

ETİLENDİAMİN MODİFİYE EDİLMİŞ VALONYA TANİN POLİMERİ SENTEZİ

Engin Deniz Parlar¹, Özge Özten², Abdulkadir Kızılaslan³, Mustafa Can*¹

^{*1} Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 54050, Sakarya

² Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Biyomedikal Mühendisliği, 54050, Sakarya

³ Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 54187, Sakarya

Özet

Taninler bitki aleminde sıkça görülen ve çoğu bitkinin dal, yaprak, odun, meyve ve kabuklarında yer alan fenolik bileşikler ve doğal biyopolimerlerdir. Taninler çok sayıda fenolik hidroksil içeriğinden dolayı birçok metal iyonuna karşı yüksek afinite göstermektedirler. Ayrıca taninler, kolay bulunabilirliği, ucuzluğu, çevre dostu olmaları ve kimyasal modifikasyon kolaylığı nedeniyle tıp, eczacılık, tekstil, boya, adsorpsiyon prosesleri gibi pek çok alanda ilgi çeken bir maddedir. Bu çalışmada çeşitli alanlarda kullanılacak bir polimer yapı elde edilmesi amacı ile ülkemiz florasından elde edilen valonya tanin ilk olarak klorometillenmiş ve ardından bir dizi amin grubundan oluşan etilendiamin ile fonksiyonelleştirilerek etilendiamin modifiye edilmiş valonya tanin polimeri elde edilmiştir. Ardından elde edilen çok amaçlı etilendiamin modifiye tanin polimeri FTIR, BET ve TGA analizleri ile karakterize edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Tanin, polimer, valonya tanin, amin grubu

Abstract

Tannins are phenolic compounds and natural biopolymers that are frequently seen in the plant kingdom and are found in the branches, leaves, wood, fruit and bark of most plants. Tannins show high affinity for many metal ions due to their high phenolic hydroxyl content. In addition, tannins are a substance that attracts attention in many fields such as medicine, pharmacy, textile, dye, adsorption processes due to their easy availability, cheapness, environmental friendliness and ease of chemical modification. In this study, in order to obtain a polymer structure that can be used in various fields, the valonia tannin obtained from the flora of our country was first chloromethylated and then functionalized with ethylenediamine consisting of a series of amine groups. Thus, ethylenediamine modified wallonia tannin polymer was obtained. Then, the obtained multi-purpose ethylenediamine modified tannin polymer was characterized by FTIR, BET and TGA analyses.

Key words: Tannin, polymer, valonia tannin, amine group

1. Giriş

Taninler bitki aleminde sıkça görülen ve çoğu bitkinin dal, yaprak, odun, meyve ve kabuklarında yer alan fenolik bileşikler ve doğal biyopolimerlerdir [1,2]. Taninler, bitkilerde bulunan ikincil metabolizma ürünleridir ve özellikle yüksek yapılı bitkilerin çeşitli bölgelerinde sıklıkla görülür [3]. Özellikle meşe, kestane, akasya, huş, nar, kayın, gibi bitki türlerinde yüksek miktarlarda bulunmakla birlikte tanin çay yaprakları, kahve tohumları, elma, üzüm, hurma gibi bitkilerde de bulunmaktadır. Meşe palamudu ve mazıları tanin miktarı açısından çok zengindir. Meşe ağacının yaşı ile doğru orantılı olarak tanin oranıda

artmaktadır. Meşe palamudundan elde edilen taninlere valonya tanin veya valeks taninde denilmektedir. Anadolu palamut meşesi (*Quercus macrolepis*) ve Sakallı meşede (*Quercus cerris*) bulunan meşe palamutu (valonya) kadehlerinin şeker fraksiyonunu elimine etmek için aseton/etilasetat/su karışımı ile ekstraksiyonu ile valonya tanin (valeks) üretilir [4,5]. Taninler buruk bir tada ve karakteristik bir kokuya sahiptirler. Kahverengi veya açık sarı rengine sahip amorf yapılı bir toz halindedirler. Taninler, yapılarında bulunan hidroksil gruplarından ötürü metaller ile kompleksleşir ve şelatlama özelliği barındırabilir [5]. Taninler değişik şekilde sınıflandırılabilir. Genel olarak ikiye ayırmak mümkündür. Bunlar; hidrolize olabilen taninler ve kondanse (hidrolize olamayan) taninlerdir. Valonya tanin, hidrolize olabilen taninler sınıfında değerlendirilir ve Türkiye florasından da elde edilebilmektedir [5].

