

Doğu ladini ve meşe kabuk taneninin biyotutkal üretiminde kullanılması

Oktay Gönültaş^{a,*}, Mualla Balaban Uçar^b

Özet: Bu çalışmada, biyobazlı tanen tutkalı üretimi yapılmıştır. Biyotutkal sentezinde kullanılan tanenler orman işletmelerinde kesim sonrası ortaya çıkan ladin (*Picea orientalis*) kabuğu ve ahşap levha endüstrisinde üretim sonrası ortaya çıkan atık meşe (*Quercus* spp.) kabuklarından elde edilmiştir. Ekstraksiyon sonrası elde edilen çözeltiler kullanılarak sprey kurutucuda toz tanen üretimi yapılmıştır. Üretilen ladin ve meşe tanenlerinin fenolik bileşimini ortaya koymak için tanen analizleri gerçekleştirilmiştir. Sonraki aşamada ladin ve meşe taneni kullanılarak biyotutkal sentez denemeleri yapılmıştır. Bu denemelerde sıcaklık, pH, formaldehit tanen molar oranı, viskozite, serbest formaldehit miktarı gibi parametreler optimize edilmiştir. Ardından üretilen tutkalın özellikleri ortaya konmuştur. Son olarak biyotutkalın yapışma performansı lap shear testi ile belirlenmiştir. Biyotutkal üretim denemeleri sonuçlarına göre, formaldehit tanen molar oranının tutkaldaki serbest formaldehit miktarı ve tutkalın raf ömrü üzerinde oldukça etkili olduğu anlaşılmıştır. Sentezlenen biyotutkal formülasyonlarında ladin için en yüksek raf ömrü 72 gün iken meşe için 38 gün olarak gerçekleşmiştir. pH'a bağlı jel zamanı değişimi de incelenmiş, ladin ve meşe sülfid tanenlerinin su taneninden %12 daha yüksek jel zamanına sahip olduğu ortaya konulmuştur. Lap shear testi sonuçlarına göre, ladin tanen tutkalı ticari fenol formaldehit tutkalına benzer yapışma performansına sahip olduğu görülmüştür.

Anahtar kelimeler: Kabuk fenolikleri, Tanen, Biyotutkal, Formaldehit, FTIR

Utilization of bark tannins from oriental spruce and oak in bioadhesive production

Abstract: In this research, bio-based tannin adhesives were developed by using tannins from spruce (*Picea orientalis*) and oak (*Quercus* spp.). The barks were obtained from wood-based panel industry and forest residues. The tannin powders were produced with a spray dryer based on the observations during the extraction process. Chemical analyzes were performed to determine the phenolic content of the spruce and oak tannins. After that bioadhesive synthesis experimentals were carried out using the spruce and oak tannins. In the experimentals, the bioadhesive synthesis parameters such as pH, formaldehyde:tannin molar ratio, viscosity, and free formaldehyde content were optimized. Finally, the adhesion performances of the bioadhesives were determined with the lap shear test. The results obtained in this work clearly showed that the shelf life and free formaldehyde content values of the adhesives were affected by the formaldehyde:tannin molar ratios. As for the maximum shelf life values of the bioadhesives, the spruce tannin adhesive had 72 days shelf life, whereas the oak tannin adhesive had 38 days. The gelation time values related with pH were also examined. The findings demonstrated that the spruce and oak sulfited tannins had 12% higher gelation time values than those of the water tannins. According to the results of the lap shear test, the spruce tannin based bioadhesives had similar adhesion performance as compared with a commercial phenol formaldehyde adhesive.

Keywords: Bark phenolics, Tannin, Bioadhesive, Formaldehyde, FTIR

1. Giriş

Dünya genelinde endüstriyel üretimde kullanılan kimyasal maddelerin önemli bir kısmı petrol ve türevlerinden elde edilmektedir. Petrol ve türevlerinin, işlenmesi ve yanması ile oluşan emisyon probleminin küresel ısınmayı tetikleemesinin yanında insan sağlığı ve çevre üzerinde birçok olumsuz etkiye sahip olduğu bilinmektedir. Bu sebeplerden dolayı son yıllarda yenilenebilir kaynaklardan elde edilen biyokökenli hammaddelerin endüstriyel uygulamalarda petrol ve türevi kimyasalların yerine kullanımına ilgi artmaktadır (Gönültaş, 2013).

Ahşap kullanan endüstrilerde ve orman işletmelerinde tomruk üretimi sırasında ortaya çıkan kabuk önemli bir

yenilenebilir atıktır. Türe ve yetiştirme koşullarına göre değişmekle birlikte bir ağacın yaklaşık %10-20'si kabuktan oluşmaktadır. (Fengel ve Wegener, 1984). Ülkemizde orman ürünleri endüstrisinde yıllık yaklaşık 2 milyon m³ atık durumunda kabuğun ortaya çıktığı bilinmektedir (Dönmez ve Dönmez, 2013). Atık kabuk endüstriyel işletmelerde genelde yakılarak enerji üretiminde kullanılmasına rağmen önemli bir biyokütle kaynağıdır ve bazı ağaç türü kabuklarından ekstraksiyon ile çeşitli biyobazlı kimyasallar elde etmek mümkündür.

Ahşap endüstrisinde değişik amaçlar için çok çeşitli tutkal tipleri kullanılmaktadır. Bu tip tutkallar formaldehitin üretilmesi, melamin, fenol, rezorsinol ve bunların kombinasyonları ile üretilmektedir. Bu tutkallar ile yapılandırılmış ahşap panellerde formaldehit emisyonunu mümkün olduğunca

✉ ^a Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, Bursa Teknik Üniversitesi, Orman Fakültesi, Bursa, Türkiye

^b Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa, Orman Fakültesi, İstanbul, Türkiye

@ ^{*} **Corresponding author** (İletişim yazarı): oktay.gonultas@btu.edu.tr

✓ **Received** (Geliş tarihi): 10.09.2019, **Accepted** (Kabul tarihi): 13.12.2019



Citation (Atıf): Gönültaş, O., Balaban Uçar, M., 2019. Doğu ladini ve meşe kabuk taneninin biyotutkal üretiminde kullanılması. Turkish Journal of Forestry, 20(4): 458-465. DOI: [10.18182/tjf.618115](https://doi.org/10.18182/tjf.618115)

düşürmek yada tamamen engellemek ahşap levha endüstrisi için önemli bir konudur (Gönültaş, 2013). Levha üretiminde ve üretilen levhaların kullanım yerinde kanserojen formaldehit salınımının insan sağlığı üzerindeki ciddi olumsuz etkisi bilinmektedir. Tanen bazlı biyotutkallarda formaldehit salınımı oldukça düşük seviyelerdedir. Bu durumun sebebi tanenin formaldehite olan yüksek reaktivitesi ve tanenli biyotutkal formülasyonlarında sentetik emsallerine göre çok düşük miktarlarda formaldehit kullanılmasıdır. (Pizzi ve Mittal, 2003). Bu tip tutkalların yapışma performans özellikleri sentetik muadilleri ile benzerdir. Ancak tanen bazlı biyotutkallara olan ilginin sebebi, yalnızca bu performans özellikleri değil aynı zamanda çevre dostu kimyasal bileşimde olmalarıdır.

