

**BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇAM KÖKÜ EKSTRAKSİYON REÇİNESİNİN DİSTİLASYONU VE  
KİMYASAL KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Naile ANGIN**

**Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı**

**AĞUSTOS 2020**



**BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇAM KÖKÜ EKSTRAKSİYON REÇİNESİNİN DİSTİLYASYONU VE  
KİMYASAL KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Naile ANGIN  
(171080711)  
ORCID: 0000-0001-9874-9236**

**Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Tez Danışmanı: Doç. Dr. Murat ERTAŞ  
ORCID: 0000-0001-9218-5513**

**AĞUSTOS 2020**



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 aboneliği olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Fen Bilimleri Enstitüsü’nün belirlemiş olduğu ölçütlere göre uygun rapor alınmıştır.

## 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: Naile ANGIN

İmzası :

X X X X



*Aileme,*

## ÖNSÖZ

Bu tez çalışması, bir reçine üretim tesisinde yerinde yapılan incelemeler ve araştırmalar sonucunda ortaya çıkmıştır.

Tez konusunun belirlenmesinde ve gerçekleştirilmesinde her türlü desteği sağlayan, değerli bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşarak beni daima en iyiye yönlendiren tez danışmanım Doç. Dr. Murat ERTAŞ'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Değerli öneri ve katkıları için sayın jüri üyeleri Doç. Dr. Ertuğrul ALTUNTAŞ ve Dr. Öğr. Üyesi Ömür ARAS'a teşekkürlerimi sunarım.

Araştırmalarım için bana destek olup kapılarını açan İVA Reçine ve Biyokütle A.Ş. ailesine ve sayın Dr. Salih GÜRAN'a teşekkür ederim. Talep ettiğim tüm teknik bilgileri benimle paylaşan, işbirliğinden hiçbir zaman kaçınmayan ve her Edremit ziyaretimde bana yardımcı olan sayın Serkan ŞENOL ve Hakan SERTKAYA'ya en içten şükranlarımı sunarım.

Engin bilgi ve tecrübelerini, yıllar boyu süren araştırmalarını ve derlemelerini benimle paylaşan değerli Kim. Müh. Mehmet Emin GÜLE'ye çok teşekkür ederim.

Tez kapsamında gerçekleştirilen fizibilite analizine bulunduğu değerli katkı ve önerileri için Öğr. Gör. Dr. Çağatay TAŞDEMİR'e içten teşekkürlerimi sunarım.

Deney örneklerimin analizinde bana yardımcı olan mesai arkadaşlarım Öğr. Gör. Sibel TUNA ve Öğr. Gör. Olcay SEVERGÜN'e çok teşekkür ederim.

Desteğini esirgemeyen, beni daima motive eden Dr. Belkıs YAŞA ve deneylerime yardım eden Yasin GÖKDEMİR'e teşekkür ederim.

Her zaman arkamda duran, beni cesaretlendiren, anne ve babama minnettarım.

Son olarak; aynı anda tezlerimizi yazdığımız ve bu süreci birlikte atlattığımız için kendimi çok şanslı hissettiğim eşim Uzm. Dr. Mert ANGIN'a minnettarım.

Ağustos 2020

Naile ANGIN  
Kimya Mühendisi

## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER .....	vi
KISALTMALAR .....	viii
SEMBOLLER .....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	x
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xii
SUMMARY .....	xiv
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
1.1 Reçinenin Tarihi .....	2
1.2 Ağaçta Reçine Oluşumu .....	3
1.3 Reçine Üretim Teknikleri .....	4
1.3.1 Akma Reçine (Oleoresin).....	5
1.3.2 Sülfat Reçinesi (Tall Oil Rosin).....	8
1.3.3 Ekstraksiyon Reçinesi (Crude Wood Rosin) .....	11
1.4 Türkiye’de Reçine Üretimi.....	14
1.4.1 1850- 2013 arası dönem .....	14
1.4.2 2013 Sonrası Dönem .....	16
1.5 Reçinenin Distilasyonu .....	17
1.5.1 Kolofan.....	19
1.5.2 Terebentin .....	22
1.5.2.1 Terebentin Yapısında Bulunan Terpenler .....	24
1.6 Reçinenin Ekonomik Önemi .....	27
1.7 Reçinenin Kalite Sınıfının Belirlenmesi .....	28
1.8 Tezin Amacı .....	29
<b>2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI .....</b>	<b>31</b>
<b>3. MATERYAL VE YÖNTEM.....</b>	<b>35</b>
3.1 Materyal .....	35
3.2 Yöntem .....	35
3.2.1 Ekstraksiyon Reçinesinin Distilasyonu .....	36
3.2.2 Asit Sayısı Tayini.....	37
3.2.3 Sabunlaşma Sayısı Tayini .....	38
3.2.4 Alkolde Çözünmeyen Madde Miktarı.....	39
3.2.5 Kolofanda Kül Tayini .....	39
3.2.6 Renk Ölçümü .....	39
3.2.7 Kimyasal Bileşenlerin Karakterizasyonu.....	39
3.2.8 Yumuşama Noktası Tayini.....	40
3.2.9 Fizibilite Analizi .....	40
<b>4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....</b>	<b>44</b>
4.1 Distilasyon Sonuçları .....	44



4.2 Asit Sayısı Sonuçları .....	45
4.3 Sabunlaşma Sayısı Sonuçları .....	47
4.4 Alkolde Çözünmeyen Madde Miktarı Sonuçları.....	48
4.5 Kolofanda Kül Tayini Sonuçları .....	48
4.6 Renk Ölçümü Sonuçları .....	49
4.7 Kimyasal Karakterizasyon Sonuçları .....	50
4.7.1 Terebentinin Kimyasal Karakterizasyonu.....	50
4.7.2 Kolofanın Kimyasal Karakterizasyonu .....	52
4.8 Yumuşama Noktası Tayini Sonuçları .....	54
4.9 Fizibilite Analizi Sonuçları .....	56
<b>5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....</b>	<b>59</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>61</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>67</b>



## **KISALTMALAR**

<b>AD</b>	: Adi Distilasyon
<b>CWR</b>	: Crude Wood Rosin
<b>dk</b>	: Dakika
<b>DSC</b>	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
<b>DTO</b>	: Distilled Tall Oil
<b>g</b>	: Gram
<b>GC-MS</b>	: Gaz Kromatografisi – Kütle Spektroskopisi
<b>mg</b>	: Miligram
<b>N</b>	: Normalite
<b>J</b>	: Joule
<b>OGM</b>	: Orman Genel Müdürlüğü
<b>RT</b>	: Alıkonma Zamanı
<b>VD</b>	: Vakumlu Distilasyon
<b>VD<sub>N</sub></b>	: Azot Altında Vakumlu Distilasyon
<b>VD<sub>H<sub>2</sub>O</sub></b>	: Su Buharı Altında Vakumlu Distilasyon
<b>TOFA</b>	: Tall Oil Fatty Acids
<b>TOH</b>	: Tall Oil Head
<b>TOP</b>	: Tall Oil Pitch
<b>TOR</b>	: Tall Oil Rosin

## **SEMBOLLER**

- a\*** : Kırmızı – Yeşil Renk Ekseni  
**b\*** : Mavi – Sarı Renk Ekseni  
**L** : Siyah – Beyaz Renk Ekseni  
**°C** : Santigrat Derece



## ÇİZELGE LİSTESİ

### Sayfa

Çizelge 4.1 : Kolofan ve terebentin verimine distilasyon tiplerinin etkisi .....	44
Çizelge 4.2 : Kolofanın asit sayısı .....	46
Çizelge 4.3 : Kolofanın sabunlaşma sayısı .....	47
Çizelge 4.4 : Alkolde çözünmeyen madde miktarı.....	48
Çizelge 4.5 : Kolofanda kül miktarı .....	49
Çizelge 4.6 : Renk ölçüm sonuçları.....	50
Çizelge 4.7 : Terebentin GC-MS analizi sonuçları.....	51
Çizelge 4.8 : Kolofanın GC-MS analizi sonuçları.....	53
Çizelge 4.9 : Kolofanın yumuşama noktası.....	54
Çizelge 4.10 : Fizibilite analizi.....	57

## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 1.1 : Ağaçta oluşan reçine kanalları .....	3
Şekil 1.2 : Reçine üretim teknikleri .....	4
Şekil 1.3 : Akma reçine üretim teknikleri.....	6
Şekil 1.4 : Ham Tall Oil üretim prosesi .....	9
Şekil 1.5 : Tall Oil'in fraksiyonlu destilasyonu .....	10
Şekil 1.6 : Ekstraksiyon reçinesinin fraksiyonlu distilasyonu .....	14
Şekil 1.7 : Ekstraksiyon reçinesi üretim prosesi .....	14
Şekil 1.8 : Basit ve vakumlu distilasyon.....	18
Şekil 1.9 : Reçine asitleri .....	20
Şekil 1.10 : Abietik asitten elde edilen kolofan türevleri .....	21
Şekil 1.11 : Kolofan'ın kullanım alanları .....	22
Şekil 1.12 : İlkel yöntemlerle terebentin eldesi .....	23
Şekil 1.13 : Terebentin yapısındaki terpenlerin kimyasal yapıları .....	24
Şekil 1.14 : Terpenik reçine üretim reaksiyonları .....	25
Şekil 1.15 : Terpenlerin kullanım alanları .....	26
Şekil 1.16 : Ham Reçine ve türevlerinin küresel pazardaki yeri .....	26
Şekil 1.17 : Türkiye kızılçam yayılış haritası .....	26
Şekil 3.1 : Çam kökleri ve ekstraksiyon reçinesi.....	35
Şekil 3.2 : Distilasyon yöntemleri .....	37
Şekil 4.1 : Kolofan ve terebentin verimine distilasyon tiplerinin etkisi .....	45
Şekil 4.2 : Terebentine ait GC-MS kromatogramı.....	50
Şekil 4.3 : Kolofan ait GC-MS kromatogramı.....	52
Şekil 4.4 : Kolofan örneklerine ait DSC eğrisi .....	55

# ÇAM KÖKÜ EKSTRAKSİYON REÇİNESİNİN DİSTİLYASYONU VE KİMYASAL KARAKTERİZASYONU

## ÖZET

Doğal reçine, başta kimya, boya, kâğıt, kozmetik, ilaç sektörü ile kauçuk ve lastik sanayi olmak üzere pek çok sektörde kullanılan oldukça önemli bir silvikimyasal üründür. Bütün dünyada sentetik reçine tüketimine getirilen kısıtlamalar sektörü biyobozunur ürünlere yönlendirmektedir. Sentetik reçineler fiziksel olarak doğal reçineye benzese de doğal reçinenin kimyasal içeriğini yakalayamamakta ve tam anlamıyla ikame edilememektedir. Buna ek olarak; sentetik reçineler hem insan sağlığını hem de doğayı tehdit etmektedir. Doğal reçinenin kritik önemini anlamış ülkeler bunu işleyip ve neredeyse tamamen türevlendirerek endüstriyel olarak katma değerli bir ürüne dönüştürerek iç ve dış pazarda kullanmakta ve bundan önemli kazançlar sağlamaktadır. Türkiye reçine üretimine uygun kızılçam ormanları ile dünyada ilk sıralarda olmasına rağmen, bugün ticari anlamda doğal ham reçine üretimi istenilen miktarlarda değildir. Ayrıca ülkemizde kolofan ve terebentin üretilmemekte olup tamamen ithalat yoluyla karşılanmaktadır. Bu tez kapsamında çam kökü ekstraksiyon reçinesinden dört farklı distilasyon işlemi uygulanarak terebentin ve kolofan elde edilmiştir. Her dört yöntemle de elde edilen terebentin ve kolofan fazlarının miktarları hesaplanmıştır ve en fazla terebentin %25,29 oranında su buharı altında vakumlu distilasyon yöntemiyle elde edilmiştir.

Terebentin fazındaki uçucu bileşenler Gaz Kromatografi (GC) ve Kütle Spektroskopisi (MS) cihazı kullanılarak karakterize edilmiştir. Terebentin etken maddesi  $\alpha$ -Pinene olarak tespit edilmiştir ve en yüksek  $\alpha$ -Pinene miktarı %84,07 olarak su buharı altında vakumlu distilasyon yöntemiyle elde edilen terebentinde bulunmuştur. Terebentinde en fazla bulunan beş uçucu bileşen sırasıyla;  $\alpha$ -Pinene, Camphene,  $\beta$ -Pinene,  $\alpha$ -Terpinolene ve  $\alpha$ -Terpinene olarak bulunmuştur.

Kolofanda asit sayısı, sabunlaşma sayısı, alkolde çözünmeyen madde miktarı, kül miktarı, renk eksen ve yumuşama noktası belirlenmiştir. Analizler sonucunda; asit sayısı 169,11 ile 174,53 arasında; sabunlaşma sayısı 174,14 ile 180,83 arasında bulunmuştur. Asit ve sabunlaşma sayısında en düşük değerler adi distilasyon yönteminde, en yüksek değerler ise su buharı altında vakumlu distilasyon yönteminde bulunmuştur. Kolofanda alkolde çözünmeyen madde miktarı %0,03- %0,04 arasında bulunmuştur. Kül miktarı ise %0,026 ile %0,031 arasında bulunmuştur. Kolofan örneklerinin rengi kahverengi-amber arasında belirlenmiştir. Yumuşama noktası tayini sonucunda en yüksek değer 74,58 °C olarak su buharı altında vakumlu distilasyon yönteminde tespit edilmiştir.

Kolofandaki reçine asitlerini belirlemek amacıyla GC-MS analizi uygulanmıştır. GC-MS analizi sonucunda kolofanda Abietik asit ve bunun türevleri olan Dehydroabietic asit ve Neoabietic asitin toplamının yaklaşık %50 oranında olduğu tespit edilmiştir. En

fazla bulunan beş reçine asidi; Abietik asit ve türevleri, Palustric asit, Podocapric asit, Pimarik asit ve Levopimaric asit olarak bulunmuştur.

Ekstraksiyon reçinesinin distilasyonu üzerine bir fizibilite analizi gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen distilasyon yöntemleri için İç Verim Oranı Analizi, Net Bugünkü Değer Analizi ve Başabaş Noktası Analizi gerçekleştirilmiştir. Fizibilite analizleri sonucunda su buharı altında vakumlu distilasyon yönteminin ekonomik olarak en uygulanabilir yöntem olduğu düşünülmüştür.

**Anahtar kelimeler:** Ekstraksiyon reçinesi, Terebentin, Kolofan, Kimyasal karakterizasyon, Fizibilite analizi



# **DISTILLATION AND CHEMICAL CHARACTERIZATION OF CRUDE WOOD ROSIN**

## **SUMMARY**

Crude wood rosin is a very important naval stores and used in many sectors such as chemical, paint, paper, cosmetic, pharmaceutical and rubber and rubber industries. All over the world, restrictions on the consumption of synthetic resins lead the sector to biodegradable products. Although synthetic resins are physically similar to bio-based resins, they do not capture the chemical content of the natural rosin and cannot be completely substituted. In addition; synthetic resins threaten both human health and nature. Developed countries that have understood the critical importance of natural rosin and use crude wood rosin in the domestic and international markets by converting the crude wood rosin into an industrial value-added resin derivative, and gain significant profits from it. Although Turkey is ranked first in the world with the appropriate Turkish red pine forests to produce crude wood rosin, nowadays commercial crude wood rosin production is not in desired quantities. In addition, bio-based wood rosin derivatives are not produced in our country and are fully covered by imports.

In this thesis, turpentine and rosin were obtained from crude wood rosin by applying four different distillation processes. Turpentine and rosin phases were measured after all distillation types. The most turpentine amount was obtained as 25.29% by vacuum distillation under water vapor.

Volatile components in turpentine phase were characterized by Gas Chromatography (GC) and Mass Spectroscopy (MS) device. The active substance of turpentine was determined as  $\alpha$ -Pinene and the highest amount of  $\alpha$ -Pinene was found as 84.07% by vacuum distillation under water vapor. The five most important volatile components in turpentine were found as  $\alpha$ -Pinene, Camphene,  $\beta$ -Pinene,  $\alpha$ -Terpinolene and  $\alpha$ -Terpinene.

Acid number, saponification number, alcohol insoluble residue, ash amount, color axis and softening point were determined in colophony samples. As a result of the analysis; the acid number was found between 169.11 and 174.53; the saponification number was found between 174.14 and 180.83, alcohol insoluble residue was found between 0.03% and 0.04%. Ash content was found between 0.026% and 0.031%. The color of the colophony samples was determined between brown and amber. As a result of DSC analysis, the highest softening point was determined as 74.58 ° C in vacuum distillation under water vapor.

GC-MS analysis was performed to determine the resin acids in rosin. It has been determined that the sum of Abietic acid and its derivatives (Dehydroabietic acid and Neoabietic acid) is approximately 50%. The five most common resin acids were found as Abetic acid and its derivatives, Palustric acid, Podocapric acid, Pimaric acid and Levopimaric acid.



In scope of feasibility analysis; Rate of Return Analysis, Present Value Analysis and Breakeven Analysis were performed on the distillation of crude wood rosin. As a result of the feasibility analysis, vacuum distillation method under water vapor was considered to be the most feasible option.

**Keywords:** Crude Wood Rosin, Turpentine, Rosin, Chemical Characterization, Feasibility Analysis



## 1. GİRİŞ

Son yıllarda orman kaynaklarından yalnızca odun hammaddesinin elde edilmesinin yanında odun dışı orman ürünlerinin üretilmesine de dair ilgi ve talep gün geçtikçe artmaktadır. Taleplerdeki bu artış sadece ekonomik kazançların değil aynı zamanda orman köylülerinin kültürel kalkınması başta olmak üzere yerel ihtiyaçların karşılanmasında önemli bir faktördür. Bu kapsamda ülkemizde var olan odun dışı orman ürünleri potansiyelinin ve değerlendirme olanaklarının belirlenmesi ekonomik, sosyal ve çevresel yönden pek çok yarar sağlayacaktır. Yapılan bu tür çalışmalar sayesinde gıda, tıp ve eczacılık başta olmak üzere kimya, boya, kozmetik gibi değişik sanayi alanlarında odun dışı orman ürünü olarak kullanılacak ürünler belirlenip endüstriye kazandırılabilir (Büyükgebiz ve diğ., 2008).

Türkiyede türlerin çeşitliliğinin azalıyor olması, bazı bitki veya canlı çeşitlerinin yaşam alanlarının daralması gibi sorunlar yaşanabilmektedir ve Türkiye'deki bu gelişimin biyolojik çeşitlilik açısından etkileri hususunda net bulgular bulunmamaktadır. Bu sebeple, bilhassa "odun dışı orman ürünü" olarak adlandırılan ormancılık üretimlerinin, hem faydalanılan türün devamlılığı, hem de diğer türlerle olan etkileşimlerinin dikkatle incelenmesi gerekmektedir (Kenan ve Tengiz, 2018).

Çam reçinesi, çam ağacının çoğunlukla gövde ve köklerinde üretilen; bir odun dışı orman ürünüdür ve bu konuda Türkiye tamamen ithalatçı konumundadır. Yurtiçi pazarın rekabet koşulları uygun olmasına rağmen, fiyat tamamen uluslararası piyasalarda belirlenmektedir. Ürünün uluslararası pazarlarda rekabet edebilecek kalitede ve fiyatta üretilmesi yaşamsal bir ön koşuldur. Geçmiş yıllarda Edremit bölgesinde reçine üretilmesine rağmen, uluslararası pazarlarda belirlenen fiyatlarla rekabet edilemediği için, bu fabrikalar zamanla kapanmıştır. Şu an Türkiye'de çam kökünden ekstraksiyon yöntemiyle üretim yapan tek firma İVA Reçine Biyokütle A.Ş.'dir ve misyonu kaderine terkedilmiş çam kökü, orman atıkları ve benzeri biyokütleyi ekonomiye kazandırmaktır. Bursa Teknik Üniversitesi ve İVA Reçine Biyokütle A.Ş. arasında okul sanayi iş birliği protokolü bulunmaktadır ve reçine üretiminde yaşanan problemlere çözüm üretmek ve reçine üretiminin desteklenmesi hedeflenmektedir. Tarihi çok eski zamanlara uzanan reçine üretimi ve kullanımının

arttırılması için devlet tarafından da çeşitli eylem planları devreye alınmıştır ve bu alandaki talebin artması amaçlanmıştır.

## 1.1 Reçinenin Tarihi

Reçinenin tarihinin milattan önce zamanlara kadar dayandığı ve kutsal kitaplarda çam katranı, odun zifti vb isimlerle adlandırıldığı bilinmektedir. Hz. Nuh'un ahşaptan yaptığı gemisini korumak amacıyla suya değen kısımların içini ve dışını reçine (zift) ile kapladığı rivayet edilmektedir (Zinkel, 1975). Benzer şekilde yabancı literatürde reçine "Naval Stores" adıyla geçmektedir. Naval, İngilizcede denizcilikle kullanılan kimyasallara verilen genel bir isimdir. Gemi endüstrisinde kullanılan reçineli odun katranı halat ve yelkenlerin çürümesini önlemiş ve teknenin kenar ve diplerinden olabilecek sızıntıları önlemiştir.

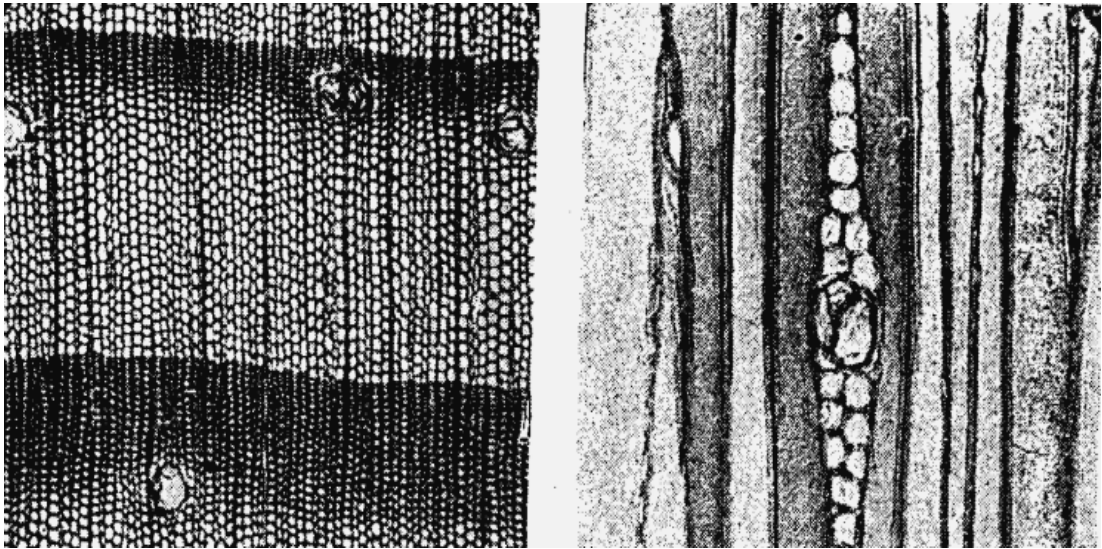
1700'lü yıllarda deniz yolu ticareti ve savunma amacıyla çok fazla tekneye ihtiyaç duyan İngiltere, teknelerini muhafaza edebilmek için büyük miktarda reçineye ihtiyaç duymuştur. Bu ihtiyacı karşılayabilmek amacıyla sömürgeci olduğu ülkelerdeki işçileri ödül vererek dikili ağaçlardan reçine eldesi işlerinde çalışmak üzere teşvik etmiştir. Göçmen işçileri cezbeden reçine sektörü, deniz ikmal ürünlerinde kullanılmak üzere 1800'lü yılların sonuna kadar popülerliğini sürdürmüştür (Perry, 1968). 1800'lü yılların başında ham reçine, kolafan ve terebentine ayrılmaya başlamış ve özellikle temizlik ürünlerinde sıkça kullanılmıştır. Özellikle sabun üreticileri kolofan ve terebentin esansından faydalanmışlardır. Terebentin esas olarak 1800 ile 1860 arasında gaz lambalarında aydınlatıcı amacıyla kullanılmıştır. Alkolle birleştirildiğinde oldukça kolay alevlenir bir madde haline gelmektedir. Böylece evlerde, kamu binalarında ve sokaklarda kullanılan ucuz bir aydınlatma şekli sağlamıştır. Bu karışım piyasada Kamfen, Teveline veya Palmetto yağı olarak bilinmektedir. 1800'lü yılların sonuna gelindiğinde, terebentin bazlı yakıtların yerini daha az maliyetli bir aydınlatıcı olan gazyağı almıştır ve sektörel kullanım oldukça azalmıştır (Outland, 1996). Günümüzde reçine kimya, boya, kâğıt, kozmetik, ilaç sektörü ile kauçuk ve lastik sanayi olmak üzere pek çok sektörde kullanılmaktadır. Endüstrileşmeyle beraber doğal reçinenin ikamesi olarak sentetik reçineler üretilmeye başlamıştır. Büyük miktarlardaki petrol bazlı sentetik reçine üretimine rağmen; bu sentetik ürünler hem kimyasal içeriği bakımından hem de doğada çok uzun yıllar yok edilemediği için hiçbir zaman gerçek anlamda doğal reçine ürünlerinin yerini

alamamaktadır. Son yıllarda, reçine ve reçine türevleri üretimi üzerine özellikle gelişmiş ülkelerde büyük projeler yürütüldüğü bilinmektedir (Reçine Eylem Planı, 2017).

## 1.2 Ağaçta Reçine Oluşumu

Reçine çoğunlukla iğne yapraklı ağaç türleri tarafından salgılanan silvikimyasal bir üründür. Geçmiş yıllar boyunca ağaçlardan ekstrakte edilebilen tüm yapışan ve akıcı kıvamlı maddeleri reçine olarak karakterize etme eğilimi olmuştur ve genellikle sakızlar, yağlar, vakslar ve balsamlar ile karıştırılmaktadır. Ancak reçinenin salgılanışı ve kimyasal yapısı bu bileşiklerden daha farklıdır (Langenheim, 1990).

Reçine, salgılandıktan sonra bir daha ağaç bünyesi tarafından kullanılmayan kimyasal bileşimdir. Şekil 1.1’de görüleceği üzere; ağaçta normal ve travmatik olmak üzere iki tür reçine kanalı bulunmaktadır. Larix, Pinus, Pseudotsuga ve Picea cinslerine ait türlerde normal reçine kanalları bulunmaktadır. Bu türlerde, yaralanma sonucu yeni hücreler ve travmatik reçine kanalları oluşmaktadır. Reçine kanalları kambiyumda üretilen epitel hücrelerinin salgıladığı reçine sıvısının basıncı ile oluşmaktadır. Çam türlerinde normal kanalları çevreleyen bu hücreler ince duvarlıdır, travmatik kanalları çevreleyenler ise kalın duvarlıdır. Ağaçta yıllık halkaların genişliği oranında diri odundaki boyuna reçine kanallarının sayısının da arttığı bilinmektedir (Bozkurt ve Erdin, 1995).