Endüstride taninler pek çok farklı alanda tercih edilen bir maddedir. Tıp, eczacılık, deri tabaklama, odun yapıştırıcı, korozyon inhibitörü, tekstil boyası, su arıtımında doğal polielektrolit olarak kullanımları, adsorpsiyon prosesleri için sorbent madde olarak kullanımları gibi pek çok farklı alanda kullanılan bir fenolik bileşiktir. İçeriğindeki polifenoller yardımı ile sindirim enzimlerinin inhibisyonuna uğraması vasıtası ile besin sindirimini azaltması ve sindirim sistemi üzerinde etkili olması da bir diğer kullanım alanıdır [6]. Bununla birlikte taninler çok sayıda fenolik hidroksil içeriğinden dolayı birçok metal iyonuna karşı yüksek afinite göstermektedirler. Ayrıca taninler, kolay bulunabilirliği, ucuzluğu, çevre dostu olmaları ve kimyasal modifikasyon kolaylığı nedeniyle son yıllarda bir biyosorbent olarak büyük ilgi görmektedir [7]. Tanin bileşikleri bazı hedef türlere karşı yüksek afinite gösterse de, bazı uygun fonksiyonel grupları polimer matrisleri üzerine immobilize ederek adsorpsiyon davranışları daha da geliştirilebilmektedir [8]. Bununla birlikte tanin bileşikleri suda çözünmektedirler. Taninler formaldehit veya diğer aldehitler ile reaksiyona girerek polimerize olurlar. Bunun sonucunda da suda çözünmez bir hale gelirler. Bu işlemde aldehit bileşiklerinden biri çapraz bağlanma ajanı görevi üstlenir ve tanin monomerleri arası bağlantıyı oluşturur [9]. Tanin, farklı alanlarda yapılan pek çok çalışmada da ilgi odağı olan bir malzemedir. Gurung ve arkadaşlarının [8] yapmış olduğu çalışmada N-aminoguanidin (AG) ardışık reaksiyonlar yoluyla tanin üzerine immobilize edilerek yeni bir adsorpsiyon jeli geliştirilmiştir. Çalışmada tanin maddesinin metallerin seçici geri kazanımı için etkili bir adsorbent olduğu ve öte yandan, amin işlevselliğine sahip ligandların, asidik klorür ortamından kıymetli metallerin adsorpsiyonu için umut verici olduğu bildirilmiştir. Gönültaş ve arkadaşları [2] ise 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 sülfite içeren çözeltiler ile ekstraksiyonun ardından püskürtmeli kurutucu kullanarak elde edilen toz taninleri kullanarak tanin bazlı biyotutkal üretmiş ve bu tutkalın ahşap malzeme tutkalı olarak kullanılabilirliğini araştırmışlardır. Nardeli ve arkadaşları [10] ise yaptıkları çalışmada, doğal bir bileşik olan taninin, kaplama olmayan ve kaplanmış alüminyum alaşımları (AA1200) için korozyon önleyici olarak etkisini araştırmayı amaçlamıştır. Araştırmacılar elde ettikleri sonuçlardan yola çıkarak taninin, hem kaplanmış hem de kaplanmamış alüminyum numuneleri koruyan etkili bir korozyon önleyici olduğunu belirtmişlerdir. Yu ve arkadaşları [11] ise yapmış oldukları çalışmada nükleer enerjinin yaygın olarak kullanılmasıyla, uranyum içeren radyoaktif atık suların, çevresel sürdürülebilirlik konusunda küresel endişeleri artırdığını ve atık suların uranyumun giderimi için antisolvent yöntemiyle şekillendirilen sığır serum albümin nanoküreleri (BSA-BT-NS'ler) üzerine bayberry tanin immobilize ederek yeni bir adsorbent hazırladıklarını bildirmişlerdir. Hazırlanmış adsorbentin nükleer atık sudaki seçiciliği ayrıca incelenmiştir. Ayrıca farklı γ -ışını ışınlama dozları altında hazırlanan adsorbentlerin ışınlama

stabilitesi araştırılmış ve analiz edilmiştir. Araştırmacılar üretilen bu adsorbentin düşük maliyetli, yüksek etkili ve yüksek kararlı bir adsorbent olarak, UO_2^{2+} 'nin çeşitli uranyum içeren nükleer endüstriyel atıklardan ayrıştırılmasında iyi bir potansiyele sahip olduğunu belirtmişlerdir. Torrinha ve arkadaşları [12] ise elektronik atıklardan değerli metallerin geri kazanılması için deniz çamının (*Pinus pinaster*) kabuğundan hazırlanan bir tanin reçinesi hazırlanmış ve Au(III)'ün adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Çalışmada adsorpsiyon için liç işleminde klorür ve aqua regia çözeltileri kullanılmış ve gerçek hidrometalürji sıvıları simüle edilerek tekli ve çoklu metal sistemlerden altın alımı araştırılmıştır. Metalin nihai geri kazanımının, elüsyon ile sağlandığı bildirilmiştir.

