

Kondense Tanenin Fenol ile Asidik Ortamda Çözülmesi ve Formaldehit ile Reaksiyon Parametrelerinin Araştırılması

Ali ŞAMİL^{1*}, Tufan SALAN², Mehmet Hakkı ALMA³

¹ Kimya Bölümü, Fen Fakültesi, Kahramanmaraş Sütçüimam Üniversitesi, Kahramanmaraş, Türkiye
² Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Kahramanmaraş Sütçüimam Üniversitesi, Kahramanmaraş, Türkiye
³ Biyosistem Mühendisliği Bölümü, Ziraat Fakültesi, Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye
*¹ asamil@ksu.edu.tr, ² tufansalan@gmail.com, ³ mhalma46@yahoo.com.tr

(Geliş/Received: 01/01/2023;

Kabul/Accepted: 22/07/2023)

Öz: Bu çalışmanın amacı, akasya (*Acacia mollissima* L.) kabuğundan elde edilen kondense tanenin fenol ve formaldehit ile asidik ortamda reçineleşme özelliklerinin belirlenmesidir. Bu amaçla, kondense tanen ile fenolün geri soğutucu altında farklı sülfürik asit konsantrasyonu (%1-5), değişik sıcaklık (100-160 °C) ve süreler (30-120 dakika) uygulanarak reaksiyon şartları çalışılmıştır. Daha sonra 10-50 dakika arasında değişen farklı reçineleştirme sürelerinde fenolatlı kondense tanen formaldehit ile reaksiyon oluşturması sağlanarak yeni kopolimerler elde edilmiştir. Yeni polimerlerin termal davranışları incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre fenolün kondense tanen ile reaksiyonu için asit konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresinin çok kritik olduğu bulunmuştur. Kombine fenol miktarı asit konsantrasyonundan büyük ölçüde etkilenmiştir. %5'lik sülfürik asit konsantrasyonunda verim yüzdesi olarak %40'ın üzerinde polimer elde edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Tanen, kondense tanen, fenol, formaldehit.

Dissolution of Condensed Tannin with Phenol in Acidic Medium and Investigation of reaction Parameters with Formaldehyde

Abstract: The objective of this study was to determine the resinification properties of phenolated condensed tannin obtained from acacia (*Acacia mollissima* L.) bark with formaldehyde in an acidic medium. For this purpose, condensed tannin was reacted with phenol under reflux using different sulfuric acid concentration (1-5%), temperature (100-160 °C) and time (30-120 min). Then, new copolymers were obtained by reacting the phenolated condensed tannin with formaldehyde at different resinification times varying in the range of 10-50 min. The thermal behavior of obtained polymers were investigated. According to the results, acid concentration, reaction temperature and reaction time were found to be very critical for the reaction of phenol with condensed tannin. The amount of combined phenol was greatly affected by the acid concentration. At 5% sulfuric acid concentration, more than 40% polymer was obtained as a percent polymer.

Key words: Tannin, condensed tannin, phenol, formaldehyde.

1. Giriş

Tanenler, bitkilerde en bol bulunan polifenolik bileşiklerden biridir. Tanenler, doğada çok sayıda kimyasal bileşik olarak birçok bitkinin yapısında bulunurlar. Bitkilerde en yaygın olarak bulunan tanenler, kimyasal yapılarına göre iki ana sınıfa ayrılırlar: hidrolize edilebilir tanenler ve kondense tanenler. Hidrolize edilebilir tanenler, gallik ve ellagik asit esterleridir. Kondense tanenler veya proantosyanidinler, oligomerler ve polimerler oluşturmak üzere birbirine bağlanan flavan-3-ol alt birimlerinden oluşur. Hem hidrolize edilebilir tanenler, hem de kondense tanenler, çözünür proteinleri karakteristik olarak bağlayan ve çökelten büzücü, orta ile yüksek moleküler ağırlıklı polifenolik bileşikler olarak tanımlanır [1, 2, 3, 4, 5].

