

## Derinin Tabaklanması İşleminde Maskeleyen Maddeleri Kullanımının Krom Alımı Üzerine Etkisinin Araştırılması

Fatma Çetinkaya\*, Yusuf Çetinkaya

Uşak Üniversitesi, Meslek Yüksekokulu, Dericilik Programı, Uşak

\*e-posta: [fatma.cetinkaya@usak.edu.tr](mailto:fatma.cetinkaya@usak.edu.tr); Tel: +90 (276) 227 63 45; Faks: +90 (276) 227 63 46

### Özet

Bu araştırma, tabaklama işleminde maskeleyen maddelerinden yararlanarak derinin aldığı krom oksit miktarını artırmak dolayısı ile tabaklamada kullanılan krom miktarını azaltmak ve arıtmanın yükünü hafifletmek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Tabaklama işleminde geleneksel krom tuzları ve sodyum formiyat, sodyum asetat, sodyum sitrat, fitalik asit ve sodyum oksalat gibi maskeleyici maddeler kullanılmıştır. Bu çalışmalar sonrasında derilerde bulunan krom oksit ve atık suda bulunan krom oksit miktarları saptanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre; sodyum asetat sodyum formiyat, sodyum sitrat ve fitalik asit ile derideki krom oksit miktarının arttığı ve atık suda bulunan krom oksit miktarının azaldığı belirlenmiştir. Bulgular sodyum asetatın en iyi sonucu verdiğini ortaya koymaktadır.

**Anahtar kelimeler:** Deri, maskeleyen, tabaklama, krom oksit

### The Research on the Effect of Chrome Uptake by Using Masking Materials in Leather Tanning Process

#### Abstract

This study has been conducted for the purpose of increasing to chromium oxide content of leather by making use of masking materials in tanning process; also decreasing the amount of chrome used in tanning process and reducing the load of water treatment During the process of tanning, traditionally chromium salts and masking materials such as sodium formate , sodium acetate , sodium citrate, phthalic acid , sodium oxalate were used. At the end of these process, the amounts of the chromium oxide in the leathers and wasted floats were determined. According to the obtained results, an increase in the amount of chromium oxide in leather and a decrease in the amount of chromium oxide in waste floats with sodium acetate, sodium formate, sodium citrate and phthalic acid Findings suggested that sodium acetate gave the best results.

**Key words:** Leather, masking, tanning, chromium oxide

### Giriş

Deri sanayinde hayvan derilerinin bozulmaz ve kullanılabilir duruma getirilebilmesi yani tabaklanabilmesi için çoğunlukla krom tuzları kullanılmaktadır. Son yıllarda tabaklama için çeşitli alternatif maddeler geliştirilse de krom tuzlarının daha ekonomik olması ve hiçbir maddenin krom tuzlarının deriye verdiği özelliklerin yerini tek başına sağlayamaması gibi nedenler tabaklama işleminde krom tuzlarını vazgeçilmez kılmaktadır.

Kromla tabaklama yöntemin kolaylığı, birçok deri türünün üretiminde kullanılabilmesi, teknolojik gelişmeye açık olması ve otomasyona uygunluğu, deriye kazandırdığı özellikler, üretimin kontrol olanakları ve tekrarlanabilirliği gibi sebeplerle krom tabaklamaya seçenek oluşturabilecek başka bir yöntem bulunmamaktadır (Afşar ve Başaran, 2001).

Bugün dünyada üretilen derilerin çoğunluğu kromla tabaklanmaktadır. Yaş işlenti dairesinden başlayarak

boyama, retenaj ve yağlama da dahil tüm deri prosesleri bugünkü düzeyine tabaklama sayesinde gelmiştir (Heideman, 1993).

Çevresel etkilerinin çok tartışıldığı yıllarda bile, kromun deri sanayindeki kullanımı azalmamış ve değişmemiştir. Çünkü krom tuzları diğer tabaklama maddelerine göre daha ekonomik olup, deriye vazgeçilmez özellikler kazandırmaktadır (Oyman ve Dikmelik, 2007).

Derilerin mekanik mukavemete dayanıklı, iyi kimyasal yapı ve kabul edilir termal harekete sahip olması istenir. Krom derideki proteinlerin karboksil grupları ile bir takım kimyasal reaksiyona girer. Sabitlenmiş krom, deriyi stabil yapar ve yeterli kuvveti verir (Öztürk, 2007).

