T.C.

BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

HAM REÇİNEDEN $AlCl_3$ EŞLİĞİNDE DOĞAL TERPEN-ROSİN FENOLİK REÇİNELERİN SENTEZİ ve KARAKTERİZASYONU: SICAKLIĞIN ETKİSİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Merve GENÇ

Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı

Orman Endüstri Mühendisliği Tezli Yüksek Lisans Programı

HAZİRAN 2023

T.C.

BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

HAM REÇİNEDEN $AlCl_3$ EŞLİĞİNDE DOĞAL TERPEN-ROSİN FENOLİK REÇİNELERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU:SICAKLIĞIN ETKİSİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Merve GENÇ

(21233482009)

Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı

Orman Endüstri Mühendisliği Tezli Yüksek Lisans Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Murat ERTAŞ

HAZİRAN 2023

20.04.2016 tarihli Resmi Gazete'de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, Bursa Teknik Üniversitesi'nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Bu tez, 120O609 numaralı TÜBİTAK 1001 projesi ile desteklenmiştir.

İNTİHAL BEYANI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belgelediğimi, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

Öğrencinin Adı Soyadı: Merve GENÇ

İmzası :

Aileme,

ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmalarım süresince değerli yardım ve katkılarıyla beni daima en iyiye yönlendiren, bilgi ve tecrübeleriyle her zaman desteğini yanımda hissettiğim danışman hocam Prof. Dr. Murat ERTAŞ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.
Bu sürecin başlangıcından itibaren her aşamasında yanımda olan, yardım ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen beni her daim motive eden Arş. Gör. Naile ANGIN'a teşekkürlerimi sunarım.
Her zaman yanımda olduğunu hissettiğim Dr. Belkı Yaşa ve deneylerime yardım eden Muhammet Yusuf AKSAKAL'a teşekkür ederim.
Hayat boyu maddi ve manevi desteğini esirgemeyen her zaman arkamda duran sevgili aileme teşekkür ederim.
Tez çalışması kapsamında, değerli katkı ve desteğinden ötürü TUBİTAK'a teşekkür ederim.

Haziran 2023

Merve GENÇ

Çevre Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ix
İÇİNDEKİLER x
KISALTMALAR xii
SEMBOLLER xiii
ÇİZELGE LİSTESİ xiv
ŞEKİL LİSTESİ xv
ÖZET xvi
SUMMARY xviii
1. GİRİŞ 1
1.1 Reçinenin Tanımı ve Önemi 2
1.2 Reçine Üretim Teknikleri 3
1.2.1 Akma reçine (oleoresin) 3
1.2.2 Sülfat reçinesi 3
1.2.3 Ekstraksiyon reçinesi (Crude Wood Rosin) 4
1.3 Reçinenin Distilasyonu 6
1.3.1 Kolofan 7
1.3.1.1 Kolofanın kimyasal yapısı 8
1.3.1.2 Kolofanın kullanım alanları 9
1.3.2 Terebentin 10
1.3.2.1 Terebentinin kimyasal yapısı 11
1.3.2.2 Terebentinin kullanım alanları 12
1.4 Terpen Fenolik Reçineler 13
1.4.1 Terpen-rosin fenolik reçine 14
1.4.2 Reaksiyon mekanizması ve katalizör seçimi 15
1.4.3 Terpen-rosin fenolik reçinenin kullanım alanları 16
1.5 Reçinenin Ekonomik Önemi 17
1.6 Dünya'da Reçine Üretimi ve Ticareti 19
1.7 Türkiye'de Reçine Üretimi ve Ticaret 20
1.8 Tezin Amacı 21
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI 23
3. MATERYAL VE YÖNTEM 26
3.1 Materyal 26
3.2 Yöntem 26
3.2.1 Ekstraksiyon reçinesinin distilasyonu 27
3.2.2 Kimyasal bileşenlerin karakterizasyonu 28
3.2.3 Terpen-rosin fenolik reçine üretimi 29
3.2.4 FTIR analizi 33
3.2.5 Renk ölçümü 33
3.2.6 Asit sayısı tayini 33
3.2.7 Sabunlaşma sayısı tayini 34

3.2.8 Yumuşama noktası tayini (Ring and Ball) 34
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 36
4.1 Distilasyon Sonuçları 36
4.2 Kimyasal Bileşenlerin Karakterizasyon Sonuçları 36
4.2.1 Kolofanın kimyasal karakterizasyonu 36
4.2.2 Terebentinin kimyasal karakterizasyonu 37
4.3 Terpen-rosin Fenolik Reçinelerin Verim Sonuçları 39
4.4 FTIR Analiz Sonuçları 40
4.5 Renk Ölçüm Sonuçları 41
4.6 Asit Sayısı Tayin Sonuçları 41
4.7 Sabunlaşma Sayısı Tayin Sonuçları 42
4.8 Yumuşama Noktası Tayin (Ring and Ball) Sonuçları 43
5. SONUÇ VE ÖNERİLERİ 45
KAYNAKLAR 48
ÖZGEÇMİŞ 56

KISALTMALAR

CWR **:** Crude Wood Resin

TRFR **:** Terpen-rosin Fenolik Reçine

GC-MS **:** Gaz Kromotografisi- Kütle Spektroskopisi

OGM **:** Orman Genel Müdürlüğü

FTIR **:** Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi

g **:** Gram

N **:** Normalite

mg **:** Miligram

RT **:** Alıkonma Zamanı

dk **:** Dakika

SEMBOLLER

a* **:** Kırmızı-Yeşil Renk Ekseni

b* **:** Mavi-Sarı Renk Ekseni

L **:** Siyah-Beyaz Renk Ekseni

°C **:** Santigrat Derece

π **:** Pi

σ **:** Sigma

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1.1: Kolofan asitlerinin tipik bileşimi (% wt)..... **8**
Çizelge 1.2: TÜİK verilerine göre ülkemizin reçine ve türevleri ithalatı..... **18**
Çizelge 3.1: Terpen-rosin fenolik reçine üretim reçetesi..... **29**
Çizelge 4.1: Ham reçinenin içerisinde bulunan kolofan ve terebentin miktarı **36**
Çizelge 4.2: Kolofanın GC-MS analiz sonuçları..... **37**
Çizelge 4.3: Terebentinin GC-MS analizi sonuçları..... **38**
Çizelge 4.4: Verim sonuçları **39**
Çizelge 4.5: Terpen-rosin fenolik reçine örneklerinin renk ölçüm sonuçları..... **41**
Çizelge 4.6: Asit sayısı sonuçları **42**
Çizelge 4.7: Sabunlaşma sayısı sonuçları..... **43**
Çizelge 4.8: Yumuşama noktası sonuçları..... **43**

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: Ham tall oil üretim prosesi **4**
Şekil 1.2: Ekstraksiyon reçinesi üretim prosesi **6**
Şekil 1.3: Reçine asitleri **9**
Şekil 1.4: Kolofanın kullanım alanları **10**
Şekil 1.5: Terebentinin yapısında bulunan terpenlerin kimyasal yapıları **11**
Şekil 1.6: Terpenlerin izopren sayısına göre sınıflandırılması **12**
Şekil 1.7: Terebentinin kullanım alanları **13**
Şekil 1.8: Terpenik reçine üretim reaksiyonları **14**
Şekil 1.9: Diels-Alder reaksiyon mekanizması **15**
Şekil 1.10: Terpen-rosin fenolik reçine kullanım alanları **17**
Şekil 1.11: Ham reçine ver türevlerinin küresel pazarda yıllık büyüme yüzdeleri ... **18**
Şekil 3.1: Terpen-rosin fenolik reçine üretim aşamaları **27**
Şekil 3.2: GC-MS analizi için hazırlanan kolofan ve terebentin örnekler **29**
Şekil 3.3: Yüksek basınçlı reaktör **30**
Şekil 3.4: Reaktörden alınan reçineli karışım örnekleri **31**
Şekil 3.5: TRFR üretiminde nörtleştirme aşaması **31**
Şekil 3.6: Vakumlu damıtma düzeneği **32**
Şekil 3.7: Terpen-rosin fenolik reçine örnekleri **32**
Şekil 3.8: Ring and Ball deney düzeneği **35**
Şekil 4.1: Verim sonuçları **39**
Şekil 4.2: TRFR örneklerine ait FTIR spektrumları **40**

HAM REÇİNEDEN $AlCl_3$ EŞLİĞİNDE DOĞAL TERPEN-ROSİN FENOLİK REÇİNELERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU: SICAKLIĞIN ETKİSİ

ÖZET

Reçine, başta kimya, kağıt, kozmetik, boya ve ilaç sektörü olmak üzere birçok farklı sektörde kullanılan oldukça değerli bir odun dışı orman ürünüdür. Türkiye, reçine üretimine elverişli kızılçam ormanlarına sahip olmasına rağmen yeteri kadar reçine üretimi yapılamamakta ve üretilen reçine piyasaya türevlendirilmeden ham olarak sunulmaktadır. Reçine ihtiyacı tamamen ithalat yoluyla karşılanmaktadır. Gelişmiş birçok ülke reçineyi endüstriyel ürünlere dönüştürerek ekonomik olarak kazanç sağlamaktadır. Reçinenin yapısında bulunan terpenler yenilenebilir biyo-esaslı malzemeler için önemli bir potansiyel oluşturmaktadır. Özellikle kimya sektöründe birçok reaksiyonda başlatıcı olarak kullanılmaktadır. Günümüzde kullanılan sentetik reçinelerin çevreye verdiği zararlı etkileri ve kullanımına getirilen kısıtlamalar sebebiyle biyobozunur malzemelere ilgi ve talep giderek artmaktadır. Petrokimyasal ürünler yerine reçine gibi doğal ve çevreye uyumlu ürünler kullanılması hem çevreye hem de insan sağlığına olumlu yönde katkılar sağlayacaktır. Bu çalışma kapsamında, Balıkesir-Edremit'teki kızılçam ağaçlarının köklerinden ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen ham reçine (CWR) ve damıtma ürünü terebentin kullanılarak reçinenin bir türevi olan terpen-rosin fenolik reçine sentezi gerçekleştirilmiştir. Farklı beş sıcaklıkta (40 °C, 50 °C, 60 °C, 70 °C ve 80 °C) üretilen deney örnekleri üzerinde sıcaklık etkisi incelenmiştir. Üretim safhasına geçmeden önce ham reçine distilasyon ile terebentin ve kolofana ayrılmış ve gaz kromotografi - kütle spektroskopisi (GC-MS) cihazı ile karakterize edilmiştir.

GC-MS analiz sonuçlarına bakıldığında, terebentin yapısında bulunan 4 baskın bileşen sırasıyla α-pinen (%71,60), limonen (%9,11), kamfen (%8,3) ve β-pinen (%3,14) olarak tespit edilmiştir. Kolofanın yapısında ise en çok bulunan dört baskın bileşen sırasıyla dehidroabietik asit (%26,25), abietik asit (%10,06), podokarpik asit (%5,4) ve dihidroisopimarik asit (%5,01) olarak bulunmuştur.

Terpen-rosin fenolik reçine örneklerinde, FTIR (Fourier-dönünüşümlü kızılötesi spektroskopisi) analizi, asit sayısı, sabunlaşma sayısı, yumuşama noktası ve renk tayini yapılmıştır. Analizler sonucunda; asit sayısı 104,11 ile 90,79 arasında; sabunlaşma sayısı 141,05 ile 105,07 arasında bulunmuştur. En yüksek asit sayısı 50 °C'de üretilen örnekte bulunurken en düşük asit sayısı 80 °C'de üretilen örnekte bulunmuştur. En yüksek sabunlaşma sayısı 50 °C'de üretilen örnekte bulunurken en düşük asit sayısı 60 °C'de üretilen örnekte bulunmuştur. Yumuşama noktası 70,80 ile 79,00 °C arasında bulunmuştur. En yüksek yumuşama noktasının 40 °C'de üretilen örneğe ait olduğu görülmüştür. Örneklerin rengi koyu-kahverengi-amber olarak tespit edilmiştir. En yüksek verim ise %82,16 ile 60 °C'de üretilen örnekte bulunurken en düşük verim 50 °C'de hazırlanan örnekte %79,90 olarak bulunmuştur. FTIR analizinde, kuvvetli bir

şekilde kendini gösteren C-H ve karbonil (C=O) gerilme pikleri ile C=C gerilme titreşim pikleri gözlemlenmiştir. Karakteristik fenol bantları gözlemlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Fenolik reçineler, Ekstraksiyon reçinesi, Terebentin, Kolofan, Kimyasal karakterizasyon, Sıcaklık.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NATURAL TERPEN-ROSIN PHENOLIC RESIN WITH $AlCl_3$ FROM CRUDE WOOD RESIN: EFFECT OF TEMPERATURE

SUMMARY

Resin is a very valuable non-wood forest product used in many different sectors, especially in the chemistry, paper, cosmetics, paint and pharmaceutical industries. Although Turkey has red pine forests suitable for resin production, enough resin cannot be produced and the produced resin is presented to the market as raw without derivatization. The need for resin is completely met through imports. Many developed countries make economic gains by converting resin into industrial products. Terpenes in the structure of the resin represent an important potential for renewable bio-based materials. It is used as an initiator in many reactions, especially in the chemical industry. Due to the harmful effects of synthetic resins used today and the restrictions on their use, interest and demand for biodegradable materials is increasing. Using natural and environmentally compatible products such as resin instead of petrochemical products will contribute positively to both the environment and human health. In this study, terpene-rosin phenolic resin, a derivative of the resin, was synthesized by using raw resin (CWR) extracted from the roots of red pine trees in Balıkesir-Edremit, and turpentine, a distillation product. The effect of temperature on test samples produced at five different temperatures (40 ºC, 50 ºC, 60 ºC, 70 ºC and 80 ºC) was investigated. Before proceeding to the production part, the crude wood rosin was separated into turpentine and rosin by distillation and characterized by gas chromatography (GC-MS) and mass spectroscopy device.

As a result of GC-MS analysis, the 4 dominant components in the turpentine structure were determined as alpha-Pinene (71.60%), limonene (9.11%), camphene (8.3%) and betapinene (3.14%). In the structure of rosin, the four most dominant components were dehydroacetic acid (26.25%), abietic acid (10.06%), podocarpic acid (5.4%) and dihydroisopimaric acid (5.01%).

FTIR (Fourier-transform infrared spectroscopy) analysis, acid number, saponification number, softening point and color determination were performed on terpene-rosin phenolic resin samples. As a result of the analysis; acid number between 104.11 and 90.79; the saponification number was found to be between 141.05 and 105.07. The highest acid number was found in the sample produced at 50 °C, while the lowest acid number was found in the sample produced at 80 °C. The highest saponification number was found in the sample given at 50 °C, while the lowest acid number was found in the sample produced at 60 °C. The softening point was found between 70.80 and 79.00 °C. It was observed that the highest softening point belonged to the sample produced at 40 °C. The color of the samples was determined as dark-brown-amber. The highest efficiency was found in the sample produced at 60 °C with 82.16%, while the lowest efficiency was found as 79.90% in the sample produced at 50 °C. In the FTIR analysis,

strong C-H and carbonyl (C=O) stretching peaks and C=C stretching vibration peaks were observed. Characteristic phenol bands were observed.

Keywords: Phenolic Resins, Crude Wood Rosin, Turpentine, Rosin, Chemical Characterization, Temperature.

1. GİRİŞ

Reçine gibi odun dışı orman ürünleri birçok ülkenin ekonomisinde oldukça önemlidir. Kalkınma programları ve sürdürülebilir ormancılık ile ilgili çalışmalar, bu yenilebilir kaynakların şu an da ve gelecekte kullanılmaya devam etmesini sağlamak için çeşitli projeler geliştirilmektedir. Detaylı bir şekilde kalkınma programı uygulanan reçine, en eski yenilenebilir odun dışı orman ürünü olarak bilinmektedir (Tadesse ve diğ., 2002). Çam reçinesi çam ağacının kök ve gövdesinden tekniğine uygun bir şekilde üretilmektedir. Bileşenleri terpenik yapıdaki terebentin ile reçine asitlerinden oluşan kolofandan meydana gelmektedir (İçli, 1998).

Reçinenin yapısındaki terpenler yenilenebilir kimyasal kaynak olarak kullanılmasının yanı sıra biyo-bozunur malzameler için de önemli bir potansiyel olarak görülmektedir (Susaeta ve diğ., 2014).

Günümüzde petrokimyasal ürünlere kıyasla reçine üretimi ile ilgili bilhassa gelişmiş ülkelerde projeler geliştirilmektedir. Petrokimyasal ürünler gerçek anlamda reçineli ürünlerin yerini alamadığı ve çevre tarafından yok edilemediğinden ikame reçine ürünlerinin üretiminde artış olması beklenmektedir (İçli, 1998). Petrol fiyatları, kaynakları, çevre üzerindeki olumsuz etkileri sebebiyle petrol-bazlı ürünlerin kullanımının azaltılması önem arz etmektedir (Bakar ve diğ., 2018). Bu gibi sentetik ürünler yerine yenilebilir ve biyo-bozunur malzemelerden biyo-bazlı ürünlerin geliştirilmesi, çevre ve ekonomik açıdan oldukça önemli etkilere sahiptir (Johns ve diğ., 2016).

Gelişmiş ülkeler başta olmak üzere birçok farklı ülke reçine ve türevlerinin üretimiyle ilgili büyük projeler geliştirmektedir. Türkiye ise reçine üretimine elverişli kızılçam ormanlarına sahip olmasına rağmen bugün ticari olarak reçine üretimi istenilen ölçekte yapılamamaktadır (Reçine Eylem Planı, 2017). Potansiyelimizi kullanarak yerli kaynaklarımız ile katma değeri yüksek, çevre dostu ve farklı endüstri sektörlerinde kullanabileceğimiz doğal bir ürün elde ederek hem iç pazarda hem dış pazarda rekabetçi konumuna gelmek hedeflenmektedir. Bu bağlamda Türkiye'de bulunan çam köklerinden ekstraksiyon reçinesi üretimi yapan İVA Reçine Biyokütle A.Ş'den temin

edilen ham reçine kullanılarak yeni bir metot ile biyo-bozunur olan terpen-rosin fenolik reçine üretimi gerçekleştirilmiştir. Fenolik reçine kullanımında dışa bağımlılığı azaltmak öngörülmektedir.

1.1 Reçinenin Tanımı ve Önemi

Reçineler yapışkan, sıvı halde bulunan ve çoğunlukla amorf katılar üzerinde sertleşen organik maddelerdir. Baz bitkilerde, bilhassa çam ağaçlarında ve bir çok odun dışı orman ürünlerinde salgılanmaktadır (Altıntas, 2017). Çam ağaçlarından tekniğine uygun bir şekilde açılan yaralardan elde edilmektedir (Hafizoğlu, 1991).

Çoğu çam türü başta olmak üzere, odun (ksilem) yaralandığında ortaya çıkan akma reçinede, 100 tür içerisinden yalnızca birkaç düzine türün terebentin ve rosin üretimi için reçine kaynağı olarak kullanıldığı görülmüştür. Diğer türlerde görülen reçinenin düşük kalitesi hem verimin düşük olmasına hem de ekonomik açıdan değersiz olmaktadır (Coppen ve Hone, 1995).

Çam reçinesi, terebentin (monoterpen, C_{10} ve seskiterpen, C_{15}) ve kolofan (diterpen, C_{20}) kısımlarından oluşan kompleks terpenoid karışımlarından meydana gelmektedir (Rodrigues ve diğ., 2011). Çam ağaçlarından yaralama ile reçine eldesi, dünyanın pek çok farklı yerinde önemli bir ekonomik aktivite olarak yer almaktadır. Çam reçineleri birçok farklı endüstri uygulamalarında kullanılan yenilebilir bir terpen kaynağıdır (Jantan, 1995; Rodrigues-Correa ve Fett-Neto, 2012). Farklı endüstrilerde yer alan ürünlerin ve en önemli odun dışı orman ürünlerinin kaynağı olarak yer almaya devam etmektedir (Hall ve diğ., 2013; Rodriguez-Garcia ve diğ., 2015).

Reçine, çam ormanlarından çıkan değerli bir orman ürünü olarak yer almaktadır (Sharma ve Lekha, 2013). Reçine, iğne yapraklı ağaçların diri gövde odun kısmında oluşarak paranşim hücreleri ile birlikte kanallar içerisine salgılanmaktadır. Ağacta öz odun oluşumunun öncesinde reçine kanalları, tül olarak adlandırılan zarlarla tıkanarak reçine iletim sisteminden ayrılmasına sebep olmaktadır. Reçine kanallar dışında hücre boşlukları içerisinde de yer almaktadır. Öz odun oluşumun aşamasında hücre boşluğuna yerleşerek hücre zarı daha doygun bir hale gelmektedir (Ursavaş, 2002)

Petrol türevleri ile rekabette geri kalınması ve yeniliklerin yeterli olmaması sonucunda yıllar boyunca devam eden faaliyetlerdeki düşüş ardından sektör, bazı atılımlar ve reçine fiyatlarında ki artış ile ilerleme kaydettiği görülmektedir (Pinillos ve diğ., 2009; Rodriguez-Garcia ve diğ., 2014).

