğu görülmektedir. Bu değer kromla tabaklanmış giysilik deriler için % 4-10 arasında önerilmektedir(14). Bulgulara göre silisyum dioksit çözeltileri ile pikle yapılmış derilerin, klasik reçeteye göre hazırlanmış derilerden daha fazla yağ içerdikleri anlaşılmaktadır. Nitekim istatistiksel açıdan da silisyum dioksitin etkisinin ($p<0.05$) önemli olduğu bulunmuştur.

Bu sonuçlara göre deride bulunan silisyum polimerizatlarının yağlama işleminde kullanılan yağlama maddelerinin tüketimini arttırdığı, dolayısıyla kullanılan yağ miktarında azaltma yapılarak maliyetin düşürülebileceğini söyleyebiliriz.

2.10. Krom Oksit

Bir derinin krom oksit oranı düşükse o derinin iyi tabaklanmamış olduğu ve mamül deride de kalite düşüklüklerinin gözleneceğini, kromun gereğinden fazla kullanıldığında ise çevre kirliliği açısından büyük bir tehdit oluşturmakla beraber hem fazla kromun zayi olmasına hem de arıtma maliyetinin getirdiği yük açısından ekonomik olarak büyük kayıplara neden olmaktadır(17).

Araştırma sonuçları incelendiğinde, silisyum dioksit ile işlem görmüş derilerde krom oksit içeriğinin % 5.16 ile % 5.94 arasında değiştiği, şahit derilerde ise bu oranın %4.72 olduğu ve silisyum dioksit ile muamele gören derilerin krom oksit içeriklerinin hepsinin klasik reçete uygulanan şahit denemeden daha fazla bulunduğu görülmektedir (çizelge 2). Aynı zamanda krom oksit oranlarının, silisyum dioksit oranlarına göre doğru orantılı olarak arttığı anlaşılmaktadır. Bu da silisyum dioksit kullanımının istatistiksel açıdan krom oksit alımına önemli ($p<0.05$) etkisinin olduğunu göstermektedir.

Kromla tabaklanmış giysilik derilerde minimum krom oksit oranı %2.5 olarak bildirilmiştir(3,14). Başka bir araştırmacı kromla tabaklanmış derilerde krom oksit oranını %2.5 ile %6 arasında vermiştir(11). Buna göre araştırma sonuçları bu kaynaklara uymaktadır.

2.11. Silisyum Dioksit

Çizelge 2 incelendiğinde mamül derilerdeki silisyum dioksit oranlarının % 0.115 ile % 0.709 arasında değiştiği ve bu oranların piklerde kullanılan silisyum dioksit miktarındaki artışla paralellik gösterdiği anlaşılmaktadır. Yapılan istatistiksel değerlendirmede de hem pikle bitim pH'nın hem de silisyum dioksit miktarının ($p<0.05$) önemli etkisinin bulunduğu saptanmıştır.

Bu da anyonik karakterli silikasol çözeltilerinin deri içerisinde asit yardımı ile jelleştirilmesinde asit konsantrasyonunun önemini ortaya koymaktadır.

Sonuç

Pikle bitim pH'larının deri kollagen yapısı içinde çöktürülen ya da jelleştirilen silisyum dioksit miktarına etkili olduğu, bunun da fikse olan silisyum dioksit miktarındaki artışa paralel olarak, tabaklama, retenaj ve yağlama işlemlerinde kullanılan maddelerin daha fazla tüketimine bağlı olarak mamül derilerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinde olumlu gelişmelere neden olmaktadır.

Ayrıca piklede silisyum dioksit kullanımı, deri işlenti basamaklarında kullanılan bazı kimyasalların tüketimini arttırdığından ve pikle aşamasında traş yapıldığından, hem çevre atık yükünün azalması hem de maliyetin düşürülmesi açısından önemlidir.

Özet

Piklede silisyum dioksit çözeltilerinin kullanılması ile mamül hale getirilen giysilik derilerin incelendiği bu araştırmada; derilerin silisyum dioksit alımına göre yumuşaklık, büzülme sıcaklığı, kopma mukavemeti gibi fiziksel, yağ, krom oksit ve silisyum dioksit gibi kimyasal özelliklerinde artışlar olduğu belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Pikle, silisyum dioksit.

Kaynaklar

1. Anonim., 1984. Mamül Deriler, TS 4114, 4115, 4117, 4118, 4119, 4122, 4124. T.S.E., Necatibey Cad. No:112 Bakanlıklar-Ankara.
2. Anonim.,1985. Mamül Deriler, TS 4138 T.S.E. Necatibey Cad. No:112 Bakanlıklar-Ankara.
3. BASF, 1996. Pocket Book For The Leather Technologists, Aktiengesellschaft, D-67050 Ludwingshafen, 256p, Germany.
4. Dikmelik,Y., 1982. Valeks-Alüminyum Tabaklamada Etkili Olan Önemli Faktörler ve Buna Göre İşlenen Giysilik Derilerin Özellikleri Üzerine Bir Araştırma. Doçentlik Tezi, Bornova-İzmir
5. Fucha,K., Kupfer,R., Mitchell,J.M., 1995. Silicone Dioxide: Friendly Alternative for Wet-White Manufacture, JALCA Vol:90, 164-176
6. Hartley, F.R., and Inglis,A.S.,1968. The Determination of Methods in Wool by Atomic Absorption Spectroscopy, Analyst. 93,394,397.
7. Lange, J.,1982. Qualitätsbeurteilung Von Leder, Lederfehler,-lagerung and-pflege, Bibliothek Des Leders, Umschau_Verlag, Frankfurt am Main,Band.10,340s.
8. Macit,O., Yalva,K., Sudemir,S., Sense,İ., 1979. Akkaraman, Karakaya ve Bazı Önemli Melez Koyun Derilerinin İncelenmesi, Giysilik Deri Yapımı İçin Bunların Önemli Karakteristikleri. TUBİTAK, VHAG-Z71, Ankara

9. Olivannan, M.S., Muthulingam, P., Sadulla,S.,Kumar,A.,Rao,J.B., Salvarangan,R., 1977, Process for Manufacture of Suede Garment Leathers from Chrome Crust Goat Skins, Leather Science, Vol. 24(8), 272-276p.
10. Pore,J., Cuccodor,S., Moretti, J.P., Route, P., 1994. Silica Sols In The Preparation of White Stabilized (pickled) Hides. JALCA, Vol:89, Abstracts,
11. Rao, C.K., Olivannan,M.S., 1985. Lecture Notes On Dyeing and Finishing of Leather. Central Leather Research Institute. Madras
12. Sarkar,K.T., 1974. Theory and Practice of Leather Manufacture. Madras
13. Sharpause, J.H., 1983. Leather Technicians Handbook. Vernan Lock Ltd. London
14. UNIDO, 1976 Acceptable Quality Levels in Leather, United Nations Publication. Sales Nr. E.76 II.B.6., Newyork, USA.
15. Ward, G.J.,1995. Wet White Pretanning-A Technique for Reducing Usage, JALCA, Vol:90 142-145
16. Yakalı, T., Dikmelik, Y., Afşar, A.,1979. İzmir Tabakhanelerinde İşlenen Kimi Deri Tiplerinin Özellikleri Üzerine Araştırmalar. E.Ü. Ziraat Fakültesi Dergisi, 16 (3), 51-56, Bornova-İzmir.
17. Yakalı,T., Dikmelik, Y.,1994. Deri Teknolojisi, Yaş İşlemler, 239,İzmir.