

# ATIL YÜNLERDEN KERATİN ELDE ETME YÖNTEMLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Meliha Oktav Bulut<sup>1</sup>, Hasan Sinan<sup>2</sup>, İbrahim Üçgül<sup>1</sup>, Kadri Akçalı<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü, 32100, ISPARTA

<sup>2</sup> Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Tekstil, Giyim, Ayakkabı ve Deri Bölümü, 32100, ISPARTA

<sup>3</sup> Bartın Üniversitesi, Ulus Meslek Yüksekokulu, Tekstil, Giyim, Ayakkabı ve Deri Bölümü, 74600, BARTIN

## Öz

Küresel ısınma ve iklim değişikliği dünyayı ve dolayısıyla insanlığı tehdit eden çevre sorunlarının başında gelmektedir. Tarım, orman, temiz su kaynakları, hava kalitesi, biyoçeşitlilik ve insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkileri ile son yıllarda insanlığın geleceğinin yadsınamaz tehdidi olmuştur. Çevre bilimciler ve araştırmacılar, yaşanan salgınla birlikte tüm sektörlerde kullanılan hammadde, sentetik kökenli kimyasal ve yardımcı maddeler yerine alternatif 'yeşil' ürünlerin ikamesi üzerine çalışmalarını yoğunlaştırmışlardır. Bu çalışmada atıl yünden üç farklı yöntemle elde edilen hidrolizat numuneleri incelenmiştir. Bu yöntemler klasik alkali yöntem, klasik indirgen madde sodyum sülfür ile yapılan indirgeme yöntemi ve sodyum sülfür yerine yeşil kimyasal glikoz kullanımı ile yapılan indirgemedir. Elde edilen numuneler katı madde tayini, FT-IR analizi ve SEM görüntüleri esas alınarak karşılaştırılmıştır. FT-IR analizi sonuçlarına göre yün hidrolizatı edesinde en etkili yöntem sodyum sülfür ile indirgeme işlemi iken, sonrasında glikoz esaslı indirgen madde kullanımının geldiği saptanmıştır. Alkali işlemin en ılıman yöntem olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçları numunelerin katı madde miktarı ve SEM analizleri desteklemektedir. Sodyum sülfür yerine glikoz esaslı madde kullanımıyla daha az lif zararı ve ağırlık kaybı oluşmaktadır. Deney sonuçlarına göre keratin eldesinde klasik indirgen olarak kullanılan sodyum sülfür yerine glikoz esaslı çevreci kimyasal maddenin rahatlıkla kullanılabilmesi sonucuna varılmıştır. Bu hem sektör çalışanları hem de tüketici sağlığı açısından çok önemli olduğu gibi doğal kaynakların korunması, atıkların azaltılması ile doğa ile uyumlu bir üretim gerçekleştirilmesi açısından çevreyi en fazla kirleten sektörlerin başında gelen tekstil sektörü için iyi bir örnektir. Çalışmada Atıl durumdaki yün kullanılmıştır. Depolama sırasında çıkardığı metan gazıyla küresel ısınmaya yol açabilen yünün keratin eldesi ile ekonomiye kazandırılarak biyomateryal, tarım tekstilleri, koruyucu giysiler, jeotekstiller, akıllı materyaller, tıbbi tekstiller ve yalıtım sistemleri gibi teknik uygulamalarda kullanılabilen düşük maliyetli ve biyoyumlu ve biyoçevrimli, sürdürülebilir materyal kaynağı üretimi gerçekleştirilmiştir. Çok boyutlu ve yıkıcı etkileme gücüne sahip küresel iklim değişikliğinin sorunun çözümü dünya genelinde çevre bilincinin yaygınlaştırılması, dayanışma ve işbirliğine bağlıdır. Bunun için de tüm sektörlerde temiz üretim esastır. Bunun için de tüm sektörlerde temiz üretim esastır.

**Anahtar Kelimeler:** Yün, keratin eldesi, indirgeme yöntemi, sürdürülebilirlik

## INVESTIGATION OF KERATIN PRODUCTION METHODS FROM WASTE WOOLS

### Extended Abstract

Global warming and climate change are the leading environmental problems that threaten the world and therefore humanity. Agriculture, forestry, clean water resources, air quality, biodiversity and its negative effects on human health have become an undeniable threat to the future of humanity in recent years. After the epidemic, environmental scientists and researchers have concentrated their studies on the substitution of alternative 'green' products in raw materials, synthetic origin chemicals and auxiliary substances used in all sectors. In this study, hydrolysate samples obtained from waste wool by using three different methods were examined. These methods are the classical alkaline method, the reduction method with sodium sulfur as a classical reducing agent and the reduction method using green chemical glucose instead of sodium sulfur. The samples obtained were compared on the basis of weight loss determination, FT-IR analysis and SEM images. According to the FT-IR analysis

#### \*Sorumlu Yazar (Corresponding Author):

Meliha OKTAV BULUT; Süleyman Demirel University, Faculty of Engineering,  
Department of Textile Engineering  
32100, Çünür/Isparta-Turkey.

Geliş (Received) : 25.12.2020

Kabul (Accepted) : 25.01.2021

Basım (Published) : 31.07.2021

results, it was determined that the most effective method in obtaining wool hydrolysate was reduction with sodium sulfur, followed by the use of glucose-based reducing agents. These results are supported by the weight loss of the samples and SEM analysis. Less fiber damage and weight loss occur with the use of glucose-based substances instead of sodium sulfur. According to the results of the experiments, it was concluded that glucose-based environmental chemical substance can be used easily instead of sodium sulfur used as the classical reducing agent in keratin production, which is not only very important for sector employees and consumer health but also a good example in terms of protection of natural resources, reduction of wastes and production compatible with nature for the textile and chemical industries that are two of the most polluting sectors. With the production of keratin from waste wool which causes global warming with its releasing methane gas during storage, low-cost, biocompatible and bio-cycle sustainable material source which is used in agricultural textiles, bio-material, protective clothes, geotextiles, smart materials, medical textiles and insulation materials is achieved. To solve the problem of global climate change which has multi-dimensional and destructive impact depends on the dissemination of environmental awareness, solidarity and cooperation all over the world. Hence, cleaner production is essential in all sectors.

