دراسة تفاعلات وحدتي التانين المتحلل بالماء والمتكثف في مستخلص قلف اشجار اليوكاليبتوس *Eucalyptus camaldlensis* مع الفورمالديهايد وتحديد نسبة اضافتها

وليد عبودي قصير اسامة ابراهيم الزيدبكي
قسم الغابات / كلية الزراعة والغابات / جامعة الموصل - العراق

الخلاصة

درست تفاعلات وحدتي التانين المتحلل بالماء Gallic acid ووحدة التانين المتكثفة Flavaniod مع الفورمالديهايد المتحرر عن مادة البارافورمالديهايد بفعل الحرارة عند نسبpH مختلفة ونسب اضافة متعددة لمادة البارافورمالديهايد. اعتمدت النتائج المستحصلة عن اختباري الـ Pot life والـ Gel time لغرض تحديد افضل نسب اضافة عند قيم pH مثلى لاتمام التفاعل، وتبين بان نسبة اضافة ٢٠% من مادة البارافورمالديهايد عند pH = ٦.٥ كانت جيدة لاحداث بلمرة مشتركة بين المواقع الفعالة في جزيئة التانين والفورمالديهايد لتكوين لاصق مناسب للصناعات الخشبية المتعددة.

المقدمة

تستخدم كلمة التانين لتعريف نوعين من المركبات الكيميائية ذات المصدر الفينولي الطبيعي (Fengel و Wegener، ١٩٨٩) وهما:

١- التانينات المتحللة بالماء Hydrolyzable Tannins: وهي خليط من الفينولات البسيطة ، تشمل كلاً من مركبات Pyrogallol و Gallic acidو Ellagic acid و M- Digallic acid (Goldestein، ١٩٧٩) و Gallo tannin و Corrilagin و Chebulagic acid و Chebulinic acid (Roux وآخرون، ١٩٨٠).

٢- التانينات المتكثفة Condensed Tannins: وهي عبارة عن بوليمرات متشابكة ناتجة عن بلمرة وحدة الفلافينويد Flavanoid وتقدر درجة البلمرة لهذا النوع ما بين (٥٠٠ - ٣٠٠٠ وحدة) بحسب تباين الأنواع النباتية التي تحتويها وطريقة الاستخلاص المتبعة عند تقدير نسبها (Bruse وPalfreyman، ١٩٩٨).

وفيما يخص قلف اشجار اليوكاليبتوس باختلاف انواعه وخاصة نوع *E. camaldulensis* فهي تحتوي خليط من التانينات المتحللة والمتكثفة اضافة الى مواد غير تانينية،وقد بينFengel و Wegener (١٩٨٩) بأن الوحدة البنائية للتانينات المتحللة بالماء في أنواع اليوكاليبتوس بصورة عامة هي Ellagi tannin و التي ترتبط بالسلاسل السيليلوزية عند توافرها في الخشب أو القلف.

وكما لاحظ Cadahia و آخرون (١٩٩٧ أ و ب) في دراستين معمقتين لتانين مستخلص خشب و قلف أشجار اليوكاليبتوس نوع *E. camaldulensis* بان المستخلص يتكون عادة من خليط من وحدتي Proanthocyanidins (وحدة تانين متكثفة) و Ellagic acid (وحدة تانين متحللة بالماء) (الشكل ١).

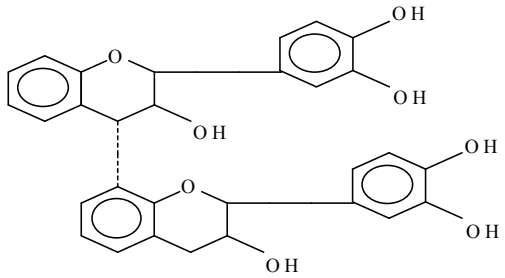
وتتضمن عمليات تحضير اللاصق باستخدام هذا النوع من المستخلص إحداث بلمرة مشتركة Co - polymerization مع الفورمالديهايد بصورة عامة وهو الألديهايد المستخدم في تحضير وتصلب ومعالجة العديد من اللواصق التركيبية كالفينول-فورمالديهايد واليوريا-فورمالديهايد (Charles، ١٩٧٣).