Reçine ve türevlerinin, özellikle kimyasal alanda faaliyet gösteren sektörler açısından önemli bir hammadde kaynağı olduğu için yüksek oranda reçine verimi ekonomik olarak önem arz etmektedir (Lima ve diğ., 2016).

1.2 Reçine Üretim Teknikleri

Reçine üretimi üç farklı şekilde yapılmaktadır. Ormanlarda ağaç gövdelerini yaralayarak elde edilen reçine akma reçine olarak adlandırılmaktadır. Eski ağaç köklerinin sökülerek uygun bir çözücü yardımıyla ekstrakte edilmesiyle elde edilen reçine ekstraksiyon reçinesi olarak adlandırılmaktadır. Diğer bir yöntem ise kağıt endüstrisiyle entegre edilerek üretilen ya da ham tall oil ve yağ asitlerinden elde edilen sülfat reçinesidir (Acar, 1989).

1.2.1 Akma reçine (oleoresin)

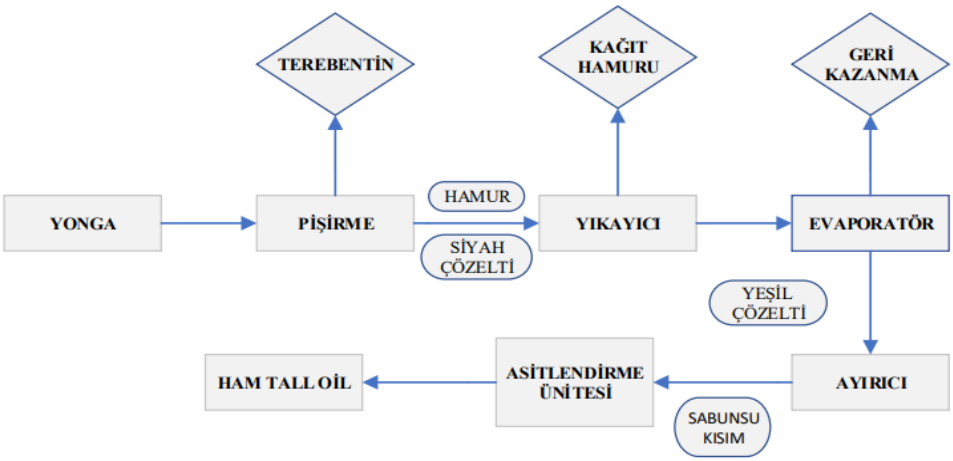
Akma reçine, iğne yaprakları ağaçların gövde kısmından elde edilmektedir. Ağaçların planlı bir şekilde yaralanması ile salgınan salgı akma reçine (oleoresin) olarak tanımlanmaktadır (Hogg, 1935). Akma reçine üretiminin ehli olan ülkelerde reçine üretim amacıyla özel orman alanları yapılırken Türkiye'de reçine üretimine özel orman yetiştiriciliği olmadığından reçine üretimi var olan çam ormanlarında gerçekleştirilmektedir. Reçinenin verimliliği uygulanan yönteme ve uygulama süresine göre değişiklik göstermektedir. Bunlara ek olarak ağacın genetik özellikleri, hava sıcaklığı, hava rutubeti gibi özellikler de reçine verimini etkilemektedir (Deniz, 2002).

1.2.2 Sülfat reçinesi

Sülfat reçinesi, reçineli olan çam yongasından sülfat (Kraft) yöntemiyle kağıt hamuru üretim prosesinde yan ürün olarak ortaya çıkmaktadır. Yongaların pişirilmesi sırasında açığa çıkan gazların destilasyonu ile sülfat terebentini, pişirme işleminden sonraki alkali olan siyah çözeltiden ham tall oil ve yağ asitleri elde edilmektedir (Coppen ve Hone, 1995). "Tallol'' ya da "sıvı reçine'' olarak adlandırılan tall oilreçine asitleri, sabunlaşmayan maddeler ve yağ asitleri olmak üzere başlıca üç bileşeni içermektedir. Sülfat reçinesi üretim prosesi Şekil 1.1'de gösterilmiştir.

Tall oil'den elde edilen reçine asitleri özellikle sentetik kauçukların üretimde ve kağıtçılık sektöründe baskı kalitesini arttırmak amacıyla kullanılmaktadır. Tall oil'den

elde edilen yağ asitleri ise koruyucu kaplamalarda, yapıştırıcılarda, alkid reçinelerin üretiminde ve deterjanların üretiminde kullanılmaktadır (McSweeney ve diğ., 1987).



Şekil 1.1: Ham tall oil üretim prosesi (Nogueira, 1996).

1.2.3 Ekstraksiyon reçinesi (Crude Wood Rosin)

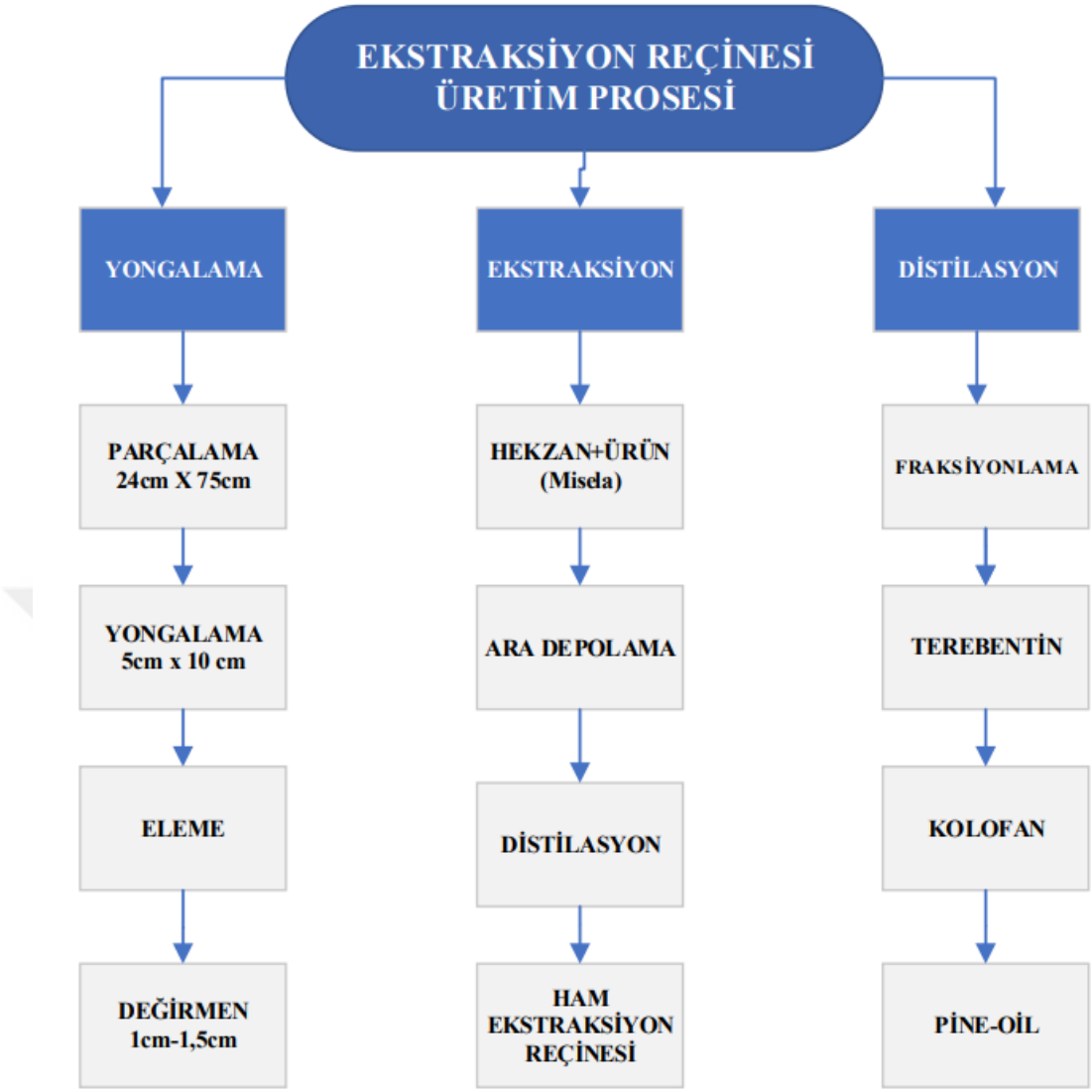
Ekstraksiyon reçinesi, ormanlarda bulunan kızılçam ve karaçam gibi reçineli ağaçların dip kütük ve köklerinden uygun çözücü yardımıyla elde edilen reçine türü olarak bilinmektedir. Bu konu ile ilgili yapılan bilimsel araştırmalar, ekstraksiyon işleminden sonra elde edilen terebentin, kolafan, pine-oil ya da katranda oluşan ektrakt maddesine reçine denildiğini göstermektedir (Önal, 1995). Yabancı literatüre, ektrakt reçinesi crude wood rosin (CWR) olarak geçmektedir. Ekstrakt reçinesi, diğer reçine türlerinden üretim tekniği ve hammadde tedariği açısından farklılık göstermektedir. Endüstriyel üretime daha uygun bir metot olarak bilinmektedir. Bu metotda önemli kısım kökte bulunan reçinenin yapısını bozmadan; en ucuz ve en uygun çözücü yardımıyla reçine eldesi yapmaktır (Linlin ve diğ., 2005). Çözücü olarak genellikle alkol, hekzan, nafta, benzen gibi organik çözücüler kullanılmaktadır. Yaygın kullanılan çözücü hekzan olarak bilinmektedir. Ormanda toprak altında beklemiş çıralı çam kökleri ekstraksiyon prosesinde hammadde olarak kullanılır ve çam kökünün temininde herhangi bir engel yoktur aksine çam köklerinden reçine çıkartılması Orman Genel Müdürlüğü tarafından yönetmeliklerle desteklenmektedir.

Ormandan çıkarılan kökler kabaca parçalanarak kamyonlarla üretim tesisine getirilir. Daha sonra boyut küçültme ve yongalama işlemleri yapılır. Çözücünün odun içerisine daha fazla nufüz edebilmesi için bazı mekanik proseslerden geçirilmektedir.

Parçalama işlemine hazır hale getirildikten sonra kökler 25 x 75 cm boyutlarında yongalanmaktadır. Parçamala işlemi tekrarlanır ve eleme ve yongalama işlemlerinden sonra 3-4 cm'den daha küçük yongala haline getirilmektedir. Son olarak haraketli bant şeklindeki taşıyıcı yardımıyla ekstraktöre gönderilmektedir (Önal ve diğ., 1985).

Ekstraksiyon prosesinde kullanılan çözücü, kullanıldıktan sonra yoğunlaştırılır ve tekrar kullanılmak üzere geri kazandırılmaktadır. Çözücü prosese verildikten sonra, alt taraftan yukarı tarafa doğru olacak şekilde sıcak su buharı verilir. Odun içerisindeki reçine çözücü fazına geçerek viskozitesi çözücüye kıyasla daha yoğun balsama benzer kıvamda bir faz elde edilmektedir. İçerisinde çözücü bulunduran bu maddeye ekstrakt madde denilmektedir. Çözücü uzaklaştırılarak reçinenin izole edilmesi sağlanmaktadır. Bu sebeple çözücü içeren ekstrakt geri kazanım aşamasına gönderilir ve bu aşamada hekzan buharlaştırılıp reçineden uzaklaştırılır. Bu işlem sonucunda Crude Wood Rosin olarak adlandırılan ekstraksiyon reçinesi elde edilmektedir.

Ekstraksiyon reçinesi elde edildikten sonra distilasyon ile, terebentin, kolafan, pine-oil ve pine-tar olarak adlandırılan türevlerine özel basınç ayarlı vakum altında ayırma işlemi yapılır. Terebentin ve kolafanın ham reçineye göre ekonomik değeri daha fazla olduğu için distilasyon işlemi türevlendirmenin ilk ve en önemli adımı olarak görülmektedir. Reçine üretim prosesinde distilasyon sırasında hem vakum altında düşük sıcaklıklarda ayrım yapılmalı hem de iyi bir proses kontrolü gerçekleştirilmelidir. Şekil 1.2'de, ekstraksiyon reçinesinin üretim prosesi ve bileşenlerinin eldesi gösterilmiştir.



Şekil 1.2: Ekstraksiyon reçinesi üretim prosesi**.**

Dünyada reçine piyasasına bakıldığında esas önemli olan kısmın distilasyon ve türevlendirme kısmı olduğu görülmektedir. Ham reçineyi katma değeri daha yüksek olan ürünlere dönüştürerek ülkemizin küresel pazardaki rekabete ayak uydurması sağlanabilir.

1.3 Reçinenin Distilasyonu

Doğal reçine, içerisinde iki ana ürün olan kolofan ve terebentin bulundurmaktadır. Bu iki ana ürünü birbirinden ayırmak için distilasyon yöntemi kullanılmaktadır. Uçucu olan kısım terebentin olarak adlandırılır ve yapısında terpenler bulunmaktadır.

Distilasyon sonucunda elde edilen ve içerisinde reçine asitleri bulunduran katı kısım ise kolofan olarak adlandırılmaktadır (Huş, 1959).

Distilasyon, bir karışımın içerisinde yer alan bileşenlerin buhar basınçlarının farklı olmasından yararlanan bir ayırma yöntemi olarak bilinmektedir (Perry ve diğ., 1997).. Distilasyon prosesinde sıvı ve buhar olmak üzere iki ayrı faz bulunmaktadır. Bir sıvı çözeltide bileşenleri birbirinden ayırabilmek için; buhar ve sıvınnın denge durumuna geldikten sonra buharın, sıvı fazdan farklı bir bileşime sahip olması gerekmektedir (Geankoplis, 2003). Sıvı faz ile buhar fazı bileşik bakımından özdeş ise distilasyon ile ayrım işlemi gerçekleştirilemez. Distilasyon sonrası bileşenlerin saf olarak elde edilmesi hedeflenmektedir fakat endüstriyel anlamda saflık sağlanmasına rağmen teorik olarak %100 saflık sağlanamamaktadır (Gerster, 1960).

Distilasyon prosesi oldukça hassas bir işlemdir. Fraksiyonlu distilasyon, basit distilasyon, vakumlu distilasyon ve su buharı distilasyonu olmak üzere birden fazla türü bulunmaktadır (Górak ve Sorensen, 2014).

Kolofan ve terebentini ayırabilmek için etkin bir distilasyon prosesi gerekmektedir. Proses parametreleri sıcaklık ve basınç dikkate alınarak belirlenmektedir. Yüksek sıcaklık terebentin ve kolofan içerisindeki kimyasal bileşenlerin yapısına zarar verebilir. Bu sebeple distilasyon prosesinin düşük sıcaklıklarda ve vakum altında gerçekleştirilmesi önem arz etmektedir (Angın, 2020).

1.3.1 Kolofan

Kolofan çam reçinesinden elde edilen başlıca ürünlerden biri olarak bilinmektedir. Terebentin damıtıldıktan sonra uçucu olmayan tortu şeklinde geriye kalan, kırılgan camsı bir katı olarak bilinmektedir. Su içerisinde çözünmezken alkol, kloroform gibi organik çözücüler içerisinde çözünebilmektedir (Fink, 2018). Kolofan denildiğinde; genel olarak akma reçineden elde edilen kolafan akla gelir fakat akma reçine, sülfat reçinesi ve ekstraksiyon reçineside kolofan içermektedir. Bu sebeple genel bir terim olarak literatürde “rosin’’ olarakta yer almaktadır (Soltes, 1989).

Kolofan doğal kaynaktan elde edilmesinden dolayı bileşiminde elde edildiği kaynak ve üretim yöntemine göre farklılık gösterebilmektedir. Kimyasal bileşimde farklı reçine türlerinde oransal olarak farklılıklar bulunmasına karşın, ana bileşenlerinin aynı olduğu bilinmektedir.

1.3.1.1 Kolofanın kimyasal yapısı

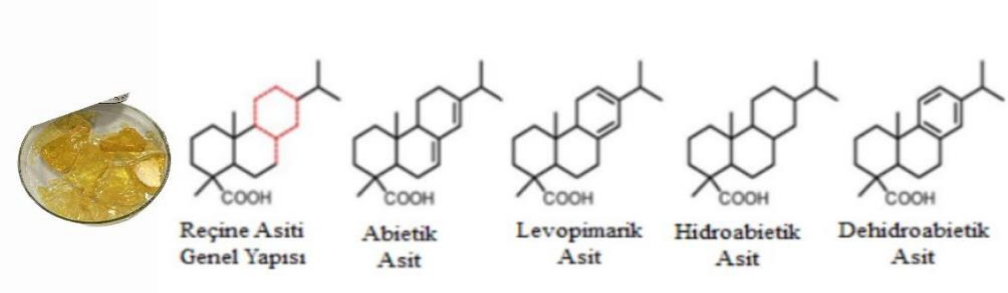
Kolofan bileşimini, yaklaşık olarak %90 reçine asitleri ve %10 yağ asitleri ve nötr maddeler oluşturmaktadır. İçerdiği asitler monokarboksilik yapıdadır ve bunlardan en fazla bulunanı abietan ve pimaran türü yapılara sahip olduğu bilinmektedir. Kolofan asitlerinin tipik bileşimi Çizelge 1.1'de verilmiştir (Holmbom ve Erä, 1978).

Çizelge 1.1: Kolofan asitlerinin tipik bileşimi (% wt) (Phun ve diğ., 2017).

Reçine asiti	Tall Oil (%)	Ekstraksiyon reçinesi (%)	Akma reçine (%)
Abietic	37,8	50,8	23,7
Dehydroabietic	18,2	7,9	5,3
Isopimaric	11,4	15,5	17,4
Palustric	8,2	8,2	21,2
Pimaric	4,4	7,1	4,5
Sandaracopimaric	3,9	2,0	1,3
Neoabietic	3,3	4,7	19,1
Communic	1,0	-	3,1
Levopimaric	-	-	1,8

Abietik asit kolofanın ana reçine asididir. Dehidroabietik asit ve abietadien tipinin palustrik, levopimarik ve neoabietik asit gibi daha az kararlı olan asitleri üretim yöntemine göre farklı oranlarda bulunabilir (Soltes, 1989). Abietik tip asitler 13 nolu karbona bağlı izopropil grubu ile karakterize edilirler ve yapısında konjuge çift bağlar olduğu için ısı ve asitlerin etki etmesiyle kolay bir şekilde izomerleşmeye eğilim gösterebilmektedir (Browning, 1967).

Abietik tipi asitler polimerizasyon, izomerizasyon ve yükseltgenme gibi tepkilere eğilim göstermektedir. Yüksek sıcaklıklarda kolay bir şekilde disproporsiyonasyona uğrar ve dihidroabietik, dehid-roabietik ve tetrahidroabietik asitlere dönüşmektedirler. Endüstriyel kullanım için büyük oranda değiştirilmiş olan kolofanda ana bileşen olan abietik asit ve izomerleri, kolafanın teknik açıdan özelliklerini iyileştirmek amacıyla yapılan rosin modifikasyonlarına temel oluşturur (Illing, 2009). Şekil 1.3'te önemli reçine asitlerinin kimyasal yapıları görülmektektedir.



Şekil 1.3: Reçine asitleri (Öz, 2007).