**Key Words:** Wool, keratin production, reduction method, sustainability

## 1. Giriş

Doğal lifler içerisinde yün, sahip olduğu eşsiz özellikleri nedeniyle oldukça değerli bir lifdir. (Duran vd., 2008; Özel, 2013; Johnson vd., 2003). Yüksek nem çekme ve ısı yalıtımı özellikleri yanında; yumuşaklık, esneklik, koku tutmazlık, antimikrobiyel dayanım, güç tutuşurluk, nefes alabilirlik gibi eşsiz özellikleriyle geleneksel kullanım alanları yanında biyomateryallerin, tarım tekstilleri, koruyucu giysiler, jeotekstiller, akıllı materyaller tıbbi tekstiller ve yalıtım sistemleri gibi teknik uygulamalarda da kullanım yeri bulmaktadır.

Yün lifleri makropeptid makromoleküllerden oluşmaktadır. Yünü oluşturan protein keratin olarak adlandırılır. Keratin, saç, yün, tüyler, tırnak yapısında bulunur ve memeli, sürüngen ve kuşların boynuzları gibi dış kaplama sağlayan ana yapısal lifli proteindir. Yapısında birçok çeşit alfa aminoasit bulunmaktadır (Simpson & Crawshaw, 2008, Akçalı & Oktav Bulut, 2012). Yün lifleri diğer tüm doğal ve yapay liflerden daha fazla çeşitte moleküllerarası çekime sahiptir. Bunlar; kovalent bağlar, tuz bağları, hidrojen köprüleri ve apolar bağlar olarak gruplandırılabilir (Seventekin, 2004). Keratin, protein yapıda olan aminoasitlerin yan yana gelip birleşerek oluşturdukları polipeptitlerden meydana gelmiştir. Keratin, disülfid sistin amino asidinin moleküler arası bağlanması ve yüksek stabilite ve ayırt edici fiziksel özelliklerinden sorumlu olan polar ve polar olmayan amino asitlerin inter ve molekül içi bağlanması ile birbirine bağlanan üç boyutlu polimerler olarak kabul edilir (Cardamone, 2010). Yünün kimyasal reaktifliği büyük ölçüde sistin aminoasitine bağlıdır. Sistin, okside olabilir, miktarı azaltılabilir ya da hidrolize olarak çeşitli karmaşık reaksiyon ürünleri verebilir. Sistin bir diaminoasittir ve komşu polipeptid zincirleri disülfür bağları ile bağlanmaktadır. Bu keratin yapısı yün lifinin fiziksel ve mekanik özelliklerine katkıda bulunmaktadır (Eslahi vd., 2013).

Tekstil üretimi için yeterli kalitede olmayan ham yün biyopolimer için önemli kaynak oluşturmaktadır. Bu kolay ulaşılır protein kaynağının geri dönüşümü ve keratin eldesi biyoçevrimli ve biyoyumlu materyal eldesi için önemli bir kaynaktır. Son yıllarda kozmetik, geri çevrilebilir kompozit, taşımacılık, medikal membranlar, tarım ve kaplamada kullanılabilir. Yerli yünlerin genellikle kalın ve kısa oluşu, giysilik kumaş üretiminde kullanılmasına engeldir (Soysal & Ozkan, 2019). Halı sektörünün de giderek azalması bu yünlerin kullanımını azaltmış, materyal ancak depoda bekler hal almıştır (Wuliji vd., 2019). Atıl durumdaki yün doğada çözünebilir olması nedeniyle ortaya çıkan metan gazı nedeniyle küresel ısınmaya sebebiyet verebilmektedir. Bu nedenle atıl halde depoda bekleyen yünün değerlendirilmesi/geri kazanılması (Ren, 2000; Fletcher, 2008) hem üstün özelliklere sahip, düşük maliyetli materyal eldesi, hem kaynakların optimum yararlanılması hem de çevrenin korunması açısından büyük öneme sahiptir (Eser vd., 2016; Wang, 2006; Lu & Hamouda, 2014).

Keratin eldesinde kullanılan temel yöntemler; indirgeme, yükseltgeme yöntemi, alkali ve enzimatik hidrolizdir. Kullanılan oksidasyon ve indirgen kimyasallar hidroliz sırasında proteinin temel yapıtaşları olan disülfid ve peptid bağlarını parçalamakta ve bunun sonucu keratinin yapısı değiştirilmektedir. Yüksek sıcaklıklara uzun süre maruz kalan veya çok yüksek ya da düşük pH'larda ekstrakte edilen keratin tamamen parçalanmaktadır. İndirgeme ile hafif şartlar altında hidroliz yapıldığında protein liflerinin disülfür bağlarını etki etmeksizin keratinin mikro yapısının bozulmadığı görülmektedir. BU proseslerde kullanılan indirgen veya oksitleyici maddelerin pek çoğu zararlıdır. (Tonin vd., 2006). Sodyum sülfür( $\text{Na}_2\text{S}$ , zırnık) ve sodyum hidrojen sülfid ( $\text{NaHS}$ ) yüksek etkinliği ve düşük fiyatı nedeniyle tekstil ve kimya sektöründe kullanılan en önemli indirgen maddelerdendir. Birçok ülkede

atık suda yarattığı yüksek sülfür miktarı, işlem güvenilirliğinin az olması, kötü kokusu, toksik ve korozif etkisi ve su arıtımını zorlaştırması nedenleriyle kullanımları yasaklanmıştır (Tchobanoglous & Burton, 1991; Çelik, 2018). Enzimatik hidroliz, nispeten yumuşak arıtma koşulları ve hidroliz ürünlerinin fonksiyonel özelliklerinin korunması sebebiyle dikkat çekicidir (Gupta & Ramnani, 2006; Khardenavis vd., 2009).

Keratin eldesi ve tekstilde kullanımı ile ilgili birçok çalışma bulunmaktadır. Kalayoğlu, 2010 yaptığı çalışmada tavuk tüylerinden keratin elde etmeyi ve bunu tekstil lifi olarak kullanmayı amaçlamıştır. (Kalayoğlu, 2010). Bu amaçla tüylerdeki yağ bileşenleri diklormetan gibi organik bir çözücüyle ayrılmıştır. Daha sonra tavuk tüyleri NaOH ve/veya Na<sub>2</sub>S veya NaOH ve EDTA sulu çözeltilerinde çözünürleştirilmiştir. Oluşan çözelti asetik asitle pH 4.2'de çöktürülmüştür. Elde edilen keratin spektral analizlerle doğrulanmıştır. İkinci adımda keratin, lif oluşturmak amacıyla akrilonitril monomeriyle kopolimerleştirilmiştir. Başlatıcı çifti olarak amonyum persulfat/sodyum metabisülfid kullanılmıştır. Keratin-graft-poliakrilonitril oluşumu FT-IR ve <sup>1</sup>HNMR analizleriyle doğrulanmıştır.