وتعد نسبة اضافة الفورمالديهايد من النقاط المهمة والتي تستند على مجاميع الفينول الفعالة المتواجدة في المستخلص فضلا عن تحديد pH المستخلص لاتمام تفاعل كامل بين مكونات اللاصق. ولغرض بيان ذلك اجريت هذه الدراسة فضلا عن توضيح نموذج اولي لسير التفاعلات لدى احداث عملية البلمرة.

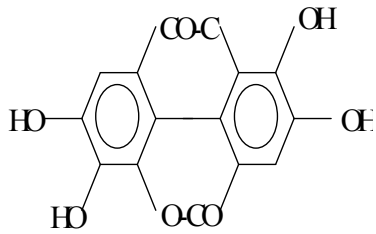
مواد البحث وطرائقه

اخذت عينات الدراسة من قلف اشجار اليوكاليبتوس *E. camaldulensis* النامية في منطقة حمام

بحث مستل من اطروحة الدكتورة للباحث اسامة ابراهيم ٢٠٠٢.
تاريخ تسلم البحث ١٤/ ١٠ / ٢٠٠٤ وقبوله ١٠/ ٥ / ٢٠٠٦



Proanthocyanidhns



Ellagic acid

الشكل (١) نوعي التانين (المتكثف والمتحلل بالماء) المتواجدان في خشب وقلف اشجار اليوكاليبتوس من نوع *E. camaldulensis* .

العليل ومن عدة اتجاهات عند مستوى الصدر، جففت العينات هوائيا ثم طحنت ومررت من خلال منخل (١٦ مش) لتسقر على منخل اخر (٦٠ مش) لتصبح العينات جاهزة للاستخلاص.

اعتمدت طريقة Anderson واخرون (١٩٧٤) لاستخلاص مادة التانين باستخدام المحلول المائي لكاربونات الصوديوم Na_2CO_3 ١ % حيث وضع ١.٥ كغم من مسحوق القلف (وزن جاف) داخل حمام مائي واضيف ٦ لتر من المحلول وسخنت داخل الحمام بدرجة حرارة ٦٠-٧٠ م° ولمدة نصف ساعة مع التحريك المستمر. بعدها رشح الخليط واعيد طبخه مرة اخرى لمدة ربع ساعة مع التحريك المستمر لاتمام عملية الاستخلاص, واتبعت طريقة Inoue واخرون (١٩٩٨) للاستخلاص باستخدام الماء العادي حيث استخدم الجهاز الهاضم لهذا الغرض, حيث وضع ٥ كغم من مسحوق القلف الجاف داخل الهاضم واضيف اليه ٣٠ لتر من الماء وجرى الهضم لمدة ساعة واحدة بدرجة حرارة للبخار الداخل للهاضم بلغت ١١٠ م°. كلا المستخلصين تركا في مكان بارد لمدة ٢٤ ساعة لترسيب ما تحتويه من شوائب ثم اضيف اليهما ٠.٢٥ % نسبة الى الوزن الجاف للقلف مادتي Sodium Sulphite وSodium Bisulphite لاتمام عملية الكبرتة وضمان ثباتية المحلول. ثم ركز بعدها كلا المستخلصين بلستخدلم الحمام المائي بدرجة حرارة ٥٠-٦٠ م° الى تركيز ٥٥ % لكل منهما وحفظا في مكان بارد لحين الاستخدام.

درست ست نسب اضافة للبارافورماليهايد (نسبة لتركيز اللاصق) وهي (١٠ و ١٥ و ٢٠ و ٢٥ و ٣٠ و ٣٥ %), وحددت اربعة مستويات pH للمستخلص (٤.٥ و ٥.٥ و ٦.٥ و ٧.٥) حيث تم تعديل pH المستخلص باستخدام حامض الخليك الثلجي او قاعدة (NaOH ١ %).