Yapılan çalışmalar da göz önüne alındığında bu malzemelerin kolay bulunabilirliği, ucuzluğu, çevre dostu olmaları ve kimyasal modifikasyon kolaylığı gibi özellikleri pek çok alanda kullanılmalarının önünü açmaktadır. Bununla birlikte taninlerin kullanım alanlarına yönelik özelliklerinin geliştirilmeleri amacıyla yapılarına farklı fonksiyonelleştirme gruplarının bağlanması ile modifikasyonları önem kazanan konulardır [8,13]. Tüm bunların ışığında bu çalışmada ise çeşitli alanlarda kullanılacak bir çok amaçlı polimer yapı elde edilmesi amacı ile ülkemiz florasından elde edilen valonya tanin ilk olarak klorometillenmiş ve ardından bir dizi amin grubundan oluşan bir madde olan etilendiamin ile fonksiyonelleştirilerek etilendiamin modifiye edilmiş valonya tanin polimeri elde edilmiştir. Ardından elde edilen çok amaçlı etilendiamin modifiye tanin polimeri FTIR, BET ve TGA analizleri ile karakterize edilmiştir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Materyaller

Çalışma kapsamında kullanılan tanin, palamut meşesi (*Quercus macrolepis*) ve sakallı meşede (*Quercus cerris*) bulunan meşe palamutu (valonya) kadehlerinin ekstraksiyonu ile elde edilen valonya tanindir ve valonya tanin AR-TU Kimya Sanayi A.Ş.'den temin edilmiştir. Çalışmada kullanılan kimyasallar olan NaOH, Formaldehit (%37), HCl (%37), HNO₃ (%65), Etilendiamin, DMF, Na₂CO₃ maddelerinin tamamı Merck ve Sigma Aldrich'ten satın alınmıştır ve herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanılmıştır.

2.2. Enstürmantasyon

Numunelerin Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) analizi Perkin Elmer Spectrum Two cihazında gerçekleştirilmiştir. Yapılan TGA ölçümleri NETZSCH STA 449 F1 model termal analiz cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Yapılan BET ölçümleri Autosorb 1-C cihazında gerçekleştirilmiştir.

2.3. Etilendiamin Modifiye Valonya Tanin Polimeri Sentezi

Tanin ekstraktının 25 gr'ı 100 mL saf su içinde çözüldü. 0,1 M NaOH çözeltisinden 150 mL çözeltiye eklendi ve 338 K'e (65 °C) kadar karışım ısıtıldı. Azar azar 150 mL kadar %37'lik formaldehit çözeltisi ilave edildi. Yavaş yavaş sıcaklık 358 K'e (85 °C) kadar çıkartıldı. Bu sıcaklıkta çözelti 3 saat kadar manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra, 100 mL kadar saf su daha ilave edildi. pH 1,5 dolaylarına incek şekilde HCl ilave edildi. Daha sonra çözeltiye tekrar %37'lik formaldehit çözeltisinden 150 mL ilave edildi. Reaksiyonun gerçekleşmesi için 24 saat beklendi ve böylelikle çapraz bağlanma ile polimerizasyon sağlandı. Polimerizasyonun amacı

tanin yapısının suda çözünmez bir hale getirilmesidir. Tanin bileşikleri suda çözünmektedirler. Taninler formaldehit veya diğer aldehitler ile reaksiyona girerek polimerize olurlar. Bunun sonucunda da suda çözünmez bir hale gelirler. Bu işlemde aldehit bileşiklerinden biri çapraz bağlanma ajanı görevi üstlenir ve tanin monomerleri arası bağlantıyı oluşturur [9]. Polimerizasyon basamağı ardından filtre kağıdı ile filtre edildikten sonra elde edilen katı madde saf su ile bir kaç kere daha yıkandı ve nötralizasyonu sağlandı. Bir gece etüvde 60 °C derecede kurutuldu ve klorometillenmiş tanin polimeri elde edildi. Klorometillenmiş tanin polimeri 33,3 mL (0,1 mol) etilendiamin ve 6,67 gr sodyum karbonat ve 80 mL dimetilformamit (DMF) ve 200 mL saf su ile 90 °C derecede 24 saat muameleye tabi tutuldu. Filtre kağıdı ile süzme işlemi gerçekleştirildi ve jel halindeki tanin etüvde kurutuldu. Böylelikle etilendiamin modifiye tanin polimeri elde edilmiş olundu. Elde edilen adsorbent miktarı 4,956 gram olarak tartılmıştır.