Şekil 1.1: Ağaçta oluşan reçine kanalları (Bozkurt ve Erdin, 1995)

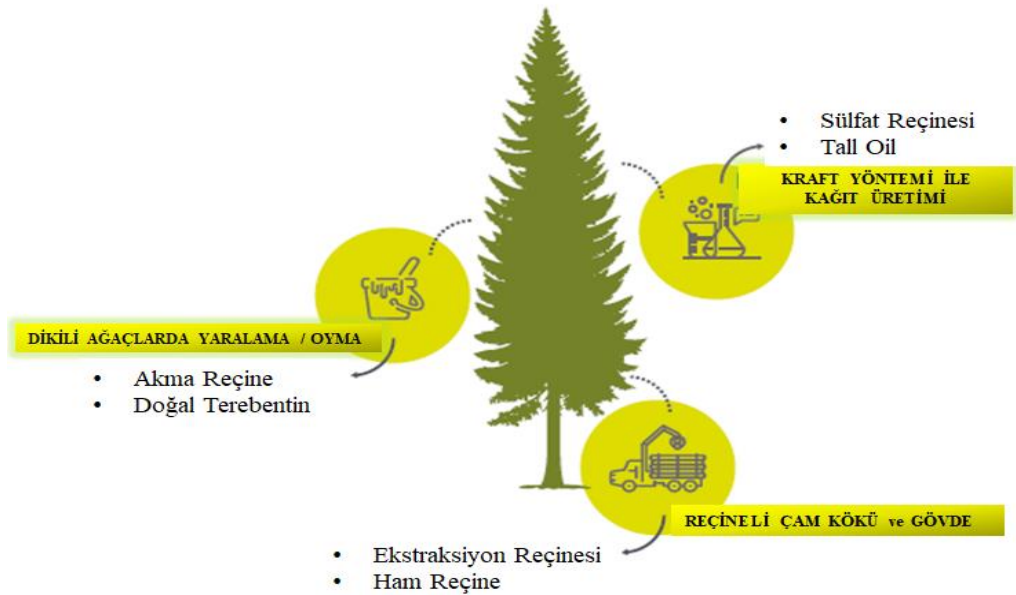
Boyuna ve enine reçine kanalları birbirlerine bağlıdır. Üretilen reçine; boyuna reçine kanallarının boyuna ve enine reçine kanallarının sayısı ve çapına bağlıdır. Reçine kanalları; yaz odununda, ilkbahar odunundan daha fazla sayıdadır. Uzunlukları yaklaşık olarak bir metreye kadar çıkabilmektedir. Enine yöndeki reçine kanalları; öz ışınlarının içerisinde yer alırlar. Boyları daha kısadır, daha küçük çaplı ve çok sayıdadır.

Reçinelerin karakterizasyonu, bunları analiz etmek için kimyasal, moleküler ve mikroskopik teknolojilerin geliştirilmesi ile büyük ölçüde gerçekleştirilmiştir. Bu teknolojik atılımlarla ilişkili olarak, reçinelerin bitkilerdeki fonksiyonları ile ilgili anatomik ve ekolojik kavramlarda ilerlemeler olmuştur (Langenheim, 1990).

### 1.3 Reçine Üretim Teknikleri

Reçine, benzer temel yapıya sahip reçine asitlerinden ve terpenlerden oluşan doğal bir karışımdır. Katı ya da yarı akışkan, berraklaşması güç, suda çözünmeyen, organik çözücülerde çözünen, ısıtılınca yumuşayan ve eriyen şekillenmemiş maddelerdir (Öz ve diğ, 2012).

Reçine, günümüzde üç farklı teknik ile üretilmektedir (Şekil 1.2). Her üç teknikte de temel reçine kaynağı ağaçtır ancak üretim tekniği ve elde edilen ürünün kimyasal özelliklerinin birbirinden farklı olduğu bilinmektedir (Joye ve diğ, 1973).



Şekil 1.2: Reçine üretim teknikleri

En eski ve en bilinen yöntem akma reçine yöntemidir. Bu yöntemde dikili, canlı çam ağacının gövdesine farklı yöntemlerle yara açılarak; salgılanan reçine oldukça emek gerektiren işlemlerle toplanmaktadır (Deniz, 2002). İkinci yöntem olan sülfat reçinesi; reçineli çam yongalarından sülfat yöntemiyle (kraft yöntemi) kâğıt hamuru üretiminde yan ürün olarak elde edilmektedir. Yongaların pişirilmesi esnasında açığa çıkan gazların distilasyonu ile sülfat terebentini, pişirmeden sonra oluşan alkali siyah çözümden de ham tall oil ve yağ asitleri elde edilmektedir (Wansbrough, 1987). Üçüncü yöntem olan ekstraksiyon reçinesi; kesimden sonra uzun süre toprakta bekleyerek çıralanmış reçineli çam köklerinin yongalanarak tesislerde çözücü ekstraksiyonuyla elde edilmektedir. Ekstraksiyon sonucunda, odun ekstraksiyon terebentini (wood turpentine), odun ekstraksiyon kolofanı (wood rosin), dipenten ve doğal pineoil elde edilmektedir (Humphrey, 1943).

### **1.3.1 Akma Reçine (Oleoresin)**

Akma reçine, dikili iğne yapraklı ağaçların gövdesinden elde edilen reçine türüdür. Dikili ağacın planlı bir şekilde yaralanması vasıtasıyla ortaya çıkan salgı oleoresin olarak adlandırılmaktadır (Hogg, 1935). Dünyada profesyonel olarak akma reçine üretimi yapan ülkelerde bu amaç için özel ağaçlandırmalar yapıldığı bilinmektedir. Ülkemizde, reçine üretim amacıyla orman yetiştiriciliği olmadığı için doğal çam ormanlarında çalışılmaktadır. Dikili ağaçlardan akma reçine elde edilmesinde farklı teknikler uygulanmaktadır (Deniz, 2002). Şekil 1.3'te gösterildiği üzere; ağaçta açılan yara göre uygulanan teknik değişmektedir. Bahsi geçen bu teknikler aşağıda belirtilmiştir. Bu tekniklerde temel olarak ağacın gövdesinde çizgi veya keser ile bir yara açılır ve ağacın reçine salgılamasına vesile olunur. Ancak her bir teknikte bu işlemlerin aşamaları farklılık göstermektedir ve elde edilen reçinenin verimi değişmektedir.

Alman çizgi tekniği ile reçine üretimine I. Dünya savaşında Almanya'da Chorin tekniği ile başlanmıştır. Bu teknikte, ağaç kabuğu ilkbaharda özel bir yontma aleti ile kambiyumu tamamen açığa çıkarmayacak şekilde 30- 40 cm genişliğinde inceltir ve düzeltilir. Kızıllatma adı verilen bu işlemde, ağaç çevresinin üçte biri, ağacın canlılık fonksiyonlarını yitirmemesi için yontulmadan bırakılır. Bu işlem sayesinde diri odunun ısınması sağlanarak reçinece zengin bir yıllık halkanın meydana gelir ve kambiyum tabakasının üzerinde kızıştırma sağlanır.

## Akma Reçine Üretim Teknikleri



Şekil 1.3: Akma reçine üretim teknikleri (Sönmez ve Gencal, 2018)

Havanın ısınmasıyla kabuğun düzeltildiği kısımda, toprak seviyesinden 80 cm yükseklikten başlayarak yara açmak için kullanılan özel aletler ile her iki yanda 90 derecelik bir açı oluşturacak şekilde, 0,5 cm genişlikte ve diri oduna tabakasına inen iki çizgi atılır. Çizgilerin birleştiği noktadan aşağıya doğru ağacın gövdesine paralel olacak şekilde 60 cm uzunluğunda başka bir daha çizgi açılır, bu kısım “orta oluk” olarak adlandırılır. Bu çizginin alt kısmına reçine akıtma oluğu ve onun altına da reçine toplama kabı yerleştirilmektedir (Öktem ve Sözen, 1996). Avusturya Çizgi Yöntemi de teknik olarak Alman Çizgi Yöntemi’ne oldukça benzemektedir fakat ondan farklı olarak çizgiler arasında 1 cm’lik kabuk kısmı bırakılmaktadır (Berkel, 1954). Amerika Çizgi Metodu’nda yara toprak seviyesinden 20-30 cm yukarıdan başlayarak açılmakta, yaranın genişliği çevrenin neredeyse yarısını kaplayacak biçimdedir ve boyları yaklaşık 35-40 cm olacak şekilde sınırlanmaktadır. Ürün “gutter” ve “cup” adı verilen özel kaplarda toplanmaktadır.

Mazek Pisting yöntemi Avusturya’da daha çok karaçam üzerinde uygulanmaktadır. Bununla birlikte gövdede çizgi açmaya da elverişli olmayan, budaklı ağaçlarda da bu

teknikten faydalanılmaktadır. Bu teknikte, geniş bir “V” harfi şeklinde, alt ve üst sınırları kavisli bir yara açılmakta ve reçine bu yara nedeniyle aşağıya doğru sızarak yaranın alt kısmında “V” şeklinde açılmış olan akıtma oluğu sayesinde yaranın alt tarafında bulunan çukur kaptaki birikmektedir. Yaranın açılması özel bir rende yardımıyla yapıldığı için adına Mazek Pistig (Rende) yöntemi denmiştir. Öncelikle, ağaç gövdesinde topraktan 20 cm yukarıdan başlanarak bir kızılaltı alanı belirlenerek bu alan açılır ve kabuk 3 mm kalınlığa dek inceltir (Rodrigues-Corrêa ve diğ., 2013). Bu teknikte reçine yarasının (aynalama) boyutu, yaranın yüzeyi ve yaralama periyodu oldukça önemlidir ve bu konuda sıklıkla hatalar yapılmaktadır. Ağacın reçine verimliliği yara açma periyodunun kısalığı oranında artmaktadır. Mazek-Fialla yara açma periyodun 4-6 gün arasında seçilmesi gerektiğini belirtmektedir ve bunun hava şartlarına göre değiştirilebileceğini bildirmiştir. Kuru ve soğuk havada daha uzun bir tazeleme periyodu yeterli olabileceken nemli ve sıcak havalarda daha kısa bir periyotta yaralama yapılması gerektiği bildirmektedir. Günümüzde asitli mazek çizgi tekniği reçine veriminin arttığı bilinmektedir (Acar, 1989). Mazek çizgi tekniği, reçinenin akış süresini uzatmak ve daha yüksek reçine hasılatı elde edebilmek amacıyla kimyasal tahrik maddesi kullanılarak yaralı bölgeye uygulanmaktadır. Asitli uygulama, genel olarak basit çizgi metodunun aynısıdır. Fakat, çizgiler arasında 5-10 mm’lik kabuklu bir bölge bırakılmakta ve kimyasal uyarıcı madde olarak %25’lik sülfürik asit kullanılmaktadır (Acar ve diğ., 1996).

Oyma delik yöntemi, açık yara tekniğine alternatif olarak geliştirilmiştir. Bu yöntemde, ağacın toprak seviyesinden başlayarak odunsu dokusu üzerinde çok sayıda delik açılması ve bu deliklerden sızan reçinenin kapalı bir kaba toplanması şeklinde uygulanmaktadır. Delikler genelde 2,5 cm’den 5 cm çapına kadar ve 7,6 cm - 17,8 cm arasında bir derinlikte olur, zemine yakındır. Elde edilen reçine, plastik şişelerde veya kalın poşetler içinde toplanmaktadır. Oyma delik tekniğinin en önemli özelliği, radyal ve dikey yöndeki reçine kanallarından doğrudan sızdırılmasıdır. Dikey reçine kanalları, yatay kanallardan büyük ölçüde daha geniştir ve bu nedenle daha fazla reçine akış potansiyeline sahiptir. Bu sisteminin diğer özelliği; kapalı bir sistem olması ve böylece buharlaşabilecek terebentin içeriğini (monoterpenleri) tutması ve ağaçtaki yaralı bölgenin kurumasını önlemesidir. Bu sayede sağlıklı reçine dokuları 6 ay daha reçine üretmeye devam edebilmektedir (Göker, 1999).



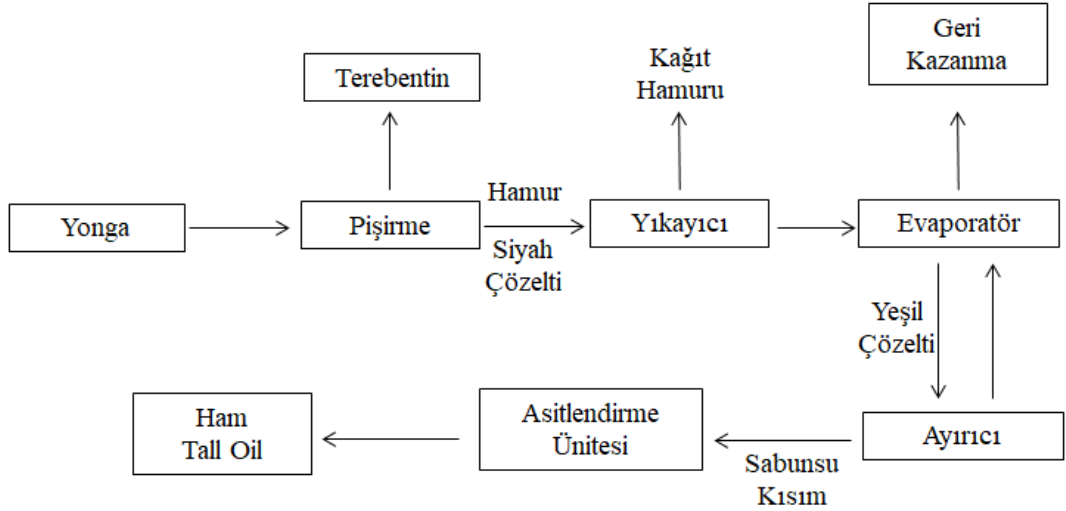
Reçine verimi uygulanan tekniğe, uygulama süresine göre değişmektedir. Bununla birlikte ağacın genetik özellikleri, yetiştirme ortamı, hava sıcaklığı, havanın rutubeti ve meşcere özelliklerine göre değişebilmektedir. Örneğin; havanın sıcak ve rutubetli olmasının reçine verimini artırdığı bilinmektedir. Fakat hava 40 °C'nin üzerindeyken yeterince rutubet olmaz ise terebentin kaybı ve verimde düşme meydana gelmektedir (Berkel, 1954; Deniz, 2002; Öktem, 1996).

### **1.3.2 Sülfat Reçinesi (Tall Oil Rosin)**

Tall oil, çam ağacı gibi reçineli ağaçların yapısında bulunan ve kağıt hamuru ve kağıt endüstrisinin bir yan ürünü olarak elde edilen asidik bileşiklerin bir karışımıdır. Madencilik, kağıt üretimi, boya üretimi ve sentetik kauçuk üretimi gibi birçok farklı endüstride reçine olarak kullanılmaktadır (Panda, 2013). "Tallol" ya da "sıvı reçine" olarak da bilinen tall oil'in üç ana bileşeni vardır; bunlar reçine asitleri, yağ asitleri ve sabunlaşmayan maddelerdir ("nötr bileşikler" olarak da bilinir). Tall oil, sülfat yöntemiyle kağıt hamuru üretimi sırasında ortaya çıkar ve kıymetli bir ürün olduğu için fabrikalarda atık olarak düşünülmez ve elde edilebilmesi için önemli 2 temel işlemden geçirilir.

Birinci adım; sabunsu tall oil'in siyah likörden ayrılmasıdır. Kağıt hamuru üretme işleminden gelen "siyah likör" konsantre edilir ve çökmeye bırakılır. Üst tabaka "tall oil sabunu" olarak bilinir ve sıyrılır. Çözeltinin geri kalanı kağıt yapımında kullanılmak üzere geri dönüştürülür (Aro ve Fatehi, 2017). Kraft hamurundan elde edilen siyah likör; tall oilin sodyum tuzlarını, sodyum lignatları ve fazlaca NaOH, Na<sub>2</sub>S ve Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içerir. Bu maddelerin tamamı toplam katı madde miktarı olarak adlandırılır ve sülfat reçinesinin üretim prosesinde önemli bir adımdır. Siyah likörün başlangıçtaki toplam katı madde konsantrasyonu %15'dir. Tall oil sabununun çözünürlüğü toplam katı madde konsantrasyon değerine göre değişmektedir. %25 konsantrasyona kadar talloil sabununun çözünürlüğü, Na<sup>+</sup> iyonlarının neden olduğu ortak bir iyon etkisi nedeniyle yavaş yavaş azalır; %25'in üzerinde bir konsantrasyonda ise lignatlar daha çözünür hale gelir ve viskozite artar. Bu durum; tall oil sabun fazının ayrılma oranını yavaşlatmaktadır. Bu nedenle, likördeki toplam katı madde konsantrasyonu %25 olduğunda sabunsu kısım sıyrılır (Wansbrough, 1987).

Ham Tall Oil üretim prosesinin temel adımları Şekil 1.4'te gösterilmiştir.



**Şekil 1.4:** Ham Tall Oil üretim prosesi (Nogueira, 1996)

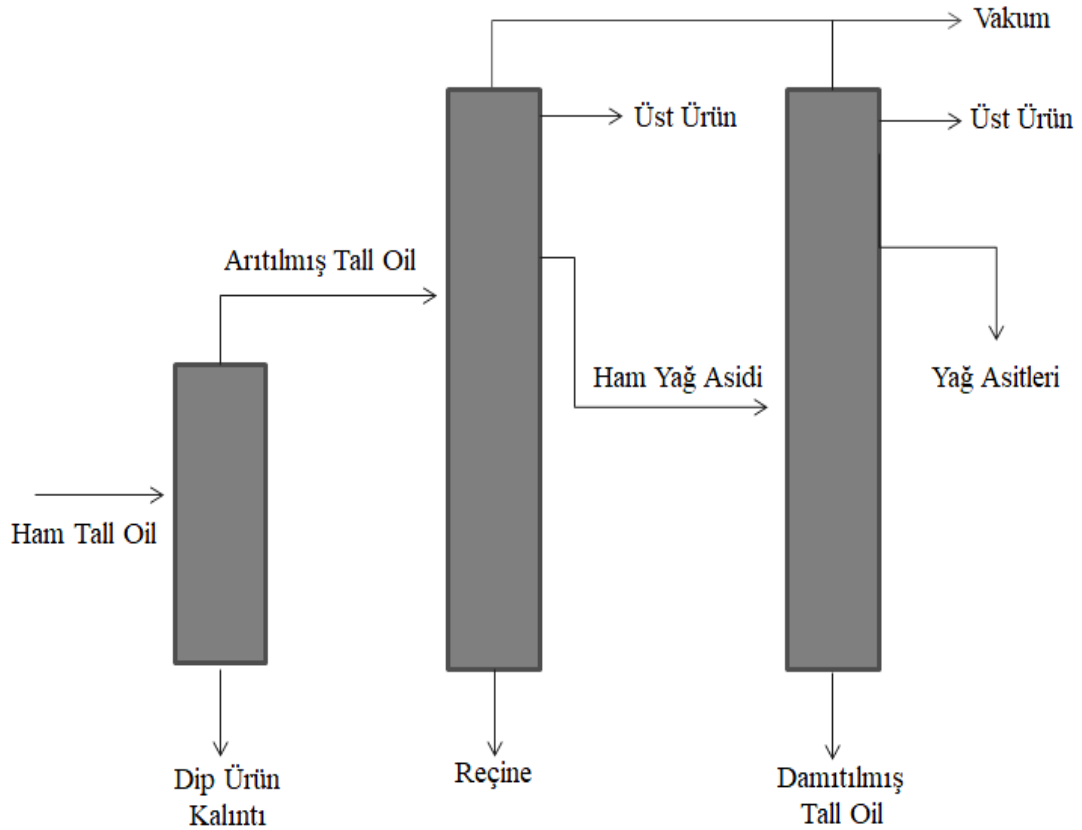
İkinci adım; ham tall oil'in fraksiyonlu damıtılmasıdır. Endüstriyel damıtma için 1940'lı yıllardan bu yana çeşitli teknikler denemiştir ancak en etkin damıtmanın vakumlu damıtma olduğu görülmüştür. Zaman zaman başka teknikler önerilmiş olsa da, yüksek vakum altında fraksiyonel damıtma, tall oili reçine asitlerine ayırmak için tek pratik endüstriyel işlem olmaya devam etmektedir (Nogueira, 1996). Burada esas olan talloil içindeki yağ asitleri ve reçine asitlerini birbirinden ayırmaktır. Karakteristik olarak; tall oil % 40-50 arasında çoğunluğu abietik asit olan reçine asitlerini içerir, % 30-40 arasında ise yağ asitlerini içerir. Kalan kısım nötr veya sabunlaşmayan maddeler olarak tanımlanmaktadır (Mark ve diğ., 1978). Kimyasal bileşimin, iğne yapraklı ağaçların yaşına, çam türlerine ve coğrafi konumuna ve ek olarak, hamur üretiminden önce gördüğü ön işleme göre değiştiği göz önünde bulundurulmalıdır.

Ham tall oil genellikle koyu renkli, kötü kokulu ve ucuzdur. Destilasyon işlemiyle sadece fraksiyonlama değil renkte açılma ve kokuda azalma da meydana gelir (Holmbom ve Erä, 1978). Endüstriyel olarak; tall oil kompleksinin vakum altında damıtılmasıyla beş ticari ürün elde edilir. Forbath'ın çalışmasına göre; elde edilen genel ortalama bileşim (tipik olarak % 4'lük bir kayıpla) aşağıdaki gibidir:

- TOH (Tall Oil Heads) : Destilasyon üst ürünüdür ve genellikle palmitic asit, esterler, alkoller ve diterpenlerden oluşmaktadır. Bulunma yüzdesi %10'dur.

- TOFA (Tall Oil Fatty Acids) : Tall oil içindeki yağ asitlerini ifade eder ve çoğunluğu linoleik ve oleik asitlerden oluşmaktadır. Bulunma yüzdesi %28'dir.
- DTO (Distilled Tall Oil) : Destilasyondan sonra yağ asitleri ve reçineden ayrılmış distilasyon ürününü ifade etmektedir. Bulunma yüzdesi %9 civarındadır.
- TOR (Tall Oil Rosin) : En kıymetli üründür ve %95'in üzerinde reçine asitlerini içerir. Bulunma yüzdesi %32 dolaylarındadır. Eser miktarda yağ asiti içerebilir.
- TOP (Tall Oil Pitch) : Ham Tall Oil içindeki kalıntıyı (zift) ifade eder. Bulunma yüzdesi %18 olarak ifade edilebilir ancak bu miktarın sadece tall oile değil aynı zamanda kullanılan ekipmanın ayırma kapasitesine ve filtrelerin tutma gücüne bağlı olduğu da göz önünde bulundurulmalıdır (Forbath, 1957).

Tall oil üretim prosesinin aşamaları ve çıkan ürünler Şekil 1.5'te gösterilmiştir.



Şekil 1.5: Tall Oil'in fraksiyonlu distilasyonu (Nogueira, 1996)

Bu oranlarda ham tall oil'in kalitesi oldukça etkilidir. Distilasyon adımı öncesinde Tall Oil'in kalitesini iyileştirmek için asitle muamele etmek gibi bir takım kimyasal işlemler uygulanabilir. Bir bathe özgü veya sürekli olarak, sisteme beslenen Tall Oil nafta içinde çözündürülür ve daha sonra konsantre sülfürik asit (% 88-100) ile muamele edilir (Humphrey, 1943).

Tall Oil'in fraksiyonlu distilasyonu kabaca 3 aşamada gerçekleşir. Distilasyon süresinde sıcaklık 260 °C'nin altında tutulur ve inert ortamda damıtılır.

Tall Oil'den elde edilen yağ asitleri nihai olarak; alkid reçinelerinin üretiminde, yapıştırıcılarda, sabunlarda, koruyucu kaplamalar ve deterjanların üretiminde kullanılır. Reçine asitleri esas olarak kağıtçılıkta baskı kalitesini artırıcı olarak ve sentetik kauçukların üretiminde kullanılır. Sterol bakımından zengin nötr ve sabunlaşmayan fraksiyon ise farmakolojide kullanılabilir (McSweeney ve diğ., 1987).

### **1.3.3 Ekstraksiyon Reçinesi (Crude Wood Rosin)**

Ekstraksiyon reçinesi, iğne yapraklı / reçineli ağaçların köklerinden ve dip kütüklerinden uygun çözücü ile ekstraksiyonu ile elde edilen reçine türüdür. Bu konuda yapılan bilimsel çalışmalarda, ekstraksiyon prosesi sonunda elde edilen kolofan, terebentin, pine-oil veya katrandan oluşan ekstrakt maddesine reçine denilmektedir. (Önal, 1995). Reçine tek başına kimyasal olarak çok farklı bileşik grubunu kapsamaktadır ve yabancı literatürde ekstrakt reçinesi yerine crude wood rosin (CWR) kullanılmaktadır. Ekstraksiyon reçinesi, diğer reçine türlerine göre hem hammadde tedariği hem de üretim tekniği olarak oldukça farklıdır ve endüstriyel üretime daha uygun bir yöntemdir. Ekstraksiyon metodunda önemli olan kökteki reçinenin yapısını ve kalitesini bozmadan; en ucuz ve uygun çözücü kullanılarak reçineyi ağaçtan izole etmektir (Linlin ve diğ., 2005).

Ekstraksiyon prosesinde ham madde olarak ormanda toprak altında beklemiş çıralı çam kökleri kullanılmaktadır. Çam kökü temininin önünde yasal bir engel yoktur ve çam kökünden reçine çıkarılması konusu, Orman Genel Müdürlüğü'nün ilgili tebliğlerinde belirtilmekte ve yönetmeliklerle de desteklenmektedir.