اختبار الـ Gel Time: وضع ١٠ مل من المستخلص (بعد إضافة مادة البارافورماليهايد وتحديد الـ pH حسب المستويات المذكورة آنفاً من حيث نسب الإضافة و pH المحلول) داخل أنابيب (قطرها ١سم و بطول ١٢.٥ سم) غمرت في وسط الأنابيب أسلاك رفيعة قطرها ١.٥ ملم، وضعت بعدها الأنابيب داخل وعاء فيه ماء مغلي و حسبت مدة الـ Gel Time ابتداءً من لحظة غمر الأنابيب و لحين تكون الهلام حيث ثبت السلك داخل اللاصق في الأنبوب دون حراك ككتلة واحدة دلالة على تصلبها.

اختبار الـ Pot Life: استخدم لهذا الغرض أنابيب الاختبار حيث وضعت فيها ١٠ مل من المستخلص مع غمر الأسلاك الرفيعة داخل الأنابيب، تركت بعدها الأنابيب في مكان مظلم و بدرجة حرارة الغرفة و حسبت المدة الزمنية من لحظة وضع المستخلص داخل الأنابيب و لحين حدوث التصلب حيث يثبت السلك داخل اللاصق كمؤشر على ذلك.

النتائج والمناقشة

وجد من خلال نتائج إختبار فترة تكون الهلام Gel time (الجدول ١) أن قيم الـ pH ٦.٥ و ٧.٥ لمحيط التفاعل أظهرا تفاعلاً سريعاً مع الفورمالديهايد محدثتين مدة تكون هلامي سريع و بلمرة جيدة للفورمالديهايد المستخدم مع وحدات التانين ومع غيرها من المركبات الفينولية المتواجدة في المستخلص كما لوحظ بأن زيادة نسبة إضافة الفورمالديهايد عن ٢٠% اعطى نتائج متشابهة تقريباً من حيث مدة التفاعل وتكون الهلام مع بقاء كمية ملحوظة من مادة البارافورمالديهايد في قعر أنبوبة الإختبار Test tube غير متفاعلة إزدادت بزيادة نسبة

الإضافة عن ٢٥% مما يؤكد كون الكمية المضافة زائدة عن حاجة محيط التفاعل لإتمام عملية البلمرة أما عن تأثير نوعي المستخلص فقد لوحظ بأن مستخلص الماء الحار أبدى مدد تكون هلامي أسرع مقارنة بمستخلص المحلول القاعدي.

كما يظهر نتائج إختبار فترة حيوية اللاصق Pot life (الجدول ٢) أن أي زيادة لكمية البارافورماليهايد المضافة الى المستخلص تؤثر سلباً على مدة حيوية اللاصق وقد تشابهت في تأثيرها مع نمط التأثير المتبع من قبل pH المستخلص على مدة تكون الهلام.

ويشير Fechtal وآخرون (١٩٩٣) الى أن سير التفاعل في ظروف شبه قاعدية تقل فيها قيمة pH عن ٩ تحدث إنعكاس في الحلقة B للتـانينات المتكثفة مما يعطي خليط من الكاتيجينات الموجبة Catechin (+) و مركبات ناتجة عن عملية الإنعكاس تعرف بـ epicatechin (+) وهو مركب يظهر المدى نفسه من التفاعلية التي تظهرها الكاتيجينات الموجبة المتواجدة في المستخلص، وفي الظروف الحامضية تظهر هذه الكاتيجينات فاعلية كيميائية اقل للتفاعل مع الفورمالديهايد مما يفسر جزءا من سلوك التفاعل عند تباين قيم pH المستخلص.