Tabaklama işleminin mekanizması, krom kompleksleriyle deri kollageninin karboksil gruplarının reaksiyona girmesine dayanmaktadır. Derilerin tabaklanmasında kromun (+3) değerlikli tuzu olan bazik krom sülfat kullanılmaktadır. Bu tuzlar, 6 değerlikli

olan sodyum bikromatın ( $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) su, sülfürik asit, şeker (melas ya da glikoz) gibi maddelerle ya da su ve kükürtdioksit gazı ile indirgenerek 3 değerlikli hale getirilmesiyle elde edilmektedir. Bu çözelti çeşitli yöntemlerle toz hale getirildikten sonra %26  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  içerikli tabaklama maddesi olarak piyasaya sunulmaktadır. Organik asit tuzlarının ve organik asit iyonlarının krom kompleksi bünyesine sokulmasıyla krom tuzlarının stabilize edilmesine maskeleme işlemi denilmektedir. Maskeleme maddelerinin kroma karşı ilgisi az olandan fazla olana göre şöyle sıralanmaktadır:

Su < Perklorat < Nitrat < Klorit < Sülfat < Formiyat < Asetat < Sülfat < Kollagenat < Adipinat < Sülfofitalat < Suksinat < Tartarat < Glikolat < Laktat < Fitalat < Sülfosalisilat < Maleinat < Malonat < Sitrat < Resorsilat < Oksalat < Hidroksil (Gregori ve ark. 1993).

100gr  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 'ün 0.5 ekivalent zayıf, 1 ekivalent orta ve 1.5 ekivalent kuvvetli maskelenmesi için gerekli olan maskeleme maddesi miktarları Çizelge 1'de verilmektedir (Sarı, 1993).

Maskelenmiş krom tuzlarının tabaklamada kullanılmasıyla, kromun yüzeysel bağlanması ve kötü ve bir örnek olmayan tabaklama önlenmiş olmaktadır. Ayrıca maskelenmiş krom çözeltisi ile tabaklanan deri, açık renklere rahatlıkla boyanabilmekte ve çok daha iyi finisaj yapılabilmektedir (Sarkar, 1981).

Küçükbaş hayvan ham derileri tabaklama işlemine alınmadan önce yumuşatma, yün alma, kireçlik, kireç giderme, sama, yağ giderme ve pikle işlemlerinden geçirilmektedir. Eğer, deri pikle ile konservenmiş ise depikle, yağ giderme ve pikle işlemlerinden sonra tabaklama işlemine alınmaktadır. Gerek tabaklama öncesindeki işlemlerde gerekse tabaklama işlemi sırasında gereken özenin gösterilmemesi ve gerekli kontrollerin tam olarak yapılmaması kromun deri

tarafından alınımı etkilemektedir. Bunun yanı sıra, krom tuzlarının bilinçsiz bir şekilde yüksek oranda kullanılması atık suda yüksek oranda krom oksit bulunmasına neden olmaktadır. Buda arıtmanın yükünü artırmaktadır.

Krom tabaklama tuzlarının günümüzde tabaklama işlemlerinin %80-90'ında kullanıldığı, tabaklama işlemi için ancak 3 değerli krom kullanıldığı ve bu kimyasalların yerine başka bir kimyasal kullanılarak aynı kalitede deri elde etmenin mümkün olmadığı, krom tabaklama flottelerinin doğrudan geri kazanımı, dikkatli ve kontrollü bir şekilde uygulandığında, atık suda tabaklamadan kaynaklanan kromun belirgin oranda sınırlandırıldığı, bu işlem çok iyi uygulanırsa geleneksel tabaklama işleminde kullanılan kromun %20'sinden, yünlü koyun derilerinde kromun %50'sinden ve kullanılan tuz miktarında da önemli bir oranda tasarruf sağlanabildiği deri sektörü rehber dokümanda belirtilmiştir (Çevre ve Orman Bakanlığı, 2009).

Bu çalışma, deri sanayinde tabaklama işlemi sırasında kullanılan toz krom ile birlikte çeşitli maskeleme maddelerinin ilave edilmesi ile kromun deri tarafından alınımının nasıl etkileneceğinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonunda; derilerin iyi bir şekilde tabaklanması, tabaklama işleminde kullanılan krom miktarının azaltılması dolayısı ile atık suda bulunan krom oksit miktarının en az düzeye indirilebilmesi hedeflenmiştir.