Tanenler hem hidrofobik aromatik halkalara hem de hidrofilik hidroksil gruplarına sahip olan moleküllerdir ve etkileştiği moleküllerin yüzeyindeki birkaç bölgede aynı anda bağlanmalar yapabilirler [6, 7, 8]. Kondense tanenler, polifenolik bileşiklerin bir sınıfıdır. Kondense tanenler, benzer alt birimlerden oluşan polimerlerdir. Kondense tanenler, flavanol birimlerinin polimerleridir. Katesin monomerinde, halkadaki 2 ve 3 konumlarındaki karbonlar asimetrik merkezlere sahiptir [9].

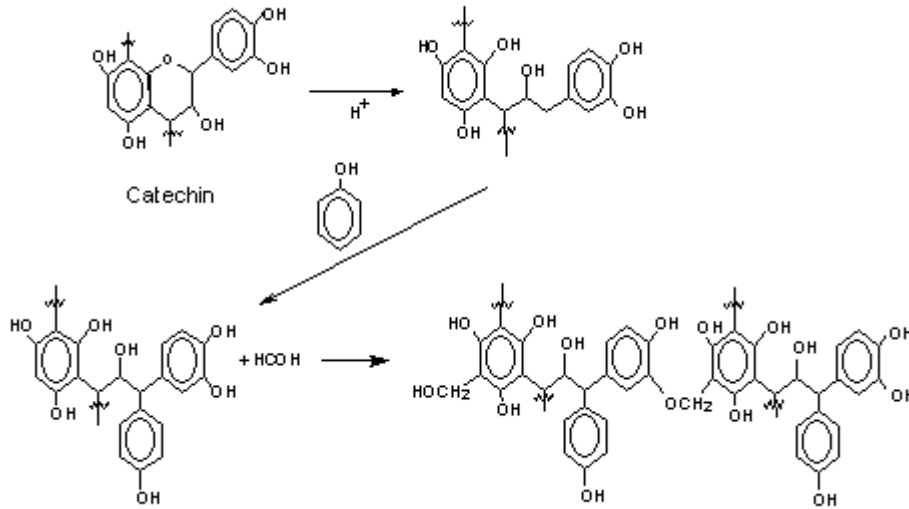
Tanenlerin en önemli kaynaklarından biri bitkilerdir. Özellikle yaklaşık %40 tanen içeren akasya kabuğu (*Accacia mollissima* L.), fenol-formaldehit yapıştırıcı üretiminde yaygın olarak kullanılır [10]. Polimer

* Sorumlu yazar: asamil@ksu.edu.tr. Yazarların ORCID Numarası: ¹ 0000-0002-4950-1725, ² 0000-0002-6500-3646, ³ 0000-0001-7011-3965

endüstrisinde önemli bir yere sahip olan fenol-formaldehit kaynaklı polimerler, fenol ve formaldehitin asidik veya bazik ortamda reaksiyona girmesi sağlanarak çok eski yıllardan beri üretilir. Son zamanlarda hammaddelerdeki tedarik kısıtlılığı, atık ürünlerinin çevre üzerindeki olumsuz etkilerinden dolayı bunların yerine tanen, lignoselülozik atıklar ve lignin gibi doğal ürünler kullanımının artışları oldu [11].

Fenol-formaldehit bazlı yapıştırıcılara alternatif olarak tanen ve ligninin bazik ortamda formaldehit ile reaksiyonları bugüne kadar birçok araştırmacı tarafından ele alındı. Tanenin formaldehit ile reaksiyonu çok hızlıdır ve yüksek moleküler ağırlıklı polimerler ile sonuçlanır [12]. Ayrıca tanenin asit katalizör kullanılarak üretilen fenol-formaldehit ve tanen bileşimi, polimerlerde fenole alternatif olarak kullanılmaya başlandı. Bu kopolimerin kimyasal yapısı, şekil 1'de gösterildi.