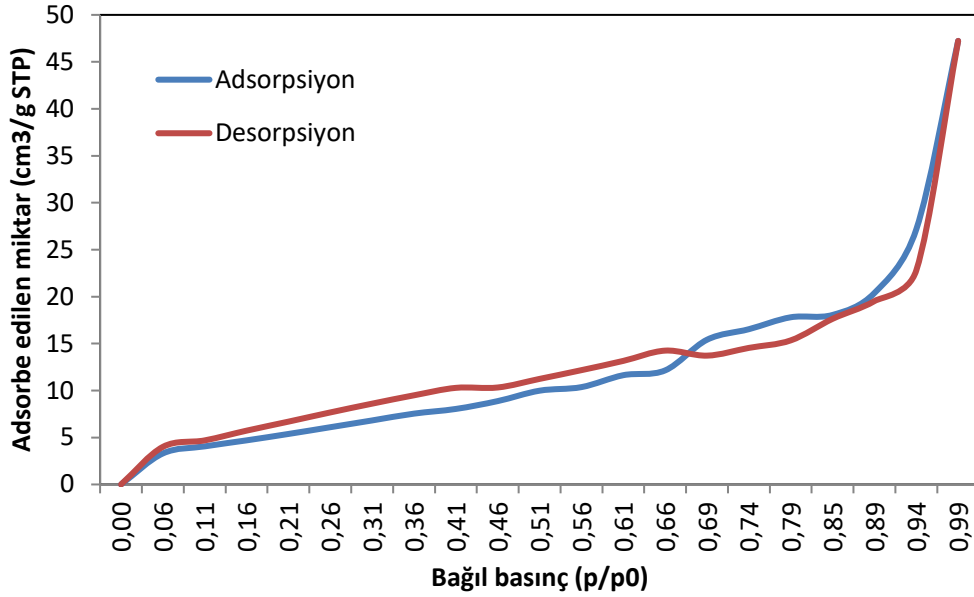
3. Deneysel Sonuçlar

Yapılan sentez işlemleri sonucunda elde edilen polimer miktarı 4,956 gram olarak tartılmıştır. Sentezlenen etilendiamin modifiye tanin polimerinin karakterizasyon işlemleri için BET, TGA ve FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Üretilen etilendiamin modifiye tanin polimerinin yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyutunun belirlenmesi amacıyla BET analizi yapılmıştır. Analiz için Nitrojen gazı kullanılmıştır. Gaz çıkış sıcaklığı 90 °C ve gaz çıkış zamanı 16 saattir. Analiz süresi 219.9 dakikadır. Adsorbentın yüzey alanı Brunauer–Emmett–Teller (BET) metodu ile ölçülürken, gözenek hacmi ve gözenek boyutu Barrett-Joyner-Halenda (BJH) metoduna uygun şekilde ölçülmüştür. Üretilen adsorbentın BET yüzey alanı ve BJH gözenek hacmi ile gözenek boyutu Tablo 1 'de verilmiştir.

Tablo 1. Üretilen polimerin BET analizi sonuçları

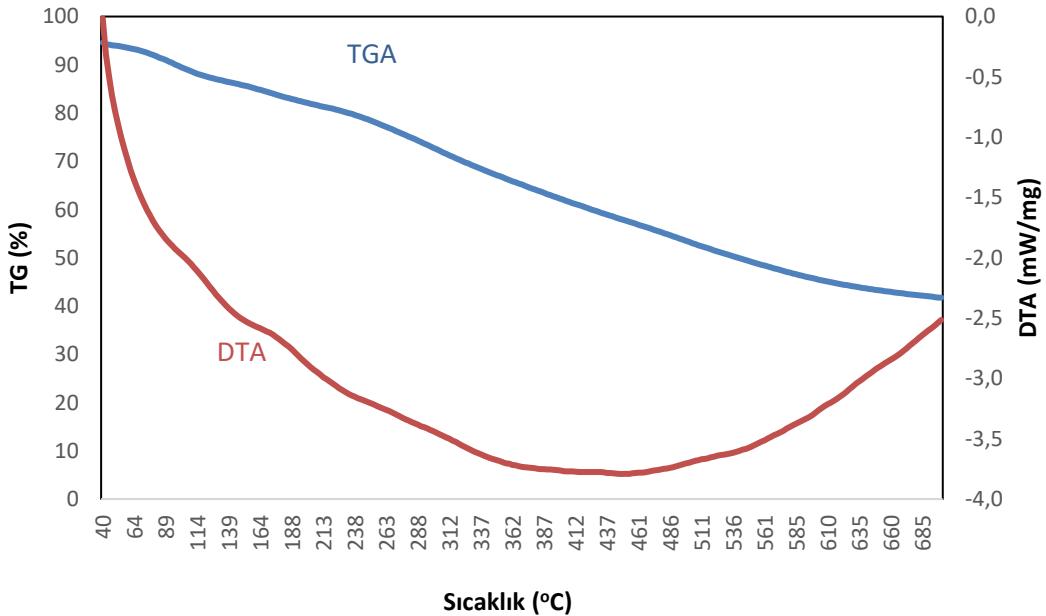
BET Yüzey Alanı	23.23 m ² /g
BJH Gözenek Hacmi	0.076 cm ³ /g
BJH Gözenek Boyutu	3.91 nm