### Materyal ve Yöntem

Araştırmanın deri materyalini pikle ile konservenmiş deriler oluşturmaktadır. Bu deriler Uşak'ta bulunan özel bir deri komisyoncusundan subjektif olarak incelenerek temin edilmiştir. Derilerin işlenebilmesi için gerekli olan deriye özel kimyasal malzemeler ve maskeleme amacıyla kullanılacak olan sodyum formiyat, sodyum

Çizelge 1. 100 gr  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  için hesaplanan maskeleme maddeleri miktarları

Maskeleme Maddesi*	Formülü	Zayıf Maskeleme (0.5 ekivalent)	Orta Maskeleme (1.0 ekivalent)	Kuvvetli Maskeleme (1.5 ekivalent)
Formik asit (%85)	HCOOH	30.3	60.5	90.8
Sodyum formiyat	HCOONa	44.7	89.5	134.2
Kalsiyum formiyat	$\text{Ca}(\text{HCOO})_2$	86.2	172.4	258.7
Asetik Asit (%100)	$\text{CH}_3\text{COOH}$	40.1	80.3	120.4
Sodyum asetat	$\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	54.6	109.2	163.8
Sodyum oksalat	$\text{C}_2\text{Na}_2\text{O}_4$	88.1	176.2	264.4
Sodyum sitrat	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$	169.7	339.4	509.1
Sodyum nitrat	$\text{NaNO}_3$	55.9	111.8	167.7
Fitalik Asit	$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$	109.2	218.4	327.5
Tartarik Asit	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$	77.6	155.2	232.8

\*Çizelgede formik asit, sodyum formiyat, kalsiyum formiyat, asetik asit ve sodyum asetat miktarları kaynakçaya göre verilmiş, diğer maddeler yöntemden yararlanılarak hesaplanmıştır (Hesaplama: 100 gr  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  0.6578 mol ise 0.6578 mol maskeleme maddesi üzerinden yapılmıştır).

Çizelge 2. Pickle deri işlenti reçetesi

İşlem	Madde	Miktar (%)	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	Özel Not ve pH
Depikle	Su	100	20		
	NaCl	10		10	9 °Be'
	HCOONa	2		120	
	NaHCO <sub>3</sub>	0.5		30	pH=5.0
	Asit sama (Oropon DVP-BASF)	1		60	Kontrol
Etleme					
Yağ Giderme	Su	40	35		
	Yağ giderici madde (Borron SE-TFL)	6		90	
	Su	150	35	15	Süzdürme
Yıkama	Su	300	35		
	NaCl	3		15	Süzdürme (3 kez tekrar)
Yıkama	Su	300	20	10	Süzdürme
Pikle	Su	100	20		
	NaCl	8		10	6.9 °Be'
	HCOOH	2		120	pH=2.9-3.0
Bekletme					Pikle sıvısında

asetat, sodyum sitrat, fitalik asit ve sodyum oksalat kimyasal malzeme üreten ve pazarlayan firmalar aracılığıyla teknik özellikte olmasına dikkat edilerek temin edilmiştir.

Araştırmada 7 çalışma için 35 adet deri kullanılmıştır. Önce deriler 5'erli gruplar halinde tartılarak işaretlenmiştir. Daha sonra deri sanayinde giysilik deri işlenti olarak uygulanan depikle, yağ giderme ve pikle işlemleri derilerin tamamına uygulanmıştır (Çizelge 2). 1. çalışmada sülfat ile indirgenmiş toz krom (Tankrom AB-Kromsan) kullanılarak, 2. çalışmada geleneksel olarak kullanılan melas ile indirgenmiş toz krom ile (Tankrom SB-Kromsan) tabaklama işlemi yapılmıştır. Diğer 5 çalışma için günümüzde işletmelerin çoğunlukla kullandığı melas ile indirgenmiş toz krom olan Tankrom SB ile aynı banyoda maskeleme maddeleri kullanılmıştır. Maskeleme maddelerinin oranları; Çizelge 1'de belirtilen 0.5 ekivalent zayıf maskeleme maddesi miktarına göre hesaplanmıştır. 3. çalışmada

tabaklama işlemi sırasında melas ile indirgenmiş toz krom ile %1 sodyum formiyat kullanılmıştır. 4. çalışmada melas ile indirgenmiş toz krom ile %1.3 sodyum asetat, 5. çalışmada melas ile indirgenmiş toz krom ile %4 sodyum sitrat, 6. çalışmada melas ile indirgenmiş toz krom ile %2.5 fitalik asit, 7. çalışmada ise melas ile indirgenmiş toz krom ile %2 sodyum oksalat tabaklama işleminde uygulanmıştır (Çizelge 3). Her bir denemenin sonunda, atık suda bulunan krom oksit miktarını saptamak için örnek alınmıştır.

Derilerin analizlerinde; Türk Standardları Enstitüsü'nün T.S.4114 "Mamul Deriler -Laboratuvar Analizleri İçin Numune Alma", T.S.4116 "Mamul Deriler - Kimyasal Deney Numunelerinin Hazırlanması", T.S.4126 "Mamul Deriler-Krom Oksit Tayini" standartları uygulanmıştır. Atık krom çözeltilerinde bulunan krom oksit ise SLC 208 / SLT 6/4 de belirtilen yöntemle göre saptanmıştır. Analiz sonuçları Çizelge 4'te görülmektedir.

