
**Fraktionierung und Verwertung von
Rest- und Abfallstoffen aus Lignocellulose
durch
Dampfdruckbehandlung**

Dissertation zur Erlangung der Würde des Doktors der Naturwissenschaften
der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften

Fachbereich Biologie
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Sebastian Hagel

aus Hamburg

Hamburg

2022

Gutachter

Prof. Dr. Bodo Saake
Universität Hamburg
Institut für Holzwissenschaften
Holzchemie
Haidkrugsweg 1
22885 Barsbüttel

Prof. Dr. Andreas Krause
Johann Heinrich von Thünen-Institut
Bundesforschungsinstitut für Ländliche Räume, Wald und Fischerei
Institut für Holzforschung
Leuschnerstraße 91
21031 Hamburg

Vorsitzende der Prüfungskommission

Prof. Dr. Elisabeth Magel
Universität Hamburg
Institut für Holzwissenschaften
Holzbiologie
Leuschnerstraße 91
21031 Hamburg

Tag der Disputation: 15.06.2022

Vorwort

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Holzwissenschaften der Universität Hamburg erstellt und ist eine Zusammenfassung der folgenden Publikationen. Ferner sind darin einige zusätzliche Untersuchungen präsentiert.

- I. **Hagel, S.,** Saake, B., Fractionation of Waste MDF by Steam Refining. *Molecules*, 2020. 25(9):2165. <https://doi.org/10.3390/molecules25092165>
- II. **Hagel, S.,** Joy, J., Cicala, G., Saake, B., Recycling of Waste MDF by Steam Refining: Evaluation of Fiber and Paper Strength Properties. *Waste and Biomass Valorization*, 2021. 12(10):5701-5713. <https://doi.org/10.1007/s12649-021-01391-4>
- III. **Hagel, S.,** Lüssenhop, P., Walk, S., Kirjoranta, S., Ritter, A., Bastidas Jurado, C., Mikkonen, K., Tenkanen, M., Körner, I., Saake, B., Valorization of Urban Street Tree Pruning Residues in Biorefineries by Steam Refining: Conversion Into Fibers, Emulsifiers, and Biogas. *Frontiers in Chemistry*, 2021. 9:779609. <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.779609>

Die referierten Arbeiten entstanden im Rahmen des FACCE SURPLUS Forschungsprojektes „FLEXIBI“, gefördert durch das *Research and Innovation Programme Horizon 2020* der Europäischen Union und das Bundesministerium für Bildung und Forschung über den Projektträger Jülich (Förderkennzeichen 031B0610A). Die in dieser Arbeit verwendeten Daten zur Charakterisierung der Rohstoffe und Fraktionen der LPH (Sommer)-Proben sowie die papiertechnologischen Eigenschaften der LPH-Faserstoffe (Hagel et al. 2021b) und MDF-Faserstoffe (Hagel et al. 2021a) wurden im Rahmen von von mir betreuten Masterarbeiten erhoben und sind gemeinsam publiziert worden.

Danksagung

Ich bedanke mich ganz herzlich bei allen Mitarbeitern des Instituts für Holzwissenschaften der Universität Hamburg und des Thünen Instituts – insbesondere Frau Nicole Erasmy, Frau Anna Knöpfle, Frau Christiane Riegert, Herrn Andreas Schreiber und Herrn Sascha Lebioda – für ihre Unterstützung.

Besonderer Dank gilt Prof. Dr. Bodo Saake für die Betreuung meiner Arbeit. Er hat die Arbeit mit großem Zeitaufwand betreut und mich stets mit seinem unentbehrlichen Rat sowie durch seine zahlreichen Anregungen unterstützt. Zusätzlich danke ich Prof. Dr. Maija Tenkanen und Dr. Kirsi Mikkonen für die herzliche Aufnahme an der Universität Helsinki während meines dortigen Forschungsaufenthaltes. Meinem Mitdoktoranden Malte Jörn Krafft danke ich für sein offenes Ohr in jeder Lebenslage. Schließlich bedanke ich mich bei meiner Frau für ihr grenzenloses Verständnis und die immerwährende Unterstützung.

„Wisdom comes from experience.
Experience is often a result of lack of wisdom.“

Terry Pratchett

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	iii
Abbildungsverzeichnis	iv
Tabellenverzeichnis	vii
Publikationsliste mit Beschreibung der eigenen Anteile.....	viii
Weitere Publikationen.....	x
Kurzfassung.....	xi
Abstract.....	xiii
1 Hintergrund und Zielsetzung	1
2 Grundlagen	4
2.1 Biomasse aus Lignocellulose	4
2.1.1 Aufbau der Zellwände von Nadel- und Laubbäumen	4
2.1.1.1 Cellulose	6
2.1.1.2 Hemicellulose	7
2.1.1.3 Lignin	9
2.1.2 Rest- und Abfallstoffe aus Lignocellulose	10
2.1.2.1 Altholz-MDF	11
2.1.2.2 Straßenbegleitholz.....	14
2.2 Dampfdruckbehandlungen	16
2.2.1 Historische Entstehung.....	17
2.2.2 Anwendungsgebiete von Dampfdruckbehandlungen	18
2.2.3 Reaktionen der Hauptkomponenten	22
3 Struktur der Arbeit.....	28
4 Ergebnisse und Diskussion	30
4.1 Charakterisierung der Rohstoffe und Referenzmaterialien.....	30
4.1.1 Altholz-MDF und Referenzmaterialien.....	30

4.1.2	LPH-Mischungen.....	33
4.2	Fraktionierung mittels Dampfdruckbehandlungen	35
4.2.1	Einfluss des Schärfegrads auf die Ausbeuten	36
4.2.2	Fasermorphologie nach Zerfaserung.....	43
4.2.3	Zusammensetzung der Extrakte und Faserstofffraktionen.....	45
4.2.4	Grenzen der Anwendbarkeit des Schärfegrads	54
4.2.5	Erweiterung des Versuchsraums	57
4.2.6	Einfluss des Schärfegrads auf den Stickstoffgehalt	59
4.3	Papiertechnologische Eigenschaften der erzeugten Faserstoffe.....	61
4.3.1	Papiertechnologische Eigenschaften der Referenzfaserstoffe.....	62
4.3.2	Papiertechnologische Eigenschaften der MDF-Faserstoffe	64
4.3.3	Papiertechnologische Eigenschaften der LPH-Faserstoffe	72
4.4	Einsatz der Dampfdruckextrakte als Emulgatoren	77
5	Zusammenfassung & Ausblick.....	87
	Literaturverzeichnis	95
	Anhang	120
	Publikationen I - III	121

Abkürzungsverzeichnis

AltholzV	Verordnung über Anforderungen an die Verwertung und Beseitigung von Altholz
ASE	Accelerated Solvent Extraction
DP	Polymerisationsgrad
GGM	Galactoglucomannane
GM	Glucomannane
GX	Glucoronoxylane
HPAEC	High Performance Anion Exchange Chromatography
KrWG	Kreislaufwirtschaftsgesetz
LH	Laubholz
LPH	Landschaftspflegeholz
MDF	Mitteldichte Faserplatte
NH	Nadelholz
SFB	Small-Scale Flexi-Feed Biorefineries
TMP	Thermomechanical pulp

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1:	Anordnung der Grundelemente der verholzten Zellwand.....	5
Abb. 2:	Cellobiose-Molekül mit reduzierendem Ende bestehend aus zwei β -1,4-glycosidisch verknüpften Glucosemolekülen (a) und Ausschnitt aus der Struktur einer Cellulosekette (b).....	7
Abb. 3:	Ausschnitt aus der Struktur eines Galactoglucomannans.....	8
Abb. 4:	Ausschnitt aus der Struktur eines Glucuronoxylans.....	8
Abb. 5:	Hauptmonolignole des Lignins.....	9
Abb. 6:	Globales MDF-Produktionsvolumen in m ³ pro Jahr.....	12
Abb. 7:	Darstellung möglicher Verwendungspfade von dampfdruckbehandelter Biomasse aus Lignocellulose.....	19
Abb. 8:	Reaktionspfade von Cellulose und Hemicellulose unter Dampfbehandlung.....	24
Abb. 9:	Durchschnittlicher Polymerisationsgrad der Cellulose von Birkenholz nach zehnminütiger Dampfdruckbehandlung in Abhängigkeit von der Temperatur.....	25
Abb. 10:	Elektronenmikroskopische Aufnahme der Tröpfchenbildung des Lignins von E. globulus nach Dampfdruckaufschluss ($\log R_0 = 3,94$).....	26
Abb. 11:	Spaltung der β -O-4-Bindung (Route 1) und säurekatalysierte Kondensation (Route 2) als Konkurrenzreaktionen.....	27
Abb. 12:	Überblick über die dieser Arbeit zugrunde liegenden Publikationen....	28
Abb. 13:	Altholz-MDF-Hackschnitzel.....	30
Abb. 14:	Rohmaterial aus Landschaftspflegemaßnahmen.....	35
Abb. 15:	Einfluss des Schärfegrads auf die Faserstoff- und Extraktausbeute von Pappel- (a) und Fichtenholz (b).....	37
Abb. 16:	Einfluss des Schärfegrads auf die Faserstoff- und Extraktausbeute von MDF (LH) (a) und MDF (NH) (b).....	39

Abb. 17:	Einfluss des Schärfegrads auf die Faserstoff- und Extraktausbeute von LPH (Winter) (a) und LPH (Sommer) (b).....	41
Abb. 18:	Morphologie der Fichtenholz-, MDF (LH)- und LPH (Winter)-Faserstoffe in Abhängigkeit vom Schärfegrad der Dampfbehandlung.....	44
Abb. 19:	Zusammensetzung der Extrakte und der Faserstofffraktionen von Pappel- (a) und Fichtenholz (b) in Abhängigkeit vom Schärfegrad der Dampfdruckbehandlung	46
Abb. 20:	Zusammensetzung der Extrakte und der Faserstofffraktionen von MDF (LH) (a) und MDF (NH) (b) in Abhängigkeit vom Schärfegrad der Dampfdruckbehandlung	48
Abb. 21:	Zusammensetzung der Extrakte und der Faserstofffraktionen von LPH (Winter) (a) und LPH (Sommer) (b) in Abhängigkeit vom Schärfegrad der Dampfdruckbehandlung	50
Abb. 22:	Oligomer zu Monomer-Verhältnis der Extrakte in Abhängigkeit vom Schärfegrad	52
Abb. 23:	pH-Werte der Extrakte in Abhängigkeit vom Schärfegrad	53
Abb. 24:	Vergleich der Faserstoff- und Extraktausbeuten von LPH (Sommer) nach Standardaufschlussbedingungen mit Aufschlüssen bei langer Aufschlussdauer und konstanter Temperatur (150 °C)	55
Abb. 25:	Zusammensetzung der Extrakt- und Faserstofffraktionen von LPH (Sommer) nach Aufschlüssen langer Dauer bei konstanter Temperatur (150 °C)	56
Abb. 26:	HMF- und Furfuralgehalt der Extrakte von LPH (Sommer) bei Standardaufschlussbedingungen und bei Aufschlüssen mit langer Aufschlussdauer und konstanter Temperatur (150 °C)	57
Abb. 27:	Verteilung des anteiligen Stickstoffgehalts in den Aufschlussfraktionen von MDF (NH) in Abhängigkeit vom Schärfegrad	60
Abb. 28:	Bruchkraft- (a), Durchreiß- (b) und Kompressionsindizes (c) der Referenzmaterialien.....	63

Abb. 29:	Einfluss des Schärfegrads auf den aus der Mahldauer resultierenden Mahlgrad der (a) MDF (LH)- und (b) MDF (NH)-Faserstoffe.....	64
Abb. 30:	Faserlängenverteilung (längengewichtet) der MDF-Faserstoffe in Abhängigkeit von der Mahlung und dem Schärfegrad	66
Abb. 31:	Bruchkraftindizes der MDF-Faserstoffe in Abhängigkeit von der Mahlung und dem Schärfegrad	67
Abb. 32:	Durchreißindizes der MDF-Faserstoffe in Abhängigkeit von der Mahlung und dem Schärfegrad	68
Abb. 33:	Kompressionsindizes der MDF-Faserstoffe in Abhängigkeit von der Mahlung und dem Schärfegrad	69
Abb. 34:	Weißgrad der MDF-Faserstoffe in Abhängigkeit von der Mahlung und dem Schärfegrad	70
Abb. 35:	Bruchkraftindizes der LPH-Faserstoffe in Abhängigkeit von der Mahlung und dem Schärfegrad	72
Abb. 36:	Durchreißindizes der LPH-Faserstoffe in Abhängigkeit von der Mahlung und dem Schärfegrad	74
Abb. 37:	Kompressionsindizes der LPH-Faserstoffe in Abhängigkeit von der Mahlung und dem Schärfegrad	75
Abb. 38:	Weißgrad der LPH-Faserstoffe in Abhängigkeit von der Mahlung und dem Schärfegrad	76
Abb. 39:	Größenverteilung der Öltröpfchen in mit Gummi arabicum (a) sowie mit Dampfdruckextrakten aus Pappel- (b) bzw. Fichtenholz (c) als Emulgator hergestellten Emulsionen in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer	80
Abb. 40:	Größenverteilung der Öltröpfchen in mit Dampfdruckextrakten aus MDF (LH) (a), MDF (NH) (b) und LPH (Winter) (c) als Emulgator hergestellten Emulsionen in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer	81
Abb. 41:	Wasser/Hexadecane-Emulsionen mit verschiedenen Emulgatoren nach 88 Tagen	84

Tabellenverzeichnis

Tab. 1:	Chemische Zusammensetzung (in % von extraktfreiem Holz) von Druckholz (Timell 1982) und Zugholz (Timell 1969) im Vergleich mit Nicht-Reaktionsholz.....	15
Tab. 2:	Extraktstoff-, Kohlenhydrat-, Lignin-, Asche-, Stickstoff- und Bindemittelgehalt der Altholz-MDF- und der Referenzproben.....	31
Tab. 3:	Extraktstoff-, Kohlenhydrat-, Lignin-, Stickstoff- und Aschegehalt der im Winter und Sommer gesammelten LPH-Proben	34
Tab. 4:	Standardaufschlussbedingungen und resultierender Schärfegrad.....	36
Tab. 5:	Faserstoffausbeuten verschiedener Aufschlussverfahren	43
Tab. 6:	Erweiterte Aufschlussbedingungen mit langer Aufschlussdauer.....	54
Tab. 7:	Zusammensetzung der Faserstoff- und der Extraktfraktion von MDF (NH) (Schärfegrad $\log R_0 = 4,1$ und $\log R_0 = 4,4$)	58

Publikationsliste mit Beschreibung der eigenen Anteile

I Sebastian Hagel, Bodo Saake

Fractionation of Waste MDF by Steam refining

Molecules, 2020, 25, 2165

- Idee und Planung
- Durchführung der Dampfdruckaufschlüsse
- Aufarbeitung der Fraktionen
- Probenvorbereitung und Durchführung der Hydrolysen
- Auswertung und Interpretation der Ergebnisse
- Verfassen des Manuskripts

II Sebastian Hagel, Jesan Joy, Gianluca Cicala, Bodo Saake

Recycling of Waste MDF by Steam Refining: Evaluation of Fiber and Paper Strength Properties

Waste and Biomass Valorization, 2021, 12, 5701-5713

- Idee und Planung
- Durchführung der Dampfdruckaufschlüsse
- Durchführung der FiberLab Untersuchungen
- Auswertung und Interpretation der Ergebnisse
- Verfassen des Manuskripts

III Sebastian Hagel, Phillipp Lüssenhop, Steffen Walk, Satu Kirjoranta, Annalena Ritter, Carla Gabriela Bastidas Jurado, Kirsi S. Mikkonen, Maija Tenkanen, Ina Körner, Bodo Saake

Valorization of Urban Street Tree Pruning Residues by Steam Refining: Conversion Into Fibers, Emulsifiers, and Biogas

Frontiers in Chemistry, 2021, 9:779609

- Idee und Planung
- Durchführung der Rohstoffcharakterisierung, der Dampfdruckaufschlüsse, der Aufarbeitung der Fraktionen, der Probenvorbereitung sowie der Durchführung der Hydrolysen der LPH (Winter)-Proben
- Auswertung und Interpretation der Ergebnisse
- Verfassen des Manuskripts

Bestätigung der Autorenanteile: _____

Prof. Dr. Bodo Saake

Weitere Publikationen

IV Philipp Lüssenhop, Sebastian Hagel, Carla Bastidas Jurado,
Lucía Fernández Moreno, Bodo Saake, Ina Körner

Landschaftspflegeholz als Bioressource zur stofflichen Verwertung

Tagungsband zum 13. IHD Holzwerkstoffkolloquium (12. – 13. Dezember 2019)

Kurzfassung

Bei der angestrebten Transformation des derzeit vorherrschenden erdölbasierten Wirtschaftssystems in eine Bioökonomie kann die Nutzung von Rest- und Abfallstoffen aus Lignocellulose eine nachhaltige Alternative bzw. Ergänzung zu Biomasse aus Waldbau oder Landwirtschaft für Bioraffinerien sein. In dieser Arbeit wurde die dampfdruckbasierte Fraktionierung und Verwertung von mitteldichten Faserplatten (MDF) und Holz aus Landschaftspflegemaßnahmen (LPH) als Stellvertreter von Rest- und Abfallstoffen aus Lignocellulose, die in großem Volumen anfallen und aktuell einer geringen Wertschöpfung unterliegen, untersucht. Hierbei zeichnete sich eine der untersuchten MDF-Proben durch einen hohen Anteil an Laubholz und eine durch einen hohen Anteil an Nadelholz aus. Die LPH-Proben wurden einmal im Winter und einmal im Sommer gesammelt, um etwaige saisonale Unterschiede im Fraktionierungsverhalten und den Produkteigenschaften zu identifizieren. Als Referenzmaterialien wurden zusätzlich Pappel- und Fichtenhackschnitzel verwendet.

Alle Proben wurden in einem Schärfegradbereich von $\log R_0 = 2,5$ bis $4,0$ aufgeschlossen und die entstandenen Faserstoffe und Extrakte chemisch charakterisiert, um Erkenntnisse bezüglich ihres Fraktionierverhaltens zu gewinnen. Die Faserstoffausbeuten der MDF- und LPH-Proben fallen bei niedrigen Schärfegraden geringer aus als die der Referenzmaterialien, während die Extraktausbeuten höher ausfallen. Bei höheren Schärfegraden gleichen sich die erzielten Ausbeuten der Rest- und Abfallstoffe mit denen der Referenzmaterialien an. Die chemische Analyse der MDF-Fraktionen zeigte, dass durch die Dampfdruckbehandlungen unabhängig vom Schärfegrad ca. 80 % der Harnstoff-Formaldehyd-Harze von den Fasern gelöst werden. In Folge der Dampfdruckbehandlung kommt es zur Hydrolyse der Bindemittel und ein Anstieg des pH-Wertes im Extrakt auf einen Wert von 8 kann beobachtet werden.

Die erzeugten Faserstoffe wurden hinsichtlich ihrer morphologischen und papiertechnologischen Eigenschaften untersucht, um ihr Potential für die Verwendung in der Papierindustrie bewerten zu können. Alle erzeugten Faserstoffe weisen einen geringen Weißgrad sowie niedrige Zug- und

Durchreißfestigkeiten auf und sind damit für grafische Papieranwendungen ungeeignet. Die Papierfestigkeiten steigen mit zunehmendem Schärfegrad der Dampfdruckbehandlung, während der Weißgrad sinkt. Da bei einigen Proben ein mit Wellpappenrohpapier vergleichbarer Streifenstauchwiderstand ermittelt werden konnte, ist eine Verwendung in Verpackungspapieren als Armierungs- oder Füllstoff dennoch in Betracht zu ziehen. Aus den gewonnenen Extrakten wurden Öl-in-Wasser-Emulsionen hergestellt, um ihre Eignung als Emulgator und Stabilisator zu untersuchen. Die erzeugten Öl-in-Wasser-Emulsionen zeigten größtenteils eine gute Stabilität über die Versuchsdauer von 88 Tagen sowie eine mit dem Industriestandard Gummi arabicum vergleichbare mittlere Partikelgröße.

Es konnte festgestellt werden, dass die Zusammensetzung der MDF einen großen Einfluss auf die Eigenschaften der Faserstoffe und Extrakte hat. Während es möglich war, aus der MDF-Probe mit hohem Laubholzanteil Prüfpapiere mit hohem Streifenstauchwiderstand herzustellen, war dies für die MDF-Probe mit hohem Nadelholzanteil nicht möglich. Andererseits zeigte die Öl-in-Wasser-Emulsion, die mit Extrakt aus der MDF-Probe mit hohem Nadelholzanteil erzeugt wurde, eine gute Langzeitstabilität sowie eine geringe mittlere Partikelgröße, während sich die Phasen der mit Extrakt aus der MDF-Probe mit hohem Laubholzanteil erzeugten Öl-in-Wasser-Emulsion bereits nach kurzer Zeit separierten. Die Unterschiede in den papiertechnologischen Eigenschaften der Faserstoffe sowie der Eigenschaften der Emulsionen der Extrakte aus im Winter oder im Sommer gesammelten LPH-Proben hingegen fielen gering aus und eine ganzjährige Nutzung des Materials ist denkbar.

Abstract

Presenting a sustainable alternative or supplement to biomass from silviculture or agriculture for biorefineries, lignocellulosic residual and waste materials can play an important role in the aimed at transformation of today's fossil-based economy into a bioeconomy. This work investigates the steam-based fractionation and utilization of of medium-density fiberboards (MDF) and tree pruning residues as representatives of lignocellulosic residual and waste material segments, which are available in large volume and subject to low added value. One of the MDF samples investigated contained a high proportion of hardwood, while the other one contained a high proportion of softwood. The tree pruning residue samples were collected in winter and in summer to identify any seasonal differences in fractionation behavior and product properties. Additionally, poplar and spruce chips were used as reference material.

All samples were treated with steam using treatment severity degrees ranging from $\log R_0 = 2.5$ to 4.0. To gain a better understanding of the fractionation behavior, the resulting fiber fractions and extracts were chemically characterized. The resulting fiber yields of the MDF and tree pruning samples are lower than those of the reference materials at low severity degrees, while the extract yields are higher. At higher severity degrees, the obtained yields of the residual and waste materials are equal with those of the reference materials. Chemical analysis of the MDF fractions showed that by steam refining about 80% of the urea-formaldehyde resins can be removed from the fibers, irrespective of treatment severity. Due to the hydrolysis of the adhesives, an increase of the pH in the extract to a value of 8 can be observed.

The fibers were examined in regards to their morphological and paper technological properties in order to evaluate their potential for use in paper product applications. All of the fibers exhibit a low degree of brightness and low tensile and tear strengths, making them unsuitable for graphic paper applications. Generally, the paper strength increase with increasing treatment severity, while the brightness decreases. As the compression strength of some samples is comparable to the compression strength of base paper for corrugated paper board from recycled pulp, an utilization in packaging papers as reinforcing or filler material should nevertheless be considered. From the extracts oil-in-water emulsions were prepared to investigate

their suitability as emulsifiers and stabilizers. For the most part, the oil-in-water emulsions produced showed good stability over the experimental period of 88 days, as well as a mean particle size comparable to the industry standard gum arabic.

It was found that the composition of the MDF has a major influence on the properties of the pulps and extracts. While it was possible to generate paper with good short-compression strength from the MDF sample with a high hardwood content, this was not possible for the MDF sample with a high softwood content. On the other hand, the oil-in-water emulsion produced with extract from the MDF sample with high softwood content showed good long-term stability as well as a low average particle size, while the phases of the oil-in-water emulsion produced with extract from the MDF sample with high hardwood content separated after a short time. The differences in the properties of the papers and emulsions made from the landscaping residue samples collected in winter and in summer turned out to be small, thus making the material suitable for all-season use.

1 Hintergrund und Zielsetzung

Die zunehmende anthropogene Emission von Treibhausgasen (Boden et al. 2017) leistet einen entscheidenden Beitrag zur globalen Erwärmung (Anderson et al. 2016) und stellt damit eine Gefahr für die menschliche Lebensgrundlage dar (IPCC 2014). Die Substitution fossiler Rohstoffe in der industriellen Energie- und Materialproduktion durch nachwachsende Rohstoffe kann einer weiteren Anreicherung von Treibhausgasen in der Atmosphäre entgegenwirken. Auf gesamtwirtschaftlicher Ebene wird diese Substitution auch als Transformation in eine Bioökonomie bezeichnet. Bereits mehr als 40 Regierungen weltweit haben solch eine Transformation in konkreten nationalen Strategien umgesetzt (Dietz et al. 2018). Die deutsche Bioökonomiestrategie sieht einen Strukturwandel von einer erdölbasierten in eine wissensbasierte Bioökonomie vor und soll neben der Versorgungssicherheit auch zum Umwelt-, Natur- und Klimaschutz beitragen (BMBF und BMEL 2020).

Bioraffinerien werden als ein zentraler Bestandteil des anvisierten Strukturwandels gesehen (BMEL 2012; Schieb et al. 2015). In ihnen wird, analog zu konventionellen Erdölraffinerien, durch eine Vielzahl von Konvertierungsprozessen eine breite Produktpalette aus Biomasse erzeugt (Kamm und Kamm 2004; Cherubini 2010). Biomasse aus Lignocellulose wird hierbei aufgrund ihrer hohen Verfügbarkeit eine besondere Bedeutung für Deutschland beigemessen (BMEL 2012). Dennoch stellt ihre Bereitstellung die Gesellschaft vor ökonomische, ökologische und soziale Herausforderungen, da ihr Anbau einer ausgeprägten Flächen- und Nutzungskonkurrenz unterliegt (Mohr und Raman 2013). Zusätzlich wird davon ausgegangen, dass der zunehmende Bedarf langfristig die Verfügbarkeit übersteigt (Oldenburger 2010). Um diesen Herausforderungen zu begegnen, ist eine effizientere Nutzung der verfügbaren Rohstoffe unabdingbar. Die Nutzung von Rest- und Abfallstoffen aus Lignocellulose kann eine nachhaltige Alternative zu Biomasse aus Waldbau oder Landwirtschaft für Lignocellulose-Bioraffinerien darstellen (Havlík et al. 2011).

Ein vielversprechender Ansatz, um eine wirtschaftliche, stoffliche Verwertung von Rest- und Abfallstoffen aus Lignocellulose zu ermöglichen, ist das Konzept der sogenannten *small-scale flexi-feed biorefineries* (SFB). Diese Bioraffinerien im kleinen Maßstab sollen in den regionalen Kontext eingebunden sein und flexibel auf lokale anfallende Reststoffbioressourcen mit variabler Zusammensetzung und zeitlich diskontinuierlicher Bereitstellung reagieren können, um diese zu höherwertigen Produkten verwerten zu können. Vorteile einer SFB im Vergleich zu konventionellen Bioraffinerien können kurze Transportwege, niedrige Investitions- und Betriebskosten sowie ein niedrigerer Energiebedarf sein.

Aufgrund der komplexen Verbundstruktur von Lignocellulose sind Fraktionierungs- bzw. Konversionsverfahren nötig, um die stoffliche Verwertung in Bioraffinerien zu ermöglichen (Kamm und Kamm 2004; Schröder et al. 2019). Eine umweltverträgliche und kostengünstige Option ist die Behandlung mit Dampfdruck (Garrote et al. 1999; Shrotri et al. 2017), z. B. in dem Explosions- oder in dem Refiningverfahren. Die Dampfdruckbehandlungen führen zu autokatalytischen Abbaureaktionen im Substrat und einer darauffolgenden Fraktionierung in die chemischen Hauptbestandteile Cellulose, Hemicellulose und Lignin. Dabei entsteht eine ligninreiche Faserstofffraktion und eine wässrige Lösung (Extrakt), die aus Hemicellulosen, organischen Säuren und verschiedenen Abbauprodukten besteht. Die Bestandteile stehen zur weiteren Verarbeitung zur Verfügung (Bobleter 1994; Avellar und Glasser 1998).

Die in dieser Arbeit dargestellten Untersuchungen sind im Rahmen des FLEXIBI-Projekts durchgeführt worden. Das primäre Ziel des Projekts war die Weiterentwicklung des SFB-Konzepts und dessen Implementierung voranzubringen, indem auf Basis von Wissensverarbeitung, quantitativer Prozessmodellierung und experimenteller Beurteilung von im urbanen Raum anfallenden Rest- und Abfallstoffen ein Entscheidungsunterstützungs-Tool entwickelt wurde, welches Stakeholder aus allen Bereichen der Verwertungskette bei der Entscheidungsfindung unterstützen soll. Zur Untersuchung wurden im Projekt die zwei Rest- und Abfallstofffraktionen gewählt: zum einen mitteldichte Faserplatten als Stellvertreter des Segments der Zwischen- und Nebenprodukte aus der Industrie und Endkonsumentenprodukte (Altholz) und zum anderen

Straßenbegleitholz als Vertreter des Segments des Landschaftspflegeholzes. Grund hierfür ist, dass beide Vertreter in hohem Volumen anfallen und aktuell nur einer geringen Wertschöpfung unterliegen.

Ziel dieser Arbeit ist es, die Verwertung von Altholz-MDF und Straßenbegleitholz durch Dampfdruckaufschluss experimentell unter Verwendung von repräsentativen Proben zu untersuchen und zu beurteilen. Um möglichst realitätsnahe Proben für die Untersuchungen zu erhalten, wurden im Fall von MDF Proben direkt aus der Industrie bezogen und im Fall von Straßenbegleitholz Proben während Landschaftspflegemaßnahmen an Straßenbäumen im urbanen Raum von Hamburg gesammelt. Zusätzlich wurden konventionelle Industriebackschnitzel aus Fichten- und Pappelholz als Vergleichsmaßstab herangezogen. Ein weiteres Ziel war es, einen ausführlichen Datensatz zu erstellen, der eine Prozessmodellierung ermöglicht. Um diese Ziele zu erreichen, wurden die Proben zunächst charakterisiert, dann in einem Schärfegradbereich von $\log R_0 = 2,5$ bis $4,0$ mit Dampfdruck aufgeschlossen und der Einfluss des Schärfegrads auf das Fraktionierungsverhalten der Substrate untersucht, indem die entstandenen Fraktionen ausführlich charakterisiert wurden.

Ferner wurden Versuche zur Anwendung der einzelnen Fraktionen durchgeführt. Um zu überprüfen, ob die aus den Reststoffen durch Dampfdruckaufschluss erzeugten Faserstoffe für papiertechnologische Anwendungen geeignet sind und inwiefern der Schärfegrad des Aufschlusses die papiertechnologischen Eigenschaften beeinflusst, wurden aus den Faserstoffen Prüfpapiere hergestellt. An diesen wurden der Bruchkraft-, der Durchreiß- und der Kompressionsindex sowie die optischen Eigenschaften in Abhängigkeit von ihrem Mahlgrad bestimmt. Aus den Extrakten wurden Öl-in-Wasser-Emulsionen hergestellt und ihr Trennverhalten mithilfe der Bestimmung der Partikelgrößenverteilung und optischer Begutachtung während Lagerungsexperimenten charakterisiert, um ihre Eignung als Emulgatoren und Stabilisatoren zu evaluieren.

2 Grundlagen

2.1 Biomasse aus Lignocellulose

Nach Kamm et al. (2005) geht der Begriff *Lignocellulose* auf die Forscher Edward John Bevan (1856 – 1921) und Charles Frederick Cross (1855 – 1935) zurück, welche Lignocellulose als eine von drei natürlich vorkommenden Arten von Cellulosegemischen beschreiben (Cross et al. 1895). Heutzutage versteht man unter Lignocellulose das Polymergerüst aus Cellulose, Hemicellulose und Lignin, aus denen die Zellwände verholzter Pflanzen bestehen. Zu ihnen zählen neben Nadel- und Laubbäumen auch eine Vielzahl von Gräsern (Tye et al. 2016). Lignocellulose ist ein komplexes, streng hierarchisch aufgebautes und natürlich gewachsenes Verbundmaterial.

Im Folgenden wird auf den anatomischen und molekularen Aufbau der Zellwände von Nadel- und Laubbäumen (2.1.1) sowie auf die in dieser Arbeit untersuchten Rest- und Abfallstoffe aus Lignocellulose (2.1.2) näher eingegangen.