Mezogözenekli yapıların genellikle boyutları 2 nm ile 50 nm aralığında tanımlanmaktadır [14]. Tablo 1'de görüldüğü üzere üretilen polimer 3,91 nm gözenek boyutu ile mezogözenekli bir yapıya sahiptir. Polimerin yüzey alanı ise 23,23 m²/g'dır. Şekil 1'de nitrojen adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi grafiği verilmiştir. Verilere bakıldığında 0,56 ile 0,79 p/p₀ aralığında ölçümden kaynaklı bir hata olduğu öngörülmektedir. Normal şartlarda desorpsiyon değerlerinin daha yüksek, adsorpsiyon değerlerinin daha düşük olması beklenmektedir. Yapılan bu ölçümde tam tersi bir sonuç görülmüştür. Etilendiamin modifiye tanin polimerinin IUPAC sınıflandırmasına göre tip 4 izotermine uymaktadır [15]. Bununla birlikte, Şekil 1'de görülen etilendiamin modifiye tanin polimerinin nitrojen adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi dar ağız ve balon tipi gözeneklerin bir göstergesi olan H2 tipi histerezis içerir [15,16]. Bu dar ağızlı geniş gövdeli boru benzeri gözenekler iç yapıda bir ağ yapısı halinde birbiri ile bağlantılı olabilmektedir. Bağlı basınç ile ilişkili olarak bu ağ yapısının dikkate alınması gerekir [15]. Bununla birlikte polimer bir hidrojel olduğundan suda şişmektedir. Bu hidrojel yapı ve gözenek yapısı adsorpsiyon-desorpsiyon davranışlarını etkileyebilmektedir.



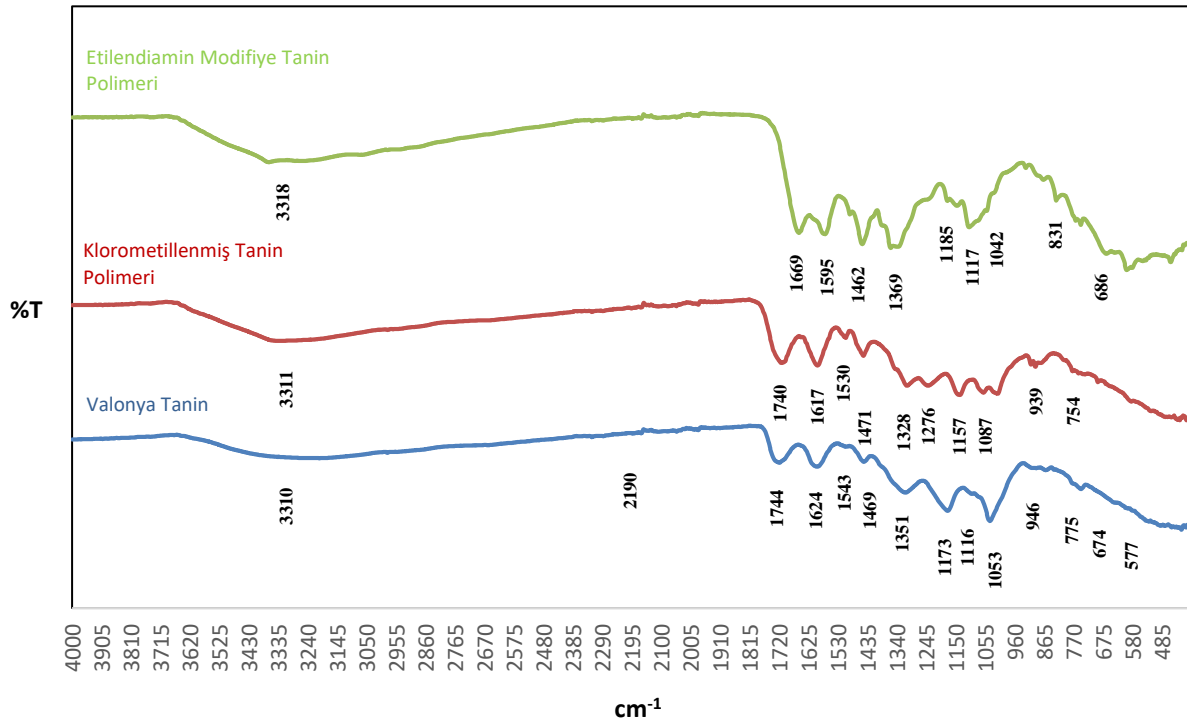
Şekil 1. Etilendiamin modifiye tanin polimerinin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri

Etilendiamin modifiye tanin polimerinin termal stabilitesi, 40 K/dk ısıtma hızında bir nitrojen akışında, 18,27 miligramlık toz halinde numune kullanılarak termogravimetik analiz (TGA) ile araştırıldı. Şekil 2’de analiz sonucunda oluşturulan TG (%) - sıcaklık grafiği verilmiştir. TGA eğrileri termodiferansiyel eğrilerdeki ekzotermik tepe noktalarına denk gelecek şekilde üç bölüme ayrılmıştır. İlk aşama 40-120 °C aralığıdır ve nemin ortadan kaldırılmasına karşılık gelen yaklaşık %7’lik bir ağırlık kaybı meydana gelmiştir. İkinci aşama, 120-300°C’lik bozunma sıcaklığı aralığında %22 kütle kaybı vardır, bu kayıp moleküller arası bağın kısmen bozulması ile gerçekleşmiş olabilir [4,17]. Üçüncü aşama, 300-700°C sıcaklık aralığında gerçekleşir ve molekül içi kuvvetlerin parçalanmasından kaynaklanıyor olabilmektedir [4]. Bu aşamada kütle kaybı %53’tür.