Xu vd. (2012), yaptıkları çalışmalarında; yünden elde ettikleri keratini ince bir tabaka şeklinde oluşturmuşlardır. Saf yün keçe 5 g olacak şekilde, 1,5 mL tiyoglikolik asit mevcudiyetinde amonyum hidroksit ve su içeren 100 mL çözelti içinde azot gazı atmosferi altında 4 saat 50 santigrat derecede işlenir. Elde edilen hidrolizat, 10 dakika boyunca 4000 G'de santrifüjlenir ve daha sonra çözünür keratin içeren üst faz toplanmaktadır. Yünlü kumaşlar %1 sulu keratin çözeltisine %1 epiklorohidrin varlığında emdirilmiştir. AF 100 %'dür. Yıkanan numune 5 dakika 140°C'de kurutulur. CI Asit Mavi 203 kullanılarak ön işlemden geçirilmiş yün kumaş numunelerinin boyanmasında kullanılan boyarmadde boyama sıcaklığına bağlı olarak 5-30 dakika içinde neredeyse tamamen alımın gerçekleştiği gözlenmiştir. Bu sonuç keratinin yün polipeptit zincirleriyle kalıcı çapraz bağlar oluşturma yeteneğiyle açıklanmıştır.

Eslahi, vd. (2013) çalışmalarında; enzimatik hidroliz ve indirgen madde ile yün ve tüy atıklarından keratin ekstraksiyonu araştırmışlardır. Enzimatik hidrolizin optimize edilmesi için farklı parametrelerin, enzim miktarının, flote oranının ve yüzey aktif maddenin, hidroliz süresinin ve indirgeyici madde konsantrasyonunun etkileri incelenmiştir. Maksimum keratin ekstraksiyonu için optimal koşul, 8,6 ve 6,4 g/L sodyum hidrojen sülfid ile birlikte 1 g/L sodyum dodesil sülfat (yüzey aktif madde) ve %2,6 proteaz (savinaz) kullanılarak sağlanmıştır.

Reddy vd. (2013), çalışmalarında; tekstil endüstrisinde keratini haşıl olarak kullanarak çevre kirliliğini azaltmayı amaçlamışlardır. Tekstil endüstrisi, dünyanın en büyük su tüketicilerinden biridir. Haşılama ve haşıl sökme gibi tekstil süreçleri, önemli miktarlarda su, enerji ve kimyasallar tüketmekte ve çoğunlukla tekstil fabrikalarından çevreye salınan zehirli atıklardan sorumludur. Tavuk tüylerinden elde edilen keratin, polyester ve pamuk ipliklerini haşıllamak için kullanılmıştır. Büyüklük, hazırlık koşullarının ve boyutlarının kopma ve ipliklerin çekme özelliklerine ve aşınma direncine etkileri incelenmiştir.

Zhu & Mao (2014), çalışmalarında; P, N ve Cl sinerjik etkileri ile kimyasal modifikasyonlar yoluyla önemli ölçüde geliştirilmiş termal özelliklere sahip yün keratin polimerleri rapor etmektedir. Keratin polimerlerinin kimyasal bileşimlerinin işlem öncesi ve sonrası değişiklikleri, Fourier Kızılötesi Dönüşümü (FT-IR), 31P Nükleer Manyetik Rezonans (31P-NMR) ve Enerji Dağıtıcı X-ray (EDX) teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Termal özellikleri Termo Gravimetrik Analiz (TGA) ve Diferensiyel tarama Kalorimetresi (DSC) ile incelenmiştir. Muamele edilen keratin polimerleri, TGA'da piroliz işlemi sırasında muamele edilmemiş keratin polimerininkinden daha az kütle kaybı ve daha fazla miktarda kömür kalıntısı göstermiştir. İşlenmiş keratin polimerlerinin, geliştirilmiş alevlenme geciktirici özelliklerin avantajlarına sahip olması öngörülmüştür.

Shavandi, vd. (2017), çalışmalarında; yünden keratin ekstraksiyonu ile biyopolimer uygulaması için kimyasal yöntemler incelenmiştir. Farklı ekstraksiyon yöntemlerinin toplam protein ve ekstraksiyon verimleri belirlenmiştir. 2-merkaptolanol ile indirgeme yöntemi ile en yüksek keratin ekstraksiyon verimi (% 53) elde edilmiş ve bunu takiben Sülfidoliz yöntemi (% 41) takip etmektedir. Oksidasyon yöntemi ile elde edilen keratin düşük verime rağmen bu yöntemin avantajı, keratin numunelerinin performansla veya perasetik asitlerle karıştırıldığında, keratinin ,  $\alpha$ ,  $\beta$  ve  $\gamma$  farklı çözünürlüklerine göre fraksiyonlarına ayrılabilir olmasıdır.

Çevre bilimciler ve araştırmacılar, yaşanan pandemi ile birlikte doğal hammadde ve tekstil terbiye işlemlerinde kullanılan sentetik kökenli kimyasal ve boyarmaddeler yerine alternatif 'yeşil' ürünlerin ikamesi üzerine çalışmaktadır. Bu hem sektör çalışanları hem de tüketici sağlığı açısından çok önemli olduğu gibi; doğal kaynakların korunması, atıkların azaltılması ile doğa ile uyumlu sürdürülebilir bir üretim gerçekleştirilmesi, kirlenici sektörlerden biri olan tekstil sektörü için zorunludur. Bu çalışmada halı sektöründe kullanılan ancak azalan

üretimle birlikte üreticinin deposunda bekleyen, atıl yünden keratin hidrolizatı elde etmektir. Bu amaçla alkali hidroliz, pekçok ülkede yasaklı olduğu halde ülkemizde kullanılan klasik indirgen sodyum sülfür ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) ve çevre dostu, yeşil kimyasal glikoz esaslı indirgen (Reducing D Powder, Archroma, 90% glikoz) kullanılarak elde edilen numuneler, katı madde miktarı, FT-IR analizi ve SEM yüzey görüntüleriyle değerlendirilmiştir (Sinan, 2019).