Çizelge 3. Tabaklama işlemi ve maskeleme maddesi kullanımı reçetesi

İşlem	Madde	Miktar (%)	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	Özel Not ve pH
Tabaklama	Pikle sıvısı	100	20		
	Aldehit(Rellugan GTW-BASF)	1		30	
	Toz krom	4		15	
	Maskeleyici madde	X		30	
	Toz krom	3		15	
	Toz krom	3		240	Kontrol
Bazifikasyon	HCOONa	1		120	
	NaHCO <sub>3</sub>	1		60	pH=3.8-3.9
Dinlendirme					2 gün

Çizelge 4. Deride ve atık suda bulunan krom oksit miktarları

	Deride Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)			Atıkta Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)		
	Max	Min	Ort	Max	Min	Ort
Tankrom AB	3.61	3.55	3.58	0.45	0.42	0.44
Tankrom SB	3.13	3.11	3.12	0.41	0.39	0.40
Sodyum Formiyat	3.98	3.95	3.96	0.45	0.43	0.44
Sodyum Asetat	4.00	3.98	3.99	0.27	0.25	0.26
Sodyum Sitrat	3.54	3.33	3.43	0.27	0.23	0.25
Fitalik Asit	3.49	3.35	3.42	0.48	0.45	0.47
Sodyum Oksalat	2.85	2.74	2.79	0.40	0.38	0.39

### İstatistiksel Değerlendirme

Elde edilen verilerin istatistiksel değerlendirilmesinde SPSS programı uygulanmıştır (George ve ark. 2004; Nancy ve ark. 2005). Amacımız, geleneksel yöntemle tabaklanan derilerde bulunan krom oksit miktarı ve atık sudaki krom oksit miktarının, maskeleye maddeleriyle yapılan tabaklama işlemleri sonucunda bulunan miktarları arasında anlamlı bir farklılığın olup olmadığını bulmaktır. Öncelikle, elimizdeki verilerin normal dağılıma uygun olup olmadığı Kolmogorov-Smirnov testi kullanılarak belirlenmiştir. Çizelge 5a ve 6a'da görüldüğü gibi tüm değişkenlerimizin normal dağılıma uygun olduğu saptanmıştır. Verilerimiz normal dağılıma uygun olduğundan Anova testi kullanarak H<sub>0</sub>: Tüm ortalamalar eşittir hipotezi test edilmiştir. Çizelge 5b ve 6b'de görüldüğü gibi testimiz %1'den daha küçük bir anlamlılık seviyesinde, yani %99'dan daha büyük bir

güvenle ortalamalardan en az ikisinin farklı olduğunu yani H<sub>0</sub> hipotezini red edebileceğimizi göstermiştir. Hangi grupların arasında anlamlı farklılıklar olduğunu tespit etmek için Tukey Testi uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar %5 anlamlılık seviyesine göre değerlendirilmiştir. Çizelge 5c ve 6c'de görülen P<0.05 sonuçlar arasında anlamlı bir farklılığın olduğunu, P>0.05 ise anlamlı bir farklılığın olmadığını göstermektedir.

### Bulgular

Kromla tabaklanmış derilerde; tabaklama işleminin tam olup olmadığının belirlenmesi için derideki krom oksit miktarı büyük önem taşımaktadır. Ayrıca atık krom çözeltilisinde bulunan krom oksit miktarı hem işletme ekonomisi hem de arıtma tesisi bakımından önem taşımaktadır.

Çizelge 5a. Deride % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarı bulgularına göre one-sample Kolmogorov-Smirnov test sonuçları

		Tankrom AB 1.çalışma	Tankrom SB 2.çalışma	Sodyum Formiyat 3.çalışma	Sodyum Asetat 4.çalışma	Sodyum Sitrat 5.çalışma	Fitalik Asit 6.çalışma	Sodyum Oksalat 7.çalışma
N		2	2	2	2	2	2	2
Normal Parametreleri(a,b)	Ortalama	3.5800	3.1200	3.9650	3.9900	3.4350	3.4200	2.7950
	Std. Sapma	.04243	.01414	.02121	.01414	.14849	.09899	.07778
En Ekstrem Farklar	Mutlak	.260	.260	.260	.260	.260	.260	.260
	Pozitif	.260	.260	.260	.260	.260	.260	.260
	Negatif	-.260	-.260	-.260	-.260	-.260	-.260	-.260
Kolmogorov-Smirnov Z		.368	.368	.368	.368	.368	.368	.368
P (2-yanlı)		.999	.999	.999	.999	.999	.999	.999

a Test dağılımı = Normal; b Verilerden hesaplanmıştır.