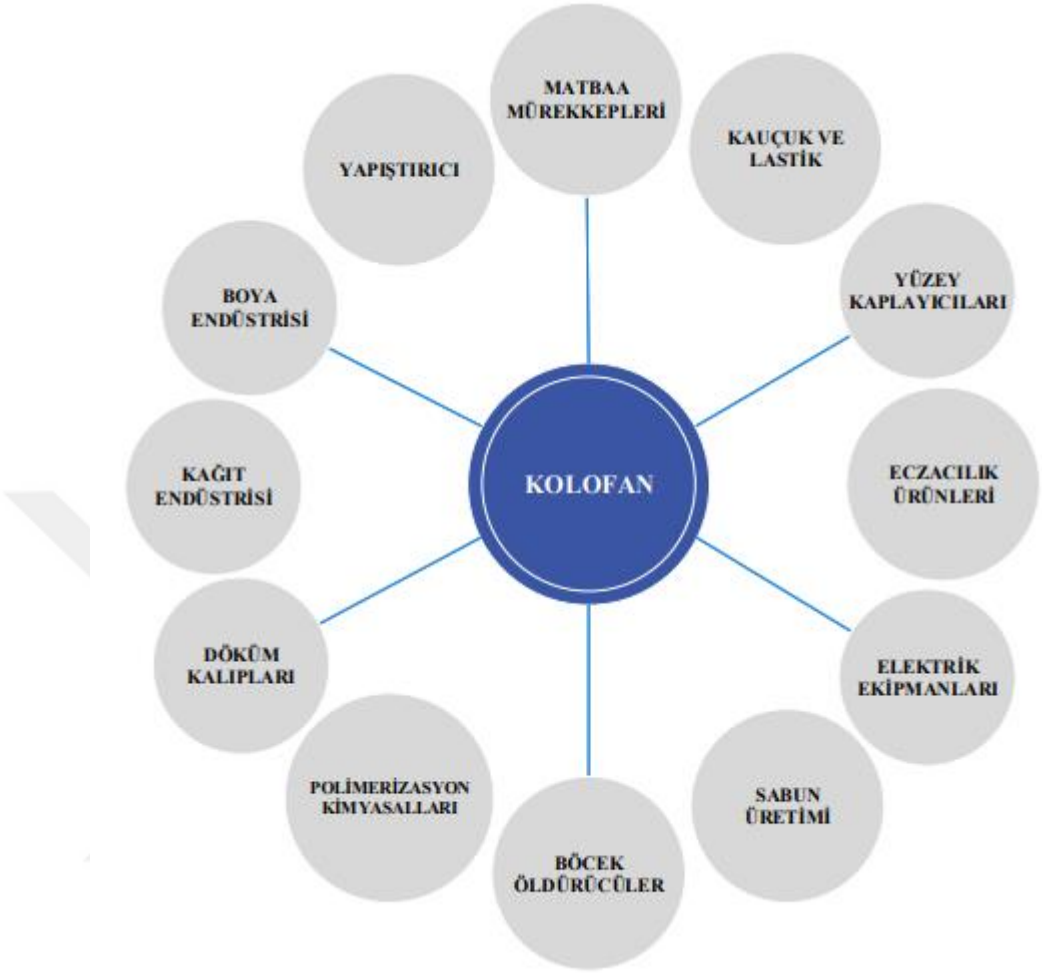
İki adet reaktif bölge içeren abietik asitin birinci reaktif bölgesi, karboksilik asit grubu ve ikinci reaktif bölgesi ise konjuge çift bağlardan meydana gelmektedir. Kolofan türevlerinin tamamı, bu bölgelerin birinde veya her ikisindeki kimyasal reaksiyonlardan kaynaklanmaktadır. Karboksilik asit grubundaki reaksiyonlara, ticari olarakta çok önemli olan esterleşme ve tuz oluşumları örnek olarak verilebilir. Konjuge çift bağlar üzerinde meydana gelen reaksiyonlarla ilgili önemli modifikasyonlarda ise Diels-Alder tipi reaksiyonlar, hidrojenasyon, formaldehit polimerizasyon reaksiyonları yer almaktadır (Gäfvert, 1994). Son üründe istenen özelliklere bağlı olarak; farklı modifiskasyon yöntemlerinin bir araya getirilmesi mümkün olabilmektedir. Genelde, üretilen reçineler, asit sayısı, sabunlaşma sayısı, renk derecesi vb. gibi özellikler ile karakterize edilebilmektedir.

1.3.1.2 Kolofanın kullanım alanları

Kolofan, çam reçinesinin oldukça önemli bir türevi olarak bilinir ve birçok farklı endüstride kullanılmaktadır. Abietik asit gibi reçine asitleri, ester zamkına dönüştürülebilir ve vernik yapımında kullanılabilmektedir. Ayrıca kolofan, müzik aletlerinin yüzeyinde kayganlaştırmayı sağlamak amacıyla kullanılmaktadır (Osete ve diğ., 2004). Sentetik kauçukların yapımında polimerizasyon emülsiyonlaştırıcı ve elektrik sektöründe yalıtım malzemesi olarak kullanılır. Endüstriyel alanda kullanılan tutkallar yapışkanlaştırıcı reçineden yapılmaktadır. Burada yapışkanlaştırıcı reçinede kullanılan kolofan polimerize edilmiş ya da hidroje edilmiş kolofan türevleri olarak yer almaktadır. Reçine asit türevleri, kaplamalarda, boyalarda da bol miktarda kullanılır.

Bunlara ek olarak kağıt endüstrisinde de fazla miktarda yer alan kolafan, kağıda pürüzsüzlük ve hidrofobik bir yüzey vermek için kullanılmaktadır. Bu amaçla kağıt sanayinde kolofanın sodyum tuzu kullanılırken, deterjanlarda ise lipofilik ve hidrofilik

özellikleri sebebiyle kolofanın amonyum tuzu kullanılır (Linlin ve diğ., 2005). Kolofanın kullanım alanları Şekil 1.4'te gösterilmiştir.



Şekil 1.4: Kolofanın kullanım alanları (Reçine Eylem Planı, 2017).

1.3.2 Terebentin

Reçinede uçucu kısım terebentin olarak adlandırılmaktadır (Soltes, 1989). Oldukça önemli bir terpen kaynağı olan çam reçinesi, kaynağının büyük bir kısmını terebentinden sağlamaktadır. Monoterpenler (C_{10}) ve seskiterpenlerden (C_{15}) oluşan kimyasal karışım olarak bilinmektedir (Snow, 1949). Terebentinin ağaçta önemli iki görevi bulunmaktadır. İlki ağaçta yer alan reçine asitlerinin çözünmesini sağlayarak; kolofanın ağaçta bulunan yaralı bölgeye doğru harekete geçirmek, ikinci ise yaralı bölgenin istenmeyen zararlı canlılara (kabuk böcekleri vb.) karşı korumak için; yaralı kısıma kolofan geldikten sonra terebentin buharlaşır ve bu sayede istenmeyen canlılar yapışkan kısma düşerek etkisiz hale gelmektedir (Wallin ve diğ., 2003).

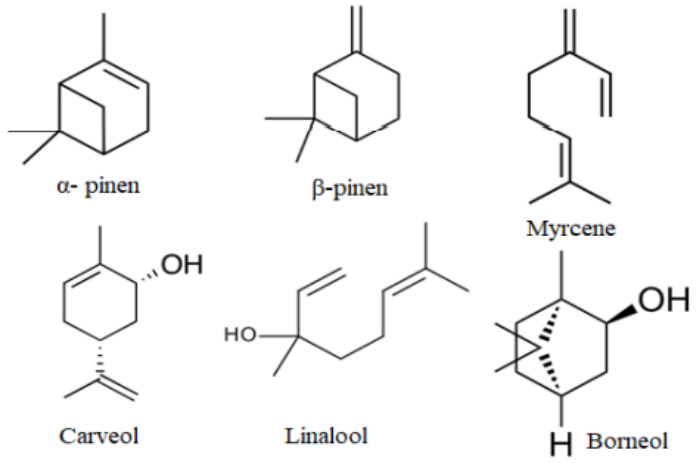
Terebentin ticari açıdan oldukça değerli bir üründür. Geçmişten bu zamana ham reçineden distilasyon ile ayrılmaktadır ve ticari ürünlere dönüştürülmektedir. Bunun yanında terebentin çok etkili bir çözücüdür ve günümüzde hala terebentin çözücü özelliğiyle kullanılmaktadır. Bazı kimyasal reaksiyonlarda ise sentezi başlatan madde olarak kullanıldığı bilinmektedir (Huş, 1959).

1.3.2.1 Terebentinin kimyasal yapısı

Terebentinin yapısında en fazla bulunan terpenlere; α-pinen, β-pinen, linalool, karveol mirsen ve borneol verilebilir. Bunların hem ayrı ayrı kullanıldığı hem de beraber kullanıldığı endüstriler ve ticari olarak önemi bulunmaktadır. Kimya endüstirisinde α-pinen ve β-pinen farklı sentez reaksiyonlarında, özellikle terpenik reçinelerde pinen kaynağı olarak kullanılır.

Bazı terpenler saf hidrokarbonlardan oluşur fakat karbonil ve hidroksil fonksiyonları olan terpenlerde bulunmaktadır (Fink, 2018).

Terebentinin yapısında bulunan önemli terpenlerin kimyasal yapıları Şekil 1.5'te gösterilmiştir.

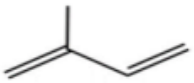
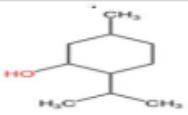
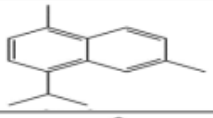
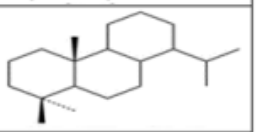
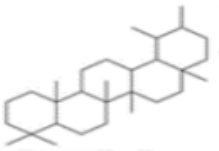


Şekil 1.5: Terebentinin yapısında bulunan terpenlerin kimyasal yapıları (Breitmaier, 2006).

Terpenlerin yapısı belirli bir kurala göre gerçekleşen izoprenlerden türetilmiştir. Literatürde bu kural "izopren kuralı'' olarak yer almaktadır. Bir terpen birimi temelde iki izopren biriminden oluşmaktadır. Bu sebeple terpenlerin genel formülleri $(C_5H_8)_{2n}$ şeklindedir. İzopren birim sayılarına göre, monoterpenler (2 izopren birimi içerir), seskiterpenler (3 izopren birimi içerir), triterpenler (6 izopren birimi içerir), ve

tetraterpenler (8 izopren birimi içerir) olarak sınıflandırılmaktadır (Fessenden ve diğ., 2001).

Şekil 1.6'da terpenlerin izopren yapısına göre sınıflanıdırılması gösterilmektedir.

İsim	İzopren Sayısı	Yapı
İzopren	1 x 5C	
Monoterpenler	2 x 5C	
Seskiterpenler	3 x 5C	
Diterpenler	4 x 5C	
Triterpenler	6 x 5C	

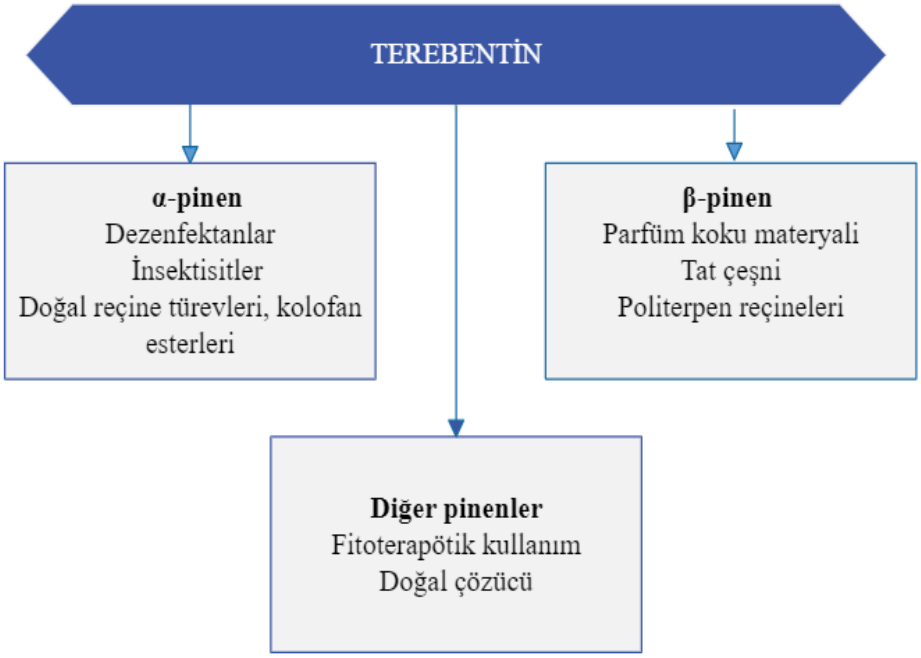
Şekil 1.6: Terpenlerin izopren sayısına göre sınıflandırılması.

1.3.2.2 Terebentinin kullanım alanları

Terebentin ve türevleri, birçok farklı alanda kullanılmaktadır. Bunlara örnek olarak vernik ve yağlı boya sanayinde; fosfor, yağ, kükürt ve parlatıcılar için çözücü olarak kullanılması, seramikte renkli işlemlerin yapımında, sentetik kauçuk üretiminde, balmumu ve diğer mumların çözündürülmesinde, kozmetik sanayinde, insektisitlerin çoğunda; böcek öldürücü olarak kullanılması verilebilir (Reçine Eylem Planı, 2017). Bunlara ek olarak, karveol, linalol, mirsen, terpineol ve felandren, parfüm ve kozmetik sanayinde koku esansı olarak ve gıda sektöründe tatlandırıcı olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, terebentin yapısında bulunan terpenlerin antioksidan ve analjezik özellikleri sebebiyle ilaç sektörü için önemli bir kaynak olabileceği görülmüştür (Gülçin ve diğ., 2003).

Terpen halojenürler, klorlu bir kamfen olan toksafen ve 3-karen, pestisit olarak kullanılmasından dolayı tarım açısından oldukça değerli olduğu vurgulanmıştır (Attia ve diğ., 2011).

Terebentinin kullanım alanlarını gösteren şema Şekil 1.7'de verilmiştir.



Şekil 1.7: Terebentinin kullanım alanları (Reçine Eylem Planı, 2017).

1.4 Terpen Fenolik Reçineler

Terpenler, çam kimyasalları üretiminde izole edilen terebentin damıtma ürünlerinden elde edilen doymamış hidrokarbon sınıfında yer almaktadır (Phun ve diğ., 2017).

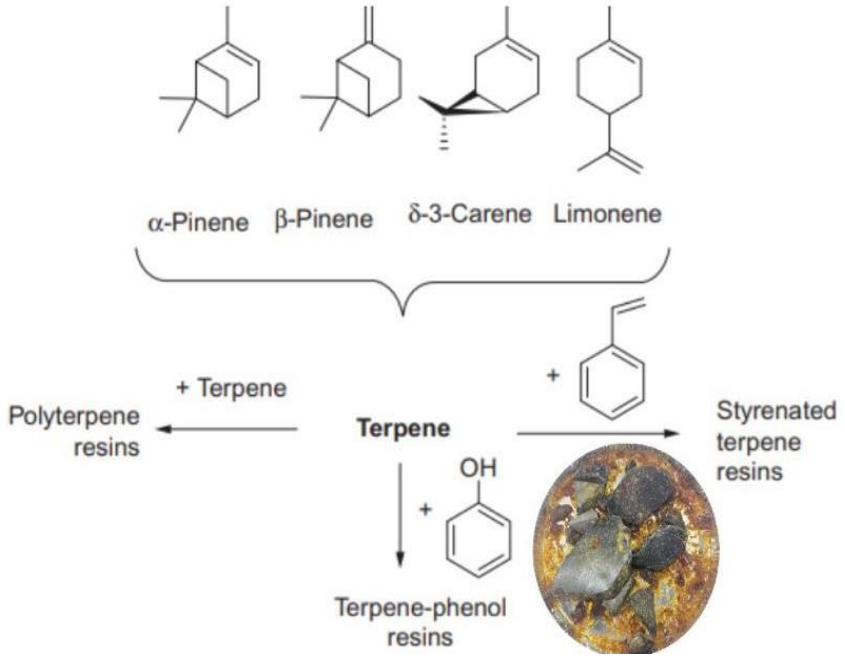
Politerpen reçineler, 1789 yılında ham reçineyi türevlendirebilmek için terebentinin sülfirik asitle muamele edilmesiyle keşfedilmiştir. Rouxeville, terpenlerin yapısında fazlaca düzenli bir şekilde bağlanmış hidrokarbon grubunun olduğunu ve bunları polimerizasyon reaksiyonlarıyla yeni bir ürüne dönüşebileceği fikrinden yola çıkarak terpenleri sülfirik asit ile muamele ederek bir polimerizasyon reaksiyonu gerçekleştirmiş ve bunun patentini almıştır (Rouxeville, 1909).

Ticari olarak kullanılan terpen fenol reçineleri, terpenin bir fenol ile uygun çözücü içerisinde bir katölizör varlığında reaksiyona sokulmasıyla üretilmektedir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra reçineli ürün, solvent ve yan ürünlerinden damıtma yoluyla izole edilir.

Terpenik reçine üretiminde pinen kaynağı olarak terebentinin yapısında en fazla bulunan α-pinen ve β-pinen kullanılmaktadır. Politerpen reçineler, α-pinen, β-pinen ya

da limonenin katyonik polimerizasyonu ile üretilmektedir. Pinen kaynağındaki monomerler bir lewis asidi ile birlikte kopolimerlere dönüştürülür (Fink, 2018).

Günümüzde terpenlerin polimerizasyonu için maleikanhidrit, stiren ve fenol gibi kimyasallar sıkça kullanılmaktadır. Fenol, terpen reçinelerine daha yüksek polarite vermek amacıyla kullanılmaktadır. Böylece reçineler polar elastomer sistemlerle daha uyumlu hale gelerek polar substratlara daha iyi bağlanma sağlamaktadır (Phun ve diğ., 2017). Terpenik reçine üretim reaksiyonları Şekil 1.8'de gösterilmiştir.



Şekil 1.8: Terpenik reçine üretim reaksiyonları (Rubulotta ve Quadrelli, 2019).

1.4.1 Terpen-rosin fenolik reçine

Terpen-rosin fenolik reçineler terpen ve kolofanın aynı anda fenol ile reaksiyona sokulmasıyla elde edilmektedir. Böylece ham reçinenin terebentin ve kolofana ayrılmasına gerek kalmadan, distilasyon masrafı bertaraf edilerek katma değerli bir ürün meydana gelmektedir. Terpen Fenolik Reçine genellikle başka reçineler ile karıştırılarak kullanıldığı için bu karışımın tek basamakta ve ekonomik olarak üretilmesi endüstriyel açıdan oldukça cazip bir fırsata dönüşmüştür.

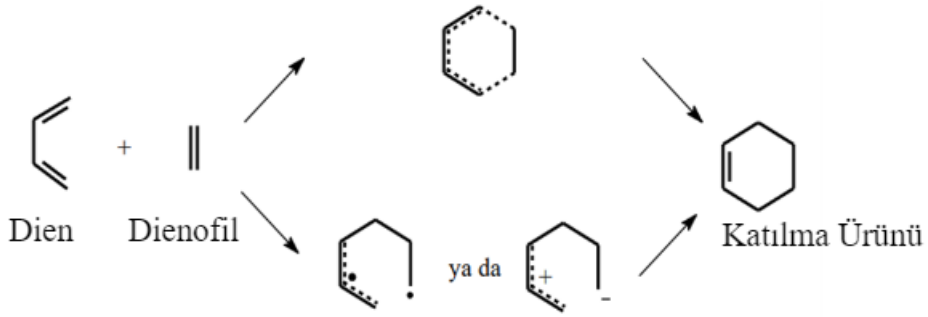
1.4.2 Reaksiyon mekanizması ve katalizör seçimi

Terpenlerin fenol ile verdiği reaksiyon bir Diels- Alder reaksiyonudur ve tüm reaksiyonlar bu mekanizma üzerinden yürümektedir.

Diels-Alder reaksiyonu konjuge dien ile çifte bağ içeren dienofil arasında gerçekleşir ve halkalı bir yapı oluşur. Diels-Alder tepkimesi moleküller arası ya da moleküller arası etkileşimlerle yeni bağların üretilmesiyle birlikte altı üyeli bir halka oluşumuyla sonuçlanır (Munkhbat, 2011).

Reaksiyon, üç π bağın kırılmasıyla birlikte yeni bir π bağı ve yeni σ bağlarının oluşumuyla sonuçlanır. Reaksiyon mekanizmasında oluşan ara üründeki bağların uzunluğu dien ve dienofilin yapısında bulunan bağlı gruplardan dolayı simetrik ya da asimetrik olabilmektedir.

Diels-Alder reaksiyon mekanizması Şekil 1.9'da gösterilmiştir.



Şekil 1.9: Diels-Alder reaksiyon mekanizması (Sauer ve Reiner, 1980).

Terpenik fenolik reçine üretiminde, terpen kaynağı olarak kullanılan α-pinen bir monoterpendir ve yapısında 2 tane izopren bulundurur buda Diels-Alder reaksiyonunda dien görevi, fenol ise dienofil görevi görmektedir.

Reaksiyonda katalizör olarak lewis asitleri kullanılmaktadır. Lewis asitlerine örnek olarak aliminyum klorür, çinko klorür, bor triflorür, kalay tetraklorür verilebilir. Aliminyum klorür, polimerizasyon için gereken süreyi kısaltmada, üretilen katı reçine veriminde etkili olmasında ve ekonomik açıdan uygun olması sebebiyle yaygın olarak tercih edilmektedir (Burroughs, 1939). Lewis asidi katalizörleri sayesinde kompleks olan dienofil daha elektrofilik hale gelmektedir. Diene karşı daha reaktif hale gelerek reaksiyon hızını sıklıkla bölge ve stereoseçiciliği de iyileştirmektedir. Ayrıca Diels-

Alder reaksiyonlarının düşük sıcaklıkta yani termal aktivasyon olmadan ilerlemesini sağlamaktadır (Carey ve Sundberg, 2007).

Diels-Alder tepkimesi siklokatılma reaksiyonlarının arasında en iyi bilinen reaksiyondur. Bu reaksiyon teorik kimyacılar için oldukça önemli bir reaksiyon olarak bilinmektedir (Atalay, 2018; Sauer ve Reiner, 1980). İlaveten Diels-Alder reaksiyonlarının ürünleri, rahatsız edici, istenmeyen yan ürünler oluşmadan yüksek verimle elde edilebilmektedir (Atalay, 2018).