الجدول (١): تأثير نسبة اضافة البارافورمالديهايد وpH المستخلص ونوعي طريقة الاستخلاص في مدة تكوين الهلام للاصق التانين المحضر.

pH المستخلص	نسبة اضافة البارافورمالديهايد %					
	١٠	١٥	٢٠	٢٥	٣٠	٣٥
	مستخلص الماء الحار					
٤.٥	١٥.١٠	١٣.٢٠	١١.٥٥	١٠.١٠	٩.٢٠	٩.١٥
٥.٥	٩.١٥	٧.٣٠	٦.٥٠	٦.١٥	٥.٢٥	٥.١٠
٦.٥	٤.٢٠	٣.٥٥	٢.٢٠	٢.٠٠	١.٥٠	١.٥٠
٧.٥	٤.٢٥	٣.٥٠	٢.٠٠	١.٤٥	١.٤٥	١.٤٠
	مستخلص المحلول القاعدي					
٤.٥	١٧.٢٠	١٤.٣٥	١٣.١٠	١١.٢٥	٩.١٢	٩.٠٠
٥.٥	١١.٣٥	١٠.٥٥	٨.٢٠	٨.١٠	٨.١٠	٧.٥٥
٦.٥	٦.٢٠	٥.٠٠	٣.١٥	٣.١٥	٣.١٠	٣.١٠
٧.٥	٦.٣٥	٤.٣٠	٣.٢٥	٣.٠٠	٢.٥٥	٢.٣٥

* الارقام هي معدل لثلاث مكررات وتقرأ دقيقة – ثانية.

وبصورة عامة يوضح البريادي (١٩٨٣) بأن إضافة القاعدة الى الفينولات يعمل على زيادة ثباتيتها في المحاليل التي تحتويها، ولكون التانين النقي ذات طبيعـة حامضية قيمة pH = ٦ (Browning، ١٩٦٧)، لذا فإن القاعدة تعد مادة بادئة لعملية البلمرة مع الفورمالديهايد لتكوين الريسول (الشكل ٢ آ) كما وإن زيادة القاعدة سوف يعمـل على وجود أيونات سالبة OH تتنافس مع الأيونات السالبة المتواجدة على التانين مرتبطة بالمواقع الفعالة على أسطح الخشب وبالتالي تقلل من قوة التلاصق المطلوبة مع السطح المراد لصقه, وفي الأوساط الحامضية تحدث تنشيط لعملية البلمرة من خلال مهاجمة البروتـون الحامض للألديهايد وتكوين تفاعل تكافئي ينتـج عنه تكوين البوليمر يعرف بـ نفولاك (الشكل ٢ ب).

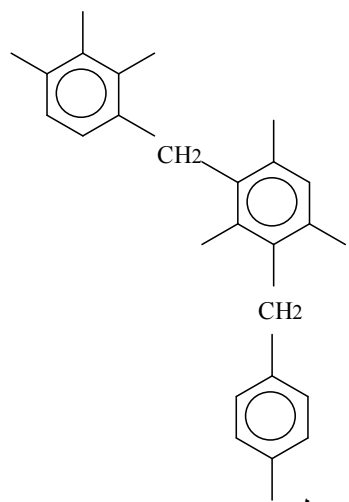
وبما أن قوة اللصق للريسول أو النفولاك ناتجة عن وجود الحالة الأيونية OH فإن إنخفاض درجـة الحموضة pH عن الحد المقرر تثبط من حدوث البلمرة المطلوبة, كما وان زيادتها عن الحد المطلوب تؤدي الى زيادة التشابك وقلة قوة اللصق لكون البلمرة الناتجة هي بلمرة متـشابكة وليست بلمرة خطية، كذلك الحال

الجدول (٢): تأثير نسبة اضافة البارافورمالديهايد وpH المستخلص ونوعي طريقة الاستخلاص في مدة حيوية لاصق التانين المحضر.