2.1.1 Aufbau der Zellwände von Nadel- und Laubbäumen

Das verholzte Pflanzengewebe besteht zum Großteil aus langgestreckten Zellen, den Holzfasern, welche eine dicke Zellwand und einen zentralen Hohlraum (Lumen) aufweisen. Nadelholz besteht zu 90 bis 95 % aus Längstracheiden, während in Laubholz die länglichen Librifasern und Fasertracheiden lediglich 40 bis 60 % der Holzmasse ausmachen (Fengel und Wegener 1983). Die Längstracheiden von Nadelhölzern sind mit 1,6 bis 6,0 mm deutlich länger als die Fasern von Laubbäumen mit 0,4 bis 1,6 mm (Alén 2011).

In Abb. 1 ist der Aufbau der Zellwand vereinfacht grafisch dargestellt. Die Zellwände bestehen aus mehreren Schichten: der dünnen Primärwand und der wesentlich dickeren Sekundärwand. Diese wird aufgrund unterschiedlicher Anordnung der sie bildenden fibrillären Strukturen in drei Schichten unterteilt: die äußere Sekundärwand (S1), die mittlere Sekundärwand (S2) und die innere Sekundärwand (S3, manchmal auch als tertiäre Zellwand bezeichnet). Die Zellwandschichten enthalten Mikrofibrillen, die je nach Zellwandschicht in unterschiedlichen Winkeln und Anordnungen vorliegen, und jeweils aus mehreren

Elementarfibrillen bestehen (Daniel 2009; Alén 2011; Wiedernhoeft 2013). Diese werden aus Celluloseketten aufgebaut, die durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen verbunden sind und die kleinste strukturelle Einheit in der pflanzlichen Zellwand darstellen (Heyn 1969). Sie zeigen Regionen höherer Ordnung (kristalline Bereiche) und geringer Ordnung (semi-kristalline bis amorphe Bereiche) (Henrikson und Lennholm 2009) und liegen eingebettet in einer Matrix aus Hemicellulose und Lignin vor. Es wird davon ausgegangen, dass verschiedene kovalente Bindungen zwischen Lignin und den Hemicellulosen vorliegen und zu sogenannten Lignin-Kohlenhydrat-Komplexen führen (Guimarella 2018; Nishimura et al. 2018; Tarasov et al. 2018).

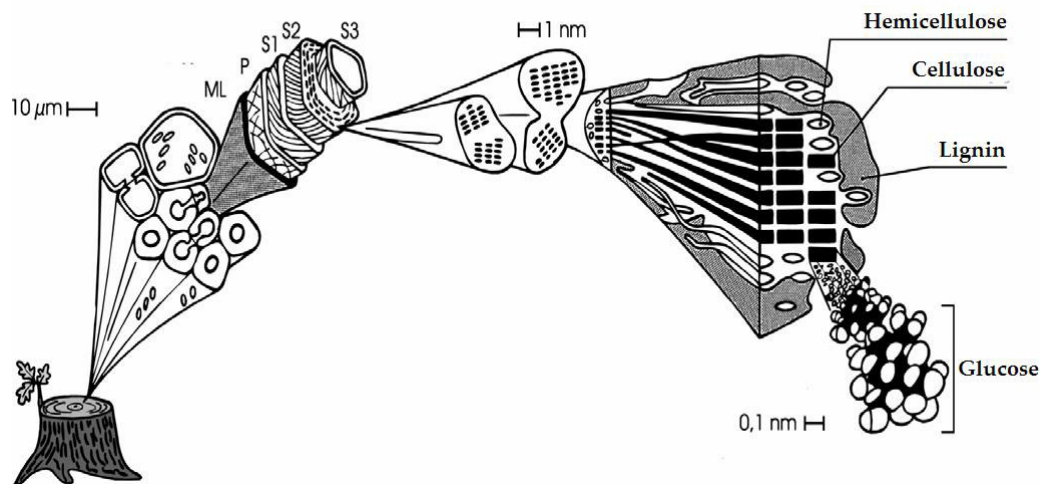


Abb. 1: Anordnung der Grundelemente der verholzten Zellwand (Koch 2006)

Aus chemischer Sicht besteht die verholzte Zellwand somit hauptsächlich aus den drei hochmolekularen Komponenten Cellulose, Hemicellulose und Lignin. Sie machen 90 bis 99 % der Zellwand aus. Daneben finden sich in Holz auch geringe Mengen an Pektinen, Proteinen, Stärke und Asche. Zusätzlich sind verschiedene weitere Extraktstoffe wie Terpene, Gerbstoffe und Fettsäuren enthalten, die sich in Art und Menge deutlich je nach Baumgattung und -art unterscheiden (Fengel und Wegener 1983). Die Cellulose macht mit 40 bis 45 % den größten Teil der Gesamtzellwandmasse von Laub- und Nadelholz aus gemäßigten Klimazonen aus. Tendenziell ist der Anteil von Hemicellulosen mit 30 bis 35 % in Laubhölzern aus gemäßigten Zonen höher als der in Nadelhölzern mit 25 bis 30 %, während der Anteil von Lignin mit 20 bis 25 % in Laubhölzern geringer ausfällt als in

Nadelhölzern mit 25 bis 30 % (Henrikson et al. 2009). Leichte Variationen in den Mengenverteilungen der Hauptkomponenten können auch zwischen verschiedenen Hölzern innerhalb einer Familie auftreten. So konnten Willför et al. (2005) eine Spanne von 31 bis 49 % für Cellulose in elf industriell besonders häufig verwendeten Kieferngewächsen feststellen. Innerhalb einer einzelnen Art treten ebenfalls Variationen der Komponenten in Abhängigkeit von der Funktion der Zelle auf. Diese Variationen reichen von kleinen Differenzen zwischen Kern- und Splintholz (Willför et al. 2005) hin zu sehr ausgeprägten Abweichungen, wie sie bei Reaktionsholz festgestellt werden können (Timell 1967). Daneben können auch die Wachstumsbedingungen einen Einfluss auf die Mengenverhältnisse der Hauptkomponenten haben (Kusiak et al. 2020). Hinzu kommt, dass die drei Hauptkomponenten unregelmäßig über die Zellwand verteilt sind (Alén 2011). Im Folgenden wird näher auf die chemische Struktur der drei Hauptkomponenten und ihre molekulare sowie ihre makromolekulare Anordnung eingegangen.

2.1.1.1 Cellulose

Cellulose ist ein lineares Homopolysaccharid bestehend aus β -D-Glucose-Einheiten. Diese sind durch β -(1,4)-glycosidische Bindungen miteinander verknüpft. Die kleinste sich wiederholende Einheit in der Cellulose mit einer Länge von 1,03 nm ist die Cellobiose (4-O- β -D-glucopyranosyl- β -D-glucopyranose). Sie besteht aus zwei Glucosemolekülen die an ihrer C1-C4 Achse um 180° in Relation zueinander verdreht auftreten (Abb. 2). Der durchschnittliche Polymerisationsgrad von Cellulose (d.h. die durchschnittliche Anzahl an Glucose-Einheiten pro Polymermolekül) wird in Abhängigkeit von der Holzart auf ca. 10000 geschätzt (Fengel und Wegener 1983). Die Hydroxylgruppen der Celluloseketten können inter- und intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen eingehen. Die intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen geben der Cellulosekette eine steife Struktur (Bobleter 1994), während es durch die intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zur parallelen Anordnung mehrerer Celluloseketten zu Elementarfibrillen kommt (Henrikson und Lennholm 2009).

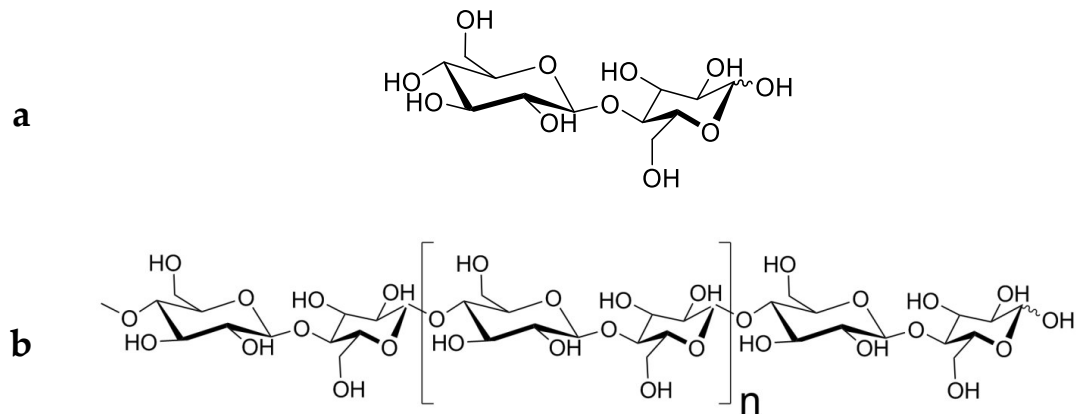


Abb. 2: Cellobiose-Molekül mit reduzierendem Ende bestehend aus zwei β -1,4-glycosidisch verknüpften Glucosemolekülen (a) und Ausschnitt aus der Struktur einer Cellulosekette (b)

2.1.1.2 Hemicellulose

Hemicellulosen sind im Vergleich zu Cellulose wesentlich heterogener aufgebaut. Im Pflanzenreich kommen sie in einer großen Vielfalt verzweigt oder linear als Homo- oder Heteropolysaccharide vor (Ebringerová 2005; Ebringerová et al. 2005). Die in Holz vorkommenden monomeren Bausteine der Haupt- und Seitenketten sind Hexosen (D-Glucose, D-Mannose und D-Galactose), Pentosen (D-Xylose, L-Arabinose und D-Arabinose), Desoxyzucker (L-Rhamnose und L-Fucose) sowie Uronsäuren (4-O-Methyl-D-Glucuronsäure, G-Galacturonsäure und D-Glucuronsäure). Die wichtigsten im Holz vorkommenden Hemicellulosen sind Xylane, deren Hauptkette aus Xylose besteht, sowie Glucomannane, deren Hauptkette aus Glucose und Mannose aufgebaut ist. Die Bestandteile der Haupt- und Seitenketten variieren deutlich zwischen Nadel- und Laubholz (Bobleter 1994; Alén 2011).

Galactoglucomannane (GGM) sind mit einem Anteil von 15 bis 20 % der Gesamtmasse die am häufigsten vorkommenden Hemicellulosen in Nadelholz (Alén 2011). Ihre Hauptkette besteht aus beta-1,4-glycosidisch verknüpften Glucose- und Mannose-Monomeren (Abb. 3).

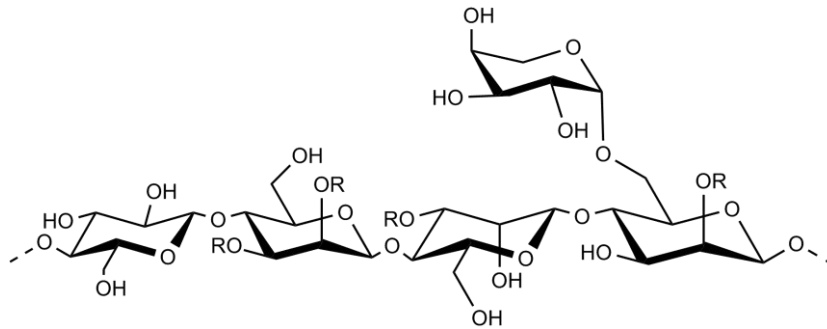


Abb. 3: Ausschnitt aus der Struktur eines Galactoglucomannans (R = H oder COCH₃)

An den Mannose-Monomeren der Hauptkette finden sich Acetylgruppen (an C₂- und C₃-Position) und Galactose-Einheiten (1-6-glycosidisch verknüpft). In Nadelholz finden sich in Abhängigkeit von der verwendeten Extraktionsmethode zwei unterschiedliche Fraktionen GGM. Für mit Wasser extrahierbares GGM wird ein Verhältnis von Galactose zu Glucose zu Mannose von 1:1:3 – 4 und für mit Alkali extrahierbares GGM ein Verhältnis von 0,1 – 0,2:1:3 – 4 angegeben (Timell 1967; Ebringerová et al. 2005; Teleman 2009). In Laubholz kommen Glucomannane (GM) nur in geringen (3 bis 5 %) Mengen vor. Für sie wird ein Glucose zu Mannose-Verhältnis von 1:1 – 2 angegeben (Teleman 2009; Alén 2011). Die in Holz vorkommenden Xylane bestehen aus β -(1-4) glycosidisch verknüpften Xylose-Einheiten mit vereinzelt α -(1-2) glycosidisch verknüpften 4-O-Methyl-D-Glucuronsäuren als Seitengruppen (Abb. 4). Sie machen mit 15 bis 35 % Anteil an der Gesamtmasse des Holzes den Großteil der Hemicellulosen von Laubholz aus (Teleman 2009). Die 4-O-Methyl-D-Glucuronsäuren sind im Laubholz ungleichmäßig verteilt und 3 bis 17 % des Xylans sind an der C₂- oder C₃-Position mit Acetylgruppen versehen. Das Verhältnis von Xylose zu 4-O-Methyl-D-Glucuronsäure wird mit 0,05 bis 0,125 zu 1 angegeben (Ebringerová 2005; Teleman 2009; Alén 2011).

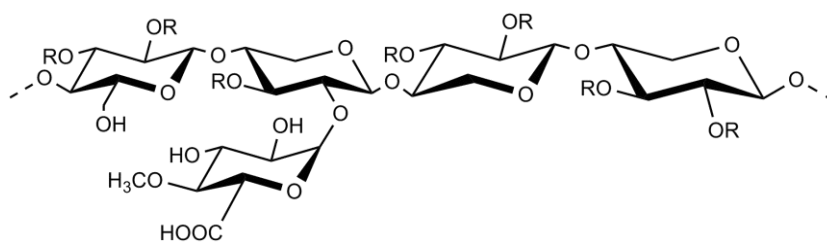


Abb. 4: Ausschnitt aus der Struktur eines Glucuronoxylans (R = H oder COCH₃)

Im Nadelholz kommen Xylane in Verbindung mit Arabinose-Monomeren vor, welche α -(1-3) glycosidisch mit der Hauptkette verbunden sind. Das Verhältnis von Arabinose zu 4-O-Methyl-D-Glucuronsäure zu Xylose ist mit 1:2:8 angegeben. Arabinoglucoronoxylane machen etwa 5 bis 15 % der Gesamtmasse des Nadelholzes aus und sind nicht acetyliert (Teleman 2009; Alén 2011).

2.1.1.3 Lignin

Lignin ist ein amorphes und dreidimensional sowie unregelmäßig vernetztes Makromolekül bestehend aus phenylpropanoiden Bausteinen. Lignin wird hauptsächlich aus den drei Monolignolen Cumaryl-, Coniferyl- und Sinapylalkohol (Abb. 5) durch oxidative Kupplung gebildet (Ralph et al. 2004). Die Biosynthese der Monolignole erfolgt aus Phenylalanin (Rinaldi et al. 2016), welches wiederum über den Shikimisäureweg aus Erythrose-4-phosphat synthetisiert wird (Henrikson 2009).

Nadelholzlignin besteht zu über 90 % aus den von Coniferylalkohol abgeleiteten Bausteinen mit Guaiacylrest (3-Methoxy-4-hydroxy-phenylrest) und wird deswegen auch G-Lignin genannt. Laubholzlignin hingegen besteht hauptsächlich aus Bausteinen mit Guaiacylresten sowie aus Bausteinen mit aus Sinapylalkohol abgeleiteten Syringylresten (3,5-Methoxy-4-hydroxy-phenylrest) und wird deswegen auch als GS-Lignin bezeichnet. Die Guaiacyl- und Syringylreste können in deutlich variierenden Mengen in Laubholz auftreten (Fengel und Wegener 1983; Henrikson 2009; Alén 2011).

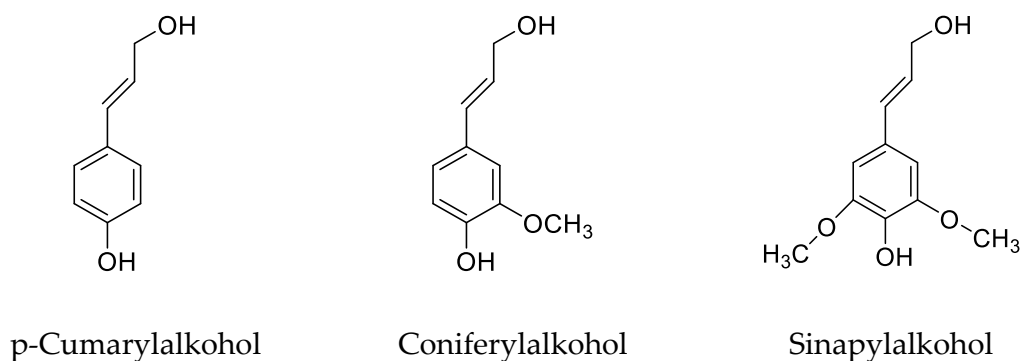


Abb. 5: Hauptmonolignole des Lignins

Die Ligninbausteine sind über Kohlenstoff-Kohlenstoffverbindungen oder Sauerstoffbrücken miteinander verbunden. Die β -O-4 Verbindung ist mit einem Anteil von 35 bis 60 % an allen Verbindungen die häufigste im Holzlignin vorkommende Verbindung. Weitere wichtige Verbindungstypen sind β -5-, 5-5-, 4-O-5-, β - β - und β -1-Verbindungen (Ralph et al. 2004; Henrikson 2009; Alén 2011). Ferner konnten zwischen Lignin und Hemicellulosen kovalente Bindungen in Form von α -O-Verbindungen nachgewiesen werden (Nishimura et al. 2018). Neben den phenolischen Bausteinen befinden sich in Abhängigkeit von Holzart und Position in der Zellwand verschiedene funktionelle Gruppen im Lignin. Zu ihnen gehören phenolische und aliphatische Hydroxylgruppen, Methoxygruppen und Carbonylgruppen (Alén 2011).

2.1.2 Rest- und Abfallstoffe aus Lignocellulose

Die Nutzung von forst- und landwirtschaftlich erzeugter Biomasse aus Lignocellulose unterliegt einer ausgeprägten Flächen- und Nutzungskonkurrenz. Die Verwendung von Rest- und Abfallstoffen aus Lignocellulose kann eine nachhaltige Alternative für Lignocellulose-Bioraffinerien sein (Havlík et al. 2011; Ekman et al. 2013). Thrän et al. (2016) kategorisiert biogene Rest- und Abfallstoffe in Abhängigkeit von ihrem Entstehungszeitpunkt in der Bereitstellungskette in primäre, sekundäre und tertiäre. Die primären Rest- und Abfallstoffe entstehen während der Ernte der Rohstoffe. Zu ihnen werden landwirtschaftliche Reststoffe wie Körnermaisstroh, forstwirtschaftliche Reststoffe wie Waldrestholz, aber auch hölzernes Material aus der Garten- und Landschaftspflege gezählt. Das in der Landschaftspflege anfallende Holz kann weiter unterteilt werden in Straßenbegleitholz, Schienenbegleitgrün, Gehölze in der freien Landschaft, Schwemmholz und Baumschnitt aus Parks, Anlagen und Friedhöfen sowie aus Obstplantagen, Streuobstwiesen und Rebflächen. Zu den sekundären Rest- und Abfallstoffen zählt hölzerne Biomasse aus der industriellen Verarbeitung (z. B. Rinde, Späne, Verschnitte). Bei den tertiären Rest- und Abfallstoffen handelt es sich um Biomasse aus Lignocellulose wie Altholz, das nach der Gebrauchsphase anfällt.

Im Folgenden wird auf die untersuchten Teilfraktionen Altholz-MDF (2.1.2.1) und Straßenbegleitgrün (2.1.2.2) vertiefend eingegangen.

2.1.2.1 Altholz-MDF

Unter MDF (Medium Density Fiberboard, zu Deutsch: Mitteldichte Faserplatten) werden Holzwerkstoffe bestehend aus mit Bindemittel verpressten Fasern, verstanden. Es können Fasern aus Nadel- und Laubholz sowie aus Einjahrespflanzen oder Sekundärrohstoffe wie Altpapier für die Herstellung von MDF verwendet werden. Zur Fasergewinnung werden Nadel- und Laubholz Hackschnitzel bei 160 bis 180 °C für 3 bis 6 Minuten bedampft und anschließend in einem Refiner zerkleinert. In einer Blowline werden die Fasern mit Bindemittel versetzt und in einem Stromtrockner getrocknet. Anschließend werden sie geformt und zu Platten verpresst (Suchsland und Woodson 1987; Deppe und Ernst 1996; Irle et al. 2013). Als Bindemittel werden aufgrund ihres niedrigen Preises meistens Harnstoff-Formaldehyd-Harze eingesetzt (Dunky 1998). Sie gehören zu den Aminoplasten. Durch eine Additionsreaktion von Harnstoff und Formaldehyd entstehen zunächst Mono-, Di-, und Trimethylolharnstoffe. Im Anschluss kommt es mittels säurekatalysierter Kondensationsreaktionen zur Bildung von Polymeren und schließlich zu einer dreidimensionalen Vernetzung der Methylolharnstoffe. Nach dem Aushärten ist das Harnstoff-Formaldehyd-Harz unlöslich, farblos, nicht entflammbar und nicht thermisch formbar (Dunky 1998; Pizzi und Mittal 2003). Des Weiteren finden auch hydrolysebeständigere Bindemittel wie Melamin-Formaldehydharze und Phenol-Formaldehydharze sowie Isocyanate Anwendung (Mantanis et al. 2018). Neben den Bindemitteln können weitere chemische Hilfs- und Zuschlagstoffe wie z. B. Härter, Formaldehyd-Fänger, Hydrophobierungs- und Feuerschutzmittel sowie Fungizide in der MDF-Produktion eingesetzt werden (Deppe und Ernst 1996).

Das weltweit erste Werk begann 1965 in Deposit (USA) unter dem Markennamen 'Baraboard' mit der Produktion von MDF. Im Jahre 1973 in Ribnitz-Damgarten (DDR) folgte das erste europäische Werk (Suchsland und Woodson 1987). Im Gegensatz zu anderen Holzwerkstoffen ist MDF somit ein relativ neues Produkt. Dennoch betrug bereits 1995 das jährliche globale Produktionsvolumen ca. 8 Millionen Kubikmeter und stieg kontinuierlich auf ca. 105 Millionen Kubikmeter im Jahr 2019 an (Abb. 6).

Etwa 80 % der jährlich produzierten MDF werden als Bestandteil von Möbeln oder Fußböden weiterverarbeitet (EPF 2016). Eine Verschiebung in der Wahrnehmung von Möbeln als möglichst robusten Gebrauchsgegenständen hin zu kurzlebigen Modeartikeln führen zu immer kürzeren Verwendungsdauern (Leslie und Reimer 2003). Es wird davon ausgegangen, dass bereits im ersten Jahr nach der Produktion 25 % des erzeugten Materials in Form von Schnittresten, Produktionsfehlern und Transport- sowie Lagerungsschäden und 99 % der Produktion nach 45 Jahren als Abfall entsorgt werden müssen (Irle et al. 2018).

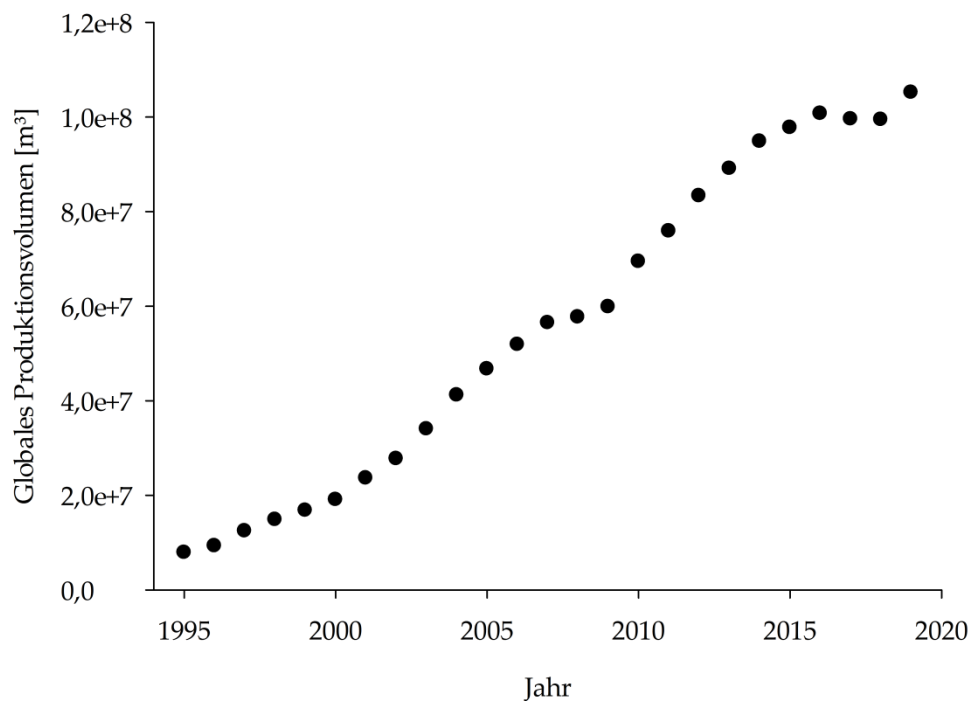


Abb. 6: Globales MDF-Produktionsvolumen in m³ pro Jahr (basierend auf Daten der FAO (2020))

Zur Entsorgung kann anfallendes Altholz je nach nationaler Gesetzgebung entweder deponiert oder einer energetischen bzw. stofflichen Nutzung zugeführt werden. Da es nach der Deponierung von organischem Material zur Bildung von umweltbelastenden Treibhausgasen und Sickerwasser kommt (Themelis und Ulloa 2007) sowie im Fall einer Deponierung von Altholz-MDF zusätzlich zur Absonderung von Formaldehyd an die Umwelt kommen kann (Lee et al. 2015), sollte eine Deponierung vermieden werden.

Während in den Vereinigten Staaten von Amerika 2017 noch ca. 66 % des anfallenden kommunalen Altholzes deponiert wurde (United States Environmental Protection Agency 2020), ist die Deponierung organischer Abfälle z. B. in Österreich seit 1996 mit der Einführung der *Deponieverordnung* und der Schweiz mit der *Technischen Verordnung vom 10. Dezember 1990 über Abfälle (TVA)* seit dem Jahr 2000 (aufgrund einer zehnjährigen Übergangsfrist) bereits deutlich eingeschränkt (Förstner 2004). In Deutschland ist die Deponierung organischer Abfälle in der Verordnung über Deponien und Langzeitlager (*Deponieverordnung – DepV*) seit 2005 geregelt und auf einen organischen Anteil von maximal 5 % begrenzt.

Laut der *AltholzV* (= Verordnung über Anforderungen an die Verwertung und Beseitigung von Altholz) sind Holzwerkstoffreste, die in der produzierenden und weiterverarbeitenden Industrie anfallen, ebenso wie Holzwerkstoffe, die zu einem überwiegenden Anteil (> 50 Masse-%) aus Holz bestehen und nach §3 *KrWG* (= Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Bewirtschaftung von Abfällen) als Abfall gelten, als Altholz definiert. Somit gehört MDF, sobald es als Abfall deklariert wird, zu Altholz und muss dementsprechend entsorgt werden.

Der Vorrang einer stofflichen gegenüber einer energetischen Nutzung ist auf europäischer Ebene in der *Richtlinie 2008/98/EG vom 19. November 2008 über Abfälle* (Europäische Union 2008) vorgeschrieben und im deutschen Recht durch die Neufassung des *KrWG* 2012 umgesetzt. Eine stoffliche Verwertung von Altholz findet in Deutschland allerdings nur in sehr begrenztem Umfang statt (Flamme et al. 2020). Dies liegt u. a. daran, dass eine Verwertung von Altholz z. B. in Lignocellulose-Bioraffinerien, der Papierindustrie oder in der Ziegelherstellung in der bereits 2002 erlassenen *AltholzV* nicht vorgesehen ist und die thermische Verwertung von Altholz durch das *EEG* stark gefördert wird (Meinlschmidt et al. 2016). Es bleibt abzuwarten, wie die Anforderungen der *Richtlinie 2008/98/EG* bzw. der Neufassung des *KrWG* in einer Novellierung der *AltholzV* umgesetzt wird. Grundsätzlich ist aber mit einem gesteigerten Interesse an einer vermehrten stofflichen Nutzung von MDF in Deutschland, aber auch international, zu rechnen.

2.1.2.2 Straßenbegleitholz

Straßenbegleitholz bezeichnet eine Subkategorie des Landschaftspflegeholzes. Dabei handelt es sich um die holzartige Biomasse, die in der Straßenrandpflege anfällt (Thrän et al. 2016). Die Straßenrandpflege wird bzw. die Straßenbaumpflegemaßnahmen werden durchgeführt, um die Gesundheit der Bäume und die Sicherheit der Verkehrswege zu gewährleisten. Als Pflegemaßnahmen werden z. B. Rückschnitte zur Freihaltung der Sichtflächen und des Lichtraumprofils sowie Verjüngungen bzw. Läuterungen durchgeführt. Das Straßenbegleitholz besteht zum Großteil aus Ästen (Rommeiß et al. 2006; Thrän et al. 2016).

Aufgrund der Dimensionsunterschiede besitzt Straßenbegleitholz einen höheren Rindenanteil als Stammholz. Er kann bis zu 35 % der Masse der Äste ausmachen (Young 1971). Als Rinde wird der Teil des Baumes bezeichnet, der sich außerhalb des Kambiums befindet. Die Rinde besteht aus dem Phloem, das dem Nährstofftransport und der Speicherung dient, und dem Periderm, das eine Schutzfunktion inne hat (Macdonald und Franklin 1969). In der Rinde finden sich tendenziell weniger Polysaccharide, dafür aber mehr Lignin, Extraktstoffe und mineralische Bestandteile als im Stammholz (Fengel und Wegener 1983; Hakkila 1989).

Astholz zeichnet sich dadurch aus, dass die Fasern kürzer als im Stammholz sind und es zur Bildung von Reaktionsholz kommt (Hakkila 1989). Dieses Richtgewebe wird als Reaktion auf auf den Baum einwirkende (physikalische) Kräfte gebildet, um die erwünschte Orientierung des Stammes bzw. des Astes zu erhalten. Reaktionsholz bildet sich in Nadelhölzern auf der Unterseite der Äste und wird Druckholz genannt. Bei Laubhölzern bildet es sich auf der Oberseite und wird als Zugholz bezeichnet. Druck- und Zugholz unterscheidet sich anatomisch und chemisch deutlich voneinander und von Nicht-Reaktionsholz (Hakkila 1989; Henrikson et al. 2009; Fagerstedt et al. 2014). Druckholz weist eine dunklere, rötliche Färbung auf, während Zugholz heller ist. Die Druckholzfaser sind tendenziell kürzer als Fasern aus Nicht-Reaktionsholz des gleichen Baumes. Die S1- und S2-Zellwandschichten sind dicker, in der S2-Zellwandschicht findet sich eine erhöhte

Konzentration an Lignin, während die S3-Zellwandschicht bei deutlich ausgeprägtem Druckholz komplett fehlt. Im Zugholz bildet sich eine gelatinöse Zellwandschicht (G-Schicht), welche als innerste Zellwandschicht auftritt. Die G-Schicht besteht zu einem großen Anteil aus Cellulose, aber auch weitere Polysaccharide wie Pektine und Hemicellulosen finden sich in ihr (Ruelle 2014).

Wie aus Tab. 1 hervorgeht, findet sich im Zugholz tendenziell mehr Cellulose und weniger Xylan und Lignin als im Nicht-Reaktionsholz von Laubbäumen, während im Druckholz ein höherer Anteil an Lignin und ein geringerer Anteil von Cellulose und Galactoglucomannanen aufzufinden ist, als es im Nicht-Reaktionsholz von Nadelhölzern der Fall ist.