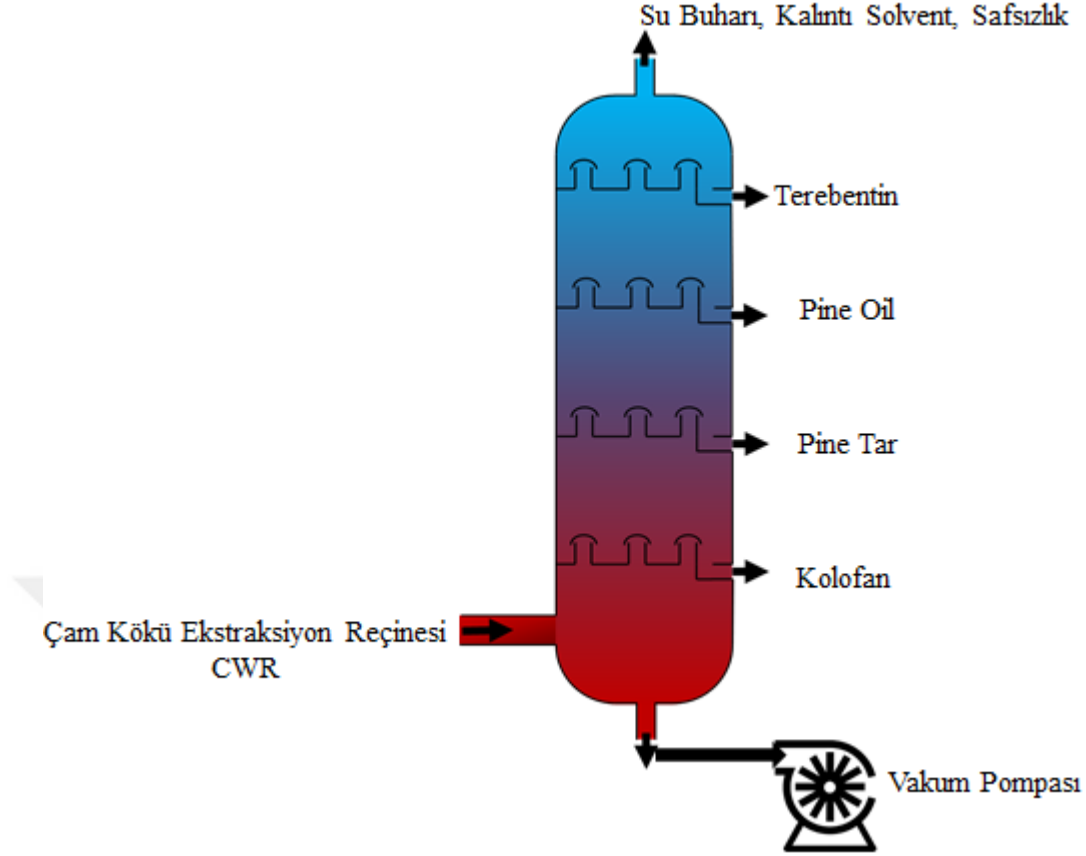
Ormandan çıkarılan kökler bir bütün halinde veya kabaca parçalanarak kamyonlara yüklenecek üretim tesislerine getirilmektedir. Boyut küçültme ve yongalama işlemi üretim tesisinde yapılmaktadır. Solventin odunun içerisine daha derin nüfuz edebilmesi ve yüzey alanını arttırmak amacıyla bir takım mekanik proseslerden

geçirilir. Kökler ve çırallı çam odunları, taş ve topraktan temizlenir ve iş makineleri ile parçalara ayrılır. Parçalama işlemi ile 25 x 75 cm boyutlarında yongalanır. Akabinde sırasıyla tekrar parçalama, eleme ve yongamala aşamalarından geçerek 3- 4 cm'den daha küçük yongalar haline getirilir ve akan bant konveyörleri ile ekstraktöre gönderilir (Önal ve diğ, 1985).

Solvent olarak; alkol, benzen, nafta, hekzan, heptan gibi organik çözücüler kullanılır ancak en sık tercih edilen çözücü hekzandır. Ekstraksiyonda kullanılan solvent, proseslerden sonra yoğunlaştırılıp tekrar kullanılmak üzere geri kazanılır. Çözücü madde kaybının en fazla % 1.5-2 olması beklenmektedir. Ekstraksiyon işlemi tesisin kapasitesi ve proses parametrelerine göre değişmektedir ancak en az 5-6 saat süren bir işlem olduğu bilinmektedir.

Ekstraksiyon sistemi uzun süre boyunca buhar ve çözücü yöntemi olarak da anılmıştır. Güncel proses adımlarında da hala sisteme solvent beslendikten sonra, alt kısımdan yukarıya doğru sıcak su buharı verilmektedir. Odunun bünyesinde bulunan reçine solvent fazına geçer ve viskozitesi solvante göre daha fazla olan, balsam kıvamında bir faz elde edilir. Bu madde ekstrakt olarak ifade edilir ve içerisinde solvent de bulundurur. Reçineyi izole edebilmek için solventin uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu nedenle ekstrakt solvent geri kazanım ünitesine gönderilir, bu proses adımında hekzan buharlaştırılarak reçineden ayrılır. Crude Wood Rosin olarak isimlendirilen reçine elde edilir ve böylece üretimin birinci basamağı tamamlanmış olur.

Daha sonra fraksiyonlu destilasyon ile terebentin, kolofan, pine oil ve pine tar olarak isimlendirilen türevlerine ayrılır. Burada oldukça hassas bir proses gereklidir ve özel basınç ayarlamasıyla vakum altında gerçekleştirilir (Şekil 1.6). Kolofan ve terebentinin ekonomik değeri ham reçineye oranla daha yüksektir ve bu nedenle distilasyon işlemi türevlendirmenin ilk ve en önemli adımıdır. Bu proses sırasında yaşanacak problemler ürünün verimine kalitesine doğrudan etki edecek ve satış fiyatını düşürecektir. Örneğin distilasyon kolonunda ayrımın iyi olmaması terebentin ve kolofan fazında verimin düşmesine; sıcaklık artışları elde edilen kolofanın koyu renkli olmasına neden olacaktır. Bu nedenlerle; reçine üretim tesislerinde distilasyon esnasında iyi bir proses kontrol yapılarak vakum altında düşük sıcaklıklarda ayrım gerçekleştirilmektedir.

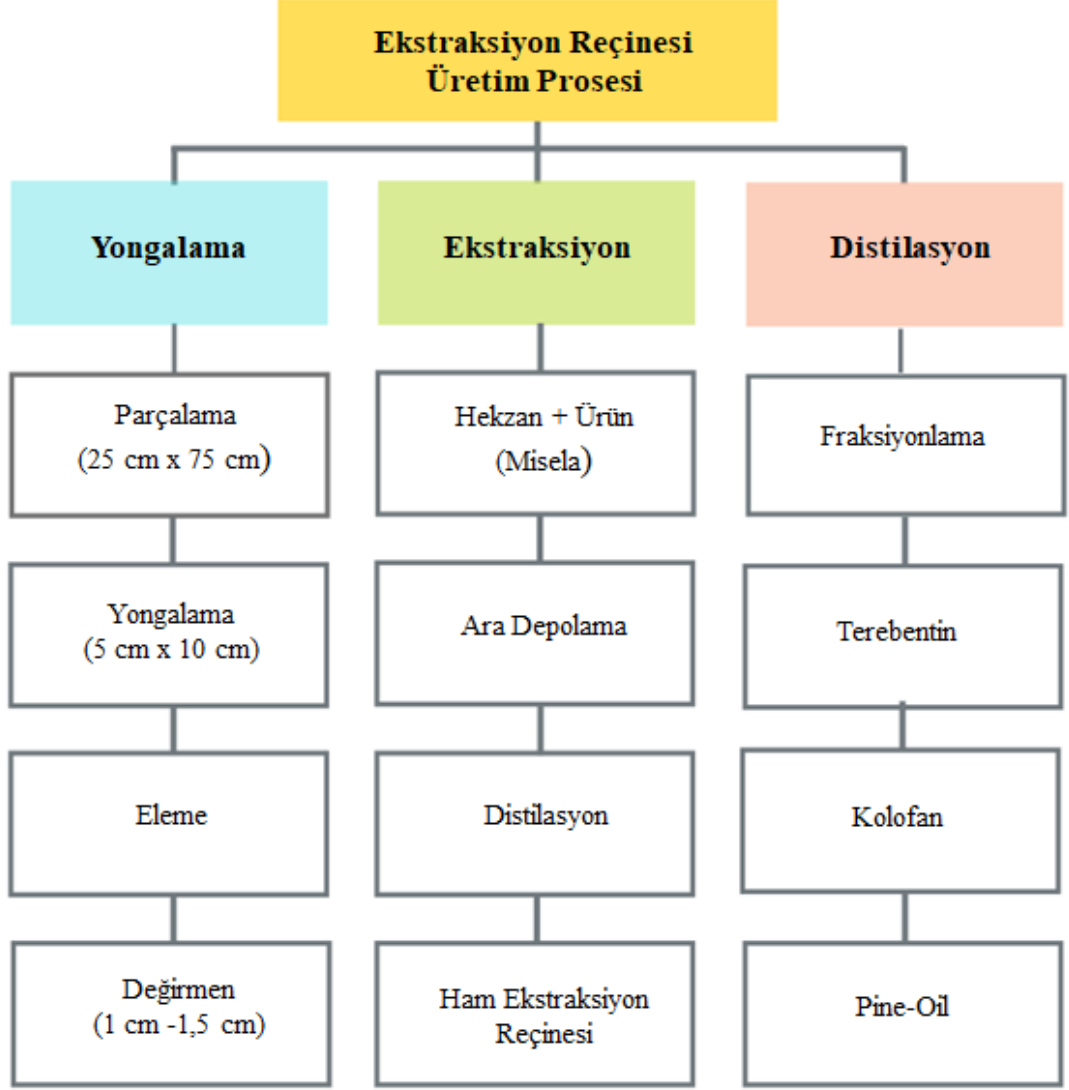


**Şekil 1.6 :** Ekstraksiyon reçinesinin fraksiyonlu distilasyonu

Şekil 1.7’de; ekstraksiyon reçinesi elde edilinceye kadar olan proses birinci basamak, bileşenlerinin elde edileceği proses ise ikinci basamak olarak isimlendirilmektedir.

Reçine piyasasına global ölçekte bakıldığında esas önemli kısmın ikinci basamak olarak adlandırılan destilasyon ve türevlendirme kısmı olduğu görülecektir. Üretilen ham reçinenin, daha katma değerli bir ürüne dönüşmesi ve ülkemizin küresel pazardaki rekabete ayak uydurabilecek hale gelebilmesi için distile edilerek reçine türevlerine dönüştürülmesi gerekmektedir.

Türevlendirme işleminde önemli bir diğer husus ise sürdürülebilir verimli üretimdir. Yıl boyunca kesintisiz hammadde temininin yapıldığı varsayılarak; fiyat avantajı yaratacak üretim verimliliği ve devamındaki satış ve rekabet avantajlarının yaratılıp korunması gerekmektedir. Bunu sağlayabilmek için prosesin çalışma parametreleri iyi belirlenmiş ve iş adımları standardize edilmiş olmalıdır. Standardizasyon probleminin genellikle mekanik proses (yongalama) dışındaki iş adımlarında yaşandığı bilinmektedir.



**Şekil 1.7:** Ekstraksiyon reçinesi üretim prosesi

## 1.4 Türkiye’de Reçine Üretimi

### 1.4.1 1850- 2013 arası dönem

Türkiye’de reçine üretimine dair 1850’den bu yana çeşitli girişimlerde bulunulmuş ancak var olan potansiyel tam anlamıyla değerlendirilememiştir ve yıllar içerisinde reçine ve türevleri konusunda ithalatçı konumuna düşülmüştür. 1850’lerde başlayan akma reçine üretim tarihi 4 ana dönemde incelenebilir (Reçine Eylem Planı, 2017).

Birinci dönem; 1850 ve 1874 yılları arasını kapsamaktadır. Ülkemizde 1874 yılına kadar reçine üretimine özgü plan olmamıştır. İlk kez 1874 yılında yayınlanan yönetmeliğe kadar geçen süre birinci dönem, yani plansız reçine üretiminin yapıldığı dönem olarak anılmaktadır.

İkinci dönem; 1874 ile 1959 yılları arasını kapsamaktadır. 1874 yılında ilan edilen yönetmelik uyarınca sınırlı miktarlarda reçine üretimi yapılmıştır.

Üçüncü dönem; 1959 ile 2013 yılları arasını kapsamaktadır. 1959 yılında Orman Genel Müdürlüğü (OGM) “Reçine Talimatı” yönetmeliğini yayınlamıştır ve daha planlı bir üretime geçilmiştir. Bu yönetmeliğin içinde reçine üretiminde önerilen yöntemler açıklanmıştır.

Dördüncü dönem; 2013 yılında Orman Genel Müdürlüğü tarafından “Odun Dışı Orman Ürünlerinin Envanter ve Planlama ile Üretim ve Satış Esasları” yönetmeliği yayınlanmış ve böylece reçine üretiminde yeni ve bilinçli bir döneme geçilmiştir. Bu girişim, halen OGM tarafından yürütülen çeşitli eylem planları ile desteklenmektedir.

Çam köklerinden ekstraksiyon yöntemi ile reçine üretimine bakıldığında ise; geçmiş yıllarda Balıkesir-Edremit bölgesinde açılan iki fabrika olduğu görülmektedir. İlk fabrika 1975 yılında kurulmuş, 2005 yılında kapanmış; ikinci fabrika ise 2003 yılında kurulmuş, 2015 yılı Mart ayında kapanmıştır.

Hem akma reçine hem de ekstraksiyon reçinesinde 1950’li yıllardaki üretim trendi korunamamış ve 1970’li yıllardan itibaren reçine üretimi terk edilmiş ve ülkemiz dışa bağımlı hale gelmiştir. Reçine üreten tesislerin eskiye dönük faaliyetleri incelendiğinde; kapanmalarına neden olan sebepler aşağıdaki gibi özetlenebilir (Güle, 2019):

- OGM’nin önerdiği reçine üretim yöntemlerinin etkin uygulanamaması ve bu alanda AR-GE faaliyetlerinin olmaması
- Ürün Geliştirme faaliyetlerinde bulunulmaması, katma değerli reçine türevlerini üretememe (Yurtdışında benzeri firmalarda 200’e yakın türev üretilirken, ülkemizde tek ürün (ham reçine) üretilmekteydi.)
- Yetersiz ve plansız hammadde stoğu nedeniyle kış aylarında üretim yapılamaması
- Türkiye sınırlarında rakipsiz olmanın rehavetiyle teknolojiye ayak uyduramama ve cihazların yenilenmemesi, verimsiz cihazlarla verimsiz üretim yapılması
- Üretimin yapıldığı ilk yıllarda %18 oranındaki istihsal vergisinin (daha sonra kaldırılmıştır), gümrüksüz ithal reçineye karşı rekabet dezavantajı yaratması



- 2000 yılında Çin'in piyasaya girmesiyle, tonu 1.250 USD olan kolofanın fiyatı 750 USD' ye kadar inmiştir. Çin, bir dönem çok fazla miktarda reçine üretmesine ve fiyatları aşağıya çekmesine rağmen, kendi ülkesindeki çam ağaçlarına uyguladığı öldürücü yanlış metot yüzünden üretim trendini koruyamamıştır ve 2011 yılından itibaren Çin malı kolofanın tonu 2.500 USD' nin üzerine çıkmıştır.

#### **1.4.2 2013 Sonrası Dönem**

2013 sonrasında eskiye oranla daha endüstriyel bir üretime geçilmiştir ancak istikrar sağlanamamıştır. 2015 yılında dönemin tek reçine üreten fabrikası olan ve verimsiz çalışan Kurtuluş Reçine fabrikası da kapanmış ve reçine üretimine ara verilmiştir. Zaman içerisinde ülkenin kalkınma stratejileri değişmiş ve milli kaynakların etkin kullanılması hedefiyle çeşitli kararlar alınmıştır. Bugün stratejik bir ürün olarak kabul edilen doğal reçinenin yeniden üretilmesi için devlet tarafından birçok girişimde bulunulmuştur.

2017 yılında Orman ve Su İşleri Bakanlığı Orman Genel Müdürlüğü reçine üretiminde dışa bağımlılığa son vermek ve ormanlarımızdaki reçine potansiyelini üretime kazandırmak amacıyla 2017-2021 yılları arasında uygulanacak Reçine Eylem Planı'nı faaliyete koymuştur. Halen uygulanmakta olan bu eylem planında; ülkemizde kolofan ve terebentin ürünlerinin dış ticaret hacminin 600 milyon dolar civarında olduğu ve birçok ülke doğal reçine kaynaklarını kullanarak ihracat yaparken, ülkemizdeki mevcut potansiyelin verimli, kaliteli ve sürdürülebilir şekilde değerlendirilemediği ve bu sebeple ülkemizde reçine ihtiyacının ithalat yoluyla sağlandığı bildirilmiştir.

Eylem planı kapsamında 5 yılda yaklaşık 85 ton akma reçine üretimi hedeflenmektedir. Bu miktarın üzerine ekstraksiyon reçinesi de eklendiğinde azımsanamayacak miktarda bir ham reçine rezervi meydana gelecektir. Geçmiş yıllardaki hataların tekrarlanmaması adına; üretilen ham reçinenin, daha karlı ve katma değerli bir ürüne dönüşmesi ve ülkemizin küresel pazardaki rekabete ayak uydurabilecek hale gelebilmesi için reçine türevlerine dönüştürülmesi gerekmektedir.

Endüstriyel reçine üretimi için Kızılcım, Fıstıkçamı, Sahilçamı gibi türlerden yararlanılmaktadır. Bugün Türkiye, reçine üretimine uygun kızılçam ormanları (5.854.673 ha) ile dünyada ilk sıralarda olmasına rağmen, bu milli kaynağını etkin kullanamamaktadır.

## 1.5 Reçinenin Distilasyonu

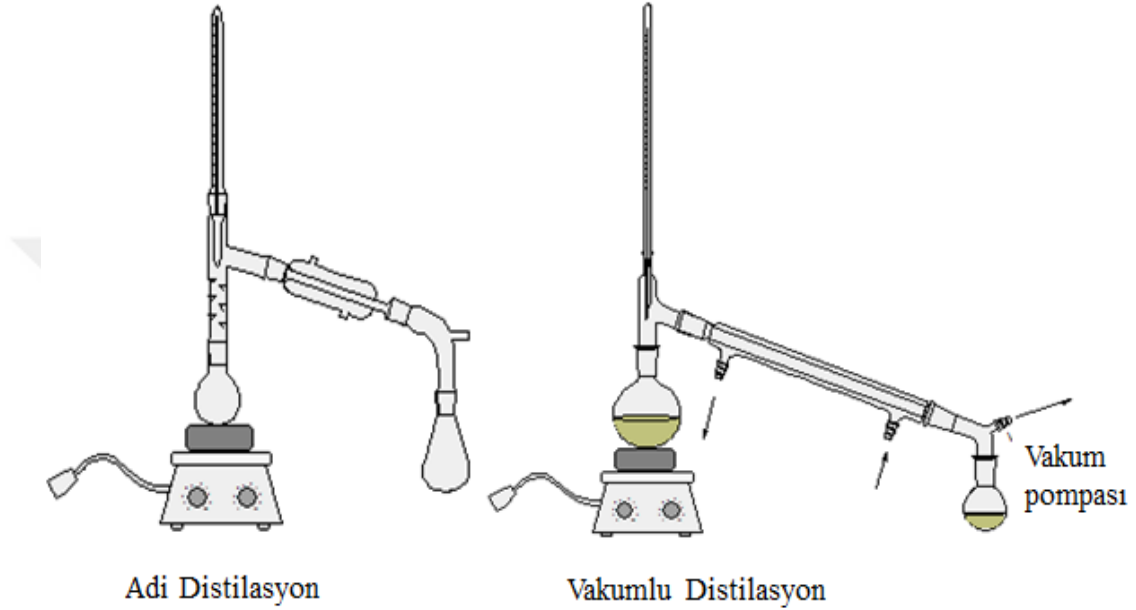
Doğal reçine temel olarak kolofan ve terebentin olmak üzere iki kısımdan oluşur. Bu bileşenleri birbirinden ayırabilmek için distilasyona tabi tutmak gerekmektedir. Uçucu kısım terebentin adını alır ve yapısında terpenler bulundurulur. Distilasyon sonrasında geriye kalan ve reçine asitleri içeren katı kısım ise kolofan olarak adlandırılmaktadır (Huş, 1959). Akma reçinenin ortalama %70'inin kolofan olduğu bilinmektedir (Reçine Eylem Planı, 2017).

Distilasyon, bir karışımı oluşturan bileşenlerin uçuculuklarının, başka bir deyişle buhar basınçlarının farklı olmasından faydalanan bir ayırma yöntemidir (Perry ve diğ., 1997). Distilasyon prosesinde ayırma işlemi; bileşenlerin kaynama noktalarının farklı olması temeline dayanır. Bu nedenle distilasyon işlemlerinde kaynama noktası diyagramları kullanılmaktadır. Distilasyonda gereken ikinci faz, diğer kütle aktarım veya ekstraksiyon işlemlerindeki gibi harici olarak eklenmeyip, sıvının bir kısmını buharlaştırmak suretiyle gerçekleştirilir. Distilasyon işleminde sistemi oluşturan fazlar; sıvı ve buhardır. Bir sıvı çözeltilde bileşenleri birbirinden ayırmak için ana şart; denge durumuna erişen buhar-sıvı sistemindeki buharın, sıvı fazdan farklı bir bileşime sahip olmasıdır (Geankoplis, 2003). Buhar fazı bileşim bakımından sıvı fazla aynı olursa; distilasyon işleminden bir ayırma beklenemez. Distilasyon sonunda bileşenlerin saf olarak elde edilmesi hedeflenir. Bu anlamda; endüstriyel oranda saflık sağlanır, ancak teorik olarak %100 oranında saflık elde edilememektedir (Gerster, 1960).

Distilasyon ile ayırmanın verimsiz veya çok zor olduğu durumlarda, örneğin ayrılacak sıvıların kaynama noktaları birbirine çok yakın olduğunda distilasyon yerine ekstraksiyon prosesi uygulanır. Distilasyonda sıvı faz kısmen buharlaşarak diğer fazı oluşturur. Bu durumda ortamda sıvı ve buhar vardır. Fazların yapısı kimyasal olarak benzerdir. Ayırma gücü de bileşenlerin bağlı uçuculuğuna bağlıdır (El-Sayed ve Silver, 1980). Ekstraksiyonda ise sıvı- sıvı ve katı-sıvı fazları vardır. Fazların kimyasal yapıları oldukça farklıdır. Ayırma bileşenlerin fiziksel ve kimyasal özelliğine ve bilhassa bağlı çözünürlüklerine bağlıdır. Bazı durumlarda ekstraksiyon ve distilasyon sisteminin birlikte kullanılması gerekmektedir. Ekstrakt reçinesinin eldesi ve fraksiyonlanması buna verilebilecek güzel bir örnektir. Reçinenin eldesi için

ekstraksiyon gereklidir ancak terebentin ve kolofanı ayırmak için muhakkak fraksiyonlu bir damıtmaya ihtiyaç vardır.

Distilasyon oldukça hassas bir proses olup kendi içerisinde türleri vardır. Bu türlere örnek olarak; basit (diferansiyel) distilasyon, flaş distilasyon, fraksiyonlu distilasyon, su buharı distilasyonu, vakumlu distilasyon örnek olarak verilebilir (Górak ve Sorensen, 2014).



**Şekil 1.8:** Basit ve vakumlu distilasyon

Reçine bileşenlerini birbirinden ayırabilmek için etkin bir distilasyon işlemi uygulanmalıdır. Distilasyon sırasında sıcaklık ve basınca dikkat edilerek proses parametreleri belirlenmelidir. Yüksek sıcaklık uygulandığı zaman terebentin ve kolofan içerisindeki kimyasal bileşenlerin yapısı bozulabilir veya başka bir bileşene dönüşebilir. Bu nedenle distilasyon genelde vakum altında ve mümkün olduğunca düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilir.

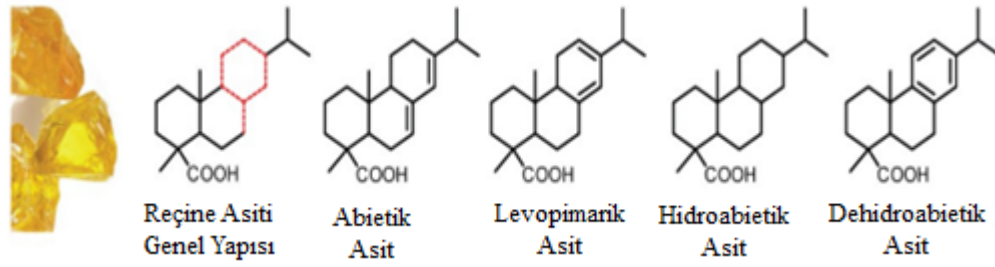
Reçine bileşenleri üretim tekniğine ve distilasyon prosesine bağlı olarak değişken bir kimyasal bileşim oranlarına sahiptir ve ihtiva ettiği reçine asitleri ve miktarları da farklıdır. Bu farklılık piyasadaki fiyat ve rekabet unsurlarını oluşturmaktadır. Distilasyon sonunda elde edilen, hem terebentin hem de kolofan endüstriyel anlamda çok kıymetli olup, eczacılık, kağıtçılık, boya ve mürekkep sanayi, otomotiv vb. olmak üzere birçok farklı alanda ara ve temel kimyasal madde olarak kullanılmaktadırlar.

### 1.5.1 Kolofan

Kolofan iğne yapraklı ağaçlardan, özellikle çam ağaçlarından elde edilen reçinenin uçucu olmayan kısmıdır. Kolofan denildiğinde; genellikle akma reçineden elde edilen kolofan akla gelmektedir ancak aslında bu terim yukarıda bahsedilen her üç teknikten üretilen kolofanı da kapsamaktadır. Bu nedenle daha genel ve kapsayıcı bir tabirle; amerikan literatüründe “rosin” olarak da adlandırılmaktadır (Soltes, 1989). Kolofanın kozmetik sektöründe kullanımında ise ismi Index of Cosmetic Ingredients (INCI)’in adlandırmasına göre “colophonium” olarak geçmektedir.