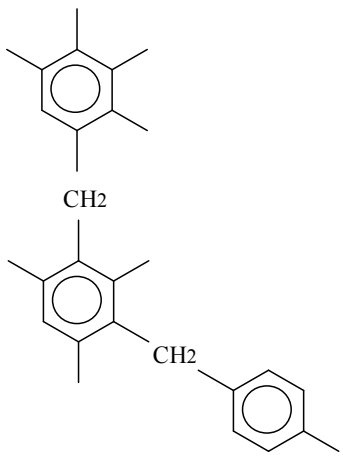
pH المستخلص	نسبة اضافة البارافورمالديهايد %					
	١٠	١٥	٢٠	٢٥	٣٠	٣٥
	مستخلص الماء الحار					
٤.٥	٥٤.٣٠	٥٣.١٠	٤٥.٤٥	٣٨.٠٠	٣٧.١٠	٣٥.٤٥
٥.٥	٥٢.٤٥	٥٢.٠٠	٤١.١٥	٣٤.٣٠	٢٤.٢٠	٢٣.٠٠
٦.٥	٤٨.٣٠	٤٧.٥٠	٣٨.٢٠	٢٩.٣٠	٢٠.١٥	١٩.٣٠
٧.٥	٤٣.٤٥	٤٣.١٠	٣٧.٢٠	٢٧.٤٠	١٧.٣٠	١٧.٢٥
	مستخلص المحلول القاعدي					
٤.٥	٥٧.٢٠	٥٦.٥٠	٤٨.٤٥	٤٦.١٥	٤٠.٣٠	٣٨.٢٠
٥.٥	٥٥.٤٥	٥٥.٢٥	٤٣.٥٠	٤٠.٢٨	٣٣.٤٥	٣٢.٢٥
٦.٥	٥١.٢٥	٤٩.٠٠	٤٠.٣٥	٣٨.٠٠	٢٩.٣٠	٢٦.٤٥
٧.٥	٤٦.١٠	٤٤.٤٥	٣٩.٣٠	٣٥.١٥	٢٧.٣٢	٢٦.٢٠

* الارقام هي معدل لثلاث مكررات وتقرأ ساعة – دقيقة.

بالنسبة لزيادة كمية الفورمالديهايد والتي تؤدي الى زيادة التشابك وبالتالي قلة قوة اللصق، علماً بأن النتائج المستحصلة من كلا الإختبارين تتقارب مع ما توصل إلية Barns وآخرون (١٩٨٦) في تحديد pH ونسبة إضافة البارافورمالديهايد للمستخلص. والشكلان (٣ ، ٤) يوضحان سير التفاعلات لكلا النوعين من التانين عند تعرضه للفورمالديهايد.



