



DERİ ATIKLARINDAN GÜBRE ÜRETİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İbrahim İSMAİL

Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Oğuzhan ALAGÖZ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Ocak 2023

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DERİ ATIKLARINDAN GÜBRE ÜRETİMİ

İbrahim İSMAİL

Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Oğuzhan ALAGÖZ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Ocak 2023

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

DERİ ATIKLARINDAN GÜBRE ÜRETİMİ

İbrahim İSMAİL

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Oğuzhan ALAGÖZ

Bu tez çalışmasında deri endüstrisinde katı atık yönetimi ve tarımda toprak verimliliği olmak üzere iki önemli konu ele alınmıştır. Bu amaçla ham deri ve salatalık kabuğu atıkları kullanılarak organik gübre elde edilmiştir. Yapısında çevre açısından tehlikeli olan krom bulunan ve depolanması önemli sorunlar oluşturan organik deri atıklarının öncelikle asit hidrolizi işlemi ile içeriğindeki krom uzaklaştırılıp yüksek azot içerikli kolajen elde edilmiştir. Elde edilen kolajenin SEM görüntüsünde yüzey şeklinin değiştiği belirlenmiştir. Yapılan EDS analizinde ise kolajenin yapısında yaklaşık %16,8 azot (N), %38,5 karbon (C), %8,9 fosfor (P) olduğu bunun yanında ise kromun yapıdan tamamen uzaklaştırıldığı tespit edilmiştir.

Salatalık kabuğunun pirolizi sonucunda elde edilen biyokömürün (char) EDS analizinde ise sırasıyla %3,8 P ve %13,1 K varlığı gözlemlenmiştir. Elde edilen yüksek azot içerikli materyal olan kolajen, bünyesinde yüksek oranda potasyum ve fosfor bulunan salatalık kabuğunun piroliz katı ürünü (char) ile 1:1 oranında karıştırılarak organik gübre hazırlanmıştır. Son ürünün karakterizasyonu SEM ve EDS analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Yapılan EDS analizine göre NPK oranı sırasıyla %7,0, %4,4, %6,3 olarak belirlenmiştir.

Hazırlanan karışımın gübre olarak etkinliğinin değerlendirilmesi için de biber bitkisinin (*Capsicum Annum*) gelişimine etkisi incelenmiştir. Biber bitkisinin toprağına farklı oranlarda organik gübre karıştırılarak bitki boyu ve çapı, yaprak sayısı ve uzunluğu gibi

parametreleri takip edilmiştir. İşlenmemiş toprağa (kontrol) kıyasla bitki boyunun 1,6 kat, yaprak sayısının 1,8 kat, yaprak uzunluğunun 3,3 kat ve toplam klorofil içeriğinin 1,2 kat arttığı ve bu sonuçların kimyasal gübreli topraktaki sonuçlarla benzerlik gösterdiği belirlenmiştir.

2023, xi + 57 sayfa

Anahtar Kelimeler: Deri Atıkları, Krom Uzaklaştırma, Organik Gübre, Salatalık Kabuğu, Piroliz.



ABSTRACT

M.Sc. Thesis

FERTILIZER PRODUCTION FROM LEATHER WASTE

İbrahim İSMAİL

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemical Engineering.

Supervisor: Asst. Prof. Oğuzhan ALAGÖZ

In this thesis, two crucial issues have been addressed: solid waste management in the leather industry and soil fertility in agriculture. Organic leather wastes, which contain dangerous amounts of chromium and cause significant storage problems, are primarily removed by the acid hydrolysis process, and collagen with high nitrogen content is obtained. The result was determined that the surface shape of the obtained collagen changed in the SEM image. In the EDS analysis, and there was approximately 16,8% nitrogen (N), 38,5% carbon (C), 8,9% phosphorus (P) in the structure of collagen, while chromium was completely removed from the structure. In the EDS analysis of biochar (char) obtained from cucumber peel pyrolysis, the presence of 3,8% P and 13,1% K were observed. The obtained material with high nitrogen content, collagen, was mixed with char, which is the pyrolysis product of cucumber peel, which has high potassium and phosphorus content, in a ratio of 1:1. The characterization of the prepared organic fertilizer was carried out with SEM and EDS analyze. The EDS analysis determined the NPK rate as 7,0%, 4,4%, and 6,3%, respectively. To evaluate the effectiveness of the prepared mixture as a fertilizer, the effect on the development of the pepper plant (*Capsicum Annum*) was examined. By mixing different proportions of organic fertilizer into the soil of the pepper plant, parameters such as plant height and diameter, and the number and size of leaves were monitored. The result determined that plant height increased 1,6 times, the number of leaves 1,8 times, leaf size 3,3 times, and total chlorophyll content 1,2 times compared to untreated soil (control), and these results were similar to the results in soil with chemical fertilizers.

2023, xi + 57 pages

Keywords: Leather Waste, Chrome Removal, Organic Fertilizer, Cucumber Peel, Pyrolysis.



TEŞEKKÜR

Bu araştırmanın konusu, deneysel çalışmaların yönlendirilmesi, sonuçların değerlendirilmesi ve yazımı aşamasında yapmış olduğu büyük katkılarından dolayı tez danışmanım Sayın Dr. Öğr. Üyesi Oğuzhan ALAGÖZ'e, araştırma ve yazım süresince yardımlarını esirgemeyen Sayın Arş Gör. Dr. Nazan YILMAZ'a her konuda öneri ve eleştirileriyle yardımlarını gördüğüm hocalarıma ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Ayrıca bu araştırma boyunca maddi ve manevi desteklerinden dolayı aileme büyük bir teşekkürü borç bilirim.

İbrahim İSMAİL
Afyonkarahisar 2023

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER	vi
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
RESİMLER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR BİLGİLERİ	3
2.1 Deri	3
2.2 Derinin İşlenmesinde Uygulanan Temel İşlemler	4
2.2.1 Islatma-Yumuşatma	4
2.2.2 Kıl Giderme ve Kireçleme	5
2.2.3 Kireç Giderme-Sama	5
2.2.4 Pikle ve Tabaklama	6
2.2.5 Yıkama	6
2.2.6 Nötralizasyon-Retenaj	7
2.2.7 Boyama- Yağlama-Kurutma-Tavlama-Gergi-Finisaj	7
2.3 Deri Üretiminde Oluşan Atıklar	7
2.3.1 Katı Atıklar	8
2.3.2 Sıvı Atıklar	8
2.3.3 Gaz Atıklar	9
2.4 Deri Üretimindeki Çevre Sorunları	9
2.5 Kolajen	12
2.6 Kromla Tabaklanmış Deri Atıkları	13
2.7 Gübre	15
2.7.1 Organik Gübre	16
2.7.1.1 Yeşil Gübre	17
2.7.1.2 Ahır Gübresi	17

2.7.1.3 Kompost Gübresi (Solucan)	18
2.7.2 Kimyasal Gübre	19
2.8 Piroliz.....	20
2.8.1 Piroliz Koşulları	21
2.8.2 Piroliz Ürünleri.....	22
2.9 Literatür Özeti.....	23
3. MATERYAL ve METOT	27
3.1 Materyal	27
3.2 Organik Gübre Hazırlanması	28
3.2.1 Deri Atıklarından Krom Uzaklaştırma ve Kollajen Elde Edilmesi.....	28
3.2.2 Salatalık Kabuğunun Pirolizi	31
3.2.3 Organik Gübre (NPK) Hazırlanması.....	32
3.3 SEM ve EDS Analizleri	33
3.4 Bitki Denemeleri.....	33
3.4.1 Toprak Hazırlanma.....	33
3.4.2 Bitki Gelişimi Takibi	34
3.4.3 Bitki Yapraklarındaki Klorofil Tayini	34
4. BULGULAR	36
4.1 SEM ve EDS Analiz Sonuçları.....	36
4.1.1 Ham Deri Atıklarının SEM ve EDS Analiz Sonuçları.....	36
4.1.2 Kollajenin SEM ve EDS Analiz Sonuçları	37
4.1.3 Salatalık Kabuğu Charının SEM ve EDS Analizi.....	38
4.1.4 Organik Gübrenin SEM ve EDS Analizi	38
4.2 Bitki Takibi	39
4.3 Klorofil Tayini	42
5. TARTIŞMA ve SONUÇ	44
6. KAYNAKLAR.....	47
ÖZGEÇMİŞ.....	55
EKLER	56

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

cm	Santimetre
°C	Santigrat Derece
g	Gram
K	Potasyum
kg	Kilogram
L	Litre
mg	Miligram
mL	Mililitre
mm	Milimetre
nm	Nanometre (10^{-9} metre)
N	Normalite
N'	Azot
P	Fosfor
pH	Hidrojen konsantrasyonunun kologaritması

Kısaltmalar

BOİ	Biyolojik Oksijen İhtiyacı
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
CH ₄	Metan
C ₂ H ₂	Asetilen
C ₂ H ₄	Etilen
CaO	Kalsiyum oksit
CO	Karbon monoksit
Cr (III)	3 değerlikli krom tuzu
Cr(VI)	6 değerlikli krom tuzu
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi
H ₂	Hidrojen
H ₂ S	Hidrojen Sülfür
H ₃ PO ₄	Fosforik asit
KCl	Potasyum Klorür
KH ₂ PO ₄	Potasyum dihidrojen Fosfat
NH ₃	Amonyak
ppm	Milyonda bir birim
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TUAM	Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi
XRD	X-Ray Diffractometer

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2. 1 Kolajenin üçlü heliks yapısı.....	13
Şekil 2. 2 Krom kompleksin deriye bağlanması.	14
Şekil 2. 3 Gübre çeşitleri	15
Şekil 2. 4 Türkiye'deki gübre tüketim grafiği	20
Şekil 4. 1 Deri atığı SEM görüntüsü (a)500, (b)1500 kez büyütülmüş.....	36
Şekil 4. 2 Kromsuz deri atığı (a) 500 ve (b) 1500 kez büyütülmüş SEM görüntüsü.	37
Şekil 4. 3 Salatalık kabuğu (char) (a) 500 ve (b) 1500 kez büyütülmüş SEM görüntüsü.	38
Şekil 4. 4 Organik gübrenin (a) 800 ve (b) 2500 kez büyütülmüş SEM görüntüsü.....	39

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 2. 1 Her 1000 kg ham derinin üretiminden oluşan katı atık miktarları.	10
Çizelge 2. 2 Deri üretim prosesindeki kullanılan kimyasallar ve kirleticiler.	11
Çizelge 2. 3 Bazı hayvan gübrelерinin besin element içerikleri Gübre Çeşidi Besin Elementi.....	18
Çizelge 2. 4 Piroliz türleri.	21
Çizelge 4. 1 Ham deri atıklarının EDS analiz sonuçları.....	37
Çizelge 4. 2 Kolajenin EDS analiz sonuçları.	37
Çizelge 4. 3 Salatalık kabuğunun (char) yapısındaki elementler.	38
Çizelge 4. 4 Organik gübrenin EDS analiz sonuçları.....	39
Çizelge 4. 5 Bitki takibi.....	40
Çizelge 4. 6 Bitki boyu ve çapı büyüme oranları.	41
Çizelge 4. 7 Yaprak sayısı ve uzunluğu artış oranları.	42
Çizelge 4. 8 Klorofil deneyinden sonra elde edilen klorofil değerleri.	43

RESİMLER DİZİNİ

	Sayfa
Resim 3. 1 kromla tabaklanmış deri atıkları.	28
Resim 3. 2 Deri atıklarının fosforik asit ile etkileştirilmesi.	29
Resim 3. 3 Deri atıklarının süzme işlemi.	29
Resim 3. 4 Süzöntülerdeki renk değişimi.	30
Resim 3. 5 Elde edilen kolajen.	30
Resim 3. 6 Salatalık kabuğu.	31
Resim 3. 7 Sabit yataklı piroliz reaktörü.	31
Resim 3. 8 Elde edilen char.	32
Resim 3. 9 Kullanılan kimyasal gübre.	33
Resim 3. 10 Kullanılan toprak karışımı.	34
Resim 3. 11 Bitki takibi fidanları.	34
Resim 3. 12 Klorofil tayini.	35
Resim 4. 1 Bitki takipte kullanılan biber bitkisi (a) 4g Organik gübre (b) 2g Kimyasal gübre (c) 2g Organik gübre (d) Gübresiz.	41

1. GİRİŞ

Dünyanın giderek artan nüfusuna paralel olarak insanların ihtiyaçları artmakta, bu ihtiyaçların karşılanması için yeni endüstri kolları oluşmakta veya var olan endüstri kolları daha da genişlemektedir.

Ülkemizin önde giden sanayilerinden biri olan deri endüstrisi oluşturduğu katı ve sıvı atıklardan dolayı diğer tüm endüstriyel üretim çeşitlerinde olduğu gibi çevresel kirlenmeye sebebiyet vermektedir (Okur ve Kayıkçıoğlu 2012).

Günümüzde derilerin tabaklanması yaklaşık %90 oranında krom kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Krom ile tabaklanmış derilere uygulanan yarma, budama, tıraş ve zımparalama gibi mekanik işlemler sonucunda çok fazla miktarda kromlu katı deri atığı meydana gelmektedir. Krom (III)'ün krom (VI)'ya yükseltgenmesi insan sağlığı ve çevre için risk oluşturduğundan, bu atıkların bertaraf edilmesi ya da geri dönüşümü son derece önemlidir. Bu atıkların kanunlarla belirlenen atık bölgelerine boşaltılması oldukça maliyetli bir uygulamadır. Bu alanların sayısının az olması ve kullanım nedeniyle de gün geçtikçe azalması deri sanayisinin son yıllardaki en önemli problemidir. Ayrıca krom içeren bu atıkları bertaraf etmek için yakılması veya gömülmesi de çevreye büyük ölçüde zarar vermektedir. Bundan dolayı, yüksek oranda krom içeriği bulunan ve depolanması önemli sorunlar oluşturan organik deri atıklarının ekonomiye katma değer olarak yeniden kazandırılması amacıyla çalışmalar yapılmaktadır (Aslan ve Gülümser 2011, Wang vd. 2019).

Deri atıklarının azot içeriği yaklaşık 140 g/ kg N (kuru ağırlık)'dur. Sahip olduğu azot içeriği sebebiyle krom ayrılmasından sonra azot bakımından zengin gübre olarak kullanılabilir (Majee vd. 2021).

Yapılan çalışmalarda organik gübrenin, kimyasal gübreye kıyasla, daha yüksek azot ve organik madde içeriğine sahip olduğu ve topraktaki faydalı mikroorganizmaların sayısını artırarak toprağın fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerini iyileştirmeye yardımcı olduğu görülmektedir (Álvarez vd. 1988).

Kimyasal gübrenin tarımda yoğun kullanımı toprağın organik madde içeriğini azaltmakta, pH'ını düşürmekte ve sağlığını bozmaktadır (Li vd. 2012). Ayrıca kimyasal gübre ile aşırı gübrelenmiş topraklarda yetiştirilen sebze ve meyvelerin zararlılara ve hastalıklara eğilimleri artmaktadır (Karungi vd. 2006, Parmar ve Chakraborty 2016).

Bu çalışmada, kimyasal gübre kullanımının ortaya çıkardığı olumsuz etkileri azaltmanın yanında tehlikeli atık olarak ayrılan ve çevresel kirlenmeye sebebiyet veren deri atıklarının azot kaynağı olarak kullanıldığı organik gübre hazırlanması amaçlanmıştır. Bu amaçla ilk olarak deri atıklarının içeriğinde bulunan krom uzaklaştırılıp azotça zengin olan organik atık (kolajen) elde edilmiştir. Organik gübrenin içeriğinde olması gereken potasyum ve fosfor ise yine başka bir atık olan salatalık kabuklarının pirolizi ile elde edilecek katı üründen (biochar) sağlanmıştır. Böylelikle atık olarak ayrılan hammaddeler çeşitli işlemlerin ardından karıştırılarak katma değeri yüksek olan organik gübreye dönüştürülmüştür. Atık deriden elde edilen kolajen ve atık salatalık kabuğu piroliz katı ürününün (char) 1:1 oranında karıştırılmasıyla hazırlanan organik gübrenin yapısı SEM ve EDS analizleri ile karakterize edilmiştir. Hazırlanan organik gübrenin bitki gelişimine etkisini belirlemek amacıyla biber bitkisinin saksı içerisinde gelişimi takip edilmiştir. Farklı oranlarda organik gübre içeren toprakta yetiştirilen biber bitkisinin boy, çap, yaprak sayısı-uzunluğu ve klorofil içeriği takip edilmiştir. Sonuçlar kimyasal gübre içeren ve gübre içermeyen topraktaki değerlerle karşılaştırılarak verilmiştir.