Kolofan doğal bir kaynaktan elde edildiği için bileşimi hem elde edildiği kaynağa hem de üretim tekniğine bağlı olarak farklılık gösterebilir ancak kimyasal bileşimde farklı reçine türleri arasında oransal farklılıklar olmasına rağmen, ana bileşenler aynıdır. Kolofanın bileşimi, yaklaşık % 90 reçine asitleri ve % 10 nötr maddeler veya yağ asitlerinden oluşmaktadır. İçerdiği asitler monokarboksilik diterpenoid asitlerdir, bunların en bol bulunanı abietan veya pimarane türü yapılara sahiptir. Tall oilden elde edilen kolofan; konjuge olmuş çift bağı daha az olan abietanetik asitler içerir ve akma reçine ile kıyaslandığında daha fazla dehidroabietik asit içerir. Bu durum, hamur ve tall oil eldesi sırasında odundaki abietadien tipi asitlerin oksidasyonu ve dehidrasyonundan kaynaklanmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda tall oil damıtma işleminin, diğer kolofan türlerinde bulunmayan bazı reçine asidi artifağlarına da neden olduğu bilinmektedir (Holmbom & Erä, 1978). Kolofandaki nötr bileşikler temel olarak; diterpenoid alkoller, aldehytler ve hidrokarbon yapıdaki bileşenlerdir. Tall oil ise farklı olarak az miktarda yağ asidi ve alkol de içerir. Kolofanda bulunan ana reçine asidi abietik asittir. Dehidroabietik asit ve abietadien tipinin levopimarik asit, palustrik asit ve neoabietik asit gibi daha az kararlı asitleri, üretim yöntemi ve depolamaya bağlı olarak değişen konsantrasyonlarda bulunabilmektedir. Bunlara ek olarak; pimaik asit, isopimarik asit ve sandaracopimarik asit de kolofan bünyesinde bulunabilmektedir (Soltes, 1989).

Modifiye edilmemiş kolofan, havaya maruz kaldığında oksitlendiği bilinen abietik asidin oksidasyon derecesine bağlı olarak değişen miktarlarda oksitlenmiş malzeme içerir. Abietik asidin oksidasyonunun bir serbest radikal zincir reaksiyonu yoluyla ilerlediği gösterilmiştir. Hidroperoksitler birincil oksidasyon ürünleri olarak oluşturulur ve tanımlanan ilk oksidasyon ürünü 15-hidroperoksiasetik asit olduğu bildirilmiştir (Karlberg ve Lidén, 1988).

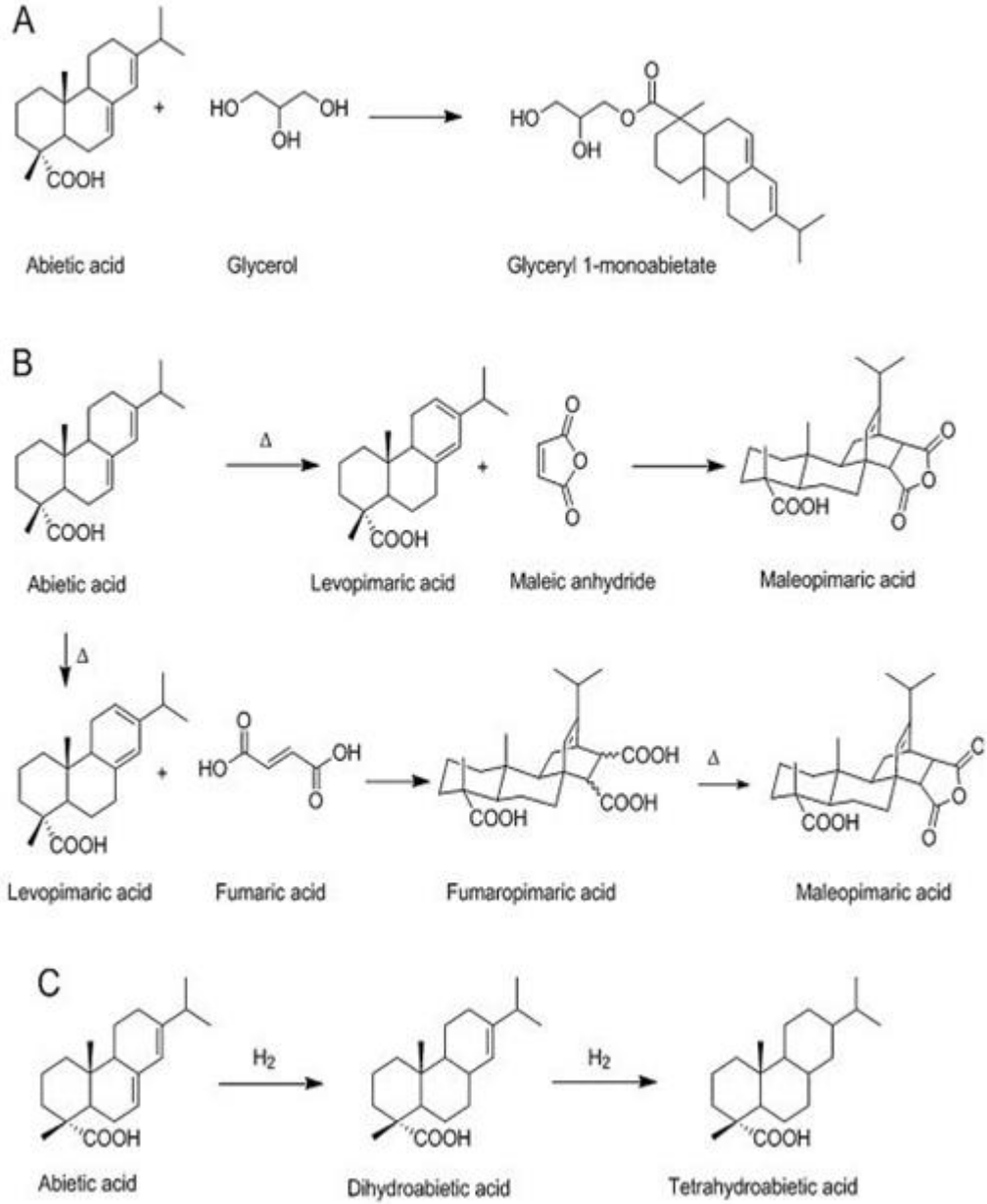


**Şekil 1.9:** Reçine asitleri (Yao, 2013)

Kolofan endüstriyel kullanım için büyük ölçüde modifiye edilmiştir. Ana bileşen olan abietik asit ve izomerleri, kolofanın teknik özelliklerini geliştirmek için yapılan rosin modifikasyonları ve türevlendirmeler için temel oluşturmaktadır (Illing, 2009). Abietik asit iki reaktif bölge içerir; birincisi karboksilik asit grubu ve ikincisi konjüge çift bağlardır. Kolofan türevlerinin tümü, bu alanların birinde veya her ikisindeki kimyasal reaksiyonlardan kaynaklanır. Karboksilik asit grup üzerindeki reaksiyonlar esterleşme ve tuz oluşumlarıdır ve ticari olarak çok önemlidir. Konjüge çift bağlar üzerinden gerçekleşen reaksiyonlarla ilgili en önemli modifikasyonlar arasında hidrojenasyon, Diels-Alder tipi reaksiyonlar, dimerizasyon / polimerizasyon ve formaldehit polimerizasyon reaksiyonları bulunmaktadır (Gäfvert, 1994). Nihai ürünün istenen özelliklerine göre; farklı modifikasyon işlemlerinin birleştirilebilmesi mümkündür. Genel olarak; elde edilen reçineler, renk derecesi, asit sayısı, sabunlaşma numarası, vb. gibi kalite özellikleri ile karakterize edilirler.

Kolofanda bulunan karboksilik asit gruplarının polialkollerle esterleştirilmesi çoğunlukla gliserol veya pentaeritritol ile yapılır. Bu reaksiyonda üretilen esterlere ester sakızı (ester gum) denir. Gliserol ile esterleşme, kullanılan ilk ticari türevlendirmelerden biri olarak 19. yüzyılın sonunda ortaya çıkmıştır (Sadhra, 1998).

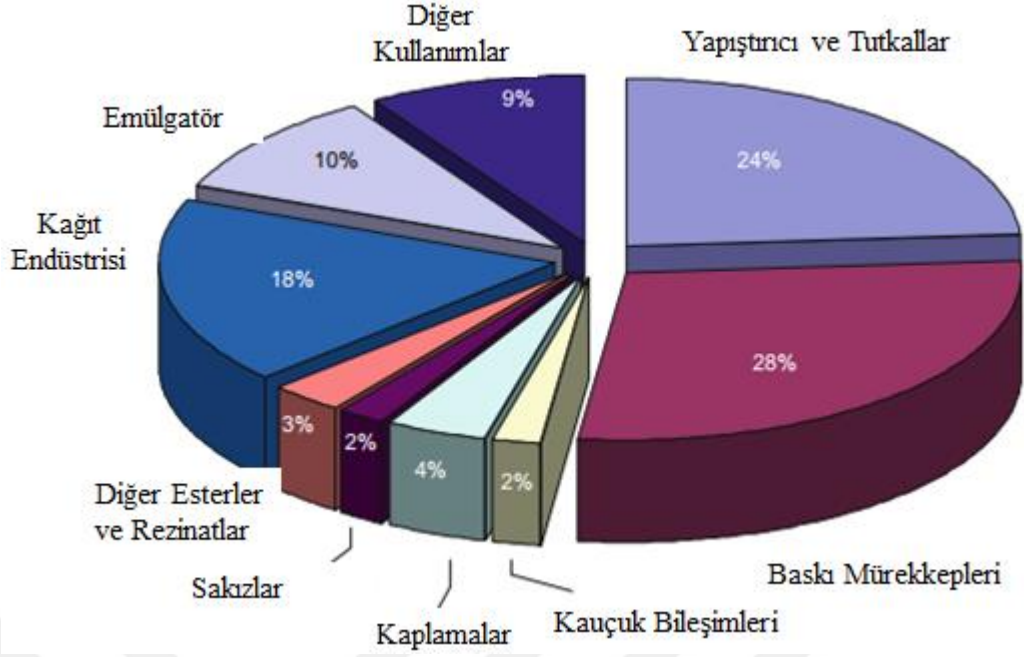
Diels-Alder katılma reaksiyonu, kolofanın en yaygın modifikasyonlarından biridir. Bu reaksiyonda, bir dienofil olarak adlandırılan doymamış karbonil bileşiği, abietadien tipi asitlerde bulunanlar gibi konjüge bir dien ile reaksiyona girer. Maleik anhidrit veya fumarik asit, ticari işlemlerde sıkça kullanılmaktadır. Abietik asit, kararlı bir yapıda olduğu için reaksiyona girmesi zordur ancak modifikasyon işleminde ısıtma ile denge değiştirilebilir. Maleik anhidrit ile reaksiyonda maleopimarik asit, fumarik asit ile reaksiyonda fumaropimarik asit oluşur (Gäfvert ve diğ., 1995). En bilinen türevlendirme reaksiyonların mekanizmaları aşağıda belirtilmiştir.



**Şekil 1.10:** Abietik asitten elde edilen kolofan türevleri (Karlberg ve Hagvall, 2020)

Çeşitli endüstrilerde farklı modifikasyonlar önemlidir. Kağıt endüstrisinde, kağıda pürüzsüz ve hidrofobik bir yüzey vermek için büyük miktarlarda reçine ve kolofan kullanılır. Bu amaçla esas olarak Diels-Alder derivatları kullanılır, fakat aynı zamanda formaldehit ile modifiye edilmiş reçine de kullanılır. Kağıt endüstrisinde kolofanın sodyum tuzu kullanılırken, hem hidrofilik hem de lipofilik özellikleri nedeniyle deterjanlarda kolofanın amonyum tuzu kullanılmaktadır.

Kolofanın endüstriyel kullanım alanları ve yüzdeleri Şekil 1.11’de gösterilmiştir.



**Şekil 1.11:** Kolofan'ın kullanım alanları

Kolofan, sentetik kauçuk üretiminde polimerizasyon emülsiyonlaştırıcı ve ayrıca elektronik endüstrisinde yalıtım malzemeleri olarak kullanılmaktadır. Endüstriyel tutkallar; esas olarak bir polimerik bileşen ve bir yapışkanlaştırıcı reçineden oluşmaktadır. Yapışkanlaştırıcı reçinelerde kullanılan kolofan hidrojene edilmiş veya polimerize edilmiş kolofan türevleridir. Reçine asidi türevleri, basınca duyarlı yapıştırıcılar ve sıcakta eriyen yapıştırıcılar için oldukça önemli bileşenlerdir. Reçine asitlerinin türevleri, boyalarda, kaplamalarda ve yol işaretleyicilerinde de fazla miktarda miktarlarda kullanılmaktadır (Linlin ve diğ, 2005).

### 1.5.2 Terebentin

Reçinenin, uçucu olan fraksiyonu terebentin olarak adlandırılır (Soltes, 1989). Çam reçinesi oldukça önemli bir terpen kaynağıdır ve bu kaynağın önemli bir kısmı terebentinden sağlanmaktadır. Terebentini odun anatomisi ve odun kimyası yönünden ifade etmek gerekirse; ağaca böcek arız olmasını engellemek için böceklerin koku alma sinyallerinin en erken emisyonlarından sorumlu olan monoterpenler ( $C_{10}$ ) ve seskiterpenlerden ( $C_{15}$ ) oluşan aromatik kompleks bir kimyasal karışımdır (Snow, 1949). Terebentinin odunda iki önemli görevi vardır. Birincisi; ağaçta oluşan reçine asitlerini çözerek; kolofanın ağacın yaralanan bölgesine mobilizasyonunu kolaylaştırmaktır. İkincisi ise ekolojik bir roldür. Yaralı bölgenin istenmeyen zararlı

canlılara (ağaç kabuğu böcekleri ve ağaç deliciler) karşı korunması için; açık bölgeye kadar kolafan taşındıktan sonra terebentin buharlaşmaktadır ve istenmeyen canlıları bu yapışkan tuzığa düşürerek hareketsiz hale getirmekte veya öldürmektedir (Wallin ve diğ, 2003).

Terebentin, ağaçlardan ve çıralı köklerden farklı yöntemlerle elde edilen ve uygulanan yöntem sırasında herhangi bir oksidasyona ve safsızlığa uğratılmadıysa şeffaf, oldukça akışkan ve kokulu bir madde olarak tanınmaktadır. Terebentin ticari olarak oldukça kıymetli bir üründür ve çok eski zamanlardan bu yana ham reçineden distilasyon ile ayrılarak, ticarileştirilmektedir. Terebentin ilk zamanlarda aydınlatma yakıtı olarak kullanılmaktaydı ancak petrol ve petrol türevi mamüllerin bir endüstri haline gelmesiyle bu fonksiyonunu yitirmiştir. Öte yandan terebentin çok etkili bir çözügendir ve bundan yüz yıl önce o dönem kullanılan çözücüler arasında en üstün özellikli olanlardan birisi olarak kabul edilmektedir. Günümüzde hala bu madde çözücü vasfıyla değerlendirilmekte ve bazı kimyasal reaksiyonlarda sentezi başlatan madde olarak kullanılmaktadır. Her ne kadar sentetik çözücüler üretilmiş ve daha düşük fiyatlarla satılıyor olsa resim / boya sektöründe halen çözücü veya inceltici vasfıyla terebentin tercih edilmektedir (Huş, 1959).



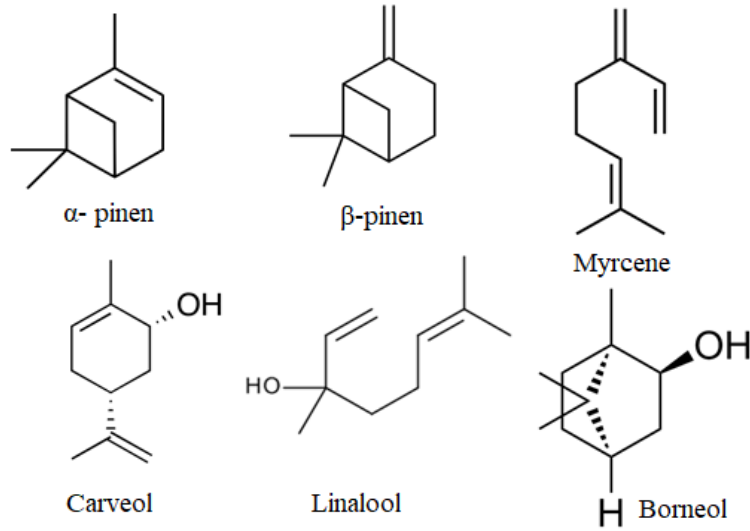
**Şekil 1.12:** İlkel yöntemlerle terebentin eldesi (Snow, 1949)



Terebentin yapısında en çok bulunan terpenler;  $\alpha$ -pinen,  $\beta$ -pinen, carveol, linalool, myrcene ve borneol olarak sıralanabilir. Bu bileşenlerin her birinin farklı kullanım alanı ve ticari önemi vardır. Terebentinin kimyasal yapısını ve kullanım amaçlarını daha iyi anlayabilmek için bünyesindeki terpen çeşitlerini bilmek ve bunların kimyasal davranışlarını incelemek gerekmektedir.

### 1.5.2.1 Terebentin Yapısında Bulunan Terpenler

Terpenler doğada, esas olarak uçucu yağların bileşenleri olarak bitkilerde oldukça yaygındır. Ağaçların reçineli bölgelerinde ve yapraklarında da bulunabilmektedir. Bazı terpenler saf hidrokarbonlardan oluşmaktadır, ancak hidroksil fonksiyonları ve karbonil fonksiyonları olan terpenler de vardır. Terpenler bitki, çiçek ve ağaçlara hoş ve aromatik bir koku vermektedir (Fink, 2017).

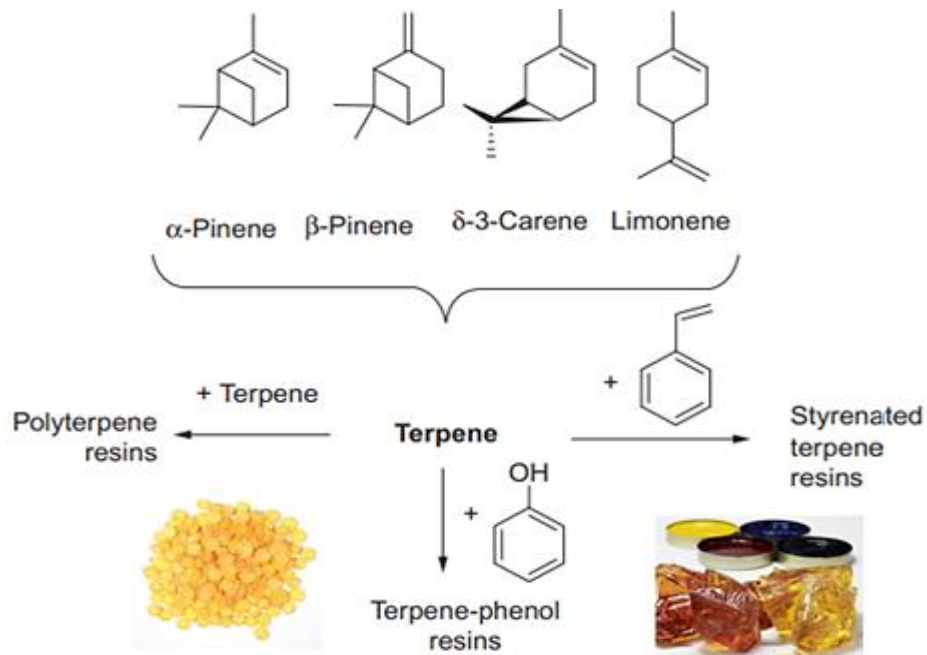


**Şekil 1.13:** Terebentin yapısındaki terpenlerin kimyasal yapıları (Breitmaier, 2006)

Terpenler ve ilgili monomerler, doğal ve yenilenebilir petrol dışı kaynaklardan elde edilebilen nispeten toksik olmayan sıvılardır. Terpenlerin yapısı izoprenlerden türetilmiştir ve bu bir kurala göre gerçekleşir, bu literatürde “izopren kuralı” olarak bilinmektedir. Bir terpen birimi temel olarak iki izopren biriminden oluşur. Bu nedenle terpenlerin genel moleküler formülleri  $(C_5H_8)_n$  olarak formülize edilmektedir. İzopren birimleri sayısına göre terpenler monoterpener (2 izopren birimi içerir), seskiterpenler (3 izopren birimi içerir), diterpenler (4 izopren birimi içerir), triterpenler (6 izopren birimi içerir) ve tetraterpenler (8 izopren birimi içerir) olarak sınıflandırılır (Fessenden

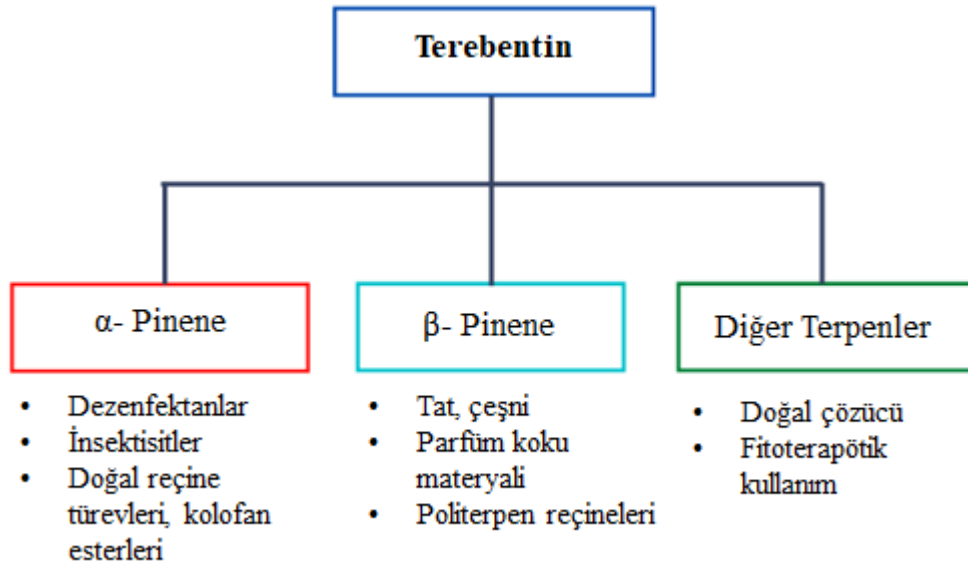
ve diğ, 2001). Terebentin bünyesinde en çok bulunan terpenlere örnek olarak;  $\alpha$ -pinen,  $\beta$ -pinen, carveol, linalol, myrcene ve borneol verilebilir. Bu bileşenlerin herbirinin ayrı ayrı ve birlikte kullanıldığı sektörler ve ticari önemi vardır.

Kimya endüstrisinde  $\alpha$ -pinen ve  $\beta$ -pinen farklı sentez reaksiyonlarında kullanılmaktadır. Bilhassa terpenik reçine üretiminde pinen kaynağı olarak kullanılmaktadırlar. Terpenik polimerler,  $\alpha$ -pinen,  $\beta$ -pinen veya limonenin katyonik polimerizasyonu ile üretilir. Bir Lewis asidi varlığında pinen kaynağındaki monomerler, co-polimerlere dönüşmektedirler (Fink, 2017). Pinenlerden elde edilen bir diğer önemli endüstriyel ürün ise terpenik reçinelerdir. Terpenik reçineler 1789 yılında, doğal reçineyi türevlendirebilmek amacıyla terebentinin sülfürik asit ile muamele edilmesiyle keşfedilmiştir ve o zamanlardan bu yana birçok türevlendirme prosesinde kullanılmaktadır (Johannes, 2017). Rouxville, terpenlerin bileşimlerinde çok sayıda düzenli bağlanan hidrokarbon grubu bulunduğunu ve bunların oksidasyon veya polimerizasyon reaksiyonlarıyla yeni bir ürüne dönüşebileceğini düşünmüştür ve oluşan bu yapay ürünlerin birbirinden kolayca ayırt edilebileceği fikrini öne sürmüştür. Bu amaçla; terpenleri sülfürik asitle işlemden geçirerek bir polimerizasyon işlemi yapmış ve patentini almıştır (Rouxville, 1909). Günümüzde bu metot geliştirilmiştir ve terpenlerin polimerizasyonu için stiren, maleikanhidrit, fenol gibi kimyasallarla muamele edildiği sıkça görülmektedir.



**Şekil 1.14:** Terpenik reçine üretim reaksiyonları (Rubulotta ve Quadrelli, 2019)

Borneol kozmetikte ve ev temizleyicileri gibi kozmetik dışı bakım ürünlerinde kullanılır (Bhatia ve diğ, 2008). Carveol, linalol, mirsen, phlandlandrene ve terpineol ise gıda, parfüm ve kozmetik endüstrisinde koku esansı olarak kullanılır ve gıdalara tat verir. Ayrıca, terebentin yapısındaki terpenlerin analjezik ve antioksidan aktiviteleri nedeniyle ilaç endüstrisi için bir kaynak olabileceği bildirilmiştir (Gülçin ve diğ, 2003). Linalool ve myrcene, hem *E. coli* hem de kültür hücreleri üzerindeki güçlü antioksidan aktiviteleri nedeniyle genotoksisiteye karşı önemli koruyucu etkiye sahip olduğu gösterilmiştir (Mitić-Ćulafić ve diğ, 2009). Karvakrol'un, *S. aureus* ve *S. enterica* biyofilmlerinin oluşumunu engellediği bildirilmiştir (Knowles ve diğ, 2005). Araştırmalar terebentinden elde edilen linalool, mirsen ve karvakrol gibi bileşiklerin, ilaç endüstrisi için antioksidan ve antimikrobiyal etkilerinin önemli potansiyelini vurgulamaktadır. İnsektisit endüstrisinde, ana konulardan biri çevreye ve insan sağlığına zararlı olmayan ürünler geliştirmektir. Limonen ve  $\alpha$ -pinenin böcekler için iyi doğal kovucular olabileceği gösterilmiştir (Nerio ve diğ, 2010). Koku endüstrisinde geraniol kullanımının yanı sıra, bu bileşiğin sivrisinek kovucu olarak da etkili olduğu kanıtlanmıştır. Terpen halojenürler, 3-karen ve klorlu bir kamfen olan toksafen, pestisit olarak kullanılmaları nedeniyle tarım için önemli olduğu belirtilmiştir (Attia ve diğ, 2011). Terebentinden elde edilen terpenik bileşiklerin kullanım alanlarını gösteren özet tablo Şekil 1.15'te verilmiştir.