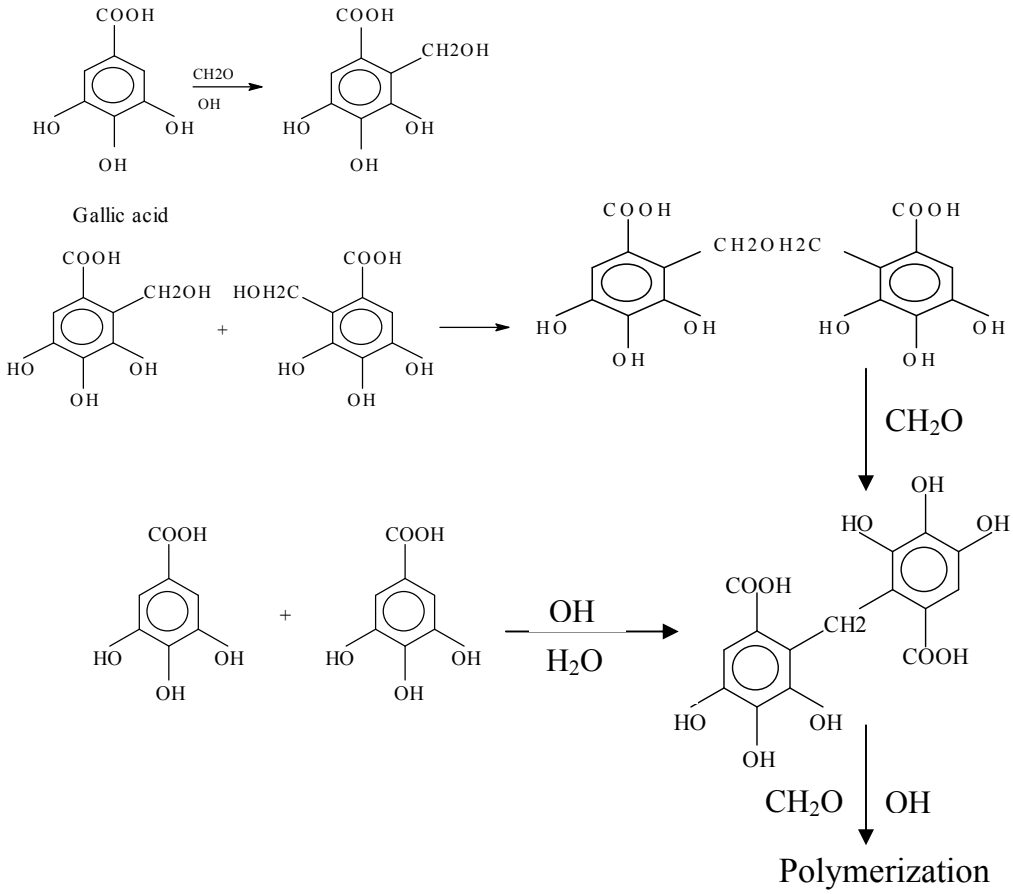
(آ) الريسول



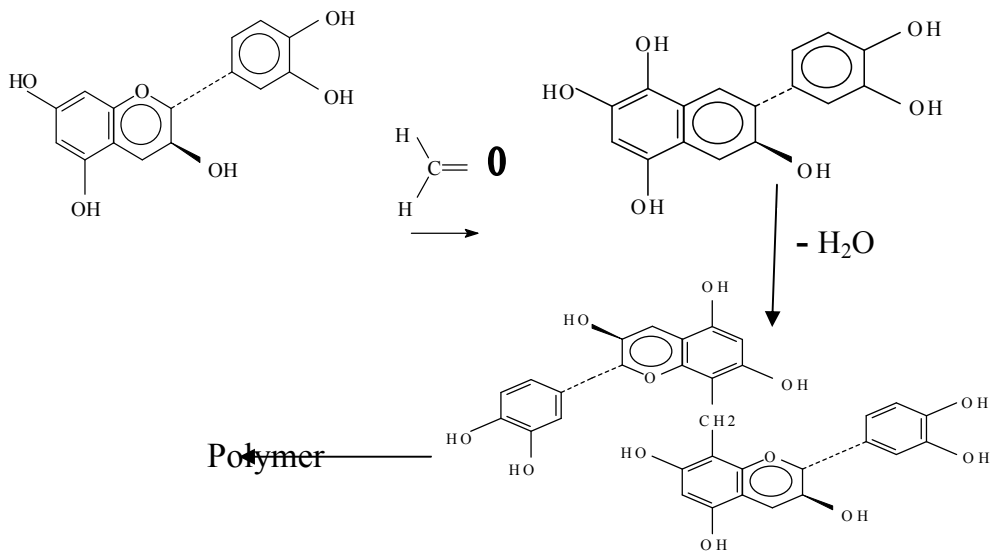
(ب) النفولاك

الشكل (٢) بعض التراكيب الكيميائية المتوقعة تكونها أثناء حدوث عملية البلمرة للتانين مع الفورمالديهايد بإختلاف pH المستخلص.

وقد لوحظ أيضاً من نتائج كلا الإختبارين وجود فارق ملحوظ في مدة تكون الهلام ومدة حيوية اللاصق بين نوعي المستخلص المستخدم في تحضير اللاصق تميزت بمدة تكون هلامي ومدة حيوية أقل للاصق المحضر بإستخدام مستخلص الماء الحار بدلاً من مستخلص المحلول القاعدي.



الشكل (٣) تفاعل Gallic acid مع الفورمالديهايد (Garro وآخرون، ١٩٩٥).



الشكل (٤): تفاعل وحدة الفلافينويد مع الفورمالديهايد (Fechtal و آخرون، ١٩٩٣).

وبالإستناد لنتائج كلا الإختبارين ولما أشار إليه Browning (١٩٦٧) من حامضية التانين النقي pH = ٦، عليه أعتمدت قيمة pH ٦.٥ لوسط محيط التفاعل مع نسبة إضافة ٢٠% للبارافورمالديهايد (نسبة الى تركيز اللاصق) قيم مناسبة لتحضير اللاصق لاستخدامه في صناعات خشبية متعددة.