Tab. 1: Chemische Zusammensetzung (in % von extraktfreiem Holz) von Druckholz (Timell 1982) und Zugholz (Timell 1969) im Vergleich mit Nicht-Reaktionsholz

	Nadelholz		Laubholz	
	Normal	Druckholz	Normal	Zugholz
Lignin	30	39	17,4 – 30,1	15,6 – 25,2
Cellulose	42	30	38,3 – 48,5	50,0 – 58,3
(Galacto)glucomannan	18	9	2,7 – 5,2	1,0 – 2,7
Galactan	gering	10	1,6 – 2,6	2,6 – 10,8
Xylan	8	8	21,5 – 35,2	16,8 – 25,7

Straßenbegleitholz wird meist vor Ort zerkleinert. Etwa 20 bis 70 % der anfallenden Masse wird in Form von Hackschnitzeln abtransportiert (Rommeiß et al. 2006). Die abtransportierten Hackschnitzeln können zur Erzeugung von Kompost eingesetzt werden oder thermisch in Müll- und Biomasse-Verbrennungsanlagen verwertet werden (Thrän et al. 2016). Aufgrund des hohen Wassergehaltes fällt der erzielbare Preis von Hackschnitzeln aus Pflegemaßnahmen tendenziell geringer aus als der von Waldhackschnitzeln (EUWID 2018).

In den europäischen gemäßigten Breitengraden handelt es sich bei Straßenbegleitholz im urbanen Raum hauptsächlich um Laubbäume. Zu den am weitesten verbreiteten Arten zählen Linden (*Tilia* spp.), Ahorne (*Acer* spp.), Platanen

(*Platanus* spp.), Rosskastanien (*Aesculus* spp.), Eichen (*Quercus* spp.) und Eschen (*Fraxinus* spp.). Zwar findet sich eine Vielzahl weiterer Baumarten, jedoch machen meist nur wenige Arten (3 bis 5) 50 bis 70 % der anzutreffenden Bäume aus (Pauleit et al. 2002). In den nördlichen europäischen Staaten findet man im urbanen Raum vor allem Linden (*Tilia* spp.), Ahorne (*Acer* spp.), Ebereschen (*Sorbus* spp.) und Birken (*Betula* spp.). Auch in diesem Fall machen die genannten Arten bereits über 50 % der anzutreffenden Arten aus (Sjöman et al. 2012). Für Hamburg lässt sich eine ähnliche Verteilung feststellen. Die Hauptbaumarten sind Linden (*Tilia* spp., 24 %), Eichen (*Quercus* spp., 22 %) und Ahorne (*Acer* spp., 14 %). Zusätzlich sind 100 weitere Arten im Baumkataster (BUE 2019) eingetragen, welche die übrigen 40 % ausmachen. Im Folgenden wird der Überbegriff des Landschaftspflegeholzes (LPH) für das untersuchte Material verwendet.

2.2 Dampfdruckbehandlungen

Im Laufe der letzten Jahrhunderte wurde eine Reihe von Verfahren zur Behandlung von Holz mit Dampf zur Erzeugung von Faserstoff entwickelt. Der Hauptzweck dieser Behandlungen ist die Plastifizierung des Materials, um eine mechanische Zerkleinerung zu erleichtern. Gleichzeitig kann durch die Behandlung von Holz mit Dampfdruck eine chemische Fraktionierung der Hauptkomponenten beobachtet werden. Durch das gestiegene Interesse an einer stofflichen Verwertung von Lignocellulose in Bioraffinerien konnten Dampfdruckbehandlungen in den letzten Jahren wieder an Aufmerksamkeit gewinnen, da sie einige Vorteile gegenüber herkömmlichen Verfahren zur Fraktionierung von Holz aufweisen. In reinen Dampfbehandlungen werden keine Chemikalien eingesetzt, weswegen sie als vergleichsweise umweltschonend betrachtet werden können (Islam et al. 2020). Da auf eine Chemikalienrückgewinnung verzichtet werden kann und der milde pH-Wert im Prozess zu keiner Korrosion führt, fallen die Anschaffungs- und Instandhaltungskosten niedrig aus (Garrote et al. 1999; Shrotri et al. 2017). Ein weiterer Vorteil ist, dass auch eine Nutzung von Materialien mit einem hohen Wassergehalt möglich ist.

Im Folgenden wird ein Überblick über die Entstehung (2.2.1) und die potentiellen Anwendungsfelder (2.2.2) von Dampfbehandlungen gegeben. Anschließend

werden die chemischen Reaktionen und ihr Einfluss auf die makromolekulare Struktur der Hauptbestandteile der in dieser Arbeit untersuchten Rohstoffe näher beschrieben (2.2.3).

2.2.1 Historische Entstehung

Die ersten Dampfdruckbehandlungen von Biomasse aus Lignocellulose werden Mayh und von Behrend zugeschrieben, die im Jahr 1868 Überdruckdampf zur Erweichung von Holzstämmen nutzten, bevor diese geschliffen wurden. Der so erzeugte Faserstoff wies deutlich weniger Faserbeschädigung auf als Faserstoff aus ungedämpften Holzstämmen. Gleichzeitig konnte eine dunkle Verfärbung des Faserstoffs durch die Dampfbehandlung beobachtet werden, wodurch seine Verwendung auf dunkle Papiersorten und Pappen beschränkt war (Rydholm 1965).

Eine der bekanntesten Verwendungen von Dampfdruck zur Behandlung von Holz ist der *Masonite* Prozess, der in den 1920er Jahren von William Horatio Mason erfunden und patentiert wurde (Mason 1928). Weitere Bezeichnungen für den *Masonite* Prozess sind *High Temperature Explosive Defibration* (Rydholm 1965), *Steam Explosion Pulping* (Young und Akhtar 1998) oder nur *Steam Explosion* (Focher et al. 1991). Bei diesem Prozess wird Biomasse aus Lignocellulose in Form von Hackschnitzeln bei Temperaturen um 200 °C für ca. 15 Sekunden mit Sattedampf behandelt. Anschließend wird die Temperatur für wenige Sekunden auf bis zu 285 °C erhöht. Durch Öffnung des Kochers und dem damit verbundenen spontanen Abfall des Innendrucks wird der Rohstoff auf geschätzte 1200 m/s beschleunigt und dabei zerfasert. Die erzielten Faserstoffausbeuten von 80 bis 90 % deuten auf bereits eintretende Abbaureaktionen innerhalb dieser kurzen Behandlungsdauer hin (Rydholm 1965). Ursprünglich sollten die erzeugten Fasern für die Herstellung von Papier eingesetzt werden, aber aufgrund des auf den Fasern verbleibenden Lignins erwies sich der erzeugte Faserstoff für diesen Zweck als ungeeignet. Stattdessen hatte sich der durch den *Masonite* Prozess erzeugte Faserstoff in der Verwendung in Hartfaserplatten etabliert (Atchison et al. 1962; Suchsland und Woodson 1987).

Arne Asplund, der in den 1920er Jahren für Mason arbeitete (Sundholm 1999), entwickelte in den 1930er Jahren den *Asplund Defibrator Prozess* (Asplund 1939) zur Herstellung von Faserstoff als günstigen Ersatzstoff für die in der

Dachpappenherstellung verwendeten Lumpen (Atchison et al. 1962) sowie für die Herstellung von Hartfaserplatten und Papier (Atchison et al. 1962; Sundholm 1999; Sandberg et al. 2020). Bei diesem Prozess werden Hackschnitzel in einer Stopfschnecke für 30 – 60 Sekunden unter Druck bei ungefähr 180 °C gedämpft und anschließend in einem Einscheiben-Refiner unter Druck zerfasert (Rydholm 1965; Macdonald und Franklin 1969). Aufgrund der kurzen Dämpfzeit kommt es nur zu minimalen Hydrolysereaktionen und es werden Ausbeuten von 93 bis 97 % erzielt (Rydholm 1965). Der Asplund Defibrator Prozess kann als Grundlage für die Entwicklung des heute noch angewendeten TMP-Prozesses gesehen werden (Sundholm 1999; Sandberg et al. 2020). Somit entstanden zwei Verfahren zur Dampfdruckbehandlung von Holz im selben Zeitraum, welche sich vor allem im Zerfaserungsprinzip unterscheiden.

2.2.2 Anwendungsgebiete von Dampfdruckbehandlungen

Neben dem ursprünglichen Einsatz von Dampfdruckbehandlungen zur Zerfaserung von Holz in der Faserplattenherstellung haben sich weitere Anwendungsgebiete aufgetan. Für diese ist neben der mechanischen Zerfaserung die Fraktionierung der Holzbestandteile von zentraler Bedeutung. Durch die Dampfdruckbehandlung kommt es zur Depolymerisation der Hemicellulosen und des Lignins. In Abhängigkeit von den Aufschlussbedingungen wird ein großer Teil der Hemicellulosen und ein geringer Teil des Lignins wasserlöslich. Des Weiteren kommt es zu Kondensationsreaktionen des Lignins und Veränderungen in der Struktur der Cellulose sowie zur Bildung von aromatischen Verbindungen (Overend et al. 1987; Excoffier et al. 1991a). Auf die einzelnen chemischen Reaktionen und die makromolekularen Veränderungen der Holzbestandteile wird in Kapitel 2.2.3 näher eingegangen.

Nach der Dampfdruckbehandlung liegt eine wässrige, dunkelbraune Faserstoffsuspension vor. Diese Faserstoffsuspension kann durch Fest-Flüssig-Trennung in eine unlösliche Faserstofffraktion und eine lösliche Extraktfraktion überführt werden. Ein Überblick zu möglichen Verwertungspfaden von dampfdruckbehandelter Biomasse aus Lignocellulose ist in Abb. 7 dargestellt. Grundsätzlich ist für die aufgezeigten direkten Verwendungen der

Faserstofffraktion auch eine Verwendung ohne Trennung der flüssigen Fraktion denkbar.

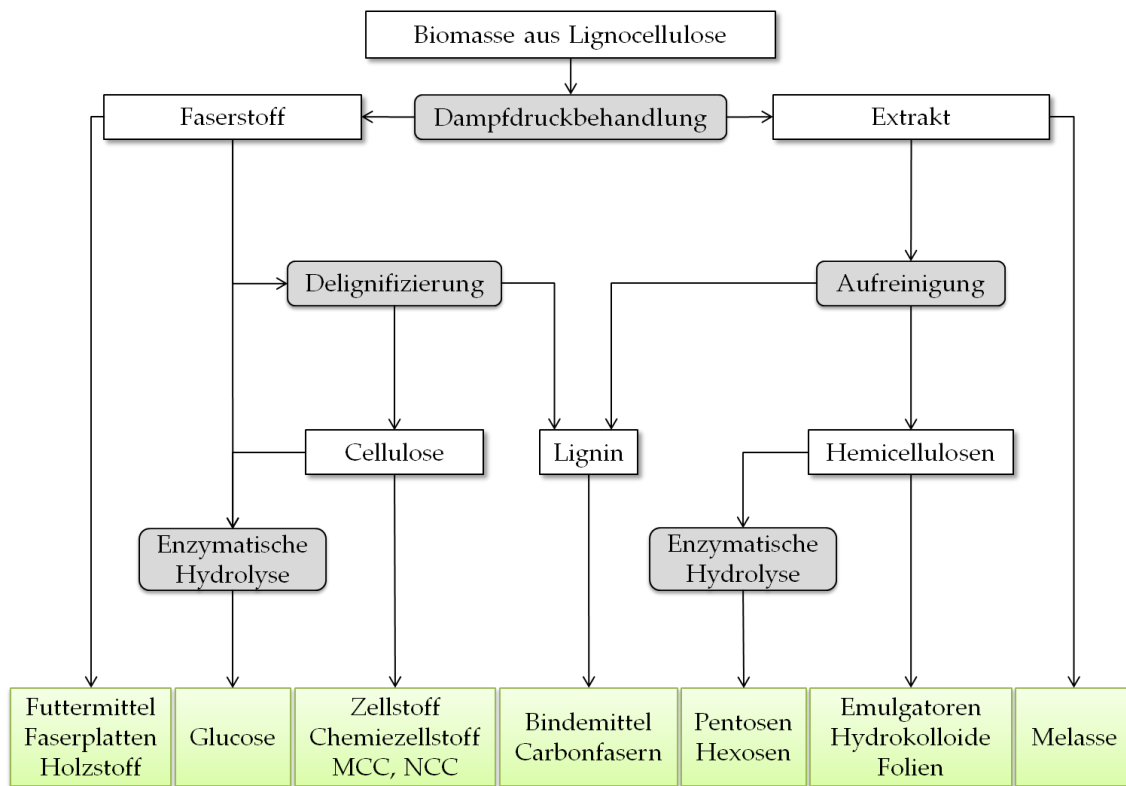


Abb. 7: Darstellung möglicher Verwendungspfade von dampfdruckbehandelter Biomasse aus Lignocellulose

Eine der etabliertesten und am häufigsten untersuchten Verwendungen von Dampfdruckbehandlungen ist der Einsatz, um die Zugänglichkeit der Polysaccharide für eine enzymatische Hydrolyse zu erhöhen. Während der Dampfdruckbehandlung wird die feste Verbundstruktur der Lignin-Kohlenhydrat-Komplexe durch Autohydrolyse teilweise gespalten und durch mechanische Krafteinwirkung die verfügbare Oberfläche für einen enzymatischen Abbau erhöht (Galbe und Zacchi 2002; Hendriks und Zeeman 2009; Alvira et al. 2010). Deswegen können Dampfdruckbehandlungen z. B. in der Landwirtschaft zur Nutzbarmachung von Lignocellulose als Futtermittel eingesetzt werden (Bender et al. 1970; Dietrichs et al. 1978; Bender 1979; Puls et al. 1982; Takigawa 1987).

In den letzten Jahren wurden Dampfdruckbehandlungen vor allem als Vorbehandlungsmethode für eine anschließende enzymatische Hydrolyse zu Kohlenhydratmonomeren und Fermentation der Monomere zur Gewinnung von Bioethanol untersucht (Excoffier et al. 1991b; Galbe und Zacchi 2002; Yang und Wyman 2008; Hendriks und Zeeman 2009; Schütt et al. 2013; Janson et al. 2014; Singh et al. 2015b; Aditiya et al. 2016; Kumari und Singh 2018). Die beiden Prozessschritte sind grundsätzlich sequenziell oder simultan möglich (Wright 1988; Wright et al. 1988; Öhgren et al. 2007). Die dampfbehandelte Faserstoffsuspension kann als Ganzes, oder die separierten Fraktionen einzeln verwendet werden (Del G. Río et al. 2020). Ebenso ist eine zusätzliche Abtrennung des Lignins mittels alkalischer Extraktion zur Effektivitätssteigerung der enzymatischen Hydrolyse und Nutzbarmachung des Lignins denkbar (Pan et al. 2005; Schütt et al. 2013; Krafft et al. 2020). Allerdings ist anzumerken, dass trotz eines großen kommerziellen Interesses an der Produktion von Bioethanol aus Lignocellulose in den letzten Jahren eine Reihe großindustrieller Produktionsanlagen aufgrund von Rentabilitätsproblemen sowie unzureichender Versorgung mit Biomasse stillgelegt oder verkauft wurden (Dale 2018; Patel et al. 2019). Dem gegenüber stehen in den letzten Jahren neu errichtete und geplante Cellulose-Bioethanolanlagen wie z. B. die SunLiquid®-Anlagen des Unternehmens Clariant (Hortsch und Corvo 2020). Neben der Umwandlung zu Ethanol können die Kohlenhydrate aus der enzymatischen Hydrolyse auch zu einer Vielzahl weiterer sogenannter Plattformchemikalien konvertiert werden (Kamm 2007; Wettstein et al. 2012).

Dampfbehandlungen finden auch in der Herstellung von Hochausbeutezellstoffen bzw. Holzstoffen Anwendung. Bei der konventionellen Herstellung von thermomechanischem Holzstoff nach dem TMP-Verfahren werden Dampftemperaturen zwischen 115 und 130 °C eingesetzt. Bei der anschließenden Zerfaserung der Hackschnitzel kommt es vermehrt zum Faserbruch in der Sekundärwand und einer damit einhergehenden internen und externen Defibrierung, welche sich positiv auf die Fähigkeit zur Faserbindung auswirken (Fengel und Wegener 1983; Salmén et al. 1999). Durch Dampfbehandlungen mit höheren Prozesstemperaturen findet die Zerfaserung vermehrt entlang der Mittellamellen statt, wodurch eine Defibrierung ausbleibt. Da die Fasern mit Lignin

ummantelt sind, werden sie außerdem als steif und spröde beschrieben (Atchison et al. 1962; Macdonald und Franklin 1969; Fengel und Wegener 1983). Dennoch können durch eine vorausgegangene chemische Imprägnierung der Hackschnitzel mittels Dampfbehandlung mit höheren Temperaturen Zellstoffe guter Qualität hergestellt werden. Für die Imprägnierung kann Natriumsulfit oder Mischungen aus Natriumsulfit und Natriumcarbonat oder Natriumhydrogencarbonat (Carrasco et al. 1992) oder Mischungen aus Natriumsulfit und Natriumhydroxid (Kokta et al. 1998) eingesetzt werden. Durch eine zusätzliche Bleiche kann der Weißgrad der Faserstoffe auf über 80 % gesteigert werden (Kokta 1991). Ebenso können Dampfbehandlung mit zusätzlicher Imprägnierung der Hackschnitzel und anschließender Delignifizierung mithilfe einer alkalischen Extraktion und mehrstufiger Bleiche zur Herstellung von Chemiezellstoffe verwendet werden (Excoffier et al. 1991a; Klupsch 2000).

Ein weiteres Anwendungsgebiet von Dampfbehandlungen stellt die Vorbehandlung von Lignocellulose in der Herstellung mikrokristalliner Cellulose (Prosvirnikov et al. 2018) bzw. nanokristalliner Cellulose (Ko et al. 2020) und mikro- bzw. nanofibrillierten Cellulosen (Moon et al. 2011; Lindström 2017) dar.

Außerdem können Dampfdruckbehandlungen zur gezielten Extraktion von Oligosacchariden (Yuan et al. 2004; Carvalho et al. 2018), z. B. vor einer weiteren Verwertung der Biomasse in konventionellen Zellstofffabriken, eingesetzt werden. Auf diese Weise lassen sich die in der Ablauge von Zellstofffabriken anfallenden Nebenprodukte (Hemicellulosen und Lignin) zum Teil einer stofflichen anstelle einer energetischen Nutzung zuführen (van Heiningen 2006). Als weitere Vorteile werden eine Steigerung der Produktionsrate durch eine Verkürzung der benötigten Aufschlussdauer und eine Verbesserung der optischen Papiereigenschaften genannt. Als Nachteil wird eine geringfügige Reduktion der erreichbaren Papierfestigkeiten beschrieben (Martin-Sampedro et al. 2011; Martin-Sampedro et al. 2014).

Für die zum Großteil aus Hemicellulosen bestehende wasserlösliche Fraktion steht eine Vielzahl von Verwendungspfaden offen. Einer der ältesten ist die Verwendung als Futtermittel in der Landwirtschaft in Form von Melasse (Bartley et al. 1968;

Dietrichs et al. 1978). Da sich in der wasserlöslichen Phase, in Abhängigkeit vom verwendeten Schärfegrad, eine Mischung aus Mono-, Oligo-, und Polysacchariden, Degradationsprodukten und organischen Säuren befindet (Hagel und Saake 2020), kann für eine Verwertung der einzelnen Fraktionen eine Aufreinigung bzw. weitere Umwandlung nötig sein. Hemicellulosen mit einer hohen molaren Masse können zur Herstellung von Folien (Mikkonen et al. 2011; Mikkonen und Tenkanen 2012), Emulgatoren (Mikkonen et al. 2009; Lehtonen et al. 2016; Mikkonen et al. 2016b; Bhattarai et al. 2019; Mikkonen et al. 2019), oder Hydrokolloiden (Willför et al. 2008) eingesetzt werden. Sie können Anwendung in der Lebensmittel-, Papier-, Kosmetik- und Medizinindustrie finden (Ebringerová et al. 2005). Monomere Bestandteile der Hemicellulosen können, ähnlich wie Glucose aus der enzymatisch hydrolysierten Faserstofffraktion, zur Erzeugung von Plattformchemikalien eingesetzt werden. Die Pentosen und Hexosen lassen sich z. B. zu Bernstein- (Nghiem et al. 2017), Lävulin- (Rackemann und Doherty 2011) oder Gluconsäure (Pal et al. 2016) sowie zu Furfural (Furan-2-carbaldehyd) und 5-(Hydroxymethyl)-2-furaldehyd (HMF) konvertieren (Eseyin und Steele 2015; Steinbach et al. 2017).

Separiertes Lignin wird aufgrund seines hohen Brennwertes meist energetisch verwertet (van Heiningen 2006). Es kann aber auch stofflich, z. B. in der Herstellung von Bindemitteln (Shimizu et al. 1998; Sasaki et al. 2013; Stücker et al. 2016) oder Carbonfasern genutzt werden (Sudo und Shimizu 1992; Shimizu et al. 1998).

2.2.3 Reaktionen der Hauptkomponenten

Während der Dampfbehandlungen wird die Biomasse aus Lignocellulose mit Wasserdampf unter Überdruck beaufschlagt. Dabei dissoziieren die Wassermoleküle durch die hohen Temperaturen zu Oxonium- und Hydroxidionen (Sato und Hirata 1998; Perlt et al. 2017). In ihrer Gegenwart kommt es zur Abspaltung der in den Hemicellulosen vorhandenen Acetylgruppen. In Folge der Dissoziation der entstehenden Essigsäure steigt die Konzentration der Oxoniumionen weiter und eine fortschreitende Hydrolyse der Polymere setzt ein (Garrote et al. 1999). Hierbei wird der Einfluss der dissoziierten Wassermoleküle auf die Spaltung mit zunehmendem Essigsäuregehalt geringer (Heitz et al. 1986). Da die Säuren aus der Biomasse generiert werden, bezeichnet man die durch

Dampfbehandlung induzierten Reaktionen an den Polymeren auch als autokatalytische Prozesse, bzw. spricht von Autohydrolyse.

Um Veränderungen an den Hauptbestandteilen der Lignocellulose in Folge von Dampfbehandlungen zu beschreiben, hat sich die Verwendung des Schärfegrads (Formel 1) etabliert, welcher die beiden wichtigsten Reaktionsparameter – Aufschlussdauer und Temperatur – in einem einzelnen Parameter zusammenfasst (Overend et al. 1987; Chornet und Overend 1991). Der Schärfegrad ermöglicht die Vergleichbarkeit von Dampfdruckaufschlüssen mit unterschiedlichen Temperatur/Aufschlussdauer-Kombinationen, da bei Dampfdruckaufschlüssen mit gleichen Schärfegraden nahezu übereinstimmende Werte für charakteristische Eigenschaften der Dampfdruckfraktionen, wie z. B. Ausbeute oder Kohlenhydrat- und Ligningehalt, erzielt werden.

$$\log R_0 = \log \left(t \times e^{\frac{(T-100)}{14.75}} \right) \quad (1)$$

$\log R_0$	Schärfegrad
t	Aufschlussdauer in min
T	Aufschluss Temperatur in °C

Daneben können auch die Partikelgröße des Materials sowie sein Wassergehalt den Dampftransport und damit die Reaktionsgeschwindigkeit der Autohydrolyse beeinflussen (Ramos 2003).

Während der Dampfbehandlung tritt eine Desintegration der Lignin-Kohlenhydrat-Komplexe und eine Depolymerisation der Hauptkomponenten der Lignocellulose ein. Die amorphen und im Vergleich mit Cellulose (vgl. 2.1.1.1) kurzen Hemicellulosen (Polymerisationsgrad von 100 bis 200) sind weniger chemisch und thermisch stabil als die Cellulose (Alén 2011). Bereits bei niedrigen Schärfegraden werden die glycosidischen Bindungen der Hemicellulosen hydrolytisch gespalten und die Poly-, Oligo- und Monomere beginnen sich aus der Zellwand zu lösen. Mit steigendem Schärfegrad verringert sich der durchschnittliche Polymerisationsgrad der gelösten Polymere (Puls et al. 1985) und die Anzahl gelöster Monomere in der Flüssigfraktion steigt (Puls et al. 1985; Li et al. 2010; Carvalho et al. 2018).

Mit weiter steigendem Schärfegrad durchlaufen die Kohlenhydrate zunehmend Abbaureaktionen (Abb. 8). Die Hexosen werden durch Dehydratisierung zu HMF abgebaut und können in einem weiteren Schritt zu Lävulinsäure und Ameisensäure abgebaut werden (Ulbricht et al. 1984; Rosatella et al. 2011). Die Pentosen hingegen werden durch Dehydratisierung zu Furfural abgebaut (Dunlop 1948; Hoydonckx et al. 2000). In weiteren Abbaureaktionen kann in Gegenwart von Wasser ebenfalls Ameisensäure aus Furfural abgespalten werden (Dunlop 1948). Die gebildeten organischen Säuren bewirken eine weitere Reduktion des pH-Werts der flüssigen Phase.

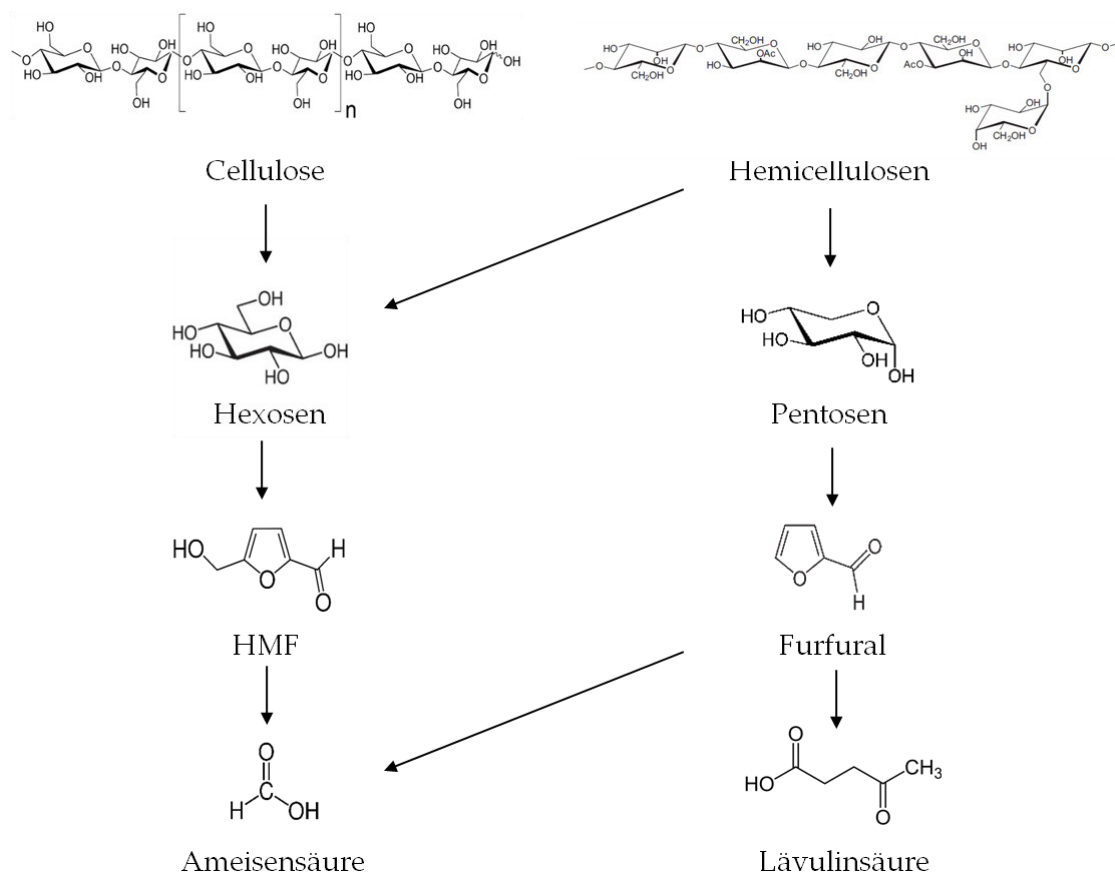


Abb. 8: Reaktionspfade von Cellulose und Hemicellulose unter Dampfbehandlung

Auch die glycosidischen Bindungen der Cellulose werden während der Dampfbehandlung hydrolytisch gespalten. Allerdings ist die Cellulose aufgrund ihrer hohen Kristallinität stabiler und wird weniger stark abgebaut als die Hemicellulosen (Li et al. 2005). Untersuchungen von Heitz et al. (1991) und Debzi et al. (1991) an Pappelholz sowie von Puls et al. (1985) an Birkenholz zeigen, dass der

durchschnittliche Polymerisationsgrad der Cellulose mit steigendem Schärfegrad sinkt (Abb. 9). Bei sehr hohen Schärfegraden gleicht sich der Polymerisationsgrad der Cellulose an den von mikrokristalliner Cellulose an (Debzi et al. 1991).

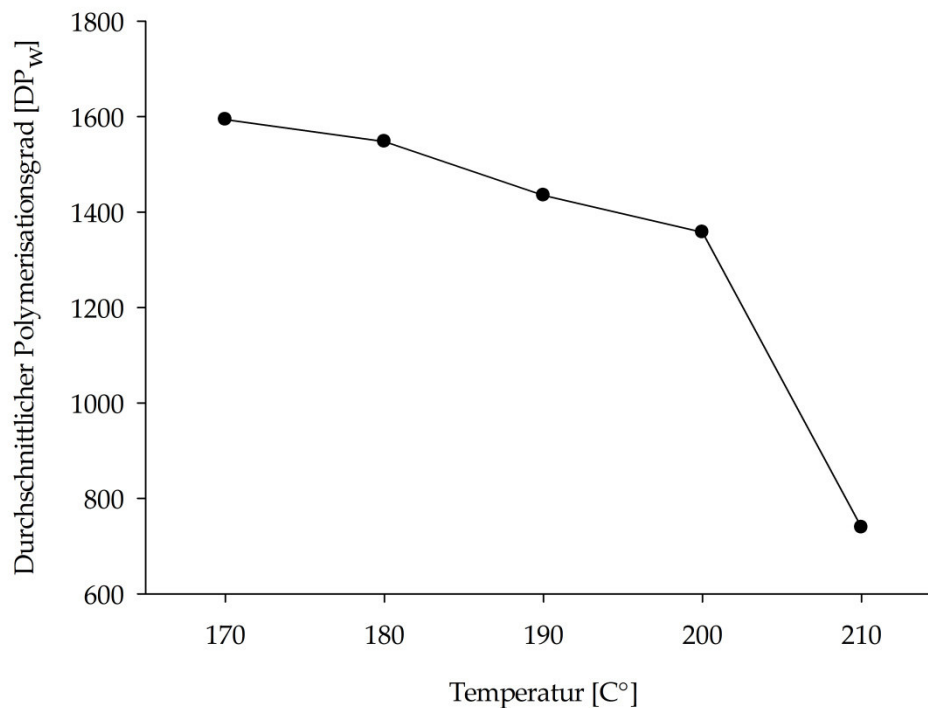


Abb. 9: Durchschnittlicher Polymerisationsgrad der Cellulose von Birkenholz nach zehnminütiger Dampfdruckbehandlung in Abhängigkeit von der Temperatur (Werte aus Puls 1985)

Ferner kann eine Erhöhung der Kristallinität der Cellulose mit steigendem Schärfegrad festgestellt werden. Es wird davon ausgegangen, dass vornehmlich die amorphen Bereiche der Cellulose hydrolysiert werden, wodurch die Kristallinität der verbleibenden Cellulose steigt (Debzi et al. 1991). Aber auch eine Rekristallisierung der Struktur in den para-kristallinen und amorphen Bereichen wird postuliert (Yamashiki et al. 1990; Excoffier et al. 1991a).

Während der Dampfdruckbehandlung erweicht das Lignin, beginnt zu fließen und sich neu zu verteilen (Donohoe et al. 2008). Charakteristisch für das Lignin ist hierbei die Agglomeration in Form von kleinen Tröpfchen (Abb. 10), wie sie in der Literatur vielfach dokumentiert ist (Excoffier et al. 1991a; Donohoe et al. 2008; Araya et al. 2015; Troncoso-Ortega et al. 2021). Die Anzahl, Größe und Verteilung der Tröpfchen

ist abhängig vom Schärfegrad. Hierbei können Bereiche homogener Ligninverteilung ebenso wie Bereiche deutlicher Delignifizierung ermittelt werden (Troncoso-Ortega et al. 2021).