Bu çalışmada formaldehit ile çok hızlı reaksiyona giren kondense tanenin öncelikle fenol ile modifiye edildikten sonra, modifiye edilmiş kondense tanenin formaldehit ile asidik ortamda kontrollü reaksiyonunun sağlanması amaçlanmıştır.



Şekil 1. Tanen bileşenlerinden kateşinin fenol ve formaldehit ile verdiği kopolimer reaksiyonu.

2. Deneysel Çalışmalar

2.1. Materyal ve metod

Deri sanayisinde yoğun bir şekilde sepi maddesi olarak kullanılan, akasya (*Accacia mollissima*) kabuğundan elde edilen ve ticari olarak mimoza adı verilen tanen ekstraktı ticari olarak satılan deri fabrikasından temin edilmiştir. Fenol ve formaldehit (merck firmasından) reaktif kimyasal maddelerdir. Tanen, fenol ve formaldehit reaksiyonu için asidik katalizör olarak sülfürik asit (merck firmasından) ilave edilmiştir. Ayrıca, reaksiyona girmeyen tanen miktarını tayin etmek amacıyla da 1,4-dioksan çözücü olarak kullanılmıştır.

Havanda homojenize edilerek, iyice toz haline getirilen kondense tanenden, 20 gram toz kondense tanen tartılmıştır. Asidik ortamda fenol ile karıştırılarak geri soğutucu altında mekanik karıştırıcı ile 500 mL'lik 4 boyunlu bir cam balona konulmuştur. 130 °C'de 1 saat farklı asit konsantrasyonlarında reaksiyona tabi tutulmuştur. Reaksiyon sonunda elde edilen karışım cam elyaf filtrelerden süzümüştür ve fenol ile reaksiyona girmeyen veya 1,4-dioksanda ile çözünmeyen tanen miktarı bulunmuştur. Daha sonra seyreltme amacıyla kullanılan 1,4-dioksan su vakumu yardımıyla 50 °C'de uzaklaştırılmıştır.

İkinci basamakta 1,4-dioksan uzaklaştırıldıktan sonra serbest fenol ve bağlı fenolden oluşan karışım %40 formaldehit ile 10, 20, 30, 40 ve 50 dakikalık sürelerde reaksiyon vermesi için etkileştirilmiştir. Fenol-formaldehit oranı; 1 / 0,8 (mol / mol) olarak belirlenmiştir. Böylece katı formda tanen-fenol ve formaldehit bazlı bir kopolimer elde edilmiştir. Reaksiyon parametreleri, reaksiyona girmemiş tanen veya dioksanda çözünmeyen tanen miktarı ve tanen bileşiklerine bağlı fenol miktarlarıdır.

Bu parametreyi belirlemek için, reaksiyon sonucu elde edilen karışım 1,4-dioksan ile seyreltilmiştir ve cam elyaf filtreden geçirilerek süzümüştür. Filtre üzerinde kalan kısım 103±2 °C'de kurutulmuştur ve tartılmıştır.

Reaksiyona girmemiş tanen (RGTY) yüzdesi;

$$RGTY = \frac{W_r}{W_o} \times 100 \quad (1)$$

denklemleri kullanılarak hesaplanmıştır. Burada;

RGTY: 1,4-dioksan içinde çözünmeyen tanen yüzdesidir (%)

Wo : Başlangıçta kullanılan tanen miktarıdır (g)

Wr : 1,4-dioksanda çözünmeyen tanen miktarı (g)