## 2. Materyal ve Metod

Çalışma kapsamında 28 mikron inceliğinde 40 mm - 60 mm lif uzunluğuna sahip ham yün lifleri kullanılmıştır. Yün lifi, safsızlıklarından arındırmak için  $60^\circ\text{C}$ 'de 30 dakika süreyle sodyum karbonat içeren sulu bir çözelti içinde Gyrowash yıkama makinesinde yıkanmış, durulanmış ve kurutulmuştur. Yağlı maddeyi ve safsızlıkları uzaklaştırmak için 3 saat boyunca petrol eteri ile soxylet (J.P.Selecta) ekstraksiyonuna tabi tutulmuştur. Numuneler değişmez ağırlığa gelene kadar standart atmosfer şartlarında ( $20^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$  sıcaklık,  $\%65 \pm 2$  bağıl nem) kondisyonlanmıştır.

### 2.1. Keratin eldesinde kullanılan yöntemler

#### 2.1.1. Alkali hidroliz

10 g. ağırlığındaki yıkanmış, temizlenmiş ve kondisyonlanmış yün lifleri 1–2 mm boyutlarında kısa parçalara ayrılmış, hidroliz için hazır hale getirilmiştir. Yün numunesi (10 g) ağırlıkça % 1,2 NaOH ( $38^\circ\text{Be}$ ) (pH 13.4-13.7) 1:25 flote oranında muamele edilmiştir ve liflerin tamamen çözülmesi için GyroWash yıkama makinesinde  $80^\circ\text{C}$ 'de 4 saat işlem görmüştür. Çözeltinin pH ayarı (pH 5) hidroklorik asit (HCl) ile yapılmıştır.

#### 2.1.2. $\text{Na}_2\text{S}$ ile Sülfitoliz indirgeme yöntemi

10 g ağırlığındaki yıkanmış, temizlenmiş ve kondisyonlanmış yün lifleri 1–2 mm boyutlarında kısa parçalara ayrılmış indirgeme için hazır duruma getirilmiştir. 1:25 flote oranıyla 250 mL saf su ile bir beherin içerisinde tamamen ıslatılmıştır. Yün numunesi (10 g) ağırlıkça % 1,2 NaOH (Riedel-de Haen) (pH 13.4-13.7) ve ağırlıkça % 1,2  $\text{Na}_2\text{S}$  ile (Sigma-Aldrich) muamele edilmiştir. Liflerin tamamen çözülmesi için GyroWash yıkama makinesinde  $80^\circ\text{C}$ 'de 4 saat çalkalanmıştır. Çözeltinin pH ayarı (pH 5) hidroklorik asit (HCl) ile yapılmıştır.

#### 2.1.3. Reducing D Powder ile İndirgeme yöntemi

Bu yöntemde 10 g ağırlığındaki yıkanmış, temizlenmiş ve kondisyonlanmış yün lifleri 1–2 mm boyutlarında kısa parçalara ayrılmış 1:25 flote oranıyla 250 mL. saf su ile bir beherin içerisinde tamamen ıslatılıp Reducing D Powder ile (Archroma Agent D Powder, 90 % glikoz) işleme tabi tutulmuştur. Yün numunesi (10 g) ağırlıkça % 1,2 NaOH (pH 13.4-13.7) ve ağırlıkça % 1,2 Reducing D Powder ile muamele edilmiştir. Liflerin tamamen çözülmesi için GyroWash yıkama makinesinde  $80^\circ\text{C}$ 'de 4 saat işlem görmüştür. Çözeltinin pH ayarı (pH 5) HCl ile yapılmıştır.

## 2.2. Çöktürme İşlemi

Çözülme işlemi tamamlanan çözelti ortam sıcaklığına soğutulduktan sonra ( $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ) Rotafix 32 santrifüj cihazında 10 000 rpm / dak. Devir ile 10 dakika işleme tabi tutulmuştur. Bu işlem tamamlandıktan sonra bir huni yardımıyla Whatman No:42 süzgeç kağıdı kullanılarak dipteki katı madde süzülmesi sağlanmıştır.

## 2.3. Çözeltinin diyaliz işlemi

Çöktürme işlemi tamamlanan çözelti 3 gün boyunca günde 5 litre damıtılmış suya karşı diyalize edilmiştir. Bu adım için Diyalizör (Baxter Dicea.130G 66 kPa çalışma basınçlı) kullanılmıştır. Elde edilen çözülden alınan numune sabit ağırlığa gelinceye kadar  $105^\circ\text{C}$  de 4 saat kurutulmuştur.

## 2.4. Katı Madde Miktarı Tayini

Katı Madde Miktarı British Standart BS 2471:2005'e göre yapılmıştır:

Denklem (1) %Ağırlık kaybı :  $(W_o - W_t) / (W_o \times 100)$

$W_o$ : Numunenin başlangıç ağırlığı;

Wt: Numunenin işlem sonu ağırlığı

## 2.5. FT-IR Analizi

Çalışma kapsamında kumaşların FT-IR analizi Perkin Elmer 400 FT-IR/FT-IR Spectrometer Spotlight 400 Imaging System cihazında 400 ile 4000  $\text{cm}^{-1}$  frekanslarında, 32 tarama sayısında ve 2  $\text{cm}^{-1}$  çözünürlükte oda sıcaklığında yapılmıştır.

## 2.6. SEM Yüzey Görüntüleri

Elde edilen keratin yapılarının yüzey görüntüleri SEM (Scanning Electron Microscope) cihazı Tescan Vega II LSU ile alınmıştır.

## 3. Araştırma Bulguları

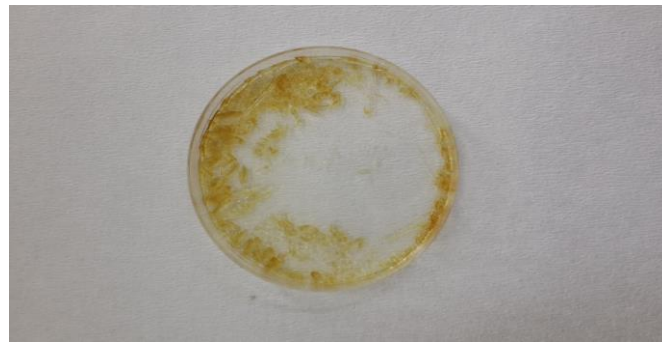
### 3.1. Katı Madde Miktarı Tayini

Ven (Wisd) Fuzzy Control System, model WOV 30, Korean vakumlu etüv yardımıyla gerçekleştirilmiş ve tablo 1'deki sonuçlar elde edilmiştir.