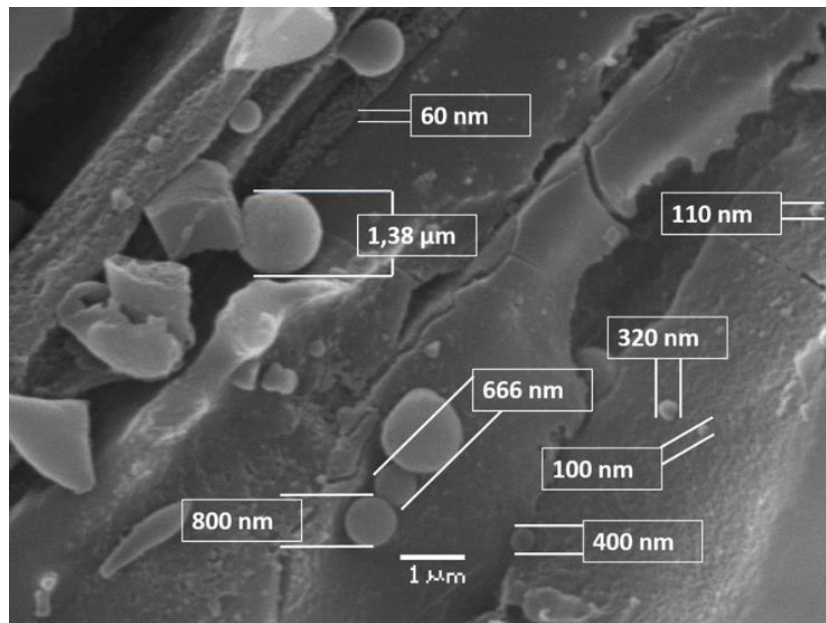


Abb. 10: Elektronenmikroskopische Aufnahme der Tröpfchenbildung des Lignins von *E. globulus* nach Dampfdruckaufschluss ($\log R_0 = 3,94$) (Troncoso-Ortega et al. 2021)

Gleichzeitig durchläuft das Lignin während der Dampfbehandlung mehrere simultan ablaufende Depolymerisations- und Repolymerisationsreaktionen. Li et al. (2007) beschreiben eine konkurrierend ablaufende Spaltung der β -O-4-Bindungen mittels Acidolyse und eine säurekatalysierte Kondensation zwischen den aromatischen C₅- oder C₆-Atomen und der C _{α} -Position einer Seitenkette (Abb. 11). Tanahashi (1990) hingegen postuliert die homolytische Spaltung der β -O-4-Bindungen als Hauptreaktion. In Folge der homolytischen Spaltung kommt es zur Bildung von Radikalen, die eine Vielzahl von Disproportionierungs- und Umlagerungsreaktionen eingehen können. Die Spaltung der β -O-4-Bindungen führt hierbei zu einer Verringerung des Molekulargewichts des Lignins. Zusätzlich geht Rasmussen (2014) davon aus, dass eine Abspaltung von Essigsäure aus Lignin möglich ist, da es Hinweise gibt, dass natürlich vorkommendes Lignin Acetylgruppen beinhaltet (Del Río et al. 2007).

In Folge der Dampfdruckbehandlung bilden sich aus dem Lignin flüchtige niedermolekulare phenolische Verbindungen, wie z. B. Vanillin, Syringasäure und -aldehyd oder Coniferylalkohol, die in Lösung gehen (Excoffier et al. 1991a).

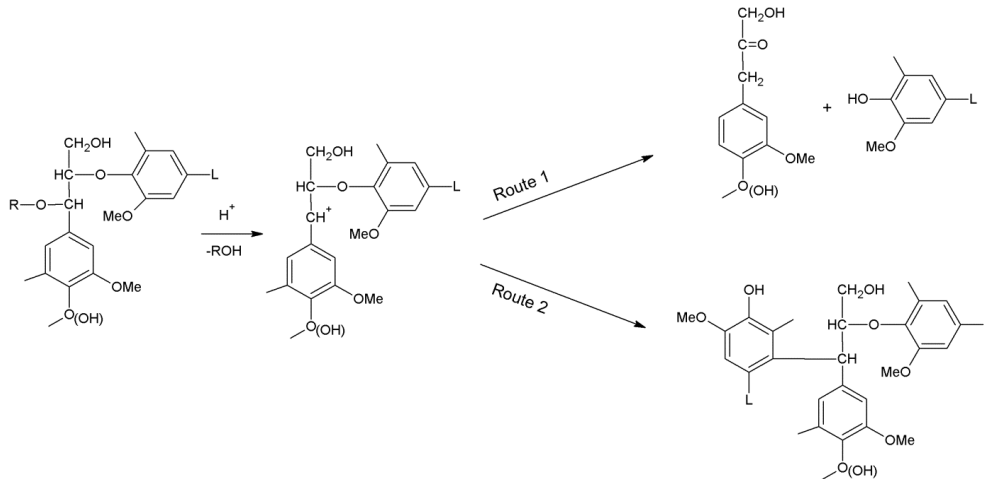


Abb. 11: Spaltung der β -O-4-Bindung (Route 1) und säurekatalysierte Kondensation (Route 2) als Konkurrenzreaktionen (Li et al. 2007)

Des Weiteren kommt es bei Dampfbehandlungen von Lignocellulose zur Bildung von Pseudo-Lignin. Dabei handelt es sich um Lignin-ähnliche, aromatische Strukturen mit Hydroxyl- und Carbonyl-Gruppen, die nicht aus dem Lignin stammen (Sannigrahi et al. 2011). Es wird davon ausgegangen, dass sie durch Polymerisations- und Kondensationsreaktionen aus Derivaten von Furfural und HMF entstehen. Somit tritt die Bildung von Pseudo-Lignin vor allem bei Dampfbehandlungen mit hohem Schärfegrad auf (Shinde et al. 2018). Wie Lignin bildet das Pseudo-Lignin kleine Tröpfchen, die mit dem Elektronenmikroskop erkennbar sind (Sannigrahi et al. 2011; Kumar et al. 2013; Shinde et al. 2018).

3 Struktur der Arbeit

In der vorliegenden Arbeit wurde die Fraktionierung von Altholz-MDF und Landschaftspflegeholz mittels Dampfdruckbehandlung sowie die Verwertung der erzeugten Fraktionen untersucht. Von den verwendeten Rohstoffen ausgehend gibt Abb. 12 einen Überblick über die dieser Arbeit zugrunde liegenden Publikationen (Hagel und Saake 2020; Hagel et al. 2021a; Hagel et al. 2021b).

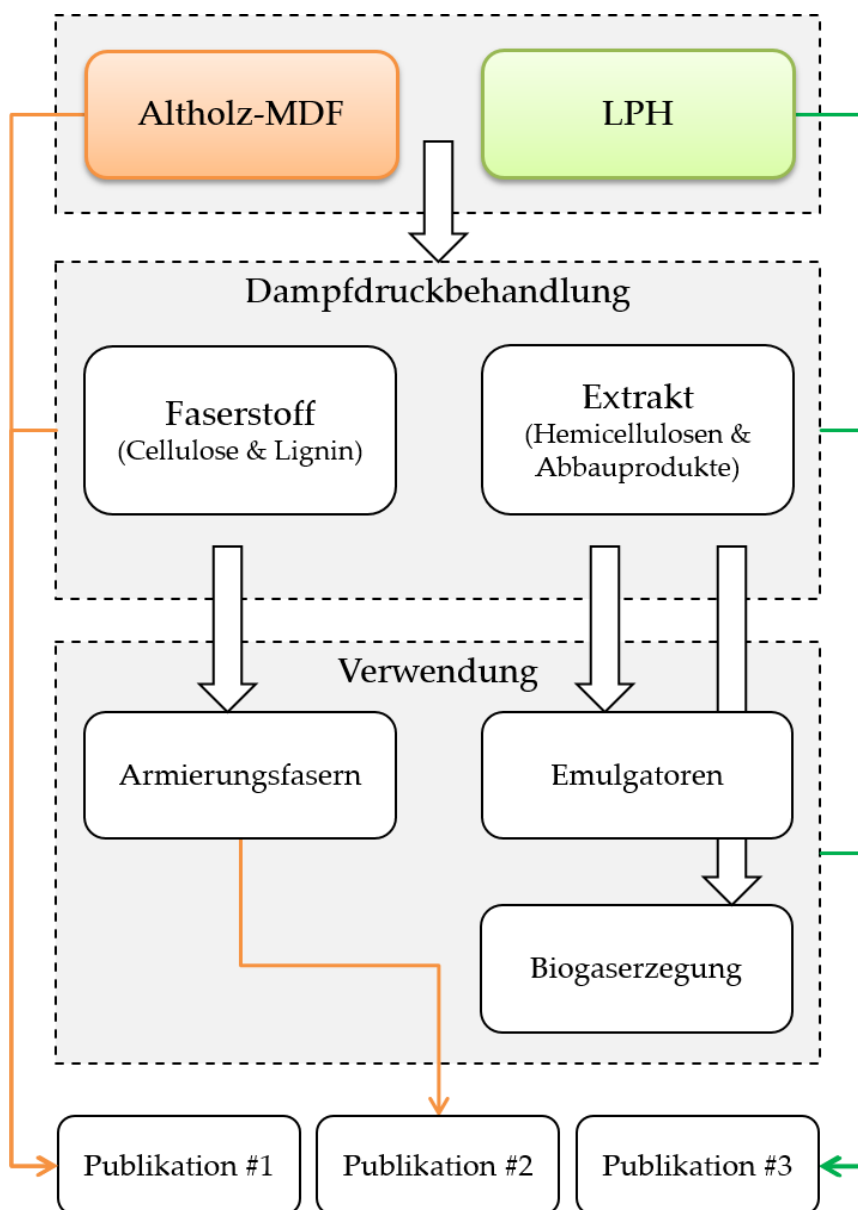


Abb. 12: Überblick über die dieser Arbeit zugrunde liegenden Publikationen

In der ersten Publikation wird die Fraktionierung von Altholz-MDF im Vergleich mit Pappel- und mit Fichtenhackschnitzeln beschrieben, während sich die zweite Publikation mit der Eignung der aus Altholz-MDF erzeugten Faserstoffe für papiertechnologische Anwendungen befasst. In der dritten Publikation wird eine komplette Prozesskette von LPH – von der Materialaufbereitung über die Dampfdruckbehandlung hin zu verschiedenen Anwendungen der Fraktionen – betrachtet. Die erzeugten Faserstoffe wurden hinsichtlich ihrer Eignung für papiertechnologischen Anwendungen untersucht, während die Extraktfraktionen auf ihre Eignung als Emulgator und Stabilisator sowie als Substrate für die Biogasherstellung geprüft wurden. Ausführliche Beschreibungen der angewandten Methoden finden sich in den entsprechenden Publikationen.

Im Folgenden werden die wichtigsten Ergebnisse aus den Publikationen zusammengefasst und einige zusätzliche Untersuchungen präsentiert.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Charakterisierung der Rohstoffe und Referenzmaterialien

Die Rohstoffe und Referenzmaterialien wurden zur Charakterisierung zunächst mittels *Accelerated Solvent Extraction* (ASE) extrahiert und anschließend mit Schwefelsäure in zwei Stufen hydrolysiert. Die Hydrolysate wurde mittels Borat-Anionenaustauschchromatographie auf die Kohlenhydratzusammensetzung untersucht. Der Hydrolyse-Rückstand wurde gravimetrisch bestimmt und analog zum Klason-Lignin als Ligningehalt definiert. Zusätzlich wurden die Elementarzusammensetzung und der Aschegehalt ermittelt.

4.1.1 Altholz-MDF und Referenzmaterialien

Für die Untersuchungen wurden zwei separate Proben Altholz-MDF untersucht. Beide MDF-Proben wurden vom *École supérieure du bois* (Nantes, France) bereitgestellt. Das Material lag in Form von Hackschnitzeln mit einer Höhe von ca. 10 mm, einer Breite von ca. 15 mm und einer Länge von 10 bis 50 mm vor (Abb. 13).



Abb. 13: Altholz-MDF-Hackschnitzel

Als Referenzmaterial wurden Pappel- und Fichtenholz als Vertreter der Laub- und Nadelhölzer gewählt. Die Fichte ist mit einem Anteil von etwa 25 % der Waldfläche in Deutschland laut Bundeswaldinventur 2012 die am weitesten verbreitete Holzart (Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft 2016) und wird in einer

Vielzahl industrieller Anwendungen eingesetzt. Pappeln werden aufgrund ihres schnellen Wachstums häufig in Kurzumtriebsplantagen angebaut. Die verwendeten Fichten- und Pappelhackschnitzel wurden von der Firma Sappi (Lanaken, Belgien) bereitgestellt. Vor der Verwendung wurden sie gesiebt, um eine homogenere Größenverteilung zu erreichen. Rindenrückstände wurden per Hand entfernt.

Tab. 2: Extraktstoff-, Kohlenhydrat-, Lignin-, Asche-, Stickstoff- und Bindemittelgehalt der Altholz-MDF- und der Referenzproben (in % bezogen auf Rohstoffeinsatz (atro), nach Hagel und Saake (2020))

Rohstoff		MDF (LH)	MDF (NH)	Populus spp.	Picea spp.
Extraktstoff- gehalt	Petrolether	0,7	0,9	0,2	0,3
	Aceton/H ₂ O	4,8	4,4	1,6	0,9
	H ₂ O	7,0	10,5	1,1	0,6
	Σ	12,5	15,8	3,0	1,9
Kohlenhydrat- gehalt	Glucose	38,3	37,6	48,3	48,3
	Xylose	12,4	5,7	14,0	5,6
	Mannose	4,0	7,2	2,7	12,7
	Galaktose	0,7	1,3	0,5	1,8
	Arabinose	0,4	0,5	0,3	1,0
	Rhamnose	0,2	0,1	0,3	0,1
Σ	56,0	52,3	66,0	69,5	
Ligningehalt	säurelöslich	2,3	0,9	2,5	1,2
	säureunlöslich	22,1	24,6	20,0	25,7
	Σ	24,4	26,6	22,5	26,9
Aschegehalt		0,6	0,5	0,9	0,3
Stickstoff- gehalt	vor ASE	4,2	4,4	0,3	0,3
	nach ASE	1,4	0,9	0,2	0,2
Bindemittel- gehalt	vor ASE	13,5	14,1	-	-

Die Ergebnisse der Rohstoffcharakterisierung sind in Tab. 2 zusammengefasst. Die MDF-Proben wiesen mit 12,5 % bzw. 15,8 % einen wesentlich höheren

Extraktstoffgehalt als die nativen Holzproben auf. Insbesondere mit Wasser, aber auch mit Aceton/Wasser (9:1) als Lösungsmittel kann eine große Menge Extrakte aus den MDF-Proben erhalten werden. Es ist anzunehmen, dass dies mit den in der Herstellung verwendeten Bindemitteln zu begründen ist. Die am häufigsten in der MDF-Herstellung eingesetzten Bindemittel sind UF-Harze (Mantanis et al. 2018), welche mit Wasser leicht hydrolysierbar sind (Kraft 2007). Hierfür spricht auch die deutliche Reduktion des Stickstoffgehalts der MDF-Proben nach Extraktion von 4,2 % bzw. 4,4 % auf 1,4 % bzw. 0,9 %, da Harnstoff zu etwa 47 % aus Stickstoff besteht. Untersuchungen von Franke und Roffael (1998a) sowie Kraft (2007) an Standard-MDF zeigen mit 4,5 % bzw. 4,4 %, ähnliche Stickstoffanteile wie sie für die hier untersuchten Proben festgestellt wurden. Aus dem ermittelten Stickstoffgehalt lässt sich mit einem angenommenen Molverhältnis von 1 : 1 für Formaldehyd und Harnstoff ein Bindemittelanteil von 13,5 % bzw. 14,1 % errechnen.

Die Kohlenhydratgehalte der MDF-Proben fallen im Vergleich mit den nativen Holzproben deutlich geringer aus. Dies liegt zum einen an dem hohen Bindemittelanteil der MDF-Proben, zum anderen kann es aber auch an einem teilweisen Abbau der Kohlenhydrate während der MDF-Herstellung liegen (Schneider et al. 2004). Des Weiteren konnten für die beiden MDF-Proben deutliche Unterschiede in der Kohlenhydratzusammensetzung festgestellt werden. In der ersten MDF-Probe wurde mit 12,4 % ein ähnlich hoher Xylosegehalt wie bei den reinen Pappelhackschnitzeln festgestellt. Dies spricht für einen hohen Anteil an Laubholz in der ersten Probe. In der zweiten MDF-Probe hingegen konnte ein im Vergleich mit der ersten Probe geringerer Xylosegehalt von 5,7 % und ein höherer Mannosegehalt von 7,2 % festgestellt werden. Es ist davon auszugehen, dass in der Herstellung der zweiten Probe ein größerer Anteil an Nadelholz als in der ersten verwendet wurde.

In Deutschland wurden 2015 in der MDF-Produktion etwa 36 % NH-Industrieholz, 20 % LH-Industrieholz und 39 % Sägenebenprodukte verwendet (Döring et al. 2017). Auch die Sägenebenprodukte bestehen zum Großteil aus Nadelholz (Döring und Mantau 2012). Seit Längerem wird jedoch ein Umbau der europäischen Wälder hin zu Laubmischwäldern angestrebt (Berthold et al. 2017). Daher kann davon ausgegangen werden, dass der Einsatz von Laubholz in der MDF-Produktion in

Europa zunehmen wird. Vor diesem Hintergrund wurden die Untersuchungen zur Fraktionierung und Verwertung in dieser Arbeit an beiden MDF-Proben durchgeführt und die Ergebnisse vergleichend betrachtet. Um die beiden MDF-Proben voneinander abzugrenzen, wird die erste Probe im Folgenden als MDF (LH) und die zweite als MDF (NH) bezeichnet.

4.1.2 LPH-Mischungen

Das Landschaftspflegeholz wurde im Winter- und im Sommerhalbjahr bei Pflegemaßnahmen im Hamburger Stadtgebiet eingesammelt. Aus den drei am häufigsten am Straßenrand von Hamburg vertretenen Baumarten (siehe 2.1.2.2) wurde jeweils eine Mischung bestehend aus 40 % Linde, 37 % Eiche und 23 % Ahorn erstellt. Die Rohstoffcharakterisierung erfolgte an den separaten Proben der einzelnen Holzarten. Die Werte für die Mischung wurden aus dem Mischverhältnis berechnet (**Tab. 3**).

Der ermittelte Kohlenhydratgehalt des Materials aus Pflegemaßnahmen fällt im Vergleich mit dem Kohlenhydratgehalt von reinen Holzproben von Linde (Kusiak et al. 2020), Eiche (Ghavidel et al. 2020) und Ahorn (Výbohová et al. 2018) geringer aus. Im Vergleich mit reinen Holzproben kann dafür ein höherer Extraktstoffgehalt festgestellt werden. Beides kann mit dem hohen Rindenanteil begründet werden, da die Rinde tendenziell höhere Mengen Extraktstoffe und geringere Mengen Polysaccharide beinhaltet (Hakkila 1989).

Tab. 3: Extraktstoff-, Kohlenhydrat-, Lignin-, Stickstoff- und Aschegehalt der im Winter und Sommer gesammelten LPH-Proben (in % bezogen auf Rohstofffeinsatz (atro), nach Hagel et al. (2021b))

Rohstoff	Winter					Sommer				
	Eiche	Linde	Ahorn	Mischung	Mischung	Eiche	Linde	Ahorn	Mischung	Mischung
Extraktstoff- gehalt	Petrol-Ether	0,7	5,2	0,4	2,5	0,8	4,3	1,0	2,3	2,3
	Aceton/H ₂ O	3,0	6,6	2,5	4,3	2,6	2,8	6,3	3,5	3,5
	H ₂ O	4,0	2,4	3,8	3,3	2,8	1,1	3,0	2,2	2,2
	Σ	7,7	14,2	6,7	10,1	6,2	8,3	10,3	8,0	8,0
Kohlenhydrat- gehalt	Glucose	31,2	29,0	32,2	30,5	34,7	31,3	27,5	31,7	31,7
	Xylose	14,3	11,1	14,4	13,0	12,8	10,8	12,8	12,0	12,0
	Mannose	0,7	1,2	1,1	0,9	0,9	1,3	1,0	1,1	1,1
	Galaktose	1,4	1,8	1,2	1,5	1,8	1,4	1,2	1,5	1,5
	Arabinose	1,3	2,5	1,4	1,8	1,4	2,1	1,7	1,7	1,7
	Rhamnose	0,4	0,8	0,5	0,6	0,5	0,7	0,6	0,6	0,6
	Σ	49,4	46,1	50,7	48,4	52,2	47,6	44,8	48,6	48,6
Ligningehalt	säurelöslich	2,4	2,3	2,6	2,4	2,3	2,0	1,9	2,1	2,1
	säureunlöslich	25,9	23,0	26,3	24,8	23,7	21,3	24,1	22,8	22,8
	Σ	28,4	25,2	28,9	27,2	26,0	23,3	26,0	24,9	24,9
Aschegehalt		4,9	4,4	4,2	4,5	3,5	4,8	4,1	4,2	4,2

Des Weiteren gibt es Untersuchungen, die zeigen, dass Umweltstress, wie er im urbanen Raum auftritt, zu einem reduzierten Auftreten von Cellulose und Lignin bei gleichzeitigem vermehrten Auftreten von Extraktstoffen führen kann (Kusiak et al. 2020). Grundsätzlich kann die Menge an Extraktstoffen auch stark von abiotischen Faktoren, wie Wasser- und Lichtverfügbarkeit oder Temperatur, beeinflusst werden (Gershenzon 1984). Der hohe Aschegehalt der Proben kann mit Sandpartikeln und ähnlichen Verschmutzungen erklärt werden. Die chemischen Unterschiede zwischen den im Sommer gesammelten und den im Winter gesammelten Proben vielen gering aus. Insgesamt kann eine ausgeprägte Heterogenität des Materials festgestellt werden, die in Unterschieden in der Wuchsform, der Größe der abgeschnittenen Äste sowie den Wachstumsbedingungen begründet ist (Abb. 14).

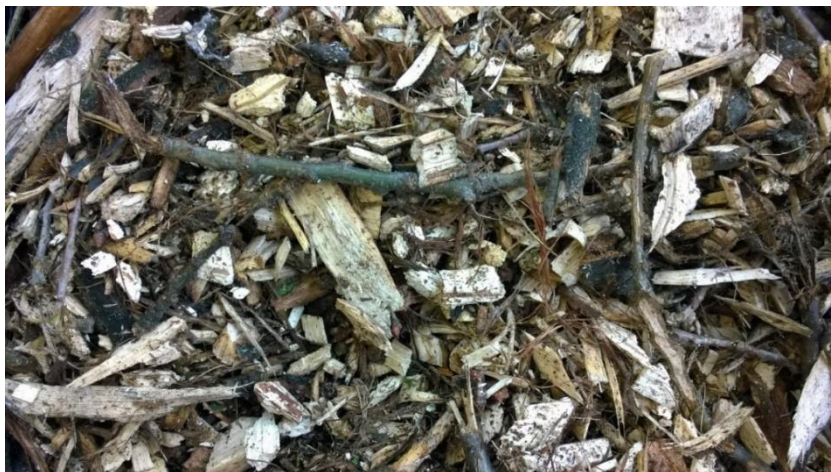


Abb. 14: Rohmaterial aus Landschaftspflegemaßnahmen

4.2 Fraktionierung mittels Dampfdruckbehandlungen

Der Einfluss der Dampfbehandlung auf die Fraktionierung der Rest- und Abfallstoffe und der Referenzmaterialien wurde bis zu einem maximalen Schärfegrad von $\log R_0 = 4,0$ untersucht, da bei Behandlungen mit höheren Schärfegraden mit einem deutlichen Abbau der Poly- und Monosaccharide zu rechnen ist (Li et al. 2005; Castro et al. 2013; Schütt et al. 2013). Als untere Grenze des Versuchsraums wurde ein Schärfegrad von $\log R_0 = 2,5$ gewählt, da bei Aufschlüssen mit niedrigeren Schärfegraden von geringen Mengen gelöster Hemicellulosen

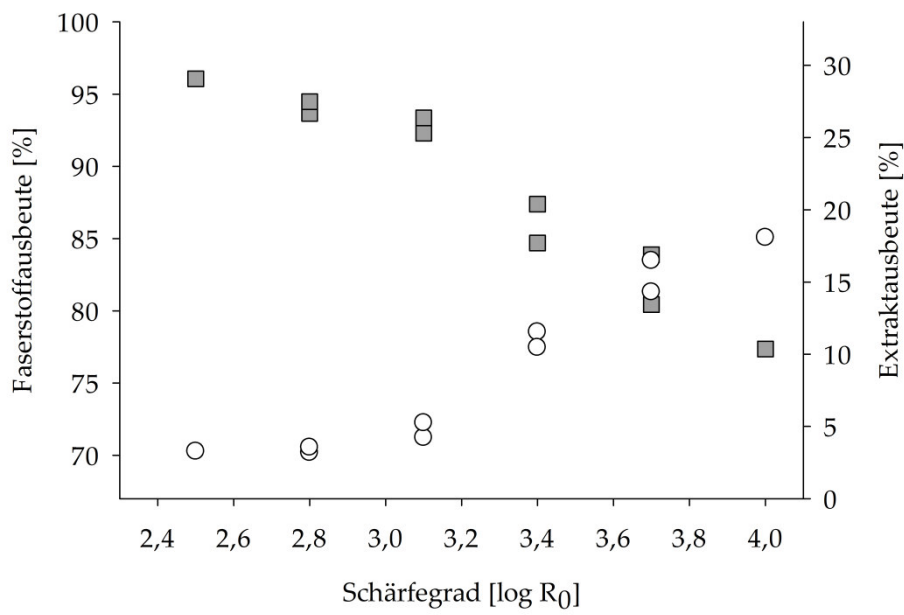
ausgegangen werden kann. In diesem Versuchsraum wurden Experimente gleichen Schärfegrads mit unterschiedlichen Kombinationen aus Aufschlussstemperatur und Aufschlussdauer durchgeführt, um die Eignung des Schärfegrads in der Beschreibung der Fraktionierung von Altholz-MDF und LPH bewerten zu können. Die Aufschlussdauer wurde hierbei zwischen 10 und 20 Minuten variiert und die Aufschlussstemperatur in 10 °C-Schritten von 150 °C auf 190 °C erhöht (Tab. 4). Für die LPH (Sommer)-Proben wurde bei den Doppelversuchen auf die Aufschlüsse mit 10-minütiger Aufschlussdauer verzichtet (#3, #5, #7 und #9).

Tab. 4: Standardaufschlussbedingungen und resultierender Schärfegrad

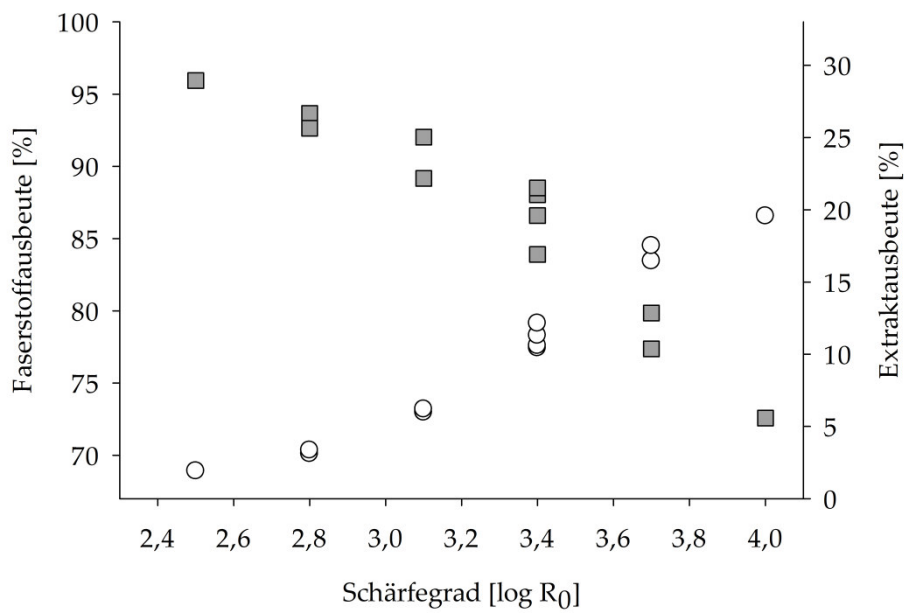
Versuch #	Aufschlussstemperatur [°C]	Aufschlussdauer [min]	Schärfegrad [log R ₀]
1	150	10	2,5
2	150	20	2,8
3	160	10	2,8
4	160	20	3,1
5	170	10	3,1
6	170	20	3,4
7	180	10	3,4
8	180	20	3,7
9	190	10	3,7
10	190	20	4,0

4.2.1 Einfluss des Schärfegrads auf die Ausbeuten

Anhand der Entwicklung der Ausbeuten in Abhängigkeit vom Schärfegrad lassen sich Rückschlüsse auf die chemischen Vorgänge im Aufschluss ziehen. Da bei konventionellen Aufschlussverfahren meist der Faserstoff das Zielprodukt ist, bezieht sich der Begriff *Ausbeute* (engl.: *yield*) in der Fachliteratur häufig nur auf die Faserstoffausbeute. In dieser Arbeit wurde eine ganzheitliche Verwendung der Rohstoffe untersucht. Daher ist neben der Faserstoffausbeute auch die Extraktausbeute der verwendeten Rest- und Abfallstoffe und der Referenzmaterialien in Abhängigkeit vom Schärfegrad der Dampfbehandlung ausgewiesen.



(a)



(b)

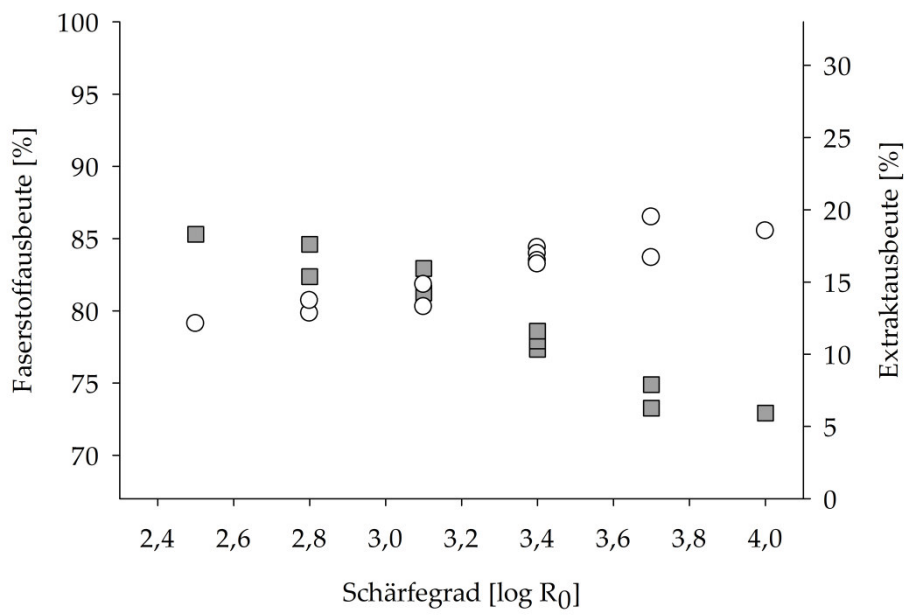
■ Faserstofffraktion ○ Extraktfraktion

Abb. 15: Einfluss des Schärfegrads auf die Faserstoff- und Extraktausbeute von Pappel- (a) und Fichtenholz (b) (nach Hagel und Saake (2020))

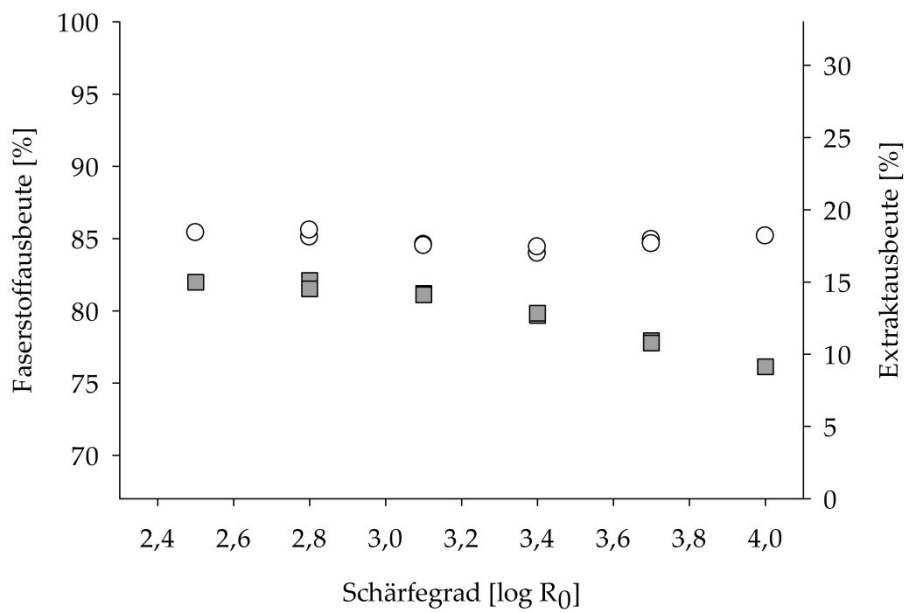
Mit steigendem Schärfegrad kann eine Abnahme der Faserstoffausbeute bei gleichzeitiger Zunahme der Extraktausbeute bei den Referenzhölzern beobachtet werden (Abb. 15). Die Faserstoffausbeute reduziert sich für beide Referenzhölzer von 96 % bei einem Aufschluss mit einem Schärfegrad von $\log R_0 = 2,5$ auf eine Faserstoffausbeute von 77 % für Pappelholz bzw. 75 % für Fichtenholz bei Aufschlüssen mit einem Schärfegrad von $\log R_0 = 4,0$. Gleichzeitig steigt die Extraktausbeute – von 3 % für Pappelholz bzw. 2 % für Fichtenholz bei einem Schärfegrad von $\log R_0 = 2,5$ – auf eine Ausbeute von 18 % für Pappelholz bzw. 20 % für Fichtenholz an. Dies ist hauptsächlich auf die Lösung von Hemicellulosen aus den Zellwänden zurückzuführen (siehe Abschnitt 4.2.3).