Tanenler birçok bitkinin odun, dal, yaprak, kabuk ve meyvelerinde bulunan fenolik yapıdaki doğal biyopolimerlerdir. Tanenler alkoloid, jelatin ve diğer proteinlerle çökelme reaksiyonları verebilirler (Khanbabae ve Ree, 2001). Endüstriyel tanen ekstraktı genellikle poli ve monoflavonoidlerden oluşan bir fenolik karışım ve tanen olmayan materyal olarak adlandırılan basit şekerler ve polimerik karbonhidratlardan oluşur (Gönültaş ve Uçar, 2018).

1970'lerden beri kondanse tanenler ve poliflavonoidlerin biyotutkal üretiminde kullanılabilir olduğu bilinmesine rağmen bu ürüne karşı ilgi son yıllarda oldukça artmıştır. Bu durumun sebebi, biyotutkal alanındaki gelişmeler ışığında sentetik muadilleri ile rekabet edebilecek yeni formülasyonların geliştirilmesi olmasıdır (Frihart, 2000). Fenolik yapıdaki tanenler de fenolün endüstriyel uygulamalarında formaldehit ile asit, baz ve zayıf bazik ortamda gerçekleşen reaksiyonların benzerini verir. Tanen ile formaldehitin polimerizasyon reaksiyonu flavonoid moleküllerinin reaktif bölgelerinde metilen köprü bağları oluşmasıyla gerçekleşir. (Pizzi ve Mittal, 2003). Tanen formaldehit polimerinde tanen oldukça baskındır, bu durumdan dolayı sadece polimerin sertleşmesi için oldukça az miktarda formaldehit yeterlidir. Tanen tutkallarının bu yüksek reaktivitesi fenol formaldehit tutkalına göre oldukça hızlı jel zamanı ve kısa pres süresine neden olur, biyotutkalın raf ömrü ise kısadır (Pizzi, 1994). Taneni modifiye ederek biyotutkal hazırlamada sülfitleme bilinen en eski ve kullanışlı yöntemlerden biridir. Genellikle sülfitleme ile tanen çözeltisinin viskozitesi düşer ve çözünürlüğü artar (Pizzi, 1983).

Ayla ve Parameswaran (1980) kızılçam (*Pinus brutia*) kabuklarından ekstrakte edilen çam taneninin tanene oranla %5-15 paraformaldehit ve hegzametilentetraamin sertleştiricileri ile tanen tutkalı ve tanen fenol formaldehit tutkalı hazırlamıştır. Bu tutkallar ve kayın kaplamalar kullanılarak üretilen kontrplaklar sıcak su kaynama test (DIN 53254, DIN 68602) değerlerini karşılayan özelliktedir. Şili'de yetişen *Pinus insignis* ve *Pinus radiata* çamlarından elde edilen sülfitlemiş tanen karışımından hızlı sertleşen parmak birleştirme ve glulam tutkalı olarak kullanılmıştır (Leyser, 1990). Radyata çamı kabuk taneni ve pMDI kullanılarak üretilen tutkal ile endüstriyel yonga ve lif levha üretimi yapılmıştır. Çalışmanın sonuçlarına göre çam taneni kullanılarak üretilen levhalar mükemmel kalitede, ekonomik ve çok düşük formaldehit emisyonu gibi üstün özelliklere sahiptir (Valenzuela vd., 2012). MDI (4.4'-difenilmetan diizosiyanat) takviyeli sülfitlemiş çam taneni tutkalı üretimi yapan Pizzi vd. (1993) MDI'yi başarı ile su bazlı tanen tutkalında kullanmıştır. Bu tutkal ile üretilen dış

kullanım özelliklerini sağlayan yonga levha üstün rutubet dayanım özellikleri göstermektedir. Yazaki ve Collins (1994) radyata çamı kabuklarından 4 ve 5 basamaklı ekstraksiyonlarla sıcak su ve %3-10 NaOH çözeltisi kullanılarak tanen üretimi gerçekleştirmiştir. Elde edilen çam taneni tutkalı ile yonga levha üretimi yapılmıştır. Elde edilen levhalar Avustralya AS 2098-2271 ve 2754 standartlarındaki minimum değerleri karşılayabilen özellikte iklim ve rutubet şartlarına dayanıklı Tip A yapışma özelliklerine sahiptir. Alkali ekstraksiyon şartlarında NaOH çözeltisi kullanılarak ekstraksiyon şartlarını optimize ederek *Pinus pinaster* kabuklarından tanen üreten Vazquez vd. (1996) elde edilen çam taneni ile fenol:tanen oranı 1:1 olan %38 katı maddeye sahip tutkal üretmiştir. Bu tutkal ile yüksek rutubetteki (%10-16) okaliptüs kaplamaları yapıştırmayı denemiş ve başarılı sonuçlar alınmıştır. Üretilen dış koşullara dayanıklı kontrplağın formaldehit emisyonu 0 düzeylerine düşürülmüş, ticari PF'e göre düşük tutkal katı madde konsantrasyonunda bile performans değerlerini karşılamıştır. Tanen-fenol-formaldehit tutkalı ile yonga levha üretimi yapan Vazquez vd. (2002) %20'ye kadar tanen kullanılarak üretilen tutkalla dış ortamda kullanılmaya uygun yonga levha üretmiştir. Endüstriyel atık durumundaki Avrupa ladini (*Picea abies*) kabuk taneninden kontrplak tutkalı üretmeyi amaçlayan Liiri vd. (1982) fenolik tutkala %20'ye kadar eklenen ladin ekstraktı ile tutkalın yapışma kalitesinden herhangi bir azalmaya neden olmadığını belirlemiştir. Yine *Picea abies* kabuğunun yonga levha ve lif levha (MDF) üretiminde bağlayıcı olarak kullanılabilirliğini inceleyen bir diğer çalışmada Roffael vd. (2000) su ve üre ekstraksiyonu ile tanen üretmiş bu tanenler formaldehit ile kopolimerize edilerek levha üretiminde kullanılmıştır. %60'a kadar ladin taneni içeren kebraholadin tanen karışımı tutkalı ile üretilen MDF'ler EN 319 ve EN 321 standartlarında istenen rutubet dayanım özelliklerini karşılamaktadır. Pena vd. (2006) tarafından ise kestane taneni kullanılarak novalak tip fenolik tutkal sentezi yapılmıştır. Bu çalışma sonuçlarına göre özellikle kestane taneninin %40'a varan oranlarda kullanılması ile orijinal novalak reçine ile benzer özellikleri gösteren tutkallar üretilmiştir. Lee ve Lan (2006) tarafından Tayvan akasyası (*Acacia confusa*) ve Çin göknarı (*Cunninghamia lanceolata*) kabuk tanenleri ile rezorsinol-tanen-formaldehit kopolimeri sentezlenmiştir. Üretilen bu reçine asidik şatlarda iki aşamada üretilmiş ve soğuk sertleşme özelliğine sahip bir tutkaldır. Orijinal rezorsinol formaldehit tutkalı ile benzer mekanik performans gösteren bu yeni tip tutkal yüksek viskozite ve daha düşük jel zamanına sahiptir.

Bu çalışmanın amacı; orman işletmelerinde kesim sonrası ortaya çıkan ladin kabukları ve ahşap levha endüstrisinde levha üretimi sonrası ortaya çıkan endüstriyel atık durumundaki meşe kabuklarından sıcak su ve sodyum sülfid içeren çözeltiler ile ekstraksiyonun ardından püskürtmeli kurutucu kullanarak elde edilen toz tanenleri kullanarak tanen bazlı biyotutkal üretmek ve bu tutkalın ahşap malzeme tutkalı olarak kullanılabilirliğini ortaya koymaktır.