1.4.3 Terpen-rosin fenolik reçinenin kullanım alanları

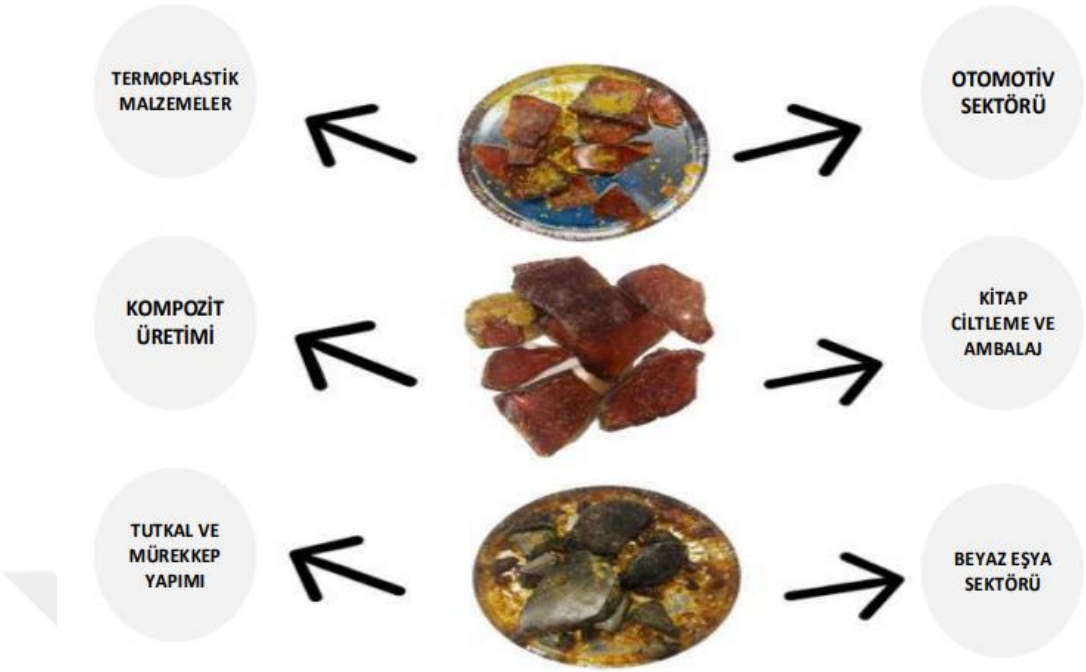
Terpen fenolik reçineler, yapıştırıcı ve mürekkep formülasyonları dahil olmak üzere birçok farklı uygulamada ve mühendislik termoplastiklerin yapımında kullanılmaktadır. Politerpen reçineler, güçlü yapıştırıcı etkiye sahiptir. Yapışkan bantlar, basınca duyarlı yapıştırıcılar, sıcakta eriyen yapıştırıcılar gibi yapıştırıcıların ve sızdırmazlık malzemelerin yapımında sıkca kullanılmaktadır. Lateksteki doğal kauçukla yüksek oranda uyumu ve lastik kauçuğuna mükemmel bir şekilde yapışması sebebiyle yapışkanlaştırıcı olarak yine terpen fenolik reçineler kullanılmaktadır.

Terpen polimerlerinin yüksek kristalliğe sahip polipropilene düşük seviyelerde dahil edilmesi, önemli oranda geliştirilmiş nem bariyeri özelliklerine sahip bir ürün sağlamaktadır (Fink, 2018).

Ek olarak terpen fenolik reçineler mühendislik uygulamalarında özellikle plastiğin boyanabilirliği arttırdığından dolayı beyaz eşya ve otomotiv sektöründe de kullanılmaktadır.

Fosil kaynakların giderek azalması, son zamanlarda biyolojik kaynaklardan elde edilen malzemelerin kullanımını arttırmıştır. Bu nedenle terpen reçinelerinin kullanımı da giderek önem kazanmaktadır (Fink, 2018).

Terpen fenolik reçine kullanım alanları Şekil 1.10'da verilmiştir.



Şekil 1.10: Terpen-rosin fenolik reçine kullanım alanları.

1.5 Reçinenin Ekonomik Önemi

Ham reçineyi, ABD gibi gelişmiş ülkeler %100 oranında endüstriyel ürünlere dönüştürürken, Çin, Arjantin, Brezilya, Endonezya ve Hindistan gibi ülkelerde ise %40-100 oranında endüstriyel ürünlere dönüştürülerek değerlendirilmektedir. Bu oranlar, reçine ve türevlerinin endüstriyel anlamda oldukça değerli olduğunu ortaya koymaktadır (Hodges, 1997; Magrans vd., 1999).

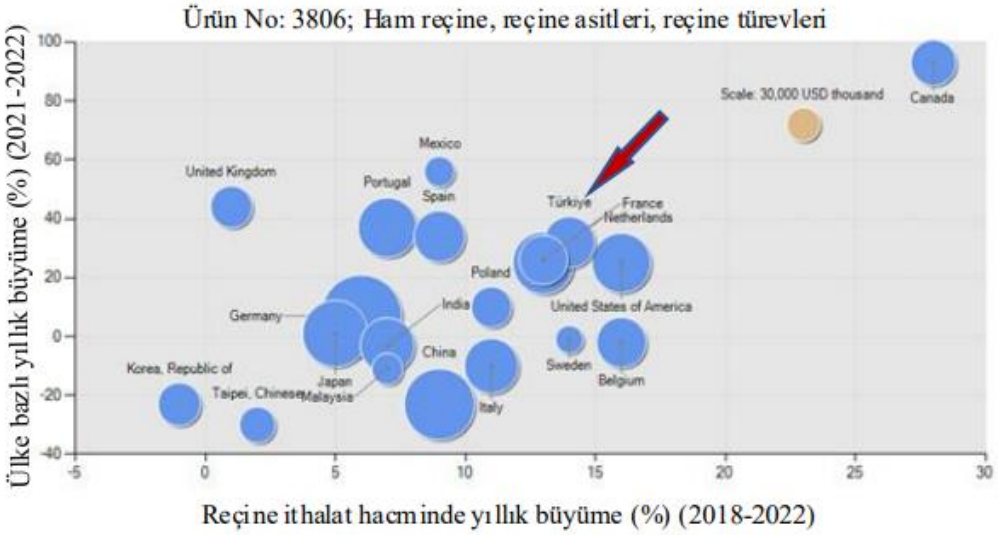
2019 yılında yapılan kolofan ve türevleri çalıştay sonuç raporunda ülkemizde kolofan ve terebentinden elde edilen ürünlerin dış ticaret hacminin yaklaşık 600 milyon dolar olduğu belirtilmiştir. Pek çok ülke kendi kaynaklarını kullanıp ihracat yaparken, ülkemizde mevcut olan potansiyel kullanılamamakta ve reçineye olan ihtiyaç ithalat yoluyla karşılanmaktadır.

Ülkemizde Kızılçam (Pinus brutia Ten.) 5,8 milyon hektar ve Sahil çamı (Pinus pinaster) 77 bin hektar alana yayılmaktadır (Atik ve diğ., 2019).

Türkiye, reçine üretimine elverişli kızılçam ormanlarına sahip olmasına rağmen, ülkemizde sanayisel anlamda reçine üretimi yapılamamaktadır. Türkiye'nin bu

anlamda tamamen ithalatçı konumda olması ülkemizin ekonomisi açısından ciddi bir kayıp olarak görülmektedir (Atik ve diğ., 2019).

Şekil 1.11'de 2018-2022 yılları arasında ham reçine ve türevlerinin ithalat hacminde yıllık büyüme yüzdeleri, TÜİK verilerine göre ithalat miktarları Çizelge 1.2'de verilmiştir.



Şekil 1.11: Ham reçine ver türevlerinin küresel pazarda yıllık büyüme yüzdeleri (Trademap, 2022).

Türkiye'nin ithalatının yıllık büyümesi 2018-2022 yılları arasında %14 iken bu rakam 2021-2022 yılları arasında %34 olmuştur. 2022 yılında ithalat edilen değer 71.328 bin dolar olarak kaydedilmiştir.

Çizelge 1.2: TÜİK verilerine göre ülkemizin reçine ve türevleri ithalatı(Atik ve diğ.,2019).

Yıl	Miktar (ton)	Bedel (mil. USD)
2015	8.800	17
2016	9.950	15,5
2017	11.300	16,5
2018	11.800	19,7

Bu rakamlar, reçine ve türevlerinin endüstriyel anlamda önemini açık bir şekilde ortaya koymaktadır. Özellikle ülkemizin reçine üretimine uygun kızılçam ormanlarının birinci sıralarda olması ve Akdeniz bölgesinde yer alan çam reçinesinin kalitesi göz önünde bulundurulduğunda, Türkiye'nin küresel pazarda avantajlı bir konuma sahip olduğu görülmektedir. Bu hammadde potansiyelinin kara dönüştürülmesi ülkemiz ekonomisi açısından oldukça önemli bir yere sahiptir.

1.6 Dünya'da Reçine Üretimi ve Ticareti

Çam ağaçları, Avrupa, Orta ve Kuzey Amerika'da ve Asyanın bir çok yerinde ve Kuzey Afrika'nin küçük alanlarını kaplamaktadır. Buna ilave olarak, odun hamuru veya kereste için yaygın olarak dikilmişlerdir ve Güney Amerika ve Afrika'da büyük tarımsal işletmeler bulunmaktadır (Coppen, 1995).

ABD başta olmak üzere gelişmiş ülkelerde, ham reçinenin endüstriyel ürünlere dönüştürülerek iç pazarda kullanılma oranı %100 iken Çin, Brezilya, Arjantin, ve Hindistan gibi ülkelerde bu oranın %40-100 olduğu görülmektedir. Bu oranlar reçine ürünlerinin endüsriyel değer açısından önemini göstermektedir (Hodges, 1997; Öz, 2007).

Reçine üretimine bakıldığında dünyada en fazla reçine üretimi yapan ülke Çin Halk Cumhuriyetidir, fakat çoğunu kendi pazarında tüketmekle beraber uluslararası ticarette yer almamaktadır (Coppen, 1995). Çin en büyük reçine üreticisi konumundadır. Dünya üretiminin %70'den sorumluyken aynı zamanda dünya pazarını ve fiyatlarını baskın bir şekilde kontrol etmektedir. Fiyattaki dalgalanmaların sonucu olarak, sanayi döngüsel olarak istikrarsızlığa uğramaktadır (Palma ve diğ., 2012). Endonezya, Brezilya ve Çin'den sonra terebentin ve sakız reçine üretiminde üçüncü sırada yer almaktadır (Aydın, 2017; Fachrodji ve diğ., 2009; Sukarno ve diğ., 2015).

Reçine üretiminin, güçlü sosyo-ekonomik değerinden dolayı, reçine üretimini ve verimini arttırmak amacıyla çeşitli çabaların sarf edildiği görülmüştür. Genel olarak reçinenin kalitesinin artırılması, ahşap kalitesinin arttırılması için yapılan çalışmalar ile birleştirilmektedir. Buna ilave olarak yeni yaralama ve toplama yöntemleri araştırılmaya devam etmektedir (Hodges, 1997).

Son yıllara bakıldığında dünyada reçine üretiminin yaklaşık 2.430.000 ton olduğu ve bunun 1.380.000 tonunun doğal reçine, geriye kalan 1.050.000 tonun ise petrol bazlı reçineden kaynaklandığı tahmin edilmektedir. Gelecek yıllarda hem doğal reçine üretiminin hem de petrol bazlı reçine üretiminin artması öngörülmektedir (Odabaş-Serin ve diğ., 2014).

Bununla birlikte, reçine üretiminin birçok farklı ülkede başlandığı yine birçok ülkede reçine üretiminin azaldığı görülmektedir. Buna örnek olarak son on yılda reçine üretiminin önemli düzeyde arttığı Endonezya'dır ve şu an da dünyada en büyük üreticiler arasında yer almaktadır. Tayland, Kenya, Yunanistan gibi diğer küçük üreticilerin üretimi ihracat için değil iç pazardaki ihtiyaçlara yöneliktir.

Kolofan ve terebentinin gelecekte dünya pazarı Çin, Portekiz, Brezilya ve Endonezya'daki üretim gücüne bağlanmaktadır. Buna ek olarak Çin'deki tüketime bağlı olarak sanayileşme ve reçine ürünlerinin yerel tüketiminin artması sonucu ihracata azalma olarak yansıyacaktır.

Reçine üretilmeyen neredeyse bütün ülkelerde kolofan ve terebentin veya türevleri ithal edilmektedir. İthal kolofanda en önemli pazarlar; Avrupa'nın Batı ülkeleri bilhassa Almaya, Fransa, Japonya, Güney Kore, Hindistan ve Amerika Birleşik Devletleri'dir. Genellikle Avrupa topluluğu en büyük ithalatçı ve tüketici konumunda yer almaktadır. Avrupa'da çam terebentinin en önemli ithalatçıları arasında İspanya ve Fransa yer almaktadır. Bu ülkeler reçineyi işleyerek yerli tüketim ve ihracat amaçlı alt türevlerini üretmektedirler. Terebentinin diğer önemli ithalatçıları arasında Japonya ve Hindistan yer almaktadır (Coppen ve Hone, 1995).

1.7 Türkiye'de Reçine Üretimi ve Ticareti

Türkiye'de 1874 yılına kadar plansız bir şekilde reçine üretimi yapılırken 1874'te reçine üretim tekniği ile ilgili yönetmelik yürürlüğe konmuştur. Planlı döneme geçiş ise 1874-1959 yılları arasında gerçekleşmiştir. 1959 yılında ise planlı dönem başlamış ve günümüze kadar devam etmiştir. 1959 yılından sonra reçine üretiminde Mazek çizgi yöntemi kullanılmış ve Orman Genel Müdürlüğü (OGM) tarafından "Reçine talimatı" yönetmeliği yürürlüğe konmuştur (Altıntas, 2017; Deniz, 2017). 2017 yılında Orman Genel Müdürlüğü tarafından hazırlanan asit pasta yöntemine göre reçine üretimi ve satış esaslarının belirlendiği 'Odun Dışı Orman Ürünleri Reçine Eylem Planı' yönetmeliği çıkarılmıştır

Ülkemizde reçine üretimine elverişli kızılçam orman varlığı yönünden dünyada ilk sıralarda olmasına rağmen, ticari anlamda reçine üretimi yapılamamaktadır. İthalatçı konumunda yer almamız ekonomik kayıplar gibi ciddi sorunlara yol açmaktadır (Önal, 1995).

Türkiye'de son yıllarda ithalat ve ihracat verilerine bakıldığında, reçine ithalatı; 2014 yılında 22 423 007 dolar, 2015'de 17 093 635 dolar, 2016'da 15 620 821 dolar olarak verilmiştir. Reçine ihracatı ise, 2012 yılında 1 709 746 dolar, 2013 yılında 1 967 434 dolar, 2014'de 2 036 254 dolar, 2015'de 1 538 398 dolar, 2016'da ise 1 602 982 dolar olarak verilmiştir (Reçine Eylem Planı, 2017-2021).

Türkiye'nin potansiyel reçine verimi yaklaşık 25 000 ton/yıla çıkabilmektedir ancak ağaç başına düşen reçine verimi dünyada 3 kg/yıl olup, Türkiye'de ise bu oranın 1 kg/yıl olduğu görülmektedir (Acar ve diğ., 2000). Bu farkın temel nedenlerinde biri, diğer ülkelerde reçine üretimine özel orman alanlarının varolmasıdır. Reçine üretimi yapan ülkeler büyük tarımsal alanları oluşturarak hızlı ve kısa sürede üretim yapmaktadır.

Ülkemizde, reçine üretim amaçlı orman yetiştiriciliği gelişmediğinden var olan ormanlarda üretim yapılmaktadır. Reçine üretimine elverişli ormanlarımızın fazlalığı bir avantaj oluştursa da, ormanlarımızın topagrafik yapısı işçilik ve maliyete artış olarak yansımaktadır (Önal, 1995).

Birçok farklı sektörde kullanabilen reçine çok önemli bir endüstriyel ürün olarak görülmektedir (Acar, 2000). Ülke ekonomisi içinde oldukça önemli olan reçine için, reçine üreticileri desteklenmeli ve reçine üretim tesisleri için teşvikler getirilerek kredi imkanları sağlanmalıdır (Deniz ve diğ., 2015).

1.8 Tezin Amacı

Tez çalışması, çam köklerinden ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen ham reçine ve damıtma ürünü terebentin kullanılarak terpen-rosin fenolik reçine üretimi hedeflenmektedir. Yeni bir metot kullanılarak üretilecek olan terpen fenolik reçine sentezinde terpen kaynağı olarak terebentin ve ham reçine kullanılmıştır. Çalışma, terpen ve fenolün bir katalizör varlığında reaksiyona sokulduğu ve oluşan reçineli ürünün vakumlu damıtma yolu ile reaksiyon karışımından ayrıldığı bir işlemi kapsamaktadır. Beş farklı sıcaklıkta (40°C, 50°C, 60°C, 70°C ve 80°C) üretilen terpen-rosin fenolik reçine örneklerinde sıcaklık etkisini incelemek amaçlanmaktadır. Bu amaç doğrultusunda, sentezlenen ürünlerin temel kimyasal ve fiziksel özellikleri karakterize edilmiştir.

Ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen ham reçine üretiminde hammadde olarak, üretim artığı olarak kesimden sonra ormanda bırakılan karaçam ve kızılçam dip kütük ve kökleri kullanılmaktadır. Burada bahsedilen çam kökleri, yanmış ya da bozuk orman alanlarının toprak altında kalmış ürünlerdir. Kesim sonrası geriye kalan kökler veya yangın sonrası toprak altındaki çam köklerinin kullanılması hem doğaya hem de ekonomiye olumlu yönde katkılar sağlamaktadır. Ormanlarda yapılan planlı ağaç

kesimlerinin ardından geriye kalan çam köklerinin toprak altından çıkarılmasıyla hammadeye ulaşılır. Kök çıkarma işlemi, bu alanda çalışacak orman işçilerine önemli ölçüde ekonomik katkı sağlarken aynı zamanda istihdam yaratır (Reçine Eylem Planı, 2017). Bu bağlamda tez çalışmasının olası sonuçları arasında istihdam oluşturma ve bölgesel kalkınma yer almaktadır.

Ülkemiz reçine üretimine elverişli kızılçam ormanlarına sahip olmasına rağmen, ticari alanda arzu edilen seviyede reçine üretimi yapılamamaktadır. Terpen-rosin fenolik reçine ve diğer reçine türevleri tamamen ithalat yoluyla karşılanmaktadır. Bu gibi sentetik olan reçine türevlerinin kullanımı, insana sağlığına ve doğaya olumsuz yönde birçok etki bırakmaktadır. Çalışma kapsamında, milli kaynaklarımızı etkin bir şekilde kullanarak hem sürdürülebilirliğe hem de ekonomik ve stratejik kalkınma hedeflerine hizmet etmek amaçlanmaktadır.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Reçine ve türevlerinin eldesi, eski zamanlardan günümüze birçok araştırmacının dikkatini çekmiş ve araştırmalara konu olmuştur. Literatüre bakıldığında, terpenik reçine üretimiyle ilgili çok sayıda endüstriyel patent ve çalışma olduğu görülmüş ancak terpen kaynağı olarak terebentin ve ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen ham reçine (CWR) kullanılarak daha önce üretim yapılmadığı görülmüştür.

Rouxeville (1909), terpenlerin yapısında bulunan ve düzenli bir şekilde bağlanan hidrokarbonları sülfirik asitle muamele ederek polimerizasyon işlemi gerçekleştirmiş ve bunun patentini (US919248) almıştır (Rouxeville, 1909).

Burroughs (1939) aldığı patentte (US2335912), terpen monomerlerini kaynama noktalarına göre ayrı bileşenlere ayırmak için fraksiyonlama işlemleri mümkün oldukça, terpen reçine yapımında, yüksek yumuşama noktası ve yüksek verim sebebiyle β-pinenin tercih edildiğini bildirmiştir (Burroughs, 1939).

Sproat, A. (1967) yaptığı çalışmada, α-pinen reçinesinin yumuşama noktasını 130 °C'a kadar çıkarabilen bir dialkil kalay diklorür ve aliminyum klorürden oluşan bir yardımcı katalizör sisteminin patentini (US3354132) patentini almıştır (Sproat, 1967).

1969 yılında ise A. Patellis ve H. Nufer, reçine yumuşama noktasının 110 °C'den az olmaması sağlamak amacıyla trietilamin ve aliminyum klorürden oluşan bir yardımcı katölizör kullanımı önermiş ve bunun patentini (US3466271) almışlardır. Çalışmada tercih edilen reaksiyon sıcaklığı 20-40 °C arasındadır (Patellis ve Nufer, 1969).