Für die MDF-Proben kann eine im Vergleich mit den Referenzhölzern niedrigere Faserstoffausbeute von 85 % (MDF (LH)) bzw. 82 % (MDF (NH)) bei einem Schärfegrad von $\log R_0 = 2,5$ festgestellt werden (Abb. 16). Es kann davon ausgegangen werden, dass die im Vergleich mit den Referenzhölzern geringe Faserstoffausbeute bei niedrigen Schärfegraden an dem hohen Anteil leicht hydrolysierbarer Bindemittel, welche bereits bei niedrigen Temperaturen in Lösung gehen, begründet ist (Kraft 2007; Grigsby et al. 2014a; Lubis et al. 2018). Die Faserstoffausbeuten nach Aufschluss mit hohem Schärfegrad ($\log R_0 = 4,0$) liegen mit 73 % für MDF (LH) und 76 % für MDF (NH) ähnlich hoch, wie es für die Referenzhölzer der Fall ist.

Die Extraktausbeute hingegen fällt aufgrund der leicht hydrolysierbaren Bindemittel bei MDF (LH) mit 12 % und bei MDF (NH) mit 18 % bei einem Schärfegrad von $\log R_0 = 2,5$ im Vergleich mit den Referenzhölzern höher aus. Mit steigendem Schärfegrad steigt die Extraktausbeute der MDF (LH)-Probe an, allerdings geringfügiger, als es bei den Referenzhölzern der Fall ist. Die Extraktausbeute der MDF (LH)-Probe liegt bei einem Schärfegrad von $\log R_0 = 4,0$ mit 19 % zwischen denen der Referenzhölzer. Für die MDF (NH)-Probe hingegen konnte eine nahezu konstante Extraktausbeute von 18 %, unabhängig vom Schärfegrad, ermittelt werden. Für die MDF (LH)-Probe zeigt sich auch ein stärkerer Einfluss des Schärfegrads auf die Faserstoffausbeute, sodass sich die Faserstoffausbeute bei $\log R_0 = 2,5$ und $\log R_0 = 4,0$ um 12 % unterscheiden. Dieser Unterschied beträgt für die MDF (NH) lediglich 6 %.



(a)



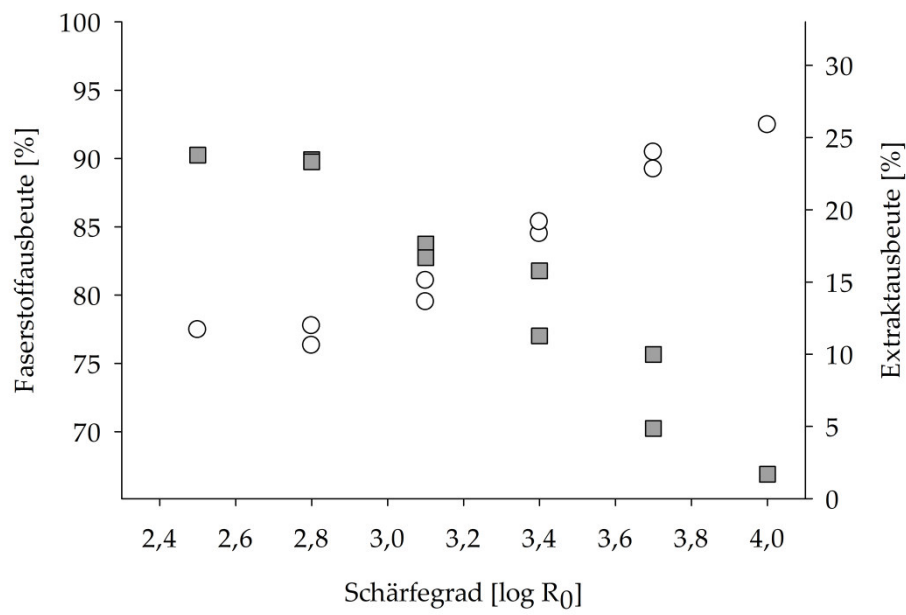
(b)

■ Faserstofffraktion ○ Extraktfraktion

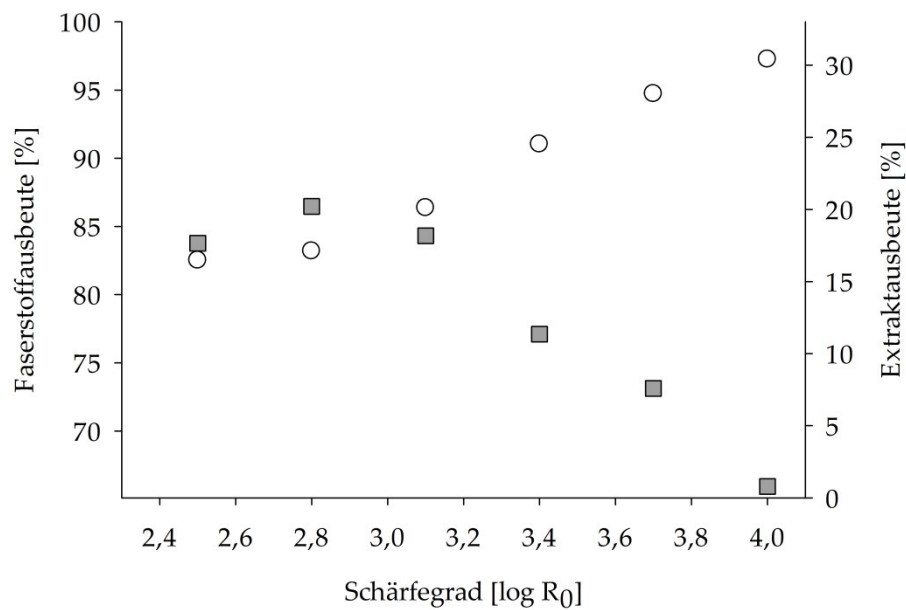
Abb. 16: Einfluss des Schärfegrads auf die Faserstoff- und Extraktausbeute von MDF (LH) (a) und MDF (NH) (b) (nach Hagel und Saake (2020))

Bei den LPH-Mischungen kann bei einer Dampfdruckbehandlung mit dem niedrigsten Schärfeegrad von $\log R_0 = 2,5$ eine Faserstoffausbeute von 90 % (LPH (Winter)) bzw. 84 % (LPH (Sommer)) ermittelt werden (Abb. 17). Mit steigendem Schärfeegrad fällt die Faserstoffausbeute auf 67 % für LPH (Winter) und 66 % für LPH (Sommer) bei einem Schärfeegrad von $\log R_0 = 4,0$. Diese im Vergleich mit den Referenzhölzern niedrigen Faserstoffausbeuten können mit dem hohen Gehalt an Extraktstoffen sowie Nicht-Holz-Bestandteilen erklärt werden. LPH (Sommer) zeigt hierbei tendenziell eine höhere Extraktausbeute bei gleichzeitig niedrigerer Faserstoffausbeute als LPH (Winter). Das könnte an dem am Holz verbliebenen Blattanteil der im Sommer gesammelten Proben liegen.

Für die LPH- und die Referenzproben kann die höchste Steigung der Ausbeutenkurve der Extrakte zwischen einem Schärfeegrad von $\log R_0 = 3,1$ und $3,7$ festgestellt werden. Ab einem Schärfeegrad von $\log R_0 = 3,7$ nimmt die Steigung der Kurve wieder ab. Dies liegt zum einen daran, dass bereits 53 % der im Pappelholz, 53% der in LPH (Winter), 57 % der im Fichtenholz und 56 % der in LPH (Sommer) vorhandenen Hemicellulosen bei einem Schärfeegrad von $\log R_0 = 4,0$ in Lösung gegangen sind. Zum anderen kann bei hohen Schärfeegraden ein Abbau der Hemicellulosen zu Furfural und 5-HMF festgestellt werden (Hagel und Saake 2020; Hagel et al. 2021b). Es kann davon ausgegangen werden, dass ein weiterer Anstieg des Schärfeegrads zu einer Reduktion der Extraktausbeute sowie zu einer weiteren Reduktion der Faserstoffausbeute führt.



(a)



(b)

■ Faserstofffraktion ○ Extraktfraktion

Abb. 17: Einfluss des Schärfegrads auf die Faserstoff- und Extraktausbeute von LPH (Winter) (a) und LPH (Sommer) (b) (nach Hagel et al. (2021b))

Um die Reproduzierbarkeit der Versuche und die Streuung der Ergebnisse beurteilen zu können, wurden die Aufschlüsse von Fichtenholz (Abb. 15b) und MDF (LH) (Abb. 16a) nahe dem Zentrum des Versuchsraums (Versuch #6, Schärfegrad $\log R_0 = 3,4$) insgesamt dreimal durchgeführt. Der errechnete Variationskoeffizient der Faserstoffausbeuten fällt mit 0,7 % für die MDF (LH)-Proben und 1,1 % für die Fichtenholzproben gering aus. Der Variationskoeffizient der Extraktausbeuten fällt mit 2,7 % für die MDF (LH)-Proben und 4,3 % für die Fichtenholzproben etwas höher aus. Zwar lassen sich die festgestellten geringen Abweichungen nicht direkt auf die äußeren Bereiche des Versuchsraums übertragen, dennoch kann von einer guten Reproduzierbarkeit und einer geringen Streuung der Ergebnisse ausgegangen werden.

Die erzielbare Ausbeute ist eine zentrale Kenngröße von Aufschlüssen, da sie die Wirtschaftlichkeit eines Prozesses maßgeblich beeinflusst. Um die Faserstoffausbeuten der hier durchgeführten Dampfdruckaufschlüsse besser einordnen zu können, sind in Tab. 5 gängige Verfahren zur Faserstofferzeugung aus Lignocellulose und die mit ihnen realisierbaren Faserstoffausbeuten aufgelistet. Die Daten in der Tabelle sollen lediglich als Richtwerte zur Einordnung dienen, da die konkreten Aufschlussbedingungen die erzielbaren Ausbeuten substantiell beeinflussen. Auch handelt es sich bei der vorgenommenen Kategorisierung der Aufschlüsse in mechanisch, semichemisch und chemisch der Übersichtlichkeit halber um eine Vereinfachung. Insbesondere im Bereich der mechanischen Verfahren ist der Übergang zu den semichemischen fließend, da bei steigendem Schärfegrad der Abbau durch autohydrolytische Reaktionen zunimmt. Bei niedrigen Schärfegraden werden bei den hier durchgeführten Dampfdruckbehandlungen ähnliche Ausbeuten wie in mechanischen Verfahren ohne Dampfzusatz erzielt, da es kaum zu Abbaureaktionen der Kohlenhydrate kommt. Mit steigendem Schärfegrad bewegen sich die Ausbeuten in den Bereich der thermomechanischen Aufschlüsse und sind bei höheren Schärfegraden vergleichbar mit denen vom Asplund- und Dampfexplosionsverfahren.

Tab. 5: Faserstoffausbeuten verschiedener Aufschlussverfahren (Libby 1962; Fengel und Wegener 1983; Kokta 1991; Sixta 2006)

Verfahren	Faserstoffausbeute	Kategorie
Stone groundwood pulp	93 % bis 99 %	mechanisch
Refiner mechanical pulp	93 % bis 98 %	mechanisch
Thermomechanical pulp	91 % bis 98 %	mechanisch (Dampf)
Asplund pulp	80 % bis 98 %	mechanisch (Dampf)
Steam explosion pulp	85+ %	mechanisch (Dampf)
Chemi-thermomechanical pulp	65 % bis 97 %	semichemisch + mechanisch (Dampf)
Sulfatverfahren	40 % bis 55 %	chemisch
Sulfitverfahren	45 % bis 55 %	chemisch

4.2.2 Fasermorphologie nach Zerfaserung

In den letzten 30 Sekunden des Dampfdruckaufschlusses findet eine Zerfaserung der Proben mit einem integrierten Defibrator statt. In Abb. 18 sind die Faserstoffe von Fichtenholz, MDF (LH) und LPH (Winter) nach Zerfaserung in Abhängigkeit vom Schärfegrad abgebildet. Die Unterschiede zwischen Pappel- und Fichtenholzfaserstoffen, zwischen MDF (LH)- und MDF (NH) sowie zwischen LPH (Winter)- und LPH (Sommer)-Faserstoffen fielen gering aus.

Für die Referenzhölzer und die LPH-Proben kann ein deutlicher Einfluss des Schärfegrads auf die Morphologie des Faserstoffs beobachtet werden. Nach Dampfbehandlungen mit niedrigem Schärfegrad besteht bei den Referenzhölzern und den LPH-Proben der Faserstoff zum Großteil aus Faserbündeln und es können teilweise komplette Holzfragmente aufgefunden werden. Die Splitter fallen bei den Faserstoffen aus Fichte größer aus, als es bei den Splintern der Faserstoffe aus LPH (Winter) der Fall ist. Bei Aufschlüssen mit höheren Schärfegraden kann, aufgrund einer zunehmenden Erweichung der Holzbestandteile bei hohen Temperaturen und Feuchtigkeit (Salmen 1982; 1990), eine stärkere Faservereinzelung beobachtet werden.

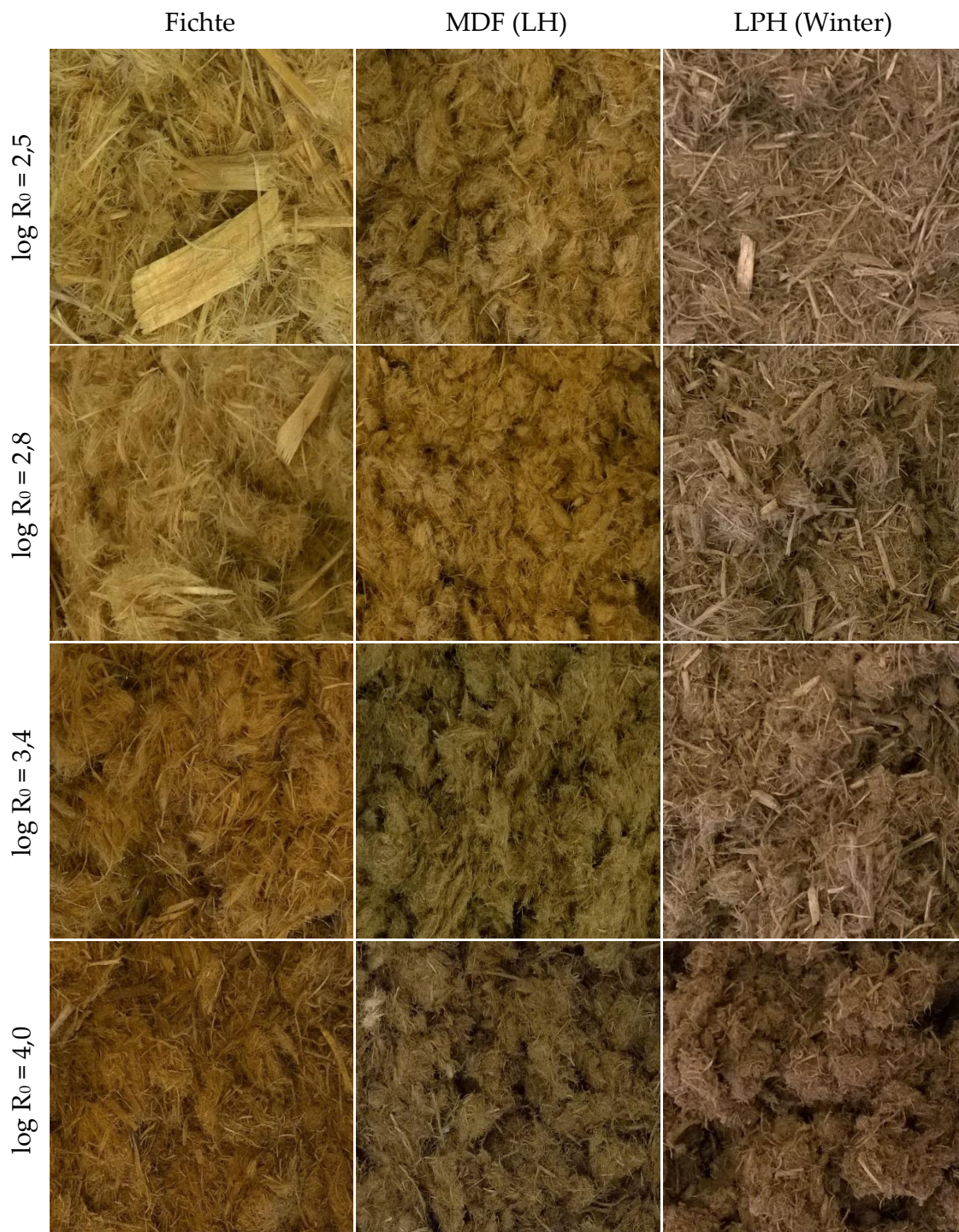


Abb. 18: Morphologie der Fichtenholz-, MDF (LH)- und LPH (Winter)-Faserstoffe in Abhängigkeit vom Schärfegrad der Dampfbehandlung

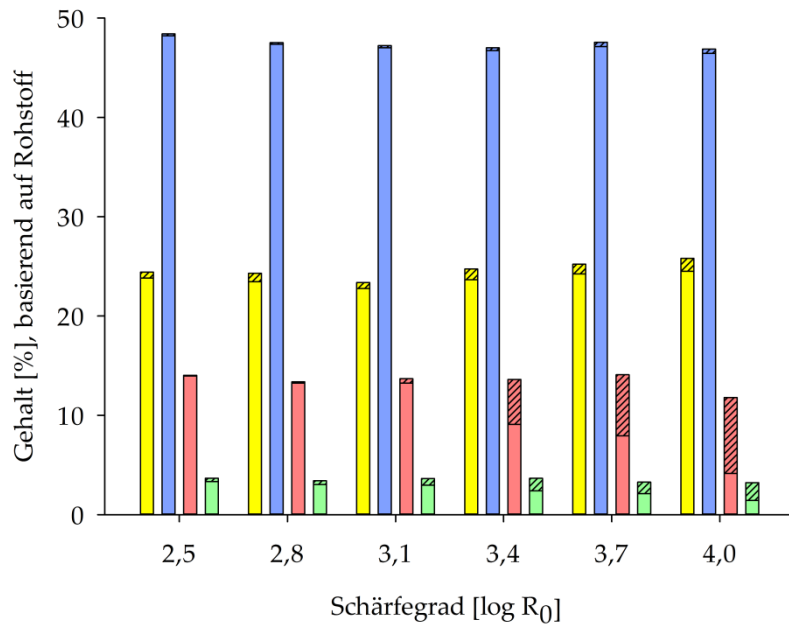
Die MDF-Proben hingegen weisen unabhängig vom Schärfegrad eine deutliche Vereinzelung der Fasern auf, da bereits für die Herstellung der MDF zum Großteil Einzelfasern vorlagen, die nur durch das Bindemittel miteinander verbunden waren. Harnstoff-Formaldehyd-basierte Bindemittel hydrolysieren bereits bei niedrigen Temperaturen (Kraft 2007) und die Fasern der MDF-Proben liegen in kleinen, lockeren Faserbündeln vor.

Des Weiteren kann bei allen Faserstoffen eine Verdunklung mit steigendem Schärfegrad festgestellt werden, die vermutlich auf die Bildung von chromophoren Verbindungen durch Kondensations- und Oxidationsreaktionen des Lignins zurückzuführen sind (Macdonald und Franklin 1969).

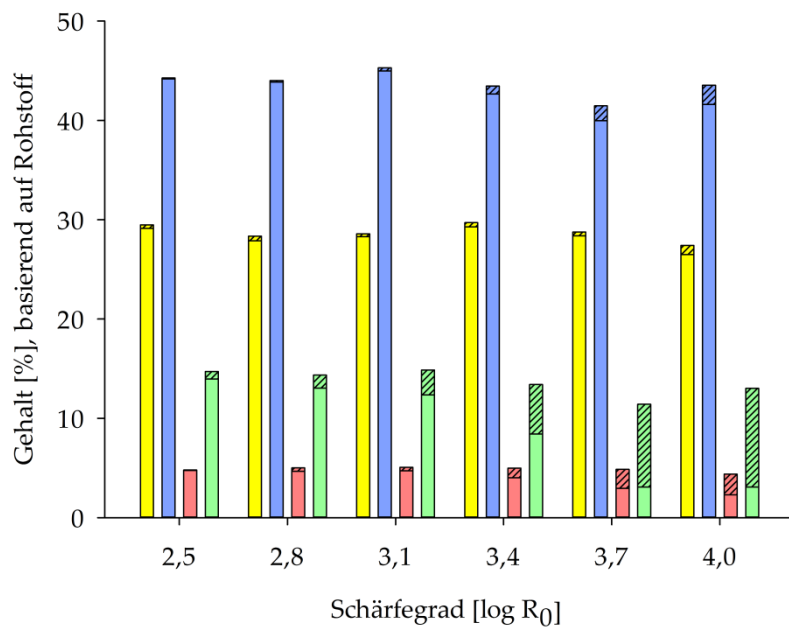
4.2.3 Zusammensetzung der Extrakte und Faserstofffraktionen

Um die Extrakte und Faserstofffraktionen zu charakterisieren, wurden u. a. die Kohlenhydratzusammensetzung und der Ligningehalt der einzelnen Fraktionen bestimmt. Hierfür wurden die Faserstoffe getrocknet, gemahlen und anschließend mit Schwefelsäure zweistufig hydrolysiert. Aus den Hydrolysaten wurde mittels Borat-HPAEC die Kohlenhydratzusammensetzung bestimmt. Der Hydrolyserückstand wurde gravimetrisch ermittelt und wird als Lignin bezeichnet. Die Extrakte wurden gefriergetrocknet und anschließend einstufig mit Schwefelsäure hydrolysiert. Die Bestimmung der Kohlenhydrate und des Lignins aus dem Hydrolysat der einstufigen Hydrolysen wurde analog zu dem Verfahren für die Faserstoffe durchgeführt. Eine genaue Beschreibung der Arbeitsschritte ist in Hagel und Saake (2020) zu finden.

Bei den durchgeführten Aufschlüssen identischen Schärfegrads mit unterschiedlicher Temperatur/Aufschlussdauer-Kombination (Tab. 4) konnten für die Referenzhölzer und die Altholz-MDF (Hagel und Saake 2020) sowie für LPH (Winter) keine deutlichen Unterschiede in Zusammensetzung und Ausbeute festgestellt werden. Im Folgenden sind nur die Ergebnisse der Aufschlüsse mit 20-minütiger Aufschlussdauer präsentiert (d.h. Parameterkombination der Versuche #1, #2, #4, #6, #8 und #10 für jeden Rohstoff).



(a)



(b)

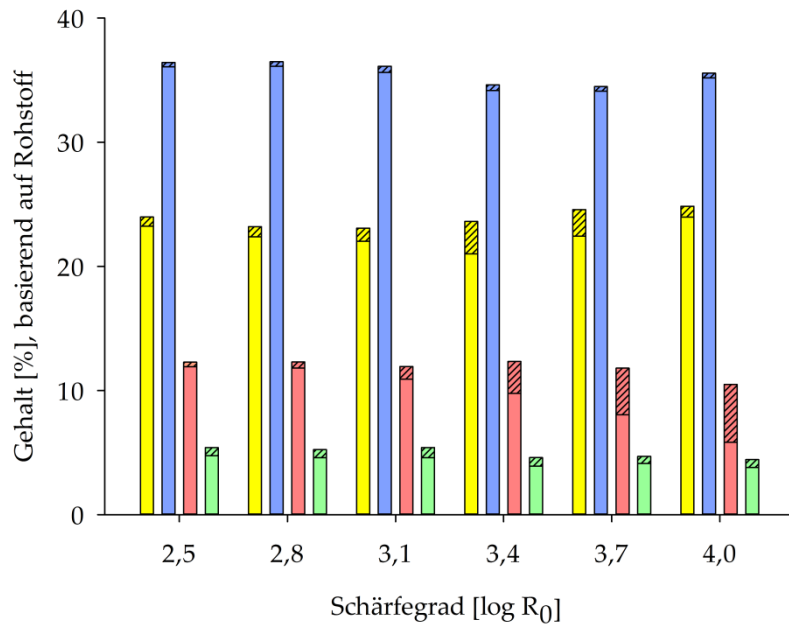
Faserstofffraktion
 Lignin
 Xylose
 Extraktfraktion
 Glucose
 Weitere Kohlenhydrate

Abb. 19: Zusammensetzung der Extrakte und der Faserstofffraktionen von Pappel- (a) und Fichtenholz (b) in Abhängigkeit vom Schärfegrad der Dampfdruckbehandlung (nach Hagel und Saake (2020))

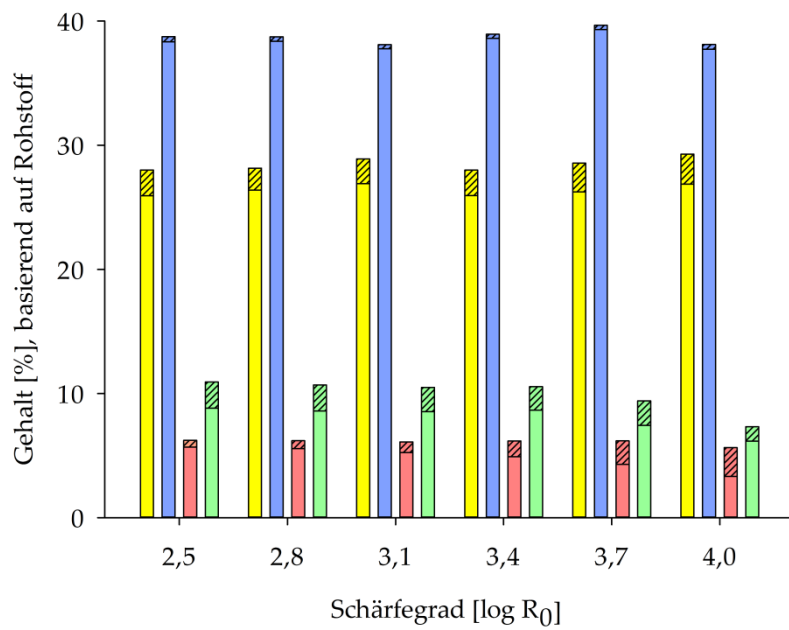
Bei einem niedrigen Schärfegrad von $\log R_0 = 2,5$ befindet sich nur ein geringer Anteil der Hemicellulosen der beiden Referenzhölzer – im Fall von Pappel hauptsächlich Glucuronoxylan und bei Fichte Galactoglucomannan und Arabinoglucuronoxylan – im Extrakt (Abb. 19). Mit steigendem Schärfegrad werden die Hemicellulosen zunehmend wasserlöslich. Insbesondere ab einem Schärfegrad von $\log R_0 = 3,4$ kann ein deutlicher Anstieg des Hemicellulosegehalts im Extrakt beobachtet werden. Beim höchsten Schärfegrad von $\log R_0 = 4,0$ befindet sich der Großteil der Hemicellulosen in der flüssigen Fraktion. Die als „Weitere Kohlenhydrate“ bezeichnete Kategorie beinhaltet Mannose, Rhamnose, Arabinose sowie Galaktose. Bei den Fichtenextrakten handelt es sich bei hohen Schärfegraden zu über 80 % um Mannose.

Mit steigendem Schärfegrad kommt es zu simultan ablaufenden Depolymerisations- und Kondensationsreaktionen des Lignins (Li et al. 2007). Ein mit dem Schärfegrad zunehmender, aber dennoch geringer Anteil des Lignins wird abgespalten und geht in das Extrakt über. Da die hochkristalline Cellulose im Vergleich zu den Hemicellulosen wesentlich hydrolysebeständiger ist, verbleibt die Glucose nahezu vollständig in der Faserstofffraktion.

Die Charakterisierung der MDF-Fractionen hat gezeigt, dass deutliche Unterschiede in den Zusammensetzungen der Fraktionen zu den Referenzhölzern bestehen (Abb. 20). Insbesondere bei hohen Schärfegraden fällt der Kohlenhydratgehalt im Extrakt bei den MDF-Proben niedrig aus. Zwar steigt auch bei den Extrakten der MDF-Proben der Gehalt der Kohlenhydrate im Extrakt mit steigendem Schärfegrad an, aber selbst bei einem Schärfegrad von $\log R_0 = 4,0$ findet sich der Großteil (>50 %) der Hemicellulosen in der Faserfraktion wieder.