2.2. Reaksiyona giren fenol miktarının tayini

Fenolizasyon reaksiyonundan sonra kalan serbest fenol miktarı, bir Zorbax ODS markalı kolonu (4.6 x 25 cm) ile donatılmış yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) (Cecil 1100 serisi) ile belirlenmiştir. Hareketli faz olarak metanol – su karışımı (v/v = 1:2) kullanılmıştır. Hareketli fazdaki (akış hızı:10 ml/dk) gazları uzaklaştırmak için bir ultrasonik banyoda (Lab-line Instruments Inc.) hareketli faz 20 dakika tutulmuştur. Kromatografik analizler UV bölgesinde 280 nm dalga boyunda yapılmıştır. Standart olarak fenol çözeltileri kullanıldı. Ölçümler HPLC cihazına 2,5 µL'lik bir numune enjekte edilerek yapılmıştır. Daha sonra aşağıdaki formüle göre bağlı fenol miktarı belirlenmiştir.

$$BF = \frac{F_t - F_s}{F_t} \times 100 \quad (2)$$

Burada;

BF : Bağlı fenol yüzdesi (%)

Ft : Toplam fenol miktarı (g)

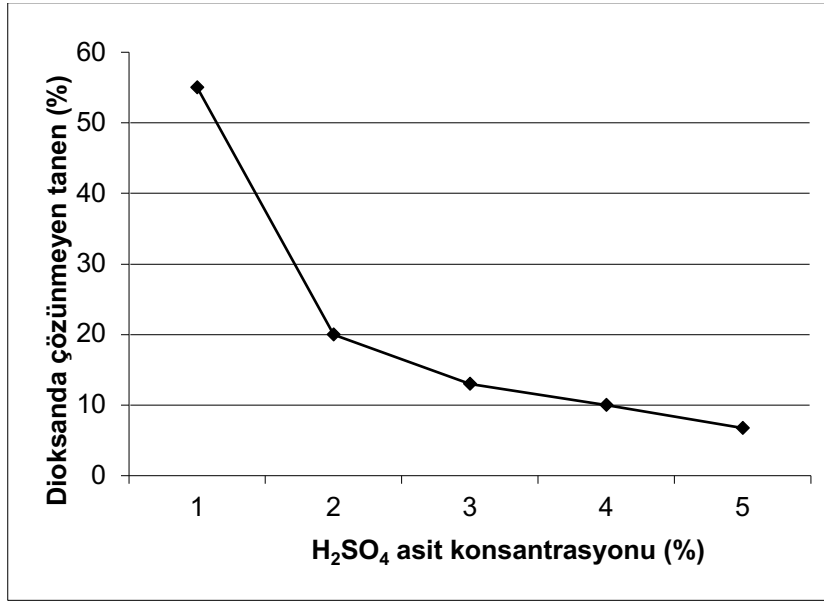
Fs : Serbest fenol miktarı (g)

Bu parametreler ile farklı reaksiyon koşullarına bağlı olarak farklı ağaç türleri, kabuk ve katalizör türleri arasında bir ilişki kurulmuştur. Bu ilişkiler grafiksel olarak gösterilmiştir.

Termal veriler, STA 409C NETZSCH-Geratebau GmbH termal analiz cihazı kullanılarak elde edilmiştir. TG-DTA ölçümleri 200-1000 °C aralığında farklı ısıtma hızlarında gerçekleştirilmiştir. Erime noktası sıcaklığını hesaplamak için Barnstead Electrothermal aleti kullanılmıştır.