Şekil 2. Etilendiamin modifiye tanin polimeri TG analizi sonuçları

Çalışmada sentezlenen etilendiamin modifiye tanin polimerinin FTIR analizi gerçekleştirilmiştir. Bu analiz sonucunda elde edilen spektrumlar Şekil 3'te verilmiştir.



Şekil 3. Valonya Tanin ve etilendiamin modifiye tanin polimeri FTIR spektrumları

Valonya taninin FTIR spektrumlarına bakılacak olursa 3000 - 3600 cm^{-1} aralığındaki geniş pikler, tanin içeriğinde yer alan fenolik ve metil gruplarına ait O-H bağlarını göstermektedir. Burada bulunan adsorpsiyon pikleri hidrojen titreşimlerinden dolayı meydana gelir. 1744 cm^{-1} 'de görülen pik valonya taninin karboksil ve karbonil gruplarına ait piktir [4]. 1624 cm^{-1} ve 1469 cm^{-1} 'deki pikler, aromatik halkadaki C=C bağının germe titreşiminin karakteristik pikleridir [18,19]. Diğer bir yandan 1469 cm^{-1} 'deki pik, tanin içeriğindeki şekerin metilen köprü yapılarının makaslama titreşiminin bir göstergesidir. 1351 cm^{-1} ve 1053 cm^{-1} 'de bulunan pikler valonya taninde bulunan fenol gruplarına aittir [4]. 1351 cm^{-1} 'de bulunan pik fenolik O-H düzlem içi deformasyon titreşiminin ve fenolik C-O düzlem içi esneme titreşiminin birleşimi sonucu oluşmuştur [5]. 11173 cm^{-1} 'de bulunan pik ise aromatik C-H deformasyonundan kaynaklanmaktadır. 946-775 cm^{-1} aralığında ise benzen halkasında bulunan C-H bağının deformasyon titreşimlerinden dolayı oluşan küçük absorpsiyon pikleri görülmektedir [5].

Klorometillenmiş taninin piklerine bakılacak olursa 1276 cm^{-1} 'de görülen pik karakteristik klorometil gruplarının pikidir. FTIR spektrumundaki bu karakteristik CH_2Cl tepe noktaları klorometil gruplarının varlığını doğrulamakta ve klorometilleme işleminin başarılı olduğunu göstermektedir. Bu pik, amin grubunun bağlanmasının ardından yok olmuştur. Bunun sebebi CH_2Cl yapısından Cl'nin kopması ve yerine N-H yapısının bağlanmasıdır [20–22].

Valonya tanin, etilendiamin ile modifiye edildikten sonra elde edilen adsorbentte 3000 - 3600 cm^{-1} aralığındaki geniş pikler korunmuştur fakat bu geniş pikler içerisinde artık yalnızca O-H bağlarının pikleri değil etilendiamin modifiyesinden sonra N-H bağlarının pikleride mevcuttur [17]. Etilendiamin modifiye tanin polimerinde, 1580 - 1670 cm^{-1} arasında yer alan piklerde iki tümsekli orta dereceli pikler görülmektedir ve bu pikler C=O gerilmesi ve amin grubu

üzerindeki N-H bağlarının bükülme titreşiminden dolayı oluşmaktadır [8,23]. Birincil aminlerin sahip olduğu N-H eğilme titreşimi $1580 - 1670 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde görülür. Genellikle ikincil ve üçüncül aminler bu bölgede bir pik göstermezler. Bu pik çok keskindir ve karbonil piki ile karıştırılmasına neden olacak kadar karbonil bölgesine yakındır [7]. Öyleki valonya taninde 1744 cm^{-1} görülen bu karboksil ve karbonil pikleri, etilendiamin modifiye tanin polimerinde 1669 cm^{-1} 'de görülen piklerde bir miktar daralmıştır. N-H bağlarını temsil eden pikler, etilendiamin modifiye tanin polimerinde bu 1595 ile 1669 cm^{-1} 'de görülmektedir. Bu sonuçlardan N-H bağlarını temsil eden bu piklerin varlığı, etilendiamin modifiye tanin polimerinde amin grubunun tanin üzerine başarılı bir şekilde eklendiğini ve sentezin başarılı bir şekilde yapıldığını bize göstermektedir. Etilendiamin modifiye tanin polimerlerinde 1369 cm^{-1} 'de görülen orta bant pikleri ise O-H bükülme titreşimlerinden kaynaklanır [13]. Etilendiamin modifiye tanin polimerinde 1117 cm^{-1} civarında görülen geniş bant, C-N germe ve C-O-C germe titreşimlerinden kaynaklanmaktadır [24]. Piklerde değişim büyük oranda $1000-1800 \text{ cm}^{-1}$ aralığında görülmektedir.