(a)



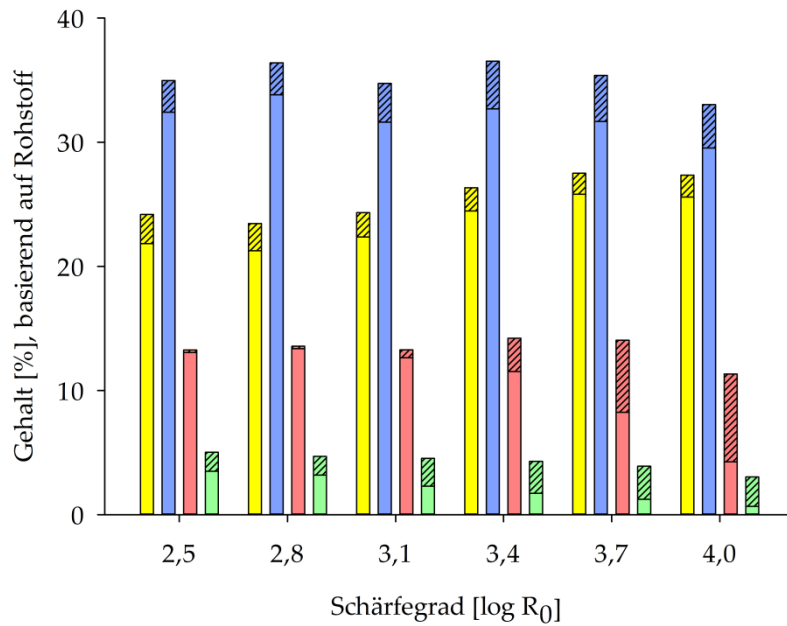
(b)

Faserstofffraktion
 Lignin
 Xylose
 Extraktfraktion
 Glucose
 Weitere Kohlenhydrate

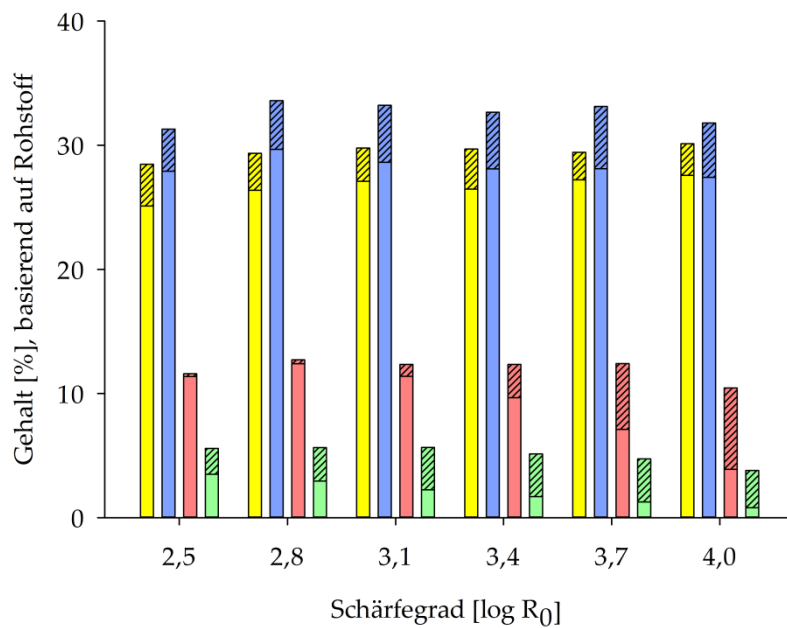
Abb. 20: Zusammensetzung der Extrakte und der Faserstofffraktionen von MDF (LH) (a) und MDF (NH) (b) in Abhängigkeit vom Schärfegrad der Dampfdruckbehandlung (nach Hagel und Saake (2020))

Der Anstieg der Kohlenhydratgehalte der Extrakte mit steigendem Schärfegrad ist bei beiden MDF-Proben nahezu ausschließlich auf einen Anstieg des Xylosegehalts in den Extrakten zurückzuführen, sodass sich bei einem Schärfegrad von $\log R_0 = 4,0$ nahezu die Hälfte der Xylose im Extrakt wiederfinden lässt. Demgegenüber konnten nur geringe Mengen Mannose im Extrakt festgestellt werden. Auch konnte kein Anstieg des Mannosegehalts in den Extrakten mit steigendem Schärfegrad ausgemacht werden. Dies deutet darauf hin, dass unter den Aufschlussbedingungen nahezu keine Hydrolyse der Galactoglucomannane stattgefunden hat. Die Arabinoglucoxylane und Glucoronoxyane hingegen wurden anscheinend teilweise hydrolysiert, sodass diese in das Extrakt übergegangen sind. Ferner konnte ein im Vergleich mit den Referenzhölzern höherer Gehalt an Hydrolyserückstand in den Extrakten ermittelt werden. Es ist denkbar, dass sich diese säureunlöslichen Bestandteile zum Teil aus repolymerisiertem Lignin und Bindemittelbestandteilen zusammensetzen. Auch bei den MDF-Proben verbleibt, ebenso wie bei den Referenzhölzern, der Großteil der Glucose in der Faserstofffraktion.

Auch zwischen den Fraktionen der beiden LPH-Proben und der Referenzhölzer nach Dampfdruckbehandlung konnten deutliche Unterschiede festgestellt werden (Abb. 21). In den LPH-Extrakten kann ein im Vergleich mit den anderen Proben hoher Gehalt Glucose festgestellt werden. Dies ist vermutlich auf die im Speichergewebe des lebenden Gewebes der Rinde vorhandene Stärke zurückzuführen. Wie für die Referenzhölzer festgestellt, geht der Großteil der Hemicellulosen mit zunehmendem Schärfegrad in Lösung. Bei den Hemicellulosen im Extrakt handelt es sich hauptsächlich um Glucoronoxyane. Außerdem konnten geringe Mengen Rhamnose, Mannose, Arabinose und Galactose im Extrakt ermittelt werden.



(a)



(b)

Faserstofffraktion
 Lignin
 Xylose
 Extraktfraktion
 Glucose
 Weitere Kohlenhydrate

Abb. 21: Zusammensetzung der Extrakte und der Faserstofffraktionen von LPH (Winter) (a) und LPH (Sommer) (b) in Abhängigkeit vom Schärfegrad der Dampfdruckbehandlung (nach Hagel et al. (2021b))

Um die Reaktionen während der Dampfbehandlung näher zu untersuchen, wurde der Oligomeranteil an den Kohlenhydraten in den Extrakten berechnet. Hierfür wurden die Monomere in den Extrakten mittels Borat-HPAEC direkt, d.h. ohne saure einstufige Hydrolyse, bestimmt. Aus der Differenz zwischen den Monomeren vor und nach saurer einstufiger Hydrolyse wurde der Gehalt an Oligomeren in den Extrakten errechnet und in Bezug zu den Gesamtmonomeren (Monomere nach Hydrolyse) gesetzt (Formel 2).

$$\text{Oligomeranteil an den Kohlenhydraten im Extrakt} = \frac{MnH - MvH}{MnH} * 100 \quad (2)$$

MnH Monomere nach der sauren einstf. Hydrolyse in %

MvH Monomere vor der sauren einstf. Hydrolyse in %

Die Ergebnisse des errechneten Oligomeranteils sind in Abb. 22 dargestellt. Insgesamt lässt sich feststellen, dass in den Extrakten aus dem Dampfdruckaufschluss aller untersuchten Rohstoffe der Großteil (> 75 %) der Hemicellulosen als Oligomere vorliegen. Die Oligomeranteile der Pappel- und der beiden LPH-Extrakte liegen zwischen 85 % und 97 % mit einer Tendenz zu niedrigeren Oligomeranteilen bei höheren Schärfegraden. Es ist davon auszugehen, dass dies auf den zunehmenden Abbau der Oligomere zu Monomeren zurückzuführen ist. Die Oligomeranteile der Extrakte aus Fichtenholz schwanken zwischen 77 % und 85 % und liegen damit unter denen der anderen Extrakte. Der niedrige Oligomeranteil der Extrakte aus Fichtenholz ist hauptsächlich auf die α -L-Arabinosefuranosen der Arabinoglucoronoxylane zurückzuführen. Diese sind als Seitengruppen mit der aus Xylan bestehenden Hauptkette glycosidisch verbunden. Die Arabinose liegt bereits bei niedrigen Schärfegraden zum Großteil (> 70 %) als Monomer vor. Mit zunehmendem Schärfegrad gehen auch vermehrt Xyloseoligomere in Monomere über, während die Mannose weiterhin zu über 90 % als Oligomer vorliegt. Das liegt an der im Vergleich mit den Glucofuranosen hohen Hydrolysestabilität der Glucopyranosen (Harris 1975). Der Anstieg des Oligomeranteils bei höheren Schärfegraden kann der Degradation der Monomere (insbesondere der Arabinosen) bei simultanem Anstieg der Menge an Oligomeren (hauptsächlich GGM bzw. GM) in den Extrakten zugeschrieben werden.

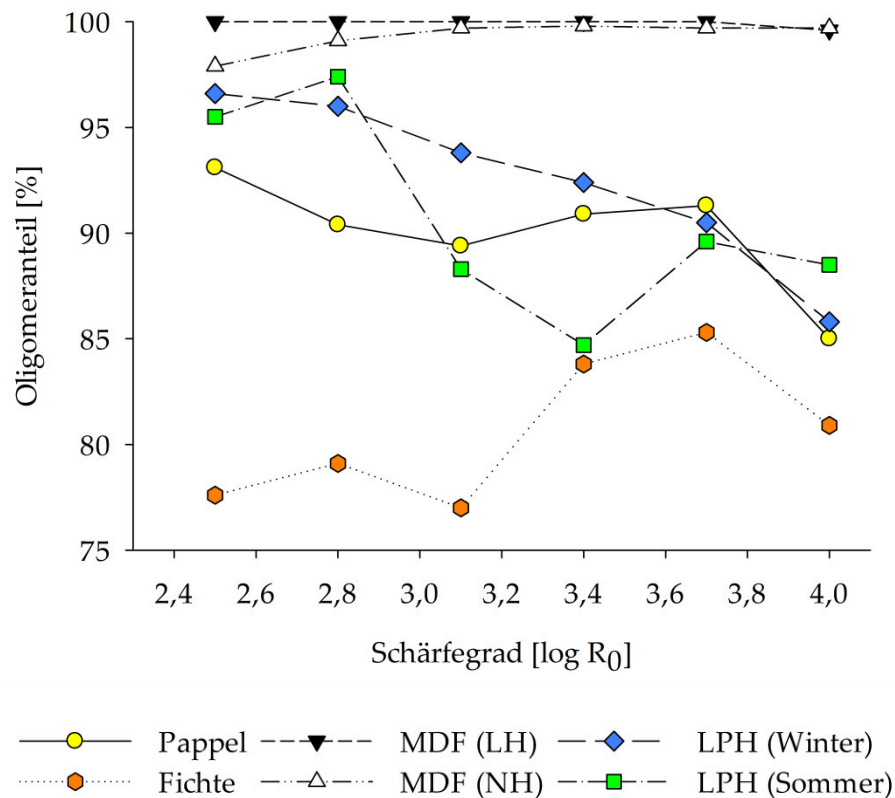


Abb. 22: Oligomer zu Monomer-Verhältnis der Extrakte in Abhängigkeit vom Schärfegrad

Es fällt auf, dass in den Extrakten der MDF-Proben nahezu keine Monomere festgestellt wurden, d.h. alle Hemicellulosen liegen als Oligomere vor. Dies deutet auf eine reduzierte oder vollständig ausbleibende Autohydrolyse der Hemicellulosen hin. Hierfür spricht auch, dass selbst bei hohen Schärfegraden keine Abbauprodukte der Kohlenhydrate wie 5-HMF und Furfural in den Extrakten der MDF-Proben aufzufinden waren (Hagel und Saake 2020).

Um diese Zusammenhänge genauer zu untersuchen, wurde der pH-Wert aller Extrakte gemessen (Abb. 23). Durch Abspaltung der Acetylgruppen von den Hemicellulosen bildet sich während der Dampfbehandlung Essigsäure (Garrote et al. 2002). Des Weiteren kommt es durch Degradationsreaktionen der Monomere zur Bildung von Ameisensäure (Rasmussen et al. 2014). Der pH-Wert der Extrakte der Referenzhölzer und der LPH-Proben sinkt in Folge der Säurebildung in

Abhängigkeit vom Schärfegrad und erreicht einen Wert von ca. 4,3 bei einem maximalen Schärfegrad von $\log R_0 = 4$.

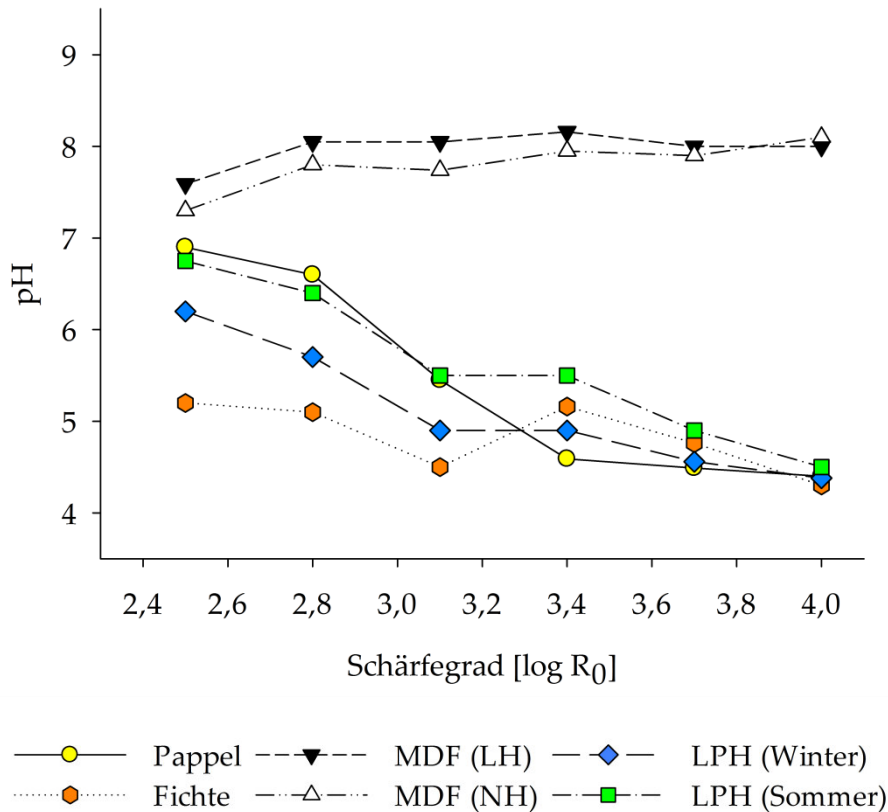


Abb. 23: pH-Werte der Extrakte in Abhängigkeit vom Schärfegrad

Im Gegensatz hierzu kann in den Extrakten der MDF-Proben ein Anstieg des pH-Wertes auf ca. 8 beobachtet werden, obwohl der Gehalt an Essig- und Ameisensäure wie bei den nativen Holzproben in den Extrakten zunimmt (Hagel und Saake 2020). Es ist davon auszugehen, dass aufgrund des pH-Wertes der MDF-Extrakte keine saure Hydrolyse der Oligomere zu Monomeren stattfindet. Der hohe pH-Wert der Extrakte wird durch freigesetzte Amine hervorgerufen (Franke und Roffael 1998b). Als möglicher Reaktionsmechanismus wird die hydrolytische Abspaltung von Aminen mit intermediärer Bildung einer Carbamidsäure während des Abbaus der Harnstoff-Formaldehyd-Harze genannt (Fleischer und Marutzky 2000). Diese hydrolytische Spaltung der Harnstoff-Formaldehyd-Harze wird durch aus dem Holz und aus den Härtern freigesetzte Säuren katalysiert (Roffael und Hüster 2012).

4.2.4 Grenzen der Anwendbarkeit des Schärfegrads

Der Schärfegrad (Formel 1) kann verwendet werden, um den Abbauprozess der Hauptkomponenten bei Dampfbehandlungen mit verschiedenen Zeit- und Temperaturkombinationen miteinander zu vergleichen. Um die Grenzen der Gültigkeit der Schärfegradformel zu evaluieren, wurde eine Versuchsreihe an Proben von LPH (Sommer) durchgeführt, bei denen eine Aufschlussstemperatur von 150 °C kombiniert mit langer Aufschlussdauer gewählt wurde, um den Raum von $\log R_0 = 3,1$ bis $\log R_0 = 4,0$ abzudecken. Die Aufschlussdauer wurde so weit erhöht, dass bei konstant niedriger Temperatur der gleiche Schärfegrad erreicht wird wie bei Aufschlüssen hoher Temperatur und kurzer Aufschlussdauer (Tab. 6).

Tab. 6: Erweiterte Aufschlussbedingungen mit langer Aufschlussdauer

Erweiterte Aufschlussdauer		Standardbedingungen		-
Temperatur	Aufschlussdauer	Temperatur	Aufschlussdauer	Schärfegrad
[°C]	[min]	[°C]	[min]	$\log R_0$
-	-	150	10	2,5
-	-	150	20	2,8
150	39	160	20	3,1
150	77	170	20	3,4
150	150	180	20	3,7
150	300	190	20	4,0

Es konnten bei gleichen Schärfegraden deutliche Unterschiede in den Ausbeuten und den Zusammensetzungen der Fraktionen ermittelt werden, wenn Aufschlüsse gleichen Schärfegrads mit Standardparametern (rechte Spalten der Tab. 6) oder den bewusst langen Zeitintervallen (linke Spalten der Tab. 6) eingestellt wurden. Die Aufschlüsse mit langem Zeitintervall führten zu einer höheren Faserstoffausbeute und niedrigere Extraktausbeute. Während der Aufschluss mit einer Dauer von 39 Minuten noch nahezu gleiche Ergebnisse für die Ausbeuten wie der Aufschluss mit höherer Temperatur bei 20 Minuten liefert, wird die Differenz bei hohen Schärfegraden mit langer Reaktionszeit immer größer (Abb. 24).

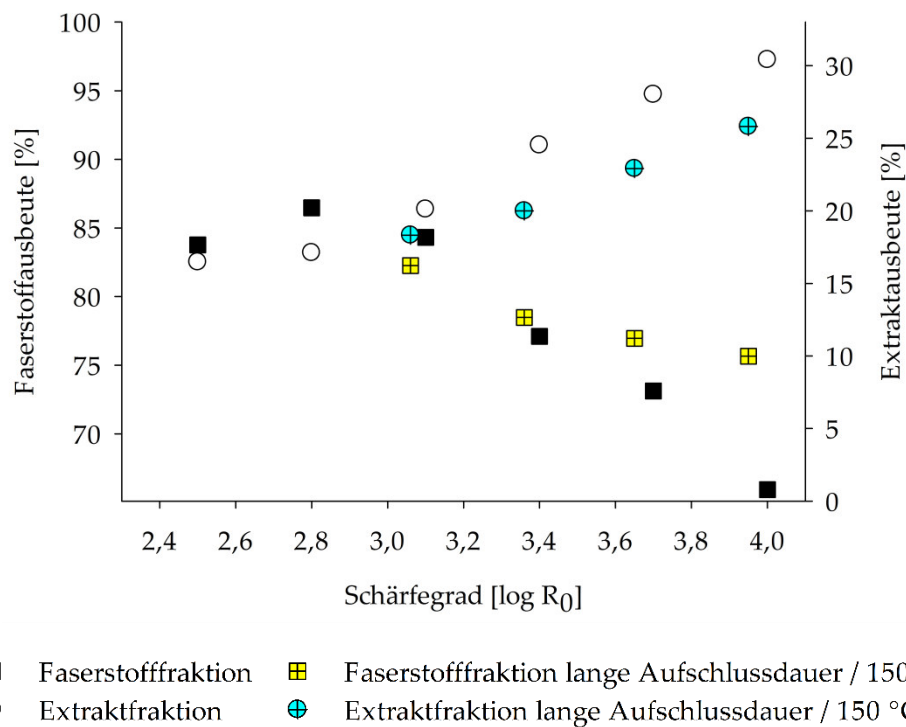


Abb. 24: Vergleich der Faserstoff- und Extraktausbeuten von LPH (Sommer) nach Standardaufschlussbedingungen mit Aufschlüssen bei langer Aufschlussdauer und konstanter Temperatur (150 °C)

Die niedrigeren Ausbeuten der Extraktfraktion bzw. die höheren Ausbeuten der Faserstofffraktion bei Aufschlüssen mit langer Aufschlussdauer resultieren aus einem geringeren Abbau der Hemicellulosen. Während beim 20-minütigen Aufschluss mit 190 °C der Großteil der Xylose in die flüssige Fraktion übergegangen ist (Abb. 21), befinden sich beim Aufschluss mit 150 °C für 300 Minuten noch zwei Drittel der Xylose in der Faserstofffraktion (Abb. 25).

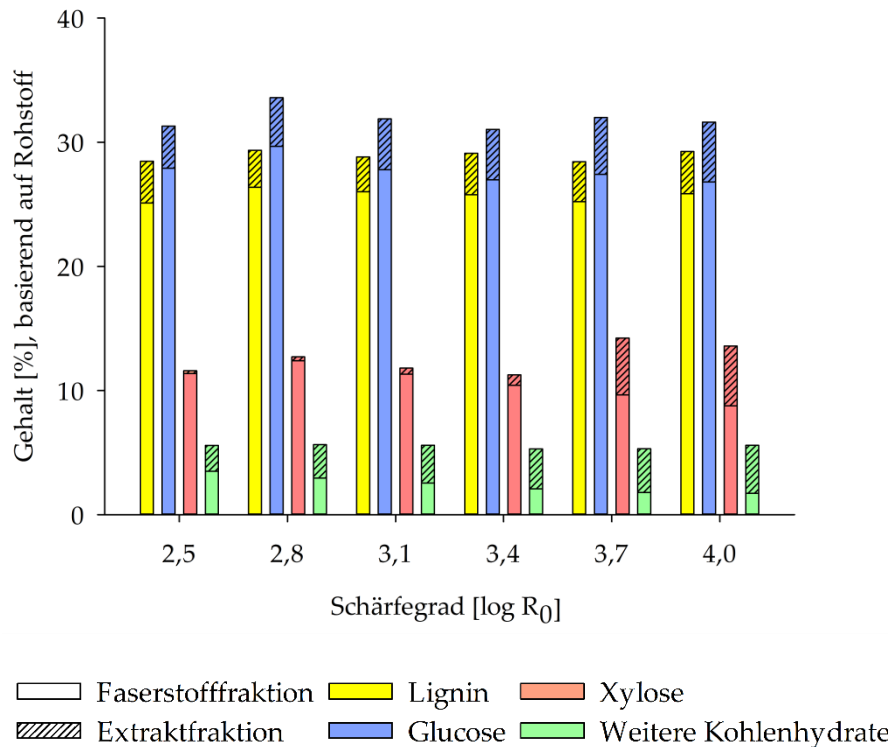


Abb. 25: Zusammensetzung der Extrakt- und Faserstofffraktionen von LPH (Sommer) nach Aufschlüssen langer Dauer bei konstanter Temperatur (150 °C)

Auch der Abbau der Pentosen und Hexosen findet bei niedrigerer Temperatur und langer Aufschlussdauer in geringfügigerem Ausmaß statt, als es bei den Standardbedingungen der Fall ist. Dies spiegelt sich in dem höheren Gehalt der Abbauprodukte Furfural und 5-HMF in den Extrakten der Aufschlüsse mit kurzer Aufschlussdauer und hoher Temperatur wider (Abb. 26). Das deutet darauf hin, dass bei identischem Schärfegrad Aufschlüsse mit langen Behandlungsdauer weniger intensiv als Aufschlüsse mit kurzer Behandlungsdauer und höherer Temperatur sind. Generell lässt sich aber festhalten, dass die Unterschiede im Fraktionierverhalten erst ab einer Aufschlussdauer von über 150 Minuten deutlich werden. In der Industrie werden aus wirtschaftlichen Gründen meist Aufschlüsse mit kurzer Dauer eingesetzt. Die Untersuchungen zeigen somit, dass im industriell relevanten Bereich eine gute Austauschbarkeit der Parameter vorhanden ist und der Schärfegrad angewandt werden kann.

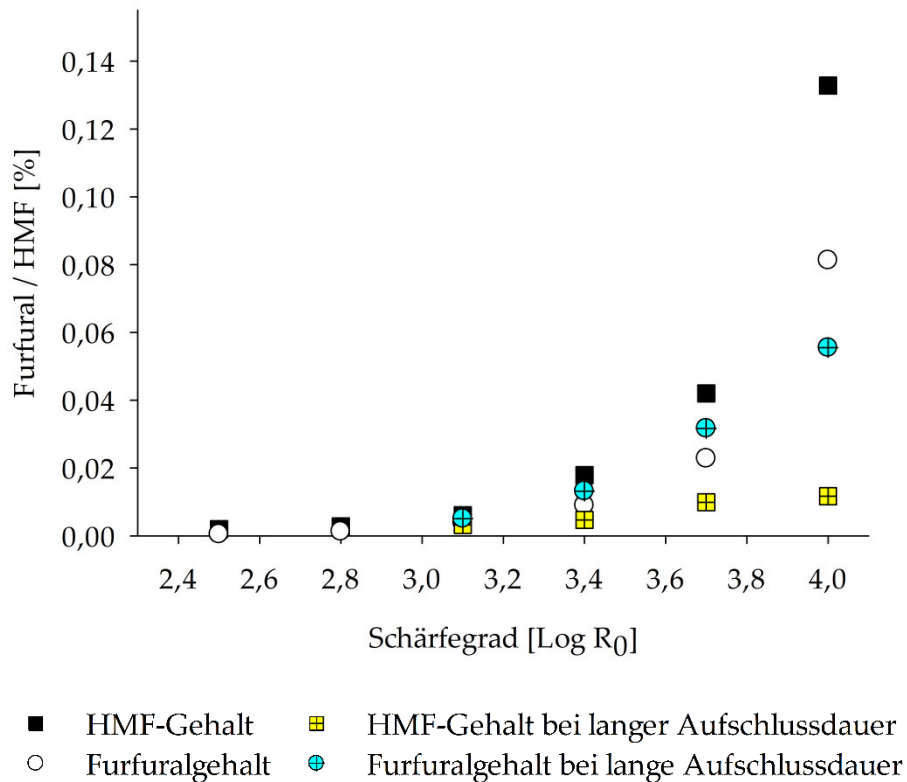


Abb. 26: HMF- und Furfuralgehalt der Extrakte von LPH (Sommer) bei Standardaufschlussbedingungen und bei Aufschlüssen mit langer Aufschlussdauer und konstanter Temperatur (150 °C)

4.2.5 Erweiterung des Versuchsraums

Die Dampfdruckbehandlung der MDF (NH)-Probe hat im Vergleich mit der MDF (LH)-Probe nur geringfügige Veränderungen in der Komposition der Extrakte und der Faserstofffraktion hervorgerufen. Generell ist für den Dampfdruckaufschluss von Nadelhölzern ein höherer Schärfegrad und die Zugabe von Chemikalien (z. B. Schwefeldioxid) nötig, um vergleichbare Reaktionen hervorzurufen (Clark und Mackie 1987; Clark et al. 1989). Deshalb wurde der Versuchsraum um zwei weitere Aufschlüsse mit höherem Schärfegrad erweitert. Die Aufschlüsse wurden bei 200 °C für 15 sowie für 30 Minuten durchgeführt, weil die maximal erreichbare Temperatur durch den Dampfkessel auf 200 °C begrenzt ist. Die Schärfegrade lagen somit bei $\log R_0 = 4,1$ bzw. $4,4$. Die Zusammensetzung der Extrakte und der Faserstofffraktionen der beiden Aufschlüsse sind in Tab. 7 aufgelistet.

Die Erhöhung des Schärfegrads über den Standardversuchsraum hinaus führt zu einem kontinuierlichen Verlust an Faserstoffausbeute, der mit einer weiteren Lösung von Hemicellulosen aus dem Faserstoff zu erklären ist. Gleichzeitig kann auch eine leichte Verringerung der Extraktausbeute beobachtet werden. Während bei Aufschlüssen bis zu einem Schärfegrad von $\log R_0 = 4,0$ nur geringfügige Mengen der Abbauprodukte Furfural und 5-HMF in den Extrakten festgestellt werden konnten (Hagel und Saake 2020), ist bei den höheren Schärfegraden ein Anstieg zu verzeichnen. Der pH-Wert steigt im Extrakt auf 8,4 und liegt damit noch höher als bei den niedrigeren Schärfegraden.

Tab. 7: Zusammensetzung der Faserstoff- und der Extraktfraktion von MDF (NH) (Schärfegrad $\log R_0 = 4,1$ und $\log R_0 = 4,4$)

Fraktion		MDF (NH)	MDF (NH)
		$\log R_0 = 4,1$	$\log R_0 = 4,4$
		[%]	[%]
Faserstoff	Ausbeute	74,8	72,8
	Lignin	28,1	27,7
	Glucose	35,6	34,9
	Xylose	2,5	2,2
	Mannose	5,6	4,8
	Galactose	0,7	0,5
Extrakt	Ausbeute	17,9	17,2
	Lignin	3,0	7,2
	Glucose	1,6	1,6
	Xylose	10,8	10,4
	Mannose	5,6	5,2
	Galactose	2,8	2,2
	Furfural	$4,9 \cdot 10^{-3}$	$10,8 \cdot 10^{-3}$
	5-HMF	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$25,1 \cdot 10^{-3}$

4.2.6 Einfluss des Schärfegrads auf den Stickstoffgehalt

Neben den Veränderungen der Holzkomponenten ist auch die Verteilung des Bindemittels der Altholz-MDF nach Fraktionierung von Interesse für eine weiterführende Nutzung. Die häufigsten Bindemittel bei der Herstellung von MDF basieren sind Harnstoff-Formaldehyd-Harze. Da Harnstoff etwa zur Hälfte aus Stickstoff besteht, kann der Stickstoffgehalt als Indikator für den Verbleib der Bindemittel nach Dampfdruckbehandlungen dienen. Daher wurde mittels Elementaranalyse an den einzelnen Fraktionen der Stickstoffgehalt bestimmt. Die Verteilung des Gesamtstickstoffs in den Fraktionen der MDF (NH)-Proben nach erfolgter Dampfbehandlung in Abhängigkeit vom Schärfegrad ist in Abb. 27 dargestellt. Für die Fraktionen der MDF (LH)-Proben wurde eine ähnliche Verteilung festgestellt (Hagel und Saake 2020), weswegen auf eine separate Darstellung der Ergebnisse an dieser Stelle verzichtet wird.

Untersuchungen von Lubis et al. (2018) zur Hydrolysestabilität von Harnstoff-Formaldehyd-Harzen in MDF-Platten mit Wasser haben gezeigt, dass sich nach 2 Stunden bei einer Wassertemperatur von 40 °C etwa 40 %, und bei einer Wassertemperatur von 100 °C etwa 80 % der stickstoffhaltigen Verbindungen aus den Fasern extrahieren lassen. Bei den hier durchgeführten Aufschlüssen konnten beim niedrigsten Schärfegrad ebenfalls etwa 80 % des Gesamtstickstoffs im Extrakt wiedergefunden werden. Auch die Steigerung der Temperatur auf bis zu 200 °C führte zu keiner weiteren Reduktion der stickstoffhaltigen Verbindungen in der Faserstofffraktion. Unabhängig vom Schärfegrad können demnach ca. 20 % des Gesamtstickstoffs in der Faserstofffraktion wiedergefunden wurden.

Ferner konnten bei den durchgeführten Aufschlüssen mit 150 °C und 10-minütiger Dauer noch 100 % des Gesamtstickstoffs in dem Extrakt und in der Faserstofffraktion nachgewiesen werden. Mit zunehmendem Schärfegrad ergibt sich ein wachsendes Defizit in der Gesamtstickstoffbilanz. Es ist anzunehmen, dass die Stickstoffverbindungen bei höherem Schärfegrad in flüchtige Verbindungen überführt werden.

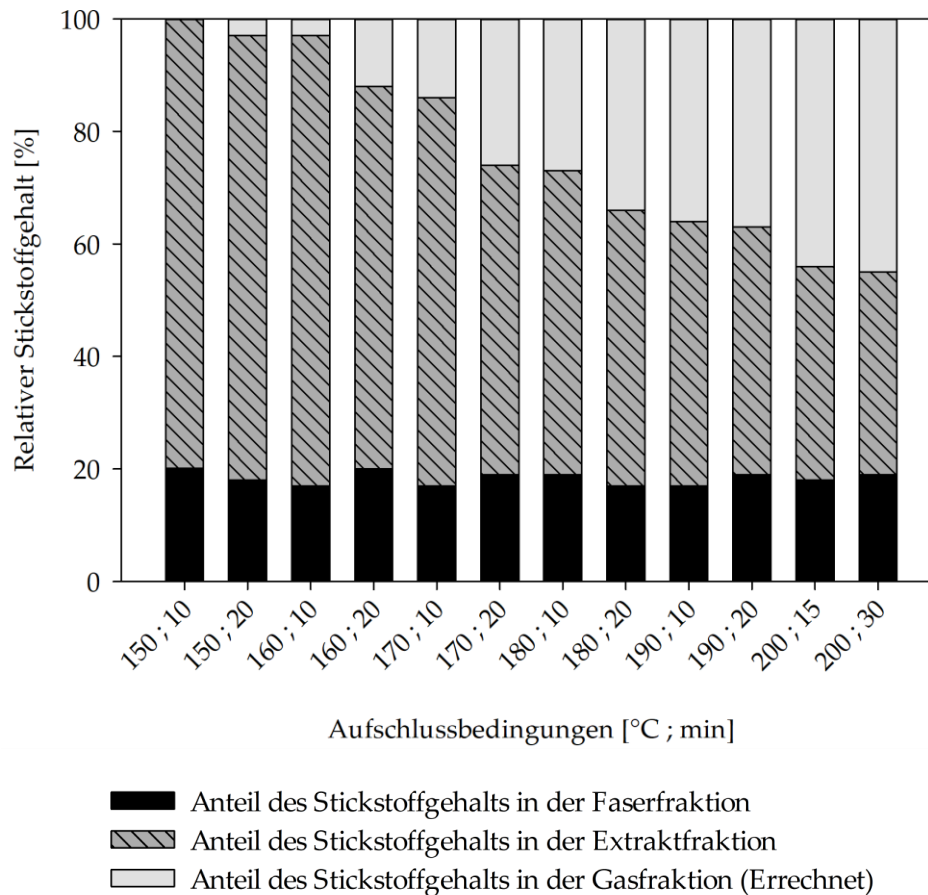


Abb. 27: Verteilung des anteiligen Stickstoffgehalts in den Aufschlussfraktionen von MDF (NH) in Abhängigkeit vom Schärfegrad (nach Hagel und Saake (2020))

Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass unterschiedliche Fraktionen der Harnstoff-Formaldehyd-Harze vorkommen, die in ihrer Hydrolysestabilität variieren. Untersuchungen von Grigsby et al. (2014a) zur Extrahierbarkeit von UF-Harzen zeigen, dass aus reinen, ausgehärteten UF-Harzen ohne Faserkontakt nahezu kein Stickstoff extrahierbar ist. Somit könnten die Unterschiede z. B. durch eine unvollständige Vernetzung und Aushärtung der Harze hervorgerufen sein, welche aus einer ungleichmäßigen Verteilung der Harze auf den Fasern während der Produktion resultiert (Grigsby et al. 2014b). Eine andere Erklärung könnte das Vorkommen verschiedener Bindungstypen im Harnstoff-Formaldehyd-Harz sein. Dieses beinhaltet neben leicht hydrolysierbaren Methylolgruppen auch schwer hydrolysierbare Methyletherbrücken und weitgehend hydrolysestabile Methylenbrückenbindungen (Franke und Roffael 1998a).