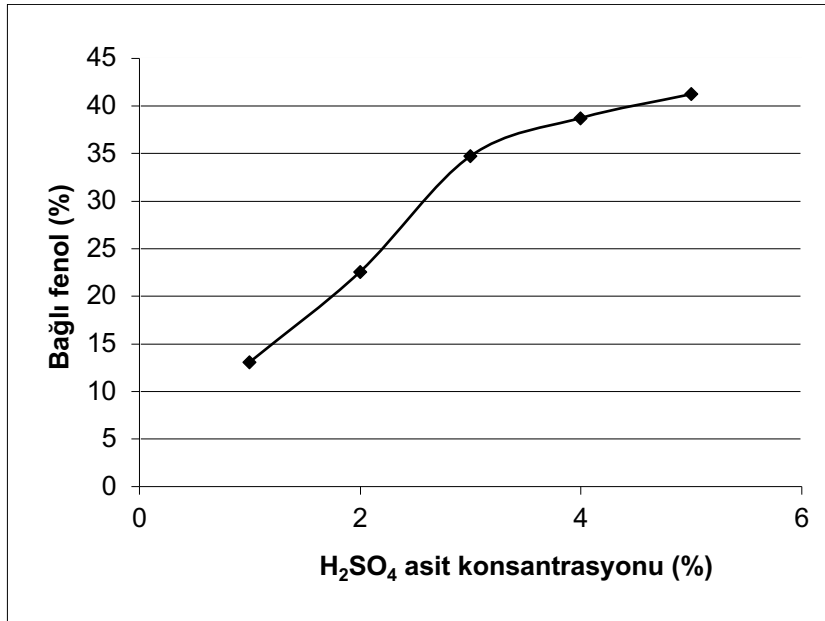
3. Sonuçlar ve Tartışma

Şekil 2, asit konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak 1,4-dioksan içinde çözünmeyen tanenin yüzde değerlerini göstermektedir. Şekilde görüldüğü gibi, asit konsantrasyonu arttıkça 1,4-dioksan içinde çözünmeyen tanen miktarının katlanarak azaldığı belirlenmiştir. %5'lik bir asit konsantrasyonu ile, yaklaşık olarak 1,4-dioksan içinde çözünmeyen tanen miktarı %7'ye kadar düşmüştür. Santana ve ark. (1995), fenolde tanenin sıvılaştırılmasını, %2,8 ve %5,0 sülfürik asit varlığında 137 °C'de 30 ila 180 dakika arasında değişen reaksiyon sürelerinde araştırmıştır. Sıvılaştırma veriminin daha yüksek asit konsantrasyonlarında daha yüksek olduğu belirlenmiştir. 30 dakikalık reaksiyon süresinden sonra kalan kalıntı miktarı %2,8 ve %5,0 sülfürik asit için sırasıyla %30,0 ve %5,1 olmuştur. %5,0 asit konsantrasyonu ile farklı zamanlarda 30 ile 180 dakika arasında elde edilen kalıntı miktarlarının ise birbirine oldukça yakın olduğu ve %5,1 ile %4,1 arasında değiştiği görülmüştür.



Şekil 2. Asit konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak 1,4-dioksan içinde çözünmeyen tanenin yüzde değerleri.