Shen Zhaobang 1995 yılında Çin'de kimyasal odun dışı orman ürünleri üretimi ve standartları ile ilgili çalışmasında, Çin'de yer alan çam kaynaklarından, türlerinden, akma reçine (gum oleoresin) kimyasal bileşiminden ve terpenik reçinenin teknik özelliklerinden bahsetmiştir. Genel olarak, poli-a-pinen, polip-pinen, poli limonen reçinesi ve diğer terpen polimerleri olmak üzere dört tip terpen reçinesine değinen Zhaobang, polimerizasyon reaksiyonunun, çözücü olarak toluen veya dimetilbenzen kullanılarak oda sıcaklığında veya daha düşük sıcaklıklarda bir katalizörle gerçekleştirilebileceğinden bahsetmiştir. Katalizör bileşimi, polimerizasyon sıcaklığı

ve nihai ürün damıtma koşullarının düzenlenmesiyle, farklı yumuşama noktalarına (80 – 120 °C) sahip reçine üretilebileceğini belirtmiştir (Zhaobang, 1995)

Rodrigues-Correa ve arkadaşlarının (2013) yaptığı çalışmada, reçine elde etme tekniklerini inceleyerek reçinenin ekolojik ve biyolojik yönünü değerlendirmiş ve bilhassa terebentin yapısında var olan terpenlerin endüstriyel alanlarda kullanılabileceğinden bahsetmiştir (Rodrigues ve diğ., 2013).

Huş (1959), kolofan ve terebentinin ülkemizde kullanılabilirliğini değerlendirdiği bir çalışma yapmıştır. Bu çalışmada, reçine ve türevlerinin önemini vurgulamış ve özellikle terebentin yapısında %80 oranında monoterpenlerin var olduğunu ve bunlardan sentezlenebilecek reçine türevlerinin bir çok farklı endüstriyel uygulamalarda ki açığı kapatabileceğine vurgu yapmıştır (Huş, 1959).

Perry, 1968 yılında Amerika'da reçine üretimini ve kullanım alanlarını incelediği bir çalışma gerçekleştirmiştir. Reçinenin ilerleyen dönemlerde daha da önem kazanacağına vurgu yapmıştır (Perry, 1968).

Zinkel 1975 yılında yayınladığı çalışmada, ham reçine ve fraksiyonlarının kimyasal içeriklerinden akma reçine, talloil ve ekstraksiyon reçinesi bazında bahsetmiş ve endüstriyel uygulamalarda reçine üretimi yapabilmek için gereken proses adımlarına yer vermiştir. Ekstraksiyon reçinesinden elde edilen kolofanda yaklaşık %50 oranında abietik asit, terebentin yapısında ise %70-80 oranında α-pinen bulunabileceğine değinmiştir (Zinkel, 1975).

Shiwei Liu ve arkadaşları 2013 yılında terpenik reçine üretiminde, lewis asidik iyonik sıvıları (IL) kullanarak a-pinenin polimerizasyonu ile ilgili bir araştırma yapmıştır. Sonuçlar, 1-(1-etil asetat-il)-3-metilimidazolyumkloroalüminatların ([EtOCOCH2-mim]Cl-AlCl3) a-pinenin polimerizasyonu için mükemmel katalitik performansa sahip olduğunu göstermiştir. IL'nin tekrar kullanılabilirliğini araştırmak için $[EtOCOCH_2\text{-mim}]Cl\text{-}AlCl_3$ (x = 0.67) optimum deneyler altında geri dönüşüm deneylerini yaparak beş kez tekranabilirliğini bulmuştur. Bu bağlamda, terpen reçine üretimde çevre dostu ve temiz içerikli bir strateji geliştirilmiştir (Liu ve diğ., 2013).

Baldwin ve arkadaşları 1958 yılında yaptıkları bir çalışmada, farklı reçinelerde bulunan reçine asitlerinin içeriklerini belirlemiş ve farklı ağaç türlerinden elde edilen reçinelerde kromotografik analizler yapmışlardır. Sonuç olarak, reçinede en fazla

bulunan reçine asidinin abietik asit olduğunu tespit etmişlerdir (Baldwin ve diğ., 1958).

Mercier ve arkadaşları (2009); terpenlerin yapısını ve farmakolojik özelliklerini inceleyen bir çalışma gerçekleştirmiş ve terebentin yapısında en fazla bulunan terpen grubunun pinenler olduğunu göstermiştir (Mercier ve diğ., 2009).

Katyonik polimerizasyon, terpen reçinelerin üretimi için yaygın olarak kullanılan yöntem olmasına rağmen, bazı uygulamalarda hala radikal polimerizasyon yöntemleri kullanılmaktadır. W. Linquist (1941), terpen monomerlerini (dipenten, β-pinene, α-pinene,) maleik anhidriti ve isteğe bağlı bir şekilde stiren veya akrilonitril 'i polimerize etmek için benzoil peroksit gibi radikal başlatıcıların kullanıldığı bir yöntem geliştirmiş ve bunun patentini (US2383399) almıştır (Linquist, 1941).

Paul O. Powers (1941) yılında aldığı patentte (US2343845) , β-pinen, α-pinen gibi terpen monomerlerini, farklı sıcaklıklarda bor triflorür (BF_3) katalizörü varlığında fenol ile reaksiyona sokmuş ve oluşan reçineyi farklı distilasyon yöntemleri (buhar, vakumlu) kullanarak reaksiyon karışımından ayırmıştır. 30 °C'de hazırlanan örnekte yumuşama noktasını 105 °C bulunurken, reaksiyon sıcaklığını 45-55 °C'de tuttuğu örnekte ise yumuşama noktasını 78 °C olarak bulmuştur. Farklı deney grupları üzerinde yapılan bu çalışmada, erime noktalarını bilye-halka metodu ile belirlemiş ve en yüksek erime noktasına sahip olan terpenik reçinenin; vakumlu distilasyon yöntemi ile β-pinenin kullanıldığı olarak belirlemiştir (Powers, 1941).

Beglinger (1958), reçineli ağaçların ürünlerinde distilasyon verimlerini incelediği çalışmasında, verimi arttırmak için odunun iyi bir şekilde yongalama işlemine tabi tutulmasını ve distilasyon yönteminde özel kolonlardan yararlanılması gerektiğini belirtmiştir (Beglinger, 1958).

Naile Angın 2020 yılında yayınladığı tez çalışmasında, çam köklerinden elde edilen ekstraksiyon reçinesinde farklı distilasyon yöntemleri kullanrarak terebentin ve kolofan elde etmiştir. Terebentinde bulunan uçucu bileşikleri Gaz Kromotografi (GC) ve Kütlespektroskopisi (MS) cihazı ile analiz ederek terebentinde en yüksek oranda α-Pinene miktarı %84,07 olarak su buharı altında vakumlu damıtma yöntemiyle elde edilen terebentinde bulmuştur. Kolofanda reçine asitlerinin tespiti için yapılan GC-MS analizde ise kolofanda abietik asit türevlerini yaklaşık %50 oranında olduğunu tespit etmiştir (Angın, 2020).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyal

Tez çalışmasında ham madde olarak çam köklerinden ekstraksiyon yöntemi ile elde edilmiş olan ekstraksiyon reçinesi kullanılmıştır. Kökler arasında, Kaz Dağları'nda bulunan Kızılçam (*Pinus brutia* Ten.), Fıstıkçamı (*Pinus pinea*) ve Sarıçam (*Pinus sylvestris* L.) yer almaktadır. Kullanılan çam kökleri, yanmış, bozuk orman alanlarının toprak altında kalan kısmı ya da yangın sonrası toprak altında kalan çam kökleridir. Deneylerde, toluen (Sigma Aldrich), fenol (Sigma Aldrich), sodyum bikarbonat (Sigma Aldrich), fenolftalein (Sigma Aldrich), etil alkol (IsoLab, %99.9) ve hekzan (Sigma Aldrich) kullanılmıştır.

Çalışma kapsamında ham madde olarak kullanılan ham reçinenin tamamı Balıkesir-Edremit'te yer alan İVA Reçine Biyokütle San. A.Ş'den bedelsiz olarak temin edilmiştir. Ham reçine, çalışma boyunca güneş görmeyen bir yerde ağzı kapaklı plastik bir kapta muhafaza edilmiş ve içerdiği terebentinin uçmaması için özen gösterilmiştir.

3.2 Yöntem

Tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen deneyler, Bursa Teknik Üniversitesi (BTÜ) Orman Endüstri Mühendisliği Laboratuvar'ında gerçekleştirilmiştir. Beş farklı sıcaklıkta (40°C, 50°C, 60°C, 70°C ve 80°C) sentezlenen terpen-rosin fenolik reçineler (TRFR) için yapılan renk analizi, asit sayısı ve sabunlaşma sayısı analizleri üç tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir.

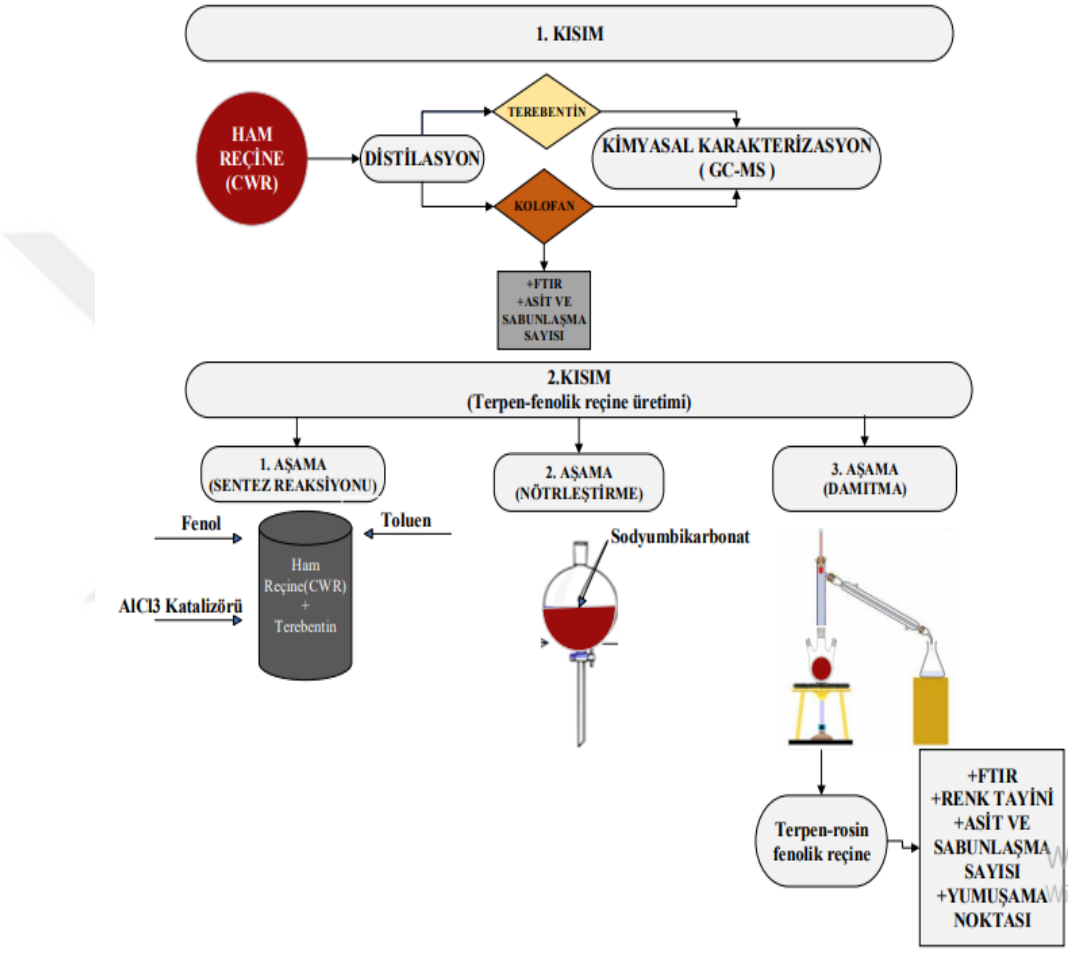
TRFR'in fizikokimyasal özelliklerinin belirlenmesine yardımcı olan asit sayısı TS 4862, sabunlaşma sayısı TS 4863, yumuşama noktası (Ring and Ball) tayini TS 9070 standartları kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

TRFR örneklerinin TRFR sentezin gerçekleşip gerçekleşmediğini anlamak amacıyla ATR donanımlı Bruker Tensor 37 marka cihazda FTIR (Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi) analizi yapılmıştır.

Renk analizi, Konica Minolta CM2600D marka renk ölçer ile ölçümler yapılmıştır.

Distilasyon sonucu elde edilen terebentin ve kolofanın kimyasal karakterizyonu için GC-MS (Agilent) marka cihazda yapılan analizleri Bursa Teknik Üniversitesi Merkez Araştırma Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir.

Terpen-rosin fenolik reçine üretiminin deneysel aşamaları Şekilde 3.1'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1: Terpen-rosin fenolik reçine üretim aşamaları.

3.2.1 Ekstraksiyon reçinesinin distilasyonu

Ham reçine vakum altında distilasyon işlemi uygulanarak terebentin ve kolofana ayrılmıştır. Bu işlemde sıcaklık ayarlı manyetik karıştırıcılı ısıtıcı (Elektromag) kullanılmıştır. Yoğuşturucu olarak ise vakum çıkışı ve su soğutmalı olan soğutucu kullanılmıştır.

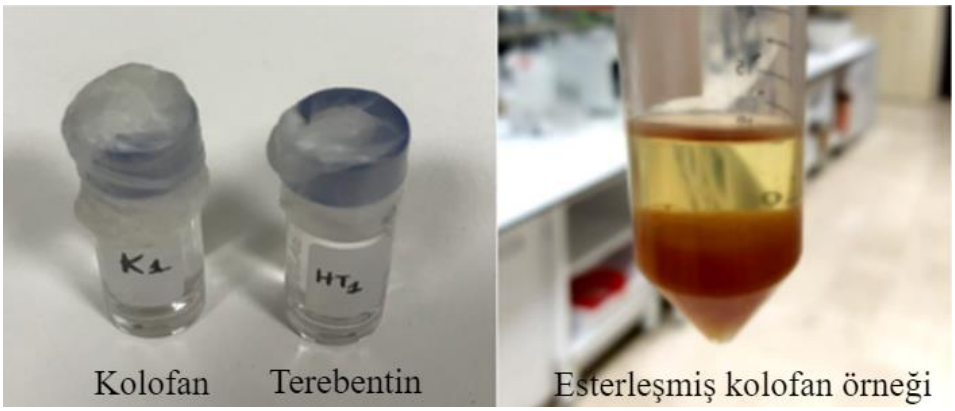
Distilasyon işlemine 30 °C'de başlanarak 240 °C'ye kadar aşamalı olarak sıcaklık artışı yapılmıştır. Her 10 dakika bir 10 °C sıcaklık artışı yapılarak toplam 3,5 saatte işlem tamamlanmıştır. Distilasyon süresi boyunca vakum pompası (Vacuubrand) ile saatte 0,75 m^3/saat emme gücüyle 200 mbar vakum uygulanmıştır. İşlem bitiminde, kolofanın sertleşmesi için 3 saat boyunca oda sıcaklığında bırakılmış ve sonrasında saklamak için kilitli poşetlere koyulmuştur. Terebentinin fazında ise uçmasını engelleyecek şekilde ağzı kapaklı cam şişede 4 °C'de buzdolabında saklanmıştır. Deneyler aynı parametreler ile üç tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir.

3.2.2 Kimyasal bileşenlerin karakterizasyonu

Terebentin ve kolofanın yapısındaki kimyasal bileşenler GC-MS cihazı (Agilent) ile karakterize edilmiştir. Kolofan esterleşme ön işleme tabi tutulmuş ve sonrasında cihaza enjekte edilmiştir.

Terebentinden alınan örnek hekzan ile 1:50 oranında seyreltimiş ve sonrasında cam viallerde cihaza yerleştirilmiştir. Uçucu bileşenlerin tespiti için gerçekleştirilen yöntemde taşıyıcı gaz olarak helyum (He) gazı, sabit faz olarak ise Agilent HP-5MS (%5 fenil metil siloksan çapraz bağlı; 0,25 µm; 30 m x 0,250 mm) kapiler kolonu kullanılmıştır. Sıcaklık ayarı 60 °C'de 10 dk bekletilip 4 °C /dk artış hızı ile sıcaklığın 220 °C'ye çıkarılması, 220 °C'de 10 dk bekletilip sonrasında 1 °C artışlar ile 240 °C'ye çıkarılması şeklinde ayarlanmıştır. Metotda enjektör sıcaklığı 250 °C, iyonizasyon enerjisi ise 70 eV olarak belirlenmiştir.

Kolofandan alınan 0,3 gram örnek tartılarak balon içerisine koyulmuştur. Daha sonra balona 5 ml %2'lik metanollü KOH ilave edilmiş ve balon içerisindeki karışıma geri soğutucu kullanılarak 5 dk süresince kaynatma işlemi uygulanmıştır. Böylelikle kolofanın içinde bulunan reçine asitlerinin metil esterlerine dönüşmesi sağlanmıştır. Daha sonra karışım üzerine 5 ml hekzan eklenmiş ve esterleşmiş numuneler hekzan fazına geçmiştir. Faz ayrımı için örnekler 10 dakika boyunca santrifüj işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen üst faz GC-MS analizin de kullanılmıştır. GC-MS cihazına verilmeden önce kolofan ve terebentin örneği ve esterleşmiş kolofan örneği Şekil 3.2' de gösterilmiştir.



Şekil 3.2: GC-MS analizi için hazırlanan kolofan ve terebentin örnekleri.

3.2.3 Terpen-rosin fenolik reçine üretimi

Ham reçinenin kolofan ve terebentin türevlerine ayrılması sonrasında terpen-rosin fenolik reçine üretimine geçilmiştir. Terpen kaynağı olarak ham reçine ve damıtma ürünü olan terebentin kullanılmıştır. Terpen ve fenol bir lewis asidi olan ve katalizör görevi gören $AlCl_3$ ile Parr reaktörde reaksiyona sokularak, Diels-Alder katılma reaksiyonuyla sentezlenmiş ve oluşan reçineli ürün vakum altında damıtma yoluyla izole edilmiştir. Terpen-rosin fenolik reçine üretim reçetesi Çizelge 3.1'de verilmiştir. Reçete, ön deneme sonuçlarına ve literatür taranarak ilgili çalışmalara göre belirlenmiştir (Powers, 1941; Patellis ve Nufer, 1969).

Çizelge 3.1: Terpen-rosin fenolik reçine üretim reçetesi.

Deney adı	Terebentin (g)	Ham reçine (g)	Fenol (g)	Toluen (g)	Sıcaklık (°C)	Basınç (atm)	Katalizör (g)
T_{40}	50	100	25	250	40	1	2
T_{50}	50	100	25	250	50	1	2
T_{60}	50	100	25	250	60	1	2
T_{70}	50	100	25	250	70	1	2
T_{80}	50	100	25	250	80	1	2

Eşitlik 3.1 kullanılarak her deneye ait verim hesaplanmıştır. Burada oluşan ürün ile reaksiyona giren toplam madde miktarı (ham reçine + terebentin + fenol) oranlanarak verim hesabı yapılmıştır.

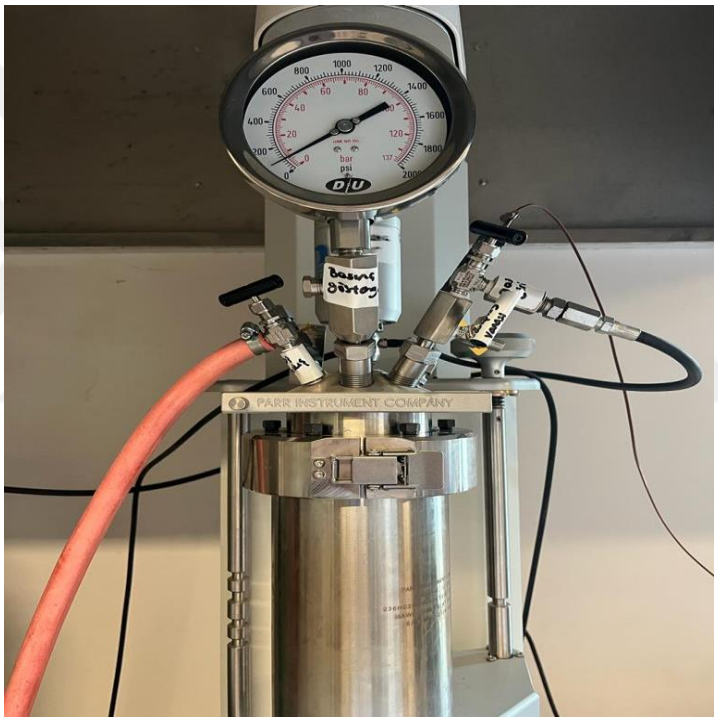
$$\%\text{Reaksiyon verimi} = [\, W / Wg \, x100 \,] \qquad (3.1)$$

W = Ürün miktarı (g)

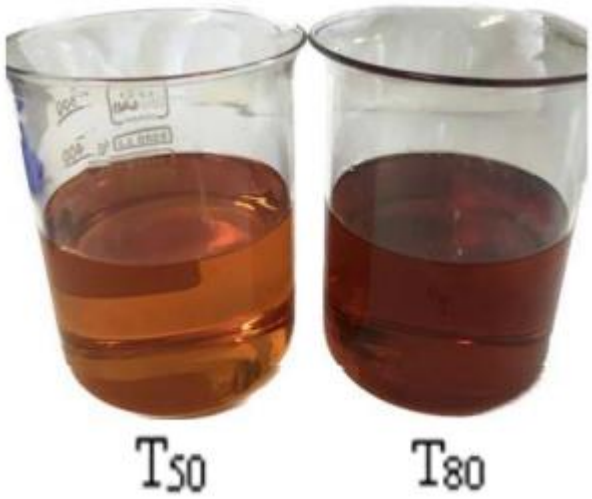
W_g = Giren maddelerin toplam ağırlığı (g)

Terpen-rosin fenolik reçine üretimi (TRFR) sırasıyla sentez reaksiyonu, nötrleştirme ve damıtma olmak üzere 3 aşamadan oluşmaktadır.