Tablo 1. Elde edilen karışımların su geçirgenlik oranları.

Numune	Katı madde oranı (%)
Reducing D Powder ile İndirgeme	3,10
Na <sub>2</sub> S ile Sülfitoliz indirgeme	3,32
Alkali Hidroliz	2,99

Tablo 1'de görüldüğü üzere en fazla katı madde oranı %3,32 ile Na<sub>2</sub>S ile yapılan sodyum sülfür ile indirgeme yönteminde elde edilmiştir. Ardından %3,10 katı madde oranı ile Reducing D Powder ile gerçekleştirilen yöntemi gelmektedir. En düşük katı madde oranı ise %2,99 ile alkali hidroliz indirgeme yönteminde elde edilmiştir. Bilindiği gibi asitlere karşı mukavim olan yün, alkali çözeltilere karşı hassastır. Sodyum hidroksit gibi kuvvetli alkalilerin sulu çözeltileri yüksek sıcaklıklarda çok hızlı bir şekilde yüne zarar verir ve tamamen çözebilir. Bu çözücü etki, bazların makro moleküller arasındaki tuz köprüleri, hidrojen bağları ve disülfür köprülerini ve peptid bağlarını kopararak makro moleküllerin parçalanmasından kaynaklanmaktadır (Simpson & Crawshaw, 2008). Aynı koşullarda sodyum hidroksitle birlikte klasik bir indirgen olan sodyum sülfür kullanımında sağlanan çözücü etki artmaktadır. Sulu ortamda indirgen maddeler makro moleküller arasındaki tuz köprüleri ve hidrojen köprüleriyle birlikte fibriller arasındaki disülfür köprülerini de parçalamakta; ağırlık kaybı artmaktadır. Bu sonuçlara göre klasik bir indirgen olan Na<sub>2</sub>S'in yanında glikoz esaslı invert şeker de iyi değerler vermektedir. Yüksek sıcaklıkta (80°C ve üzerinde) ve pH (13,4-13,7) glikozun verdiği indirgeme potansiyeli Na<sub>2</sub>S ile elde edilen değerlerle yaklaşık olarak aynı olduğu daha önceki çalışmada tespit edilmiştir (Oktav Bulut, & Çelik, 2020; Blackburn & Harvey, 2004). Elde edilen keratin yapıları şekil 1, 2 ve 3'te verilmektedir.



Şekil 1. Alkali hidroliz yöntemi sonucu elde edilen keratin yapısı.





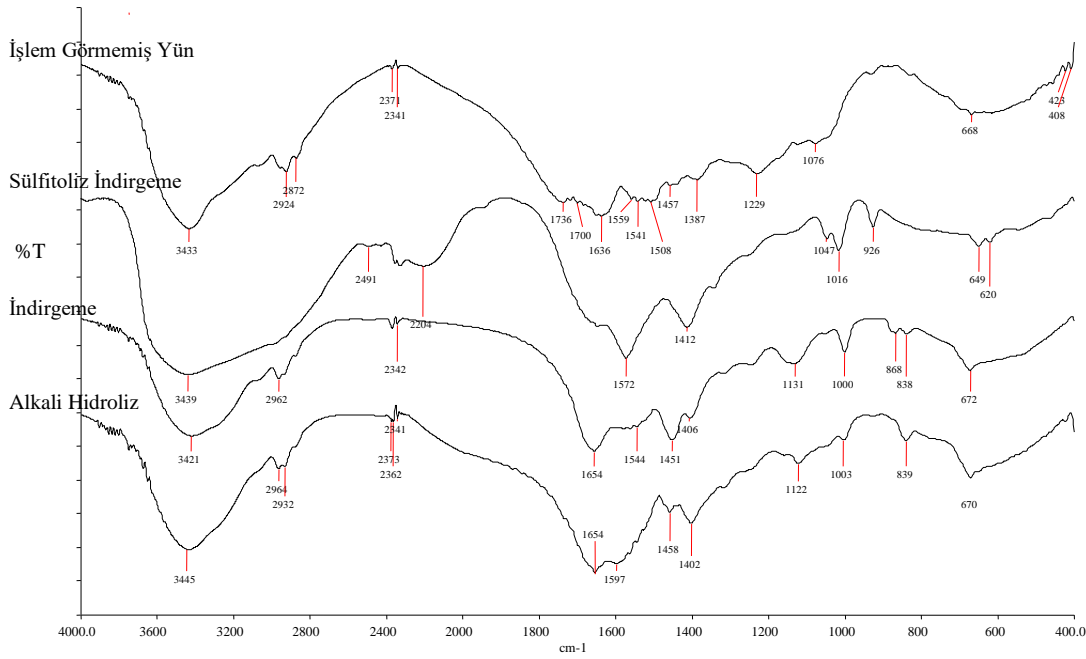
Şekil 2. İndirme yöntemi sonucu elde edilen keratin yapısı.



Şekil 3. Sülfitoliz indirgeme yöntemi sonucu elde edilen keratin yapısı.

### 3.3. FT- IR Analizi Bulguları

Farklı yöntemler kullanılarak elde edilen keratin hidrolizatların ve işlem görmemiş yünün FT-IR analizleri şekil 4.'de görülmektedir.



Şekil 4. Frekans Aralığıyla Tüm Yapıların FT-IR Analizi.