Çizelge 5b. Deride % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarı bulgularına göre Anova sonuçları

	Kareler toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F	P
Gruplar arası	2.228	6	.371	59.413	.000
Gruplar içi	.044	7	.006		
Toplam	2.272	13			

Çizelge 5c. Deride % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarı bulgularına göre Tukey testi sonuçları

Çalışma I	Çalışma J	Ortalamalar arası fark (I-J)	Std. Hata	P	95% Güven Aralığı	
					Alt sınır	Üst Sınır
1. çalışma	2. çalışma	.4800(*)	.07906	.005	.1666	.7934
	3. çalışma	-.3650(*)	.07906	.024	-.6784	-.0516
	4. çalışma	-.3900(*)	.07906	.017	-.7034	-.0766
	5. çalışma	.1650	.07906	.445	-.1484	.4784
	6. çalışma	.1800	.07906	.364	-.1334	.4934
	7. çalışma	.8050(*)	.07906	.000	.4916	1.1184
	2. çalışma	1. çalışma	-.4800(*)	.07906	.005	-.7934
3. çalışma		-.8450(*)	.07906	.000	-1.1584	-.5316
4. çalışma		-.8700(*)	.07906	.000	-1.1834	-.5566
5. çalışma		-.3150(*)	.07906	.049	-.6284	-.0016
6. çalışma		-.3000	.07906	.061	-.6134	.0134
7. çalışma		.3250(*)	.07906	.042	.0116	.6384
3. çalışma		1. çalışma	.3650(*)	.07906	.024	.0516
	2. çalışma	.8450(*)	.07906	.000	.5316	1.1584
	4. çalışma	-.0250	.07906	1.000	-.3384	.2884
	5. çalışma	.5300(*)	.07906	.003	.2166	.8434
	6. çalışma	.5450(*)	.07906	.003	.2316	.8584
	7. çalışma	1.1700(*)	.07906	.000	.8566	1.4834
	4. çalışma	1. çalışma	.3900(*)	.07906	.017	.0766
2. çalışma		.8700(*)	.07906	.000	.5566	1.1834
3. çalışma		.0250	.07906	1.000	-.2884	.3384
5. çalışma		.5550(*)	.07906	.002	.2416	.8684
6. çalışma		.5700(*)	.07906	.002	.2566	.8834
7. çalışma		1.1950(*)	.07906	.000	.8816	1.5084
5. çalışma		1. çalışma	-.1650	.07906	.445	-.4784
	2. çalışma	.3150(*)	.07906	.049	.0016	.6284
	3. çalışma	-.5300(*)	.07906	.003	-.8434	-.2166
	4. çalışma	-.5550(*)	.07906	.002	-.8684	-.2416
	6. çalışma	.0150	.07906	1.000	-.2984	.3284
	7. çalışma	.6400(*)	.07906	.001	.3266	.9534
	6. çalışma	1. çalışma	-.1800	.07906	.364	-.4934
2. çalışma		.3000	.07906	.061	-.0134	.6134
3. çalışma		-.5450(*)	.07906	.003	-.8584	-.2316
4. çalışma		-.5700(*)	.07906	.002	-.8834	-.2566
5. çalışma		-.0150	.07906	1.000	-.3284	.2984
7. çalışma		.6250(*)	.07906	.001	.3116	.9384
7. çalışma		1. çalışma	-.8050(*)	.07906	.000	-1.1184
	2. çalışma	-.3250(*)	.07906	.042	-.6384	-.0116
	3. çalışma	-1.1700(*)	.07906	.000	-1.4834	-.8566
	4. çalışma	-1.1950(*)	.07906	.000	-1.5084	-.8816
	5. çalışma	-.6400(*)	.07906	.001	-.9534	-.3266
	6. çalışma	-.6250(*)	.07906	.001	-.9384	-.3116

\*Ortalamalar arası fark %5 düzeyinde önemlidir.

Yapılan analizler sonucunda; 1. çalışmada derilerde %3.58 krom oksit saptanırken, 2. çalışmada %3.12 olarak belirlenmiştir. 3., 4., 5., 6. ve 7. çalışmalarda krom tuzu ile maskeleyici maddeler aynı banyoda

kullanılmıştır. Derilerdeki krom oksit miktarları sırasıyla %3.96, %3.99, %3.43, %3.42 ve %2.79 olarak saptanmıştır.

Atık krom çözeltisi analizinde krom oksit miktarları; 1.

çalışmada %0.44, 2. çalışmada %0.40, 3. çalışmada %0.44 olarak belirlenirken, 4. çalışmada %0.26, 5. çalışmada %0.25, 6. çalışmada %0.47 ve 7. çalışmada %0.39 olarak saptanmıştır.