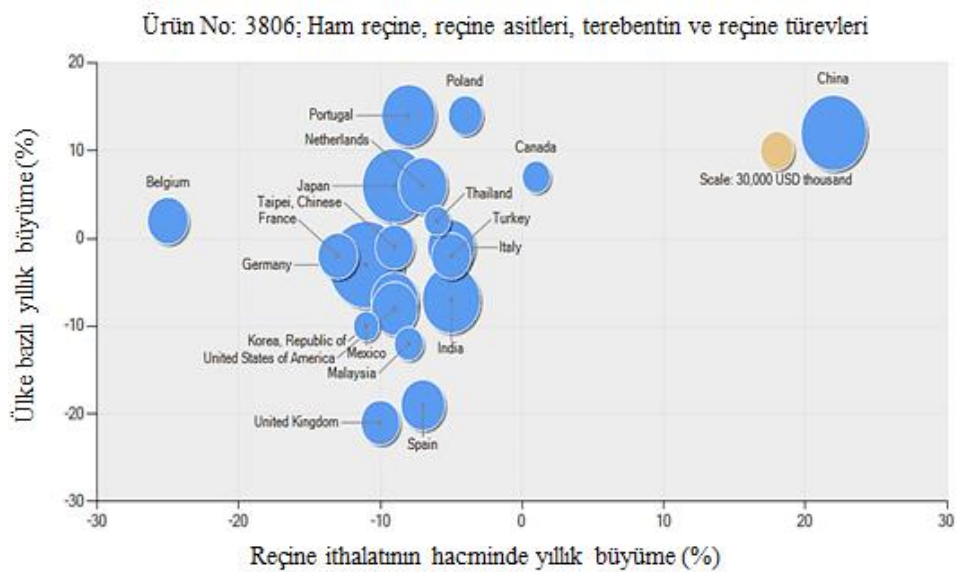
Şekil 1.15: Terpenlerin kullanım alanları (Reçine Eylem Planı, 2017)

## 1.6 Reçinenin Ekonomik Önemi

Son yıllarda hem petrol kökenli kimyasallar ve bunlardan üretilen ürünlere getirilen kısıtlamalar hem de doğal reçinenin hidrokarbon reçinesine olan açık üstünlüğü nedeniyle, doğal reçineye olan rağbet artmaktadır (Goldstein, 2018). Dünyanın çam kökenli kimyasallar pazarının, başta Amerika, Çin ve onu takip eden Endonezya, Brezilya gibi ülkeler tarafından yönetildiği bilinmektedir. Genel olarak gelişmiş ülkeler tall-oil rosin veya ekstraksiyon reçinesi (Crude Wood Rosin) ve türevlerini üretirken, Çin, Vietnam, Endonezya ve Brezilya gibi gelişmekte olan ülkeler ise akma reçine üretmektedir (Reçine Eylem Planı, 2017).

Çam kökenli kimyasallar pazarında Eastman Chemicals (ABD), Archer Daniels Midland Company (ABD), Ashland Inc (ABD), Harima Chemicals Group (Japonya) ve Arakawa Chemical Industries Ltd (Japonya), Resiniques ET Terpeniques (DRT) (Fransa), Arizona Chemicals LLC (ABD) ve Foreverest Resources Ltd (Çin), küresel piyasaları yönlendiren en güçlü firmalardır.

Ham reçine büyük ülkelerde neredeyse tamamen türevlendirilip endüstriyel bir ürüne dönüştürülerek iç pazarda kullanılırken; gelişmekte olan ülkelerde bu oran %40'a kadar düşmektedir. Temmuz 2015 de yayınlanan bir pazar araştırmasında, küresel olarak çam kökenli kimyasal madde pazarının, 2020 yılına kadar 4.800.000.000 USD'ye ulaşacağı, 2015 yılından 2020 yılına kadar yıllık birleşik büyüme oranının (CAGR) %4,7 olacağı ön görülmüştür (Market&Research, 2015).



Şekil 1.16: Ham Reçine ve türevlerinin küresel pazarda yıllık büyüme yüzdesi (Trademap, 2020)

Bu rakamlar reçine ürünlerinin endüstriyel önemini ve gelişmişlikle ilgili açığı göstermektedir. 2018 yılında ham reçine ve reçine türevleri küresel pazar dışı ticaret bedelinde yaklaşık %4'lük bir artış olmuştur. Bu büyümenin Türkiye'ye yansımaları, ithalat bedelinde yaklaşık 11 milyon USD artışa sebep olmuştur (Şekil 1.16). Dalgalı bir seyir izleyen reçine fiyatlarında, uzun dönemde talebin üretimden daha yüksek olması ön görüldüğünden, yıllık 30000 USD'nin üzerinde önemli artışlar beklenmektedir.

Türkiye reçine üretimine uygun kızılçam ormanları ile birinci sırada olmasına rağmen, ülkemizde bugün ticari anlamda reçine üretimi söz konusu değildir (Şekil 1.17).



**Şekil 1.17:** Türkiye kızılçam yayılış haritası (Orman Atlası, 2017)

Reçine ithalatında uygulanan gümrük tarifelerinde her yıl çok önemli indirimler yapılmaktadır. Öte yandan; coğrafi yakınlık ve Akdeniz bölgesi çam reçinesinin kalitesi göz önüne alındığında, Türkiye AB pazarında avantajlı bir konumdadır. Bu hammadde potansiyeli ve coğrafi avantajların kara dönüştürülmesi ülkemiz için oldukça önem arz etmektedir.

### **1.7 Reçinenin Kalite Sınıfının Belirlenmesi**

Üretilen reçinenin kalite sınıfına göre kullanım yeri ve satış fiyatı değişmektedir. Reçine en yüksek kalite sınıfından en düşüğe doğru X, WW, N, M, K olarak harflendirilmek üzere altı kalite sınıfından oluşur. Bu sınıfların belirlenmesinde ham reçineden elde edilen kolofanın rengi, yumuşama noktası, asit ve sabunlaşma sayısı, alkolde çözünmeyen madde miktarı ve kül miktarı etkili olmaktadır.

Renk, reçinenin kalite sınıfına etki eden en önemli faktörlerden birisidir. Ürün renginin mümkün olduğunca açık, sarımsı renkte olması beklenmektedir. Bu nedenle üretim sonrası kalite sınıfını arttırmak amacıyla renk açıcı kimyasal katkıları kullanılarak kolofanın rengi açılabilir. X ve WW sınıfı reçinenin rengi oldukça açık bir sarı iken kalite sınıfı düştükçe renk koyulaşmaktadır ve M ve K sınıfı reçinenin rengi koyu sarı-kahverengi veya sarı-kırmızı renktedir.

Yumuşama noktası malzemenin teknolojik özelliklerine ve kullanım yerine doğrudan etki etmektedir. Bu nedenle kalite sınıfının belirlenmesinde doğrudan bir rolü vardır. K sınıfı reçinenin yumuşama noktası 74 °C olarak belirlenmiştir ve üst kalite sınıfındaki reçinelerinin daha yüksek yumuşama noktasına sahip olması beklenmektedir. Kolofanın yumuşama noktasının tayininde genellikle bilye ve halka tekniği kullanılmakta ve değerler bu tekniğe göre verilmektedir. Bilye ve halka tekniğine göre; X sınıfı reçinenin 76 °C'nin üzerinde bir yumuşama noktası olması gerekmektedir.

Kaliteli bir reçinenin yüksek asit sayısına sahip olması arzu edilmektedir. Bu bağlamda X sınıfı bir reçinenin asit sayısının minimum 166 mg KOH/g, K sınıfı reçinede ise minimum 164 mg KOH/g olması istenmektedir.

Alkolde çözünmeyen madde miktarının maksimum % 0.04 olması kabul edilmektedir. X sınıfı reçinede bu miktar % 0.03'e kadar düşmektedir. Benzer şekilde reçinenin kül içeriğinin maksimum % 0.04 olması arzu edilmektedir. Yüksek kaliteli reçinelerde bu yüzdenin % 0.02'ye kadar düşmesi beklenmektedir.

Yukarıda bahsi geçen parametrelerin dışında ham reçineden elde edilen kolofanın görüntüsünün tüm kalite sınıflarında katı ve transparan olması gerekmektedir. Ek olarak reçine içeriğindeki sabunlaşmayan madde miktarının da maksimum % 5 olması gerektiği bildirilmektedir.

## **1.8 Tezin Amacı**

Tez kapsamında, çam köklerinin ekstraksiyonuyla elde edilen ham reçinenin (Crude Wood Rosin) farklı parametreler (vakum, sürükleyici gaz) yardımıyla distilasyonu ve yapısındaki katma değerli bileşenler olan kolofan ve terebentine ayrılması amaçlanmıştır. Kolofan ve Terebentin'in karakterize edilerek fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmaktadır. Bu amaç doğrultusunda ilgili

parametreler ve deneysel aşamalar optimize edilerek uygulanmıştır. Deneysel aşamalardan sonra nihai ürün için gerekli fizibilite analizleri yapılarak; yerli reçine türevi ürünlerin endüstriyel çapta üretilmesinde ekonomik olarak en sürdürülebilir yöntemin belirlenmesi hedeflenmiştir.

Ekstraksiyon yöntemiyle ham reçine üretiminde kullanılan hammadde dip kütük kökleridir ve bahsi geçen çam kökleri; kesim yapılmış, yanmış veya bozuk orman sahalarının toprak altında kalmış atıl ürünlerdir. Kesim yapılmış veya yangın geçirmiş bölgelerdeki toprak altında kalan çam köklerinin, işlenmesiyle doğaya ve ekonomiye azımsanmayacak katkılar sağlanmaktadır. Ormanlardaki planlı ağaç kesimleri sonrasında, çam köklerinin toprak altından çıkarılmasıyla hammadde kaynağına ulaşılmış olur. Toprak altında kalan, kaderine terkedilmiş çam kökleri ekonomiye kazandırılması kök sökme işlemi esnasında toprak adeta alt üst edilerek, tohumların kısa sürede filizlenecek ortama kavuşması sağlanır. Aynı zamanda kök çıkarma işlemi, bu işte çalışacak orman köylüsüne büyük ekonomik katkı sağlar ve orman köylüsüne yeni iş sahası açar (Reçine Eylem Planı, 2017). Böylece tez çalışmasının muhtemel çıktıları bölgesel kalkınmaya ve yeni istihdam oluşturmaya da dolaylı olarak katkı sağlayacaktır.

Ülkemizde şuana kadarki reçine üretimi; ham reçine üretimi aşamasında kalmıştır ve reçine türevleri hiç üretilmemektedir ve ihtiyacın tamamı ithalat yoluyla karşılanmaktadır. Öte yandan; sentetik reçinelerden elde edilen ürünlerin insan sağlığına ve doğaya verdiği zararlardan dolayı kullanımlarına önemli kısıtlamalar getirildiği bilinmektedir. Bu tez kapsamında yapılan çalışmalardan elde edilecek sonuçların, milli kaynaklarımızın etkin kullanılmasına, sürdürülebilirliğe, dışa bağımlılığın azalmasına, ekonomik kalkınmaya ve nihai olarak ülkemizin stratejik hedeflerine hizmet etmesi öngörülmektedir.

## 2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Reçine ve çam kimyasallarının eldesi, terebentin ve kolofana ayrılması ve kimyasal yapısı çok eski zamanlardan bu yana merak konusu olmuş ve araştırmacıların dikkatini çekmiştir. Literatüre bakıldığında bilimsel yayınlara daha çok akma reçine ve tall oil'in konu olduğu, ekstraksiyon reçinesi üzerine ise çok sayıda endüstriyel patent olduğu görülmüştür.

Hogg (1935); sabun ve temizlik malzemesi sektöründe önemli bir hammadde olan akma reçine ve ekstraksiyon reçinesinin fiziksel özelliklerini kıyasladığı bir çalışma yayınlamıştır. Her iki reçine türünün de aynı doğal kaynaktan elde edilmesine rağmen farklı özellikler gösterebileceğini bildirmiştir. Hogg, çalışmasında akma reçinenin asit sayısını 165, ekstraksiyon reçinesinin asit sayısını 167 olarak bulmuştur. Benzer şekilde sabunlaşma sayısının akma reçine için 175, ekstraksiyon reçinesi için 171 olduğunu belirtmiştir. Reçinenin renginin kalitesi hakkında bir ölçüt oluşturduğunu, endüstride açık renkli reçinelerin daha çok tercih edildiğini bildirmiştir. Ekstraksiyon reçinesinin ısıl işleme uğradığı için renginde koyulaşma olabileceğine dikkat çekmiştir (Hogg, 1935). Peterson ise yaptığı bir araştırmada ekstraksiyon reçinesinin rengini Lovibond renk skalasına göre tespit etmiş ve Amber 80 – Red 95 olarak bulmuştur (Peterson, 1932).

Hawley (1923); reçineli ağaçların distilasyonundaki ilkel yöntemleri incelemiş ve daha etkin distilasyon için proseslerde buhar kazanları ve kızgın buharlardan faydalanılması gerektiğini bildirmiştir (Hawley, 1923).

Beglinger (1958); reçineli ağaçların distilasyonu üzerine bir araştırma yapmış ve distilasyon ürünlerinin verimlerini incelemiştir. Ürün verimlerinin artması için odunun iyi bir yongalama işleminden geçirilmesini ve distilasyonda özel kolonlardan faydalanmasını önermiştir (Beglinger, 1958).

Baldwin ve arkadaşları (1958); farklı reçinelerin içerdiği reçine asitlerini belirlemişlerdir. Farklı ağaç türlerinden elde edilene reçineler üzerinde kromatografik analizler gerçekleştirmişler ve bu çalışmanın sonucunda reçinede en fazla miktarda bulunan reçine asidinin abietik asit olduğu bulmuşlardır (Baldwin ve diğ, 1958).



Percival Perry, 1968 yılında yaptığı bir araştırmada Amerika'da reçinenin üretimini ve o dönemdeki kullanım alanları incelenmiştir. Reçinenin ilerleyen yıllarda daha da değerlendirilecek bir ürün olduğunu ve denizcilik dışı faaliyetlerde de kullanılabileceğini belirtmiştir (Perry, 1968) Zinkel ise reçine konusuna daha global çapta değindiği, ham reçine ve fraksiyonlarının kimyasal özelliklerini belirttiği çalışmasını 1975 yılında yayınlamıştır. Bu çalışmada hem endüstriyel çapta reçine üretimi yapabilmek gereken proses adımlarından ve parametrelerinden hem de fraksiyonların kimyasal içeriğinden akma reçine, ekstraksiyon reçinesi ve talloil bazında bahsetmiştir. Zinkel, ekstraksiyon reçinesinden elde edilen kolofanda %50 oranına kadar abiteik asit bulunabileceğini ve terebentinde ise etken madde olarak %70-80 oranında  $\alpha$ -pinen bulunabileceğini belirtmiştir (Zinkel, 1975).

Rodrigues- Correa (2013); reçine elde etme tekniklerini incelediği bir çalışma gerçekleştirmiştir. Reçinenin biyolojik ve ekolojik rolünü incelemiş ve özellikle terebentin yapısında bulunan terpenlerin endüstriyel uygulamalarda kullanımlarından bahsetmiştir (Rodrigues-Corrêa ve diğ, 2013).

Mercier (2009); yaptığı çalışmadan terebentinden elde edilen terpenlerin yapısını incelemiş ve bunların farmakolojik özelliklerini belirtmiştir. Terebentin yapısında en çok bulunan terpen grubunun pinenler olduğunu bildirmiştir (Mercier ve diğ, 2009).

Joye ve arkadaşları reçine asitlerinin kromatografik analizi için bu bileşenlerin metil esterlerine dönüştürülmesi gerektiğini ve böylece reçine yapısındaki esterleşen ve esterleşmeyen yapıların kimyasal karakterizasyonunun daha iyi bir ayırma yapılabileceğini bildirmişlerdir (Joye ve diğ, 1974).

Holmbom (1978); tall oil eldesi sırasında reçine asitlerinin davranışlarını incelemiş ve sabunlaşmayan maddelerin karakterizasyonu yapmıştır. Sülfat reçinesinde bulunan sabunlaşmayan maddelerin genellikle polyprenoller ve isopreneoid alkoller olduğunu ortaya koymuştur (Holmbom, 1978).

Huş (1959); kolofan ve terebentinin dünyadaki önemini ve ülkemizde kullanılabilirliğini incelediği bir yayın yapmış ve reçine türevlerinin önemine değinmiştir. Bilhassa, terebentin yapısında %80 oranında monoterpenler bulunduğunu ve bunlardan sentezlenebilecek reçine türevlerinin endüstride çok büyük bir açığı kapatacağına dikkat çekmiştir (Huş, 1959).

Önal (1985); Ormancılık Araştırma Enstitüsü ile birlikte yaptığı çalışmada toprakta beklemiş dip kütüklerde reçine eldesi ve bekleme süresinin reçine verimine etkisini incelemiştir. Bu çalışma kapsamında reçineli(çıralı) dipkütükler 1 yıl ile 10 yıl arasında toprakta bekletilmiştir. İlk yıllarda %5 oranında olan reçine veriminin 10. yıl sonunda %20'nin üzerinde olduğu tespit edilmiştir. Buradan hareketle; çam köklerinin toprak altında bekletilmesinin reçine verimini önemli oranda arttırdığı sonucuna varılmıştır. Kesim sonrası ormanda atıl olarak kalan çam köklerinin üzerinden uzun yıllar geçse bile kullanılabilceğini ve doğal bir kaynak olarak kullanılabilceği önerilmiştir (Önal, 1985).

Nestler ve Zinkel (1967), akma reçinede bulunan reçine asitleri ve yağ asitlerini belirleyebilmek için kolofani metil esterlerine dönüştürerek GC-MS analizini gerçekleştirmiştir. Levopimarik asit esterlerinin karakterizasyonunda zorluklar yaşandığını ve bu tip asitleri esterleştirmenin zor olduğunu bildirmişlerdir.

Chiavari (2002), ham reçinenin kimyasal içeriğini belirleyebilmek için piroliz-silillendirme tekniğini denemiş ve kolofanın sililesterleri GC-MS kullanarak analizlemiştir. Analizler sonucunda abietik asit ve pimarik asit türevlerinin karakterizasyonunu yapmıştır (Chiavari ve diğ, 2002).

Esra Güner, 2015 yılında verdiği yüksek lisans tezinde Mersin dolaylarında yetişen Toros Gökmar'ından elde edilen akma reçineyi hidrodestilasyon yoluyla kolofan ve terebentine ayırmış bu fazların kimyasal analizini yapmıştır. Ham reçineden %91 oranında kolofan ve %13 oranında terebentin elde etmiştir. Kimyasal karakterizasyonda GC-FID ve GC-MS yöntemi kullanmış ve terebentin yapısında %81  $\alpha$ -Pinene ve kolofan yapısında ise %33 abietik asit bulunduğunu tespit etmiştir (Güner, 2015).

Islam ve arkadaşları (2020); ham tall oil'in içerisinde kıymetli yağ asitleri bulunduğunu ve bunların sabun ve sürfektan üretiminde kullanılabilceğini belirtmişlerdir. Ham tall oil içerisinde bulunan linoleik asiti izole edebilmek için kromatografik yöntemlerden faydalanmışlardır (Islam ve diğ, 2020).

Lopez-Goldar ve arkadaşları (2020); ağacın biyolojik tehlikelere karşı savunma olarak reçine ürettiğini ve ağacın ve uyarıcı biyolojik tehlikenin cinsine göre reçine asitleri bileşiminde farklılık görüleceğini öne sürmüşlerdir. Bu kapsamda; Hylobius abietis ve Thaumetopoea pityocampa Schiff. böceklerini; Monteri çamı ve sahil çamı üzerinde

uyarıcı olarak kullanmış ve her iki ağaçtan elde edilen reçinenin kimyasal analizini yapmışlardır. Analiz sonucunda her iki ağaçtan üretilen reçinedeki, reçine asiti konsantrasyonunun artmış olduğunu; elde edilen reçine asitleri oranının farklı olduğunu ve *Thaumatococcus pinnatifidus* Schum. 'in arız olduğu ağaçlarda reçine asiti konsantrasyonunun daha fazla olduğunu bulmuşlardır (López-Goldar ve diğ, 2020).

Kinahan ve arkadaşları (2020); Finlandiya ve Estonya'da farklı enlemlerin büyüyen dokuz farklı tohum kaynağından yetişen *Pinus sylvestris* L. genç fidelerindeki terpen, reçine asidi ve toplam fenolik konsantrasyonlarını 1991 sonbaharında ve 1992 ilkbaharında araştırmışlardır. İlkbaharda toplanan reçinede daha fazla 3 - karen,  $\alpha$ -pinen ve  $\beta$ -pinen bulunduğunu, sonbaharda toplanan reçinede levopimarik ve dehidroabietik asitlerin konsantrasyonların daha yüksek olduğunu belirlemişlerdir. Palustrik ve neoabietik asitlerin en kuzey lokasyondan toplanan reçinede daha yaygın olduğunu gözlemlemişlerdir. Tohum kaynağının reçine asidi veya toplam fenolik konsantrasyonları üzerinde önemli bir etkisi olmadığını bildirmişlerdir (Kinahan ve diğ, 2020).

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1 Materyal

Hammadde olarak; çam kökünden hekzan ekstraksiyonu ile elde edilmiş ekstraksiyon reçinesi kullanılmıştır. Kullanılan kökler; Kaz Dağları'nda yetişen Kızılçam (Pinus brutia Ten.), Sarıçam (Pinus sylvestris L.) ve Fıstıkçamı (Pinus sylvestris L.) türü çam ağaçlarının kökleridir. Bahsi geçen çam kökleri kesim yapılmış, yanmış veya bozuk orman sahalarının toprak altında kalmış atıl ürünleridir. Bu kökler, topraktan çıkarılarak fabrikaya getirilmiş ve yongalanarak karışık olarak ekstraksiyon işlemine tabi tutulmuştur.

Ekstraksiyon reçinesi, İVA Reçine ve Biyokütle A.Ş. tarafınan bedelsiz olarak sağlanmıştır. Ham reçine çalışmalar süresince plastik ve ağzı kapaklı bir kaptta, oda sıcaklığında ve güneş görmeyen bir yerde muhafaza edilmiş ve ihtiva ettiği terebentinin uçmaması için azami dikkat gösterilmiştir.



Şekil 3.1: Çam kökleri ve ekstraksiyon reçinesi

#### 3.2 Yöntem

Tez kapsamında gerçekleştirilen deneylerin dizaynı, endüstriyel uygulamayı simüle edecek şekilde Orman Endüstri Mühendisliği Laboratuvarı'nda tarafımızca gerçekleştirilmiştir. Farklı distilasyon şartlarında elde edilen terebentin ve kolofan için ayrı analizler yapılmış, deneyler 3 tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir.

Ham Reçine'nin fizikokimyasal özelliklerinin belirlenmesine yardımcı olan asit sayısı, sabunlaşma sayısı ve kolofanda kül tayini için ilgili Türk Standartlar Enstitüsü'nün ilgili standartlarından yararlanılmıştır.

Kimyasal karakterizasyon için yapılan GC-MS analizleri Bursa Teknik Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir.

### 3.2.1 Ekstraksiyon Reçinesinin Distilasyonu

Ham reçineyi kolofan ve terebentine ayırabilmek için distilasyon işlemi uygulanmıştır. Bu işlem için sıcaklık ayarlı ve manyetik karıştırıcı özellikli mantolu ısıtıcı (Elektromag) kullanılmıştır. Yoğuşturucu olarak; su soğutmalı ve vakum çıkışı olan, köprü tipi bir geri soğutucu kullanılmıştır.

Distilasyona 30 °C'den başlanmış ve 240 °C'ye kadar kademeli sıcaklık artışıyla devam edilmiştir. Sıcaklık her 10 dakikada bir 10 °C artırılarak; toplamda 3,5 saatte tamamlanmıştır. Bu sıcaklık ayarı tüm denemelerde aynı şekilde uygulanmıştır.

Her bir denemede 500 gram ham reçine örneği kullanılmış ve elde edilen kolofan ve terebentine göre fraksiyonların yüzdesi belirlenmiştir. Kullanılan ham reçinede herhangi bir su içeriği bulunmamaktadır.

Distilasyon oldukça hassas bir proses olup; en iyi ayrımın hangi şartlarda sağlandığını anlayabilmek amacıyla 4 farklı distilasyon metodu uygulanmıştır. Bunlar; adi distilasyon, vakumlu distilasyon, azot altında vakumlu distilasyon ve su buharı altında vakumlu distilasyondur.

Adi distilasyon (AD), herhangi bir vakum veya sürükleyici gaz kullanmadan sadece sıcaklık etkisinde gerçekleştirilmiştir.

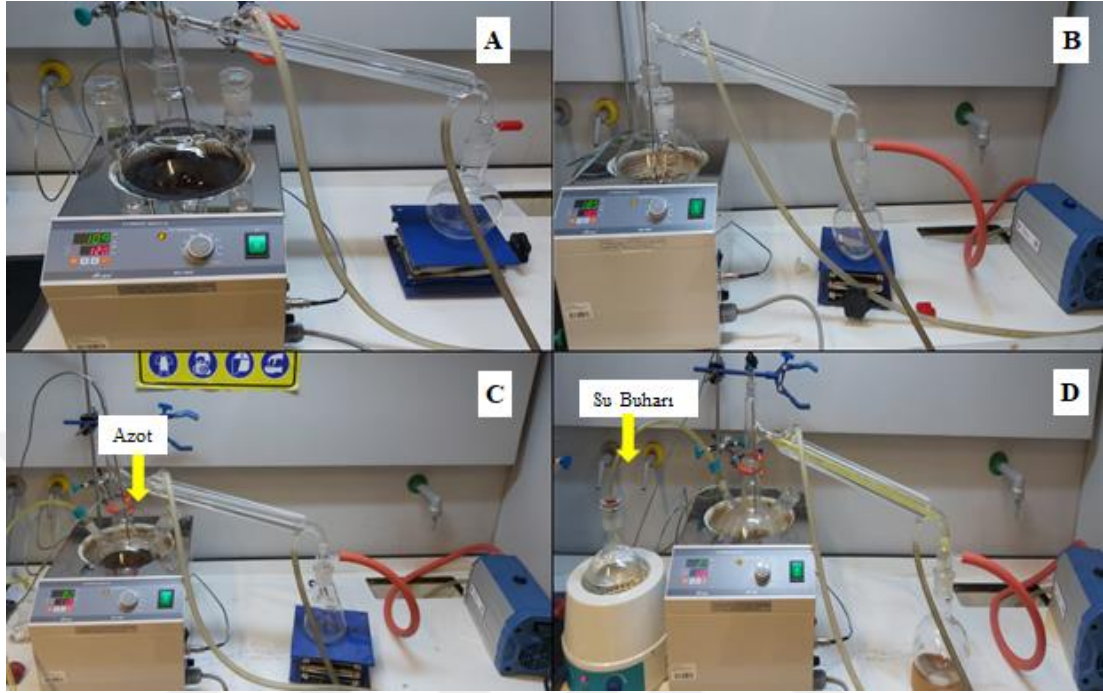
Vakumlu distilasyon (VD), bir vakum pompası (Vacuubrand) kullanılarak 0,75 m<sup>3</sup>/saat emiş gücüyle 200 mbar vakum altında gerçekleştirilmiştir.