2. LİTERATÜR BİLGİLERİ

2.1 Deri

İlkel çağlardan bu yana insanların beslenme, barınma ve giyinme olmak üzere üç temel ihtiyacı vardır. Giyinme ihtiyacını karşılayan maddelerden bir tanesi de deridir. Derilerin kullanım alanı teknolojinin gelişmesi ile beraber daha geniş bir alana yayılmıştır. Deri ürünleri sadece giyinme materyali olmaktan çıkmış farklı ihtiyaçlar için kullanılan malzemelere dönüşmüştür. Deriden üretilen malzemeler, insan sağlığı açısından elverişli ve diğer ürünlere kıyasla daha doğal bir görünüme sahip olduğu için tercih edilmektedir. Ayrıca bu ürünlerin pahalı olması saygınlık ve toplumsal statü sembolü olarak kullanılmasına neden olmaktadır (Özçörekçi ve Öngüt 2005).

Dericilik sanayisine gerekli olan hammaddenin tamamı hayvancılık sektöründen elde edilmektedir (Kite ve Thomson 2006). Hayvancılıktan elde edilen etlerden sonra, piyasa değeri bakımından en pahalı olan ürünler arasında ham deri ilk sırada yer almaktadır. Deri ve deri ürünleri sektörünün diğer sektörlerden farklı olan birçok özelliği vardır. Bu özelliklerden bir tanesi de dericilik sektörünün üretimini tam organik özelliğe sahip bir hammadde ile devam ettirmesidir. Organik özelliğe sahip olan bu derilerin belirli bir standardı yoktur. Bunun temel nedeni hayvanların hem biyolojik hem de fiziksel olarak birbirlerinden oldukça farklı özelliklere sahip olmasıdır. Bazen aynı türe ait hayvanlardan elde edilen derilerin boyut ve özellik olarak birbirinden oldukça farklı olduğu da görülmektedir (Özçörekçi ve Öngüt 2005).

Dericilik sanayisinde kullanılan derilerin işlenmesinde kullanılacak yöntemin belirlenmesinde ham derinin sahip olduğu kalınlık, derinin cinsi, lifli yapısı ve diğer özellikleri etkili olmaktadır. Kullanılan derinin elde edildiği hayvanın cinsi ve bu deriden üretilmesi düşünülen ürünlere göre kullanılacak kimyasal ve fiziksel işlemler büyük ölçüde değişmektedir (Kite ve Thomson 2006).

Üretim aşamasında kullanılan derilerin standart bir ölçüye sahip olmaması ayakkabı, saraciye ve deri giyim ürünlerinde kullanılacak parçaların ayrı ayrı işlem görmesine

neden olmaktadır. Bu durum dericilik sektöründe yığın olarak üretim yapılamamasının temel nedenidir. Pahalı bir hammadde olan derinin standart bir ölçüye sahip olmaması birden çok derinin üst üste gelecek şekilde dizilip kesilmesini engellemektedir. Bu durum para, zaman ve emek açısından büyük ölçüde israfa neden olmaktadır (Özçörekçi ve Öngüt 2005).

2.2 Derinin İşlenmesinde Uygulanan Temel İşlemler

Dericilik sanayisi, farklı tipteki hayvan ham derilerini çeşitli kimyasal, mekanik işlemler ve makineler yardımıyla üretime tabi tutarak onları mamul deri haline getiren bir sektördür. En çok üretilen mamuller; giysilik deri, ayakkabı yüzlük deri, kösele ve saraciyelik deri olarak karşımıza çıkmaktadır. Ham derinin mamul deri haline gelebilmesi için bir dizi işleme tabi tutulması gerekir. Bu işlem basamaklarından her biri birbirinden farklı özelliklere sahiptir. Ayrıca ham deriye uygulanan işlemler istenen mamul deri özelliklerine göre de farklılık gösterir. Örneğin; giysilik, ayakkabı yüzlük, kemerlik, cüzdanlık deri üretimiyle, kürk-süet deri üretimindeki deriye uygulanan temel işlemler aynı olmakla birlikte işlemler arasında küçük farklılıklar bulunmaktadır (Gönüloğlu 2001).

Deri fabrikalarına genellikle ham deriler konservelenmiş durumda gelmektedir. Konservleme, tuz yardımıyla derinin yapısındaki suyun uzaklaştırılmasıyla bakteri ve mikroorganizma faaliyetlerinin azaltılmasıdır. Ham deriler kalitelerine göre gruplandırılırlar. Ham deri üzerinde bulunan kafa, kuyruk, kol ve bacak gibi dericilik açısından herhangi bir öneme sahip olmayan kısımlar budanır. Bu aşamadan sonra deri işleme süreci başlatılır (Gönüloğlu 2001).

2.2.1 Islatma-Yumuşatma

İşlenmeye başlanan ham deriler, hangi hayvana ait olursa olsun ıslatma-yumuşatma aşamasında konservelenmiş, yani bozulmaya karşı korunmuş durumdadır. Derinin işlenmeye uygun hale getirilebilmesi için konservleme ile azaltılan su miktarının artırılması veya hayvanın yüzüldüğü zamanki haline dönüştürülmesi gerekir. Diğer yandan deriler daha önce yıkanmadığı için, üzerlerinde gübre, kan, toz ve topraktan

oluşan bir kirlilik bulunabilir. İstenmeyen bu kirliliklerin ham deriden uzaklaştırılması amacıyla, deriler ıslatma-yumuşatma işlemine tabi tutulurlar (Dikmelik 2013).

2.2.2 Kıl Giderme ve Kireçleme

Ham deride bulunan kıl, keratin ve yünü deriden uzaklaştırmak amacıyla uygulanan işlemdir. Yani, derinin üst tabakası olan epidermis tabakasının asıl deri tabakasından ayrılmasıdır. Derinin lif yapısı alkali ortamda şişirilerek, liflerin arasındaki yabancı proteinler ve istenmeyen maddeler deriden uzaklaştırılır (Cassano vd. 2001).

Kıl giderme sonrasında yapılan etleme, yarma ve budama işlemlerinde amaç deri altı bağ dokusunun (hipodermisin) deriden ayrıştırılmasıdır. Deri kalınlığı %1-5 oranları arasında değişir, genel olarak birbirine paralellik gösteren lif parçaları ve yağdan oluşan bu tabaka deri üretiminde önemli bir yere sahip değildir bu yüzden deriden etleme işlemiyle uzaklaştırılır (Dikmelik 2013).

İşlenmekte olan deri, kireçleme işleminin şişme etkisiyle en kalın durumunda bulunmaktadır. Genellikle büyük baş derilere uygulanan bu işlem, derilerin 2-3 tabaka halinde yarılmasını ve bir deriden birkaç deri tabakası eldesini mümkün kılmaktadır. Yarma işlemi bu basamakta uygulanabildiği gibi tabaklama işlemi sonrasında da uygulanabilir. Kireçlemeden alınıp etleme ve yarma işlemleri uygulanan derilerin kenarında ve ayak kısımlarında bulunan yırtılmış parçalar kesilerek uzaklaştırılarak derinin daha dayanıklı ve uzun ömürlü duruma gelmesi sağlanır (Dikmelik 2013).

2.2.3 Kireç Giderme-Sama

Kireç giderme, deriye bağlanmış kireci, kıl, kollajen dışındaki proteinleri ve pigment atıklarını tümüyle deriden uzaklaştırmak için uygulanır. Bu işlem hidroklorik asit, sülfürik asit, laktik asit, formik asit, amonyum sülfat, amonyum klorür, asetik asit gibi kimyasallardan faydalanılarak gerçekleştirilir. Sama işlemi, derideki kıl köklerinin uzaklaştırılması ve deriyle etkileştirilen enzimler yardımıyla esneklik kazandırılmasıdır. Bu işlemde sama enzimi (proteaz), derideki yağları parçalamak ve proteinleri

uzaklaştırmak üzere kullanılırken, karbonhidratları gidermek için ise glikozidaz enzimleri kullanılır (Aslan 2019).

2.2.4 Pikle ve Tabaklama

Salamura (pikle), derilerin tabaklama işlemine hazırlanması ve korunması amacıyla tuz ve asitle karıştırılması işlemine denilmektedir. Derinin tabaklama işleminden önce pikle uygulamasıyla deri uygun pH değerine getirilir. Kolajen lif demetleri saflaştırılıp, tabaklama kimyasallarının etkisine hazırlanarak uzunca süre bozulma olmaksızın depolanabilir ve bu aşamada deri kendine özgü kâğıt beyazı rengine kavuşur (Dikmelik 2013).

Tabakalama işlemi ise geniş anlamda, kolayca bozulabilir durumda olan hayvan ham derilerinin dayanıklı ve bozulmaz hale getirilerek işlenmiş deriye çevrilmesini ifade eden terimdir. Daha geniş olarak proteinlerin stabilize edildiği işlemler dizisidir. Mamul deri tabaklanmış halde kolajendir. Tabaklama öncesi işlemlerden gelen kireci alınmış deri, esas olarak hala bir hayvan ham maddesidir. Yumuşak ve esnek olup, kolayca çürür. Kuruduğu zaman sert ve gevrek olup herhangi bir amaç için kullanılamaz. Deri, tabaklamada kullanılan maddelerin yardımıyla mikroorganizmalara, suya, ısıya vb. dış etkilere karşı dayanıklı kılınır. Ham derinin yumuşak, dolgun ve kullanılabilir duruma gelmesi sağlanır. Dar anlamda kullanıldığında ise tabaklama, pikle uygulamasıyla hazırlanmış ham derinin tabaklama maddeleriyle olan muamele işlemini kapsar. Bu amaçla deriler tabaklama özelliğine sahip krom, zirkonyum, titanyum, demir tuzları, alüminyum ve bitkisel tabaklayıcılarla etkileştirilirler. Tabaklamadan sonra bir süre dinlendirilen deriler tıraşlama işlemine alınırlar. Tıraşlamada amaç derinin istenilen kalınlığa getirilmesidir (Dikmelik 2013).

2.2.5 Yıkama

Bu işlemde gerçekleştirilen yıkama işlemiyle, deri üzerinde bulunan eriyebilir proteinlerin, epidermal kalıntıların, kirecin, tıraşlamadan kalan talaş atıklarının ve deriye bağlanmamış tabaklama maddelerinin giderilmesi sağlanır.(Gönüloğlu 2001)

2.2.6 Nötralizasyon-Retenaj

Deriyi tabaklama sonrası işlemlere hazırlamak amacıyla yapılan derinin asitliğinin giderilmesine nötralizasyon denir (Gönüloğlu 2001).

Retenaj ise ikinci kez tabaklama anlamına gelir. Bu aşama, mineraller, bitkisel-sentetik tanenler ve kombinasyonlarının uygulanmasıyla deriye farklı özellikler kazandırılarak kalitesinin artırılmasıdır. İşlem esnasında deri, retenaj maddelerinin deri dip yapısına bağlanmasıyla lif yapısı ve boşlukları doldurularak, sağlamlaştırılıp elastik hale getirilmekte ve yırtılmaya karşı direnç kazanmaktadır. Bu amaçla formaldehit ve diğer aldehit çözeltilerinin yanında sentetik, reçineli, mineral (krom, alüminyum) ve bitkisel tanenler kullanılır (Aslan 2019).

2.2.7 Boyama- Yağlama-Kurutma-Tavlama-Gergi-Finisaj

Deriler boyama aşamasında istenilen renge boyanırlar. Yağlama aşamasında ise belli tutum ve yumuşaklığa sahip olması için çeşitli tipte yağlama maddeleriyle etkileştirilirler ve önceki aşamalarda kaybettiği yağı kazandırmaktadır (Karabay 2008). Boyama ve yağlaması yapılan derilere kurutma ve kurutulan derilere ise yumuşaklık ve esnekliğin kazandırılması amacıyla tavlama işlemi yapılır. Daha sonra yapılacak finisaj işlemine hazırlık ve derilerin yüzey alanının artırılması amacıyla deriler gergi makinalarına gönderilir. Son olarak gerçekleştirilen finisaj işleminde ise, derilerin kullanılabilirlik olanaklarının geliştirilmesi ve deriye istenilen renk, desen, tutum, parlaklık gibi özelliklerin kazandırılması amaçlanmaktadır (Gönüloğlu 2001).

2.3 Deri Üretiminde Oluşan Atıklar

Deri işleme prosesinde ortaya çıkan atık su, çok fazla miktar ve sayıda kullanılan kimyasal bileşikler dikkate alındığında bu sektörden önemli miktarda atık açığa çıktığından bahsetmek mümkündür. Oluşan bu atıkları katı, sıvı ve gaz atıklar olarak sınıflandırabiliriz (Gönüloğlu 2001).

2.3.1 Katı Atıklar

Ham ve mamul deri katı atıkları ve diğer katı atıklar olmak üzere iki kısma ayrılabilir. Ham ve mamul deri katı atıkları, kıllı ham deri atıkları, tabaklanmamış ham deri atıkları ve tabaklanmış deri atıklarından oluşmaktadır. Kıllı ham deri atıkları, yüzme işleminden sonra deride kalan kafa, kuyruk, bacak gibi kısımların deri işletmelerinde budanmasıyla oluşan atıktır. Üzerinde kıl olduğundan değerlendirilmeleri çok zordur. Miktarları ham deri ağırlığı üzerinden %5-10 dolayındadır (Gönüloğlu 2001).

Tabaklanmamış ham deri atıkları, sulu işlemlerde ortaya çıkan ve tabaklamaya kadar olan aşamalarda elde edilen atıklardır. Örneğin etleme işleminde oluşan etleme atığı, budama ve yamada elde edilen küçük deri parçacıkları bu gruba girer. Miktar olarak ham deri ağırlığının %30'unu oluştururlar. Bu tür atıkların tutkal, gıda maddesi, yem ve gübre olarak değerlendirilme olanakları vardır. Değerlendirilmeleri sağlandığı takdirde çevre üzerinde olan kirletici etkileri büyük ölçüde azaltılabilir (Gönüloğlu 2001).

Tabaklama işleminden sonra yapılan tıraş ve yarma işlemlerinde elde edilen deri parçaları tabaklanmış deri atıkları grubuna girer. Ham deri ağırlığı üzerinden hesaplandığında miktarı %2-5 civarındadır. Bu tür atıkların değerlendirilmesi tabaklanmamış deri atıklarından daha zordur. Çünkü kolajen ile tabaklama maddeleri arasında oluşan bağı, kolajeni parçalamadan bozmak mümkün değildir (Gönüloğlu 2001).

Diğer katı atıklar sınıfında ise, tüm endüstrilerde olduğu gibi deri endüstrisinde de önemli miktarda kullanılan ambalaj malzemesi, ahşap, plastik ve metal atıklar yer almaktadır. Miktarları ham deri ağırlığı üzerinden %1,5-2 dolayındadır (Gönüloğlu 2001).

2.3.2 Sıvı Atıklar

Sıvı atıkların içerisinde, yağ işlemlerde (ıslatma, pikle vb.) kullanılan su, çeşitli kimyasal maddeler (amonyak, sülfat vb.), erimiş proteinler ve yağ içeren katı atıklar sayılabilir. Sıvı atıkların miktarı oldukça fazladır. Islatma, kireçleme, kıl giderme gibi ön işlemler sonrasında açığa çıkan atık su genellikle beraber toplanmaktadır. Bu atık suda, deri

kalıntıları, doku parçaları, kan, kıl gibi organik maddeler ve askıda katı madde yük miktarını önemli ölçüde arttıran maddeler bulunmaktadır. Yaklaşık %75 civarında bir organik yük (KOİ ve BOİ) bu işlemler sonrası oluşmaktadır. Ayrıca toplam askıda katı madde parametresinin ana kaynağı kıl giderme işlemidir. Yapılan son işlemlerde meydana gelen atık su ise çözücüler, renk pigmentleri, koagülant ve cila polimerleri barındırmaktadır (Küçükpelvan vd. 2017).

2.3.3 Gaz Atıklar

Deri üretimi yapılan ünitelerde işlem basamağına bağlı olarak farklı niteliklerde NH₃, H₂S gibi gaz kirleticilerde oluşmaktadır (Gönüloğlu 2001).

2.4 Deri Üretimindeki Çevre Sorunları

1980'li yılların başına kadar dünya deri üretimi gelişmiş ülkelerin kontrolünderken günümüze geldiğinde, dünyadaki deri üretiminin %65'lik kısmı gelişmekte olan ülkelerde yapılmaktadır. Emek-yoğun bir özelliğe sahip olan bu sektördeki işgücü maliyetlerinin gelişmekte olan ülkelerde daha kolay bulunur ve ucuz olması buna bir sebep olarak gösterilebilirse de bunun en önemli sebebi deri sanayisinin neden olduğu çevre kirliliğidir. Deri üretim prosesleri sırasında çok sayıda yan ürün, katı atıklar, farklı kirleticiler içeren atık sular ve bazı hava emisyonları meydana gelmektedir. Ayrıca atık suların arıtılması da yüksek miktarlarda çamur oluşumuna sebep olmaktadır. Tüm bu atıkların arıtılması ve bertaraf edilmesi ise ciddi bir problem teşkil etmektedir. Genelde yakılarak veya deponi alanlarına gömülerek gerçekleştirilen bertaraf işlemi de önemli ölçüde hava, toprak ve su kirliliğine yol açmaktadır (Yılmaz 2005).