İşlem görmemiş yünde şekil 4’de görüldüğü gibi 3500-3200  $\text{cm}^{-1}$  bölgesindeki meydana gelen gerilmeler N-H ve O-H bağları arasındaki valans çekiminden oluşmaktadır. Bu titreşimler peptid bağlarından kaynaklanmaktadır. Bunlar, Amid A I, II, III’tür. Amid A I 3282  $\text{cm}^{-1}$  civarına düşer ve N-H titreşiminden oluşan çekimdir. 3000-2800  $\text{cm}^{-1}$ ’e tekabül eden bölge ise C-H çekim kuvvetlerinden kaynaklanır. C- O arasındaki çekim nedeniyle oluşan pik ise 1700-1600  $\text{cm}^{-1}$  e düşer. Amid A II ise 1580-1480  $\text{cm}^{-1}$  N-H eğilme titreşimine ve C-H itme titreşimine denk gelir. Amid A III bandı ise 1300-1220  $\text{cm}^{-1}$  C-N ve N-H eğilme çekimlerinden kaynaklanır (Eslahi vd. 2013). Şekil 3.4, işlem görmemiş yün lifinin FT-IR analizi incelendiğinde de peptid bağlarından kaynaklanan çekim kuvvetleri 3433  $\text{cm}^{-1}$  de görülmektedir. 2924-2872  $\text{cm}^{-1}$  bandında C-H çekim köprüleri, 1700-1600  $\text{cm}^{-1}$  de yoğun olarak (1736, 1700, 1636  $\text{cm}^{-1}$ ) C-O çekim köprüleri görülmektedir. 1580-1480  $\text{cm}^{-1}$  bandında belirgin olarak (1559, 1541, 1508  $\text{cm}^{-1}$ ) N-H eğilme titreşimine ve C-H itme titreşimlerini görülmektedir. Amid III bandı olarak 1300-1200  $\text{cm}^{-1}$  (1229  $\text{cm}^{-1}$ ) C-N ve N-H eğilme çekimlerinden kaynaklanmaktadır. 1639  $\text{cm}^{-1}$  arasında bulunan pik alfa helikse karşılık gelmektedir. Di sülfür köprüleri 423-408  $\text{cm}^{-1}$  bandında bulunmaktadır.

Şekil 4’de verilen İşlem görmemiş yün lifi ile klasik indirgen  $\text{Na}_2\text{S}$  ile indirgeme işlemi görmüş keratin yapısı FT-IR spektrumu karşılaştırıldığında işlem görmemiş yünde 3433  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısında görülen pikin daha az belirgin olduğu görülmektedir. İşlem görmemiş yünde 2872-2924  $\text{cm}^{-1}$  band aralığında görülen moleküller arası hidrojen bağı, yine bu işlem görmüş keratin yapısında görülmemektedir. Ayrıca işlem görmemiş yünde mevcut 1700-1600  $\text{cm}^{-1}$  bandındaki C- O arasındaki çekim nedeniyle oluşan ve 1580-1480  $\text{cm}^{-1}$  N-H eğilme titreşimine ve C-H itme titreşimine karşılık gelen pikler  $\text{Na}_2\text{S}$  ile işlemi görmüş numune yapısında rastlanılmamıştır. Yün yapısında 423-408  $\text{cm}^{-1}$  bantlarında gerilme titreşimleri görülen en önemli bağlardan biri olan disülfür bağları da  $\text{Na}_2\text{S}$  ile işlemi görmüş numunede görülmemektedir.

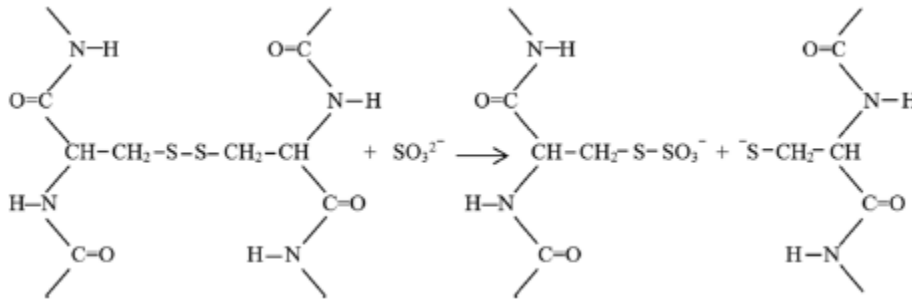
İşlem görmemiş yün lifi ile  $\text{Na}_2\text{S}$  yerine glikoz esaslı Reducing agent D ile indirgeme işlemi görmüş numunenin FT-IR spektrumu karşılaştırıldığında yünün 1700-1600  $\text{cm}^{-1}$  e C- O arasındaki çekim nedeniyle oluşan pik ve 1580-1480  $\text{cm}^{-1}$  de oluşan gerilmenin bulunduğu gözlemlenmiştir. Yünde 2872-2924  $\text{cm}^{-1}$  band aralığında görülen protein yapılarındaki moleküller arası hidrojen bağının Reducing agent D ile İndirgeme işlemi görmüş numunede nispeten korunduğu görülmektedir. Yün yapısında 423-408  $\text{cm}^{-1}$  bantlarında gerilme titreşimleri görülen disülfür bağlarına Reducing agent D ile İndirgeme işlemi görmüş numune yapısında da rastlanılmamıştır.

İşlem görmemiş yün lifi ile alkali hidroliz işlemi görmüş keratin yapısı FT-IR spektrumu karşılaştırıldığında yünde 3433  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısında görülen pikin aynen korunduğu görülmektedir. Yünde 2872-2924  $\text{cm}^{-1}$  band aralığında görülen protein yapılarındaki moleküller arası hidrojen bağı alkali hidroliz işlemi görmüş keratin yapısında da

görülmektedir. Yünün 1700-1600  $\text{cm}^{-1}$  de C- O arasındaki çekim nedeniyle oluşan pik ve 1580-1480  $\text{cm}^{-1}$  N-bantlarına alkali hidroliz işlemi görmüş numunede nispeten rastlanılmıştır. Ayrıca yün yapısında 423-408  $\text{cm}^{-1}$  bantlarında gerilme titreşimleri görülen disülfür bağlarına alkali hidroliz işlemi görmüş numunede de görülmediği tespit edilmiştir.

Şekil 4.'e göre sodyum sülfür ile indirgeme, diğer indirgeme şekillerine göre daha etkindir. Alkali indirgemedede 2924-2872  $\text{cm}^{-1}$  bandında C-H çekim kuvvetleri, sodyum sülfür ile yapılan indirgeme işleminde gözlenmemektedir.