Azot altında vakumlu distilasyon (VD<sub>N<sub>2</sub></sub>) gerçekleştirirken sisteme vakum uygulamasına ek olarak sürükleyici olarak Azot gazı beslenmiştir. Azot akış hızı 200 ml/dk olarak debimetre ile ayarlanmıştır.

Su buharı ortamında vakumlu distilasyon (VD<sub>H<sub>2</sub>O</sub>) gerçekleştirirken sisteme vakum uygulamasına ek olarak sürükleyici olarak su buharı beslenmiştir. Su buharı endüstride en çok kullanılan sürükleyici olduğu için tercih edilmiştir.

Her dört yöntemde de terebentin ve kolofan fazları ayrı ayrı toplanmış ve sonraki analizler için ayrılmıştır. Kolofan oda sıcaklığında 3 saat süreyle sertleşmesi için bırakılmış ve sonrasında kilitli poşetlere koyularak saklanmıştır. Terebentin fazı ise

uçmayacak şekilde ağzı kapaklı cam şişede muhafaza edilmiştir. Deney örnekleri analizler boyunca 4 °C sıcaklıkta bekletilmiştir. Kullanılan deney düzeneklerine ait görüntüler Şekil 3.2’de verilmiştir.



**Şekil 3.2:** Distilasyon Yöntemleri: (A) Adi distilasyon, (B) Vakumlu distilasyon, (C)Azot altında vakumlu distilasyon, (D) Su buharı altında vakumlu distilasyon

### 3.2.2 Asit Sayısı Tayini

Bu analiz TS 4862 nolu standart uyarınca gerçekleştirilmiştir. Analize başlamadan önce; daha iyi çözünmesi amacıyla kolofan küçük parçalar oluşturacak şekilde kırılmıştır. Bir erlenin içerisine 4 gram kolofan koyulmuştur ve bu esnada havayla temas etmemesine dikkat edilmiştir. Üzerine 100 ml etil alkol (IsoLab, %99.9) ilave edilmiş ve karıştırılmıştır. Karışımın üzerine, indikatör olarak %1’lik (w/v) olarak hazırlanmış, fenolftalein (Sigma Aldrich) çözeltisinden 1 ml damlatılmıştır.

Hazırlanan karışım, etil alkol ile hazırlanmış 0,5 N KOH çözeltisi kullanılarak titre edilmiştir. Rengin pembeye döndüğü noktada titrasyona son verilmiş ve harcanan potasyum hidroskit çözeltisi miktarı kaydedilip ve aşağıdaki eşitlik yardımıyla Asit Sayısı hesaplanmıştır. Her dört distilasyon ürünü için de aynı uygulama ve hesaplama yapılmıştır.

$$\text{Asit Sayısı} = \frac{A \times N \times 56,1}{B} \quad (3.1)$$

A= Harcanan KOH çözeltisinin hacmi (ml)

N= KOH çözeltisinin normalitesi

B= Başlangıçta kullanılan kolofanın ağırlığı (g)

56,1= KOH molekül ağırlığı

### 3.2.3 Sabunlaşma Sayısı Tayini

Bu analiz TS 4863 nolu standart uyarınca gerçekleştirilmiştir. Analize başlamadan önce; daha iyi çözünmesi amacıyla kolofan küçük parçalar oluşturacak şekilde kırılmıştır. Temiz bir erlenin içerisine 4 gram kolofan koyulmuştur. Bu esnada havayla temas etmemesine dikkat edilmiştir. Üzerine 50 ml etil alkol ilave edilmiş ve karıştırılmıştır.

Erlenin üzerine geri soğutucu takılarak, ısıtıcının üstüne yerleştirilmiştir ve çözelti kaynamaya başladıktan sonra 1 saat süreyle yavaş yavaş kaynatılmış ve sabunlaştırılmıştır. Bu esnada başka bir erlen içerisinde 50 ml nötrleştirilmiş etil alkol, 50 ml KOH çözeltisi (33 g/l) karıştırılarak ve aynı işlemler izlenerek şahit/kör deneme yapılmıştır. İşlem sonunda çözeltiler oda sıcaklığına soğutulmuş ve etil alkolle %1'lik hazırlanmış fenolftalein çözeltisinden 1 ml damlatılmıştır. 0,5 N Sülfürik Asit (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) çözeltisi ile titre edilmiştir. Çözelti rengi pembeye dönünce titrasyona son verilmiştir.

Hem deney numunesi hem de şahit numune için harcanan asit çözeltisi miktarı kaydedilmiş ve aşağıdaki denklem uyarınca sabunlaşma sayısı hesaplanmıştır. Her dört distilasyon sonucunda elde edilen kolofan örneğinde aynı işlem ve hesaplamalar uygulanmıştır.

$$\text{Sabunlaşma Sayısı} = \frac{(B-A) \times N \times 56,1}{C} \quad (3.2)$$

A= Deneş örneği için harcanan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinin hacmi (ml)

B= Şahit örnek için harcanan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinin hacmi (ml)

C= Başlangıçta kullanılan kolofanın ağırlığı (g)

N= H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinin normalitesi

56,1= KOH molekül ağırlığı

### 3.2.4 Alkolde Çözünmeyen Madde Miktarı

Darası alınmış ve tam kuru selüloz kartuş içerisinde 5 gram kolofan koyulmuş ve soxhlet cihazına yerleştirilmiştir. Çözücü olarak etil alkol kullanılmış ve sistem 5 kez sifonlama yaptıktan sonra işlem sonlandırılmıştır. Kartuş kurutulmuş ve sonrasında tartılarak kalıntı yüzdesi belirlenmiştir.

### 3.2.5 Kolofanda Kül Tayini

Bu analiz TS 7308 nolu standart uyarınca gerçekleştirilmiştir. Porselen kroze içerisine 20 gram kolofan tartılmıştır ve ön yakma işleminden sonra muffle fırınında 550 °C'ye kadar ısıtılmıştır. Krozeler tartılmış ve kalıntı miktarı belirlenmiştir. Aşağıdaki eşitlik uyarınca kül miktarı hesaplanmıştır.

$$\% K = \frac{K_0}{M_0} \times 100 \quad (3.3)$$

K=Kül miktarı (%)

K<sub>0</sub>=Elde edilen külün tam kuru ağırlığı (g)

M<sub>0</sub>=Kolofanın tam kuru ağırlığı (g)

### 3.2.6 Renk Ölçümü

Kolofan örneklerinin renklerinin kıyaslanabilmesi için Konica Minolta CM2600D marka cihaz ile ölçüm alınmıştır. Cihaz CIELab L\* a\* b\* renk sistemine göre ölçüm yapmaktadır.

### 3.2.7 Kimyasal Bileşenlerin Karakterizasyonu

Terebentin ve kolofanın yapısında bulunan kimyasal bileşenleri karakterize edebilmek için gaz kromatografisi - kütle spektrometresi (GC-MS) cihazı (Agilent) kullanılmıştır. Örnekler cihaza enjekte edilmeden önce ön işleme tabi tutulmuştur.

Terebentin numunelerinden alınan örnek kromatografi saflığındaki Hekzan (Sigma Aldrich) ile 1:50 oranında seyreltilerek, cam viallerde cihaza verilmiştir. Uçucu bileşenlerin tayini için uygulanan metotta 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 programı 60 °C'de 10 dk bekletilip 4 °C/dk artış hızı ile sıcaklığın 220 °C'ye yükseltilmesi, 220 °C'de 10 dk bekletilip yine



1 °C artış hızı ile 240 °C'ye yükseltilmesi şeklinde optimize edilmiştir. Çalışmada enjektör sıcaklığı 250 °C, iyonizasyon enerjisi 70 eV olarak belirlenmiştir.

Kolofanın analizi için; 0,3 g kolofan numunesi balona tartılmıştır. Balona 5 ml %2'lik metanollü KOH eklenmiş ve balondaki karışım geri soğutucu altında 5 dakika boyunca kaynatılmıştır. Geri soğutucunun tepesinden 3,5 ml Borontrifloride (BF<sub>3</sub>, Merck) eklenmiş ve 5 dakika daha kaynatılmıştır. Son olarak karışıma; 5 ml hekzan eklenip 1 dakika daha kaynatılmıştır. Geri soğutucudaki tüm buharlar yoğunlaşır balona indikten sonra balondaki karışıma bir miktar doymuş tuz çözeltisi eklenip karıştırılarak ayırma hunisine alınmıştır. Nötrleşene kadar birkaç kez yıkandıktan sonra fazlar ayrılmıştır. Üst faz GC 'ye enjekte edilecek esterleşmiş numunedir. Kolofan analizinde temel işlem basamakları terebentin analizi ile aynı olup farklı olarak sıcaklık 300 °C'ye kadar arttırılmıştır.

### **3.2.8 Yumuşama Noktası Tayini**

Distilasyon şartlarının elde edilen kolofanın yumuşama noktasına olan etkisini belirleyebilmek amacıyla Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC, TA / Discovery DSC251) cihazı ile analiz yapılmıştır. 20 ml/dk Azot gazı akışı altında ve 10 °C/dk ısıtma hızıyla oda sıcaklığından 100 °C'ye kadar çıkılarak yapılmıştır.

### **3.2.9 Fizibilite Analizi**

Tez çalışması kapsamında uygulanan dört farklı distilasyon sisteminin endüstriyel ölçekte uygulanabilirliği için taslak teknik projelendirme yapılmış ve projelerin yaklaşık yatırım maliyetleri İVA Reçine Biyokütle A.Ş. ile teyitleşerek belirlenmiştir. Elde edilen bilgiler doğrultusunda fizibilite analizi gerçekleştirilmiştir. Öncelikle Toplam Gelir ve Gider Tablosu oluşturulmuş ve Toplam Brüt Kar hesaplanmıştır. Akabinde, Toplam Yıllık Maliyet, Marjinal Nakit Akışı, İç Verim Oranı, Yatırım Alternatiflerinin Bugünkü Değeri ve Başabaş Noktası hesaplanmıştır ve hangi yöntemin ekonomik açıdan daha olduğuna karar verilmiştir.

Fabrika günde 85 ton kök işlemektedir, bunun yıllık 20.000 ton köke tekabül ettiği ve yılda 2.400 ton ham reçine üretildiği varsayılmıştır. Buna göre kullanılacak hammaddeden arta kalacak, satılabilir talaş miktarı ise 1.260 ton olarak belirlenmiştir.

Gelir tablosu oluşturulurken, üretilen ham reçinenin tamamının terebentin ve kolofana ayrılarak satılması planlanmış ve terebentin satış fiyatı 4000 USD/Ton, kolofanın satış

fiyatı ise 1800 USD/Ton olarak belirlenmiştir. Çizelge 4.1’de ifade edilen yüzdeler oranlar baz alınarak distilasyon yöntemlerinin her birinden elde edilecek terebentin ve kolofan miktarı hesaplanmış ve buna göre yıllık satış gelirleri yaklaşık bir bakış açısıyla belirlenmiştir.

Gider tablosu oluşturulurken, öncelikle her bir distilasyon tipinin tesiste devreye alınması için gereken ilk yatırım maliyetleri belirlenmiştir. Maliyetler belirlenirken; distilasyon kolonunun saatte 7,5 m<sup>3</sup> ürün işleyecek kapasitede olduğu, 1900 x 3000 x 8 mm boyutlarında ve paslanmaz çelikten üretildiği varsayılmıştır. Kullanılacak pompanın, santrifüj tipli, paslanmaz çelikten üretilmiş, eş yaşlandırılmalı standart pompa olduğu ve elektrik motorunun exproof özellikte olduğu varsayılmıştır. Sonrasında bu proseslerin işletilmesi için kullanılacak ekipman ve yardımcı ünitelerin ihtiyaç duyacağı elektrik, sıcak su, sıcak yağ, azot vb. bedelleri hesaplanmış ve tabloya yansıtılmıştır.

Distilasyon prosesinin devreye alınmasıyla vardiya başına 1 personel ihtiyacının doğacağı bilgisine istinaden, giydirilmiş işçilik maliyeti hesaplanmıştır. Bunlara ek olarak fabrikanın mevcut üretim ve lojistik giderleri, pazarlama ve satış giderleri ve diğer yönetim giderleri de birer gider kalemi olarak kabul edilmiş ve gider tablosuna yansıtılmıştır. Tüm gelir ve gider kalemleri belirlendikten sonra tesisin brüt karı hesaplanmıştır.

İşletme ile yapılan görüşmeler neticesinde sektördeki trendlerin değişim hızı göz önünde bulundurulduğunda, söz konusu yatırıma dair değerlendirmeye alınan her bir alternatifin proje döneminin (teknolojik ömür) 6 yıl olarak kabul edilmesi kararlaştırılmıştır. Şirketin gizlilik politikası gereği; toplam sermaye maliyeti ve beklenen karlılık oranı gibi bileşenleri içeren bir minimum cazip faiz oranı (MCFO) değeri verisine ulaşamadığından, tüm ekonomik analizler ve karşılaştırmalar son 10 yıllık ortalama ÜFE değeri ve yukarıda belirtilen alternatif ömrü baz alınarak gerçekleştirilmiştir. Belirlenen proje dönemi boyunca her yıl tekrarlayan sabit değerler şeklinde oluşan maliyetler Yıllık İşletme Maliyeti (YİM) olarak, alternatifin hayata geçirilmesi için bir defaya mahsus 0. Yılda (yatırımın yapılmaya karar verildiği anda) oluşan giderler ise İlk Yatırım Maliyeti (İYM) olarak değerlendirilmiştir. Bunlara ilaveten, proje dönemi sonunda başka bir yatırıma yönelmesi ya da üretimin devam ettirilmemesi halinde elden çıkarılacak makine, ekipman ve teçhizat için %25 hurda değerine karşılık gelen pozitif nakit akışı da hesaplamalara dahil edilmiştir.

Toplam Yıllık Gelir'den Toplam Yıllık Maliyet'in çıkarılmasıyla da Marjinal ya da Net Yıllık Nakit Akışı belirlenmiştir. Ekonomik fizibilite analizleri, İYM'nin 0. Yılda, YİM'in ve Satış Gelirlerinin ilgili dönemin sonunda ve Hurda Değeri'nin ise proje döneminin son yılının sonunda olduğu varsayımı üzerinden gerçekleştirilmiştir. Akabinde her bir distilasyon tipi için İç Verim Oranı ve Yatırımların Bugünkü Değeri hesaplanmıştır. Ek olarak; Terebentin ve Kolofan için Başabaş Noktası hesaplanmıştır ve sonuçlar birbiri ile kıyaslanarak hangi yöntemin ekonomik anlamda daha uygulanabilir olduğunu incelenmiştir.

İç verim oranı aşağıda verilen eşitlik uyarınca hesaplanmıştır.

$$0 = -BD_D + BD_R \quad (3.4)$$

$BD_D$  = Yatırım maliyetlerinin bugünkü değeri

$BD_R$  = Yatırım gelirlerinin bugünkü değeri

Yatırımların Bugünkü Değer Analizi ile yatırım alternatiflerinin gelecekteki tüm nakit akışlarının faktör eşitlikleri yardımıyla şimdiki dolar eşdeğerlerine dönüştürülür. Yatırımların Bugünkü Değeri aşağıda belirtilen eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır. Bu değer, bir yatırım alternatifinin diğerine göre ekonomik avantajını belirlemeyi kolaylaştırmaktadır (Blank ve Tarquin, 2008). Daha büyük BD değerine sahip yatırım alternatifinin daha cazip bir alternatif olduğu kabul edilir.

$$BD = -İM - YİM(P/A, i, n) + HD(P/F, i, n) \quad (3.5)$$

Burada;

$BD$  = Bugünkü Değer

$İM$  = İlk Yatırım Maliyeti

$YİM$  = Yıllık İşletme Maliyeti

$HD$  = Hurda Değeri

$(P/F, i, n)$  = Tek Ödemem Bugünkü Değer Faktörü

$(P/A, i, n)$  = Düzgün Dizi Bugünkü Değer Faktörü

$i$  = Faiz oranı

$n$  = Dönem sayısı'nı ifade etmektedir.

Başabaş Noktası analizi, bağımsız alternatifler için kullanıldığında karlılığın başladığı üretim miktarını gösterirken ayrışık alternatifler için iki alternatifin karlılığının eşit olduğu üretim miktarını gösteren karar değişkeninin değerini belirler. Bu sayede üretim alternatiflerinin hangisi ile ne kadar süre sonra karlılık elde edilebileceği ya da ne kadar üretim sonrasında ilk yatırım ve yıllık işletme maliyetlerinin geri kazanılabileceği gibi karar vericiye yardımcı olacak ekonomik veriler toplanabilmektedir. Başabaş Analizi terebentin ve kolofan için ayrı ayrı yapılmış olup sabit ve değişken maliyetler belirlendikten sonra aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır.

$$Q = \frac{DM}{r-v} \quad (3.6)$$

Burada;

DM= Değişken Maliyet

r = Birim Gelir

v = Birim Başına Değişken Maliyet'i ifade etmektedir.

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1 Distilasyon Sonuçları

Dört farklı distilasyon yöntemi kullanılarak; ekstraksiyon reçinesi kolofan ve terebentine ayrılmıştır. Elde edilen kolofan ve terebentin miktarlarının aritmetik ortalaması alınarak; standart sapmaları ile birlikte verilmiş ve her bir distilasyon tipi için kolofan ve terebentin verimleri yüzde olarak hesaplanmıştır ve Çizelge 4.1’de verilmiştir.

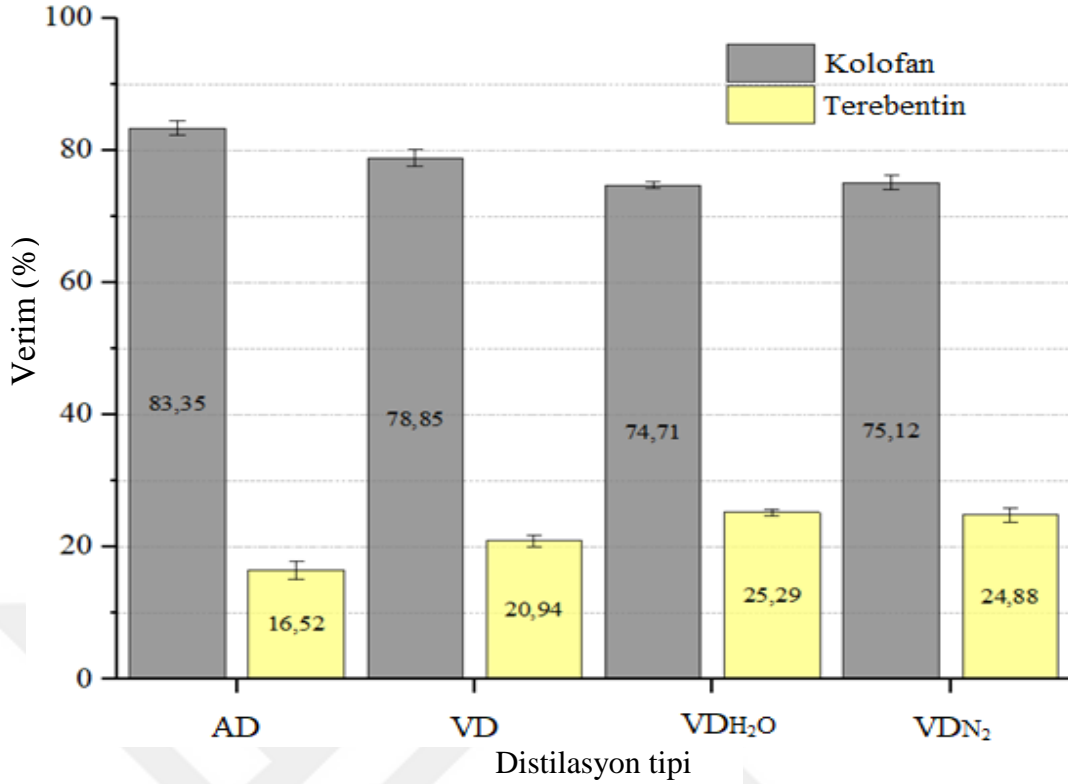
**Çizelge 4.1:** Kolofan ve Terebentin verimine distilasyon tiplerinin etkisi

Distilasyon Tipi*	Ortalama Kolofan (g)	Ortalama Terebentin (g)	% Kolofan	% Terebentin
AD	416,76 ± 1,06	82,63 ± 1,41	83,35	16,52
VD	394,28 ± 1,25	104,72 ± 0,87	78,85	20,94
VD <sub>N<sub>2</sub></sub>	375,62 ± 1,05	124,38 ± 1,06	75,12	24,88
VD <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	373,55 ± 0,48	126,44 ± 0,49	74,71	25,29

\*AD: Adi Distilasyon VD: Vakumlu Distilasyon VD<sub>N<sub>2</sub></sub>: Azot altında Vakumlu Distilasyon VD<sub>H<sub>2</sub>O</sub>: Su Buharı Altında Vakumlu Distilasyon

Sonuçlar incelendiğinde; distilasyon işleminde vakum uygulanmasıyla daha iyi bir ayırım sağlandığı ve elde edilen terebentin miktarının yaklaşık %4 oranında arttığı görülmüştür. Vakum uygulanmasıyla sistemin dış basıncının düştüğü ve buna bağlı olarak bileşenlerin kaynama noktalarının düştüğü bilinmektedir (Perry ve diğ, 1997). Dolayısıyla, terebentin miktarındaki artış; distilasyonun vakum etkisinde daha düşük sıcaklıkta ve daha etkin bir ayırmayla gerçekleşmesine atfedilmiştir. Öte yandan; distilasyon sisteminde vakuma ilave olarak sürükleyici gaz kullanılmasının elde edilen terebentin miktarını yaklaşık % 4 oranında arttırdığı gözlemlenmiştir. Bu bağlamda; vakum ve sürükleyici gaz kullanmanın distilasyon verimini arttırdığı ancak Azot ve su buharı kullanımı arasında önemli bir fark olmadığı düşünülmektedir.

Kolofan ve Terebentin verimine distilasyon tiplerinin etkisini belirten grafik Şekil 4.1’de gösterilmiştir.



AD: Adi Distilasyon VD: Vakumlu Distilasyon VDN<sub>2</sub>: Azot altında Vakumlu Distilasyon VDH<sub>2</sub>O: Su Buharı Altında Vakumlu Distilasyon

**Şekil 4.1:** Kolofan ve terebentin verimine distilasyon tiplerinin etkisi

#### 4.2 Asit Sayısı Sonuçları

Asit sayısı, 1 gram kolofanda bulunan serbest asidi nötrleştirmek amacıyla kullanılan potasyum hidroksit (KOH) miligram cinsinden miktarı olarak tanımlanmaktadır. Distilasyon sonucunda elde edilen kolofanların asit sayısı değerleri Çizelge 4.2’de gösterilmiştir. Adi distilasyonla elde edilen kolofanın asit sayısı 169,11 olarak bulunurken, vakumlu distilasyon ürününde bu değer 174,53’e yükseldiği görülmüştür. Asit sayısı, kolofanın içerdiği serbest reçine asitleri miktarıyla doğrudan ilgilidir. Örnek içerisinde ne kadar fazla serbest reçine asiti varsa nötrleştirilmesi için o kadar fazla KOH çözeltisi harcanacaktır ve asit sayısının da bu nispete daha yüksek çıkması beklenmektedir (Baldwin ve diğ, 1958).

Distilasyonda vakum kullanılmasıyla daha etkin bir ayırma gerçekleştiği ve dolayısıyla kolofan fazındaki reçine asitlerinin daha belirgin hale gelmesiyle asit sayısının daha yüksek çıktığı düşünülmektedir.

**Çizelge 4.2:** Kolofanın asit sayısı

Distilasyon Tipi*	Deneme No	Asit Sayısı (mg KOH/g)	Ortalama	Kalite Sınıfı
AD	1	169,11	169,11 ± 0,91	X / WW
	2	168,21		
	3	170,03		
VD	1	175,00	174,53 ± 0,49	X / WW
	2	174,01		
	3	174,58		
VD <sub>N</sub>	1	176,84	176,99 ± 0,20	X / WW
	2	176,91		
	3	177,23		
VD <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	1	177,36	177,53 ± 0,19	X / WW
	2	177,74		
	3	177,49		

\*AD: Adi Distilasyon VD: Vakumlu Distilasyon VD<sub>N</sub>: Azot altında Vakumlu Distilasyon VD<sub>H<sub>2</sub>O</sub>: Su Buharı Altında Vakumlu Distilasyon

Vakum uygulamasına ek olarak sürükleyici gaz kullanılması, asit sayısını bir miktar arttırmıştır ancak azot gazı ve su buharı kullanımı arasında dikkate değer bir fark görülmemiştir.

Asit Sayısı, kolofanın kalite sınıfına doğrudan etki etmekte olup asit sayısının mümkün olduğunca yüksek olması istenmektedir. Bu anlamda örneklerin asit sayısı en yüksek kalite sınıfları olan X ve WW sınıflarının kriterlerini sağlamaktadır.

Diğer taraftan; akma reçine üzerinde yapılan çalışmalarda asit sayısı ortalama 136 olarak bulunmuştur (Güner, 2015). Ancak asit sayısı değerinin minimum 160'ın üzerinde olası arzu edilmektedir. Bu durum akma reçine içindeki terebentinin tam olarak uzaklaşmamasından kaynaklanabilmektedir. Öte yandan ülkemizde akma reçine üretiminin açık yara yöntemiyle yapıldığı, üretim sırasında reçinenin hava ile temastan dolayı oksidasyona uğrayabileceği ve asit sayısında düşme olabileceği bilinmektedir. Ekstraksiyon reçinesinde kökler toprak altında beklediği ve çıkarıldıktan sonra kısa süre içerisinde ekstraksiyona tabi tutulduğu için asit sayısında düşüş olması beklenen bir durum değildir. Dolayısıyla akma reçine ile kıyaslandığında asit sayısı bakımından ekstraksiyon reçinesinin daha avantajlı olduğu söylenebilmektedir.

### 4.3 Sabunlaşma Sayısı Sonuçları

Sabunlaşma sayısı; 1 gram kolofanın nötrleştirilmesinin akabinde sabunlaştırılmasında kullanılan potasyum hidroksitin miligram miktarı olarak tanımlanmaktadır. Asit sayısında olduğu gibi; sabunlaşma sayısının belirlenmesinde de reçine içerisindeki serbest asitlerin konsantrasyonu önemlidir. Nötrleşen reçine asidi miktarıyla doğru orantılı olarak sabunlaşma olması beklenmektedir. Kolofanda sabunlaşma sayısının yüksek olması endüstriyel açıdan arzu edilen bir durumdur.