Deri sanayisi ülkemiz ekonomisinde gerek istihdam gerekse ihracatta uzun yıllardır önemli bir yere sahip olmuştur ve günümüzde de bu önemini sürdürmektedir. Fakat deri sanayi her yıl meydana getirdiği yüzlerce ton atıklar yüzünden ülkemizde de son dönemlerde büyük sorunlar yaşamaktadır (Erdem ve Özverdi 2008).

Dünya genelinde deri sanayisinde yaklaşık 800.000 ton/yıl üzeri katı atık meydana gelmektedir. Meydana gelen atıklar canlı ve çevre sağlığı için ciddi bir tehdit oluşturmaktadır. Deri sanayisinde günümüzde kullanılan teknolojiyle 1 ton ham derinin ancak 200 kg'ı mamul deri haline dönüştürülebilmektedir (El-Sabbagh ve Mohamed 2011, Lakraflı vd. 2012). Üretim esnasında %70 gibi büyük bir kısmın katı atık olduğunu ve toplam yüzdelik diliminde %20'lik bölümün budama ve tıraş işlemlerinden ortaya çıkan atıklardan meydana geldiği bilinmektedir (Çizelge 2.1) (Yılmaz 2005).

Çizelge 2. 1 Her 1000 kg ham derinin üretiminden oluşan katı atık miktarları (Yılmaz 2005).

İşlem	Katı atık miktarı (kg)
Budama	120
Etleme	70-230
Krom traşlama	100
Krom yarma atıkları	115
Zımpara tozları	2
Bitim budaması	32
Aritma çamurundaki katılar	120

Katı atıklar genelde kırsal bölgelerde vahşi bir şekilde depo edilmekte veya yakılarak imha edilemeye çalışılmaktadır. Bu da toksik krom bileşiklerinin açığa çıkmasına sebep olduğu için çeşitli sorunlara yol açmaktadır (Madera-Santana vd. 1998, El-Sabbagh ve Mohamed 2011, Sundar vd. 2011).

Atık miktarının fazlalığı, sıkı bir çevre düzenlemesi ve bu atıkların düzenli olarak depo edilmesi için alanların yetersiz olmasından dolayı deri atıklarının yönetimi dünya genelinde çevresel bir problem haline gelmiştir ve bu konudaki endişeler günden güne artmaktadır (Ambrósio vd. 2011, Fathima vd. 2012).

Deri üretimin sürecinde kullanılan kimyasallar, hangi aşamada kullanıldığı ve oluşan atıklar Çizelge 2.2'de verilmiştir.

Çizelge 2. 2 Deri üretim prosesindeki kullanılan kimyasallar ve kirleticiler (Yılmaz 2005).

Kullanılan Kimyasallar	İşlem Basamağı	Oluşan Kirleticiler
Tuzlar- insektisidler, bakterisidler	Koruma	BOİ-KOİ- Tuzlar-İnsektisidler, Bakterisidler
Alkaliler, bakterisidler, sürfektanlar, enzimler	Islatma	Su, BOİ, KOİ, tuzlar, insektisidler, bakterisidler
	Ön Etleme	Ön etleme atıkları
Sodyum sülfid, kireç hidrat	Kıl giderme-Kireçlik	Hidrojen sülfid gazı, kıl, kireç, çamur, BOİ, KOİ, çözünabilir katı maddeler, alkaliler, sülfidler, amonyak
	Etleme –budama	Kireç etleme atıkları, budama atıkları, BOİ, KOİ, çözünabilir katı maddeler, alkaliler, sülfidler
	Kireç yarma	Kireç yarma atıkları
Enzimler	Kireç giderme –sama	Amonyak, BOİ, KOİ
Çözücüler, amonyum sülfat	Yağ giderme	Çözücü buharları, gres atıkları, BOİ, KOİ, çözünabilir katı maddeler, yağ
NaCl, fungusidler, asitler, krom(III) tuzları, bitkisel veya diğer tanen maddeleri, bazifikasyon maddeleri	Pikle –tabaklama	BOİ-KOİ- çözünabilir katı maddeler-Asitler, tuzlar, krom, bitkisel tanenler-sintanlar-fungusidler
	Sıkma	BOİ-KOİ- çözünabilir katı maddeler-Asitler, tuzlar, krom, bitkisel tanenler-sintanlar-fungusidler
	Krom yarma	Krom yarma atıkları
	Tıraş	Tıraş atıkları (kromlu veya tanenli)
Krom- bitkisel tanenler-sintanlar-boyalar-yağlama maddeleri-asit ve alkaliler	Retanaj-Boyama-Yağlama	BOİ-KOİ- krom-bitkisel tanenler-sintanlar-boyalar-yağlar
	Kurutma	
	Zımparalama-budama	Zımpara tozu –budama atıkları
Çözücüler -pigmentler-polimer maddeler	Finisaj	Çözücü buharları-katı finisaj atıkları-sıvı finisaj atıkları

Avrupa'da çevre baskısından dolayı İtalya, Fransa ve İspanya gibi ülkeler öncülüğünde deri işleme (tabakhane) prosesini kullanmama kararı almışlardır. Ülkemiz ise bir taraftan ortaya çıkan bu boşluğu deri üretimi yaparak doldurmuş, diğer taraftan da ülke dışından

ciddi bir çevre baskısına maruz kalmıştır. Deri sektörünün Türkiye’de çevre açısından daha hassas üretim tekniklerinin kullanılması ve bu tekniklerin çevreye motivasyonu için çevresel konuların önem arz etmesinden dolayı, deri sanayi işletmeleri ile Çevre Bakanlığı arasında 1994 yılında Çevre Protokolü imzalamıştır. İmzalanan anlaşmaya göre bu sektörde aktif bulunan işletmelerin en geç 1998 yılı sonuna kadar arıtma sistemine sahip olmaları veya herhangi bir organize sanayii bölgesine taşınmaları gerektiği üzerinde durulmuştur. Deri sektörünün çevreye zarar vermeme çabaları sonucunda günümüzde çevreye daha duyarlı yöntemlerle üretim yapılabilmektedir (Anonim 2022).

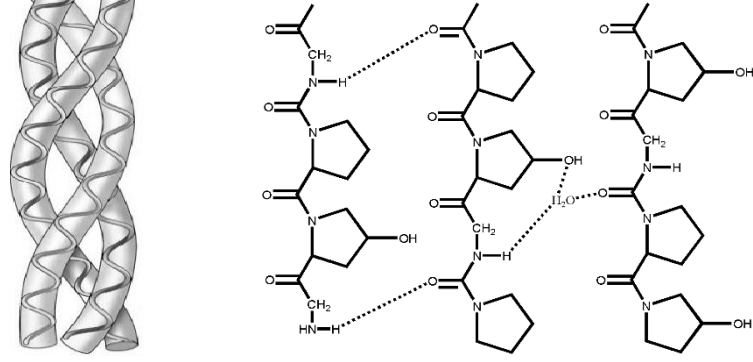
Deri sanayisi atık suları içerisinde çok yüksek miktarda çeşitli kirlenmeye neden olan maddeler barındırmaktadır. Kirlenmeye neden olan bu maddeler yüksek oranda tuzluluk, organik madde (BOİ, KOİ), amonyak, organik nitrojen ve bazı özel maddelerden (krom, sülfide) oluşmaktadır (Roš ve Gantar 1998).

Yapısında çevreye zararlı birçok bileşen barındıran deri atıklarının, çevreye yanlış ve bilinçsiz bir şekilde atılması durumunda insan, hayvan ve bitki sağlığı için ciddi bir risk oluşturmaktadır (Aslan ve Gülümser 2011).

2.5 Kolajen

Deri kullanımı ilkel çağlardan günümüze kadar insanlar tarafından en çok tercih edilen lifli materyallerin arasında yer alır. Kolajen, deriyi besleyen en temel proteindir. Diğer tüm proteinlerde olduğu gibi doğal amino asitlerin bir araya gelmesiyle oluşan bir yapısı vardır. Kolajen molekülü üçlü heliks yapı olarak ta isimlendirilen üç sarmal zincirden (Şekil 2.1) meydana gelmektedir (Covington 2009, Nahar vd. 2013).

Her bir heliksin kararlılığı, yapısındaki pirolin halkalarının sterik etkisinden ve amino asitlerin NH-CO grupları arasındaki zincirler arası hidrojen bağlarından kaynaklanmaktadır (Zhang vd. 2020).



Şekil 2. 1 Kolajenin üçlü heliks yapısı (Zhang vd. 2020).

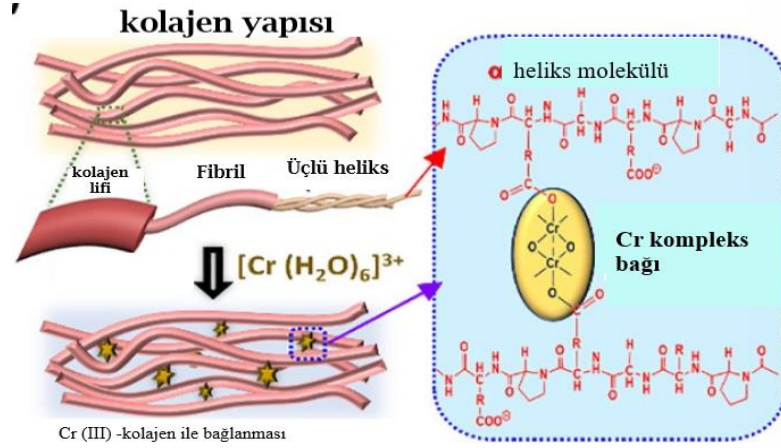
2.6 Kromla Tabaklanmış Deri Atıkları

Ham bir şekilde sanayiye gelen hayvan derileri çeşitli fiziksel ve kimyasal işlemlerden geçirilerek işlenebilir deri haline dönüştürülmektedir (Amir vd. 2008). Tabaklama işlemi, deriyi nem, ısı gibi çevresel faktörlere ve mikrobiyal bozulmalara karşı koruma sağlamak için deriye uygulanan temel bir işlemdir (Erdem ve Özverdi 2008). Bu işlem, genel olarak mineral ve bitkisel olmak üzere iki şekilde gerçekleştirilmektedir. Mineral tabaklamada zirkonyum, alüminyum ve krom gibi maddeler, bitkisel tabaklamada ise bitkilerden elde edilen tanenler kullanılmaktadır (Nigam vd. 2015). Derinin tabaklaması işleminde 20. yüzyıla kadar şap, yağ ve bitkisel tanenler kullanılmaktaydı. Ancak 20. yüzyıl başından itibaren gelişen teknolojiyle beraber tabaklama işleminde krom tuzlarının kullanılmasıyla deri üretimi yeni bir aşamaya taşınmıştır (Özçelik 2019). Krom, deriye eşsiz güzellik ve özellikler kazandırmasının yanında ayrıca işlem süresini de kısalttığı için krom tabaklama yöntemidir (Çetinkaya ve Çetinkaya 2010).

Krom tabaklama yöntemi dünya genelinde yaklaşık olarak proseslerin %80-90'ında kullanılmaktadır. Kromla tabaklama işleminde Kromun (+3) değerlik tuzu olan bazik krom sülfat ($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$) kullanılmaktadır.

Global dünyada kromla tabaklanmış deri atığı yıllık yaklaşık 0.8 milyon tondur (Pati vd. 2013). Kromla tabaklanmış deri atıkları oldukça dayanıklı ve bozulmaya karşı da dirençlidirler. Bu dayanımın yani bozulmamanın sebebi Cr (III) ile kolajenin yapısında bulunan karbonil grupları arasında gerçekleşen güçlü kompleks bağlardan

kaynaklanmaktadır (Sanjuán-Herráez vd. 2012). Şekil 2.2’de bu bağlanma mekanizması görülmektedir.



Şekil 2. 2 Krom kompleksin deriye bağlanması (Han vd. 2020).

Tabaklamada kullanılan diğer yöntemlere göre Cr (III) tuzu kullanılarak yapılan işlem, daha basit ve hızlıdır. Cr (III) yerine farklı kimyasallar kullanıldığında aynı kalitede deri elde edilememektedir. Cr (III) tuzunun tabaklama özelliği diğer tabaklama ajanlarına göre daha kuvvetlidir. Derinin yapısındaki karboksil grubuna güçlü bir şekilde bağlanır (Özçelik 2019). Deri üretim basamaklarında Cr(VI) tuzları kullanılmamasına karşın, mamul hale gelmiş derilerde Cr (VI)’ya rastlanabilmektedir ve bu durum istenen bir özellik değildir. Nem, ısı ve ışık gibi çeşitli çevre faktörlerinin de etkisiyle deri ürünlerindeki yaşlanmaya bağlı olarak, derinin yapısında bulunan Cr (III) atomları yükseltgenerek Cr (IV)’ya dönüşebilmektedir. Retenaj maddeleri ve pH gibi etkenlerde yanında çeşitli yağlama maddeleri de Cr (IV) oluşumuna neden olabilmektedir (Eke Bayramoglu vd. 2012).

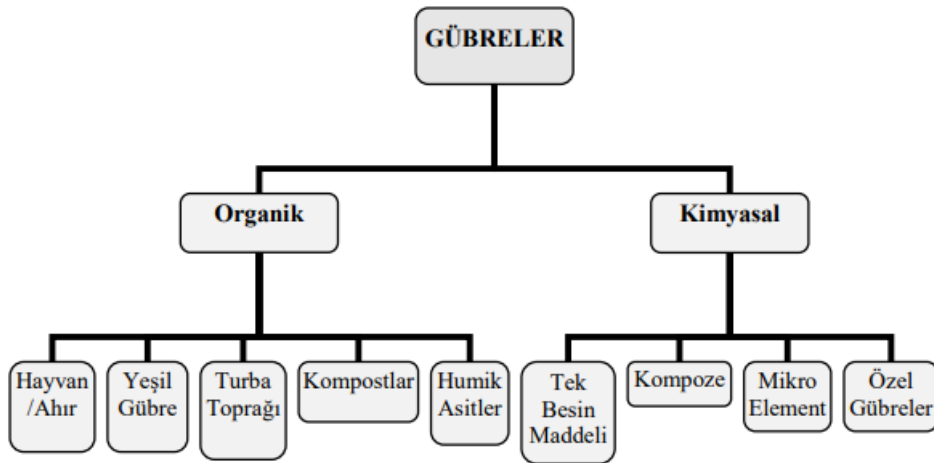
Deriler kromla tabaklama işleminden sonra beklemeye alınır ve ilgili kimyasal tepkimelerin devam etmesi sağlanır. Kromla tabaklanarak ıslak mavi (wet blue) ismi verilen hale gelen deriler prosesin sonrası işlemleri için kalınlık ayarlaması amacıyla tıraşlama işlemine tabi tutulurlar. Deri sanayisinde çevre kirliliğine yol açan maddelerden bir tanesi de tıraşlama sonucunda oluşan kromlu atıklardır. Deri endüstrisine sahip çoğu ülkede toprağa gömülerek görmemezlikten gelinen bu problem gelecekte çevre ve sağlık açısından ciddi problemlere de neden olabilir. Çünkü bu atıklar gömüldüğünde, ilgili

alandaki olması gerektiği gibi yeterli yalıtım yapılmadığında atıkların yeraltı kaynaklarına karışması, taşınması ve doğaya zarar vermesi kaçınılmazdır. Bu atıklarının yakılarak bertaraf edilmesi esnasında ise, toksik Cr(VI) ve gaz açığa çıkması nedeniyle, bu işlemin yapılması tavsiye edilmemektedir (Özçelik 2019).

2.7 Gübre

Bitkilerin büyümek için ışığa, karbondioksit, suya ve besin elementlerine ihtiyacı vardır. Karbondioksiti havadan, suyu ve besin elementlerini topraktan karşılarlar. Fakat yoğun tarım yapılan yerlerde topraktaki besin elementleri yeterli olmayabilir. Sürdürülebilir tarım ve verimi artırmak için gübre kullanılmaktadır (Ülgen ve Yurtsever 1995). Yapılan araştırmalara göre gübrelerin verimlilik artışındaki payının o anki şartlara göre değişse de genel olarak %50 civarında olduğu ifade edilmektedir (Özyardımcı 2021).