Sentez reaksiyonunda; ilk olarak 25 g fenol tartılarak 250 g toluen içerisinde tamamen çözünene kadar manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Daha sonra içerisine ham reçine, terebentin ve $AlCl_3$ katalizörü ilave edilmiştir. Elde edilen reçineli karışım yüksek basınçlı reaktörde (Parr) 1 atm basınçta farklı sıcaklıklarda yaklaşık 4 saat boyunca reaksiyon devam ettirilmiştir (Şekil 3.3). Reaksiyon süresinin 4 saat olarak seçilmesinin sebebi ön denemelerde daha kısa süreli reaksiyon süresinde ürünün sertleşmediği görülmüştür. Reaktörden alınan farklı reçineli karışımlara ait görsel Şekil 3.4' de verilmiştir.



Şekil 3.3: Yüksek basınçlı reaktör.



Şekil 3.4: Reaktörden alınan reçineli karışım örnekleri.

Terpen-rosin fenolik reçine üretiminde ikinci adım nötrleştirme aşamasıdır. Reaksiyon sıvısı içerisinde bulunan serbest reçine asitlerini nötralize edebilmek için sodyum bikarbonat ilavesi ile nötrleştirme işlemi gerçekleştirilmiştir. Sonrasında, reaksiyon sıvısı ayırma hunisine alınarak organik faz ile sulu faz olarak birbirinden ayrılmıştır. Solvent içerisinde çözünmüş yaklaşık 175 g reaksiyon ürününden oluşan organik faz damıtma işlemi için üç boyunlu balona alınmıştır. Üretimin nötrleştirme aşamasına ait görsel Şekil 3.5'te verilmiştir.



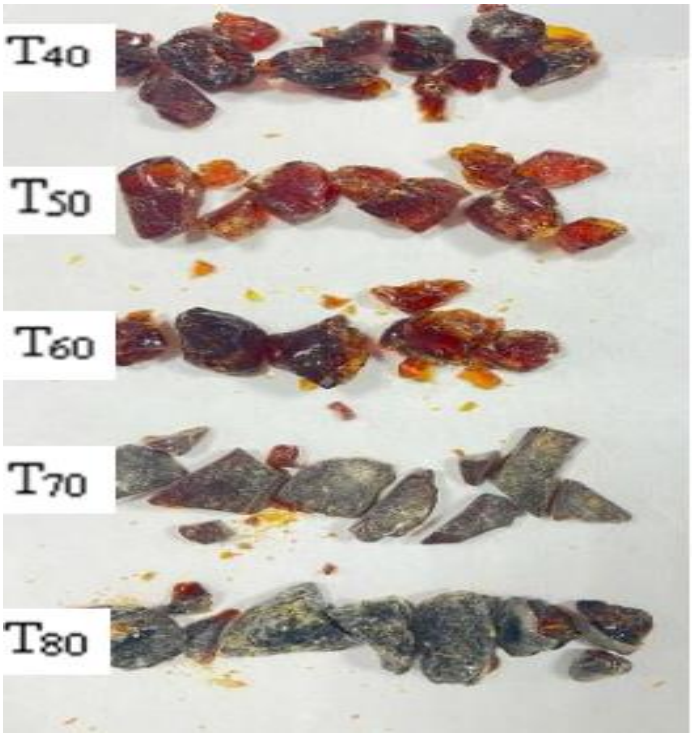
Şekil 3.5: TRFR üretiminde nörtleştirme aşaması.

TRFR üretimde son aşama damıtma işlemidir. (Şekil 3.6) Çözücü ve reaksiyona girmeyen fenolü uzaklaştırmak amacıyla sıcaklık kontrollü bir damıtma işlemi gerçekleştirilmiş ve 240 ºC'ye kadar işleme devam edilmiştir. Damıtma sonunda balon içerisinde nihai ürün olan terpen-rosin fenolik reçine hızlıca başka bir kaba alınarak sertleşmesi için soğumaya bırakılmıştır.

Elde edilen TRFR örneklerine ait görsel Şekil 3.6 ve 3.7'de gösterilmiştir.



Şekil 3.6: Vakumlu damıtma düzeneği.



Şekil 3.7: Terpen-rosin fenolik reçine örnekleri.

3.2.4 FTIR analizi

Üretilen terpen-rosin fenolik reçine örneklerinin kimyasal yapısının aydınlatılabilmesi ve yapılarında bulunan fonksiyonel grupları görebilmek için örneklerin 4 cm^{-1} çözünürlükte 400-4000 cm^{-1} dalga sayısı aralığında ATR donanımlı Bruker Tensor 37 marka cihazda spektrumları alınmıştır.

3.2.5 Renk ölçümü

Terpen-rosin fenolik reçine örneklerinin renklerini kıyaslayabilmek için CIELab $L^*a^*b^*$ renk sistemine göre ölçüm yapan Konica Minolta CM2600D marka cihaz ile ölçümler gerçekleştirilmiştir.

3.2.6 Asit sayısı tayini

Distilasyon sonunda elde edilen kolofan ve üretilen terpen-rosin fenolik reçine (TRFR) örneklerine asit sayısı tayini yapılmıştır.

Asit sayısı tayini TS 4862 nolu standartına göre yapılmıştır. Analiz öncesinde daha kolay çözünmesi için kolofan/TRFR numunesi küçük parçalara ayrılmıştır. Daha sonra erlen içerisine 4 gram kolofan/TRFR numunesi koyulduktan sonra üzerine 100 ml etil alkol eklenmiş ve çözünmesi için karıştırılmıştır. Karışıma, indikatör olarak %1'lik (w/v) olarak hazırlanmış, fenolftalein çözeltisinden 1 ml eklenmiştir. Sonrasında karışıma, etil alkol ile hazırlanmış 0,5 N KOH çözeltisi ile titrasyon işlemi yapılmıştır. Karışımın rengi pembeye döndüğü anda titrasyona işlemi bitirilmiştir. Hem kolofan örneğinde hem de beş farklı TRFR deney numunesinde harcanan potasyum hidroksit çözeltisi miktarı kaydedilerek aşağıdaki eşitlik (Eşitlik 3.2) yardımıyla asit sayısı üç tekrarlı olarak hesaplanmıştır.

$$\text{Asit sayısı} = \frac{A \times N \times 56{,}1}{B} \tag{3.2}$$

A= Harcanan KOH çözeltisinin hacmi (ml)

N= KOH çözeltisinin normalitesi

B= Başlangıçta kullanılan kolofanın ağırlığı (g)

56,1= KOH molekül ağırlığı (g/mol)

3.2.7 Sabunlaşma sayısı tayini

Distilasyon sonunda elde edilen kolofan örneğine ve üretilen terpen-rosin fenolik reçine (TRFR) örneklerine sabunlaşma sayısı tayini yapılmıştır.

Sabunlaşma sayısı, TS 4863 nolu standartıyla gerçekleştirilmiştir. Analiz öncesinde; daha kolay çözünmesi için kolofan/TRFR numunesi küçük parçalara ayrılmıştır. Daha sonra erlenin içerisine 4 gram kolofan/TRFR koyulduktan sonra üzerine 50 ml etil alkol eklenmiş ve çözünmesi için karıştırılmıştır. Erlenin üst kısmına geri soğutucu takılmış ve ısıtıcıya koyulmuştur. Çözelti kaynadıktan sonra 1 saat süresince kademeli bir şekilde kaynatılarak ve sabunlaştırılmıştır. Sonrasında başka bir erlen içerisinde 50 ml nötrleştirilmiş etil alkol ile 50 ml KOH çözeltisi karıştırılarak ve aynı işlemler ile şahit/kör deneme yapılmıştır. İşlem bitiminde çözeltiler oda sıcaklığına gelene kadar soğutulmuş ve etil alkolle %1'lik hazırlanmış fenolftalein çözeltisinden 1 ml eklenmiştir. 0,5 N sülfürik asit (H_2SO_4) çözeltisi ile titrasyon işlemi yapılmıştır. Çözelti renginin pembeye döndüğü anda titrasyon işlemi bitirilmiştir. Hem kolofan örneği hem de beş farklı TRFR deney numunesi için harcanan asit çözeltisi miktarı ve aşağıdaki eşitliğe (Eşitlik 3.3) göre sabunlaşma sayısı 3 tekrarlı olarak hesaplanmıştır.

$$\text{Sabunlaşma sayısı} = \frac{(B-A) \times N \times 56{,}1}{C} \tag{3.3}$$

A= Deney örneği için harcanan H_2SO_4 çözeltisinin hacmi (ml)

B= Şahit örnek için harcanan H_2SO_4 çözeltisinin hacmi (ml)

C= Başlangıçta kullanılan kolofanın ağırlığı (g)

N= H_2SO_4 çözeltisinin normalitesi

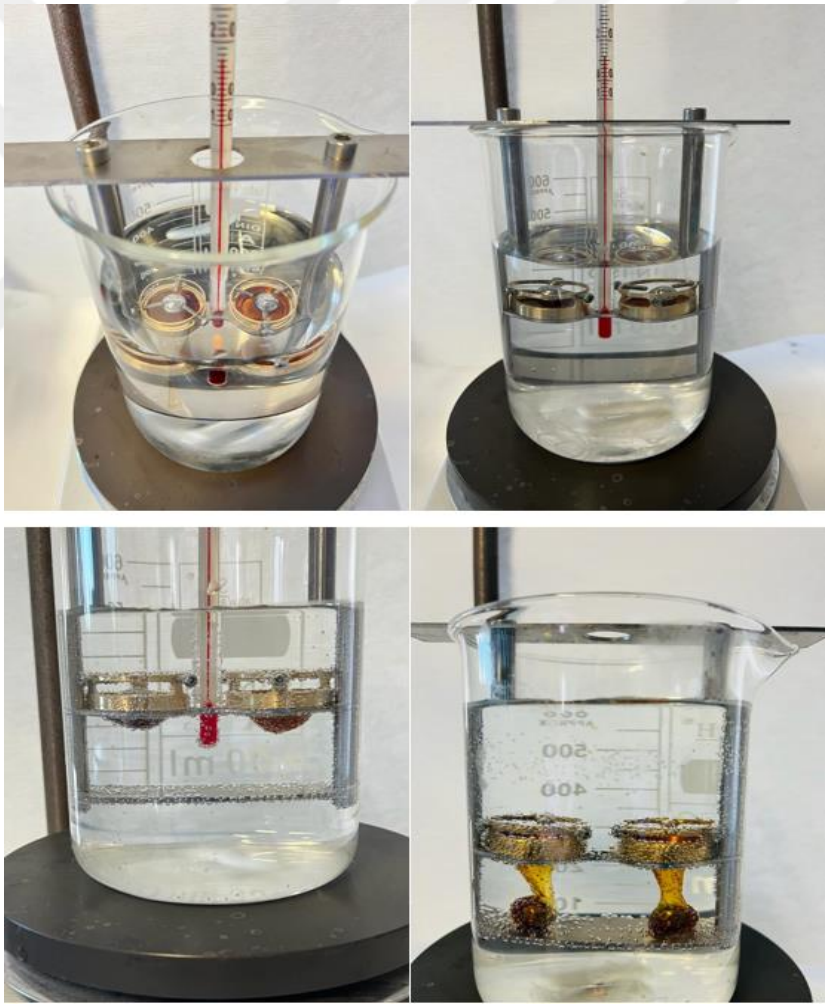
56,1= KOH molekül ağırlığı (g/mol)

3.2.8 Yumuşama noktası tayini (Ring and Ball)

Terpen-rosin fenolik reçine örneklerinde yumuşama noktası, TS 9070 standardı kullanılarak yapılan bilye halka testi ile gerçekleştirilmiştir.

Akıcı hale getirilen TRFR örnekleri pirinç halka içerisine dökülerek yaklaşık 30 dk oda sıcaklığında bekletildikten sonra yüzeyi hafif ısıtılmış bir spatül vasıtasıyla düzlenmiştir. Pirinç halkalar test içerisinde bulunan destekleyiciye yerleştirildikten

sonra bir beher içerisine konulmuştur. Beher, numuneleri taşıyan pirinç halkaların üstünü geçecek şekilde daha önce kaynatılmış ve 5 ºC'a kadar soğutulmuş saf su ile doldurulmuştur. Daha sonra çelik bilyeler bir maşa yardımıyla pirinç halkaların merkezine yerleştirilmiştir. Deney kurulma aşamasında 15 dk boyunca beher içerisindeki suyun, ilk sıcaklığında kalması sağlanmıştır. Beher, ısıtıcıya alınmış ve içerisine balık atılarak ısının eşit dağılması için mekanik karıştırıcı çalıştırılmıştır. Beher içerisindeki suyun ilk dakikalardan sonra, dakikada 5 ºC ± 0,5 ºC yükselecek şekilde ısıtılmıştır. Deney esnasında ısıtıcının sıcaklık değişimleri özellikle yumuşa noktasına yaklaşıldığında ± 0,5 ºC'u geçmemesine özen gösterilmiştir. Çelik bilyelerin destekleyici zeminine değdiği nokta da sıcaklık kaydedilmiştir. Deney düzeneğine ait görseller Şekil 3.8' de verilmiştir.



Şekil 3.8: Ring and Ball deney düzeneği.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Distilasyon Sonuçları

Vakum altında distilasyon işlemi uygulanarak ekstraksiyon reçinesi terebentin ve kolofan olarak ayrılmıştır. Terebentin ve kolofanın ortalama miktarları ile verimleri yüzde olarak hesaplanmış ve Çizelge 4.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1: Ham reçinenin içerisinde bulunan kolofan ve terebentin miktarı.

Ham reçine (g)	Kolofan (g)	Terebentin (g)	Kolofan (%)	Terebentin (%)	Kayıp (%)
300	240,61± 7,60	55,66 ± 8,32	80,20 ± 2,53	18,55 ± 2,77	1,23 ± 0,24

Hammadde olarak kullanılan reçine örneğinin yaklaşık olarak %80,20 oranında kolofan, %18,55 oranında terebentin içerdiği tespit edilmiştir. Literatüre bakıldığında, reçinenin yaklaşık olarak %70-80'lik kısmının kolofandan, %15-30'luk kısmının ise terebentinden oluştuğu belirtilmiştir (Deniz, 2002; Humphrey, 1943; Huş, 1959). Ham reçine içerisinde bulunan kolofan ve terebentin miktarı ağacın anatomik özelliklerine, çevresel koşullara ve reçine üretim tekniğine bağlı olarak değişiklik göstermektedir.

4.2 Kimyasal Bileşenlerin Karakterizasyon Sonuçları

4.2.1 Kolofanın kimyasal karakterizasyonu

Kolofanın GC-MS sonuçları Çizelge 4.2'de verilmiştir. Sonuçlarda, 16 tane bileşen tayin edilmiş ve ortalama %82 oranında karakterizasyon yapılmıştır. Analiz sonuçları incelendiğinde, kolofanın yapısında en çok bulunan dört baskın bileşen sırasıyla dehidroabietik asit (%26,25), abietik asit (%10,06), podokarpik asit (%5,4) ve dihidroisopimarik asit (%5,01) olarak tespit edilmiştir.

Palustrik, levopimarik, abietik ve neoabietik asitlerden oluşan abietik tip asitler ise yükseltgenme, izomerizasyon ve polimerizasyon gibi tepkimelere oldukça eğilim göstermektedir. Bu nedenle sentez/türevlendirme reaksiyonlarında kullanılacak hammaddenin yüksek abietik asit içeriğine sahip olması tercih edilen bir özelliktir. Bu

bağlamda, analiz sonucunda abietik asit türevlerinin yüzdece pimarik asit türevlerinden daha fazla bulunmuş olması sentez/türevlendirme reaksiyonlarının başarısı açısından uygun ve avantajlı bir durum olarak değerlendirilmiştir.

Çizelge 4.2: Kolofanın GC-MS analiz sonuçları.

RT(dk)	Bileşen Adı	Bulunma Yüzdesi (%)	CAS Numarası
47,77	Anthracene	3,97	068757-80-2
48,89	1-Terphenyl	5,12	061875-99-8
48,95	10-hexahydrophenanthrene	2,89	023963-77-1
50,52	Podocarpic acid	5,4	005947-49-9
50,99	Arenarine	3,75	998295-58-1
51,4	Naphthalene	2,63	301643-35-6
52,1	10,18-Bisnorabieta	3,71	006566-19-4
53,15	Dichloroquinoline	1,31	998331-93-7
53,95	beta-Carboline	2,87	998428-34-5
55,17	Isopimaric acid	2,33	019907-21-2
55,46	Phenanthrene	1,68	000483-65-8
56,12	3,5-Dimethoxystilbene	2,84	998296-86-9
58,11	Dihydroisopimaric acid	5,01	072088-13-2
58,24	Palusturic acid	2,75	998508-95-9
59,19	Dehydroabietic acid	26,25	001235-74-1
60,33	Abietic acid	10,06	000127-25-3
	Toplam Karakterizasyon Yüzdesi (%)	82,57%	

4.2.2 Terebentinin kimyasal karakterizasyonu

Analiz sonucunda 17 tane bileşen tespit edilmiş ve ortalama %99 oranında karakterizasyon yapılmıştır. GC-MS analiz sonuçları Çizelge 4.3'de verilmiştir. Analiz sonucunda terebentin yapısında bulunan dört baskın bileşen sırasıyla α-pinen (%71,60), limonen (%9,11), kamfen (%8,3) ve β-pinene (%3,14) olarak tespit edilmiştir.

α-pinen, terpenik reçinelerin sentezinde kullanılan en önemli etken maddedir. α-pinen miktarı akma reçinede % 60-65 civarındayken, sülfat reçinesinde ise % 60-70 arasında olduğu bilinmektedir (Zinkel, 1975).

Çizelge 4.3: Terebentinin GC-MS analizi sonuçları.

RT(dk)	Bileşen Adı	Bulunma Yüzdesi (%)	CAS Numarası
4,22	delta-3-Carene	0,24	013466-78-9
4,68	alpha-Terpinene	0,17	000099-86-5
4,91	beta-Pyronene	0,30	070469-53-3
5,43	alpha-Pinene	71,60	000497-32-5
5,73	Camphene	8,13	000079-92-5
5,86	Verbenene	0,14	998041-88-1
6,46	beta-Pinene	3,14	018172-67-3
6,81	beta-Myrcene	1,20	000123-35-3
7,23	Sabinene	0,20	003387-41-5
7,43	3-Carene	1,55	013466-78-9
7,88	p-Cymene	0,71	000099-87-6
8,02	D-Limonene	9,11	005989-27-5
10,47	alpha-Pinene oxide	0,93	001686-14-2
10,77	p-Menth-1-ene	0,58	998072-16-0
12,26	trans-2-Caren-4-ol	0,58	014590-83-1
18,61	alpha-Terpinolene	0,49	000096-08-2
19,30	cis-p-mentha-1(7),8-dien-2-ol	0,27	998071-95-0
Karakterizasyon Yüzdesi (%)		99,30%	

Oyma-delik yöntemiyle kızılçamdan elde edilen terebentin örneği üzerine yapılan çalışmada, α-pinen miktarı %60 civarında bulunmuştur (Odabaş ve diğ., 2018). Farklı bir çalışmada, ticari olarak temin edilen kızılçam reçinesine ait terebentin kompozisyonu üzerine sıcaklığın etkisi incelenmiş ve α-pinen oranının %43,4 ile %48,3 arasında olduğu bildirilmiştir (Pekgözlü ve Ceylan, 2021). Ekstraksiyon reçinesi üretim ve depolama süresince havayla hiç temas etmediği için terebentin yapısındaki α-pinen miktarı azalmamakta ve oksidasyona uğramamaktadır, bu sayede içeriğindeki alpha-pinene miktarının diğer reçinelere göre bir miktar daha fazla çıkması beklenen bir durumdur ve analiz sonucunun literatürdeki diğer çalışmalar ile uyumlu olduğu görülmüştür. Tez çalışması kapsamında gerçekleştirlecek olan türevlendirme/sentez reaksiyonları temelde α-pinen bileşiği üzerinden yürüdüğünden dolayı bu reaksiyonların başarısı için α-pinen içeriğinin %70'i geçen yüksek oranlarda bulunması çalışma hedeflerine uygun nitelikte bir hammadde seçildiğini göstermektedir.