2. Materyal ve yöntem

2.1. Materyal

Bu çalışmada doğu ladini (*Picea orientalis*) ve saplı meşe (*Quercus robur* L.) ile sapsız meşe (*Quercus petraea* Matt.) kabukları karışımı kullanılmıştır. Doğu ladini kabuğu örnekleri Artvin orman işletmesi üretim kesimleri sonucu ortaya çıkan atık kabuklar, meşe (yaklaşık 1:1 saplı ve sapsız meşe) kabuğu karışımı ise Kastamonu Entegre Ağaç Sanayi ve Ticaret A.Ş.'nin üretim atıklarından temin edilmiş endüstriyel atıktır. Kabuk örnekleri içerisindeki ahşap parçaları ve diğer safsızlıklar (taş ve metal parçaları, yosun, yaprak, plastikler) temizlenerek oda sıcaklığında birkaç hafta bekletilip %10-12 rutubete kadar kurumaları sağlanmıştır. Daha sonra kabuk örnekleri öğütme için uygun boyutlara parçalanmıştır. Ardından Willey değirmeninde öğütülmüştür. Ladin ve meşe kabuk örneklerinde 1:8 kabuk çözücü oranında 70 °C ekstraksiyon sıcaklığında bir saat süre ile sıcak su ve %2.5 sodyum sülfid + %0.50 sodyum karbonat içeren çözeltiler ile ekstraksiyon işlemi yapılmıştır. Ardından tanen çözeltilerinin suyunu BUCHI B-290 Mini Spray Dryer kullanılarak uzaklaştırılarak toz tanen elde edilmiştir. Spray dryer giriş sıcaklığı 165 °C, çıkış sıcaklığı 70 °C ve 0.5 lt/saat çözelti beslemesi şartlarında toz tanen üretimi yapılmıştır.

2.2. Fenolik bileşik analizleri

Toz tanen örneklerinde stiasny sayısı tayini seyreltik tanen ekstraktının HCl ile reaksiyona sokularak çökmesi ile gerçekleştirilmiştir (Yazaki ve Hillis, 1977). Örneklerde metanol su çözünürlüğü Scalbert ve Haslam, (1987)'de belirtildiği şekilde gerçekleştirilmiştir. Kabuk örneklerinde toplam fenol tayini Singleton ve Rossi (1965) tarafından geliştirilen Folin-Ciocalteu metoduna göre belirlenmiştir. Kabuklarda kondanse tanen miktarı Butanol-HCl yöntemi ile belirlenmiştir ve sonuçlar siyanidin ekvivalenti olarak ifade edilmiştir (Govindarajan ve Mathew, 1965). Ellag taneni tayini için asitlendirilmiş sodyum nitrit yöntemi kullanılmıştır (Bate-Smith, 1972). Gallo taneni tayini için ise Inoue ve Hagerman (1988) tarafından geliştirilen rodanine yöntemi uygulanmıştır. Örneklerde tanen olan ve olmayan kısım deri tozu yöntemiyle belirlenmiştir (Roux, 1951; Gordon-Gray, 1957; Galvez vd., 1997). DNS indirgen şeker tayini DNS (3,5-dinitrosalisilik asit) reaktifi kullanarak belirlenmiştir. (Miller, 1959; Hu vd., 2008)

2.3. Biyotutkalın özelliklerinin belirlenmesi

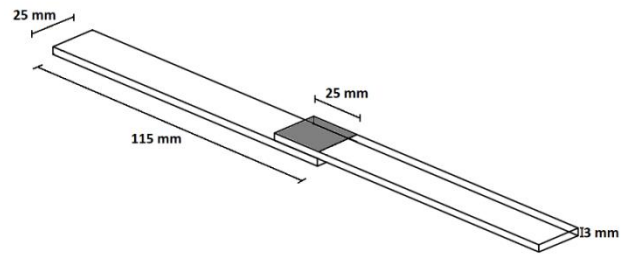
Biyotutkalda serbest formaldehit tayini EN ISO 9397-1997 standardına göre hidroksilaminhidroklorür kullanılarak yapılmıştır. Örneklerde jel zamanı Pizzi ve Stephanou, (1994) tarafından verildiği şekilde belirlenmiştir. Biyotutkalda katı madde tayini BS 5350-B2'e göre yapılmıştır. Üretilen biyotutkalın viskozitesi Brookfield DV-II+ Pro viskozimetre CPE-52 cone spindle kullanılarak 1 ml tutkalda 25 °C'de ölçülmüştür. Biyotutkalın pH tayini için Hanna HI 2211-05 masa üstü tip pH metre kullanılmıştır. Biyotutkalın raf ömrü 20 °C'de 25 ml'lik ağız kapalı erlenlerde bekletilerek belirlenmiştir.

2.4. Biyotutkalın yapışma özelliklerinin belirlenmesi

Ladin ve meşe sülfid taneni kullanılarak hazırlanan biyotutkalının yapışma performansı lap shear testi ile belirlenmiştir. Ticari fenol formaldehit tutkalı ile hazırlanan lap shear örnekleri ile kıyaslanmıştır. Bu amaç için 3 mm kalınlık, 25 mm genişlik ve 115 mm uzunluğundaki kavak kaplamalar kullanılmıştır. Kaplama örnekleri kullanılmadan önce iki hafta süre ile 20 °C sıcaklık ve %65 bağıl nemde bekletilerek klimatize edilmiştir. Lap shear test örnekleri şekil 1'de verilmiştir. Kaplamaların tek yüzlerinde 25 mm x 25 mm alana yaklaşık 0.020 g/cm² tutkal sürülmüş ve tutkal uygulanmamış kaplama ile birleştirilmiştir. Elde edilen iki tabakalı test örneği laboratuvar tipi Carver sıcak pres kullanılarak 140 °C sıcaklıkta, 4.5 mm kalınlıkta metal kalınlık kontrol çubuklarıyla 4 dakika boyunca preslenmiştir. İşlem sonunda örnekler soğutulmuş ve klimatize edilmiştir. Örneklerde çekme mukavemeti değerleri 3 mm/dak çekme hızında universal test makinesinde (Shimadzu AG-IC) belirlenmiştir. Islak çekme testleri öncesinde örnekler 24 saat süre 20 °C'lik suda bekletilmiş işlem sonunda örneklerin yüzeyleri kağıt havluyla kurutulmuş test edilmiştir. Her örnek için 10 adet testin ortalama değerleri verilmiştir.

2.5. FTIR analizleri

Toz tanen örnekleri 50 °C'deki etüvde 12 saat boyunca kurutulmuştur. Ardından tanen örneklerinin yapısındaki fonksiyonel grupları incelemek için FTIR spektrumları Bruker Tensor 37 cihazı ATR modülü kullanılarak alınmıştır. 4000-400 cm⁻¹ dalga boyu aralığında, 4 cm⁻¹ çözünürlükte, 32 ölçüm şeklinde yapılmıştır. Spektrumların değerlendirilmesi Bruker OPUS yazılımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 1. Lap shear test örneği boyutları