Gübre, dünya genelinde hızlı bir şekilde artan nüfus ve yükselen yaşam standartları ile beraber beslenme, barınma gibi ihtiyaçların karşılanabilmesi amacıyla gerekli olan gıda ve tarım ürünlerini daha kaliteli ve verimli elde etmek için tarım sektöründe kullanılan önemli ve vazgeçilmez bir girdidir. Dolayısıyla günümüzde tarım ürünlerinin kalite ve bu sektörde verimliliğin artırılması için gübre kullanılır. Şekil 2.3'te verildiği organik ve kimyasal gübreler olmak üzere iki sınıfa ayrılmaktadır (Anonim 2018).



Şekil 2. 3 Gübre çeşitleri (Özyardımcı 2021).

2.7.1 Organik Gübre

Organik gübreler, insan, hayvan ve bitki kaynaklı atıklar veya kalıntılardan oluşmaktadır. Genellikle insan dışkısı, mezbaha atıkları, ölü hayvan artıkları, hayvansal dışkılar ve bitkisel kökenli materyallerden (örneğin mahsul artıkları ve kompost) elde edilmektedirler (Dittmar vd. 2009). Ülkemizde son yıllarda yaygınlık gösteren biyogaz tesislerinden elde edilen ürünlerde bu grup içerisinde değerlendirilmektedir. Elde edilen bu materyallerin, katı organik gübre olarak bitkisel üretimde verimliliği artırmak amacıyla kullanımlarının sağlanması, hem çiftçilerin ekonomik ve sosyal açıdan sürdürülebilirliği sağlamaları hem de bu materyallerin çevre açısından en doğru şekilde kullanımlarına yönelik etkinliklerin yürütülebilmesi bakımından oldukça önemlidir (Hacıüstemoğlu 2021).

Türkiye'de organik gübre kullanımı oldukça azdır bu nedenle tarım topraklarında verim düşüktür. Bu sorunun üstesinden gelebilmek için organik gübre kullanımının artırılması kilit bir role sahiptir (Çiftçi 2019).

Organik gübrelerin kullanımıyla toprağın kimyasal, fiziksel ve biyolojik özelliklerinin iyileştirilerek toprağın veriminin artırılması amaçlanmaktadır (Mordoğan vd. 2013). Tarımda organik gübre uygulanması sadece bitkiye sağladığı faydayla kalmayıp aynı zamanda bir sonraki yetiştirilecek olan ürün için de iyi bir toprak yapısı sunmaktadır. Ayrıca organik gübre topraktaki besin bileşenlerini, katyon değişimini ve su tutma kapasitesini de artırarak, yıkanmayla oluşan azot kaybına kimyasal gübrelerle göre daha az sebep olmaktadır. Bu da sağlıklı bir çevrenin oluşması ve korunması açısından önem taşımaktadır (Jakše ve Mihelic 1998). Organik gübreler yapılarındaki serbest azot sayesinde ürünün toprak üstü gelişimine de büyük katkı sağlamaktadırlar. İhtiyaç duyulan besin bileşenlerini az ya da çok içermeleri sebebiyle bu bileşenler arasında bir denge kurulmasına katkı sunmaktadırlar (Haynes ve Naidu 1998).

2.7.1.1 Yeşil Gübre

Doğal çevre üzerinde önemli boyutlara ulaşan kirliliği azaltmak ve atık maddelerin yeniden kullanılması maksadıyla bitkisel üretim süreçleri nihayetinde ortaya çıkan atıkların veya hammaddesini tarımsal ürünlerin teşkil ettiği atıkların tarımsal üretim süreçlerinde girdi malzemesi olarak kullanılması günümüzde oldukça yaygın kullanılan bir yöntemdir. Bundan dolayı tarımsal üretim süreçleri sonunda ortaya çıkan ve posa olarak adlandırılan atık malzemenin yine benzer alanlarda kullanılmasıyla doğal çevre üzerinde var olan olumsuz etkilerinin önemli ölçüde azaltıldığını söylemek mümkündür (Özenç 2004).

Yeşil gübre, bitkilerin dikili olduğu toprağın ihtiyaç duyduğu organik maddeleri karşılamak maksadıyla, bitki gelişim süreçlerinin çeşitli evrelerinde ve bitki daha yeşil halde iken toprağa karıştırılması işlemidir. Yeşil gübreleme sayesinde toprak organik madde bakımından oldukça zengin hale gelir. Gübre olarak kullanılan bitkilerin içerdiği azot miktarları büyük ölçüde değişkenlik gösterdiği için yeşil gübrelemede kullanılan bitkiye göre toprağa dâhil olan azot miktarı da değişir. Yeşil gübre bitkileri toprak yüzeyini çeşitli etkilere, yağış suları ve rüzgâr ile meydana gelen yüzeysel akışa karşı önemli ölçüde korur (İnt. Kyn. 1). Yeşil gübre oluşturulmasında en çok baklagiller tercih edilmektedir. Ancak çeşitli durumlarda baklagillerden olmayan bitkiler de kullanılabilir. Bu bitkiler hem tek başına hem de baklagiller ile beraber toprağa karıştırılabilir (Taban 2012).

2.7.1.2 Ahır Gübresi

Ahır gübresi küçük ve büyükbaş hayvanların dışkıları ve bu hayvanların altına serilen altlıkların bir araya getirilmesinden oluşur. Ahır gübresi içeren topraklarda yetiştirilen bitkiler diğer yerlerde yetişen bitkilere göre daha iyi ve canlı bir gelişim süreci göstermektedirler. Çünkü bu gübreler kullanıldığı toprağın yapısını iyileştirmenin yanında bitki gelişimi için gerekli olan besin maddesi ihtiyacını da karşılarlar (Bulgar 2018).

Ahır gübrelere içerikleri hayvanın yaşı, cinsi, yedirilen yemin miktarı ve besin değeri, hayvanların kullanıldığı amaç, altlık için kullanılan yataklığın cinsi ve miktarı, içerisindeki idrar/dışkı oranı ile gübrenin saklanma yöntemine göre değişiklik gösterir. Örneğin hayvanların cinsine göre dışkıdaki N-P-K gibi besin elementlerinin miktarları farklılık göstermektedir (Çizelge 2.3). Kaba yemlerle beslenen bir hayvanın gübresi potasyum içeriği yönünden daha zengindir. Ahır gübresinin içerdiği bitki besin maddelerinin büyük bir kısmının suda çözünabilir olması ve bu sebeple bitkilerce daha kolay alınabilmesi önemli bir farklılıktır. Ahır gübresinin ihtiva ettiği organik fosfor bileşikleri toprakta tedrici olarak parçalanarak bağımsız hale geçer ve daha kolay alınabilir. Ahır gübresi uygulanan topraklarda 3-4 yıl bu gübrenin etkisini görmek mümkündür (Bulgur 2018).

Çizelge 2. 3 Bazı hayvan gübrelere besin element içerikleri Gübre Çeşidi Besin Elementi (Kacar ve Katkat 1999).

Besin elementi % Kuru Madde	Sığır Gübresi	At Gübresi	Koyun Gübresi	Tavuk Gübresi
Azot (N)	2	1,7	4	3,9
Fosfor (P)	1	0,3	0,6	2,1
Potasyum (K)	2	1,5	2,9	1,8

Ahır gübresinin taze olarak kullanımı doğru değildir. Bu nedenle biriktirilen gübreler mikroorganizmaların gerçekleştirdiği oksijenli ve oksijensiz şartlarda fermentasyona uğratılırlar. Oksijen varlığında gerçekleştirilen fermentasyon neticesinde sıcaklık 60°C'ye ulaşır. Bu şartlarda belli bir süre sonunda gübre su, karbondioksit ve amonyaka parçalanır. Bu süre içerisinde yabancı ot tohumları çimlenme özelliğini kaybederken hastalık etmenleri de etkisiz hale gelir (Bulgur 2018).

2.7.1.3 Kompost Gübresi (Solucan)

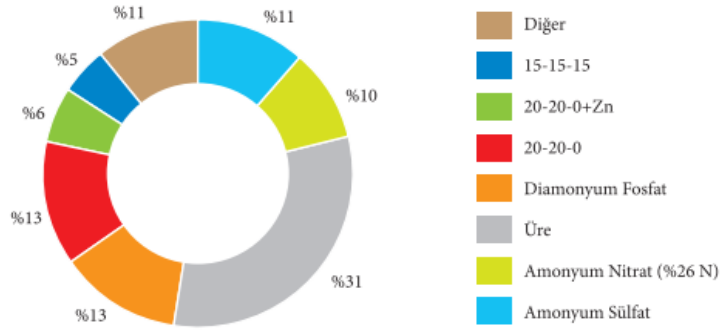
Solucan gübresi 1950'lerden bu yana başta ABD olmak üzere Avrupa gibi tarımda gelişmiş ülkelerde birçok çeşit bitkinin yetiştirilmesinde kullanılan organik gübredir. Ülkemizde ise 2000'li yılların başlarında ABD'nin Kaliforniya eyaletinden getirilen Kaliforniya kültür solucanlarıyla üretilmeye başlanmıştır (Anonim 2020).

Solucan gübresi bir çeşit doğal organik gübredir. Solucanlar, toprağa atılan ve çürümeye başlayan bitki artıklarını, gece toprağın içinde açtıkları kanallara taşıyarak beslenirler. Beslenmeleri sonucunda dışkılarında humus oluşur ve oluşan bu humus toprak verimliliğinin artmasında önemli rol oynar (Karaca 2021). Solucan gübresinin dünyadaki yaygın adına vermikompost, solucan gübresinin yetiştiriciliğine de vermikomposting denir (şimşek-Erşahin 2007). Vermikompost siyah altın olarak da adlandırılır. Vermikompost; topraktaki fiziksel, kimyasal ve biyolojik etkileşimleri ve yavaş salınımlı olması nedeniyle son zamanların en gözde gübrelerinden biri haline gelmiştir (Türkmen 2016).

2.7.2 Kimyasal Gübre

Kimyasal gübreler, genel olarak bitki besin bileşenlerini bitkinin alabileceği formda ve yüksek miktarlarda ihtiva eden ve bu bileşenlerin eksikliklerinin kısa zamanda daha kolay yollarla daha az masraf ve emek sarf edilerek karşılanmasını sağlayan gübrelerdir (Anonim 2018).

Dünya Bankasının verilerine göre dünyada gübre tüketim ortalaması 9-13 kg/da olurken Türkiye'de son yıllarda artış göstermekle beraber 10,7 kg/da olarak kaydedilmiştir (Anonim 2018). Kimyasal gübreler, e ayrılır bunlar potasyumlu gübreler, azotlu gübreler ve fosforlu gübrelerdir (Sahin 2016). Bu gübreler tarım sektöründe bitkisel ürün elde etmek için özel bir paya sahiptir. Türkiye'de yıllık ortalama gübre tüketimi 5-6 milyon ton arasında değişmekte olup kullanılan gübrelerin türleri şekil 2.4'te verilmiştir. Kullanılan toplam Azot-Fosfor-Potasyum (NPK) gübre verileri bitki besin maddesi bakımından incelendiğinde, 2017 yılında %67 ile azotlu gübrelerin (N), tüketimi diğer gübre çeşitlerinden daha fazladır (Anonim 2018).



Şekil 2. 4 Türkiye'deki gübre tüketim grafiği (Anonim 2018).

Kimyasal gübrelerin bilinçsizce ve yanlış kullanımları toprak sağlığı bakımından olumsuz etkilere neden olmaktadır. Kimyasal gübreleme yalnızca çevre kirliliğine neden olmakla kalmayıp üretimin ve verimin sürdürülebilirliğini de olumsuz yönde etkilemektedir. Bu sebeplerle daha iyi toprak sağlığı ve sürdürülebilir üretim için gübrelerin makul düzeylerde ve bilinçli bir şekilde kullanılmasına ihtiyaç vardır. Gübrelerin dengeli bir şekilde kullanılması, toprağın kimyasal, fiziksel ve biyolojik özelliklerini iyileştirir ve ürün verimliliğinin sürdürülebilir olmasını sağlar (Singh ve Biswas 2000).

2.8 Piroliz

Enerji krizlerini ve bunun sonucunda ortaya çıkan çevresel bozulmayı azaltmak için potansiyel biyokütle kaynaklarını katma değerli ürünlere dönüştürmek için doğru teknolojiyi seçmek çok önemlidir (Yin vd. 2010, Yin 2012).

Yunanca pyr = ateş; olysis = ortaya çıkan anlamında bir kelime olan pirolizin (pyrolysis) genel tanımı; oksijensiz ortamda organik biyokütle molekülleri arasındaki kimyasal bağların termal olarak kırılması işlemidir. Piroliz işlemi uygulanan madde, termal olarak bozunarak farklı fazdaki bileşenlere ayrışır (Üçgül ve Akgül 2010). Bu bileşenlerden katı fazda olanı char, sıvı fazda olanı pirolitik yağ olarak isimlendirilirler. Gaz fazındaki bileşenlerin özel bir isimlendirmesi bulunmamaktadır. Ayrıca sıvı faz bir miktar suda içermektedir (Bridgwater 1994).

Yanma veya yakma (tam oksidasyon), gazlaştırma (kısmi oksidasyon) ve piroliz (oksijen yokluğunda termal bozunma), biyokütle kaynaklarını ısıya, elektriğe, yakıtlara, kimyasallara veya başka herhangi bir katma değere dönüştürmek için üç ana termokimyasal dönüşüm yöntemidir (Yin vd. 2010, Yin 2012).

Piroliz, oksijen yokluğunda yüksek sıcaklıklarda biyokütlenin termokimyasal ayrışmasıdır. Diğer tekniklerle kıyaslandığında, biyokütleden reaktif ara ürünlerin üretilmesinde daha yüksek verimlilik ve daha az kirlilik avantajlarına sahiptir. Piroliz işleminde biyokütle (hammadde) bileşimi ve deney koşulları gibi birçok etkili faktör vardır (Bridgwater 2012).

Piroliz temel olarak birincil ve ikincil piroliz olarak bilinen iki ana aşamadan oluşur (Conesa vd. 1998). Birincil piroliz, ana bileşenlerin buharlaşmasını (dehidrasyon, dehidrojenasyon ve dekarboksilasyon) kapsarken, ikincil piroliz, ağır bileşiklerin veya kömürün CO, CO₂, CH₄ ve H₂ gibi gazlara termal veya katalitik parçalanmasını içerir (Patwardhan vd. 2011).

2.8.1 Piroliz Koşulları

Piroliz koşulları, nihai ürünlerin verimini ve özelliklerini etkileyen önemli faktörlerdir. Piroliz işlemi, Çizelge 2.4'te gösterildiği gibi reaksiyon hızına, bekleme süresine ve ısıtma hızına bağlı olarak yavaş, hızlı ve flaş piroliz olmak üzere üç kategoriye ayrılabilir (Patwardhan vd. 2011).

Çizelge 2. 4 Piroliz türleri (Patwardhan vd. 2011).

Yöntem	Bekleme süresi (sn)	Isıtma hızı (K/sn)	Sıcaklık (°C)
Yavaş	450-550	0,1-1	550-950
Hızlı	0,5-10	10-200	850-125
Flaş	<0,5	>1000	1050-1300

Yavaş piroliz, binlerce yıldır uygulanan bir yöntem olan ve genellikle kullanım amacı odun kömürü üretmek olan yavaş (geleneksel) piroliz; yavaş ısıtma hızı, düşük sıcaklık ve uzun süreli gaz çıkışı ile açıklanabilir. Isıtma hızı yaklaşık olarak saniyede 0,1-2 °C derecedir ve maksimum sıcaklık 500 °C ye kadar ulaşabilir. Birkaç dakikadan, bir güne kadar da sürebilen işlem sonucunda üç çeşit (katı, sıvı ve gaz) ürün oluşur ama istenen ürün genellikle katı üründür (char, biyochar), Flaş piroliz ise oksijensiz ortamda biyokütle 450-600 °C arasında hızla ısıtılarak işlemin birkaç saniye veya daha az bir zamanda gerçekleşmesi sağlanır. Isıtma hızı yüksek olduğundan buhar kalma süresi 2 saniyeden az bir zamanda olur. Bu pirolizde parçacık boyutu olabildiğince küçük olmalıdır. Reaksiyon süresi sadece birkaç saniye olduğu için özel reaktörler gerektirir. Sürükleyici akış reaktörü ve akışkan yataklı reaktör uygun iki reaktördür (Motasemi ve Afzal 2013).