### Tartışma ve Sonuç

Anon (1976), giysilik bir deride bulunması gereken en az krom oksit miktarını %2.5 olarak belirtmiştir. Menteş ve Koca (1990), yaptıkları bir araştırmada giysilik derilerde ortalama %4.87 krom oksit bulunduğunu tespit etmişlerdir. Yakalı ve Dikmelik (1994), kromlu deride krom oksit tayini yaptırmanın derinin krom miktarı hakkında fikir verdiğini, deride krom oksitin en az %2.5 olması gerektiğini ve derinin krom oksit içeriği düşükse derinin iyi tabaklanmamış anlamına geldiğini belirtmişlerdir. Germann (1995), tabaklama sırasında her karboksil grubuna bir krom atomu düştüğünü ve tüm grupların binükleer krom kompleksleriyle bağlandığı varsayılırsa, her bir kollagen molekülünde mevcut olan toplam 222 karboksil grubunun, derinin yaklaşık %5.6 krom oksit içermesine yol açacağını ve pratikte bu hesaba yakın olarak yaklaşık %4-5 krom oksit içeriği bulunduğunu bildirmiştir. Mutlu (1999), Yeni Zelanda orjinli koyun derilerini %12 krom ile tabakladığını ve krom oksit tayini sonucunda %4.20 ile 5.56 arasında değişen değerler elde ettiğini bildirmiştir.

Tüm denemelerin sonuçlarına bakıldığında; derilerin iyi bir şekilde tabaklandığını gösteren %2.5 krom oksit değerinin üzerindedir. Yapılan istatistiksel analizde; geleneksel yöntemle göre (tankrom SB) ile tabaklanan 2. çalışma ile 1., 3., 4., 5. ve 7. çalışmalar karşılaştırıldığında  $P < 0.05$  olduğundan anlamlı bir farklılık görülmektedir. 6. çalışmada ise  $P > 0.05$  olduğu için anlamlı bir farklılık bulunmamaktadır.

Yakalı ve ark. (1979)'nın İzmir tabakhanelerinde kullanılan krom ve krom çözeltileri üzerine yaptıkları araştırmalarda, atıkta krom oksiti ortalama %0.50 olarak bulmuşlardır. Sarı (1998), Almanya'da atık sularda bulunan maddeler ile bunların maksimum değerlerini belirtmiş ve söz konusu maddeler içinde yer alan total kromun atık suda bulunması gereken maksimum miktarının  $2\text{gr}/\text{m}^3$  olduğunu açıklamıştır. Sarı ve Yapıcı (1992), kromdan yararlanma oranları üzerinde yaptıkları bir araştırmada atıkta krom oksiti %0.68 olarak saptamışlardır. Yakalı ve Dikmelik (1994), kromlamadan sonra boşaltılan banyoda krom oksit tayini yaptırmanın çevreye atılan krom oksit miktarı hakkında fikir verdiğini; atıktaki krom oksitin mümkün olduğunca az, %0.1-0.2 olması gerektiğini ve atıkta bu miktardan fazla krom oksit bulunmasının kromun deriye bağlanmadan çevreye atıldığını gösterdiğini ifade etmişlerdir.

Çizelge 6a. Atık suda %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  miktarı bulgularına göre one-sample Kolmogorov-Smirnov test sonuçları

		Tankrom AB 1.çalışma	Tankrom SB 2.çalışma	Sodyum Formiyat 3.çalışma	Sodyum Asetat 4.çalışma	Sodyum Sitrat 5.çalışma	Fitalik Asit 6.çalışma	Sodyum Oksalat 7.çalışma
N		2	2	2	2	2	2	2
Normal Parametreleri(a,b)	Ortalama	.4350	.4000	.4400	.2600	.2500	.4650	.3900
	Std. Sapma	.02121	.01414	.01414	.01414	.02828	.02121	.01414
En Ekstrem Farklar	Mutlak	.260	.260	.260	.260	.260	.260	.260
	Pozitif	.260	.260	.260	.260	.260	.260	.260
	Negatif	-.260	-.260	-.260	-.260	-.260	-.260	-.260
Kolmogorov-Smirnov Z		.368	.368	.368	.368	.368	.368	.368
P (2-yanlı)		.999	.999	.999	.999	.999	.999	.999

a Test dağılımı = Normal; b Verilerden hesaplanmıştır.