Distilasyonlar sonucunda elde edilen kolofanların sabunlaşma sayısı değerleri Çizelge 4.3’de verilmiştir.

**Çizelge 4.3:** Kolofanın sabunlaşma sayısı

Distilasyon Tipi*	Deneme No	Sabunlaşma Sayısı (mg KOH/gr)	Ortalama
AD	1	174,47	174,14 ± 0,29
	2	173,93	
	3	174,02	
VD	1	178,59	178,42 ± 0,42
	2	178,73	
	3	177,95	
VD <sub>N<sub>2</sub></sub>	1	179,19	180,01 ± 0,79
	2	180,07	
	3	180,77	
VD <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	1	180,45	180,83 ± 0,72
	2	181,66	
	3	180,38	

\*AD: Adi Distilasyon VD: Vakumlu Distilasyon VD<sub>N<sub>2</sub></sub>: Azot altında Vakumlu Distilasyon VD<sub>H<sub>2</sub>O</sub>: Su Buharı Altında Vakumlu Distilasyon

Adi damıtma yöntemiyle elde edilen kolofanda, sabunlaşma sayısı ortalama 174,14 olarak bulunmuştur. Vakum uygulanması ile birlikte serbest reçine asitlerinin daha belirgin hale gelerek daha çok sabunlaşmaya uğradığı düşünülmüş ve bunun etkisiyle sabunlaşma sayısının 178,42’ye kadar yükseldiği görülmüştür. En yüksek sabunlaşma sayısı su buharı altında vakumlu distilasyon yöntemiyle elde edilen kolofanda bulunmuştur.

Kızılçam reçinesi üzerinde yapılan bir çalışmada sabunlaşma sayısı 150 civarında bulunmuştur (Deniz, 1987). Ekstraksiyon reçinesinde bu değerler 175-180 arasındadır ve akma reçineye oranla sabunlaşma sayısı daha yüksektir.



#### 4.4 Alkolde Çözünmeyen Madde Miktarı Sonuçları

Distilasyonlar sonucunda elde edilen kolofanların, alkolde çözünmeyen madde oranları Çizelge 4.4’de verilmiştir.

Çizelge 4.4: Alkolde çözünmeyen madde miktarı

Distilasyon Tipi	Deneme No	% Alkolde Çözünmeyen Madde	Ortalama	Kalite Sınıfı
AD	1	0,039	0,038 ± 0,001	X / WW
	2	0,037		
	3	0,039		
VD	1	0,041	0,045 ± 0,004	M / K
	2	0,049		
	3	0,045		
VD <sub>N<sub>2</sub></sub>	1	0,045	0,044 ± 0,002	M / K
	2	0,046		
	3	0,040		
VD <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	1	0,042	0,038 ± 0,003	X / WW
	2	0,035		
	3	0,039		

\*AD: Adi Distilasyon VD: Vakumlu Distilasyon VD<sub>N<sub>2</sub></sub>: Azot altında Vakumlu Distilasyon VD<sub>H<sub>2</sub>O</sub>: Su Buharı Altında Vakumlu Distilasyon

Analiz sonucunda; alkolde çözünmeyen madde miktarının ortalama olarak %0,03 ile %0,04 arasında değiştiği görülmüştür. Kolofanların hepsi aynı reçine kaynağından elde edildiği için alkolde çözünmeyen madde miktarlarının birbirine benzer olması beklenmektedir ve sonuçların da bunu destekler nitelikte olduğu, aralarında dikkate değer bir fark olmadığı gözlemlenmiştir. Kaliteli bir kolofanın maksimum % 0.03 - 0.04 oranında alkolde çözünmeyen madde içermesi istenmektedir ve deney örneklerinin bu özelliği büyük ölçüde sağladığı görülmüştür.

#### 4.5 Kolofanda Kül Tayini Sonuçları

Distilasyonlar sonucunda elde edilen kolofanların, kül miktarları Çizelge 4.5’te verilmiştir.

Analiz sonucunda kül miktarının % 0,026 ile % 0,031 arasında değiştiği belirlenmiştir. Kolofanlar aynı reçine kaynağından elde edildikleri için kül değerlerinin birbirine

yakın çıkması beklenen bir sonuç olarak değerlendirilmiştir. Kaliteli bir kolofanda kül miktarının maksimum % 0.04 oranında olması istenmektedir ve deney örneklerinin bu şartı sağladığı gözlemlenmiştir. Kalite sınıfı olarak X ve WW sınıfına uyduğu tespit edilmiştir.

**Çizelge 4.5:** Kolofanda kül miktarı

Distilasyon Tipi	Deneme No	% Kül Miktarı	Ortalama	Kalite Sınıfı
AD	1	0,024	0,026 ± 0,0032	X / WW
	2	0,025		
	3	0,030		
VD	1	0,028	0,028 ± 0,0017	X / WW
	2	0,026		
	3	0,028		
VD <sub>N<sub>2</sub></sub>	1	0,027	0,028 ± 0,0032	X / WW
	2	0,032		
	3	0,026		
VD <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	1	0,034	0,031 ± 0,0025	X / WW
	2	0,029		
	3	0,031		

\*AD: Adi Distilasyon VD: Vakumlu Distilasyon VD<sub>N<sub>2</sub></sub>: Azot altında Vakumlu Distilasyon VD<sub>H<sub>2</sub>O</sub>: Su Buharı Altında Vakumlu Distilasyon

#### 4.6 Renk Ölçümü Sonuçları

Kolofan örneklerinin renk ölçüm sonuçları Çizelge 4.6'da verilmiştir. Burada, L\* değeri siyah (L\* = 0) - beyaz (L\* = 100) ekseninde, a\* değeri kırmızı-yeşil (pozitif değeri kırmızı, negatif değeri yeşil) ekseninde, b\* ise sarı-mavi (pozitif değeri sarı, negatif değeri mavi) ekseninde yer almaktadır (Ordu ve Sofuoğlu, 2015).

Deney örneklerinin rengi görüntü itibarıyla koyu kahverengi ve amber rengi arasında yer almaktadır ve renk ölçüm sonuçlarıyla uyumlu oldukları gözlemlenmiştir.

L\* değerine bakıldığında; örnekler arasında önemli farklar bulunmadığı görülmüştür. a\* ve b\* değerleri incelendiğinde ise distilasyonda vakum ve sürükleyici gaz kullanılmasıyla bu değerlerde görece artış olduğu görülmüştür. Bu kırmızı ve sarı renk ekseninde bir artış olduğu ve amber rengine bir miktar daha yaklaşıldığı anlamına gelmektedir.

Çizelge 4.6: Kolofanın renk ölçüm sonuçları

Distilasyon Tipi*	Ortalama Renk Eksenleri		
	L	a	b
AD	10,30 ± 0,41	5,75 ± 0,35	5,45 ± 0,71
VD	11,38 ± 0,16	6,56 ± 0,56	6,18 ± 0,24
VD <sub>N<sub>2</sub></sub>	11,58 ± 0,14	5,96 ± 0,32	7,85 ± 0,40
VD <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	10,62 ± 0,20	8,63 ± 0,34	8,34 ± 1,15

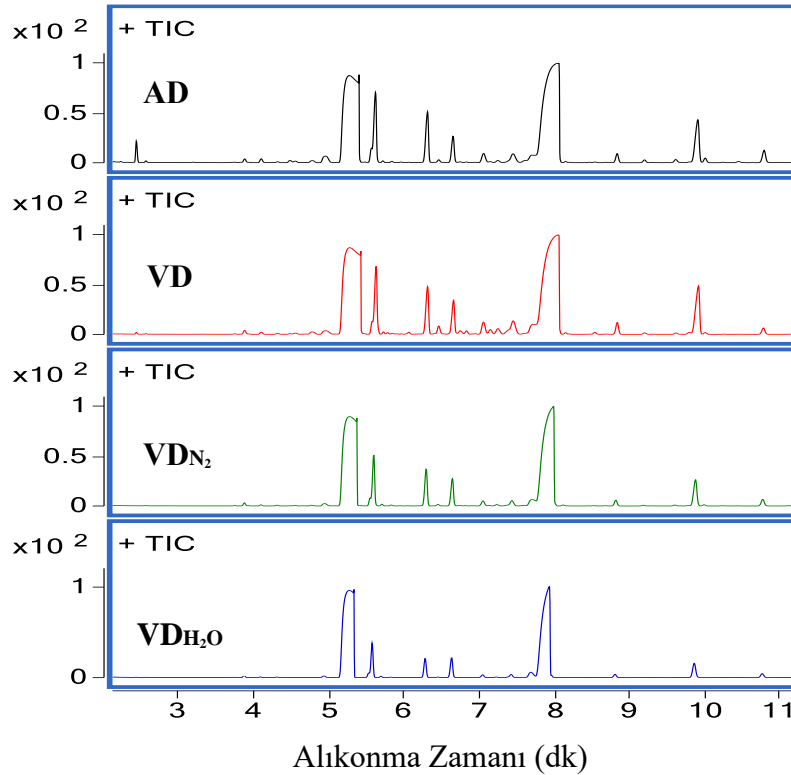
\*AD: Adi Distilasyon VD: Vakumlu Distilasyon VD<sub>N<sub>2</sub></sub>: Azot altında Vakumlu Distilasyon VD<sub>H<sub>2</sub>O</sub>: Su Buharı Altında Vakumlu Distilasyon

Kolofanın yüksek sıcaklıklara çıkıldığında renginin koyulaştığına dair farklı çalışmalar vardır (Brice, 1940). Vakum uygulanmasıyla birlikte distilasyon daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebilmektedir ve örneklerin renk eksenleri arasındaki farkın buradan kaynaklanabileceği düşünülmüştür.

#### 4.7 Kimyasal Karakterizasyon Sonuçları

##### 4.7.1 Terebentinin Kimyasal Karakterizasyonu

Analiz sonucunda 21 tane bileşen tespit edilmiş ve ortalama %98 oranında karakterizasyon yapılmıştır. Analiz kromatogramları Şekil 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.2 : Terebentine ait GC-MS kromatogramı

Farklı distilasyon yöntemleriyle elde edilen terebentinin GC-MS raporu çizelge 4.7’de gösterilmiştir. Terebentinde en fazla bulunan beş uçucu bileşen sırasıyla;  $\alpha$ -Pinen, Camphene,  $\beta$ -Pinen,  $\alpha$ -Terpinolene ve  $\alpha$ -Terpinene olarak bulunmuştur. Ekstraksiyon reçinesinden elde edilen terebentinde %70-85 arasında  $\alpha$ -Pinene bulunması beklenmektedir (Zinkel, 1975). Analiz sonuçlarına göre; farklı distilasyon şartlarında elde edilen terebentin örneklerinde  $\alpha$ -Pinene miktarı %73,52 ile %84,07 arasında değişmekte olup, literatürle uyumlu bulunmuştur.

**Çizelge 4.7:** Terebentinin GC-MS analizi sonuçları

Ortalama RT (dk)	Bileşen	Bulunma Yüzdesi (%)			
		AD	VD	VD <sub>N<sub>2</sub></sub>	VD <sub>H<sub>2</sub>O</sub>
4,10	delta-3-Carene	0,27	0,15	0,09	-
4,52	2-Bornene	0,19	0,11	-	-
4,79	Alloocimene	-	0,33	-	-
5,28	alpha-Pinene	73,52	74,28	80,02	84,07
5,61	Camphene	5,65	5,25	4,81	4,33
5,71	Verbenene	0,11	0,13	0,14	0,15
6,07	4-Carene	-	0,14	-	-
6,30	beta - Pinene	3,84	3,52	3,48	2,44
6,45	p-Menth-8-ene	0,25	-	0,16	-
6,65	beta-Myrcene	1,88	2,49	2,58	2,56
7,05	alpha-Phellandrene	-	-	0,61	0,44
7,18	3-Carene	0,21	1,11	0,16	-
7,44	alpha-Terpinene	1,43	2,13	0,80	0,55
7,69	o-Cymene	-	-	1,46	-
7,71	p-Cymene	1,29	-	-	1,39
7,79	Sabinene	0,99	0,16	-	-
8,14	cis-Ocimene	0,10	0,12	0,10	-
8,82	gamma-Terpinene	0,69	0,85	0,58	0,47
9,20	2-ethyl-1-octen-3-yne	-	0,11	-	-
9,89	alpha-Terpinolene	5,38	5,24	3,39	2,43
10,78	D-Fenchyl alcohol	1,09	0,53	0,77	0,66
<b>Karakterizasyon Yüzdesi %</b>		<b>96,89</b>	<b>96,65</b>	<b>99,15</b>	<b>99,49</b>

\*AD: Adi Distilasyon VD: Vakumlu Distilasyon VDN<sub>2</sub>: Azot altında Vakumlu Distilasyon VD<sub>H<sub>2</sub>O</sub>: Su Buharı Altında Vakumlu Distilasyon

Distilasyon sonucunda elde edilen terebentin miktarı arttıkça  $\alpha$ -Pinen miktarının daha yüksek çıktığı gözlemlenmiştir. Distilasyon sonuçlarında belirtildiği üzere; en az terebentinin elde edildiği adi distilasyonda  $\alpha$ -Pinen miktarı %73,52 olarak bulunurken, en fazla terebentin fazının elde edildiği su buharı altında vakumlu distilasyonda bu

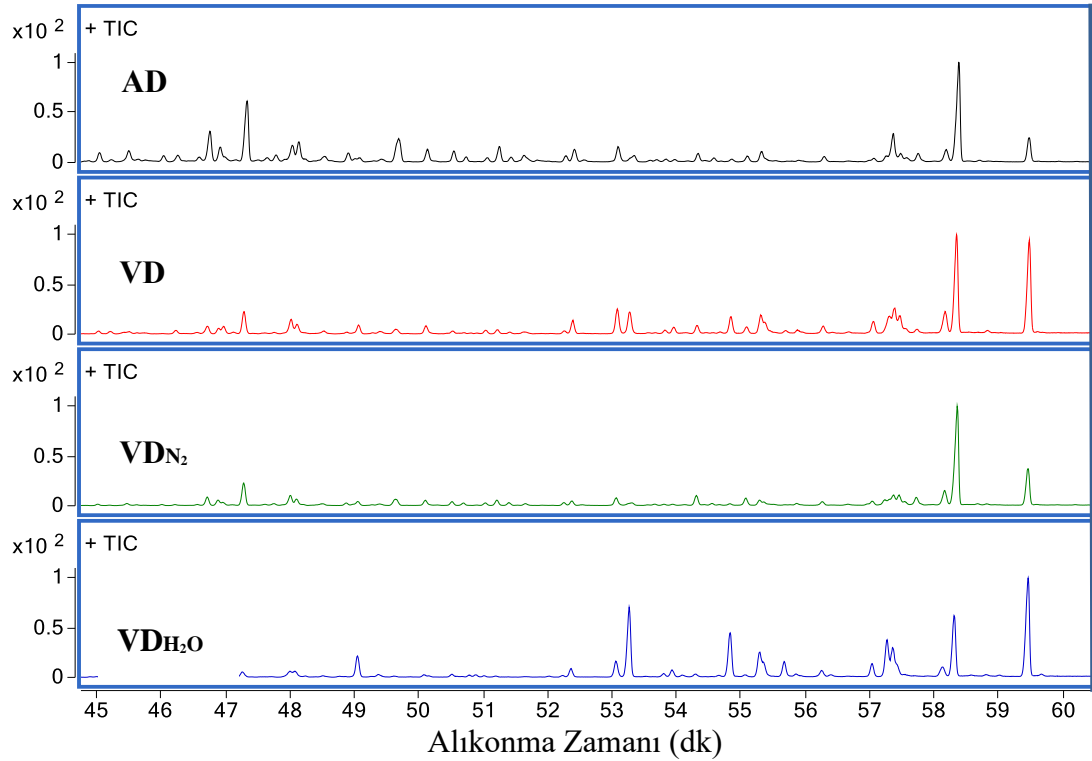
değer %84.07'ye kadar çıkmıştır. Bu artışın bir diğer nedeninin de; vakumlu distilasyonun düşük sıcaklıkta gerçekleşmesi sayesinde, bileşenlerin yapısında sıcaklık artışıyla meydana gelebilecek bozulma veya dönüşümün önüne geçilmesinden kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir.

$\alpha$ -Pinen miktarının akma reçinede % 60-65 arasında, sülfat reçinesinde ise % 60-70 arasında olduğu bilinmektedir (Zinkel, 1975). Bu değerler ile kıyaslandığında ekstraksiyon reçinesinin  $\alpha$ -Pinen miktarı açısından daha zengin olduğu söylenebilir.

Ekstraksiyon reçinesinden elde edilen terebentini diğerlerinden ayıran bir diğer özellik de yapısında % 4-8 arasında Camphene bulunmasıdır. Camphene ilaç ve kozmetik sektöründe önemli kullanımları olan bir bileşendir. Akma reçine ve tall oilden elde edilen terebentinde Camphene bulunmamaktadır (Zinkel, 1975). Analiz sonucunda %4,33 ile %5,65 oranında Camphene tespit edilmiş ve bu değerlerin literatürle uyumlu olduğu görülmüştür.

#### 4.7.2 Kolofanın Kimyasal Karakterizasyonu

Farklı distilasyon yöntemleriyle elde edilen kolofanın GC-MS raporu çizelge 4.8'de gösterilmiştir. Analiz sonucunda 23 tane bileşen tespit edilmiş ve ortalama %85 oranında karakterizasyon yapılmıştır. Analize ait kromatogramlar Şekil 4.3'te verilmiştir.



Şekil 4.3 : Kolofana ait GC-MS kromatogramı

**Çizelge 4.8:** Kolofanın GC-MS analizi sonuçları

Ortalama RT (dk)	Bileşen	Bulunma Yüzdesi (%)			
		AD	VD	VD <sub>N<sub>2</sub></sub>	VD <sub>H<sub>2</sub>O</sub>
47,72	Octahydrophenanthrene	1,12	-	-	-
47,96	Anthraquinone	-	-	4,24	4,24
47,97	Retinol	-	4,32	-	-
47,98	Azulene	4,77	-	-	-
48,05	Hexahydrophenanthrene	4,16	2,59	2,29	2,32
48,84	α-Octahydrophenanthrene	1,61	-	-	-
50,04	(+)-Tabebuin	-	-	-	1,98
50,05	Cyanazine	-	-	1,01	-
50,05	Arenarine	-	1,92	-	-
51,76	Naphthalene	5,39	-	-	-
52,31	(+)-Aromadendrene	-	-	-	2,64
53,55	trans-Caryophyllene	1,88	-	-	4,43
53,82	Pimaric acid	2,06	3,45	6,02	4,65
54,26	Isopimaric acid	2,70	2,26	3,68	3,11
55,00	Sandaracopimaric acid	1,32	1,34	1,38	1,43
55,24	Pinosylvin	2,25	2,21	5,53	3,10
56,57	Levopimaric acid	1,41	1,67	4,43	4,81
57,19	Dihydroisopimaric acid	-	1,38	-	-
57,32	Palustric acid	3,96	2,54	5,82	5,72
57,94	Podocarpic acid	3,92	3,23	4,69	4,20
58,31	Dehydroabietic acid	29,39	35,43	17,79	17,77
59,27	Neoabietic acid	2,13	2,89	2,25	2,26
59,42	Abietic acid	18,95	20,07	23,48	23,44
<b>Karakterizasyon Yüzdesi (%)</b>		<b>87,03</b>	<b>85,31</b>	<b>82,62</b>	<b>86,08</b>

\*AD: Adi Distilasyon VD: Vakumlu Distilasyon VDN<sub>2</sub>: Azot altında Vakumlu Distilasyon VD<sub>H<sub>2</sub>O</sub>: Su Buharı Altında Vakumlu Distilasyon

Kolofan yapısının çoğunluğu reçine asitlerinden oluşmaktadır ve analiz sonuçları incelendiğinde; kullanılan kolofan örneklerinin yaklaşık % 65-70 arasında reçine asitlerinden oluştuğu belirlenmiştir. Asit ve sabunlaşma sayısı analizlerinde de bahsedildiği üzere; serbest reçine asitinin miktarı reçinenin fizikokimyasal özelliklerine doğrudan etki etmektedir ve reçinenin kalite sınıfını belirlemektedir.

Reçine asidi tipleri içerisinde abietan tip reçine asidi en fazla bulunmakla birlikte pimarane tip yapıların da oldukça önemli miktarlarda bulunduğu bilinmektedir (Baldwin ve diğ., 1958). Analizler sonucunda Abietic asit ve bunun türevleri olan Dehydroabietic asit ve Neoabietic asitin toplamının yaklaşık %50 oranında olduğu

tespit edilmiştir. Abietic asit türevleri toplamı akma reçinede % 48 civarındayken, tall oil de bu değer % 60'ın üzerindedir. Kolofanın türevlendirme reaksiyonları genellikle abietic asit üzerinden yürüdüğü için abietic asit ve türevlerinin fazla olması endüstriyel anlamda tercih edilen bir özelliktir.

Bileşenlerin retansiyon zamanları incelendiğinde; reçine asitlerinden önce hydrophenanthrene yapıları, trans-Caryophyllene, Naphthalene gibi ekstraktif bileşikler ve Cyanazine, Arenarine gibi azotlu bileşiklerin geldiği görülmüştür. Bu bileşiklerin, köklerin hekzan ile ekstraksiyonu esnasında topraktan alınmış veya kökte bulunabilecek diğer ekstraktif maddelerin de çözücü faza geçmesinden kaynaklanabileceği tahmin edilmektedir.

Kompleks yapıları bir stilben olan Pinosylvin'in reçine asitleriyle benzer alıkonma zamanında geldiği görülmüştür. Bu bileşiğin özellikle çam öz odununda bulunduğu, kağıtçılık ve selüloz üretimi sırasında çeşitli renk koyuluğu problemlerine neden olduğu bilinmektedir (Jäskeläinen ve diğ., 2010). Bu bağlamda; su buharı distilasyonu ile elde edilen kolofanın daha az Pinosylvin içermesi nedeniyle azotlu distilasyon ürününe göre daha avantajlı olduğu düşünülmüştür.

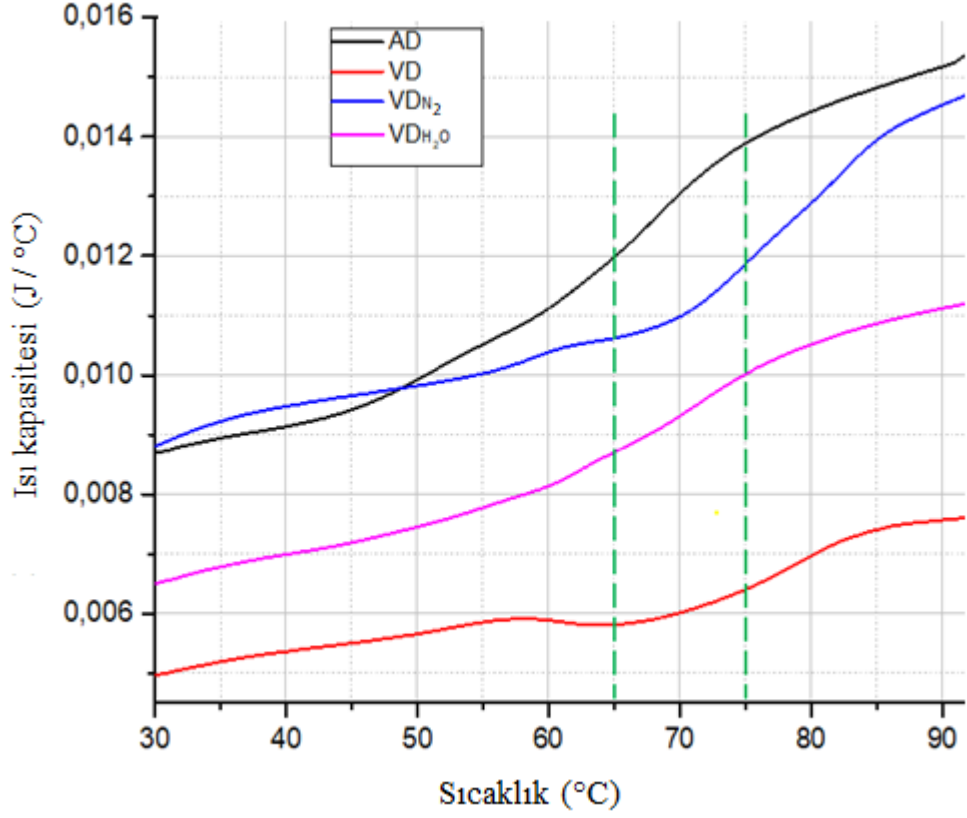
#### 4.8 Yumuşama Noktası Tayini Sonuçları

Yumuşama noktası; bir kolofan örneğinin yaklaşık 3,5 gram ağırlığındaki bilyenin ağırlığını taşıyamadığı sıcaklık değeri şeklinde tanımlanmaktadır. Malzemenin sıcaklık karşısındaki davranışının bir ölçüsüdür. Yumuşama noktası tayini için genellikle bilye halka tekniği kullanılmaktadır. Farklı distilasyon yöntemleriyle elde edilen kolofanın, yumuşama noktası bulguları Çizelge 4.9'de ve DSC grafikleri Şekil 4.4'de verilmiştir.

**Çizelge 4.9:** Kolofanın yumuşama noktası

Distilasyon Tipi*	Yumuşama Noktası (°C)	Kalite Sınıfı
AD	69,02	-
VD	74,48	M / K
VDN <sub>2</sub>	74,00	M / K
VDH <sub>2</sub> O	74,58	M / K

\*AD: Adi Distilasyon VD: Vakumlu Distilasyon VDN<sub>2</sub>: Azot altında Vakumlu Distilasyon VDH<sub>2</sub>O: Su Buharı Altında Vakumlu Distilasyon



AD: Adi Distilasyon VD: Vakumlu Distilasyon VDN: Azot altında Vakumlu Distilasyon VDH<sub>2</sub>O: Su Buharı Altında Vakumlu Distilasyon

**Şekil 4.4:** Kolofan örneklerine ait DSC eğrisi

Yumuşama noktası değeri adi distilasyon yöntemiyle elde edilen kolofanda en düşük bulunurken, vakum uygulaması ile birlikte bu değer yaklaşık 5 °C artarak 74 °C'ye kadar yükseldiği görülmüştür. Bu durumun, adi distilasyonda ayrımı iyi yapılamayan ve kolofan fazında kalan terebentinden kaynaklanabileceği düşünülmüştür. Kolofanın yumuşama noktasının genellikle 70-85 °C arasında değiştiği bilinmektedir (Coppen ve Hone, 1995). Bu anlamda analiz sonuçlarının literatür ile uyumlu olduğu görülmüştür. Öte yandan, kolofanın yumuşama noktası tayininde genellikle Ring and Ball tekniği uygulanmaktadır. Ancak DSC analiziyle tespit edilen camsı geçiş noktasının da yaklaşık olarak yumuşama noktasına tekabül ettiği yönünde araştırmalar vardır (Cabaret ve diğ., 2018). Kullanılan reçine örneğinin bilye halka tekniğine göre yumuşama noktasının yaklaşık 75 °C olduğu bilinmektedir (Güle, 2019). Bu tez çalışmasında DSC tekniği kullanılmış ve sonuçların ring and ball yöntemi ile uyumlu olduğu görülmüştür.