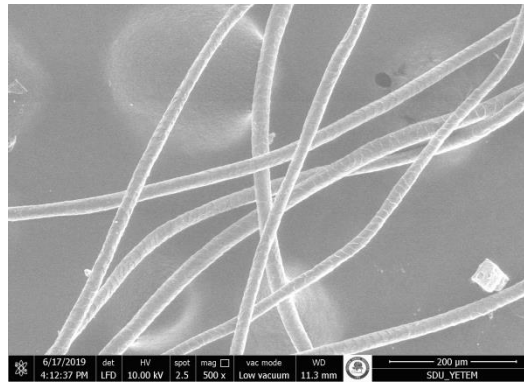
Şekil 4'ün incelenmesi ile sodyum sülfür ile işlem gören numunede yeni bağların oluştuğu da görülmektedir. 1000-1016  $\text{cm}^{-1}$  bandında oluşan zayıf yeni bağların bunte tuzu kalıntılarındaki simetrik S-O çekim kuvvetlerinden kaynaklanmaktadır. Bu bağ işlem görmemiş yünde bulunmamaktadır. Sodyum sülfür ile işlem sırasında sistin disülfid bağları, sodyum sülfür tarafından parçalanarak sistein tiyol, ve bunte tuzu (S sülfonat anyonuna) parçalanır. Şekil 5'de reaksiyon görülmektedir.



Şekil 5. Poli peptid keratin zincirleri arasında kırılan di sülfid bağları.

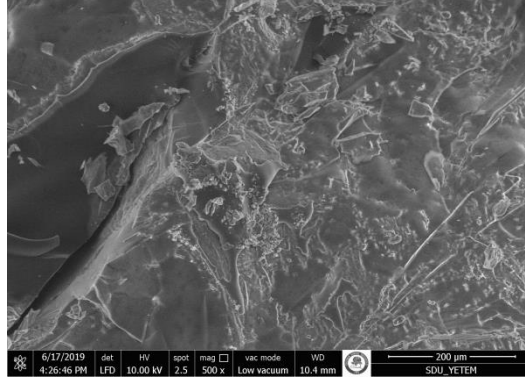
### 3.4. SEM Yüzey Görüntüleri

Farklı yöntemler kullanılarak elde edilen keratin hidrolizatların SEM Yüzey Görüntüleri 500X, 1000X, 2000X, 5000X ve 10000X büyüklüklerde incelenmiş, en iyi görüntülerin elde edildiği 500X büyütme oranına sahip SEM görüntüleri şekil 6, 7, 8 ve 9'da verilmiştir.

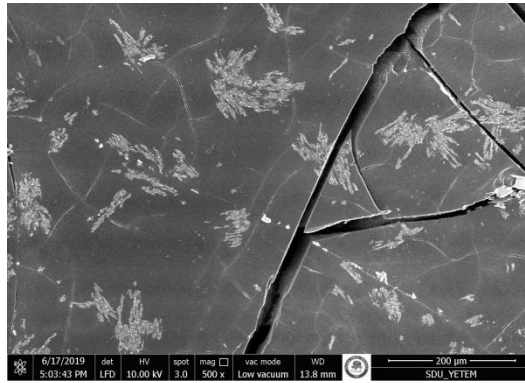


Şekil 6. İşlem görmemiş yüne ait SEM yüzey görüntüsü (500X).

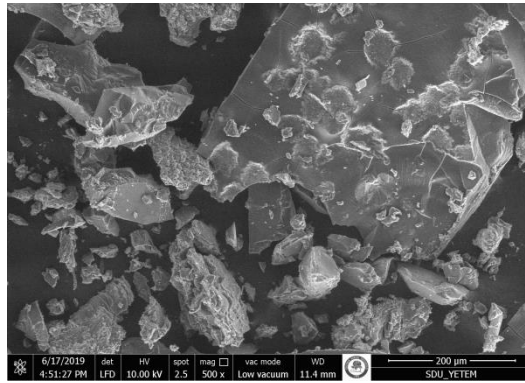




Şekil 7. Alkali hidroliz işlemi görmüş keratin yapısı SEM yüzey görüntüsü (500X).



Şekil 8. Reducing D Powder ile indirgeme işlemi görmüş keratin yapısı SEM yüzey görüntüsü (500X).



Şekil 9. Na<sub>2</sub>S ile Sülfitoliz indirgeme işlemi görmüş keratin yapısı SEM yüzey görüntüsü (500X).

Şekil 6, 7, 8 ve 9'da işlem görmemiş yün ve farklı yöntemlere göre elde edilmiş hidrolizatların yüzey görüntüleri SEM taramalı elektron mikroskobu yardımıyla 500 büyütmede incelenmiştir. Elde edilen görüntüler incelendiğinde şekil 6'da yer alan yünün lif yapısı açıkça görülmektedir. Şekil 7'de verilen alkali hidroliz işlemi görmüş keratin yapısının yüzey görüntüsünde daha homojen bir yapı gözlemlenirken diğer yöntemlerin verildiği şekil 8 ve 9'da Reducing agent D ile indirgeme işlemi görmüş keratin ile Na<sub>2</sub>S ile indirgeme işlemi görmüş keratin yapılarında homojenliğin bulunmadığı gözlemlenmiştir.

#### 4. Sonuç ve Öneriler

Kimya ve tekstil sanayide indirgen madde olarak sıklıkla kullanılan sodyum sülfür, proses ve atık suyun sülfür yüklemesini arttırması, istenmeyen kokusu, kanserojen ve korozif etkisi ve atık suyun temizlenmesinde yarattığı güçlükler yanında işlemsel güvenilirliği de azdır. Sodyum sülfür yerine kullanılan ekolojik ve yeşil ürün glikozun daha güvenli ve sürdürülebilir üretime imkan tanıyarak çevrenin korunmasına katkı sağlayacağı bu çalışmada elde edilen en önemli çıktıdır. Kozmetik, biyomedikal, tekstilde boyarmadde alımını arttırma ve güç tutuşurluk bitim işleminde kullanılan keratin hidrolizat sodyum sülfür yerine glikoz kullanımıyla daha ılıman ve çevreci bir proses gerçekleştirilebilir. Çalışmada Atıl durumdaki yünün kullanımı bir diğer ekolojik boyutudur. Depolama sırasında çıkardığı metan gazıyla küresel ısınmaya yol açabilen yünün ekonomiye kazandırılarak biyomateryal, tarım tekstilleri, koruyucu giysiler, jeotekstiller, akıllı materyaller, tıbbi tekstiller ve yalıtım sistemleri gibi teknik uygulamalarda kullanılabilen düşük maliyetli ve biyoyumlu ve biyoçevrimli, sürdürülebilir üretim adımları gerçekleştirilmiştir. Küresel iklim değişikliğinin çok boyutlu ve yıkıcı etkileme gücü, sorunun çözümünde dünya genelinde çevre bilincinin yaygınlaştırılması, dayanışma ve işbirliğine bağlıdır.