3. Bulgular

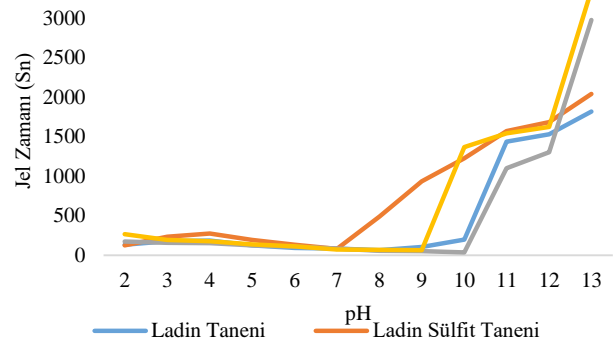
3.1. Fenolik bileşik analiz sonuçları

Örneklerde toplam fenol tayini için sıcak su ve sülfite ekstraksiyonu ile üretilen tanen örneklerinde folin reaktifi kullanılarak toplam fenol miktarı belirlenmiş ve sonuçlar Çizelge 1’de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde her iki tür için sülfite tanenlerinin daha yüksek toplam fenol miktarına sahip olduğu görülmektedir. Vazquez vd. (2009) tarafından yapılan çalışmada kestane dış kabuğu %2.5’luk sülfite taneninde 52.17 mg/g; okalıptüs (*Eucalyptus globus*) kabuğu sülfite taneninde ise 14.39 mg/g sonuçları verilmektedir. Çeşitli meşe türleri odununu toplam fenol miktarının incelendiği çalışmada ise *Quercus robur* için 42.6 mg/g; *Quercus petraea* için 53.7 mg/g; *Quercus alba* için 30.7 mg/g değerleri verilmektedir (Cadahia vd., 2001). Ignat vd. (2011) tarafından yapılan ve *Picea abies* kabuk taneninin incelendiği çalışmada sulu ekstraktın 6 mg/g; metanol ekstraktının 23 mg/g; etanol ekstraktının ise 12 mg/g toplam fenol bulunduğu bildirilmiştir. Gönültaş ve Balaban (2012) fıstık çamı kabuk taneninde ise su fazı için 36.22 mg/g; eter fazında 6.87 mg/g sonuçları bildirilmektedir. Su ve sülfite taneni örneklerinde proantosiyanidin (kondanse tanenler) miktarının belirlenmesinde kullanılan bütanol-HCl yöntemine göre elde edilen sonuçlar incelendiğinde en yüksek proantosiyanidin değeri ladin taneninde (80.32 mg/g) olduğu görülmektedir. Ladin sülfite taneninde ise 60.03 mg/g değeri belirlenmiştir. Ladin tanen örneklerinde olduğu gibi meşe taneninde de (38.45 mg/g) meşe sülfite taneni değerinden (29.41 mg/g) daha yüksektir. Bu durumun sebebi, tanen ekstraksiyonunda sülfitleme bileşikler kullanılması sırasında kondanse tanen moleküllerindeki parçalanmaların olduğu düşünülmektedir. Tanen örneklerinde gallo tanen miktarı rodanin yöntemi ile spektroskopik olarak belirlenmiştir. Meşe taneni örneklerinde gallo tanen bakımından ladin örneklerine göre daha yüksek değerler elde edilmiştir. Ayrıca her iki türün kabuk tanenleri sülfite tanenlerinden daha yüksek gallo tanen içeriği ortaya konulmuştur. Bu durum biyotutkal üretiminde kullanılacak ekstraktta yüksek oranda bulunması istenmeyen gallo tanen miktarının sülfitleme ile düşürüldüğünü göstermektedir. Hidrolize bir tanen olan ellag taneni tayininde sodyum nitrit yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemle göre spektroskopik ölçümler için örneklerde mavi renk reaksiyonu gerçekleşmesi gerekmektedir. Ancak incelenen tanen örneklerinde renk reaksiyonu oluşmadığı için spektroskopik ölçüm yapılamamıştır. Bu durum analizde kullanılan örneklerde ellag tanenlerinin bulunmadığını ortaya koymaktadır. Tanen ekstraktlarındaki kondanse olmayan fenolik bileşikler, mono- ve di-flavonoidler ve tanen olmayan fraksiyon deri tozu yöntemine göre belirlenmiştir. Vazquez vd. (2009) kestane kabuk

ekstraktından %2.5 sodyum sülfite ekstraksiyonu ile elde ettiği tanende deri tozu yöntemini uygulamış ve %47.2 tanen olmayan %52.8 tanen olan kısmı belirlemiştir. Deri tozu metoduna göre sülfite tanenleri su tanenlerine göre daha yüksek oranda tanen olmayan fraksiyon içerdiği anlaşılmaktadır. Bu durumun sebebi sülfitleme reaksiyonu ile kondanse haldeki tanenlerin kısmen parçalanarak monomerik ve dimerik yapılara dönüşmesidir. Biyotutkal üretiminde kullanılacak tanenin bu monomerik ve dimerik yapıları bulundurması tutkalın raf ömrünün uzun olması için istenilen bir durumdur (Pizzi, 1994). Sıcak su yada sülfite çözeltileri ile tanen ekstraksiyonu sırasında sadece fenolik maddeler değil özellikle kabuk bileşiminde bulunan selülozun amorf bölgelerinden ve polyozlardan kısmi bir çözünme olmakta ve çözeltiliye geçmektedir. Tanen çözeltilisinde yüksek oranda safsızlık bulunması biyotutkal üretiminde istenmeyen bir durumdur. DNS indirgen şeker tayini sonuçları incelendiğinde her iki tür için sülfite tanenlerinde daha düşük değerler görülmektedir. Vazquez vd. (2001) *Pinus pinaster* kabuklarından elde edilen tanende indirgen şeker tayini yapmıştır ve bu fraksiyonlar için ortalama 24.12 indirgenme gücü değeri belirlemiştir.

3.2. Biyotutkalda jel zamanı

Şekil 2’de ladin ve meşe sülfite ve su tanenlerinin pH 2-13 arasındaki pH değerlerinde jel zamanı değişimi verilmektedir. Ladin sülfite tanenin pH 2’de 125 saniye olan jel zamanı pH 3 ve 4’te hafif yükselerek 273 saniyeye kadar çıkmış ardından pH 7’de 79 saniyeye kadar düşmüştür. Bu sülfite taneni için elde edilen en düşük değerdir. pH 8’den itibaren artmaya başlayan jel zamanı pH 13’te 2043 saniye ile maksimum değerine ulaşmıştır. Şekil incelendiğinde her iki tür için su ile elde edilen tanenlerin jel zamanı tüm pH değerlerinde sülfite taneninden düşük olduğu görülmektedir. Ladin taneni pH 10’a kadar oldukça düşük jel zamanı verirken pH 11’den itibaren artmaya başlamıştır ve pH 13’te 1821 saniye değeri elde edilmiştir.



Şekil 2. Biyotutkal örneklerinde pH'a bağlı jel zamanı

Çizelge 1. Fenolik bileşik analiz sonuçları

Örnek	Toplam fenol içeriği (mg g ⁻¹)		Proantosiyanidinler (mg g ⁻¹)	Gallotanen (mg g ⁻¹)	Deri tozu metodu		DNS indirgen şeker (mg g ⁻¹)
	Eter Fazı	Sulu Faz			Tanen	Tanen olmayan	
Ladin taneni	18.81	26.45	80.32	20.51	67.59	32.41	29.16
Ladin sülfite taneni	17.19	26.02	60.03	16.20	61.25	38.75	28.40
Meşe taneni	12.79	25.52	38.45	26.99	62.36	37.64	38.58
Meşe sülfite taneni	12.16	12.79	29.41	22.01	53.18	46.82	33.71