4. Deneysel Sonuçlar ve Tartışma

Taninler ve dolayısı ise valonya tanin kolay bulunabilirliği, ucuzluğu, çevre dostu olmaları ve kimyasal modifikasyon kolaylığı gibi avantajlı özelliklerinden dolayı pek çok sektörde kendisine kullanım alanı bulan ve yapılan çalışmaların odağı olan bir malzeme grubudur. Bu çalışmada Anadolu palamut meşesi (*Quercus macrolepis*) ve Sakallı meşede (*Quercus cerris*) bulunan meşe palamutu (valonya) kadehlerinin şeker fraksiyonunu elimine etmek için aseton/etilasetat/su karışımı ile ekstraksiyonu ile üretilen ve ülkemiz florasından elde edilen valonya tanin (valeks) ilk olarak klorometillenmiş ve ardından bu klorometillenmiş tanin polimer yapısına bir amin grubu olan etilendiamin başarılı bir şekilde immobilize edilmiştir. Ardından elde edilen etilendiamin modifiye tanin polimeri FTIR analizi ile karakterize edilmiş ve ilk olarak klorometil yapısının ve ardından etilendiamin yapısının başarı ile tanin yapısına bağlandığı tespit edilmiştir. FTIR spektrumundaki klorometil yapısına ait karakteristik CH_2Cl tepe noktaları klorometil gruplarının varlığını doğrulamakta ve klorometilleme işleminin başarılı olduğunu göstermektedir. Bu pik, amin grubunun bağlanmasının ardından yok olmuştur. Bunun sebebi CH_2Cl yapısından Cl'nin kopması ve yerine N-H yapısının bağlanmasıdır. N-H bağlarını temsil eden pikler, etilendiamin modifiye tanin polimerinde 1595 ile 1669 cm^{-1} 'de görülmektedir. N-H bağlarını temsil eden bu piklerin varlığı, etilendiamin modifiye tanin polimerinde amin grubunun tanin üzerine başarılı bir şekilde eklendiğini ve sentezin başarılı bir şekilde yapıldığını bize göstermektedir. Yapılan BET analizi sonucunda etilendiamin modifiye tanin polimerinin toplam yüzey alanının $23.23 \text{ m}^2/\text{g}$ olduğu ve ortalama gözenek boyutunun ise 3.91 nm olduğu görülmüştür. Mezogözenekli yapıların genellikle boyutları 2 nm ile 50 nm aralığında olduğu göz önüne alındığında etilendiamin modifiye tanin polimerinin mezogözenekli bir yapıya sahip olduğu söylenebilmektedir. Bununla birlikte bu sonuçlardan üretilen polimer yapının nispeten geniş bir yüzey alanına sahip olduğu belirlenmiştir. Etilendiamin modifiye tanin polimerinin IUPAC sınıflandırmasına göre tip 4 izotermine uyduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte, polimerin nitrojen adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi (Şekil 1) dar ağız ve balon tipi gözeneklerin bir göstergesi olan H2 tipi histerezis içermektedir. Bununla birlikte 700°C sıcaklık seviyelerine kadar yapılan termal analizlerde toplam %53'lük bir kütle kaybının olduğu görülmüştür. Tüm bunların ışığında üretilen etilendiamin modifiye tanin polimerinin adsorpsiyon prosesleri gibi çeşitli alanlarda kullanılabilecek çok amaçlı bir mezogözenekli malzeme olduğu belirlenmiştir.