Çizelge 6b. Atık suda %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  miktarı bulgularına göre Anova sonuçları

	Kareler toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F	P
Çalışmalar arası	.091	6	.015	42.553	.000
Çalışmalar içi	.003	7	.000		
Toplam	.094	13			

Çizelge 6c. Atık suda % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarı bulgularına göre Tukey testi sonuçları

Çalışma I	Çalışma J	Ortalamalar arası			95% Güven Aralığı	
		fark (I-J)	Std. Hata	P	Alt sınır	Üst Sınır
1. çalışma	2. çalışma	.0350	.01890	.558	-.0399	.1099
	3. çalışma	-.0050	.01890	1.000	-.0799	.0699
	4. çalışma	.1750(*)	.01890	.000	.1001	.2499
	5. çalışma	.1850(*)	.01890	.000	.1101	.2599
	6. çalışma	-.0300	.01890	.695	-.1049	.0449
	7. çalışma	.0450	.01890	.325	-.0299	.1199
	2. çalışma	1. çalışma	-.0350	.01890	.558	-.1099
3. çalışma		-.0400	.01890	.431	-.1149	.0349
4. çalışma		.1400(*)	.01890	.002	.0651	.2149
5. çalışma		.1500(*)	.01890	.001	.0751	.2249
6. çalışma		-.0650	.01890	.093	-.1399	.0099
7. çalışma		.0100	.01890	.997	-.0649	.0849
3. çalışma	1. çalışma	.0050	.01890	1.000	-.0699	.0799
	2. çalışma	.0400	.01890	.431	-.0349	.1149
	4. çalışma	.1800(*)	.01890	.000	.1051	.2549
	5. çalışma	.1900(*)	.01890	.000	.1151	.2649
	6. çalışma	-.0250	.01890	.824	-.0999	.0499
	7. çalışma	.0500	.01890	.240	-.0249	.1249
	4. çalışma	1. çalışma	-.1750(*)	.01890	.000	-.2499
2. çalışma		-.1400(*)	.01890	.002	-.2149	-.0651
3. çalışma		-.1800(*)	.01890	.000	-.2549	-.1051
5. çalışma		.0100	.01890	.997	-.0649	.0849
6. çalışma		-.2050(*)	.01890	.000	-.2799	-.1301
7. çalışma		-.1300(*)	.01890	.003	-.2049	-.0551
5. çalışma		1. çalışma	-.1850(*)	.01890	.000	-.2599
	2. çalışma	-.1500(*)	.01890	.001	-.2249	-.0751
	3. çalışma	-.1900(*)	.01890	.000	-.2649	-.1151
	4. çalışma	-.0100	.01890	.997	-.0849	.0649
	6. çalışma	-.2150(*)	.01890	.000	-.2899	-.1401
	7. çalışma	-.1400(*)	.01890	.002	-.2149	-.0651
	6. çalışma	1. çalışma	.0300	.01890	.695	-.0449
2. çalışma		.0650	.01890	.093	-.0099	.1399
3. çalışma		.0250	.01890	.824	-.0499	.0999
4. çalışma		.2050(*)	.01890	.000	.1301	.2799
5. çalışma		.2150(*)	.01890	.000	.1401	.2899
7. çalışma		.0750(*)	.01890	.050	.0001	.1499
7. çalışma		1. çalışma	-.0450	.01890	.325	-.1199
	2. çalışma	-.0100	.01890	.997	-.0849	.0649
	3. çalışma	-.0500	.01890	.240	-.1249	.0249
	4. çalışma	.1300(*)	.01890	.003	.0551	.2049
	5. çalışma	.1400(*)	.01890	.002	.0651	.2149
	6. çalışma	-.0750(*)	.01890	.050	-.1499	-.0001

\*Ortalamalar arası fark %5 düzeyinde önemlidir.

Araştırma sonucunda atık suda bulunan %0.47 ve %0.25 arasındaki krom oksit değerleri daha önce yapılan çalışmalarla karşılaştırıldığında, olması gerekenin üzerinde olduğu saptanmış, ancak %0.5 ve

%0.68 değerlerinden de düşük bulunmuştur. Atık sudaki krom oksit bulgularına göre yapılan istatistiksel analizde; 2. çalışma ile 4. ve 5. çalışmaların karşılaştırmasında P<0.05 olması anlamlı bir farklılığı

gösterirken 1., 3., 6. ve 7. çalışmalarda  $P > 0.05$  olduğundan anlamlı bir farklılık görülmemektedir.

Mamul derinin kalitesi üzerine derideki krom oksit miktarının etkisi büyüktür. Araştırmamızda deride bulduğumuz sonuçlara göre 2. çalışma, sodyum asetatın kullanıldığı 4. çalışma ve sodyum sitratın kullanıldığı 5. çalışma ile karşılaştırıldığında derideki krom oksit miktarı artarken atık suda bulunan krom oksit miktarında azalma belirlenmiştir. Bu durum istatistiksel olarakta görülmektedir. Sodyum asetat ve sodyum sitrat gibi maskeleyici maddelerin tabaklama işlemi sırasında kullanımı ile deride iyi bir tabaklama işlemi gerçekleştirilirken, atık sudaki krom oksit miktarı azalacaktır. Dolayısıyla kimyasal arıtma sırasındaki çöktürme işleminin yükü de hafifletecektir. Ayrıca deri sanayinde tabaklama işlemi sırasında maskeleyici maddelerin kullanılması uygulamada da zorluk getirmeyeceği gibi geleneksel tabaklama işleminde kullanılan toz krom miktarında azaltma yapılabilmesi işletme ekonomisi açısından yarar getirecektir.