Ek olarak, %4-8 oranında kamfen bulunması ekstraksiyon reçinesinden elde edilen terebentini diğerlerinden farklı kılan bir özelliktir. Kamfen kozmetik ve ilaç sanayinde kullanılan değerli bir bileşiktir. Akma reçine ve tall oilden elde edilen terebentinde kamfen eser miktarlarda bulunmaktadır (Zinkel, 1975). Analiz sonucunda terebentinde %8,13 oranında kamfen tespit edilmiş olup bu durum hammadde karakterizasyonunun başarıyla gerçekleştiğinin bir diğer göstergesi olarak kabul edilmiştir.

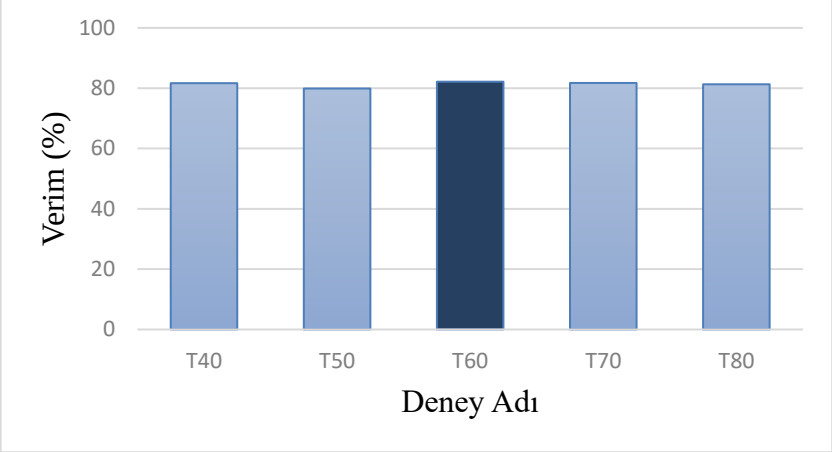
4.3 Terpen-rosin Fenolik Reçinelerin Verim Sonuçları

Terpen-rosin fenolik reçine örneklerine ait reaksiyon verimleri Çizelge 4.4'te verilmiştir.

Çizelge 4.4: Verim sonuçları.

Deney adı	Reaksiyon verimi (%)
T_{40}	81,67 ± 3,54
T_{50}	79,90 ± 5,79
T_{60}	82,16 ± 5,73
T_{70}	81,74 ± 4,99
T_{80}	81,30 ± 4,18

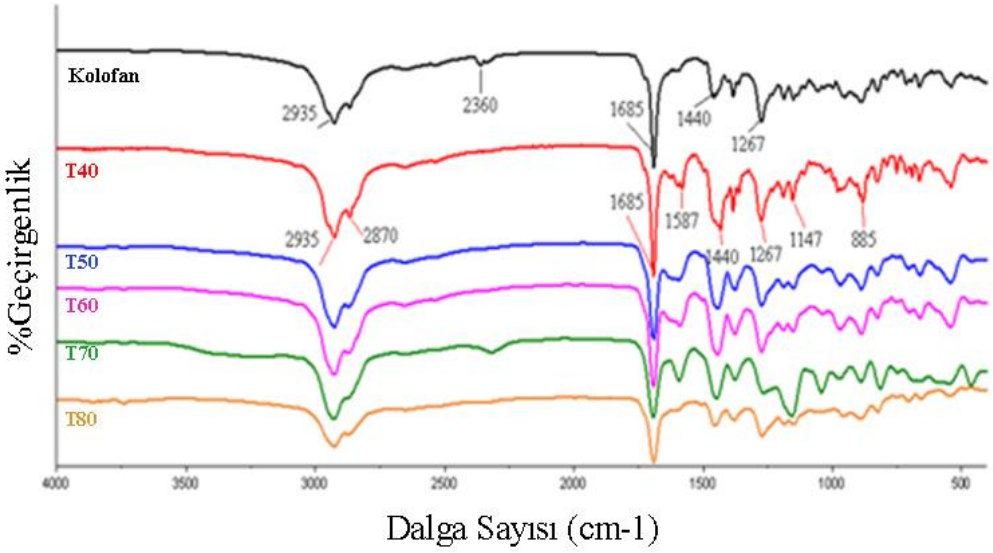
Genel olarak bakıldığında, verimlerin %81 ile %82 arasında olduğu görülmüştür.. Sıcaklığın reaksiyon verimi üzerinde fark oluşturmadığı görülmüştür. 40 °C'de hazırlanan örnek ile %80 üstünde verim reaksiyonu elde edildiği görülmüştür.



Şekil 4.1: Verim sonuçları.

4.4 FTIR Analiz Sonuçları

TRFR örneklerine ait ATR-FTIR spektrumları Şekil 4.2'de verilmiştir. Örneklere ait spektrumların birbirine yakın yerlerde bant verdiği görülmüştür. İlk olarak 2935 cm^{-1} ve 2870 cm^{-1} görülen bantlar C-H gerilme bölgesinde (3000-2850 cm^{-1}) yer almaktadır. Bu bölgede görülen kuvvetli absorpsiyon pikleri, çoğunlukla hidrojen ve diğer bir atom arasındaki gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. Bu bileşiklerin çoğunda kuvvetli bir pik verebilecek kadar çok sayıda C-H bağları bulunmaktadır. 1440 cm^{-1} yakınında görülen bantlar CH_2 ve CH_3 varlığını göstermektedir. 1375 cm^{-1} bandı ise sadece CH_3 bağlarından kaynaklanır. 1685 cm^{-1} bandı C=O karbonil gerilme bölgesinde (1800-1650 cm^{-1}) yer almaktadır. Tüm reçinelerde ayırt edici bir bant olarak görülen güçlü bir karbonil (C=O) gerilmesidir. Yine ayırt edici olarak parmak izi bölgesindeki (1550-650 cm^{-1}) bantlar her özel reçine için karakteristiktir (Martin ve diğ., 2018). 1440 cm^{-1}, 1267 cm^{-1}, 1147 cm^{-1}, 885 cm^{-1} 835 cm^{-1} ve 538 cm^{-1} pikleri bu bölgede yer almaktadır. 1100 cm^{-1} – 1300 cm^{-1} arasında görülen 1147 cm^{-1} 1267 cm^{-1} bantları C-O gerilme titreşiminden kaynaklanır. 1587 cm^{-1} de C=C gerilme titreşim bandı bulunmaktadır (Bıcak, 2014).



Şekil 4.2: TRFR örneklerine ait FTIR spektrumları.

Fenolik reçineler için 1480 cm^{-1} – 1510 cm^{-1}, 1200 cm^{-1} – 1220 cm^{-1} ve 820 cm^{-1} civarı gözlemlenen fenol bantları belirleyici olabilmektedir. (Guiliano ve diğ., 2006). Bu

bölgelere yakın yerlerde bir çok bant varlığı gözlemlenmiştir. 835 cm^{-1} de görülen bant fenol varlığına işaret etmektedir.

4.5 Renk Ölçüm Sonuçları

Terpen-rosin fenolik reçine örneklerine ait renk ölçüm sonuçları Çizelge 4.4'te verilmiştir. L* değeri siyah (L* = 0) – beyaz (L* = 100) ekseninde, a* değeri kırmızı-yeşil (pozitif değeri kırmızı, negatif değeri yeşil) ekseninde, b* değeri ise sarı-mavi (pozitif değeri sarı, negatif değeri mavi) ekseninde yer aldığını göstermektedir (Ordu ve Sofuoğlu, 2016).

Örneklerin renginin görüntü itibariyle kahverengi ve amber rengi arasında olduğu gözlemlenmiştir. En yüksek değerlerin 40 °C'de üretilen örneğine ait olduğu görülmüştür. a* ve b* değerleri incelendiğinde örneklerde bu değerin sıcaklık arttışı ile azaldığı görülmüştür. Bu durum kırmızı ve sarı renk ekseninde azalma olduğunu ve amber renginden uzaklaşıldığını ifade etmektedir.

Farklı çalışmalarda sıcaklık artışının kolofan renginde koyulaşmaya neden olduğu bildirilmiştir (Brice, 1940). Bu bağlamda, sıcaklık artışı ile terpen-rosin fenolik reçine örneklerinde renk koyulaşması beklenen bir durum olarak değerlendirilmiştir.

Çizelge 4.5: Terpen-rosin fenolik reçine örneklerinin renk ölçüm sonuçları.

	Ortalama Renk Ekseni		
Deney adı	**L**	**A**	**b**
T_{40}	37,29 ± 3,24	3,99± 0,42	5,04± 0,64
T_{50}	38,11 ± 3,57	2,01 ± 0,48	4,87 ± 1,49
T_{60}	35,98 ± 2,25	2,32 ± 0,27	4,61 ± 1,85
T_{70}	34,56 ± 4,19	2,56 ± 0,18	2,72 ± 1,46
T_{80}	34,94 ± 5,51	1,4 ± 0,24	2,12 ± 1,76

4.6 Asit Sayısı Tayin Sonuçları

Asit sayısı, 1 gram kolofan içerisindeki serbest halde bulunan asitleri nötrleştirmek için kullanılan potasyum hidroksitin (KOH) miligram cinsinden miktarı olarak tanımlanır. Distilasyon sonrasında elde edilen kolofan örneğinin ve üretilen terpen-rosin fenolik reçinelerinin (TRFR) asit sayısı belirlenmiş ve sonuçlar Çizelge 4.6'da verilmiştir. Kolofanda asit sayısı 167,32 mg KOH/g bulunurken, terpen-rosin fenolik reçine örneklerinde bu değerin azaldığı görülmüştür. Asit sayısı, kolofan içerisinde

bulunan serbest reçine asitleri miktarı ile doğrudan ilişkilidir. Örneğin içerisinde ne kadar fazla serbest reçine asiti varsa doğru orantılı bir şekilde harcanan KOH çözeltiside artacaktır. Bu durumda TRFR sentezi öncesinde asit sayısının nispeten daha yüksek çıkması beklenmektedir. Türevlendirme reaksiyonları reçine asitlerinin yapısındaki konjuge çift bağlar üzerinden yürüdüğü için ham reçine içerisinde serbest reçine asiti ne kadar fazlaysa türevlendirme reaksiyonlarında kullanımı da o kadar tercih edilmektedir. Bu nedenle endüstriyel kullanımda asit sayısının en az 150 mg KOH/g olması arzu edilmektedir.

Çizelge 4.6: Asit sayısı sonuçları.

Deney adı	mg KOH/g
Kolofan	167,32 ± 2,75
T_{40}	98,45 ± 12,24
T_{50}	104,11 ± 5,22
T_{60}	96,56 ± 10,72
T_{70}	95,11 ± 12,26
T_{80}	90,79 ± 7,08

Çözücü türünün asit sayısına etkisinin incelendiği bir çalışmada ekstraksiyon reçinesinin asit sayısı 162-174 mg KOH/g arasında bulunmuştur (Angın ve Ertaş, 2021). Bir diğer çalışmada ise reçinenin asit sayısı 187 mg KOH/g' a kadar ulaşılabileceği belirtilmiştir (Eroglu, 1977). Bu anlamda, ham madde olarak kullanılan ekstraksiyon reçinesinin asit sayısının literatürle uyumlu olduğu görülmüştür.

Öte yandan, türevlendirme reaksiyonuyla kolofan içerisinde bulunan serbest reçine asitlerine fenol bağlanmasıyla birlikte asit sayısındaki düşüş beklenen bir durum olarak değerlendirilmiştir. 90,79 mg KOH/g değeri ile en düşük asit sayısı 80 °C'de üretilen örnekte bulunurken en yüksek asit sayısının ise verimin en düşük olduğu 50 °C' hazırlanan örnekte olduğu görülmüştür.

4.7 Sabunlaşma Sayısı Tayin Sonuçları

Sabunlaşma sayısı, l gram kolofanın nötrleştirilmesinin ardından sabunlaştırılmasında kullanılan potasyum hidroksitin (KOH) miligram cinsinden miktarı olarak tanımlanır. Sabunlaşma sayısının belirlenmesinde ham reçine içerisindeki abietik asit, pimarik asit, palustrik asit gibi serbest asitlerin konsantrasyonu önemlidir. Distilasyon

sonrasında elde edilen kolofan örneğinin ve üretilen terpen-rosin fenolik reçinelerin (TRFR) asit sayısı belirlenmiş ve sonuçlar Çizelge 4.7'de verilmiştir.

Çizelge 4.7: Sabunlaşma sayısı sonuçları.

Deney adı	(mg KOH/g)
Kolofan	174,09 ± 2,33
T_{40}	105,37 ± 3,96
T_{50}	141,05 ± 8,51
T_{60}	103,80 ± 8,79
T_{70}	106,58 ± 9,74
T_{80}	105,07 ± 8,53

Kolofanda sabunlaşma sayısı 174,09 olarak bulunmuştur. Akma reçine üzerine yapılan bir çalışmada sabunlaşma sayısının yaklaşık olarak 170 mg KOH/g civarında bulunduğu bildirilmiştir (Deniz, 1987). Ekstraksiyon reçinesinde ise sabunlaşma sayısı 175-180 arasındadır. Bu anlamda, kolofanda bulunan sabunlaşma sayısının literatürle uyumlu olduğu görülmüştür.

Diğer taraftan, TRFR senteziyle birlikte sabunlaşma sayısında düşüş meydana gelmiştir. 141, 05 mg KOH/g değeri ile en yüksek sabunlaşma sayısı 50 °C'de üretilen ve reaksiyon veriminin en düşük olduğu örnekte bulunurken en düşük sabunlaşma sayısı en yüksek verime sahip 60 °C'de üretilen örnekte 103,80 mg KOH/g olarak bulunmuştur.

4.8 Yumuşama Noktası Tayin (Ring and Ball) Sonuçları

Yumuşama noktası, bir kolofan örneğinin yaklaşık olarak 3,5 g ağırlığında olan bilyenin ağırlığını taşıyamadığı sıcaklık değeri şeklinde tanımlanır. Ürünün sıcaklık karşısında hareketinin bir ölçüsünü ifade etmektedir. Bilye-halka metodu kullanılarak yumuşama noktası tayini yapılmıştır. Ham madde olarak kullanılan reçinenin bilye halka yöntemi kullanılarak belirlenen yumuşama noktasının 75 °C civarında olduğu bilinmektedir (Güle, 2019; Angın 2020). Sonuçlar Çizelge 4.8'de verilmiştir.

Çizelge 4.8: Yumuşama noktası sonuçları.

Deney adı	**Yumuşama noktası °C**
T_{40}	79,00
T_{50}	70,80
T_{60}	75,85
T_{70}	73,60
T_{80}	76,20

Yumuşama noktasının 70-79 °C arasında olduğu görülmüştür. En düşük yumuşama noktası 50 °C'de üretilen örnekte 70 °C olarak bulunmuştur. Yumuşama noktasının düşük olmasının sebebi, reaksiyona girmeyen fenol ve ham reçine varlığına ve bunların distilasyonda tam olarak uzaklaştırılamamasına bağlanabilir. Diğer taraftan, en yüksek yumuşama noktası verimi de yüksek olan 40 °C'de üretilen örnekte 79 °C olarak bulunmuştur. Verimin yüksek olduğu diğer örneklerde de yumuşama noktasının nispeten daha yüksek olduğu görülmüştür.

Terpen fenol reçinelerin yumuşama noktasına baktığımızda 120 °C-150 °C arasında olduğu bilinmektedir. Yapılan diğer çalışmalarda 70 °C-110 °C arasında da olabileceği belirtilmiştir (Fink, 2018). Çin'de reçine üretimi ve standartları ile ilgili yapılan bir çalışmada, gum oleoresin kullanarak üretilen politerpen reçinelerin yumuşama noktasının 80-120 °C arasında olabileceği belirtilmiştir. Kullanılan gum oleoresin içerisinde bulunan reçine asitlerine bakıldığında palustrik asit (%21,9), abietik asit (%46,7), neoabietik asit (%12,6), pimarik asit (%6) ve izopimarik asit (%5,8) asitlerinin baskın olduğu görülmüştür (Zhaobang, 1995). Pimarik ve izopimarik reçine asitlerinin dahil olduğu pimarik tip asitler; levopimarik, palustrik ve abietik asitlerinin dahil olduğu abietik tip reçine asitleriyle kıyaslandığında ısıya karşı daha kararlı oldukları bilinmektedir (Chen, 1992).

Çalışma kapsamında hammadde olarak kullanılan ekstraksiyon reçinesi ile kıyaslandığında daha yüksek oranlarda pimarik tip asitlerine sahip olunması yumuşama noktası gibi özellikleri doğrudan etkileyebileceği şeklinde değerlendirimiştir. Elde edilen yumuşama noktası sonuçlarının bu değerler ile kıyaslandığında nispeten daha düşük çıkması kullanılan hammadde farklılığından dolayı olabileceği düşünülmüştür.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Odun dışı orman ürünleri arasında yer alan reçine, başta kimya, otomotiv, beyaz eşya, kağıt ve boya sektörü olmak üzere birçok farklı alanda kullanılmaktadır. En eski yenilenebilir odun dışı orman ürünü olarak bilinen doğal reçine, birçok ülkenin ekonomisinde oldukça önemli bir yere sahiptir. Bilhassa gelişmiş ülkeler reçine ve türevlerinin üretimiyle ilgili birçok farklı proje geliştirmekte ve katma değeri yüksek olan ürünler üretmektedir. Türkiye ise reçine üretimine elverişli kızılçam ormanlarına sahip olmasına rağmen yeteri kadar reçine üretimi yapılamamaktadır. Üretilen reçine türevlendirme ve ayırma işlemi yapılmadan ham olarak piyasaya sunulmaktadır. Reçine türevleri, kolofan ve terebentin tamamen ithalat yoluyla karşılanmaktadır. Günümüzde sentetik reçineden elde edilen ürünlerin insan sağlığına ve çevreye bıraktığı olumsuz etkiler sebebiyle kullanımına kısıtlamalar getirildiği bilinmektedir. Bu sebeple petrokimyasal ürünlerin üretimi yerine yenilenebilir ve biyo-bozunur malzemelerden biyo-bazlı doğal ürünlerin üretimi ve kullanımı giderek önem kazanmaktadır.

Bu tez çalışmasında, çam köklerinden elde edilen ekstraksiyon reçinesi ve damıtma ürünü olan terebentin kullanılarak farklı sıcaklıklarda terpen-rosin fenolik reçine sentezi başarıyla gerçekleştirilmiştir. Fenolik reçineler, plastiklerle kullanıldığında plastiğin boyanabilirliğini artırması, güçlü yapıştırıcı etkiye sahip olması gibi özellikleriyle birçok sektörde kullanılmaktadır. Ülkemizde diğer reçine türevlerinde olduğu gibi fenolik reçine üretimi yapılmamakta ve ihtiyacın tamamı ithalat yoluyla karşılanmaktadır. Türkiye'de ekstraksiyon reçinesi üreten yalnızca bir tane fabrika bulunmaktadır. Üretilen reçinenin ham olarak piyasaya sunulması katma değerini düşürmektedir. Yapılan çalışmalar ve patentler incelediğinde, daha önce ekstraksiyon reçinesi kullanılarak terpen-rosin fenolik reçine üretimi yapılmadığı görülmüştür. Bu bağlamda, yapılan çalışma özgün bir değer taşımaktadır. Öte yandan, yerli kaynaklarımız kullanılarak üretim yapılması hem dışa bağımlılığın azalmasına hem de ekonomik kalkınmaya katkı sağlayacağı yönündedir.

Tez çalışmasında yer alan renk tayini, yumuşama noktası, asit sayısı ve sabunlaşma sayısı gibi özellikler reçinenin kalitesi sınıfının belirlenmesinde önemli bir rol oynamaktadır.Yumuşama noktası reçinenin kullanım alanını doğrudan etkilemektedir. Tez çalışmasında üretilen terpen-rosin fenolik reçinelerin yumuşama noktasını 75 ^{o}C civarında bulunmuştur. Literatürle kıyaslandığında nispeten daha düşük sonuçlar elde edilmiştir. Diğer reçinelere kıyasla ekstraksiyon reçinesi ile ilgili ülkemizde çok az çalışma yapıldığı görülmüştür. Çalışma, terpen fenolik reçinelerde ham madde olarak ekstraksiyon reçinesinin kullanılmasının da uygun olduğunu ortaya koymaktadır. Bu sebeple akma reçineyle birlikte ekstraksiyon reçinesi üretimi de desteklenmelidir. Reçinenin kalitesini ve verimini arttıracak çalışmalar yapılması gerektiği düşünülmektedir. Kullanılan hammadde özelliklerinin iyileştirilmesi elde edilecek ürünün özelliklerinin de daha iyi olmasını sağlayacaktır. Bu anlamda, reçine üretimine uygun orman alanları yapılmalı ve özellikle etkin ektraksiyon prosesine sahip tesislerin yapımı teşvik edilmelidir. Daha önce yapılan çalışmalardan farklı bir hammadde kullanılarak üretilen terpen-rosin fenolik reçine örneklerinde sıcaklık etkisi incelenmiş ve sıcaklığın reaksiyon veriminde herhangi bir arttırıcı veya düşürücü etkisi olup olmadığı incelenmiştir. Reaksiyon verimlerine bakıldığında genel olarak değerlerin birbirine yakın olduğu ve %80 civarında seyrettiği görülmüştür. Bu anlamda sıcaklık etkisinin verim üzerinde fark oluşturmadığı görülmüştür. Ancak sıcaklık renkte koyulaşmaya sebep olmaktadır. Sıcaklık artışıyla üretilen terpen-rosin fenolik reçine örneklerinin renginin koyulaştığı görülmüştür. Terpen fenolik reçinelerin tutkal, mürekkep ve kağıt sanayisinde kullanıldığı bilinmektedir. Bu gibi endüstriyel kullanımlarda rengin mümkün olduğunca açık renkte olması arzu edilmektedir. Bu bağlamda, verimi ve diğer özellikleri etkilemeyecek şekilde açık renkte ürün elde etmenin yöntemleri üzerine araştırmalar yapılmalıdır.