Außerdem ist es möglich, dass die Harnstoff-Formaldehyd-Polymere, die im engen Kontakt mit der Oberfläche der Fasern stehen, eine höhere Hydrolysestabilität aufweisen. Es konnte nachgewiesen werden, dass die Harnstoff-Formaldehyd-Harze die Zellwände penetrieren und sich in ihnen und dem Lumen sammeln (Nuryawan et al. 2014; Singh et al. 2015a). Im engen Kontakt mit der Holzwand neigen die Harnstoff-Formaldehyd-Harze zur Kristallisation (Singh et al. 2014) und kristallinen Bereiche der ausgehärteten Harnstoff-Formaldehyd-Harze weisen eine höhere Hydrolysestabilität auf (Park und Jeong 2011). Somit ist denkbar, dass es sich bei dem unabhängig vom Schärfegrad nicht zu extrahierenden Harnstoff-Formaldehyd-Harz-Anteil um eng mit der Zellwand assoziierte und kristalline Strukturen handelt.

4.3 Papiertechnologische Eigenschaften der erzeugten Faserstoffe

Neben den Untersuchungen zur Fraktionierung der Rest- und Abfallstoffe wurden im Rahmen dieser Arbeit auch Untersuchungen zu möglichen Verwendungen der Faserfraktionen aus den Dampfdruckaufschlüssen in Papieranwendungen durchgeführt. Hierzu wurden die vom Extrakt separierten Faserstoffe als erstes in einem Refiner zerfasert. Um die papiertechnologischen Eigenschaften der Faserstoffe in einem großen Mahlgradbereich zu untersuchen, wurden Mahlgradkurven erstellt, indem die Faserstoffe in einer *Jokromühle* bis zu 60 Minuten gemahlen wurden. Anschließend wurde aus den gemahlten Faserstoffen Prüfpapiere hergestellt und an diesen der Bruchkraft-, Durchreiß- und Kompressionsindex sowie der Weißgrad bestimmt.

Im Folgenden werden zunächst die papiertechnologischen Eigenschaften ausgewählter Faserstoffe aus den Dampfdruckbehandlungen von Pappel- und Fichtenholz sowie die papiertechnologischen Eigenschaften eines Wellpappenrohpapier auf Basis von Altpapier als Referenz vorgestellt (4.3.1). Darauf folgend werden die papiertechnologischen Eigenschaften der MDF-Faserstoffe (4.3.2) und der LPH-Faserstoffe (4.3.3) beschrieben und mit den Referenzmaterialien verglichen.

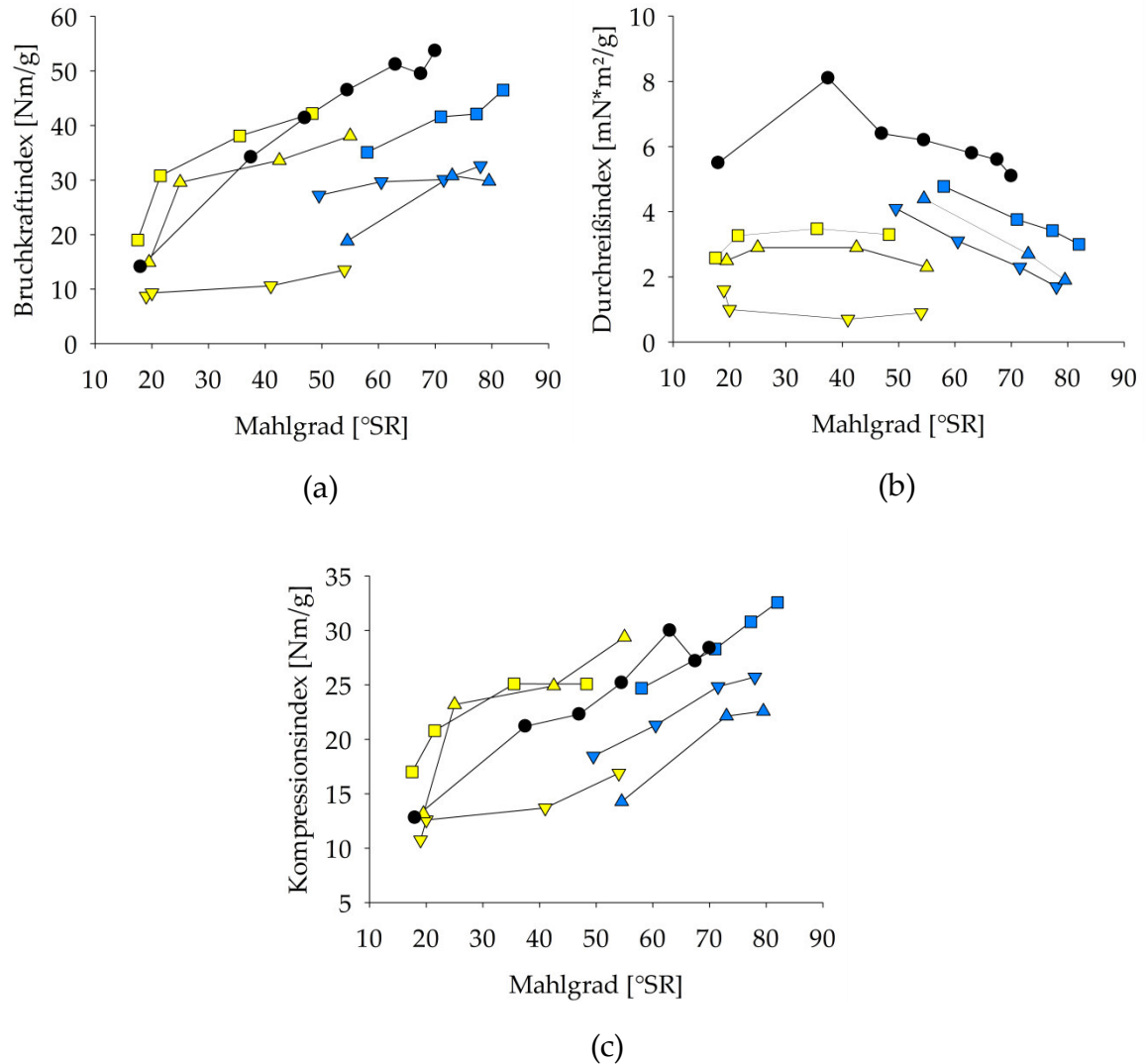
4.3.1 Papiertechnologische Eigenschaften der Referenzfaserstoffe

Um den gesamten untersuchten Schärfegradbereich abzudecken wurden Prüfpapiere aus Faserstoffen, die mit niedrigem ($\log R_0 = 2,5$), mittlerem ($\log R_0 = 3,4$) und hohem ($\log R_0 = 4,0$) Schärfegrad erzeugt wurden, hergestellt. Des Weiteren wurden Prüfpapiere aus Faserstoff zur Herstellung von Wellpappenrohpaper auf Basis von Altpapier aus einem Wellpappenwerk zum Vergleich hergestellt.

Für die Faserstoffe aus mit Dampfdruck aufgeschlossenen Fichten- und Pappelhackschnitzeln können die höchsten Papierfestigkeiten bei einem mittleren Schärfegrad von $\log R_0 = 3,4$ festgestellt werden. Ein milderer ($\log R_0 = 2,5$) und schärferer ($\log R_0 = 4,0$) Aufschluss führte jeweils zu niedrigeren Papierfestigkeiten (Abb. 28). Die Pappelfaserstoffe haben direkt nach der Zerfaserung einen Mahlgrad von ca. 20°SR und erreichen nach 60-minütiger Mahlung einen Mahlgrad von ca. 55°SR . Bei den Fichtenfaserstoffen kann direkt nach der Zerfaserung ein Mahlgrad von 50 bis 60°SR und nach 60-minütiger Mahlung ein Mahlgrad von ca. 80°SR festgestellt werden. Der im Vergleich mit dem Mahlgrad der Pappelfaserstoffe hohe Mahlgrad der Fichtenfaserstoffe liegt zum Teil an einem hohen Anteil an Feinstoff von 10 bis 30 %.

Der Bruchkraftindex des Wellpappenrohpapers liegt mit einem Wert von etwa 40 Nm/g bei einem Mahlgrad von 45°SR über dem der Faserstoffe die mittels Dampfdruckverfahren aus Fichtenhackschnitzeln erzeugt wurden. Bei niedrigen Mahlgraden liegt der Bruchkraftindex der Prüfpapiere aus mit einem Schärfegrad von $\log R_0 = 3,4$ aufgeschlossenen Pappelfaserstoffe geringfügig über dem des Wellpappenrohpapers und erreicht bei einem Mahlgrad von 45°SR denselben Wert für den Bruchkraftindex wie das Wellpappenrohpaper. Der Durchreißindex der Pappel- und der Fichtenfaserstoffe hingegen fällt, unabhängig vom Mahlgrad, deutlich niedriger als der des Wellpappenrohpapers aus. Dies deutet darauf hin, dass mittels Dampfdruckaufschluss Faserstoffe mit geringen Durchreißfestigkeiten erzeugt werden. Der Kompressionsindex des Wellpappenrohpapers liegt bei einem Mahlgrad von 45°SR bei 22 Nm/g . Für Faserstoffe aus mit einem Schärfegrad von $\log R_0 = 3,4$ und $\log R_0 = 4,0$ aufgeschlossenen Pappelhackschnitzeln konnte mit ca.

25 Nm/g ein höherer Kompressionsindex ermittelt werden. Für den Faserstoff aus mit einem Schärfegrad von $\log R_0 = 3,4$ aufgeschlossenen Fichtenhackschnitzeln konnte eine mit dem Wellpappenrohpaper vergleichbarer Kompressionsindex festgestellt werden.



- ▼— Pappel ($\log R_0 = 2,5$) —▼— Fichte ($\log R_0 = 2,5$) —●— Wellpappenrohpaper
- Pappel ($\log R_0 = 3,4$) —■— Fichte ($\log R_0 = 3,4$)
- ▲— Pappel ($\log R_0 = 4,0$) —▲— Fichte ($\log R_0 = 4,0$)

Abb. 28: Bruchkraft- (a), Durchreiß- (b) und Kompressionsindizes (c) der Referenzmaterialien

4.3.2 Papiertechnologische Eigenschaften der MDF-Faserstoffe

Um die ermittelten Papierfestigkeiten einordnen zu können, wurden die MDF-Faserstoffe aus dem Dampfdruckaufschluss analog zu den Faserstoffen aus den mit Dampfdruckaufgeschlossenen Pappel- und Fichtenhackschnitzeln mit dem Refiner behandelt und in einer *Jokromühle* gemahlen. Direkt nach der Zerfaserung wiesen die MDF-Faserstoffe einen Mahlgrad zwischen 9 und 17 °SR auf. Die höchsten Mahlgrade von 64 °SR für MDF (NH) bzw. 71 °SR für MDF (LH) wurden in den Faserstoffen, die mit einem Schärfegrad der Dampfdruckbehandlung von $\log R_0 = 4,0$ aufgeschlossen wurden, erzielt (Abb. 29). Für beide MDF-Proben führte ein Anstieg des in der Dampfdruckbehandlung verwendeten Schärfegrads auch zu einem Anstieg des resultierenden Mahlgrads bei gleicher Mahldauer. Dieser Anstieg ist für die MDF (LH)-Faserstoffe deutlich ausgeprägter als für die MDF (NH)-Faserstoffe. Für die MDF (LH)-Faserstoffe wird nach 60-minütiger Mahlung eine Differenz von 30 °SR zwischen Faserstoffen beobachtet, die mit einem Schärfegrad von $\log R_0 = 2,5$ und $\log R_0 = 4,0$ behandelt wurden. Für die MDF (NH)-Faserstoffe beträgt die Differenz nur 5 °SR.

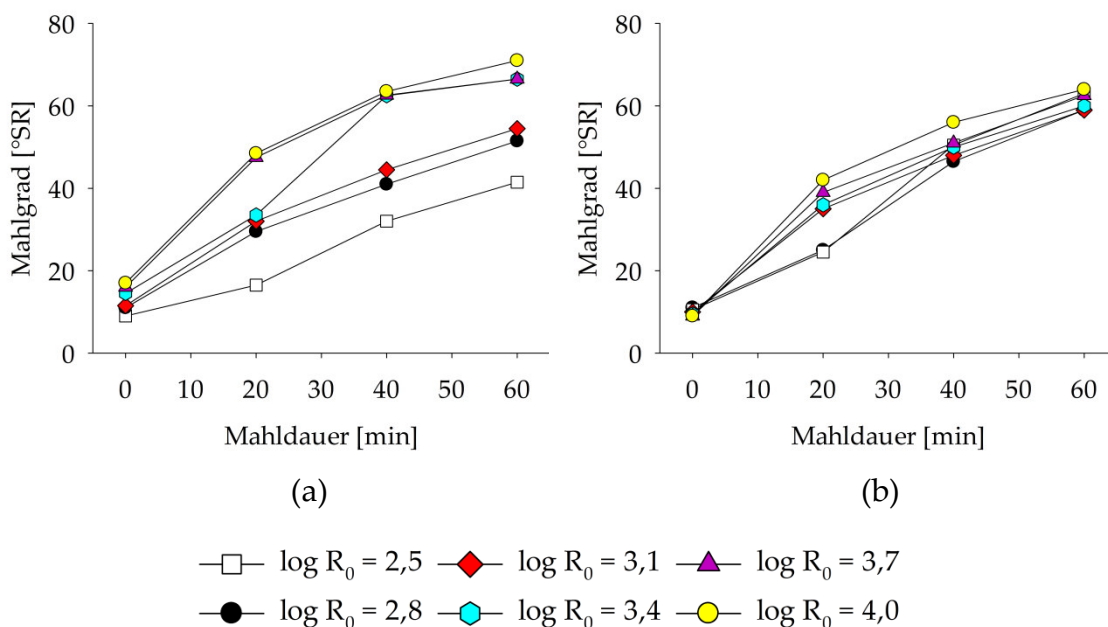


Abb. 29: Einfluss des Schärfegrads auf den aus der Mahldauer resultierenden Mahlgrad der (a) MDF (LH)- und (b) MDF (NH)-Faserstoffe (nach Hagel et al. (2021a))

Der Mahlgrad wird indirekt über die Entwässerung der Faserstoffe bestimmt, welche maßgeblich von der Fasermorphologie beeinflusst wird. Um die festgestellte unterschiedliche Ausprägung der Mahlung zwischen den MDF (LH)- und (NH)-Faserstoffen näher zu untersuchen, wurde die Fasermorphologie der einzelnen Faserstoffe näher betrachtet. Hierzu wurden repräsentative Mengen (> 10000) an Einzelfasern der Faserstoffe aus dem Dampfdruckaufschluss mittels optischem Fasermessverfahren (FiberLab) untersucht.

In Folge der fortschreitenden Mahlung konnte eine deutliche Verschiebung der Faserlängenverteilung hin zu kürzeren Fasern bei allen Faserstoffen festgestellt werden (Hagel et al. 2021a). Dies ist darauf zurückzuführen, dass es während einer Mahlung zu Brüchen der Fasern sowie zu Abscherungen von Faserwandbestandteilen kommt (Gharehkhani et al. 2015). In Abb. 30 sind die Faserlängenverteilungen der mit dem niedrigstem ($\log R_0 = 2,5$) und dem höchsten ($\log R_0 = 4,0$) Schärfegrad aufgeschlossenen MDF-Faserstoffe in Abhängigkeit von der Mahldauer dargestellt. Auf die Faserlängenverteilung der MDF (NH)-Proben konnte nur ein minimaler Einfluss des Schärfegrads festgestellt werden, während für die MDF (LH)-Probe eine Erhöhung des Schärfegrads zu einem geringeren Anteil an kurzen Fasern führte. Eine mögliche Erklärung ist, dass die bei höherem Schärfegrad erzeugten Fasern der MDF (LH)-Probe flexibler sind und deswegen weniger geschädigt werden.

Unabhängig vom Schärfegrad konnte in Folge der Mahlung für beide Proben eine Erhöhung der Faserbreiten um bis zu 15 % festgestellt werden (Hagel et al. 2021a), da während der Mahlung die Lumina kollabieren und die Fasern flachgedrückt werden (Hubbe et al. 2007).

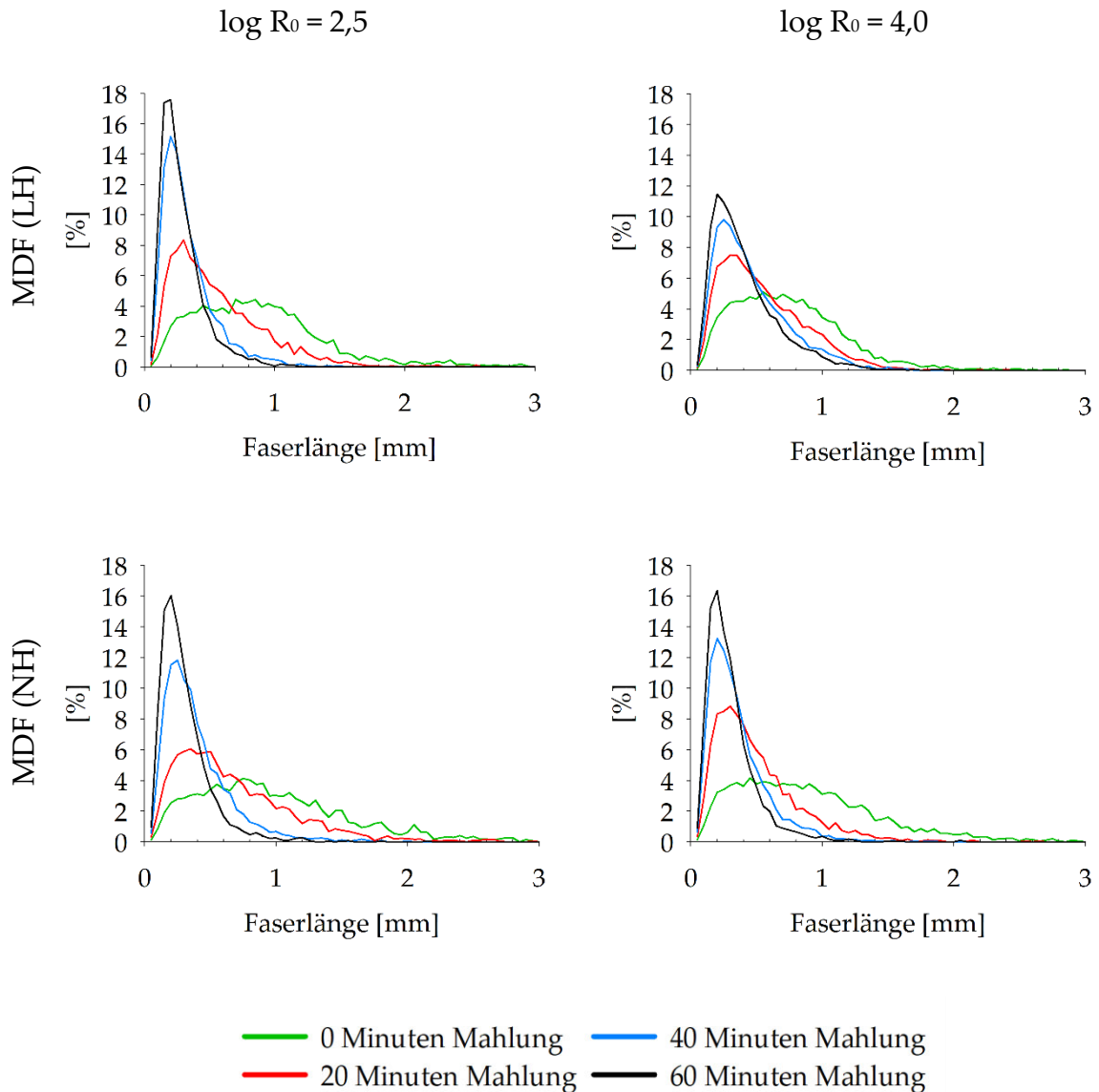


Abb. 30: Faserlängenverteilung (längengewichtet) der MDF-Faserstoffe in Abhängigkeit von der Mahlung und dem Schärfegrad (nach Hagel et al. (2021a))

In Folge eines Aufschlusses mit geringem Schärfegrad von $\log R_0 = 2,5$ lässt sich für die Prüfpapiere aus dem MDF (LH)-Faserstoff mit 1,2 Nm/g bzw., aus den MDF (NH)-Faserstoff mit 2,5 Nm/g, nur ein geringer Bruchkraftindex ermitteln (Abb. 31). Der Bruchkraftindex steigt auch in Folge weiterer Mahlung nur geringfügig an (6,8 Nm/g und 11,3 Nm/g). Eine Steigerung des Schärfegrads des Dampfdruckaufschluss führt für die aus MDF (LH) erzeugten Faserstoffe zu einem deutlich höheren Bruchkraftindex der Prüfpapiere. Dies ist insbesondere bei höheren Mahlgraden der Fall. Der höchste Wert für den Bruchkraftindex wurde mit 32,8 Nm/g für den

Faserstoff, der mit einem Schärfegrad von $\log R_0 = 3,7$ erzeugt wurde, festgestellt. Da der Faserstoff, der mit einem Schärfegrad von $\log R_0 = 4$ erzeugt wurden, einen geringeren Bruchkraftindex aufweist könnte es sich hierbei um ein lokales Maximum handeln. Da die Festigkeiten der mit einem Schärfegrad von $\log R_0 = 3,7$ und $\log R_0 = 4,0$ aufgeschlossenen Faserstoffe allerdings nah beieinander liegen, sollten weitere Untersuchungen durchgeführt werden um eine diesbezüglich eine sichere Aussage treffen zu können. Der maximale Bruchkraftindex ($\log R_0 = 3,7$) der bei einem Mahlgrad von 45°SR für MDF (LH) erzielt werden konnte liegt mit 22 Nm/g etwa bei der Hälfte des Bruchkraftindizes der Prüfpapiere aus Faserstoff zur Herstellung von Wellpappenrohpaieren (Abb. 28, a).

Für die MDF (NH)-Faserstoffe konnte kein Einfluss des Schärfegrads auf den Bruchkraftindex der Prüfpapiere festgestellt werden. Auch war es nicht möglich den Bruchkraftindex mittels weiterer Mahlung signifikant zu erhöhen, so dass ein maximaler Bruchkraftindex von $11,4\text{ Nm/g}$ erreicht werden konnte ($\log R_0 = 3,4$; 60°SR).

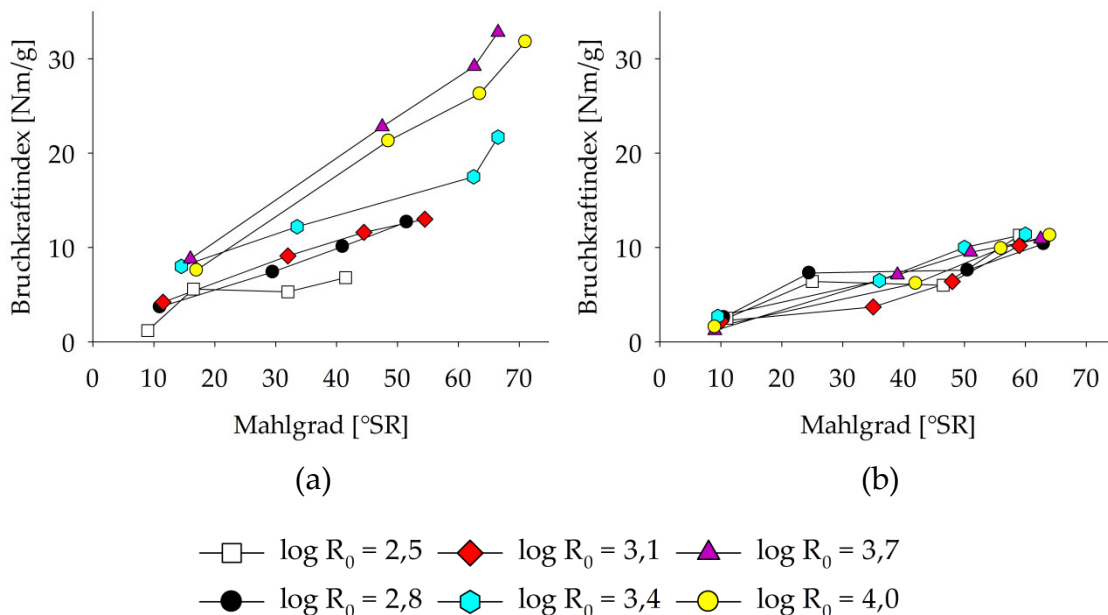


Abb. 31: Bruchkraftindizes der MDF-Faserstoffe in Abhängigkeit von der Mahlung und dem Schärfegrad (a: MDF (LH), b: MDF (NH), nach Hagel et al. (2021a))

Für die aus MDF (LH)-Probe erzeugten Faserstoffe kann ein Anstieg der Durchreißindizes in Folge eines höheren Schärfegrads festgestellt werden (Abb. 32). Während eine Dampfbehandlung mit einem Schärfegrad von $\log R_0 = 2,5$ bis $\log R_0 = 3,1$ zu keiner Veränderung der Durchreißindizes führt, steigen dies bei Aufschlüssen mit höheren Schärfegraden sprunghaft an. Die Mahlung hingegen hat nur einen geringen Einfluss auf den Durchreißindex der MDF (LH)-Faserstoffe. Der Durchreißindex der aus MDF (NH)-Probe erzeugten Faserstoffe hingegen konnte weder durch eine intensivere Mahlung noch durch Variation des Schärfegrads der Dampfbehandlung beeinflusst werden.

Der Durchreißindex der MDF-Faserstoffe fällt genauso wie die der Pappel- und Fichtenfaserstoffe niedriger als die des Wellpappenroh-papiers aus. Während das Wellpappenroh-papier einen Durchreißindex von bis zu $8 \text{ mN} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ erreicht (Abb. 28, b), fällt der maximale erreichbare Durchreißindex der MDF-Faserstoffe mit $2 \text{ mN} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ wesentlich geringer aus.

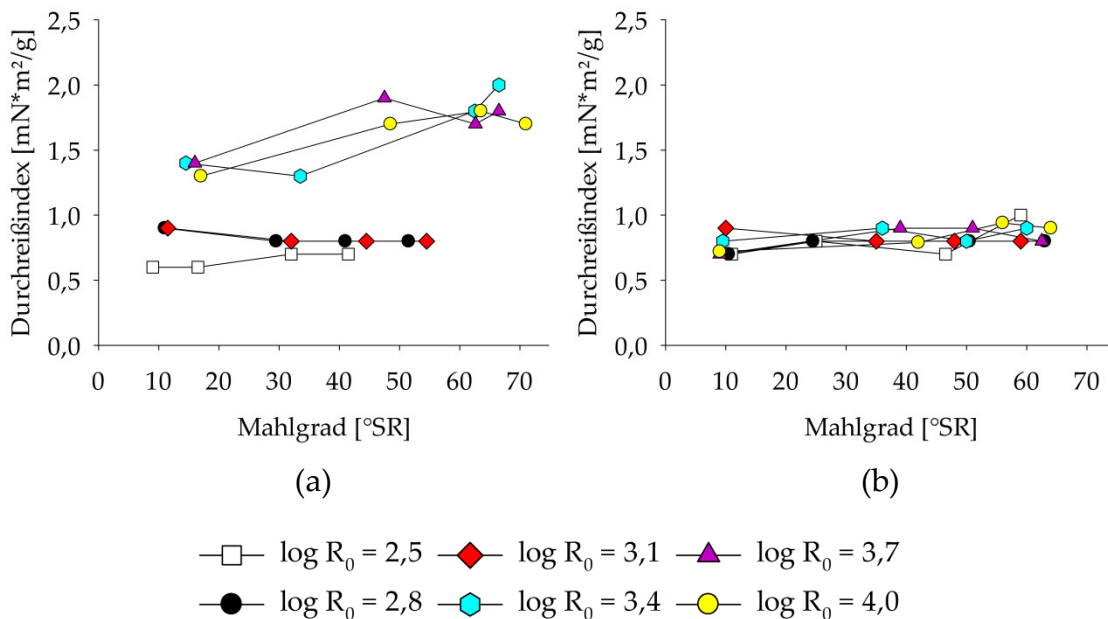


Abb. 32: Durchreißindizes der MDF-Faserstoffe in Abhängigkeit von der Mahlung und dem Schärfegrad (a: MDF (LH), b: MDF (NH), nach Hagel et al. (2021a))

Für die MDF (LH)-Faserstoffe konnte ein deutlicher Anstieg der Kompressionsindizes mit steigendem Schärfegrad des Aufschlusses festgestellt werden (Abb. 33). Für die MDF (NH)-Faserstoffe hingegen konnte kein signifikanter

Einfluss des Schärfegrads auf den Kompressionsindex der Prüfpapiere festgestellt werden. Für die mit niedrigem Schärfegrad aufgeschlossenen MDF (NH)-Proben war es nicht möglich die Streifenstauchwiderstände zu bestimmen, da die Werte außerhalb des Messbereichs lagen. Dies impliziert einen geringfügigen Anstieg des Streifenstauchwiderstands bei höheren Schärfegraden. In Folge der Mahlung der Faserstoffe steigt der Kompressionsindex der Prüfpapiere für beide MDF (LH)- als auch MDF (NH)-Faserstoffe. Der Kompressionsindex der Prüfpapiere aus dem mit Schärfegrad $\log R_0 = 4,0$ erzeugten MDF (LH)-Faserstoff liegt bei einem Mahlgrad von 45 °SR mit etwa 20 Nm/g geringfügig unter dem des Wellpappenrohpapers mit 22 Nm/g (Abb. 28, c).