Biyokömürü üretimini destekleyen yöntem yavaş piroliz işlemi olup, biyokütleden en fazla sıvı ürün elde etmek hızlı pirolizin temel amacıdır. Yüksek sıvı verimi elde etmek için hızlı ısıtma, reaktörde oluşan gazın kısa alıkonma zamanı ve yoğunlaşabilen gazın hızlıca soğutulması esastır. Hızlı ısıtma ile kömürleşme önlenir. Bunun için de biyokütlenin tanecik boyutunun olabildiğince küçük olması gerekir. Gaz oluşumundan sonra soğutmaya kadar geçen zaman, daha başka yan reaksiyonları önlemek için oldukça az olmalıdır (Özkeser 2022).

Yapılan çalışmalar, piroliz sıcaklığı arttığında ve daha uzun bekleme sürelerinde artan ikincil reaksiyonlar nedeniyle char veriminin azaldığını göstermektedir. Ayrıca daha yüksek ısıtma hızları, sıvı ve gaz ürün miktarlarının arttırmaktadır (Motasemi ve Afzal 2013).

2.8.2 Piroliz Ürünleri

Biyokütlenin pirolizi, hammadde özelliklerine ve piroliz reaksiyon koşullarına bağlı olarak katı, sıvı ve gaz olmak üzere üç farklı fazda üç farklı ürün sağlayabilen karmaşık bir işlemdir (Fagbemi vd. 2001). Katı kısım veya piroliz kömürü (char, biyochar), birincil ve ikincil piroliz reaksiyonlarında üretilen karbonlu bir kalıntıdır (Conesa vd. 1998). Bu katı ürün, ısı ve elektrik üretimi için katı yakıt, gazlaştırma işlemleri, aktif karbon üretimi

ve karbon nanoliflerin üretimi için başlangıç maddesi olarak kullanılabilir. Aynı zamanda uygun biyokütle kaynakları kullanılarak elde edilen biyочar, toprak kalitesinin iyileştirilmesi (su oranının ve besin içeriğinin düzenlenmesi vb.), küresel iklim değişikliğini azaltmak için karbon tutulması, toprak erozyonu ve su kirliliğinin azaltılması gibi uygulama alanlarına sahiptir (Mullen vd. 2010, Imam ve Capareda 2012).

Sıvı ürün (biyoyağ, pirolitik yağ) biyokütle pirolizinin başka bir ürünüdür. Alternatif bir enerji kaynağı olarak fuel-oil veya dizel yerine kullanılabilir. Ancak yakıt olarak kullanılmadan önce sıvı ürünün kalitesini arttırmak için oksijen içeriğinin azaltılması, kalıntıların uzaklaştırılması gibi ön işlemlerin yapılması gerekmektedir. Bunun dışında sıvı ürünün başlıca endüstriyel kullanım alanları arasında ısı üretimi için yanma yakıtı, enerji üretimi, ahşap koruyucu, yapıştırıcı, kimyasal ve reçine üretimi sayılabilir (Motasemi ve Afzal 2013).

Piroliz işlemi sırasında üretilen gaz (molekül kütlesi düşük gazlar, H_2 , CO , C_2H_2 , CH_4 , C_2H_4 , vb.) değerli bir yan üründür. Esasen, piroliz sıcaklığının arttırılması, ağır bileşiklerin termal parçalanmasından dolayı gaz halindeki ürünün veriminde önemli bir artışa yol açar. Buna ek olarak, daha yüksek ısıtma hızları uçucu verimini (sıvı ve gaz fraksiyonu) arttırır (Domínguez vd. 2008). Bu yanıcı gazlar ısı üretmek için kazanlarda doğrudan veya gaz türbinlerinde ve motorlarda elektrik üretmek için dolaylı olarak kullanılabilir (Menéndez vd. 2007).

2.9 Literatür Özeti

Tüm dünyada olduğu gibi ülkemizde de deri işleme sonrası meydana gelen atıklar önemli bir çevresel sorun haline gelmektedir. Bu da ülkemizde gün geçtikçe daha yoğun bir çevre baskısına yol açmaktadır. Bahsi geçen bu atıkların çevreye en büyük zararı veren kısmı hem deponi alanlarında hem de boyut olarak oluşturduğu problemler açısından lifli deri atıklarıdır. Söz konusu bu atıklar içerisinde oldukça değerli protein tipi olan kolajenin çeşitli boyutlardaki liflerinin örgüsü bulunmaktadır. Lifli atıklar kullanılabilir özelliklere sahip olmasına rağmen, bu atıkların alınıp doğrudan kullanılarak değerlendirilmesi için yapılan çalışmalar da oldukça sınırlı görülmektedir.

Dünyamızda 21. Yüzyılda meydana gelen büyük değişimler ve gelişmelerin yanında doğal ürünlerin azalması ve teknolojinin ilerlemesine bağlı olarak üretimin hızla artmasıyla birlikte her geçen gün çevresel problemlerde de büyük bir artış yaşanmaktadır. Bu gelişmeler neticesinde çevreye zarar vermeyen geri dönüşüm özelliği olan ürünlerin üretimi tercih edilmeye başlamış ve çevresel zararın en aza indirilmesi için bütün sektörlerde yeniden kullanım yaklaşımları ve geri dönüşüm alanlarında çalışmalar başlatılmıştır. Bu sebeplerle deri sanayisi için de yeni ve çevreye dost teknolojilerin geliştirilerek hayata geçirilmesi, ürün formlarının araştırılması ve yeni üretim modelleri konularındaki çalışmalar oldukça önemli hale gelmiştir. Bu kapsamda yapılacak çalışmaların tabaklanmış deri atıklarının kullanım alanlarına ve işlevine göre dönüştürülmesi, bu sektörde son derece önemli bir çevresel problemin çözümü olarak görülmektedir (Nalbat 2016).

Bu yüzden son yıllarda bu atıkların azaltılması ve değerlendirmesi, verimlilik ve çevre sorunları nedeniyle büyük önem kazanmıştır. Özellikle katı atıkların tutkal, jelatin, yapay deri, yağ, gübre, gıda maddesi, kozmetik ve enerji üretimi gibi değerlendirme alanları araştırılmaya devam etmektedir (Yılmaz 2005).

Francisco vd. (2010) tarafından, ıslak deri atıklarından kromu asit hidrolizi yöntemi ile uzaklaştırılmış ve azotça zengin kollajen elde edilmiştir. Uygun NPK formülasyonunu elde etmek için 25 mg kollajen örneği, 25 mL KCl (0-5000 ppm) ve KH_2PO_4 (0-5000 ppm) çözeltilerine daldırılmış ve sonrasında kurutma işlemi uygulanıp parçacık boyutu küçültülmüştür. Organik gübrenin etkinliğini değerlendirmek amacıyla Brezilya'da pirinç bitkilerinin büyümesi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Üre ve ticari gübreyle eşdeğer veya daha iyi sonuçların elde edildiği görülmüştür (Nogueira vd. 2010).

Pati ve Chaudhary (2015)'ın yapmış oldukları çalışmada, deri atıklarından krom biyokimyasal işlemler ile uzaklaştırılmış ve protein içeriği yüksek olan, neredeyse krom içermeyen bir protein hidroliz ürünü (0,01 ppm Cr'den az) elde edilmiştir. Soya fasulyesi üretiminde azot kaynağı olarak KH_2PO_4 tuzu ile uygun oranda karıştırılarak gübre kullanılmıştır. Hazırlanan gübreyle yetiştirilen bitkinin ticari gübreyle yetiştirilene göre daha yüksek tohum verdiği belirlenmiştir (Pati ve Chaudhary 2015).

Abebe vd. (2018) tarafından tabakhane katı atığı olan ıslak mavi deriden kromu %94,82 oranında uzaklaştırılmış ve elde edilen jelatin tozunun (protein) kümes hayvanı yemi olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Soya fasulyesi ve buğday gibi kümes hayvanı yemlerine göre daha iyi bir besin kaynağı olduğu görülmüştür (Abebe ve Abate 2018).

Majee vd. (2019) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, kromu uzaklaştırılmış deri atıkları, kemik tozu ve su sümbülü külü sırasıyla azot, fosfor ve potasyum kaynağı olarak karıştırılarak kullanılmış ve N-P-K bazlı organik gübre formülasyonu elde edilmiştir. Elde edilen organik N-P-K bazlı gübrenin etkinliği, pervane çiçeği (Madagaskar Periwinkle) kullanılarak incelenmiştir. Yeni geliştirilen bu organik gübrenin, kimyasal gübre yerine bitki büyümesini artırmak için tarımda verimli ve çevreye zararsız bir organik besin olduğu görülmüştür (Majee vd. 2019).

Şenol (2019)'un yapmış olduğu çalışmada atık deri parçaları ve lavanta sapı ve kiraz sapı gibi bitki lifleri belirli oranlarda karıştırılarak kompozit tabakalar hazırlanmıştır. Kompozitler arasında lavanta sapı lifi ve deri lifi (1:0,5 oranı) kullanılarak elde edilen kompozitlerin diğerlerine nazaran daha iyi mekanik özellikler taşıdığı saptanmıştır. Hazırlanan bu kompozitlerin çevre kirliliğinin azaltılmasına katkı sağlamasının yanı sıra, atıkların değerlendirilmesiyle çeşitli deri eşyaları ve ayakkabı malzemelerinin hazırlanmasında kullanılabilir bir materyal olduğu ortaya konmuştur (Şenol 2019).

Karaaslan (2019)'ın yaptığı çalışmada biyokütle olarak, seçilen kromlu deri talaşının pirolizi gerçekleştirilmiştir. Sabit yataklı bir reaktör içerisinde mamul deriden çıkan atığının hızlı pirolizi neticesinde meydana getirilen sıvı ürün verimi üzerine sürükleyici gaz akış hızı, piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, alıkonma süresi ve katalizörün (CaO) etkileri ve yakıt olarak kullanılabilirliğini araştırılmıştır. Sonuç olarak CaO katalizörlüğünde gerçekleştirilen piroliz tepkimelerinde yaklaşık %25 lik bir sıvı ürün verim artışı elde edilmiştir (Karaaslan 2019).

Shashi vd. (2020)'nin yaptıkları çalışmada krom içeren deri atıklarından kollajen tozu ekstrakte edilmiştir. Kollajen tozu alümina ile karıştırılarak bilyeli öğütme işlemi uygulanmış ve biyo-kompozit malzeme elde edilmiştir. Geliştirilen kompozit malzemenin çekme mukavemeti ve sertliğinde aynı şartlarda ve katkısız hazırlanan

alüminyum alaşımdan yaklaşık %37,5 ve %53,4 oranlarında iyileşme olduğu görülmüştür (Dwivedi ve Saxena 2020).

Majee vd. (2021)'nin yaptıkları bir başka çalışmada, tabaklanmış deri atıklarındaki krom asit hidroliz yöntemi ile uzaklaştırılmış ve azot içeriği yüksek olan kalojen elde edilmiştir. Patates kabuğunun pirolizi ile ise potasyum ve fosforca zengin biochar elde etmişlerdir. Hem atık deriden elde edilen kolajen, hem de patates kabuğunun pirolizi sonucu oluşan biochar birleştirilerek organik gübre elde edilmiştir. Bu gübre kullanılarak bamya (*Abelmoschus*) bitkisinin büyüme süreçleri takip edilmiştir. Ayrıca gübresiz ve kimyasal gübreli toprak numuneleri kullanılarak yine bamya bitkisi yetiştirilmiş ve organik gübreli topraktan elde edilen sonuçlarla karşılaştırma yapılmıştır. Bu sonuçlara göre 2 kg toprak için 4 g organik gübre kullanılarak yetiştirilen bitkilerin, 2 kg toprak için 2 g kimyasal gübre (NPK, 10,10,10) kullanılarak yetiştirilen bitkilerle neredeyse aynı olduğu belirlenmiştir (Majee vd. 2021).

3. MATERYAL ve METOT

3.1 Materyal

Deneyisel çalışmamızda kullanmış olduğumuz işlenmiş deri atıkları BOLU / GEREDE de bulunan yerel dericilerden ve salatalık kabuğu ise evsel atıklardan temin edilmiştir. Deri atıklarından kromun uzaklaştırılmasında kullanılan orto-fosforik asit ve diğer çözücüler Sigma-Aldrich firmasından satın alınmıştır. Gübrenin etkinliğini tespit etmek amacıyla kullanılan biber fideleri ve ekimde kullanılan siyah poşetler Afyonkarahisar'da bulunan yerel bir satıcıdan temin edilmiştir. Ayrıca hazırlanan organik gübreyle karşılaştırmak amaçlı Toros Gübre N-P-K 15:15:15 formülasyonuna sahip kimyasal gübre yerel bir satıcıdan satın alınmıştır.

İşlenmiş deri atıklarından krom uzaklaştırma ve salatalık kabuğu piroliz işlemleri için Afyon Kocatepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği araştırma laboratuvarının imkânlarından faydalanılmıştır. Piroliz işlemi yavaş piroliz cihazı ile yapılmıştır.

Çalışmalar sırasında kullanılan araçlar aşağıda belirtilmiştir.

- a. Muhtelif Cam ve Porselen Laboratuvar Malzemeleri
- b. Elektronik hassas terazi (OHAUS)
- c. pH metre
- d. Çeker ocak
- e. Destilasyon cihazı
- f. Öğütme cihazı
- g. Su banyosu
- h. Etüv (JEIO TECH/OF-11E)
- i. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM/Jeol JSM-5600 LV)
- j. FT-IR Spektrometresi (Perkin Elmer 1605)
- k. Havan
- l. Santrifüj

m. UV-VIS Spektrofotometre

Çalışmalar sırasında kullanılan kimyasal maddeler aşağıda yer almaktadır.

- a. Fosforik asit
- b. Saf su
- c. Diklorometan
- d. Aseton

3.2 Organik Gübre Hazırlanması

3.2.1 Deri Atıklarından Krom Uzaklaştırma ve Kollajen Elde Edilmesi

Bu çalışmada, atık olarak ayrılan ve çevresel kirlenmeye sebep olan Resim 3.1'de verilen kromlu deri atıklarının içeriğinde bulunan krom, asit hidroliz yöntemi ile uzaklaştırılmış ve azot içeriği yüksek olan kolojen elde edilmiştir.



Resim 3. 1 kromla tabaklanmış deri atıkları.

Deri atıklarından kromun uzaklaştırılması aşağıdaki yöntem takip edilerek yapılmıştır (Majee vd. 2021). Tartılan 5 gram kromlu deri atığı numunesi üzerine 300 ml 1 N H_3PO_4 asit çözeltisi eklenmiş ve karışımın pH değeri 1,5 olarak ölçülmüştür. Sonrasında bu karışım 30 °C’de çalkalamalı su banyosunda 24 saat boyunca karıştırılmıştır (Resim 3.2).



Resim 3. 2 Deri atıklarının fosforik asit ile etkileştirilmesi.

24 saatin sonunda adi süzgeç kâğıdı kullanılarak süzme işlemi gerçekleştirilmiştir (Resim 3.3).



Resim 3. 3 Deri atıklarının süzme işlemi.

Deri atığının içeriğindeki kromu tamamen uzaklaştırma amacıyla yukarıdaki işlemler beş kez tekrarlanmıştır. Krom içeren süzüntülerdeki renk değişimi Resim 3.4'de gösterilmiştir. 5. günün sonunda süzüntüde herhangi bir renklenme kalmamıştır.



Resim 3. 4 Süzüntülerdeki renk değişimi.

Deri atıklarından kromun uzaklaştırılması aşağıdaki tepkimeye göre gerçekleştirilmiştir.



Deri atıklarındaki krom H_3PO_4 bileşiğindeki fosfat grubu ile birleşerek CrPO_4 'a dönüşmektedir. Böylelikle derinin yapısındaki kromun neredeyse tamamına yakını uzaklaştırılmış ve azotça zengin kolajen elde edilmiştir (Resim 3.5).



Resim 3. 5 Elde edilen kolajen.

3.2.2 Salatalık Kabuğunun Pirolizi

Çalışmada, organik gübre elde etmek için kullanılan bir diğer atık hammadde salatalık kabuğudur (Resim 3.6). Bu kabuk organik gübrede bulunması gereken potasyum (K) ihtiyacının tamamını ve fosfor (P) ihtiyacının da bir kısmını karşılamak amacıyla kullanılmıştır.



Resim 3. 6 Salatalık kabuğu.

Salatalık kabuğun piroliz deneyleri Resim 3.7’de verilen Defne Mühendislik tarafından tasarlanan yavaş piroliz reaktöründe gerçekleştirilmiştir.



Resim 3. 7 Sabit yataklı piroliz reaktörü.