Terebentin yapısında bulunan terpenler ileri biyo-bozunur malzemeler için önemli bir potansiyel oluşturmaktadır. Ekonomik açıdan kolofanla kıyaslandığında daha değerli olduğu bilinmektedir. GC-MS sonuçları terebentinin önemli bir terpen kaynağı olduğunu göstermektedir. Diğer taraftan, kolofanın GC-MS sonuçları incelendiğinde yüksek oranda abietik asit içerdiği görülmektedir. Bu tip reçine asitlerinin izomerizasyon ve polimerizasyon gibi tepkimelere oldukça eğilim gösterdiği bilinmektedir. Bu durum, hammadde olarak kullanılan ektraksiyon reçinesinin organik sentez reaksiyonuyla türevlendirme işlemine uygun olduğunu ortaya koymaktadır.

Hammaddenin, deney süresince uygun şartlarda muhafaza edilmesi, içerdiği terebentinin uçmamasına özen gösterilmesi gibi durumlar ortaya çıkacak sonucuda doğrudan etkileyeceği göz önünde bulundurulmalıdır.

Bu çalışma, zamanla dışa bağımlı hale geldiğimiz reçine kullanımında, kendi potansiyelimizi kullanarak, katma değeri yüksek bir şekilde ve daha ekonomik bir yöntemle üretim yapılabileceğini ortaya koymaktadır. Ülkemizin reçine potansiyelinin iyi bir şekilde değerlendirilmesi gerektiği düşünülmektedir. Reçine üretimine özel orman alanları ayrılmalı ve verimi arttıracak çalışmalar yapılmalıdır. Reçineyi katma değeri yüksek olan ürünlere dönüştürecek tesislerin yapımı teşvik edilmeli ve desteklenmelidir.

KAYNAKLAR

Acar H. H., Barli Ö. ve Yoshimura T., (2000). The Effect of Harvesting, Transportation and Stockpiling Activities in the Resin Tapping on the Resin Productivity and Quality, *Harvesting Of Non-Wood Forest Products,* October.

Acar, İ. (1989). Modern Tekniklerle Akma Reçine Üretimi İçin Bir Model Plan. *Orm. Arş. Enst. Yayınları Der.*

Altıntas, K. (2017). Türkiye'de kızılçam (Pinus brutia Ten.) ve sahil çamı (Pinus pinaster Ait.)'ndan asit pasta yöntemiyle reçine üretimin ağaçtaki reçine miktarına etkisi (Yüksek lisans tezi). Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.

Angın, N. (2020). Çam Kökü Ekstraksiyon Reçinesinin Distilasyonu ve Kimyasal Karakterizasyonu (Yüksek lisans tezi). Bursa Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.

Angın, N., & Ertas, M. (2021). Farklı çözücü türlerinin ekstraksiyon reçinesinin verimi ve kimyasal özellikleri üzerine etkisi. *Turkish Journal of Forestry*, *22*(4), 439–443.

Atalay, A. (2018). Kafes yapılı bazı moleküllerin Diels-Alder reaksiyonlarının kuantum kimyasal incelenmesi (Doktora tezi). Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.

Attia, S., Grissa, K. L., Lognay, G., Heuskin, S., Mailleux, A.-C., & Hance, T. (2011). Chemical composition and acaricidal properties of Deverra scoparia essential oil (Araliales: Apiaceae) and blends of its major constituents against Tetranychus urticae (Acari: Tetranychidae). *Journal of Economic Entomology*, 104(4), 1220–1228.

Aydın, İ. (2017). Türkiye'de kızılçam (*Pinus brutia* Ten.) ve sahil Çamı (*Pinus pinaster* Ait.)'ndan asit pasta ve oyma delik yöntemleriyle reçine üretimi ve terebentin analizi (Yüksek lisans tezi). Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.

Bakar, M. B. A., Masri, M. N., Amini, M. H. M., Thirmizir, M. Z. M., & Salim, M. S. (2018). Mechanical, thermal and morphological properties of epoxy resin toughened with epoxidized soybean oil. *AIP Conference Proceedings*, *2030*.

Baldwin, D., Loeblich, V., & Lawrence, R. (1958). Acidic Composition of Oleoresins and Rosins. *Industrial & Engineering Chemistry Chemical and Engineering Data Series*, *3*(2), 342–346.

Beglinger, E. (1958). Distillation of resinous wood. Madison (WI): *Forest Products Laboratory, United States Department of Agriculture, Forest Service*.

Bıçak, Bilge. (2014). Met-ser dipeptidinin titreşim frekans ve kiplerinin konformasyon analizi ve ab-initio dft yöntemleri ile incelenmesi (Yüksek lisans tezi). İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Breitmaier, E. (2006). Terpenes: Importance, general structure, and biosynthesis. *Terpenes: Flavors, Fragrances, Pharmaca, Pheromones*, *1*, 1–3.

Brice, B. A. (1940). The United States color standards for rosin. *JOSA*, *30*(4), 152–158.

Browning, B.L. (1967). Methods of Wood Chemistry, 1, Interscience Publishers, New York, London, Sdney.

Carey, F. A. & Sundberg, R. J. (2007). Advanced Organic Chemistry: Part B: *Reactions and Synthesis* (5. baskı). New York: Springer (Wikipedia site:tr2tr.wiki)

Celil Atik, P., Üyesi Öznur Özden, Ö., & Üyesi Ahsen Ezel Bildik Dal, Ö. (n.d.). (2019) *1. Kolofan ve Türevleri Çalıştayı 02Mayıs 2019*.

Chen, G.F. (1992). Developments in the field of rosin chemistry and its implications in coatings. *Progress in Organic Coatings*, *20*(2), 139–167.

Coppen, J. (1995). *Turpentine From Pine Resin, Flavours and Fragances of Plant Origin*, Food and Agriculture Organization Of The United Nations, 8, 65-73.

.

Coppen, J. J. W., & Hone, G. A. (1995). *Gum naval stores: turpentine and rosin from pine resin*. FAO, Roma (Italia).

Silva Rodrigues-Corrêa, K. C., de Lima, J. C., & Fett-Neto, A. G. (2013). Oleoresins from pine: production and industrial uses. *Natural Products: Phytochemistry, Botany and Metabolism of Alkaloids, Phenolics and Terpenes*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 4037–4060.

Lima, J. C., De Costa, F., Füller, T. N., Rodrigues-Corrêa, K. C. da S., Kerber, M. R., Lima, M. S., Fett, J. P., & Fett-Neto, A. G. (2016). Reference genes for qPCR analysis in resin-tapped adult slash pine as a tool to address the molecular basis of commercial resinosis. *Frontiers in Plant Science*, *7*, 849.

Deniz, İ. (2017). Odun Dışı Orman Ürünleri Endüstrisi Ders Notları, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Orman Fakültesi, Trabzon.

Deniz, İ. (2002). Dikili ağaçlarda reçinenin biyosentezi ve reçine üretimi. *Gazi Üniversitesi Kastamonu Eğitim Dergisi*, *10*(2), 375–386.

Deniz I., Şen, S. & Şahin, H. I. (2015). Ülkemiz Odun Dışı Orman Ürünlerinden Reçinenin Üretiminde Karşılaşılan Sorunlar ve Çözüm Önerileri, *I. Çevre ve Ormancılık Şurası, Mart, Antalya, Türkiye, 3, 985-996.* 985–996.

Eroglu, H. (1977). Kağıdın yapışturılmasında aluminyum tuzlarının rolü ve önemi. *Review of the Faculty of Forestry, University of Istanbul. Serie A*.

Fachrodji, A., Sumarwan, U., Suhendang, E., & Harianto, H. (2009). Perbandingan daya saing produk gondorukem di pasar internasional. *Jurnal Manajemen & Agribisnis*, *6*(2), 140–151.

Fessenden, R. J., Fessenden, J. S., Uyar, T., ve Anıl, H. (2001). *Organik Kimya*. Güneş Kitabevi

Fink, J. K. (2018). Terpene Resins. In *Reactive Polymers: Fundamentals and Applications* (pp. 403–415).

Gäfvert, E., Shao, L. P., Karlberg, A., Nilsson, U., & Nilsson, J. L. G. (1994). Allergenicity of rosin (colophony) esters: (II). Glyceryl monoabietate identified as contact allergen. *Contact Dermatitis*, 31(1), 11–17.

Geankoplis, C. J. (2003). *Transport processes and separation process principles:(includes unit operations).* Prentice Hall Professional Technical Reference.

Gerster, J. A. (1960). Distillation—Theory and Fundamentals. *Industrial & Engineering Chemistry*, 52(8), 645–653.

Górak, A., & Sorensen, E. (2014). *Distillation: fundamentals and principles*. Academic Press.

Guiliano, M., Asia, L., Onoratini, G., & Mille, G. (2007). Applications of diamond crystal ATR FTIR spectroscopy to the characterization of ambers. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, *67*(5), 1407-1411.

Gülçin, İ., Büyükokuroğlu, M. E., Oktay, M., & Küfrevioğlu, Ö. İ. (2003). Antioxidant and analgesic activities of turpentine of Pinus nigra Arn. subsp. pallsiana (Lamb.) Holmboe. *Journal of Ethnopharmacology*, 86(1), 51–58.

Güle M. E. (2019). Kişisel görüşme, 23.07.2019, Edremit.

Hafizoglu, H. (1983). Wood extractives of Pinus sylvestris L., Pinus nigra Arn. and Pinus brutia Ten. with special reference to nonpolar components. *Holzforschung*, *37*(6), 321–326.

Hafizoglu, H. (1991). Production of naval stores in Turkey. *Naval Stores Review (USA)*.

Hall, D. E., Zerbe, P., Jancsik, S., Quesada, A. L., Dullat, H., Madilao, L. L., Yuen, M., & Bohlmann, J. (2013). Evolution of conifer diterpene synthases: diterpene resin acid biosynthesis in lodgepole pine and jack pine involves monofunctional and bifunctional diterpene synthases. *Plant Physiology*, *161*(2), 600–616.

Hodges, A. (1997). Market Analysis. *Naval Stores Review*, *8*, 23–32.

Hogg, G. F. (1935). A general comparison of the properties of pale wood and gum rosins. *Oil and Soap*, *12*(3), 44–47.

Holmbom, B., & Erä, V. (1978). Composition of tall oil pitch. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, *55*(3), 342–344.

Humphrey, I. W. (1943). Solvent refining of wood rosin. *Industrial & Engineering Chemistry*, *35*(10), 1062–1067.

Huş, S. (1959). Kolofan ve terebantin yağından elde edilen yeni türevler ve bunların endüstrideki önemi. *Journal of the Faculty of Forestry Istanbul University*, 80–94.

İçli, S. (1998). Çam Reçinesinden Kimyasal Ürünler ve Güneş Işınımları ile Yeni Bir Kimyasal Ürün Eldesi*, Türkiye 3. Çam Reçinesi Kimyasal Prosesleri ve İşletmeciliği Uluslararası Sempozyumu, Kasım, İzmir, Bildiriler Kitabı, 34-39* (pp. 34–39).

Illing, H. P. A., Malmfors, T., & Rodenburg, L. (2009). Skin sensitization and possible groupings for 'read across' for rosin based substances. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, *54*(3), 234–241.

Jantan, I. (1995). Oleoresins of Three Pinus Species from Malaysian Pine Plantations immunomodulatory effects of natural products *View project Cardiovascular protective effects of selected Malaysia plants View project*.

Johns, A., Gibbons, L., Smith, M., Edwards, K., & Quirino, R. L. (2016). Plant oil-based polyhydroxyurethanes. *Bio-Based Plant Oil Polymers and Composites*, 55–71.

Linlin, W., Xiaopeng, C., Youyan, L., Yuanjiao, Z., & Zhangfa, T. (2005). Isolation and application of rosin acids. *Chemical Industry and Engineering Progress*, *24*(11), 1301.

Liu, S., Zhou, L., Yu, S., Xie, C., Liu, F., & Song, Z. (2013). Polymerization of α-pinene using Lewis acidic ionic liquid as catalyst for production of terpene resin. *Biomass and Bioenergy*, *57*, 238–242.

Magrans, J.J., Mc.Dermott, G.R., Moser, G.A. & Clarke, M.T. 1(999). Why We Are Bullish on Rosin, *Forest Chemicals Review*, July-August, 15-16.

Martín-Ramos, P., Fernández-Coppel, I. A., Ruíz-Potosme, N. M., & Martín-Gil, J. (2018). Potential of ATR-FTIR Spectroscopy for the Classification of Natural Resins. *Biology, Engineering, Medicine and Science Reports*, *4*(1), 03–06.

McSweeney, E. E., Arlt Jr, H. G., & Russell, J. (1987). Tall Oil and Its Uses-II. Pulp Chemicals Association. *Inc. New York, US*.

Mercier, B., Prost, J., & Prost, M. (2009). The essential oil of turpentine and its major volatile fraction (α-and β-pinenes): a review. *Int. J. Occup. Med. Environ. Health*, *22*(4), 331–342.

Munkhbat, O. (2011). *Thermally Cleavable Multiarm and Miktoarm Star Polymers via Diels-Alder / Retro Diels-Alder Strategy*.

Nogueira, J. M. F. (1996). Refining and separation of crude tall-oil components. *Separation Science and Technology*, *31*(17), 2307–2316.

Odabaş-Serin, Z., Kılıç-Pekgözlü, A., Ünaldı, E. (2018). *Chemical Composition of Pinus brutia Ten. Turpentine, Proceedings of the International Forest Products Congress,*. 26–29.

Odabaş-Serin, Z., Deniz, İ., & Kılıç, M. (2014). Reçinenin Önemi, Türkiye ve Dünyadaki durumu. III. *Uluslararası Odun Dışı Orman Ürünleri Sempozyumu*, *8*(10), 584–592.

Önal, S. (1995). *Bazı uyarıcı maddelerle kızılçam ve karaçamlarda reçine üretimi*. Ormancılık Araştırma Enstitüsü Yayınları.

Önal, S. ve Ferah, O. (1985). *Kızılçam Dipkütük ve Köklerinden Ekstraksiyon.* Orman Araştırma Enstitüsü.

Ordu, M., & Sofuoğlu, S. D. (2016). Çeşitli ağaç türlerine ait doğal renk ve parlaklık değerlerinin karşılaştırılması. *Electronic Journal of Vocational Colleges*, *6*(4), 41–51.

Osete-Cortina, L., Domenech-Carbo, M. T., Mateo-Castro, R., Gimeno-Adelantado, J. V. & Bosch-Reig, F., (2004). Identification of diterpenes in canvas painting varnishes by gas chromatography–mass spectrometry with combined derivatisation. *Journal of Chromatography A*, *1024*(1–2), 187–194.

Öz, M. (2007). Kızılçam (Pinus brutia Ten.)'da reçine kelebeği (Dioryctria sylvestrella Ratz.) larva galerisi ve gövde reçinesinin uçucu yağ bileşimi (Yüksek lisans tezi). Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.

Palma, A., Pestana, M., & Azevedo, A. (2012). Pine Resin Sector in Portugal–Weaknesses and Challenges. *For. Ideas*, *18*(43), 10–18.

Patellis, N., & H, Nufer. (1969). *Alpha Pinene Polymers And Their Preparation*. Google Patents.

Pekgözlü, A. K., & Ceylan, E. (2021). Sıcaklığın Terebentin Kompozisyonu Üzerine Etkisi. *Bartın Orman Fakültesi Dergisi*, *23*(3), 878–884.

Perry, P. (1968). The naval-stores industry in the Old South, 1790-1860. *The Journal of Southern History*, *34*(4), 509–526.

Perry, R. H., Green, D. W., & Maloney, J. O. (1997). Perry's handbook of chemical engineering. *Perry's Handbook of Chemical Engineering*.

Phun, L., Snead, D., Hurd, P., & Jing, F. (2017). Industrial Applications of Pine-Chemical-Based Materials. *Sustainable Polymers from Biomass*, 151–179.

Pinillos, F., Picardo, A., Allué-Andrade, M., Soria, E., & Sanz, A. (2009). La resina: Herramienta de conservación de nuestros pinares. *Diagnóstico y Propuestas de Actuación En El Sector Resinero. Cesefor y Junta de Castilla y León*.

Powers, P. O. (1941). *Synthetic Resin.* Google Patents.

Reçine Eylem Planı (2017). Orman Genel Müdürlüğü, OGM Yayınları.

Rodrigues, K. C., Apel, M. A., Henriques, A. T., & Fett-Neto, A. G. (2011). Efficient oleoresin biomass production in pines using low cost metal containing stimulant paste. *Biomass and Bioenergy*, *35*(10), 4442–4448.

Rodrigues-Corrêa, K. C. S., & Fett-Neto, A. G. (2012). Physiological control of pine resin production. *Pine Resin: Biology, Chemistry and Applications*, 25–48.

Rodríguez-García, A., López, R., Martín, J. A., Pinillos, F., & Gil, L. (2014). Resin yield in Pinus pinaster is related to tree dendrometry, stand density and tapping-induced systemic changes in xylem anatomy. *Forest Ecology and Management*, *313*, 47–54.

Rodríguez-García, A., Martín, J. A., López, R., Mutke, S., Pinillos, F., & Gil, L. (2015). Influence of climate variables on resin yield and secretory

structures in tapped Pinus pinaster Ait. in central Spain. *Agricultural and Forest Meteorology*, *202*, 83–93.

Rouxeville, E. A. L. (1909). *Treatment of hydrocarbons*. Google Patents.

Burroughs, S. G.(1939). *Terpene resin.* Google Patents.

Sauer, J., &, Sustmann, R.. (1980). Mechanistic aspects of Diels-Alder reactions: a critical survey. *Angewandte Chemie International Edition in English*, *19*(10), 779–807.

Sharma, K. R., & Lekha, C. (2013). Tapping of Pinus roxburghii (chir pine) for oleoresin in Himachal Pradesh, India. *Advances in Forestry Letters (AFL)*, *2*(3), 53–57.

Snow, A. G. (1949). Research on the improvement of turpentine practices. *Economic Botany*, *3*(4), 375–394.

Soltes, E. J. (1989). Chemistry of Rosin in Naval Stores: Production, Chemistry, Utilization. Zinkel & Russell Eds. *Pulp Chem. Assoc*.

Sproat, A.D. (1967). *Polymerization of bicyclic monoterpenes with an alkyl tin halide-aluminum chloride catalyst.* Google Patents.

Sukarno, A., Hardiyanto, E. B., Marsoem, S. N., & Na'iem, M. (2015). Oleoresin production, turpentine yield and components of" Pinus merkusii" from various indonesian provenances. *Journal of Tropical Forest Science*, 136–141.

Susaeta, A., Peter, G. F., Hodges, A. W., & Carter, D. R. (2014). Oleoresin tapping of planted slash pine (Pinus elliottii Engelm. var. elliottii) adds value and management flexibility to landowners in the southern United States. *Biomass and Bioenergy*, *68*, 55–61.

Tadesse, W., Nanos, N., Aunon, F. J., Gil, L., & Alía, R. (2002). Evaluation of high resin yielders of Pinus pinaster Ait. *Forest Genetics*, 271–278.

TS 4862 (1986). Çam Reçinesi - Kolofanda asit sayısının tayini. Türk Standartlar Enstitüsü.

TS 4863 (1986). Çam Reçinesi - Kolofanda sabunlaşma sayısının tayini. Türk Standartlar Enstitüsü.

TS 9070 (1991). Kolofanda yumuşama noktası tayini. Türk Standartlar Enstitüsü.

Trademap (2022). Growth of Import Value for Product : 1301 Lac; natural gums, resins, gum-resins, balsams and other natural oleoresins.

Ursavaş, S. (2002). kızılçam (Pinus brutia Arnold)‟da reçine üretiminin odun kalitesine etkisi, (Yüksek lisans tezi). İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Wallin, K. F., Kolb, T. E., Skov, K. R. & Wagner, M. R. (2003). Effects of crown scorch on ponderosa pine resistance to bark beetles in northern Arizona. *Environmental Entomology*, *32*(3), 652–661.

William E, L. (1941). *Modified maleic Anhydride-Terpene Reaction Products And Method Of Producing Same*. Google Patents.

Zhaobang, S. (1995). *Production and standards for chemical non-wood forest products in China*. Citeseer.

Zinkel, D. F. (1975). Naval stores: silvichemicals from pine. *Applied Polymer Symposium*, *28*, 309–327.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad **:** Merve GENÇ