Liiri vd. (1982) tarafından yapılan ve Avrupa ladini (*Picea abies*) kabuğu taneni kullanılan çalışmada jel zamanının pH'a bağlı olarak değişim eğrisi bu çalışmada ladin taneni için belirlenen jel zamanı eğrisi ile benzerdir. *Acacia mangium* sülfid taneni ile pH 4-10 arasında jel zamanı belirlenen çalışmada pH 4'te 300 saniye civarında olan jel zamanı pH 6'da 200, pH 8'de 70 ve pH 10'da 25 saniyeye kadar düştüğü belirlenmiştir (Hoong vd., 2009). Ayrıca Pizzi ve Stephanou (1994) tarafından yapılan çalışmada 7 değişik tanenin pH 4-10 arasındaki jel zamanı değişimi incelenmiştir. pH 5'te çam taneni için 80 saniye, mimoza taneni için 300 saniye, kebraho için 500 saniye değerini bulurken, pH 8'de çam taneni 40 saniyeye kadar düşerken mimoza 60 ve kebraho 100 saniye civarına düşmüştür. Meşe sülfid ve su tanenlerinin pH'a bağlı olarak jel zamanının değişimi incelendiğinde sülfid taneni için pH 2'de 268 saniye olan jel zamanı pH 9'a kadar doğrusal bir şekilde azalarak 62 saniyeye kadar düşmüştür. Ardından hızla artan jel zamanı pH 13'te 3355 saniye ile en yüksek değere ulaşmıştır. Bu değer çalışma boyunca elde edilen en yüksek jel zamanı değeridir. Meşe taneni jel zamanı ise genel olarak sülfid taneni değerlerinden düşüktür.

Püskürtmeli kurutucuda elde edilen toz tanen örneklerinde gerçekleştirilen tanen analizleri sonuçları ve farklı pH'larda gerçekleştirilen jelleşme süresi tayin sonuçlarına göre biyotutkal üretiminde ladin ve meşe sülfid tanenlerinin daha uzun jel süresine sahip olduğu ortaya konulmuştur. Bu sonuçlar dikkate alınarak çalışma kapsamında biyotutkal üretiminde ladin ve meşe sülfid tanenleri kullanılarak formülasyon hazırlanmıştır. Ladin ve meşe sülfid tanenleri kullanılarak hazırlanan formülasyonlarda viskozite, serbest formaldehit miktarı, jelleşme süresi, katı madde miktarı ve raf ömrü gibi özellikleri incelenerek sonuçlar Çizelge 2 ve Çizelge 3'te verilmiştir.

Tutkal sentezinden önce biyotutkalın tüm bileşenlerinin miktarları belirlenerek bir reçete hazırlanmaktadır. Ardından bu reçeteye uygun bir şekilde ilk olarak toz tanen reaktöre alınmış üzerine saf su eklenip, homojen bir karışım elde edilene kadar (15 dakika) manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Ardından karışıma konsantre NaOH eklenerek pH ayarlanmış, son olarak karışıma formaldehit eklenerek karışım su banyosu içinde 60 dakika ilgili reaksiyon sıcaklığında sürekli karıştırılarak bekletilmiştir. Süre sonunda reaktör rota evaporatöre alınarak 5 dakika hafif vakum uygulanmıştır.

Tanen bazlı biyotutkal üretiminde karşılaşılan en önemli problem tanenin formaldehite karşı olan yüksek reaksiyon kabiliyetidir. Tanenin reaktivitesi fenole göre 10-50 kat daha yüksektir (Pizzi, 1994). Bu çalışma kapsamında tanenin yüksek reaktivitesinin neden olduğu kısa jel zamanı ve raf ömrünü geliştirmek için farklı formülasyon denemeleri yapılmış ve kullanılabilirliği en uygun formülasyonlar verilmiştir. Biyotutkal üretiminde birçok parametre son ürünün özelliklerini direkt etkilemektedir. Bunlardan ilki tutkalın katı madde oranıdır. %50'nin üzerindeki tanen konsantrasyonlarında hiçbir sertleştirici olmaksızın çözeltinin viskozitesi kendiliğinden artmaya başladığı Pizzi (1994) tarafından bildirilmektedir. Ayla (1978) tarafından yapılan çalışmada ise %40'ın üzerindeki katı madde oranlarında tanen bazlı tutkalla çalışırken katı madde miktarındaki en ufak değişimin viskozitede büyük oranda değişimlere neden olduğu bildirilmektedir. Bu bilgiler göz önüne alınarak ladin ve sülfid taneni ile katı madde oranının %50'nin üzerinde olan tutkal formülasyonları denenmiş ancak elde edilen karışımın viskozitesinin 1500 cp'in üzerinde olduğu görülmüştür. Ayrıca %40'ın altındaki tutkal katı madde oranları da presleme esnasında fazla su içeriği nedeniyle, üretimde problem çıkardığı ve tercih edilmediği bilinmektedir. Bu sebeplerden dolayı üretilen tutkalların katı madde oranı %45 olacak şekilde formülasyonlar hazırlanmıştır. Bir diğer parametre, formaldehit:tanen oranıdır. Tanenin formaldehite karşı yüksek reaktivitesinden dolayı tanen ile biyotutkal üretiminde 0.05 formaldehit:tanen oranında bile biyotutkalların üretilmesi mümkün olduğu bilinmektedir. Çalışma kapsamında 0.05 ten başlayarak 0.10; 0.17; 0.25; 0.33; 0.50; 0.67 ve 0.84 formaldehit tanen oranına sahip tutkal formülasyonları denenmiştir. Biyotutkalın en önemli özelliklerinden biri de serbest formaldehit içeriğidir. Biyotutkal üretiminde bir diğer önemli parametre de tutkalın pH'ıdır. Ladin ve meşe sülfid tanenleri ile yapılan tutkal formülasyon denemelerinde pH 7'den başlayarak pH 13'e kadar denemeler yapılmış ve her iki tanen türü içinde en uygun tutkal pH'ının 12 olduğu belirlenmiştir. Reaksiyon sıcaklığı ve süresi de bir diğer önemli değişkenlerdir. Bu çalışmada 30, 45 ve 60 dakikalık süreler ve 50 °C, 60 °C, 70 °C 80 °C'lik reaksiyon sıcaklıkları denenmiştir. Son olarak hazırlanan biyotutkalın raf ömrü de belirlenmiştir. Çalışma başında üretilen bazı formülasyonları raf ömürleri sadece birkaç saat civarında iken, çalışmanın sonunda geliştirilen formülasyonlarla raf ömrü 75 güne kadar çıkarılmıştır.

Çizelge 2. Ladin sülfid taneni ile biyotutkal üretim denemeleri ve tutkal özellikleri

Örnek	Formaldehit: tanen oranı	İlk pH	Viskozite (cp)	Serbest formaldehit (%)	Katı madde (%)	Reaksiyon pH	Reaksiyon sıcaklığı (°C)	Raf ömrü (gün)
L1	0.05	6.75	166.7	0.12	45.60	12	70	72
L2	0.10	6.73	166.4	0.19	45.16	12	70	75
L3	0.17	6.71	164.5	0.53	45.19	12	70	59
L4	0.25	6.76	165.9	0.83	45.08	12	70	51
L5	0.33	6.58	169.5	1.97	44.97	12	50	19
L6	0.33	6.59	163.8	1.93	45.61	12	60	12
L7	0.33	6.58	166.3	0.45	45.12	12	70	14
L8	0.33	6.61	162.4	0.48	45.25	12	80	11
L9	0.50	6.45	172.1	0.51	44.91	12	80	15
L10	0.67	6.49	165.8	1.19	45.06	12	80	50
L11	0.84	6.33	168.3	2.89	45.18	12	80	52

Çizelge 2’de ladin sülfite taneni ile üretilen biyotutkalın formaldehit:tanen mol oranı, serbest formaldehit miktarı, raf ömrü ve bu değerlerin birbiri ile ilişkisi verilmektedir.