#### Kaynaklar

1. Akçalı, K. & Oktav Bulut, M. (2012). Plazma Teknolojilerinin Yün Elyafı Üzerine Etkileri Üzerine Bir İnceleme. *Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi*, 2(1), 65 – 72.
2. Blackburn, R.S. & Harvey A. (2004). Green chemistry methods in sulphur dyeing .application of various reducing D-sugars and analysis of the importance optimum redox potential. *Environmental Science and Technology*, 38, 4034 – 4039.
3. Cardamone, J. M. (2010). Investigating the Microstructure of Keratin Extracted From Wool: Peptide Sequence (MALDI-TOF=TOF) and Protein Conformation (FT-IR). *Journal of Molecular Structure*,969(1-3), 97 – 105.
4. Çelik, K. (2018). *Kükürt Boyamada Ekolojik İndirgen Maddelerin İncelenmesi*. (Master's thesis, Süleyman Demirel Üniversitesi).
5. Duran, K., Akça, C. & Bahtiyar, İ. (2008). Yün lifinin yeni kullanım olanakları. *Tekstil ve Konfeksiyon*, 1, 4-7.
6. Eser, B., Çelik, P., Çay, A. & Akgümüş, D. (2016). Tekstil ve Konfeksiyon Sektöründe Sürdürülebilirlik ve Geri Dönüşüm Olanakları. *Tekstil ve Mühendis Dergisi*, 23(101), 43 – 60.
7. Eslahi, N., Dadashian, F., & Nahid, H.N. (2013). An Investigation on Keratin Extraction From Wool and Feather Waste By Enzymatic Hydrolysis. *Preparative Biochemistry and Biotechnology*, 43(7), 624 – 648.
8. Fletcher, K. (2008). *Sustainable Fashion and Design*. Design Journeys, Earth Scan, London.
9. Gupta, R. & Ramnani, P. (2006). Microbial Keratinases and Their Prospective Applications: An Overview. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 70(1), 21 – 33.
10. Johnson, N. A. G., Wood, E. J., Ingham, P. E., McNeil, S. J. & McFarlane, I. D. (2003). Wool As A Technical Fiber. *Journal of Textile Institute*, 94(3), 26 – 40.
11. Kalayoğlu, Ö. İ. (2010). *Chicken Feather Keratin Based Textile Fibers*. (Master's thesis, Istanbul Technical University).
12. Khardenavis, A., Kapley, A. & Purohit, H. J. (2009). Processing of Poultry Feathers by Alkaline Keratin Hydrolyzing Enzyme From *Serratia* sp. HPC 1383. *Waste Management*, 29(4), 1409 – 1415.
13. Lu, J. J. & Hamouda, H. (2014). Current Status of Fiber Waste Recycling and its Future. *Advanced Materials Research*, 878, 122 – 131.
14. Oktav Bulut M. & Çelik, K. (2020). Evaluation of Molasses as a Green Reducing Agent in Sulfur Dyeing. *Fibers and Polymers*, 21(9), 2024 – 2035.
15. Özel, B. M. (2013). *Yüksek Performanslı Kumaşların Mekanik Özelliklerinin Kumaş Kullanım Performansına ve Kumaşın Tuşesine Olan Etkilerinin Araştırılması*. (Master's thesis, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi).
16. Reddy, N., Chen, L., Zhang, Y. & Yang, Y. (2013). Reducing environmental pollution of the textile industry using keratin as alternative sizing agent to polyvinly alcohol. *Journal of Cleaner Production*, 65, 561 – 567.
17. Ren, X. (2000). Development of environmental performance indicators for textile process and product. *Journal of Cleaner Production*, 8, 473 – 481.
18. Seventekin, N. (2004). *Tekstil Kimyası*. Ege Üniversitesi Tekstil ve Konfeksiyon Araştırma Uygulama Merkezi Yayınları, İzmir.

19. **Shavandi, A., Bekhit, A. E. D. A., Carne A. & Bekhit, A. (2017).** Evaluation of Keratin Extraction from Wool by Chemical Methods for Bio-Polymer Application. *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*, 32(2), 163 – 177.
20. **Simpson, W. S. & Crawshaw, G. H. (2008).** *Wool: Science and Technology*. Woodhead Publishing Limited, Cambridge, UK.
21. **Sinan, H. (2019).** *Atık Yünlerden Keratin Elde Etme Yöntemlerinin Araştırılması*. (Master's thesis, Süleyman Demirel Üniversitesi).
22. **Soysal, M. I. & Ozkan Unal, E. (2019).** Sheep Breeds Genetic Diversity of Farm Animal Genetic Resources of Turkey, *Proceedings of International Congress On Wool And Luxury Fibers*. 19 April, Tekirdağ, pp. 9.
23. **Tchobanoglous G. & Burton F. L. (1991).** *Waste Water Engineering Treatment, Disposal and Reuse*. McGraw-Hill Higher Education, UK.
24. **Tonin, C., Zoccola, M., Aluigi, A., Varesano, A., Montarsolo, A., Vineis, C. & Zimbardi, F. (2006).** Study on the Conversion of Wool Keratin by Steam Explosion. *Biomacromolecules*, 7(12), 3499 – 3504.
25. **Wang, Y. (2006).** *Introduction*. In: Wang Y. Editör. *Recycling in Textiles*, Woodhead Publishing Limited, UK: Cambridge.
26. **Wuliji, T., Quispe, E. C. & Quispe, M. D. (2019).** Fiber Diameter And Standart Deviation in Merino Wool Samples Measured in Comprasion With Ofda 2000 and Minifiber EC, *Proceedings of International Congress On Wool And Luxury Fibers*. 19 April, Tekirdağ, pp. 14.
27. **Xu, H., Shi, J., Zhou, A. & Yan, K. (2012).** Keratin extraction from wool and its film forming property. *Journal of Textile Research*, 33(6), 41 – 47.
28. **Zhu, J. & Mao, N. (2014).** Keratin Polymer Having Improved Thermal Propeties. *Proceedings of the 14th World Textile Conference Autex 2014*, 26-28 May, Bursa.