STUDY OF THE REACTIONS OF FORMALDEHYDE WITH HYDROLYZABLE AND CONDENSED TANNINS OBTAINED FROM BARK EXTRACTS OF EUCALYPTUS CAMMALDULENSIS ALONG WITH THE DETERMINATION OF ADDED FORMALDEHYDE RATIO

Walid A. Kasir Osama I. Al-Zaidbegy
Dept. of Forestry, College of Agric.& Forestry, Mosul University, Mosul, Iraq.

ABSTRACT

The reactions of the hydrolysable tannin (Gallic acid) and condensed tannin (Flavanoid) with the released formaldehyde as a result of high temperature and different pH values along with different added ratios of para-formaldehyde were studied. According to the results obtained from Gel time and Pot life tests, the best values of pH and ratio of formaldehyde needed were determined, and they were 6.5 and 20% respectively. These values considered to be good enough to promote co-polymerization between the sites of tannins and those of formaldehyde to give suitable adhesive which can be used in manufacturing many wood products.

المصادر

البريادي, ذنون محمد عزيز . (١٩٨٣). كيمياء الجزيئات الكبيرة. وزارة التعليم العالي والبحث العلمي. جامعة بغداد.

Anderson, A.B. ; A. Wong ; and K-T .Wu (1974) . White Fir Bark and Its Extract In Particleboard . Forest Products Journal . 24 (7): 40-45 .

Barnes, J.L. ; C.A. Martin ; and M.T. Lentz (1986). Tannin Adhesives For Wafer-board. Proceeding 20th International Particleboard Composite Materials Symposium W.S.U. 1986 , April 8,9,10 – 1986 PP : 86 – 104.

Browning, B.L. (1967) **.** Methods Of Wood Chemistry . Vol. 1 .Institute Of Paper Chemistry .Appleton , Wisconsin , Inter Science Publishers . A Division Of John Whley & Sons .

Bruce, A. and J.W. Palfreyman (1998). Forest Product Biotechnology. Taylor & Francis Ltd. PP : 176 – 182 .

Cadahia, E. ; E. Conde ; Mc- Garciavallejo and B.F. Desimen (1997a) **.** Tannin Composition of *Eucalyptus camaldulensis*, *Eucalyptus globulus* & *Eucalyptus rudis* -1- wood. Holzforschung. 51(2): 119 – 124 .

Cadahia, E. ; E. Conde ; Mc- Garciavallejo ; and B.F. Desimen (1997b) **.** Tannin Composition of *Eucalyptus camaldulensis*, *Eucalyptus globulus* & *Eucalyptus rudis* -2- Bark . Holzforschung. 51(2): 125 – 129 .

Charles, C.V. (1973) **.** Hand Book of Adhesive Bonding . McGraw – Hill, Inc. USA. Chapter 17 .

Fechtal, M. ; B. Riedle and L. Garro Galves (1993). Modeling of Tannin As Adhesive. 1.Condensation of The (+) Catechin With Formaldehyde. Holz Forschung. 47(9): 1 – 6 .

Fengel, D. and G. Wegener (1989). wood Chemistry Ultra Structure Reactions Reaction. W. De Gruyter, Berlin, New york.

Garro Galves, J.M. ; M. Fechtal and B. Riedle (1995). Gallic Acid As A Model of Tannins In Condensation With Formaldehyde. Thermochimhca Acta 2630: 1-15 .

Inoue, S. ; M. Asaga ; T. Ogi and Y. Yazaki (1998). Extraction of Poly Navanoid From Radiate Pine Bark Using Hot Compressed . Holz Forschung .52 (2): 139 – 145 .

Roux, D.G. ; D. Ferreira ; H.K.L. Hundt and B. Malan (1980). Structure, Stereo Chemistry and Reactivity of Natural Tannins as A Basis For Their Extended Industrial Application. Applied Polymer Symposium. 28 : 335 .