Toplanan salatalık kabukları, öncelikle üzerindeki kirliliklerini gidermek amacıyla saf suyla 3-5 kez uygun şekilde yıkanmıştır. Islak kabukların kurutulması için 60°C’de

etüvde 24 saat bekletilmiştir. Kurutulan kabuklar sonrasında uygun boyutlara getirmek için öğütülmüştür. Piroliz işlemi için hazırlanan salatalık kabuklarından 60 g tartılmış ve reaktör içerisine yerleştirilmiştir. Cihazın tüm bağlantıları yapıldıktan sonra çalıştırılmıştır. Isıtma başlatılmadan önce soğutma suyu açılmış ve itici inert gaz olarak kullanılan azot gazı debisi 1 L/dk olacak şekilde cihaza verilmiştir. Cihazın sıcaklığı 10 °C/dk ısıtma hızı ile 45 dakikada 450 °C'ye çıkarılmış, bu sıcaklığa ulaşıldıktan sonra 20 dk boyunca beklenilmiş ve sonrasında ısıtma durdurulup reaktör oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Soğutma işleminin ardından reaktörden alınan katı ürünün (char) miktarı 40g (%66,6 verim) olarak belirlenmiştir (Resim 3.8).



Resim 3. 8 Elde edilen char.

3.2.3 Organik Gübre (NPK) Hazırlanması

Biyo-organik NPK gübresi hazırlamak için iki organik bileşenden, kromla tabaklanmış deri atığından kromun uzaklaştırılmasıyla elde edilen kolajen (azot ve fosfor kaynağı) ve salatalık kabuğun pirolizi sonucu oluşan katı ürün (char) kısmı (potasyum ve fosfor kaynağı) 1:1 oranında birleştirilmiştir. Bu oran son ürün olan organik gübredeki azot miktarının %7'nin altına düşmemesi için seçilmiştir. Hazırlanan karışım, toprağa rahatlıkla uygulanabilmesi için havanda öğütülerek toz haline getirilmiştir. Böylelikle uygun azot, potasyum ve fosfor içeriğine sahip organik gübre elde edilmiştir. Ayrıca çalışmada elde edilen organik gübrenin etkinliğini test etmek amacıyla NPK oranları sırasıyla 15:15:15 olan kimyasal gübre de kullanılmıştır (Resim 3.9).



Resim 3. 9 Kullanılan kimyasal gübre.

3.3 SEM ve EDS Analizleri

Ham deri, kolajen (krom uzaklaştırılmış deri), salatalık kabuğu pirolizi katı ürünü (char) ve organik gübrenin içeriğindeki azot, fosfor ve potasyum elementleri miktarlarını tespit etmek amacıyla EDS ve yüzey yapılarının belirlenmesi için de SEM analizleri AKÜ TUAM'da bulunan SEM/Jeol JSM-5600 LV marka cihazla gerçekleştirilmiştir. EDS analiz sonuçları 3 farklı bölgeden yapılan ölçümlerin ortalaması olarak verilmiştir.

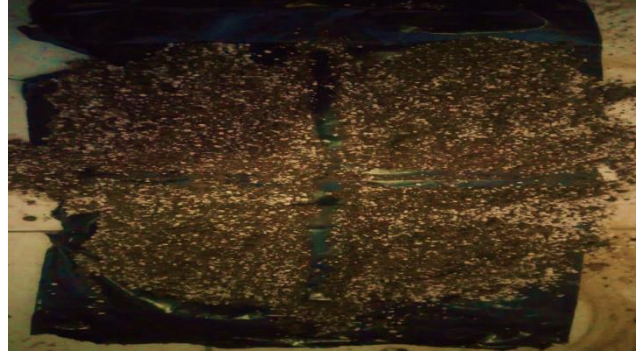
3.4 Bitki Denemeleri

3.4.1 Toprak Hazırlanma

Bitki denemelerinde kullanılan toprak yerel bir peyzajcıdan temin edilmiştir. 2 kg toprak ve 100 g perlit (toprağın rahat havalanması için) karışımı Resim 3.10'da görüldüğü gibi dörde ayrılmıştır sonra her bir kısma yine dörde ayrılan gübre numuneleri eklenmiştir. Ardından her bir kısım öncelikle kendi arasında sonra hep birlikte karıştırılarak homojen bir toprak karışımı elde edilmiştir.

Hazırlanan toprak numuneleri 4 gruba ayrılmıştır. Her bir grupta 3'er adet aynı toprak numuneleri bulunmaktadır. Yani toplamda 12 adet bitkinin büyüme takibi gerçekleştirilmiştir. Birinci grupta bulunan toprak numuneleri gübresiz iken, ikinci grupta bulunan toprak numuneleri 2 g kimyasal gübre içermektedir. Üçüncü ve dördüncü grup

toprak numuneleri ise sırasıyla 4g ve 2g organik gübre içermektedir. Kullanılan toprak miktarı 2000 g olduğu için binde bir oranında gübre kullanılmıştır.



Resim 3. 10 Kullanılan toprak karışımı.

3.4.2 Bitki Gelişimi Takibi

Organik gübrenin bitki gelişimine etkisini belirlemek amacıyla biber bitkisinin saksı içerisindeki gelişimi 50 gün boyunca takip edilmiştir. 10'ar günlük aralıklarla bitkinin boyu, çapı, yaprak uzunluğu ve sayısı olmak üzere gelişim değerleri kaydedilmiştir (Resim 3.11).



Resim 3. 11 Bitki takibi fidanları.

3.4.3 Bitki Yapraklarındaki Klorofil Tayini

4 Farklı gruptaki toprak numunelerinde (gübresiz, kimyasal gübreli ve organik gübreli) yetiştirilen bitkilerin her birinden 4'er tane yaprak kopartılmıştır. Farklı gruptaki bitkilere ait bu yaprak örnekleri ayrı ayrı havanda ezilmiş ve klorofil tayini için 1'er g numune

alınmıştır. Alınan bu ezilmiş yaprak numunelerinin üzerine 20 mL, %80'lik aseton çözeltisi ilave edilmiş ve bir saat boyunca karıştırılarak bekletilmiştir (Resim 3.12).



Resim 3. 12 Klorofil tayini.

Sonrasında 5000 rpm'de 6 dakika boyunca santrifüjlenmiştir. Üst kısmında kalan sıvı kısım 200 mL'lik behere aktarılmıştır. Kalan katı kısmı üzerine yine 20 mL, %80 aseton eklenmiştir. Bu işlemler, yapraklara eklenen aseton çözeltisi renksiz olana kadar tekrarlanmıştır. Toplanan çözeltilerin 645 -663 nm' de UV cihazıyla absorbands değerleri belirlenmiştir. Elde edilen değerler Klorofil A, B ve toplamının belirlenmesi için aşağıdaki formüllerde kullanılmıştır.

$$\text{Klorofil A } \left(\frac{\text{mg}}{\text{g}}\right) = \frac{[12,7(A_{663})-2,69(A_{645})]\times V}{1000\times W} \quad (3.2)$$

$$\text{Klorofil B } \left(\frac{\text{mg}}{\text{g}}\right) = \frac{[22,9(A_{645})-4,68(A_{663})]\times V}{1000\times W} \quad (3.3)$$

$$\text{Toplam Klorofil } \left(\frac{\text{mg}}{\text{g}}\right) = \frac{[20,2(A_{645})+8,02 (A_{663})]\times V}{1000\times W} \quad (3.4)$$

$A(645)$ = 645 nm dalga boyunda absorbands.

$A(663)$ = 663 nm dalga boyunda absorbands.

W = Klorofil ekstraksiyonu için kullanılan yaprak örneğinin ağırlığı.

V = %80 aseton içinde klorofil ekstraktı son hacim.

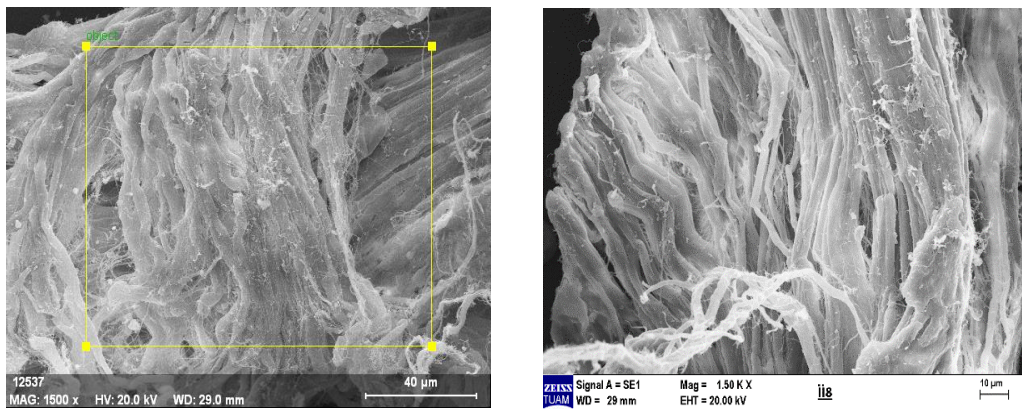
4. BULGULAR

Bu çalışmada, organik gübre (N-P-K) elde etmek amacıyla tabaklanmış deri atıklarından krom uzaklaştırarak elde edilen kolajen azot ve fosfor kaynağı olarak kullanılmıştır. Gübrenin en önemli ana bileşenlerinden olan potasyum ve fosfor ise salatalık kabuğunun pirolizi neticesinde elde edilen katı üründen (char) sağlanmıştır. Atık olarak ayrılan hammaddeler çeşitli işlemlerin ardından (krom uzaklaştırma, piroliz) birleştirilerek katma değeri yüksek organik gübreye dönüştürülmüştür. Deri atığı, salatalık kabuğu ve elde edilen organik gübreye SEM ve EDS analizleri yapılarak morfolojik yapısı ve içerikleri hakkında tespitler yapılmıştır. Organik gübrenin bitki gelişimine etkisini belirlemek amacıyla biber bitkisinin saksı içerisinde gelişimi takip edilmiştir. İncelemeler sonucunda elde edilen sonuçlar alt başlıklar halinde aşağıda verilmiştir.

4.1 SEM ve EDS Analiz Sonuçları

4.1.1 Ham Deri Atıklarının SEM ve EDS Analiz Sonuçları

Azot kaynağı olarak kullanılan tabaklanmış deri atıklarının 500-1500 defa büyütülmesi sonucu elde edilen SEM görüntüleri incelendiğinde karmaşık ve lifli bir yapıya sahip olduğunu görülmüştür (Şekil 4.1).



Şekil 4. 1 Deri atığı SEM görüntüsü (a)500, (b)1500 kez büyütülmüş.

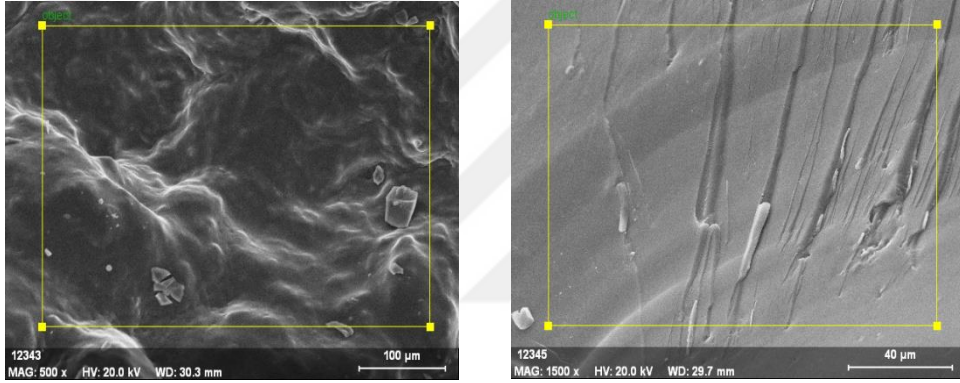
Ham deri atıklarının Çizelge 4.1'deki EDS analiz sonuçları incelendiğinde kütlece yüzde olarak %40,2 karbon, %18,8 azot ve %2,2 krom içerdiği belirlenmiştir.

Çizelge 4. 1 Ham deri atıklarının EDS analiz sonuçları.

Element	C	N	P	K	Cr
% değer	40,2	18,8	-	-	2,2

4.1.2 Kolajenin SEM ve EDS Analiz Sonuçları

Bölüm 3.2.1 belirtildiği gibi, 5g tabaklanmış deri atığı art arda beş defa 300 ml fosforik asit (H_3PO_4) ile (yıkama) muamele edildikten sonra 4,2 g kolajen elde edilmiştir. Elde edilen kolajenin SEM görüntüsü incelendiğinde lifli yapının kayıp olduğu bunun yerine pürüzlü ve dalgalı bir yüzey yapısının oluştuğu belirlenmiştir (Şekil 4.2).



Şekil 4. 2 Kromsuz deri atığı (a) 500 ve (b) 1500 kez büyütülmüş SEM görüntüsü.

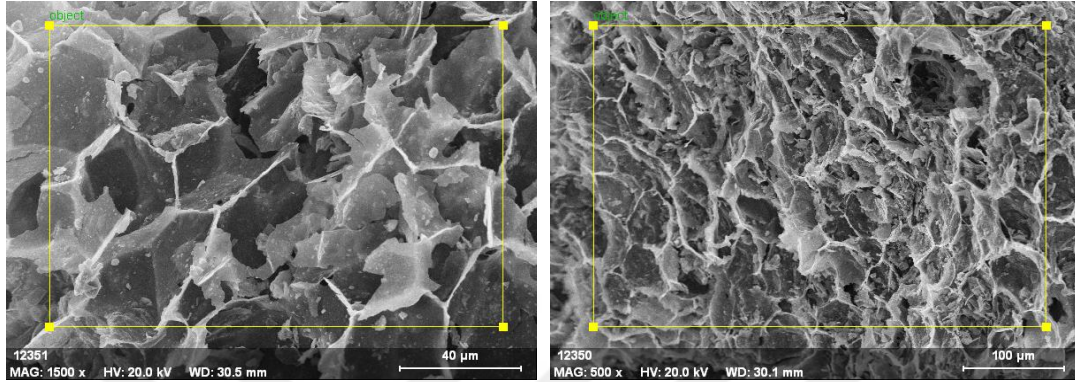
Bu aşamada, kolajenin EDS analizinde kromun varlığı tespit edilememiştir. Ham deri atığı ve kolajenin element içeriği karşılaştırıldığında azot ve karbon elementlerinin miktarlarında azalmanın yanında ham derinin yapısında bulunmayan fosfor elementinin kolajen yapısında yaklaşık %9 oranında olduğu görülmüştür. Bu durumun krom uzaklaştırılmasında kullanılan fosforik asidin yapıya katılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ham deri atıklarından elde edilen kolajene ait EDS analizi Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4. 2 Kolajenin EDS analiz sonuçları.

Element	C	N	P	K	Cr
% Değer	38,5	16,8	8,9	-	-

4.1.3 Salatalık Kabuğu Charının SEM ve EDS Analizi

Salatalık kabuğunun piroliz işlemi sonucunda elde edilen katı ürün (char), organik gübre hazırlanırken potasyum ve fosfor kaynağı olarak kullanılmıştır.



Şekil 4. 3 Salatalık kabuğu (char) (a) 500 ve (b) 1500 kez büyütülmüş SEM görüntüsü.

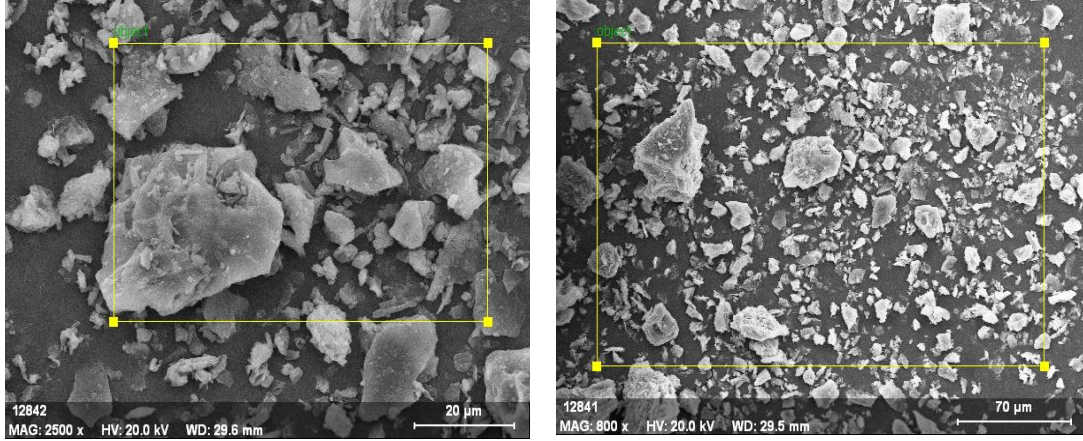
Şekil 4.3'te verilen SEM görüntüleri incelendiğinde katı ürünün yüzey yapısının düzensiz ve pürüzlü olduğunu görülmüştür. Bunun yanında yüzeyde küçük gözeneklerle birlikte çeşitli boyutlarda küresel olmayan parçacıkların da olduğu belirlenmiştir. Katı ürünün (char) yapısındaki element içeriğini belirlemek amacıyla yapılan EDS analiz sonucunda; %34,2 karbon, %3,8 fosfor ve %13,1 potasyum olduğunu tespit edilmiştir (Çizelge 4.3).