#### 4.9 Fizibilite Analizi Sonuçları

Farklı distilasyon yöntemlerine ait fizibilite analiz sonuçları Çizelge 4.10'da verilmiştir. Hangi yöntemin ekonomik olarak daha uygulanabilir olduğuna karar verebilmek için farklı ekonomik analizler uygulanmıştır.

İç verim oranları kıyaslandığında en düşük oranın %38 ile azot altında vakumlu distilasyon yönteminde olduğu, bu alternatifi %59 ile AD üretim yöntemini kullanan alternatifin izlediği görülmüştür. Bu durumun kullanılan endüstriyel azotun sisteme yüklü bir maliyet getirmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Öte yandan su buharı altında vakumlu distilasyon yönteminin iç verim oranı %74 olarak hesaplanmış olup, kullanılan proje dönemi ve yıllık faiz oranı verileri göz önünde bulundurulduğunda son derece cazip alternatif olarak ön plana çıkmaktadır. Ekonomik olarak hangi yatırımın tercih edileceğini belirlemek için iç verim oranını diğer analizlerle birlikte değerlendirmek gerekmektedir. Yatırım Alternatiflerinin Bugünkü Değer Analizi sonucunda en yüksek değer su buharı altında vakumlu distilasyonda 15.125.665,05 USD olarak bulunmuştur. Vakum altında distilasyon yöntemi ile arasında yaklaşık 5 Milyon USD'lik bir fark olduğu görülmüştür. Dolayısıyla hem iç verim oranı hem de bugünkü değer analizi sonuçları kıyaslandığında su buharı altında vakumlu distilasyon yönteminin ekonomik olarak daha uygulanabilir ve cazip olduğu düşünülmüştür. Uygulanan distilasyon yöntemleri baz alınarak; 1 ton kolofan veya 1 ton terebentin üretebilmek için ortalama değişken maliyet 1300 USD civarında hesaplanmıştır buna karşın 1 ton kolofanın piyasa değeri 1800 USD 1 ton terebentinin piyasa fiyatı ise 4000 USD civarındadır. Bu değerlerden anlaşılacağı üzere terebentin maliyetinin 3 katı fiyata satılabilecek kadar kıymetli bir üründür. Terebentin ve Kolofan için ayrı ayrı başabaş noktası hesaplanmıştır. Bu hesaba göre; su buharı altında distilasyon yöntemiyle üretilen Kolofan 1151,05 ton, terebentin ise 83,03 ton üretilip satıldığında kendi maliyetini karşılamaktadır ve bundan sonra üretilecek her bir tonda sistemi kara geçireceği düşünülmektedir. Sonuç olarak; mühendislik ekonomisinin temel prensiplerine göre yapılan ve yukarıda detayları açıklanan analiz sonuçları bütüncül bir yaklaşımla hesaplamalara esas teşkil eden faiz oranı ve proje dönemi için değerlendirildiğinde; VDH<sub>2</sub>O üretim yöntemini kullanan alternatifin karar vericiye ekonomik uygunluk açısından en cazip alternatif olarak tavsiye edilmesinin uygun olacağı görülmektedir.

**Çizelge 4.10: Fizibilite Analizi**

	Distilasyon Tipi			
	AD	VD	VD <sub>N<sub>2</sub></sub>	VD <sub>H<sub>2</sub>O</sub>
<b>Üretim Kapasitesi (Ton/Yıl)</b>				
Ham Reçine Üretimi	2.400	2.400	2.400	2.400
Terebetin Üretimi	396,48	502,56	597,12	606,96
Kolofan Üretimi	2.000,40	1.892,40	1.802,88	1.793,04
Atık Talaş	12.600	12.600	12.600	12.600
<b>Gelir Tablosu (USD)</b>				
Terebentin Satışı (4000 USD/Ton)	1.585.920,00	2.010.240,00	2.388.480,00	2.427.840,00
Kolofan Satışı (1800 USD/Ton)	3.600.720,00	3.406.320,00	3.245.184,00	3.227.472,00
Talaş Satışı (25 USD/Ton)	315.000,00	315.000,00	315.000,00	315.000,00
<b>Toplam Gelir (USD)</b>	<b>5.501.640,00</b>	<b>5.731.560,00</b>	<b>5.948.664,00</b>	<b>5.970.312,00</b>
<b>Gider Tablosu (USD)</b>				
Distilasyon Ünitesi Yatırımı-İM	350.000,00	350.000,00	350.000,00	350.000,00
Vakum Pompası Yatırımı-İM	-	40.000,00	40.000,00	40.000,00
Yağ Kazanı Yakıt Maliyeti	110.000,00	110.000,00	110.000,00	110.000,00
Su Buharı Üretim Maliyeti	-	-	-	20.000,00
Azot Tüketim Maliyeti	-	-	860.000,00	-
Elektrik Tüketim Maliyeti	260.000,00	260.000,00	260.000,00	260.000,00
İlave İşçi Maliyeti (1 kişi /vardiya)	3.000,00	3.000,00	3.000,00	3.000,00
Cihaz Bakım Onarım Maliyeti	100.000,00	110.000,00	110.000,00	110.000,00
Mevcut Üretim ve Lojistik Giderleri	2.500.000,00	2.500.000,00	2.500.000,00	2.500.000,00
Pazarlama ve Satış Giderleri	100.000,00	100.000,00	100.000,00	100.000,00
Yönetim Giderleri	135.000,00	135.000,00	135.000,00	135.000,00

**Çizelge 4.10 (devam ediyor): Fizibilite Analizi**

	Distilasyon Tipi			
	AD	VD	VD <sub>N<sub>2</sub></sub>	VD <sub>H<sub>2</sub>O</sub>
Diğer Faaliyet Giderleri	180.000,00	180.000,00	180.000,00	180.000,00
<b>Toplam Gider</b>	<b>3.738.000,00</b>	<b>3.788.000,00</b>	<b>4.648.000,00</b>	<b>3.808.000,00</b>
<b>Toplam Brüt Kar</b>	<b>1.763.640,00</b>	<b>1.943.560,00</b>	<b>1.300.664,00</b>	<b>2.162.312,00</b>
<b>Toplam Yıllık Maliyet</b>	3.388.000,00	3.398.000,00	4.258.000,00	3.418.000,00
<b>Marjinal Nakit Akışı</b>	2.113.640,00	2.333.560,00	1.690.664,00	2.552.312,00
<b>İM'nin Hurda Değeri</b>	87.500,00	97.500,00	97.500,00	97.500,00
<b>İç Verim Oranı</b>	<b>59%</b>	<b>65%</b>	<b>38%</b>	<b>74%</b>
<b>Yatırım Alternatiflerinin Bugünkü Değeri</b>	<b>12.504.592,97</b>	<b>13.802.423,67</b>	<b>9.898.735,96</b>	<b>15.125.665,05</b>
Yatırım Ömrü (Yıl)	6	6	6	6
ÜFE Değeri	10,3	10,3	10,3	10,3
Sabit Maliyet Toplamı	868,000,00	918,000,00	918,000,00	918,000,00
<b>1 Ton için Birim Maliyet</b>				
Terebentin (USD/ton)	1.195,83	1.195,83	1.554,17	1.204,17
Kolofan (USD/ton)	1.318,01	1.195,83	1.554,17	1.204,17
Atık Talaş (USD/ton)	227,78	227,78	296,03	229,37
Birim Gelir Kolofan	1800	1800	1800	1800
Birim Gelir Terebentin	4000	4000	4000	4000
Sabit Maliyet Kolofan	723.478,00	723.843,00	689.601,60	685.837,80
Sabit Maliyet Terebentin	143.393,60	192.229,20	228.398,40	232.162,20
<b>Başabaş Noktası(Q<sub>BB</sub>) Kolofan (Ton)</b>	1.501,02	1.198,08	2.805,15	1.151,05
<b>Başabaş Noktası (Q<sub>BB</sub>) Terebentin (Ton)</b>	51,13	68,55	93,38	83,03

AD: Adi Distilasyon VD: Vakumlu Distilasyon VDN: Azot altında Vakumlu Distilasyon VD<sub>H<sub>2</sub>O</sub>: Su Buharı Altında Vakumlu Distilasyon

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Çam ağaçlarından ve köklerden elde edilen doğal reçine; başta kimya, boya, kâğıt, kozmetik, ilaç sektörü olmak üzere pek çok sektörde kullanılan oldukça önemli bir odun dışı orman ürünüdür. Günümüzde global anlamda sentetik reçine tüketimine getirilen kısıtlamalar sektörü biyobozunur ürünlere yönlendirmektedir. Sentetik reçineler fiziksel olarak doğal reçineye benzese de doğal reçinenin kimyasal içeriğini yakalayamamakta ve tam anlamıyla ikame edilememektedir. Buna ek olarak; sentetik reçineler hem insan sağlığını hem de doğayı tehdit etmektedir. Doğal reçinenin kritik önemini anlamış ülkeler bunu işleyip ve neredeyse tamamen türevlendirerek endüstriyel olarak katma değerli bir ürüne dönüştürerek iç ve dış pazarda kullanmakta ve bundan önemli kazançlar sağlamaktadır. Türkiye reçine üretimine uygun orman alanlarına sahip olmasına rağmen, bugün ticari anlamda doğal ham reçine üretimi istenilen miktarlarda değildir. Ayrıca ülkemizde reçine üretimi yalnızca ham reçine üretimi aşamasında kalmıştır ve bugüne kadar endüstriyel olarak hiç terebentin veya kolofana dönüştürülmemiştir. Kolofan ve terebentin tamamen ithalat yoluyla karşılanmaktadır.

Bu tez kapsamında çam kökü ekstraksiyon reçinesinden dört farklı distilasyon işlemi uygulanarak terebentin ve kolofan elde edilmiştir. Türkiye’de ekstraksiyon yöntemiyle reçine üreten yalnızca bir tane firma vardır ve ülkemizde ekstraksiyon reçinesi üzerine çok az çalışma yapılmıştır. Tez çalışmasının bu anlamda özgün ve güncel bilgilerden oluşan bir araştırma olduğu düşünülmektedir.

Etkili ve iyi dizayn edilmiş bir distilasyon işlemi, ham reçineyi endüstriyel olarak türevlendirmenin ilk adımıdır. Bu nedenle tez çalışmasında distilasyonda vakum kullanılmasının ve sürükleyici gaz seçiminin elde edilecek kolofan ve terebentin verimine etkisi incelenmiştir ve deneylerin endüstriyel uygulamayı en iyi simule edecek şekilde dizayn edilmesine özen gösterilmiştir. Ancak bu çalışmada, deneyler sabit vakum altında gerçekleştirilmiştir. Daha yüksek vakum değerleri altında, distilasyon daha düşük sıcaklıkta gerçekleştirilebilmektedir. Yüksek vakum ve düşük sıcaklığın distilasyon ürünlerinin verimine ve kalitesine olan etkisinin gelecek çalışmalarda araştırılması önerilmektedir.

Terebentin ve içermiş olduğu pine oil, reçinenin en kıymetli ve ekonomik olarak satış geliri en yüksek olan kısmıdır. Bu nedenle reçine içerisindeki terebentini en az kayıpla ve en fazla miktarda elde edilmesine yönelik tekniklerin geliştirilmesi büyük önem arz etmektedir. GC-MS analizlerinde miktarlarıyla ortaya konduğu üzere; terebentin önemli bir terpen kaynağıdır. İçermiş olduğu terpenler kimya sektöründe birçok önemli reaksiyonun başlatıcısı olarak kullanılmaktadır. Öte yandan içerdiği diğer bileşenlerin de önemli kimyasallar oldukları bilinmektedir. Bu bileşenlerin terebentinden izole edilerek etkilerinin incelenmesi üzerine araştırmalarda bulunulması gerektiği düşünülmektedir.

Saf kolofanın ekonomik değeri saf terebentinden daha düşük olmakla beraber, kolofanın fizikokimyasal özelliklerine göre satış fiyatı artmaktadır. Tez çalışması kapsamında belirlenen asit sayısı, sabunlaşma sayısı, renk analizi ve yumuşama noktası gibi özellikler kolofanın kalite sınıfının belirlenmesinde önemli bir parametrelerdir. Bu bilgiler kolofanın teknik bilgi formuna işlenmekte ve kolofanın satış fiyatının belirlenmesine doğrudan etki etmektedir. Kolofanın endüstriyel olarak kullanımında renginin açık olması istenmektedir. Özellikle kağıtçılık sektöründe kullanılan kolofanın koyu renkli olması üretilen kağıtta renk problemlerine sebep olmaktadır. Bu nedenle; öncelikle kolofanın mümkün olduğunca açık renkte elde edilmesi hedeflenmektedir. Bunun sağlanamadığı durumlarda ise istenen açıklığa gelene kadar renk açıcı kimyasallarla muamele edilmektedir ancak bu işlem kolofan içerisinde safsızlık yaratmaktadır. Kolofanı açık renkte elde etmenin yöntemleri veya diğer özelliklerine zarar vermeden renginin açılması üzerine çalışmalar yapılması daha katma değerli bir ürüne dönüşebilmesi için önemlidir.

Kolofanın yumuşama noktası sıcaklığı kullanım alanını doğrudan etkilemektedir. Tez çalışmasında kolofanın yumuşama noktası 74 °C dolaylarında bulunmuştur. Bu değer kolofanın modifiye edilmesiyle birlikte 100 °C'ye kadar çıkabilmektedir. Gelecek çalışmalarda kolofanın yumuşama noktasını arttıracak araştırma ve uygulamalar yapılması gerektiği düşünülmektedir.

## KAYNAKLAR

- Acar, İ.** (1989). Modern Tekniklerle Akma Reçine Üretimi İçin Bir Model Plan. *Orm. Arş. Enst. Yayınları Der.*
- Acar, İ., Gül, G. S., ve Örtel, E.** (1996). Türkiye’de Kızılçam Ormanlarından Akma Reçine Üretiminde Asit Pasta Tahrik Tekniğinin Uygulanması Esasları Üzerine Araştırmalar. *Ege Or. Ar. En. Müd. Teknik Bülten*, 5.
- Aro, T., & Fatehi, P.** (2017). Tall oil production from black liquor: Challenges and opportunities. *Separation and Purification Technology*, 175, 469–480.
- Attia, S., Grissa, K. L., Lognay, G., Heuskin, S., Maillieux, 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.
- Baldwin, D. E., Loeblich, V. M., & Lawrence, R. V.** (1958). Acidic composition of oleoresins and rosins. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 3(2), 342–346.
- 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.*
- Berkel, A.** (1954). Meşcereyi ve ağacın teknik vasıflarını koruyan yeni ve modern metodlarla ormanlarımızdan reçine istihsalı imkanları. *İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, 2(1), 9–27.
- Bhatia, S. P., Letizia, C. S., & Api, A. M.** (2008). Fragrance material review on borneol. *Food and Chemical Toxicology*, 46(11), S77–S80.
- Blank, L. T., & Tarquin, A. J.** (2008). Basics of engineering economy. Boston: McGraw-Hill Higher-Education, 128-130.
- Bozkurt, Y. ve Erdin, N.** (1995). İğne yapraklı ve yapraklı ağaç odunlarında tanım özellikleri (Odun anatomisi II), İÜ Yayın No: 3907. *Fen Bilimleri Enstitüsü Yayınları*, 6, 301.
- Breitmaier, E.** (2006). *Terpenes: flavors, fragrances, pharmaca, pheromones*. John Wiley & Sons.
- Brice, B. A.** (1940). The United States color standards for rosin. *JOSA*, 30(4), 152–158.
- Büyükgebiz, T., Fakir, H., & Negiz, M.** (2008). Sütçüler (İsparta) yöresinde doğal odun dışı bitkisel orman ürünleri ve geleneksel kullanımları. *Türkiye*

- Cabaret, T., Boulicaud, B., Chatet, E., & Charrier, B.** (2018). Study of rosin softening point through thermal treatment for a better understanding of maritime pine exudation. *European Journal of Wood and Wood Products*, 76(5), 1453–1459.
- Chiavari, G., Fabbri, D., & Prati, S.** (2002). Characterisation of natural resins by pyrolysis—Silylation. *Chromatographia*, 55(9–10), 611–616.
- Coppen, J. J. W., & Hone, G. A.** (1995). *Gum naval stores: turpentine and rosin from pine resin*. FAO, Roma (Italia).
- Deniz, İ.** (2002). Dikili Ağaçlarda Reçinenin Biyosentezi ve Reçine Üretimi. *Gazi Üniversitesi Kastamonu Eğitim Dergisi*, 375–386.
- Deniz, İ.** (1987). Kızılcım (Pinus brutia Ten.) reçinesinin kimyasal özellikleri (Yüksek lisans tezi). Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- El-Sayed, Y. M., & Silver, R. S.** (1980). Fundamentals of distillation. *Principles of Desalination*, 55–109.
- Fessenden, R. J., Fessenden, J. S., Uyar, T., ve Anıl, H.** (2001). *Organik Kimya*. Güneş Kitabevi.
- Fink, J. K.** (2017). *Reactive polymers: fundamentals and applications: a concise guide to industrial polymers*. William Andrew.
- Forbath, T. P.** (1957). Staged distillation process splits tall oil. *Chem. Eng*, 64(6), 226–229.
- Gafvert, E., Shao, L. P., Karlberg, A.-T., & Nilsson, U.** (1995). Maleopimaric acid—a contact allergen in fumaric acid-modified rosin used for paper size. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 10(2), 139–144.
- 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.
- Göker, Y., & Gök, R.** (1999). Kızılcım’da Oyma Delik ve Boru Yöntemi ile Reçine Üretimi. *Orman Mühendisliği Dergisi*, 4–7.
- Goldstein, I. S.** (2018). Economic and Other Considerations. In *Organic chemicals from biomass*. CRC Press. 287–295.
- Górak, A., & Sorensen, E.** (2014). *Distillation: fundamentals and principles*. Academic Press.
- 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.
- Güner, E.** (2015). Toros göknarı (*Aies cilicica*) reçinesinin kimyasal analizi (Yüksek lisans tezi). Bartın Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bartın.
- Hawley, L. F.** (1923). *Wood distillation* (Issue 13). Chemical Catalog Company, Incorporated.
- Hogg, G. F.** (1935). A general comparison of the properties of pale wood and gum rosins. *Oil & 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.
- Holmbom, B.** (1978). The behavior of resin acids during tall oil distillation. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 55(12), 876–880.
- Humphrey, I. W.** (1943). Solvent refining of wood rosin. *Industrial & Engineering Chemistry*, 35(10), 1062–1067.
- Huş, S.** (1971). Kolofan ve terebantın yağından elde edilen yeni türevler ve bunların endüstrideki önemi. *İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, 80–94.
- 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.
- Islam, M. S., Christopher, L. P., & Alam, M. N.** (2020). Separation and Purification of  $\omega$ -6 Linoleic Acid from Crude Tall Oil. *Separations*, 7(1), 9.
- Jääskeläinen, A.-S., Hatakka, R., Kivioja, A., Harju, A., Partanen, J., & Venäläinen, M.** (2010). *Pinosylvin distribution in wood as studied by UV resonance Raman spectroscopy*. In: *European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*, 16-19
- Johannes, K.** (2017). *Reactive Polymers: Fundamentals and Applications*. William Andrew Publishing.
- Joye, N. M., Proveaux, A. T., & Lawrence, R. V.** (1973). Composition of neutral oils from rosin. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 50(4), 104–107.
- Joye, N. Mason, Proveaux, A. T., & Lawrence, R. V.** (1974). Improved procedure for the analysis (GLC) of resin acids. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 51(5), 195–197.
- Karlberg, A.T., & Hagvall, L.** (2020). Colophony: rosin in unmodified and modified form. *Kanerva's Occupational Dermatology*, 607–624.
- Karlberg, A., & Lidén, C.** (1988). Comparison of colophony patch test preparations. *Contact Dermatitis*, 18(3), 158–165.
- Kenan, O. K., & Tengiz, Y. Z.** (2018). Türkiye'de odun dışı orman ürünlerinin yönetimi. *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Tarım ve Doğa Dergisi*, 21(3), 457–471.
- Kinahan, I. G., Rigsby, C. M., Savage, S. K., Houseman, N. L., Marsella, A. S., Oppong-Quaicoe, A., DeBoef, B. L., Orians, C. M., & Preisser, E. L.** (2020). Seasonal changes in eastern hemlock (*Tsuga canadensis*) foliar chemistry. *Canadian Journal of Forest Research*, 999, 1–8.



- Knowles, J. R., Roller, S., Murray, D. B., & Naidu, A. S.** (2005). Antimicrobial action of carvacrol at different stages of dual-species biofilm development by *Staphylococcus aureus* and *Salmonella enterica* serovar Typhimurium. *Appl. Environ. Microbiol.*, 71(2), 797–803.
- Langenheim, J. H.** (1990). Plant resins. *American Scientist*, 78(1), 16–24.
- 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.
- López-Goldar, X., Lundborg, L., Borg-Karlson, A. K., Zas, R., & Sampedro, L.** (2020). Resin acids as inducible chemical defences of pine seedlings against chewing insects. *PloS One*, 15(5).
- Mark, H. F., Kirk, R. E., Grayson, M., Othmer, D. F., & Eckroth, D.** (1978). *Encyclopedia of chemical technology*. John Wiley & Sons.
- 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 ( $\alpha$ - and  $\beta$ -pinenes): a review. *International Journal of Occupational Medicine and Environmental Health*, 22(4), 331–342.
- Mitić-Ćulafić, D., Žegura, B., Nikolić, B., Vuković-Gačić, B., Knežević-Vukčević, J., & Filipič, M.** (2009). Protective effect of linalool, myrcene and eucalyptol against t-butyl hydroperoxide induced genotoxicity in bacteria and cultured human cells. *Food and Chemical Toxicology*, 47(1), 260–266.
- Nerio, L. S., Olivero-Verbel, J., & Stashenko, E.** (2010). Repellent activity of essential oils: a review. *Bioresource Technology*, 101(1), 372–378.
- Nogueira, J. M. F.** (1996). Refining and Separation of Crude Tall-Oil Components. *Separation Science and Technology*, 31(17), 2307–2316.
- Öktem, E., ve Sözen, M. R.** (1996). *Reçine üretiminin kızılçam (Pinus brutia Ten.) Odununun fiziksel ve mekaniksel özellikleri üzerine etkisi.*
- 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., ve Sofuoğlu, S. D.** (2016). *Çeşitli Ağaç Türlerine Ait Doğal Renk ve Parlaklık Değerlerinin Karşılaştırılması.*
- Outland, R. B.** (1996). Slavery, work, and the geography of the North Carolina naval stores industry, 1835-1860. *The Journal of Southern History*, 62(1), 27–56.
- Öz, M., Deniz, İ., Yaşar, M., Komut, O., & Fidan, M. S.** (2010). *Kızılçam (Pinus brutia Ten.)’da Reçine Kelebeği (Dioryctria sylvestrella Ratz.) ve Gövde Reçinesinin Uçucu Yağ Miktarları.*
- Panda, H.** (2013). *Handbook on tall oil rosin production, processing and utilization.* Asia Pacific Business Press Inc.

- 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 chemical engineers' handbook (ed.). *Seventh, International Edition*.
- Peterson, J. M.** (1932). Physical properties of wood rosin. *Industrial & Engineering Chemistry*, 24(2), 168–173.
- Reçine Eylem Planı** (2017). Orman Genel Müdürlüğü, OGM Yayınları.
- Research and Markets** (2015). Pine-Derived Chemicals (TOFA, TOR, Gum Turpentine, Gum Rosin, Pitch, Sterols) Market. Global Trends & Forecast to 2021.
- Rouxville, E. A. L.** (1909). *Treatment of hydrocarbons*. Google Patents.
- Rubulotta, G., & Quadrelli, E. A.** (2019). Terpenes: A Valuable Family of Compounds for the Production of Fine Chemicals. In *Studies in Surface Science and Catalysis*. Elsevier. Vol. 178, 215–229.
- Sadhra, S., Foulds, I. S., & Gray, C. N.** (1998). Oxidation of resin acids in colophony (rosin) and its implications for patch testing. *Contact Dermatitis*, 39(2), 58–63.
- Snow, A. G.** (1949). Research on the improvement of turpentine practices. *Economic Botany*, 3(4), 375–394.
- 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.
- Soltes, E. J.** (1989). Chemistry of Rosin in Naval Stores: Production, Chemistry, Utilization. Zinkel & Russell Eds. *Pulp Chem. Assoc.*
- Sönmez, T., Gencal, B.** (2017). *Bursa Orman Bölge Müdürlüğü Sınırları İçerisinde Potansiyel Reçine Üretim Fonksiyonuna Sahip Alanların Belirlenmesi*.
- Türkiye Orman Varlığı Atlası** (2017). Orman ve Su İşleri Bakanlığı, OGM Yayınları
- 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 7308** (1989). Çam Reçinesi - Kolofanda kül tayini. Türk Standartlar Enstitüsü.
- Trademap** (2019). Growth of Import Value for Product : 1301 Lac; natural gums, resins, gum-resins, balsams and other natural oleoresins.
- 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.
- Wansbrough, H.** (1987). Tall oil production and processing. *Grant and Hockh's Chemical Dictionary*, 1–11.
- Yao, K.** (2013). *Renewable Bio-Based Polymers and Degradable Functional Polymers*, 5-10.
- Zinkel, D. F.** (1975). Naval stores: silvichemicals from pine. *Applied Polymer*

*Symposium, 28, 309–327.*



## ÖZGEÇMİŞ

**Ad-Soyad** : Naile Angın  
**Doğum Tarihi ve Yeri** : 1991 / Andırın  
**E-posta** : naile.angin@btu.edu.tr

### ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2014, Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü

### MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- (2013–2016) Mercedes –Benz Türk A.Ş. – Proses Planlama ve Geliştirme Mühendisi
- (2018–2019) British Petroleum (BP plc) – Uluslararası Malzeme Tedarik Koordinatörü
- (2019– Halen) Bursa Teknik Üniversitesi Orman Fakültesi- Araştırma Görevlisi