Kaynaklar

- [1] P.E.L. Richard W. Hemingway, *Plant Polyphenols; Synthesis, Properties, Significance*, 1992.
- [2] O. Gönültaş, M. Uçar, Utilization of bark tannins from oriental spruce and oak in bioadhesive production, *Turkish J. For. | Türkiye Orman. Derg.* (2019) 458–465..
- [3] M. Özacar, I.A. Şengil, The use of tannins from Turkish acorns (valonia) in water treatment as a coagulant and coagulant aid, *Turkish J. Eng. Environ. Sci.* 26 (2002) 255–263.
- [4] M. Özacar, C. Soykan, I.A. Şengil, Studies on synthesis, characterization, and metal adsorption of mimosa and valonia tannin resins, *J. Appl. Polym. Sci.* 102 (2006) 786–797.
- [5] M. Can, E. Bulut, A. örnek, M. özacar, Synthesis and characterization of valonea tannin resin and its interaction with palladium (II), rhodium (III) chloro complexes, *Chem. Eng. J.* 221 (2013) 146–158.
- [6] N.J.T. Osborne, D.M. McNeill, Characterisation of Leucaena condensed tannins by size and protein precipitation capacity, *J. Sci. Food Agric.* 81 (2001) 1113–1119.
- [7] M. Gurung, B.B. Adhikari, H. Kawakita, K. Ohto, K. Inoue, S. Alam, Selective recovery of precious metals from acidic leach liquor of circuit boards of spent mobile phones using chemically modified persimmon tannin gel, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 11901–11913.
- [8] M. Gurung, B.B. Adhikari, S. Morisada, H. Kawakita, K. Ohto, K. Inoue, S. Alam, N-aminoguanidine modified persimmon tannin: A new sustainable material for selective adsorption, preconcentration and recovery of precious metals from acidic chloride solution, *Bioresour. Technol.* 129 (2013) 108–117.
- [9] H.A.M. Bacelo, S.C.R. Santos, C.M.S. Botelho, Tannin-based biosorbents for environmental applications - A review, *Chem. Eng. J.* 303 (2016) 575–587.
- [10] J. V. Nardeli, C.S. Fugivara, M. Taryba, E.R.P. Pinto, M.F. Montemor, A. V. Benedetti, Tannin: A natural corrosion inhibitor for aluminum alloys, *Prog. Org. Coatings.* 135 (2019) 368–381.
- [11] J. Yu, X. Luo, B. Liu, J. Zhou, J. Feng, W. Zhu, S. Wang, Y. Zhang, X. Lin, P. Chen, Bayberry tannin immobilized bovine serum albumin nanospheres: Characterization, irradiation stability and selective removal of uranyl ions from radioactive wastewater, *J. Mater. Chem. A.* 6 (2018) 15359–15370.
- [12] M.B.Q.L.F. Torrinha, H.A.M. Bacelo, S.C.R. Santos, C.M.S. Botelho, R.A.R. Boaventura, Uptake and recovery of gold from simulated hydrometallurgical liquors by adsorption on pine bark tannin resin, *Water (Switzerland).* 12 (2020) 1–18.
- [13] Q. Yi, R. Fan, F. Xie, H. Min, Q. Zhang, Z. Luo, Selective Recovery of Au(III) and Pd(II) from Waste PCBs Using Ethylenediamine Modified Persimmon Tannin Adsorbent, *Procedia Environ. Sci.* 31 (2016) 185–194.
- [14] J.A.S. Costa, R.A. de Jesus, D.O. Santos, J.F. Mano, L.P.C. Romão, C.M. Paranhos, Recent progresses in the adsorption of organic, inorganic, and gas compounds by MCM-41-based mesoporous materials, *Microporous Mesoporous Mater.* 291 (2020) 109698.

- [15] T.S. Sing, K. S. W., D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS/SOLID SYSTEMS with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity, *Pure Appl. Chem.*, 57 (1985) 603–619.
- [16] M. Can, M. Doğan, M. İmamoğlu, M. Arslan, Au (III) uptake by triazine polyamine polymers: Mechanism, kinetic and equilibrium studies, *React. Funct. Polym.* 109 (2016) 151–161.
- [17] N. Akter, M.A. Hossain, M.J. Hassan, M.K. Amin, M. Elias, M.M. Rahman, A.M. Asiri, I.A. Siddiquey, M.A. Hasnat, Amine modified tannin gel for adsorptive removal of Brilliant Green dye, *J. Environ. Chem. Eng.* 4 (2016) 1231–1241.
- [18] T. Ogata, Y. Nakano, Mechanisms of gold recovery from aqueous solutions using a novel tannin gel adsorbent synthesized from natural condensed tannin, *Water Res.* 39 (2005) 4281–4286.
- [19] L. Lugo, A. Martín, J. Diaz, A. Pérez-Flórez, C. Celis, Implementation of modified acacia tannin by mannich reaction for removal of heavy metals (Cu, Cr and Hg), *Water (Switzerland)*. 12 (2020).
- [20] S. Yuan, J. Gu, Y. Zheng, W. Jiang, B. Liang, S.O. Pehkonen, Purification of phenol-contaminated water by adsorption with quaternized poly(dimethylaminopropyl methacrylamide)-grafted PVBC microspheres, *J. Mater. Chem. A.* 3 (2015) 4620–4636.
- [21] C. Xiong, S. Zhou, X. Liu, Q. Jia, C. Ma, X. Zheng, 2-aminothiazole functionalized polystyrene for selective removal of Au(III) in aqueous solutions, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 2441–2448.
- [22] R. Castaldo, R. Avolio, M. Cocca, G. Gentile, M.E. Errico, M. Avella, C. Carfagna, V. Ambrogi, A Versatile Synthetic Approach toward Hyper-Cross-Linked Styrene-Based Polymers and Nanocomposites, *Macromolecules.* 50 (2017) 4132–4143.
- [23] L. Wang, W. Liang, J. Yu, Z. Liang, L. Ruan, Y. Zhang, Flocculation of *Microcystis aeruginosa* using modified larch tannin, *Environ. Sci. Technol.* 47 (2013) 5771–5777.
- [24] M. Gurung, B.B. Adhikari, S. Alam, H. Kawakita, K. Ohto, K. Inoue, Persimmon tannin-based new sorption material for resource recycling and recovery of precious metals, *Chem. Eng. J.* 228 (2013) 405–414.