Sonuçlar incelendiğinde formaldehit:tanen oranının %0.05-0.84 arasında olduğu görülmektedir. En düşük serbest formaldehit oranına (%0.12) sahip tutkal formülasyonunun 0.05 formaldehit:tanen oranı ile L1 formülasyonudur. Şekil incelendiğinde formaldehit:tanen oranının artması ile tutkaldaki serbest formaldehit miktarının da arttığı görülmektedir. 70 °C reaksiyon sıcaklığı ve 0.25 formaldehit:tanen oranına sahip L4 formülasyonu için %0.83 serbest formaldehit değeri belirlenmiştir. Kıyaslama yapılabilmesi için ticari fenol formaldehit tutkalında da serbest formaldehit miktarı test edilmiş ve %0.97 olarak belirlenmiştir. L4 formülasyonu hala ticari fenol formaldehit tutkalından daha düşük serbest formaldehite sahiptir. Ayrıca reaksiyon sıcaklığında serbest formaldehit miktarı üzerinde oldukça etkili olduğu görülmektedir. Tamamı 0.33 formaldehit:tanen oranına sahip L5, L6, L7 ve L8 formülasyonları 50-80 °C aralığında reaksiyon sıcaklıklarına sahiptir. Bu örnekler için verilen serbest formaldehit değerleri incelendiğinde L8 formülasyonu için %0.48 ile en düşük değer görülmektedir. Tutkal formülasyonlarının raf ömürleri incelendiğinde en uzun raf ömrü L1 formülasyonunun olurken en kısa raf ömrü ise L8 formülasyonunda belirlenmiştir. Biyotutkal formülasyonlarında formaldehit:tanen oranının artışı ile tutkalın raf ömrü hızla azalmaktadır. Ancak 0.67 oranından itibaren raf ömrü tekrar artmaktadır. Bu durumun sebebinin tutkalın içerisinde çok fazla formaldehit bulunması ile tanen moleküllerinin çapraz bağlanma yapmasına engel olması olduğu düşünülmektedir. Ayrıca L5, L6, L7 ve L8 örnekleri incelendiğinde artan reaksiyon sıcaklığının biyotutkalın raf ömrü üzerinde olumsuz etkisi olduğu net bir şekilde görülmektedir. Pena vd. (2006) tarafından yapılan çalışmada oksalik asit katalizöründe rezol tip fenolik tutkal üretilmiş ve bu tutkala mimoza ve kestane tanenleri eklenerek tutkal modifiye edilmiştir. Söz konusu çalışmada 0.40; 0.60 ve 0.85 formaldehit:fenol mol oranlarında tutkallar sentezlenmiştir. Tanen içermeyen bu tutkallarda yapılan serbest formaldehit testinde sırasıyla %0.95; %2.0 ve %3.7 değerleri belirlenmiştir.

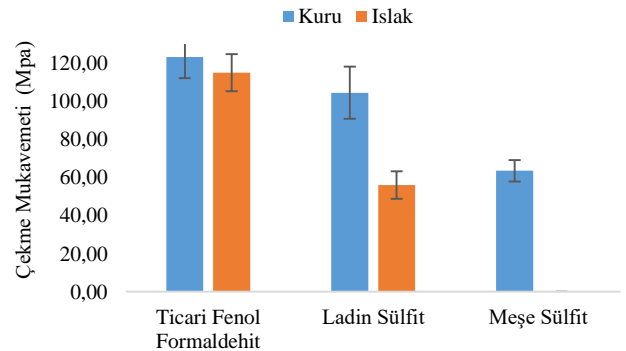
Meşe sülfite taneni kullanılarak üretilen biyotutkalın serbest formaldehit miktarı, raf ömrü ve bu değerlerin formaldehit:tanen oranına göre değişimi Çizelge 3’te verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde en düşük serbest formaldehit miktarı (%0.44) M1 formülasyonunda elde edilmiştir. Serbest formaldehit miktarı formaldehit:tanen oranı artışıyla artmakta, reaksiyon sıcaklığı artışıyla ise

azalmaktadır. Aynı formaldehit:tanen oranına sahip M5, M6, M7 ve M8 örnekleri incelendiğinde sıcaklık artışı ile serbest formaldehit miktarındaki bu düşüş net olarak görülmektedir. Raf ömrü ladin taneni tutkalında olduğu gibi formaldehit:tanen oranının artmasıyla azalmaktadır. 50 °C reaksiyon sıcaklığına sahip M5 formülasyonunda reaksiyon sıcaklığı raf ömrü üzerinde oldukça etkilidir. Meşe taneni tutkalı için en yüksek ikinci raf ömrü bu formülasyonda belirlenmiştir. M9, M10 ve M11 numaralı formülasyonlarda görüldüğü üzere formaldehit:tanen oranı 1’e yaklaştıkça biyotutkal formülasyonunda çok fazla formaldehit bulunmasından dolayı raf ömrü tekrar artmaya başlamaktadır.

3.3. Biyotutkalın yapışma özellikleri

Ladin ve meşe sülfite taneni ile üretilen biyotutkal ve ticari fenol formaldehit tutkalının Lap Shear testleri çekme mukavemeti değerleri Şekil 3’de verilmiştir.

Ticari fenol formaldehit tutkalı kullanılarak yapıştırılan kuru örnekler en yüksek çekme mukavemeti değerlerine sahipken 24 saat suda bekletilmiş fenol formaldehit örneklerinde kuru test örneklerine göre %9 mukavemet değeri kaybı görülmüştür. Ladin taneni ile üretilen biyotutkal ile yapıştırılan kuru örneklerde ticari fenol formaldehit tutkalına göre çekme mukavemeti değerinde %15; meşe taneni tutkalında ise %21 düşük değerler elde edilmiştir. Ladin tutkalı ile yapıştırılmış 24 saat suda bekletilmiş örnekler, ticari fenol formaldehit ile yapıştırılmış ıslak örneklere göre %33 daha düşük çekme direnci belirlenmiştir. Meşe sülfite taneni tutkalı ile yapıştırılmış örneklerde 24 saat suda bekletmenin ardından tutkal tamamen yapışma özelliğini kaybetmiştir.



Şekil 3. Lap shear çekme mukavemeti değerleri

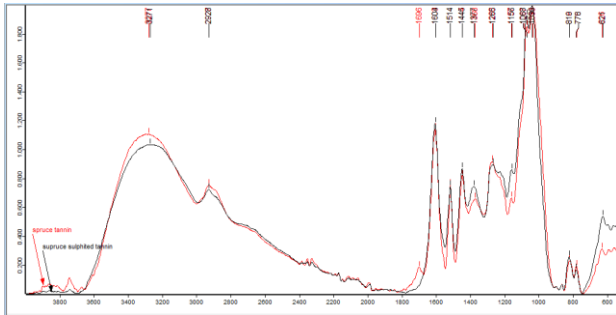
Çizelge 3. Meşe taneni ile biyotutkal üretim denemeleri ve tutkal özellikleri