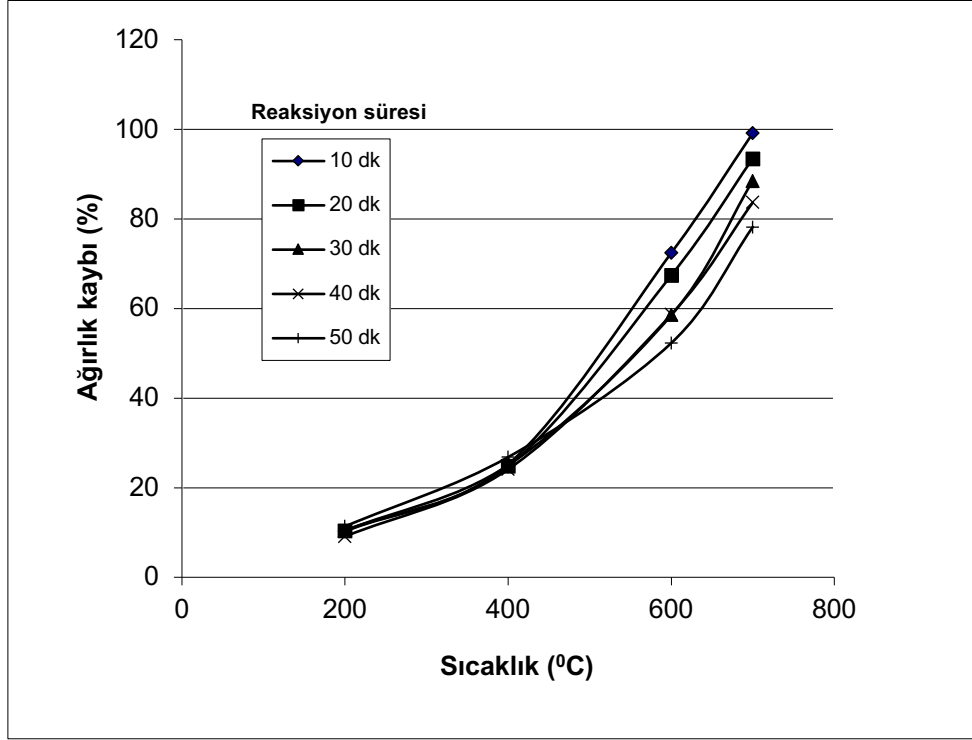
Şekil 3, asit konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak tanen ile reaksiyona giren bağlı fenol oranlarını göstermektedir. Artan asit konsantrasyonu ile bağlı fenol oranının parabolik olarak arttığı gözlenmiştir. Bu koşullar altında en yüksek bağlı fenol içeriğinin %40'a çıktığı belirlenmiştir.



Şekil 3. Asit konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak tanen ile reaksiyona giren bağlı fenol oranları.

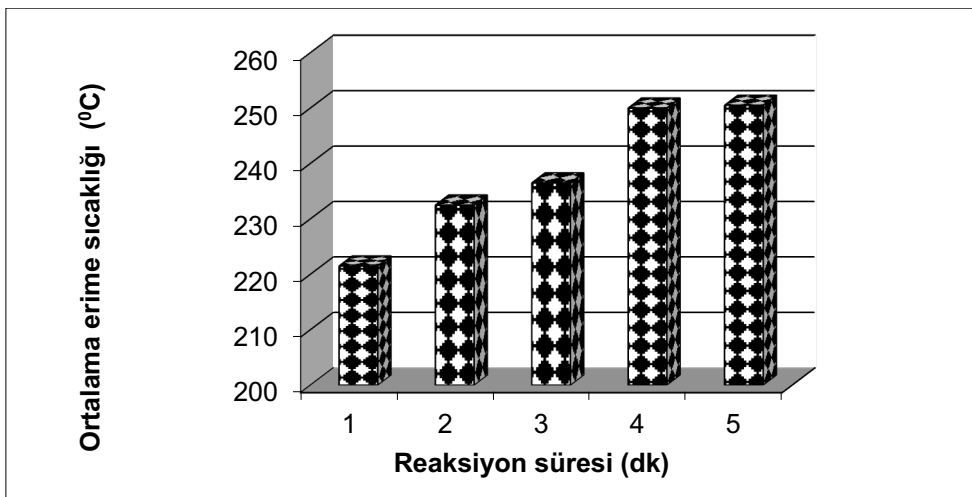
Bağlı fenol ve 1,4-dioksanda çözünmeyen tanen oranları, sıcaklık ve reaksiyon süresine göre değişmektedir. Reaksiyon sıcaklığı ve süresi arttıkça fenol oranları artmakta ve 1,4-dioksanda çözünmeyen tanenlerin oranında azalma gözlenmektedir. Bu nedenle bağlı fenol ve 1,4-dioksanda çözünmeyen tanen oranları için optimum sıcaklık 130 °C ve reaksiyon süresi 60 dakika olarak belirlenmiştir.

Şekil 4'te görüldüğü gibi, fenol ile modifiye edilen tanenin formaldehit ile reaksiyon süresi arttıkça kütle kaybı azalmaktadır. Bu sonuç polimerin yüksek molekül ağırlığı ile açıklanabilir



Şekil 4. Reaksiyon süresinin bir fonksiyonu olarak termal gravimetrik kütle kayıpları.