### Kaynaklar

- Afşar, A., Başaran, B. 2001. Deri sanayinde Cr(VI) sorunu ve alınabilecek önlemler, 21. Yüzyılın Eşiğinde Uşak Sempozyumu, Uşaklılar Eğitim ve Kültür Vakfı Yayınları 2(2): 905-911.
- Anonymous. 1976. Acceptable quality levels in leathers. United Nations Publication. Sales No. E. 76. B. G. New York, U.S.A.
- Çevre ve Orman Bakanlığı, 2009. LIFE‘HAWAMAN’ Projesi: Türkiye’de sanayiden kaynaklanan tehlikeli atıkların yönetiminin iyileştirilmesi. Deri sektörü. Rehber doküman [http://www.atikyonetimi.cevreorman.gov.tr/life/task/d/deri\\_sektoru.pdf](http://www.atikyonetimi.cevreorman.gov.tr/life/task/d/deri_sektoru.pdf) (27 Eylül 2009).
- George, A.M., Nancy, L.L., Gene, W.G., and Karen, C.B., 2004. SPSS for introductory statistics, use and interpretation. Second edition, Lawrence Erlbaum Associates, New Jersey.
- Germann, H.P. 1995. Chrome tannage from the viewpoint of ecology. Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists 79: 82-85.
- Gregori, J., Marsal, A., Manich, A. M., ve Cot, J. 1993. Optimization of the chrome tanning process: influence of three types of commercially available masking agents. Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists 77: 147-150.
- Heidemann, E. 1993. Fundamentals of leather manufacture. Roetherdruck, Darmstadt, 647 s.

- Menteş, S., Koca, S. 1990. İzmir tabakhanelerinde işlenen giysilik derilerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin araştırılması. Ege Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü, Tarım Ürünleri Teknolojisi Anabilim Dalı, İzmir (Araştırma Projesi).
- Mutlu, M. 1999. Tabaklamada krom tüketiminin bilgisayar yardımı ile izlenmesi ve optimizasyonu üzerine bir araştırma. Ege Üniv., Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 61 s. (Yüksek Lisans Tezi).
- Nancy, L.L., Karen, C.B. and George, A.M. 2005. SPSS for intermediate statistics, use and interpretation. Second edition, Lawrence Erlbaum Associates, New Jersey.
- Oyman, G., Dikmelik, Y. 2007. Deri sanayi, krom ve çevresel etkileri. Deri Bilim Dergisi 1(3):2-8
- Öztürk, M. 2007. Deri sanayinde kromun geri kazanılması ve üretimde tekrar kullanılması. [http://kazlicesme.blogspot.com/2007\\_07\\_29\\_archive.html](http://kazlicesme.blogspot.com/2007_07_29_archive.html) (1Ağustos 2007).
- Sarı, Ö. 1993. Tabaklama maddeleri ders notları. Ege Üniv. Ziraat Fakültesi Deri Teknolojisi Bölümü, Bornova (Yayımlanmamış).
- Sarı, Ö. 1998. Deri analiz ve kalite kontrol ders notları. Ege Üniv. Ziraat Fakültesi Deri Teknolojisi Bölümü, Bornova (Yayımlanmamış).
- Sarı, Ö., Yapıcı, N. 1992. Giysilik ve yüzlük deri işletmelerinde kromdan yararlanma oranları üzerinde bir araştırma. Deri Dünyası Dergisi 8: 18-27.
- Sarkar, K. T. 1981. Theory and practice of leather manufacture. Mahatma Gandhi Road Madras, 600 041 s. 199.
- SLC 208/ SLT /6 /4. 1996. Determination of chromium in used liquors. Official Methods of Analysis, Society of Leather Technologists, Northampton s. 150- 151.
- T.S. 4114, 4116. 1984. Türk Standardları Enstitüsü, Mamul Deriler, Ankara.
- T.S. 4126. 1985. Türk Standardları Enstitüsü, Mamul Deriler, Ankara.
- Yakalı, T., Dikmelik, Y., Afşar, A. 1979. İzmir tabakhanelerinde işlenen kimi deri tiplerinin özellikleri üzerinde araştırmalar. Ege Üniv. Ziraat Fakültesi Dergisi 16(3): 51-56.
- Yakalı, T., Dikmelik, Y. 1994. Deri teknolojisi – yaş işlemler. Sepici Şirketler Topluluğu Kültür Hizmeti II, İzmir.