Çizelge 4. 3 Salatalık kabuğunun (char) yapısındaki elementler.

Element	C	N	P	K
% Değer	34,2	--	3,8	13,1

4.1.4 Organik Gübrenin SEM ve EDS Analizi

Salatalık kabuğu pirolizinden elde edilen katı ürün (char) ve deri atıklarından krom uzaklaştırılarak hazırlanan kolajen, kütlece 1:1 oranında karıştırılarak organik gübre hazırlanmıştır. Bu gübrenin yüzey yapısını incelemek için yapılan SEM analizinde (Şekil 4.4) görüldüğü üzere gübrenin çok parçalı (irili ufaklı) ve tam olarak homojen olmadığı belirlenmiştir.



Şekil 4. 4 Organik gübrenin (a) 800 ve (b) 2500 kez büyütülmüş SEM görüntüsü.

Organik gübrenin EDS analizi sonuçları Çizelge 4.4'te verilmiştir. Yapıda %38,7 karbon, %7,0 azot, %4,4 fosfor ve %6,3 potasyum varlığı tespit edilmiştir. Bu sonuçlara göre hazırlanan organik gübrenin bitkinin gelişimi için gerekli olan ana bileşenlere (NPK) sahip olduğu ve bitki yetiştirilmesinde kullanılabileceği belirlenmiştir.

Çizelge 4. 4 Organik gübrenin EDS analiz sonuçları.

Element	C	N	P	K
% Değer	38,70	6,96	4,38	6,30

4.2 Bitki Takibi

Bu çalışmada elde edilen 2-4 g organik gübre (OG) ve satın alınan 2 g kimyasal gübre (KG) 2 kg toprak ile karıştırılarak bitki büyümesinin takibinin yapılması amacıyla toprak numuneleri hazırlanmıştır. Ayrıca kıyaslama yapmak amacıyla gübresiz toprakta kullanılarak çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan toprak numunelerinin biber bitkisinin büyümesi üzerine etkisini incelemek için Çizelge 4.5'te verildiği gibi bitki uzunluğu, bitki çapı, yaprak uzunluğu ve yaprak sayısı parametreleri takip edilmiştir. Bu çizelgedeki sonuçlar her bir gruptaki bitkilerden elde edilen ilgili değerlerin ortalaması şeklinde verilmiştir.

Çizelge 4. 5 Bitki takibi.

Gün, Tarih		Bitki gelişim	2g KG	4g OG	2g OG	Gübresiz
Gün(1) 15.06.2022	Bitki	Uzunluk (cm)	7	7,3	6,30	7,8
		Çap (cm)	0,29	0,30	0,30	0,29
	Yaprak	Uzunluk (cm)	5,3	5,8	5,8	5,6
		Sayı	5	5	5	5
Gün (11) 26.06.2022	Bitki	Uzunluk (cm)	8,5	9,3	8,7	9,0
		Çap (cm)	0,31	0,32	0,31	0,31
	Yaprak	Uzunluk (cm)	6,5	6,7	6,4	6
		Sayı	9	10	10	9
Gün(21) 07.07.2022	Bitki	Uzunluk (cm)	11,6	12,4	11,1	11,8
		Çap (cm)	0,36	0,37	0,35	0,32
	Yaprak	Uzunluk (cm)	7,2	7,5	6,8	6,3
		Sayı	24	21	17	14
Gün (31) 18.07.2022	Bitki	Uzunluk (cm)	18,3	18	16	18,83
		Çap (cm)	0,51	0,45	0,39	0,33
	Yaprak	Uzunluk (cm)	8	7,8	7,3	6,4
		Sayı	24	21	17	14
Gün (41) 29.07.2022	Bitki	Uzunluk (cm)	30,2	26	22,5	21,1
		Çap (cm)	0,54	0,5	0,45	0,37
	Yaprak	Uzunluk (cm)	9	8	7,5	6,4
		Sayı	43	39	30	23
Gün (51) 09.08.2022	Bitki	Uzunluk (cm)	34	29	22,5	21,2
		Çap (cm)	0,54	0,5	0,47	0,37
	Yaprak	Uzunluk (cm)	9,3	8,5	7,5	6,4
		Sayı	43	39	30	24



Resim 4. 1 Bitki takipte kullanılan biber bitkisi (a) 4g Organik gübre (b) 2g Kimyasal gübre (c) 2g Organik gübre (d) Gübresiz.

Bitkilerin en son hallerinin görüntüleri Resim 4.1'de verilmiştir. Bu görüntülere bakıldığında 4 g organik gübreli topraktaki bitki ile 2 g kimyasal gübreli topraktaki bitkinin birbirine çok yakın büyüklükte olduğu görülmektedir. 2 g organik gübreli topraktaki bitkinin gelişiminin gübresiz toprağınkine kıyasla daha iyi olduğu ancak önceki iki örnekten ise daha geride olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4. 6 Bitki boyu ve çapı büyüme oranları.

GÜN	2g KG		4g OG		2g OG		Gübresiz	
	Bitki Boyu	Bitki Çapı	Bitki Boyu	Bitki Çapı	Bitki Boyu	Bitki Çap	Bitki Boyu	Bitki Çapı
1.	1	1	1	1	1	1	1	1
10.	1,2	1,07	1,3	1,07	1,2	1,03	1,2	1,07
20.	1,7	1,24	1,7	1,23	1,6	1,17	1,5	1,10
30.	2,6	1,76	2,5	1,50	2,3	1,30	2,41	1,14
40.	4,3	1,86	3,6	1,67	3,2	1,50	2,71	1,28
50.	4,9	1,86	3,8	1,67	3,2	1,57	2,71	1,28

Çizelge 4.6'da bitki boyu ve çapı değerleri, başlangıçtaki değerlerle kıyaslanarak verilmiştir. Bu veriler oluşturulurken son büyüme değerlerinin ilk büyüme değerlerinin kaç katı olduğu hesaplanmıştır. Çizelgedeki veriler incelendiğinde kimyasal ve organik gübreli saksılar (4g ve 2g), gübresiz olanla kıyaslandığında biber bitkisinin boyu sırasıyla 1,81, 1,41 ve 1,18 kat, bitki çapının ise 1,45, 1,30 ve 1,23 kat daha fazla büyüdüğü belirlenmiştir.

Yaprak sayısı ve uzunluğu değerlerine dikkate alındığında (Çizelge 4.7), kimyasal gübreli ve 4g-2g organik gübreli saksılar, gübresiz olanla kıyaslandığında biber bitkisinin yaprak sayısı yaklaşık 1,8, 1,62 ve 1,25 kat, yaprak uzunluğunun ise sırasıyla 1,53, 1,3 ve 1,13 daha fazla büyüdüğü tespit edilmiştir.

Çizelge 4. 7 Yaprak sayısı ve uzunluğu artış oranları.

G Ü N	2g KG		4g OG		2g OG		Gübresiz	
	Yaprak sayısı	Yaprak uzunluğu	Yaprak sayısı	Yaprak uzunluğu	Yaprak sayısı	Yaprak Uzunluğu	Yaprak sayısı	Yaprak uzunluğu
10.	1,8	1,23	2,00	1,16	2	1,10	1,8	1,07
20.	4,8	1,36	4,2	1,29	3,4	1,17	2,8	1,13
30.	7,2	1,51	6,8	1,34	4,8	1,26	3,2	1,14
40.	8,6	1,70	7,8	1,38	6	1,29	4,6	1,14
50.	8,6	1,75	7,8	1,47	6	1,29	4,8	1,14

4.3 Klorofil Tayini

Klorofil miktarının belirlenmesi amacıyla yapılan absorbans ölçüm sonuçları Çizelge 4.8'de verilmiştir. En yüksek klorofil içeriğini organik gübreli örnekler göstermiştir.

Çizelgedeki sonuçlar incelendiğinde hem 2 g hem de 4 g organik gübre içeren topraklarda yetişen bitkilerdeki klorofil A, B ve toplam klorofil miktarları yaklaşık olarak aynıdır. Bu değerler 2 g kimyasal gübreli topraktaki bitkinin değerlerine göre yaklaşık %15 oranında

daha fazladır. Gübresiz topraktaki bitki örneğinde ise beklenildiği üzere klorofil değerleri en düşük çıkmıştır.

Çizelge 4. 8 Klorofil deneyinden sonra elde edilen klorofil değerleri.

Klorofil türü (mg/g)	2g KG	4g OG	2g OG	Gübresiz
Klorofil A	0,84	1,04	0,93	0,65
Klorofil B	1,27	1,4	1,43	0,93
Toplam Klorofil	2,10	2,43	2,36	1,58

Biber bitkisi, atıklar kullanılarak hazırlanan biyo-organik NPK gübresi ile işlenen toprakta yetiştirildiğinde, bitkinin klorofil içeriğinde önemli bir artış gözlemlenmiştir. Bu artışın gerekli azot ve diğer besin maddelerinin alımında organik gübrenin daha verimli olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Attarde ve ark, 2012).

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Dünyada gerçekleştirilen tarımsal faaliyetlerin önemi, artan gıda ihtiyacıyla birlikte her geçen gün artmaktadır. Bu faaliyetlerin sürdürülebilirliği açısından miktar olarak artışın yanında, kalite olarak da belli bir gelişmenin sağlanması gerekmektedir. Bu amaçla gübre, tarımsal ürün eldesinde sıklıkla kullanılmaktadır. Ancak daha fazla ürün elde etmek amacıyla sürekli kullanılan kimyasal gübreler bir süre sonra hem toprağın verimliliğini azaltırken hem de ürünün kalitesini düşürmektedir. Bu olumsuzlukların giderilebilmesi için kimyasal gübre yerine organik gübre kullanımı arttırılmalıdır.

Bu amaçla çalışmamızda kromla tabaklanmış deri ve salatalık kabuğu atıklarının uygun işlemler sonucunda katma değerli bir ürün olan organik gübreye dönüştürülmesi amaçlanmıştır. Öncelikle deri atıkların asit hidrolizi işlemi ile içeriğindeki krom uzaklaştırılmış ve yüksek azot içerikli organik materyal (kolajen) elde edilmiştir. Sonrasında salatalık kabuğu atıklarının piroliz işlemi gerçekleştirilerek uygun miktarlarda potasyum ve fosfor içeren katı ürüne (char) dönüştürülmüştür. Deri atığından elde edilen yüksek azot içerikli materyal, yapısında uygun oranda potasyum ve fosfor bulunan salatalık kabuğunun piroliz ürünü olan char ile 1:1 oranında karıştırılarak organik gübre hazırlanmıştır. Böylelikle atık olarak ayrılan ve kullanımı olmayan bu organik atıkların hem ekonomiye katkı sağlaması hem de çevreye olan zararlı etkilerinin azaltılması sağlanmıştır.

Ham deri atıklarının krom uzaklaştırılmadan önce %18,8 azot (N), %40,2 karbon (C) içerdiği bilinmektedir (Karaaslan 2019). Fosforik asit kullanılarak gerçekleştirilen krom uzaklaştırma işleminin ardından oluşan kolajenin EDS analizi sonucunda yapısında %16,8 azot (N), %38,5 karbon (C), ve %8,9 fosfor (P) olduğu tespit edilmiştir. İçerikteki azot ve karbon miktarlarında yaklaşık %2'lik bir azalma meydana gelmiştir. Ancak bu azalmalara karşın yapıda, fosfat gruplarının bağlanmasıyla (fosforik asitten gelen) yaklaşık %9'luk bir oranda fosfor varlığı belirlenmiştir. Bu durum kolajenin sadece azot kaynağı olarak değil aynı zamanda fosfor kaynağı olarak da kullanılabileceğini göstermiştir.

Uygun bir gübrenin yapısında azot, fosfor ve potasyumun birlikte bulunması gerektiği bilinmektedir. Geleneksel olarak, çiftçiler daha yüksek mahsul verimi için inorganik potasyum-fosfor açısından zengin gübre kullanmaktadırlar ancak bu gübrelerin maliyeti çok yüksektir. Bu sorunun çözümü için ucuz ve kullanışlı bir alternatifin olması son derece önemlidir. Salatalık kabuğu, bol miktarda bulunan evsel bir katı atıktır ve doğal olarak parçalanması nedeniyle çevre dostudur. Uygun işlemlerin ardından, gübrede kullanılan potasyum ve fosforun maliyetini azaltan bir kaynak olarak işlev görebilir. Bu amaçla salatalık kabuğuna piroliz işlemi uygulanarak katı ürün (char) gübrede kullanılmak üzere ayrılmıştır. Bu ürünün element içeriğini belirlemek için gerçekteştirilen EDS analizinde, %3,8 fosfor (P), %13,1 potasyum (K), %34,2 karbon (C) içerdiğini belirlenmiştir.

İki ayrı atık, uygun işlemlerden geçirildikten sonra 1:1 oranında birleştirilerek organik gübre numunesi hazırlanmıştır. Elde edilen bu organik gübre örneğindeki N-P-K oranlarını belirlemek amacıyla yapılan EDS analizi sonucunda yüzde değerler sırasıyla 7-4,4-6,3 olarak bulunmuştur. Bu içerik sonuçları hazırlanan karışımın gübre olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

Elde edilen gübrenin etkinliğinin değerlendirilmesi için 2 ve 4 g organik gübre içeren toprak karışımları hazırlanmıştır. Ayrıca kıyaslanma yapmak amacıyla 15:15:15 oranlı NPK içeren kimyasal gübre ve gübresiz toprak örnekleri de kullanılmıştır. Bu toprak örneklerine biber bitkisi ekimi yapılarak gelişimi 50 gün boyunca takip edilmiştir.

Organik gübrenin NPK içeriğinin kimyasal gübreye göre daha düşük olmasına rağmen, özelikle 4g organik gübreli toprak örneğindeki bitki gelişim değerlerinin 2g kimyasal gübreli örnekle elde edilen değerlere çok yakın olduğu belirlenmiştir.

Bitki büyüme değerlerinde gübresiz örneğe göre 2g kimyasal, 4g organik ve 2g organik gübreli örneklerden elde edilen sonuçlar kıyaslanarak verildiğinde sırasıyla, %79, %63 ve %25 daha fazla büyüme sağlanmışır. Bu sonuçlara paralel olarak bitki çapı, yaprak sayısı ve yaprak uzunluğu değerlerinde de kontrol numunesinde yetiştirilen bitkilere göre daha iyi sonuçlar elde edilmiştir.

Ayrıca 50 günlük takip süresinden sonra kimyasal gübreli toprak örneğindeki bitkilerde sararma ve solma gözlemlenirken, organik gübreli topraktaki bitkilerde ise sararma ve solmanın olmadığı tespit edilmiştir. Bunların yanında yine takip süresinin dışında organik gübreli topraktaki bitkilerdeki yeniden çiçeklenme miktarının kimyasal gübreli olanlara göre daha fazla olduğu belirlenmiştir.

Klorofil içeriklerine bakıldığında ise 4g-2g organik gübre ve kimyasal gübre kullanılan topraklardaki bitkilerdeki klorofil değerlerinin gübresiz topraktaki ile karşılaştırıldığında %53,8 ve %49,0 oranlarında organik gübrelerde ve %33,2 oranında ise kimyasal gübrede daha fazla olduğunu belirlenmiştir.

Tüm bu sonuçlar değerlendirildiğinde kromlu deri ve salatalık kabuğu atıklarından katma değer kazandırılarak hazırlanan organik gübrenin tarım uygulamalarında kullanılabileceği belirlenmiştir.