Örnek	Formaldehit: tanen oranı	İlk pH	Viskozite (cp)	Serbest formaldehit (%)	Katı madde (%)	Piştirme pH	Piştirme sıcaklığı (°C)	Raf ömrü (gün)
M1	0.05	6.65	190.2	0.44	45.30	12	60	38
M2	0.10	6.58	193.5	0.49	44.84	12	60	32
M3	0.17	6.63	182.1	0.68	45.11	12	60	29
M4	0.25	6.52	175.4	0.91	45.43	12	60	27
M5	0.33	6.46	165.4	2.97	44.98	12	50	43
M6	0.33	6.41	186.9	1.01	45.43	12	60	23
M7	0.33	6.41	180.8	0.95	45.51	12	70	28
M8	0.33	6.38	258	0.74	44.91	12	80	24
M9	0.50	6.39	148.8	1.24	45.13	12	60	34
M10	0.67	6.25	165.4	2.12	45.27	12	60	41
M11	0.84	6.21	169.1	3.08	45.04	12	60	52

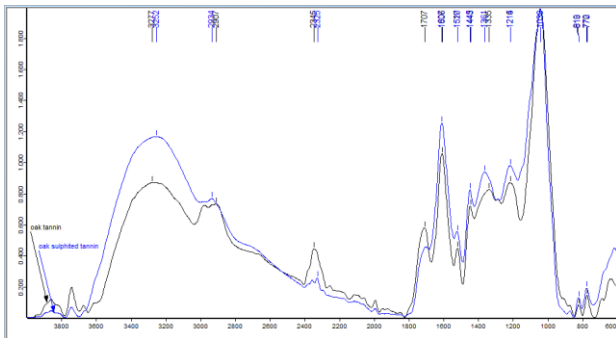
3.4. FTIR analizleri

Ladin ve meşe tanen örneklerine ait FTIR-ATR spektrumları Şekil 4 ve Şekil 5’de verilmiştir.

Spektrumlar incelendiğinde, ladin ve meşe tanen örnekleri FTIR spektrumlarında 3380 cm^{-1} ’de görülen pik benzen çekirdeğine bağlı –OH gruplarının ve tanedeki metilol gruplarının karakteristik pikidir (Ping vd., 2012, Ooa vd., 2009; Özacar vd., 2006; Chupin vd., 2013; Yurtsever ve Şengil, 2012; Giurginca vd., 2007; Kim, 2003). Her iki tür tanen örneğinde de görülen 2930 cm^{-1} piki, aromatik metoksi gruplarının ve yan zincir metilol gruplarının –CH gerilim titreşimi olduğu tahmin edilmektedir (Ping vd., 2012; Kim ve Joongkim, 2003; Özacar vd., 2006; Chupin vd., 2013, Yurtsever ve Şengil, 2012). Sadece meşe tanen FTIR spektrumunda görülen 1726, 1613 ve 1222 cm^{-1} pikleri meşe taneni için karakteristik pikler olduğu Giurginca vd., (2007) tarafından bildirilmektedir. 1613-1450 cm^{-1} ’de görülen pikler yapıda aromatik halkanın varlığını göstermektedir (Chupin vd., 2013; Ping vd., 2012; Ooa vd., 2009; Puica vd., 2006; Kim ve Joongkim, 2003, Laghi vd., 2010; Özacar vd., 2006). Ladin tanen örneklerinde 1285-1279 cm^{-1} arasında görülen piklerin flavonoid bazlı tanenler için karakteristik pikler olduğu bildirilmektedir (Edelmann ve Lendl, 2002). Meşe taneni spektrumunda özellikle 1600-900 cm^{-1} bölgesinde ladin taneni örneklerine göre bariz fark görülmektedir. Bu sonuçlar meşe taneninin büyük oranda monomerik bileşikler ve hidrolize tanenler içermesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4. Ladin tanenlerine ait FTIR spektrumu



Şekil 5. Meşe tanenlerine ait FTIR spektrumu

4. Sonuç ve öneriler

Çalışma kapsamında elde edilen sonuçlara göre ladin kabuk taneni ile üretilen biyotutkal ticari fenol formaldehit tutkalına benzer yapışma performansı özelliklerine sahiptir. Bu özelliklerinin yanında yerli, doğal ve yenilenebilir hammadden üretilmesi, çok daha düşük formaldehit emisyon özellikleri göstermesi, uzun raf ömrü ve düşük maliyeti ile petrol bazlı fenol kullanılarak üretilen fenol formaldehit tutkalından daha üstündür. Ladin taneni tutkalı kullanılarak endüstriyel olarak iç ve dış kullanıma uygun ahşap levhaların üretilmesi mümkünken meşe taneni tutkalı bu haliyle yalnızca iç kullanıma uygun levha üretiminde kullanılabilir. Ancak meşe kabuk taneni ile üretilen biyotutkal formülasyonları, %10-20 gibi oranlarda fenol formaldehit, üre formaldehit, izosiyanatlar gibi sentetik tutkallar ile takviye edilmesi durumunda ıslak dayanımı iyileştirilerek levha üretiminde kullanılabilir.

Açıklama

Bu çalışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından desteklenmiştir (Proje no: T-22881).

Kaynaklar

- Ayla, C., 1978. Tanen-formaldehit yapıştırıcıları, yurdumuz açısından önemi, *Pinus brutia* kabuk ekstraktı ile yapılan ön çalışmalar. İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi, A Serisi, Cilt:28, Sayı:1.
- Ayla, C., Parameswaran, N., 1980. Macro- and microtechnological studies on beechwood panels bonded with *Pinus brutia* bark tannin. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 38, 449-459.
- Bate-Smith, E.C., 1972. Detection and determination of ellagitannins. *Phytochemistry*, 11: 1153-1156.
- BSI 5350-B2, 1976. Methods of test for adhesives: Determination of solids content. British Standards Institute, London.
- Cadahia, E., Varea, S., Munoz, L., Simon, B.F., Vallejo, M.C.G., 2001. Evolution of ellagitannins in Spanish, French, and American oak woods during natural seasoning and toasting. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49: 3677-3684.
- Chupin, L., Motillon, C., Bouhtoury, C.E., Pizzi, A., Charrier, B., 2013. Characterization of maritime pine (*Pinus pinaster*) bark tannins extracted under different conditions by spectroscopic methods, FTIR and HPLC. *Industrial Crops and Products*, 49: 897– 903.
- Dönmez, İ.E., Dönmez, Ş., 2013. Ağaç kabağının yapısı ve yararlanma imkânları. Süleyman Demirel Üniversitesi, Orman Fakültesi Dergisi, 14: 156-162.
- Edelmann, A., Lendl, B., 2002. Toward the optical tongue: Flow-through sensing of tannin– protein interactions based on FTIR spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society*, 124(49): 14741-14747.
- Fengel, D., Wegener, G., 1984. *Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Walter de Gruyter, Berlin New York, 3-11-008481-3.
- Frihart, C., 2000. *Biobased Adhesives and Non-Conventional Bonding*. Forest Products Laboratory, Madison, WI 53726, USA.
- Galvez, J.M.G., Riedl, B., Conner, A.H., 1997. Analytical studies on tara tannins. *Holzforschung*, 51: 235-243.
- Gordon-Gray, C.G., 1957. A comparison of the results of estimating black wattle tannin by the official hide powder method and a proposed ultraviolet spectrophotometric method. *Journal of the Society of Leather Trades Chemists*, 41: 269-275.