Şekil 5 tanen-fenol ve formaldehit bazlı kopolimerin erime sıcaklıklarını, ikinci basamak reaksiyon süresinin bir fonksiyonu olarak vermektedir. Şekilde görüldüğü gibi reaksiyon süresi arttıkça erime sıcaklıklarında da bir artış olmaktadır. Özellikle 40 ve 50 dakikalık ikinci basamak reaksiyon süreleri arasında anlamlı bir fark olmadığı görülmüştür.



Şekil 5. Reaksiyon süresi ile ortalama erime sıcaklığı arasındaki ilişki.

Akasya kabuğundan elde edilen kondense tanenler, bir katalizör olarak sülfürik asit kullanıldığında, fenol ile iyi bir şekilde çözülebilir olduğu belirlenmiştir. Reaksiyona giren fenol ve kalıntı tanen yüzdesinin sıcaklığa, zamana ve özellikle sülfürik asit konsantrasyonuna bağlı olduğu bulunmuştur. Sülfürik asit konsantrasyonu arttıkça, reaksiyona katılmamış tanen miktarının katlanarak azaldığı tespit edilmiştir. Ayrıca %5'lik asit konsantrasyonu ile yaklaşık %7 'ye kadar düşen 1,4-dioksan içinde çözünmeyen tanen kalıntısı elde edilmiştir.

Kaynaklar

- [1] Naumann HD, Luis OT, Wayne EZ, Nichole FH. Invited Review The role of condensed tannins in ruminant animal production: advances, limitations and future directions. *Journal of Animal Science* 2017; 46(12): 929-949.
- [2] Patra AK, Saxena J. Exploitation of dietary tannins to improve rumen metabolism and ruminant nutrition. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 2011; 91: 24-37.
- [3] Frutos P, Hervás G, Giráldez F J, Mantecón AR. Review. Tannins and ruminant nutrition. *Spanish Journal of Agricultural Research* 2004; 2(2): 191-202.
- [4] Kamarudin N, Biak DRA, Zurina ZA, Cardona F, Sapuan SM. Dissolution of condensed tannin powder-based polyphenolic compound in water-glycerol-acid solution. *BioResources* 2021; 16(1): 1798-1815.
- [5] Ashok PK, Upadhyaya K. Tannins are astringent. *Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry* 2012; 1(3): 45-50.
- [6] Haslam E. Polyphenols – structure and biosynthesis. In: *Practical polyphenolics: from structure to molecular recognition and physiological action*. (Cambridge University Press: Cambridge) 1998a; 10-83.
- [7] Haslam E. Molecular recognition – phenols and polyphenols. In: *Practical polyphenolics: from structure to molecular recognition and physiological action*. (Cambridge University Press: Cambridge) 1998b; 138-177.
- [8] Hanlin RL, Hrmova M, Harbertson JF, Downey M.O. Review: Condensed tannin and grape cell wall interactions and their impact on tannin extractability into wine. *Australian Journal of Grape and Wine Research* 2009; 16: 173-188.
- [9] Cheyner V, Prieur C, Guyot S, Rigaud J, Moutounet M. The structures of tannins in grapes and wines and their interactions with proteins. In: *Wine: nutritional and therapeutic benefits*. American Chemical Society 1997; 661: 81-93.
- [10] Pizzi A. Adhesives from Renewable Resource. American Chemical Society 1989; 254.
- [11] Alma MH, M. Yoshioka YY, Shiraishi N. The preparation and flow properties of HCl catalyzed phenolated wood and its blends with commercial novolak resin. *Holzforschung* 1996; 50(1): 85-95.
- [12] Santana MAE, Baumann MGD, Conner AH. Resol resins prepared with tannin liquified in phenol. *Holzforchim* 1995; 49: 46-152.