6. KAYNAKLAR

- Abebeaw G, Abate B, 2018, Chrome Tanned Leather Waste Dechroming Optimization for Potential Poultry Feed Additive Source: A Waste To Resources Approach of Feed for Future, *Journal of Environmental Pollution and Management*, 1:103.
- Álvarez C E, Garcia C, Carracedo A, 1988, Soil Fertility and Mineral Nutrition af an Organic Banana Plantation in Tenerife, *Biological Agriculture & Horticulture*, 5, 313-323.
- Ambrósio J, Lucas A, Otaguro H, Costa L, 2011, Preparation and Characterization of Poly (Vinyl Butyral)-Leather Fiber Composites, *Polymer Composites*, 32, 776-785.
- Amir S, Benlboukht F, Cancian N, Winterton P, Hafidi M, 2008, Physico-Chemical Analysis of Tannery Solid Waste and Structural Characterization of Its Isolated Humic Acids After Composting, *Journal of Hazardous Materials*, 160, 448-455.
- Anonim, 2018, Gübre Sektör Politika Belgesi 2018-2022, TAGEM, Ankara.
- Anonim, 2020, Vermikompost (Solucan Gübresi) Üretimi T.C. Tarım ve Orman Bakanlığı Kocaeli İl Tarım ve Orman Müdürlüğü, İzmit/Kocaeli.
- Anonim, 2022, Deri ve Deri Ürünleri Sektörü, Ticaret Bakanlığı İhracat Genel Müdürlüğü, Ankara.
- Aslan A, Gülümser G, 2011, Kromla Tabaklanmış Katı Deri Atıklarının Yağlayıcı Dolgu Maddeleri Olarak Değerlendirilmesi, *Journal of Textile & Apparel/Tekstil ve Konfeksiyon*, 21, 405-409.
- Aslan R, 2019, Çevresel Etki Açısından Deri Sanayi ve Tabakhaneler/Leather Industry and Tanners In Terms Of Environmental Impact, *Göller Bölgesi Aylık Hakemli Ekonomi ve Kültür Dergisi*, 6, 71.
- Bridgwater A, 1994, Catalysis in Thermal Biomass Conversion, *Applied Catalysis A: General*, 116, 5-47.
- Bridgwater A V, 2012, Review of Fast Pyrolysis of Biomass and Product Upgrading, *Biomass and Bioenergy*, 38, 68-94.

- Bulgur F S, 2018, Bazı Organik Gübrelerin Tütün (*Nicotiana Tabacum*) Gelişimi Üzerine Etkileri, Manisa Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans Tezi, 72s, Manisa.
- Cassano A, Molinari R, Romano M, Drioli E, 2001, Treatment of Aqueous Effluents of the Leather Industry By Membrane Processes: A Review, *Journal of Membrane Science*, 181, 111-126.
- Conesa J, Marcilla A, Moral R, Moreno-Caselles J, Perez-Espinosa A, 1998, Evolution of Gases in the Primary Pyrolysis of Different Sewage Sludges, *Thermochimica Acta*, 313, 63-73.
- Covington A D, 2009, Tanning Chemistry: The Science of Leather, Royal Society of Chemistry, 520p, Cambridge.
- Çetinkaya F, Çetinkaya Y, 2010, Derinin Tabaklanması İşleminde Maskeleme Maddeleri Kullanımının Krom Alımı Üzerine Etkisinin Araştırılması, *Hayvansal Üretim*, 51, 1.
- Çiftçi T, 2019, Organik Gübrelerin Tritikale (*Triticale Spp*) ve Arpa (*Hordeum Vulgare*) Üzerine Etkileri, Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans Tezi, 85s, Şanlıurfa.
- Dikmelik Y, 2013, Deri Teknolojisi, Sepici Kültür Hizmeti Yayınları-4, 387s, İzmir.
- Dittmar H, Drach M, Vosskamp R, Trenkel M, Gutser R, Steffens G, 2009, Fertilizers, 2. types Ullmann's Encycl, Ind. Chem, 200-246.
- Domínguez A, Fernández Y, Fidalgo B, Pis J, Menéndez J, 2008, Bio-Syngas Production With Low Concentrations of CO₂ And CH₄ From Microwave-Induced Pyrolysis of Wet and Dried Sewage Sludge, *Chemosphere*, 70, 397-403.
- Dwivedi S P, Saxena A, 2020, Extraction of Collagen Powder from Chrome Containing Leather Waste and Its Composites With Alumina Employing Different Casting Techniques, *Materials Chemistry and Physics*, 253, Article number 123274.
- Eke Bayramoglu E, Onem E, Yorgancioglu A, 2012, Reduction of Hexavalent Chromium Formation in Leather with Various Natural Products (*Coridothymus capitatus*, *Olea europaea*, *Corylus avellana*, and *Juglans regia*), *Ekoloji*, 21, 114-120.

- El-Sabbagh S H, Mohamed O A, 2011, Recycling of chrome-tanned leather waste in acrylonitrile butadiene rubber, *Journal of Applied Polymer Science*, 121, 979-988.
- Erdem M, Özverdi A, 2008, Leaching Behavior of Chromium in Chrome Shaving Generated in Tanning Process and Its Stabilization, *Journal of Hazardous Materials*, 156, 51-55.
- Fagbemi L, Khezami L, Capart R, 2001, Pyrolysis Products from Different Biomasses: Application To The Thermal Cracking of Tar, *Applied Energy*, 69, 293-306.
- Fathima N, Rao R, Nair B U, 2012, Tannery Solid Waste To Treat Toxic Liquid Wastes: A New Holistic Paradigm, *Environmental Engineering Science*, 29, 363-372.
- Gönülol A, 2001, Deri Sanayi Katı Atıklarının Hayvan Beslemede Kullanılabilirliği Üzerinde Bir Araştırma, Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 38s, Tekirdağ.
- Hacıüstemoğlu K D, 2021, Biyogaz Tesisi Kaynaklı Organik Gübrenin Model Bitki Buğdayın Gelişimi ve Besin Elementleri Alımı Üzerine Etkisi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans, 59s, Adana.
- Han Y, Jiang Y, Hu J, Chen X, 2020, Achieving Coalesced Breathability, Mechanical and Shape Memory Properties of Collagen Fibrous Matrix Through Complexing With Chromium (III), *Materials & Design*, 186, 108206.
- Haynes R J, Naidu R, 1998, Influence of Lime, Fertilizer and Manure Applications on Soil Organic Matter Content and Soil Physical Conditions: A Review, *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 51, 123-137.
- Holmes D, Graham H, Trotter J, Kadler K, 2001, STEM/TEM Studies of Collagen Fibril Assembly, *Micron*, 32, 273-285.
- Imam T, Capareda S, 2012, Characterization of Bio-Oil, Syn-Gas and Bio-Char from Switchgrass Pyrolysis at Various Temperatures, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 93, 170-177.
- Jakše M, Mihelic R, 1998, The Influence of Organic and Mineral Fertilisation on Vegetable Growth and N Availability in Soil: Preliminary Results, *International*

Workshop on Ecological Aspects of Vegetable Fertilization in Integrated Crop Production 506, Slovenia, 69-76.

Kacar B, Katkat V, 1999, Gübreler ve Gübreleme Teknigi, VİPAŞ A.Ş, Bursa, 22, 19-28 s.

Karaaslan S, 2019, İşlenmiş Deri Atıklarının Pirolizi ile Biyoyakıt Eldesi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 75s, Afyonkarahisar.

Küçükpelvan H, Yarımtepe C C, Öz N A, 2017, Deri Atıksuyunun Arıtım Metotları, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 3, 59-96.

Karabay S, 2008, Waste management in leather industry, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 105p, İzmir.

Karaca İ A, 2021, Bazı Ceviz (Juglans Regia L.) Çeşitlerine Uygulanan Organik Gübrelerin Meyve Kalitesine Etkisi, Uşak Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 91s, Uşak.

Karungi J, Ekbom B, Kyamanywa S, 2006, Effects of Organic Versus Conventional Fertilizers on Insect Pests, Natural Enemies and Yield of Phaseolus Vulgaris, Agriculture, Ecosystems & Environment, 115, 51-55.

Kite M, Thomson R (Ed.), 2011, Conservation of Leather and Related Materials, Taylor& Francis, ISBN: 9780750648013, 335 p, New York.

Lakraflı H, Tahiri S, Albizane A, El Otmani M, 2012, Effect of Wet Blue Chrome Shaving and Buffing Dust of Leather Industry On The Thermal Conductivity of Cement and Plaster Based Materials, Construction and Building Materials, 30, 590-596.

Li X, Han X, Li H, Song C, Yan J, Liang Y, 2012, Soil Chemical and Biological Properties Affected By 21-Year Application of Composted Manure With Chemical Fertilizers in A Chinese Mollisol, Canadian Journal of Soil Science, 92, 419-428.

- Madera-Santana T J, Torres A C, Lucero A M, 1998, Extrusion and Mechanical Characterization of PVC-Leather Fiber Composites, *Polymer Composites*, 19, 431-439.
- Majee S, Halder G, Mandal T, 2019, Formulating Nitrogen-Phosphorous-Potassium Enriched Organic Manure from Solid Waste: A Novel Approach of Waste Valorization, *Process Safety and Environmental Protection*, 132, 160-168.
- Majee S, Halder G, Mandal D D, Tiwari O, Mandal T, 2021, Transforming Wet Blue Leather and Potato Peel Into an Eco-Friendly Bio-Organic NPK Fertilizer for Intensifying Crop Productivity and Retrieving Value-Added Recyclable Chromium Salts, *Journal of Hazardous Materials*, 411, 125046.
- Menéndez J, Domínguez A, Fernández Y, Pis J, 2007, Evidence of Self-Gasification During The Microwave-Induced Pyrolysis of Coffee Hulls, *Energy & Fuels*, 21, 373-378.
- Mordoğan N, Ceylan Ş, Delibacak S, Çakıcı H, Günen E, Pekcan T vd., 2013, Organik Gübrelemenin Zeytin Yetiştirilen Kumlu-Tinli Topraktaki Besin Element İçeriğine Etkisi, *Adnan Menderes Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Dergisi*, 10, 7-13.
- Motasemi F, Afzal M T, 2013, A Review on The Microwave-Assisted Pyrolysis Technique, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 28, 317-330.
- Mullen C A, Boateng A A, Goldberg N M, Lima I M, Laird D A, Hicks K B, 2010, Bio-Oil and Bio-Char Production from Corn Cobs and Stover By Fast Pyrolysis, *Biomass and Bioenergy*, 34, 67-74.
- Nahar S, Khan M, Khan R, Abdullah E, Khan M, Islam R vd., 2013, An Approach to Utilize Crust Leather Scrapes, Dumped Into the Land, For the Production of Environmental Friendly Leather Composite, *Engineering Journal*, 17, 17-24.
- Nalbat S, 2016, Tabaklanmış Deri Atıklarının Kompozit Malzeme Üretiminde Kullanım Olanaklarının Araştırılması / Investigation of Utilization of Tanned Leather Wastes in Making Composite Materials, *Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, 85s, İzmir.
- Nigam H, Das M, Chauhan S, Pandey P, Swati P, Yadav M vd., 2015, Effect of Chromium Generated By Solid Waste of Tannery and Microbial Degradation of

Chromium To Reduce Its Toxicity: A Review, *Advance in Applied Science Research*, 6, 129-136.

Nogueira F G, do Prado N T, Oliveira L C, Bastos A R, Lopes J H, de Carvalho J G, 2010, Incorporation of Mineral Phosphorus and Potassium on Leather Waste (Collagen): A New Ncollagenpk-Fertilizer With Slow Liberation, *Journal of Hazardous Materials*, 176, 374-380.

Okur N, Kayıkçıoğlu H H, 2012, Deri Sanayi Arıtma Çamurunun Kompostlaştırılması Sırasındaki Biyokimyasal Değişiklikler ve Oluşan Kompostun Kalitesi, *Anadolu Ege Tarımsal Araştırma Enstitüsü Dergisi*, 22, 59-68.

Özçelik A, 2019, Kayın Mantarı (Pleurotus Spp.) Kullanılarak Krom İçerikli Deri Atıklarından Krom Miktarının Azaltılması Üzerine Araştırmalar, *Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans*, 73s, İzmir.

Özçörekçi M, Öngüt E, 2005, Dünya'da ve Türkiye'de Deri ve Deri Ürünleri Sanayiinin Gelişme Eğilimleri ve Geleceği, TC Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı, Ankara.

Özenç N, 2004, Fındık Zurufu ve Diğer Organik Materyallerin Fındık Tarımı Yapılan Toprakların Özellikleri ve Ürün Kalitesi Üzerine Etkileri, *Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi*, 423s, Ankara.

Özkeser E C, 2022, Çeltik Kabuğunun Pirolyzi ile Elde Edilen Biyokömürün Karakterizasyonu ve Çevresel Kirleticilerin Gideriminde Etkinliğinin Araştırılması, *Hitit Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, 126s, Çorum.

Özyardımcı C, 2021, Sıvı Organik Gübrelere ve Amino Asitli Sıvı Organik Gübrelere Bitki Besin Maddesi İçeriklerinin Belirlenmesi ve Gübrelere İçerik Yararlılığının Karşılaştırılması, *Başkent Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, 54s, Ankara.

Parmar H Y, Chakraborty H, 2016, Effect of siderophore on plant growth promotion, *International Journal of Applied and Pure Science and Agriculture*, 2, 60-68.

- Pati A, Chaudhary R, Subramani S, 2013, Biochemical method for extraction and reuse of protein and chromium from chrome leather shavings: a waste to wealth approach, *Journal of the American Leather Chemists Association*, 108, 365-372.
- Pati A, Chaudhary R, 2015, Soybean plant growth study conducted using purified protein hydrolysate-based fertilizer made from chrome-tanned leather waste, *Environmental Science and Pollution Research*, 22, 20316-20321.
- Patwardhan P R, Dalluge D L, Shanks B H, Brown R C, 2011, Distinguishing primary and secondary reactions of cellulose pyrolysis, *Bioresource Technology*, 102, 5265-5269.
- Roš M, Gantar A, 1998, Possibilities of reduction of recipient loading of tannery wastewater in Slovenia, *Water science and technology*, 37, 145-152.
- Sahin G, 2016, the Fertilizer Use State in Türkiye and Problems Experienced About Fertilizing, *Turkish Journal Agricultural Economics*, 21, 243-248.
- Sanjuán-Herráez D, Chabaane L, Tahiri S, Pastor A, de la Guardia M, 2012, Preliminary Results on the Use of Leather Chrome Shavings for Air Passive Sampling, *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, Article number 897872.
- Singh G, Biswas P, 2000, Balanced and Integrated Nutrient Management for Sustainable Crop Production. Limitations and future strategies, *Fertiliser News*, 45, 55-60.
- Sundar V J, Raghavarao J, Muralidharan C, Mandal A, 2011, Recovery and utilization of chromium-tanned proteinous wastes of leather making: A review, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 41, 2048-2075.
- Şenol S, 2019, Artık deri parçalarından bitkisel lif takviyeli deri kompozitleri üretimi / Production of plant fiber reinforced leather composites from leather scraps, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü , Yüksek Lisans, 73s, Isparta.
- Şimşek-Erşahin Y, 2007, Vermikompost Ürünlerinin Eldesi ve Tarımsal Üretimde Kullanım Alternatifleri, *Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Dergisi*, 24, 99-107.
- Taban S, 2012, *Organik Tarımda Bitki Besleme Yönetimi*. Ankara.

- Türkmen M A, 2016, Çevre Odaklı Üretim ve Tarımsal Girişimcilik Bağlamında: Vermikültür, Journal of Life Economics, 3, 1-18.
- Üçgül İ, Akgül G, 2010, Biyokütle teknolojisi, Yekarum dergisi, 1, 3-11.
- Ülgen N, Yurtsever N, 1995, Türkiye gübre ve gübreleme rehberi (4. Baskı), TC Başbakanlık Köy Hizmetleri Genel Müdürlüğü Toprak ve Gübre Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü Yayınları, Genel Yayın, 209-230.
- Wang L, Li J, Jin Y, Chen M, Luo J, Zhu X vd., 2019, Study on the removal of chromium (III) from leather waste by a two-step method, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 79, 172-180.
- Yılmaz O, 2005, Deri sanayi katı atıklarından aktif karbon üretilebilirliğinin incelenmesi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 113s, İzmir.
- Yin C, Kær S K, Rosendahl L, Hvid S L, 2010, Co-Firing Straw With Coal in A Swirl-Stabilized Dual-Feed Burner: Modelling and Experimental Validation, Bioresource Technology, 101, 4169-4178.
- Yin C, 2012, Microwave-Assisted Pyrolysis of Biomass for Liquid Biofuels Production, Bioresource Technology, 120, 273-284.
- Zhang X, Xu S, Shen L, Li G, 2020, Factors Affecting Thermal Stability of Collagen from the Aspects of Extraction, Processing and Modification, Journal of Leather Science and Engineering, 2, 1-29.
- Karaaslan S, 2019, İşlenmiş Deri Atıklarının Piroliz ile Biyo yakıt Eldesi, Afyonkocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 75s, Afyonkarahisar.

İnternet Kaynaklar

- 1- <https://avys.omu.edu.tr/storage/app/public/aysunp/121503/ORGAN%C4%B0K%20TARIMDA%20TOPRAK%20VER%C4%B0ML%C4%B0L%C4%B0%C4%9E%C4%B0.pdf>, 14.12.2022

EKLER

EK 1. Hazırlanan toprak numunelerindeki bitkilerin gelişim aşamaları.

4g Organik Gübre.



2g Kimyasal Gübre.



EK 1(Devam): Hazırlanan toprak numunelerindeki bitkilerin gelişim aşamaları.

2g Organik gübre.



Gübresiz.