- Govindarajan, V.S., Mathew, A.G., 1965. Anthocyanidins from leucoanthocyanidins, *Phytochemistry*, 4: 985-988.
- Gönültaş, O., Balaban Uçar, M., 2012. Fıstıkçamı (*Pinus pinea*) kabuğunun tanen bileşimi. *KSÜ Doğa Bilimleri Dergisi*, Özel Sayı: 80-84.
- Gönültaş, O., 2013. Doğu ladini (*Picea orientalis*) ve meşe (*Quercus* spp.) kabukları tanenin biotutkal üretiminde kullanılması. Doktora tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Gönültaş, O., Uçar, M.B. 2018. Doğu ladini ve meşe kabuklarından tanen ekstraksiyon aşamasının optimize edilmesi. *Türkiye Ormançılık Dergisi*, 19(3): 323-329.
- Giurginga, M., Badea, N., Miu, L., Meghea, A., 2007. Spectral technics for identifying tanning agents in the heritage leather Items. *Revista De Chimie-Bucharest-Original Edition*, 58(9): 923-928.
- Hoong, Y.B., Paridah, M.D.T., Luqman, C.A., Koh, M.P., Loh, Y.F., 2009. Fortification of sulfited tannin from the Bark of Acacia mangium with phenol-formaldehyde for use as plywood adhesive. *Industrial Crops and Products*, 30: 416-421.
- Hu, R., Lin, L., Liu, T., Ouyang, P., He, B., Liu, S., 2008. Reducing sugar content in hemicellulose hydrolysate by DNS method: A revisit. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, 2: 156-161.
- Ignat, I., Volf, I., Popa, V.I., 2011. Characterization of extractives from some raw materials processed by biorefining. COST Meeting, 25-26 January, Paris.
- Inoue, K. H., Hagerman, A. E., 1988. Determination of gallotannin with rhodanine. *Analytical biochemistry*, 169(2): 363-369.
- Khanbabaee, K., Ree, T.V., 2001. Tannins: Classification and definition. *Natural Product Reports*, 18: 641-649.
- Kim, S., 2003. Adhesion properties and curing behaviors of pine and wattle tannin-based adhesives, Thesis for The Degree of Master of Science, Seoul National University, Department of Forest Product Graduate School, Seoul, North Korea.
- Kim, S., Kim, H. J., 2003. Curing behavior and viscoelastic properties of pine and wattle tannin-based adhesives studied by dynamic mechanical thermal analysis and FT-IR-ATR spectroscopy. *Journal of adhesion science and technology*, 17(10): 1369-1383.
- Laghi, L., Parpinello, G.P., Rio, D.D., Calani, L., Mattioli, A.U., Versari, A., 2010. Fingerprint of enological tannins by multiple techniques approach. *Food Chemistry*, 121: 783-788.
- Lee, W.J., Lan, W.C., 2006. Properties of resorcinol-tannin-formaldehyde copolymer resins prepared from the bark Extracts of Taiwan acacia and China fir. *Bioresource Technology*, 97: 257-264.
- Leyser, E., 1990. The formulation and commercialization of glulam pine tannin adhesives in Chile. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 48: 25-29.
- Liiri, O., Sairanen, H., Kilpelainen, H., Kivisto, A., 1982. Bark extractives from Spruce as constituents of plywood bonding agents. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 40: 51-60.
- Miller, G.L., 1959. Use of DNS reagent for determination of reducing sugars. *Analytical Chemistry*, 31: 426-438.
- Ooa, C.W., Kassima, M.J., Pizzi, A., 2009. Characterization and performance of *Rhizophora apiculata* mangrove polyflavonoid tannins in the adsorption of copper (II) and lead (II). *Industrial Crops and Products*, 30: 152-161.
- Özacar, M., Soykan, C., Sengil, İ.A., 2006. Studies on synthesis, characterization, and metal adsorption of mimosa and valonia tannin resins. *Journal of Applied Polymer Science*, 102: 786-797.
- Pena, C., Larranaga, M., Gabilondo, N., Tejado, A., Echeverria, M., Mondragon, I., 2006. Synthesis and characterization of phenolic novolacs modified by chesnut and mimosa tannin extracts. *Journal of Applied Polymer Science*, 100: 4412-4419.
- Ping, L., Pizzi, A., Guo, Z.D., Brosse, N., 2012. Condensed tannins from grape pomace: Characterization by FTIR and MALDI TOF and production of environment friendly wood adhesive. *Industrial Crops and Products*, 40: 13-20.
- Pizzi, A., 1983. *Wood Adhesives Chemistry and Technology*. Marcel Dekker: New York, vol. 1, 0-8247-1579-9.
- Pizzi, A., Leyser, E.P., Valenzuela, J., Clark, J.G., 1993. The chemistry and development of pine tannin adhesives for exterior particleboard. *Holzforschung*, 47: 168-174.
- Pizzi, A., 1994. *Advanced Wood Adhesives Technology*. Marcel Dekker Inc., New York, 978-0824-7926-64.
- Pizzi, A., Stephanou, A., 1994. Fast vs. slow-reacting non-modified tannin extracts for exterior particleboard adhesives. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 52: 218-222.
- Pizzi, A., Mittal, K.L., 2003. *Handbook of Adhesive Technology*. Second Edition, Revised and Expanded, Marcel Dekker, New York, 0-8247-0986-1.
- Puica, N.M., Pui, A., Florescu, M., 2006. FTIR spectroscopy for the analysis of vegetable tanned ancient leather. *European Journal of Science and Theology*, 2(4): 49-53.
- Roffael, E., Dix, B., Okum, J., 2000. Use of spruce tannin as a binder in particleboards and medium density fiberboards (MDF). *Holz als Roh- und Werkstoff*, 301-305.
- Roux, D.G., 1951. Photometric method of tannins analysis for black wattle tannins. *Journal of the Society of Leather Trade Chemists*, 35: 322.
- Scalbert, A., Haslam, E., 1987. Polyphenols and chemical defence of the leaves of *Quercus robur*. *Phytochemistry*, 26: 3191-3195.
- Singleton, V.L., Rossi, J.A., 1965. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdicphosphotungstic acid reagents. *American Journal of Enology and Viticulture*, 16: 144-158.
- Valenzuela, J., Leyser, E.V., Pizzi, A., Westermeyer, C., Gorrini, B., 2012. Industrial Production of Pine Tannin-Bonded Particleboard and MDF. *European Journal of Wood and Wood Products*, 70: 735-740.
- Vazquez, G., Antorrena, G., Gonzalez, J., Alvarez, J.C., 1996. Tannin-based adhesives for bonding high-moisture Eucalyptus veneers: Influence of tannin extraction and press conditions. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 54: 93-97.
- Vazquez, G., Alvarez, J.G., Freire, S., Suevos, F.L., Antorrena, G., 2001. Characteristics of *Pinus pinaster* bark extracts obtained under various extraction conditions. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 59: 451.
- Vazquez, G., Alvarez, J.G., Suevos, F.L., Antorrena, G., 2002. Rheology of tannin-added phenol formaldehyde adhesives for plywood. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 60: 88-91.
- Vazquez, G., Alvarez, J.G., Santos, J., Freire, M.S., Antorrena, G., 2009. Evaluation of potential applications for chesnut (*Castanea sativa*) shell and eucalyptus (*Eucalyptus globus*) bark extracts. *Industrial Crops and Products*, 29, 364-370.
- Yazaki, Y., Hillis, W.E., 1977. Polyphenolic extractives of *Pinus radiata* bark. *Holzforschung*, 31(1): 20-25.
- Yazaki, Y., Collins, P.J., 1994. Wood adhesives from *Pinus radiata* bark. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 52: 185-190.
- Yurtsever, M., Şengil, İ.A., 2012. Adsorption and desorption behavior of silver ions onto valonia tannin resin. *Transactions Nonferrous Metals Society of China*, 22: 2846-2854.