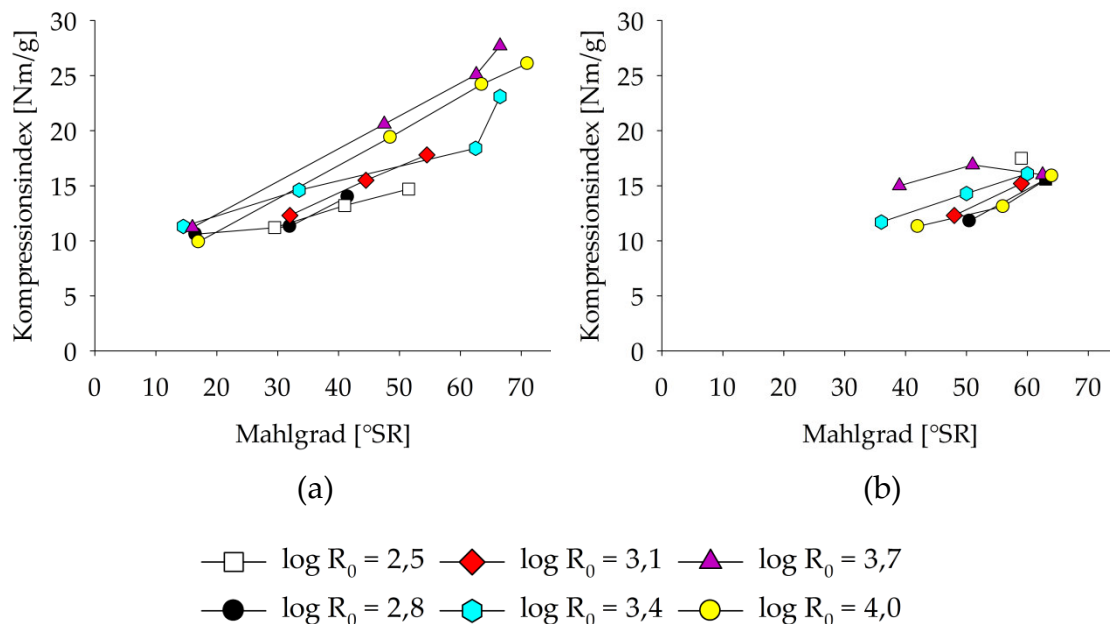


Abb. 33: Kompressionsindizes der MDF-Faserstoffe in Abhängigkeit von der Mahlung und dem Schärfegrad (a: MDF (LH), b: MDF (NH) , nach Hagel et al. (2021a))

Der Weißgrad der MDF-Faserstoffe, gemessen bei einer Wellenlänge von 457 nm, verringert sich mit steigendem Schärfegrad des Dampfdruckaufschlusses von 22 bis 27,5 % auf 9 bis 12 % (Abb. 34). Des Weiteren ist mit steigendem Schärfegrad auch eine Reduktion der Helligkeit der Faserstoffe mit dem bloßen Auge zu erkennen (Abb. 18). Dies ist auf die Bildung von chromophoren Gruppen, z. B. durch Kondensations- (Lindholm 1999) und Oxidationsreaktionen (Kokta et al. 1998)

zurückzuführen. Ferner konnte ein leichter Anstieg des Weißgrads mit steigendem Mahlgrad festgestellt werden.

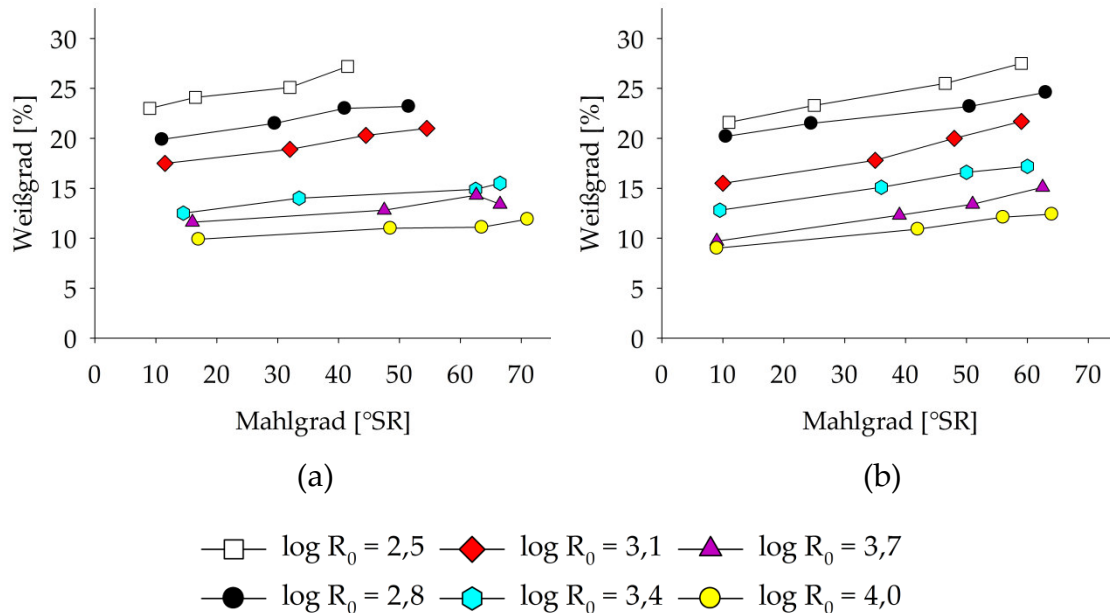


Abb. 34: Weißgrad der MDF-Faserstoffe in Abhängigkeit von der Mahlung und dem Schärfegrad (a: MDF (LH), b: MDF (NH), nach Hagel et al. (2021a))

Für die MDF (LH)-Faserstoffe konnte ein genereller Anstieg der Papierfestigkeiten mit steigendem Schärfegrad des Dampfdruckaufschlusses festgestellt werden. Eine mögliche Erklärung hierfür könnte eine bleibende Erweichung und Flexibilisierung der Fasern liefern (Kokta et al. 1998). Diese könnte z. B. durch permanente Änderungen in den kristallinen Zonen der Cellulose oder die Erweichung und Agglomeration des Lignins hervorgerufen sein (siehe Abschnitt 2.2.3). Bei den MDF (NH)-Faserstoffen hingegen konnte nur ein geringer Einfluss des Schärfegrads auf die Papierfestigkeiten und die Faserstoffmorphologie festgestellt werden. Auch fallen die erzielten Papierfestigkeiten der aus der MDF (NH) hergestellten Prüfpapiere wesentlich geringer aus, als es bei denen aus der MDF (LH)-Probe der Fall ist. Dies ist insofern überraschend, als dass gewöhnlicherweise ein hoher Anteil an Nadelholzfasern aufgrund ihrer höheren Faserlänge zu höheren Papierfestigkeiten führt (Kokta 1991; Adamopoulos et al. 2007). Eine mögliche Erklärung für die niedrigen Papierfestigkeiten der MDF (NH)-Faserstoffe könnten Unterschiede im Lignin zwischen Laub- und Nadelholz sein. Zum einen besteht

Nadelholz meist zu einem größeren Anteil aus Lignin als Laubholz, und das Nadelholzlignin beinhaltet einen höheren Anteil an C-C-Bindungen als Laubholzlignin. Diese sind im Vergleich mit den im Laubholz häufiger vorkommenden β -Aryl-Etherbindungen stabiler gegenüber autokatalytischer Hydrolyse. Zum anderen besteht Nadelholzlignin zum Großteil aus Guajacyl-Einheiten, die zur Repolymerisation und Kondensation neigen (Sudo et al. 1986). Es ist denkbar, dass das Nadelholzlignin bei der MDF-Herstellung oder bei dem Dampfdruckaufschluss weitere Reaktionen in Kombination mit den vorhandenen Harnstoff-Formaldehyd-Harzen und seinen Abbauprodukten durchläuft. Diese könnten die Ligninstrukturen stärker vernetzen und „verspröden“. Wenn die Fasern steifer bleiben, können sie bei der Mahlung leichter brechen. Zusätzlich könnte aufgrund ihrer Ligninummantelung die Anzahl freier Wasserstoffbrückenbindungen für Faser-Faserbindungen reduziert werden. Die Repolymerisation des Nadelholzlignins könnte durch die Zugabe von Ligninkondensationshemmern wie 2-Naphtol während des Dampfdruckaufschlusses unterdrückt werden. Auch ist es möglich, dass eine Repolymerisation des Nadelholzlignins bereits während der Herstellung der MDF-Platte eingetreten sein kann. Insofern sollte auch die Zugabe von Ligninkondensationshemmern während der MDF Herstellung für zukünftige Untersuchungen in Betracht gezogen werden.

Aufgrund der festgestellten geringen Zug- und Reißfestigkeiten sowie der dunklen Färbung der mit Dampfdruck aufgeschlossenen MDF-Faserstoffe ist eine Verwendung in grafischen Papieren auszuschließen. Jedoch konnte für die MDF (LH)-Faserstoffe ein Streifenstauchwiderstand, der nur geringfügig unterhalb von dem von Wellpappenrohpapier liegt, festgestellt werden. Der Streifenstauchwiderstand gilt als ein guter Indikator für die Hochkantdruckfestigkeit. Er zählt zu den wichtigsten Festigkeitsparametern von Verpackungspapieren, da der Widerstand gegen Kompressionskräfte von zentraler Bedeutung für Verpackungsanwendungen ist (Dimitrov und Heydenrych 2009). Durch Optimierung der Faserbehandlung im Refiner ist eine weitere Steigerung der Papierfestigkeiten denkbar. Insbesondere vor dem Hintergrund der zunehmenden Nachfrage nach Verpackungspapieren (VDW 2020) könnten die MDF-Faserstoffe

deshalb möglicherweise Anwendung als Verstärkungsfasern oder Füllmaterial in Verpackungspapieren finden. In solch einer Anwendung ist auch die dunkle Färbung der Faserstoffe von untergeordneter Bedeutung und es könnte auf eine Bleiche der Faserstoffe verzichtet werden.

4.3.2 Papiertechnologische Eigenschaften der LPH-Faserstoffe

Die LPH-Faserstoffe wurden nach der Dampfdruckbehandlung, analog zu den MDF Faserstoffen, im Refiner zerfasernd und mittels *Jokromühle* gemahlen. Auf diese Weise konnte für die LPH-Faserstoffe ein Mahlgradbereich von 10 bis 75 °SR abgedeckt werden. Die Faserstoffe aus den im Winter gesammelten Proben zeigen einen geringeren Mahlgrad von ca. 10 °SR direkt nach der Zerfaserung im Vergleich mit den Faserstoffen aus den im Sommer gesammelten Proben. Diese zeigen einen höheren Mahlgrad direkt nach der Zerfaserung von ca. 20 °SR für die Faserstoffe die mit einem Schärfegrad von $\log R_0 = 2,5$ bis $\log R_0 = 3,1$ und von ca. 30 °SR für die Faserstoffe die mit einem Schärfegrad von $\log R_0 = 3,4$ bis $\log R_0 = 4,0$ aufgeschlossen wurden.

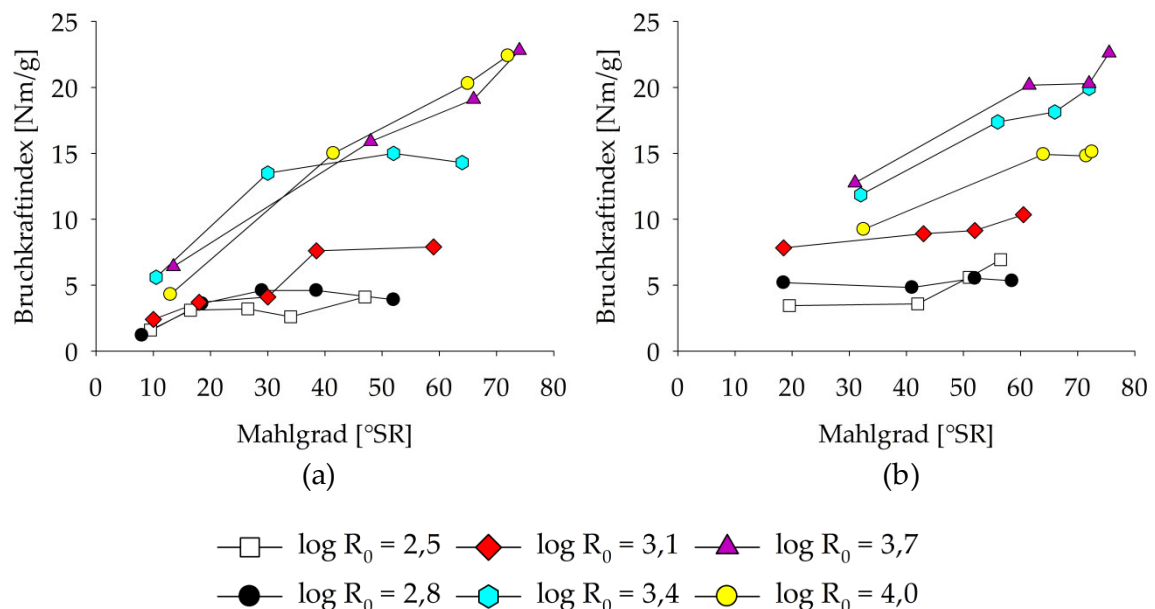


Abb. 35: Bruchkraftindizes der LPH-Faserstoffe in Abhängigkeit von der Mahlgrad und dem Schärfegrad (a: LPH (Winter), b: LPH (Sommer), nach Hagel et al. (2021b))

Sowohl für die LPH (Winter)-, als auch die LPH (Sommer)-Faserstoffe konnte bis zu einem Schärfegrad von $\log R_0 = 3,7$ ein Anstieg des Bruchkraftindizes mit steigendem Schärfegrad festgestellt werden (Abb. 35). Hierbei ist ein deutlicher Anstieg der Festigkeiten mit Überschreiten eines Schärfegrads von $\log R_0 = 3,1$ zu einem Schärfegrad von $\log R_0 = 3,4$ ersichtlich. Dieser Zusammenhang konnte auch für die Bruchkraftfestigkeiten der MDF (LH)- Faserstoffe (Abb. 31) und der Faserstoffe der Referenzmaterialien (Abb. 28) beobachtet werden. Eine mögliche Erklärung hierfür kann eine eintretende Flexibilisierung der Fasern sein, die sich vorteilhaft auf die interne und externe Defibrillierung während der Refinerbehandlung und der Mahlung auswirkt. Diese Flexibilisierung könnte mit der Erweichung des Lignins bei Temperaturen oberhalb von 170 °C zusammenhängen.

Für den mit einem höherem Schärfegrad von $\log R_0 = 4,0$ erzeugten LPH (Winter)-Faserstoff konnte keine weitere Veränderung gegenüber dem mit einem Schärfegrad von $\log R_0 = 3,7$ erzeugten LPH (Winter)-Faserstoff festgestellt werden. Für den mit dem höchsten Schärfegrad von $\log R_0 = 4,0$ erzeugten LPH (Sommer)-Faserstoff hingegen konnte eine Reduktion des Bruchkraftindizes festgestellt werden. Diese erneute Reduktion der Papierfestigkeiten bei höheren Schärfegraden kann mit der zunehmenden Degradation der Hemicellulosen und der Depolymerisation der Cellulose zusammenhängen. Für die Faserstoffe aus LPH (Winter) und LPH (Sommer) konnte ein maximaler Bruchkraftindex von ca. 16 Nm/g bei einem Mahlgrad von 45 °SR und bei einem Schärfegrad von $\log R_0 = 3,7$ erzielt werden (Abb. 35). Die Faserstoffe liegen damit bei ca. 40% der Festigkeit des Wellpappenroh-papiers (Abb. 28, a).

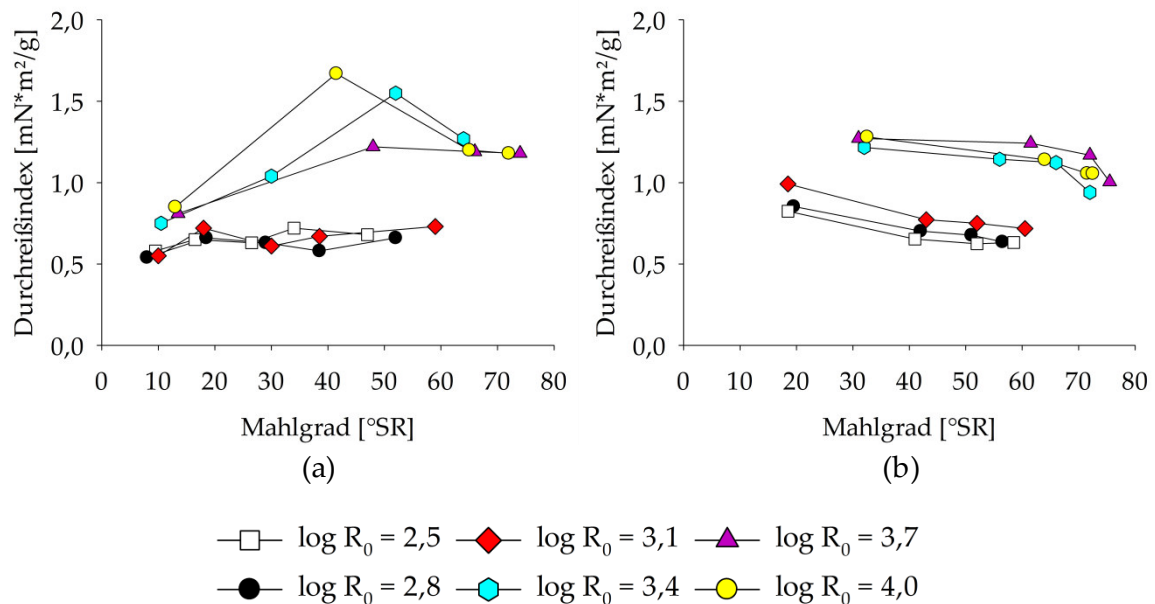


Abb. 36: Durchreißindizes der LPH-Faserstoffe in Abhängigkeit von der Mahlung und dem Schärfeegrad (a: LPH (Winter), b: LPH (Sommer), nach Hagel et al. (2021b))

Für die aus LPH-Proben erzeugten Faserstoffe kann wie für die MDF (LH) erzeugten Faserstoffe ein sprunghafter Anstieg der Durchreißindizes ab einem Schärfeegrad des Dampfdruckaufschlusses von $\log R_0 = 3,4$ festgestellt werden (Abb. 36). Zwischen Faserstoffen, die mit niedrigeren Schärfeegraden von $\log R_0 = 2,5$ bis $\log R_0 = 3,1$ erzeugt wurden kann keine Veränderung des Durchreißindex beobachtet werden. Der höchste Durchreißindex konnte für die LPH (Winter)-Faserstoffe mit dem höchsten Schärfeegrad ermittelt werden. Für die LPH (Sommer)-Faserstoffe hingegen konnte kein Unterschied im Durchreißindex in Folge der unterschiedlichen Schärfegrade oberhalb von $\log R_0 = 3,4$ in der Faserstoffherzeugung festgestellt werden. Der Durchreißindex der LPH-Faserstoffe fällt wie die der Pappel- und Fichtenfaserstoffe niedriger als die des Wellpappenrohspapiers aus und erreicht einen maximalen Wert von 1,7 bzw. 1,3 $\text{mN}^*\text{m}^2*\text{g}^{-1}$. Während eine Mahlung der LPH (Sommer)-Faserstoffe zu niedrigeren Durchreißfestigkeiten führt, kann für die LPH (Winter)-Faserstoffe ein Maximum der Festigkeiten um einen Mahlgrad von 40 °SR festgestellt werden.

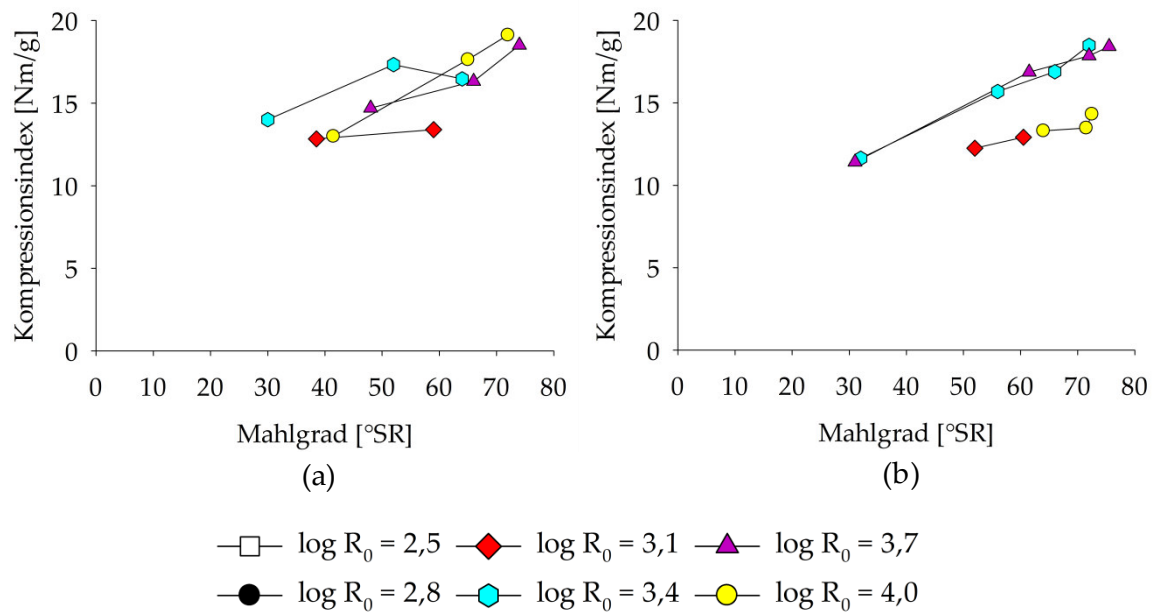


Abb. 37: Koppressionsindizes der LPH-Faserstoffe in Abhängigkeit von der Mahlung und dem Schärfegrad (a: LPH (Winter), b: LPH (Sommer), nach Hagel et al. (2021b))

Der Kompressionsindex der Prüfpapiere konnte erst ab einem Schärfegrad von $\log R_0 = 3,1$ ermittelt werden, da die Messungen an den mit niedrigerem Schärfegrad erzeugten Faserstoffen außerhalb des Messbereichs lagen (Abb. 37). Für die LPH (Winter)-Faserstoffe konnte der höchste Kompressionsindex bei einem maximalen Schärfegrad von $\log R_0 = 4,0$ gemessen werden. Für die LPH (Sommer)-Faserstoffe hingegen werden die höchsten Werte bei einem Schärfegrad von $\log R_0 = 3,4$ bzw. $3,7$ erreicht. Der Einfluss des Schärfegrads auf den Kompressionsindex verhält sich demnach für beide LPH-Proben analog zu dem Einfluss auf den Bruchkraftindex. In Folge der Mahlung der Faserstoffe steigt der Kompressionsindex der Prüfpapiere. Der Kompressionsindex der Prüfpapiere aus den mit dem Schärfegrad $\log R_0 = 3,4$ erzeugten LPH (Winter)- und LPH (Sommer)-Faserstoffen liegen bei einem Mahlgrad von $45 \text{ }^\circ\text{SR}$ mit etwa 17 Nm/g bzw. 15 Nm/g (Abb. 37) ebenfalls niedriger als der des Wellpappenrohpapers mit 22 Nm/g (Abb. 28).

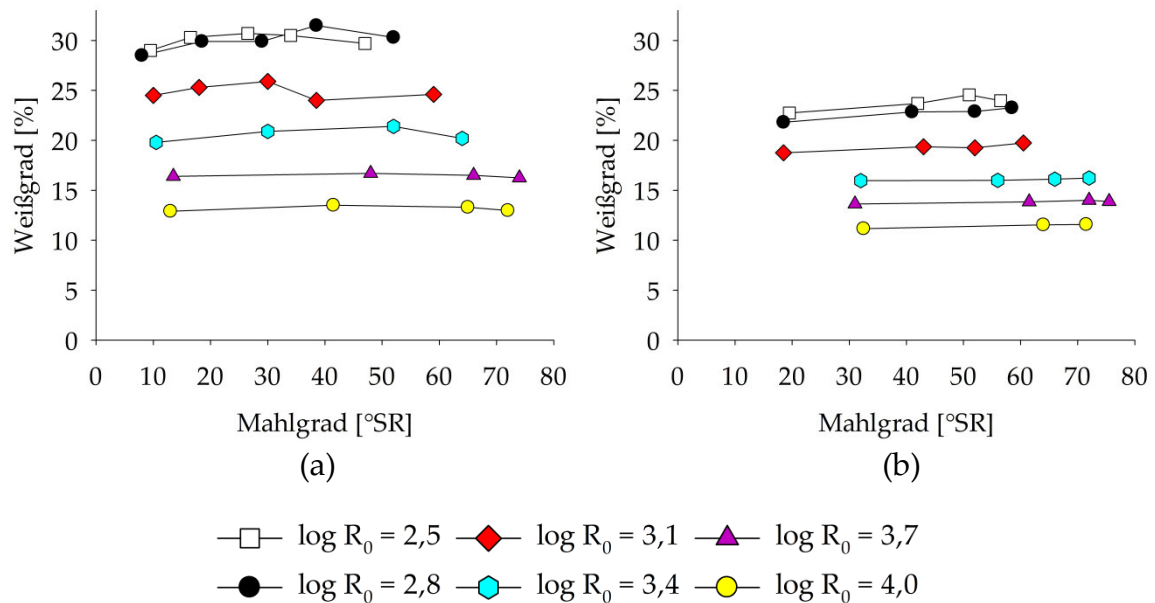


Abb. 38: Weißgrad der LPH-Faserstoffe in Abhängigkeit von der Mahlung und dem Schärfegrad (a: LPH (Winter), b: LPH (Sommer), nach Hagel et al. (2021b))

Eine Erhöhung des Schärfegrads der Dampfbehandlungen führt wie bei den MDF-Proben zu einer Reduktion des Weißgrads. Im Vergleich mit den LPH (Winter)-Faserstoffen kann für die LPH (Sommer)-Faserstoffe bei niedrigen Schärfegraden ein höherer Weißgrad ermittelt werden. Neben der Bildung von chromophoren Gruppen durch Kondensations- und Oxidationsreaktionen der Holzbestandteile während des Dampfdruckaufschlusses können auch Extraktstoffe den Weißgrad beeinflussen (Lindholm 1999). Der niedrigere Weißgrad der LPH (Sommer)-Faserstoffe könnte somit zum einen auf Extraktstoffe aus den Blättern zurückzuführen sein (Hakkila 1989). Zum anderen könnten zwischen Faserstoffen aus Sommer- und Winter-LPH Unterschiede in der Quantität und der Art der Extraktstoffe in der Rinde die Unterschiede hervorrufen. Bei höheren Schärfegraden gleicht sich der ermittelte Weißgrad zunehmend an, bis er für beide Proben beim höchsten Schärfegrad von $\log R_0 = 4,0$ einen Wert von 11 bis 13 % erreicht. Für die LPH-Faserstoffe konnte im Gegensatz zu den MDF-Faserstoffen kein Einfluss des Mahlgrads auf den Weißgrad festgestellt werden.

Aktuell liegt der maximal erreichbare Kompressionsindex bei einem Wert der 77 % des Wertes des Wellpappenrohspapiers entspricht. Allerdings besteht wie für die Faserstoffe aus Altholz-MDF weiteres Optimierungspotential, insbesondere im Rahmen einer auf den Rohstoff abgestimmten Behandlung der Fasern im Refiner. Eine dadurch erzielbare Steigerung der Papierfestigkeiten könnte eine Anwendung der aus LPH mit Dampfdruckaufschluss erzeugten Faserstoffe, z.B. als Füllstoff in Verpackungspapieren, ermöglichen. Um diese Möglichkeit weiter zu untersuchen, sollten Mischversuche, in denen Faserstoff zur Herstellung von Wellpappenrohspapier teilweise durch LPH-Faserstoffe ausgetauscht wird, durchgeführt werden. Da die Unterschiede in den Festigkeiten zwischen im Winter und im Sommer gesammelten Proben gering ausfallen, ist eine ganzjährige Verwertung des Rohstoffs durch Dampfdruckaufschlüsse zur Erzeugung von Faserstoffen gegeben.

4.4 Einsatz der Dampfdruckextrakte als Emulgatoren

Als Emulsion wird eine Dispersion bezeichnet, die sich aus mindestens zwei flüssigen Phasen zusammensetzt. Die dispergierte Phase besteht aus kleinen Tröpfchen, die sich in einer kontinuierlichen Phase befinden. Die Größe der Partikel der dispergierten Phase liegt meist im kolloidalen Bereich (1nm bis 1 μ m), kann aber je nach Anwendung auch < 1nm oder mehrere 100 μ m erreichen. Die meisten Emulsionen bestehen aus einer wässrigen und einer öligen Phase. Je nachdem, welche Flüssigkeit die kontinuierliche Phase bildet, spricht man von einer Öl-in-Wasser- oder Wasser-in-Öl-Emulsion. Sie können hergestellt werden, indem die zu dispergierende Phase unter mechanischer Einwirkung in kleinere Einheiten zerteilt wird. Diese Zerkleinerung führte zu einem Anstieg der Grenzfläche und damit der Grenzflächenspannung. Die meisten Emulsionen sind thermodynamisch instabil, können aber mithilfe von Stabilisatoren einen metastabilen Zustand einnehmen. Die Stabilität einer Emulsion ist abhängig von den anziehenden und abstoßenden Kräften zwischen den einzelnen Bestandteilen (Schramm 2014; McClements 2016).

Aus Holz extrahierte Hemicellulosen können als Emulgator und Stabilisator in der Herstellung von Emulsionen eingesetzt werden. Untersuchungen von Mikkonen et al. (2019) haben gezeigt, dass sich sowohl GGM aus Fichtenholz im

Molmassenbereich von 8200 bis 48000 g/mol als auch GX aus Birkenholz im Molmassenbereich von 4000 bis 8300 g/mol zur Bildung und Stabilisation von Öl-in-Wasser-Emulsionen eignen. Neben den polaren Hemicellulosen spielen auch hydrophobe phenolische Strukturen aus dem Lignin sowie Extraktstoffe eine wichtige Rolle in der Herstellung und Stabilisation der Systeme. Es wird angenommen, dass mit den Hemicellulosen veresterte oder glycosidisch gebundene phenolische Strukturen dem Verbund amphiphile Eigenschaften geben. Diese amphiphilen Strukturen lagern sich an die Phasengrenze an und können zum einen durch sterische Hinderung das Zusammenfließen der Öltröpfchen behindern und auf diese Weise die Stabilität der Emulsion erhöhen (Lehtonen et al. 2018). Zum anderen können sie die Grenzflächenspannung des Wassers herabsetzen (Mikkonen et al. 2016a) und auf diese Weise die Bildung von kleinen Öltröpfchen in der mechanischen Zerteilung unterstützen (Dickinson 2009). So konnte festgestellt werden, dass jene Extrakte mit einem hohen Gehalt an phenolischen Verbindungen und Extraktstoffen die Oberflächenspannung des Wassers am stärksten herabsetzen (Mikkonen et al. 2019).

Um die Verwendung der in dieser Arbeit mittels Dampfdruckaufschluss gewonnenen Extrakte als Emulgatoren und Stabilisatoren zu untersuchen, wurden in dieser Arbeit Emulsionen aus Hexadecan und Wasser unter Verwendung ausgewählter Dampfdruckextrakte hergestellt. Die mechanische Zerkleinerung der zu dispergierenden Phase erfolgte in zwei Teilschritten. Zunächst wurde eine grobe Vordispersierung mit einem Ultra-Turrax durchgeführt. Anschließend wurden die vordispersierten Emulsionen in einem Microfluidizer bearbeitet. Die dispergierten Teilchen bilden in Emulsionen meist eine sphärische Form aus, da diese die geringste Oberflächenspannung aufweist und damit das thermodynamisch günstigste Energieniveau eingenommen wird. In Folge von Dichteunterschieden zwischen den Phasenbestandteilen kann es aufgrund der Gravitationskraft zum aufsteigen (= Aufrahmung) bzw. absteigen (= Sedimentation) der dispergierten Phase kommen. Die Aufrahmung bzw. Sedimentation sowie die Brown'sche Molekularbewegung kann dazu führen, dass sich dispergierte Tröpfchen berühren und agglomerieren. In Folge der Agglomeration verlieren die Tröpfchen ihre kinetische Unabhängigkeit ohne ihre Individualität zu verlieren (= Flokkulation). Bei Berührung mehrerer

Tröpfchen mit getrennten Phasengrenzen können diese auch zusammenfließen (= Koaleszenz). In Folge von ausgeprägter Koaleszenz der Tröpfchen entsteht eine auf der kontinuierlichen Phase schwimmende Schicht (McClements 2016). Um ihre Langzeitstabilität zu bewerten, wurde die Partikelgrößenverteilung der Emulsionen sofort nach der Herstellung sowie nach einem, nach sieben, nach 28 Tagen und nach 88 Tagen bestimmt. An den gleichen Tagen wurden die Emulsionen visuell begutachtet. Eine genaue Beschreibung der Herstellung und der Charakterisierung finden sich im Anhang.

Für die Untersuchungen wurden die Extrakte aus den Dampfdruckaufschlüssen mit den höchsten Schärfegraden ausgewählt. Zum einen wurden unter diesen Aufschlussbedingungen hohe Extraktausbeuten erzielt. Zum anderen wurden hohe Festigkeiten der aus den Fasern erzeugten Prüfpapieren ermittelt. Als Vergleichsmaßstab wurde eine Emulsion mit Gummi arabicum (Carl Roth GmbH, Karlsruhe, Deutschland) als Emulgator hergestellt. Die volumetrischen Partikelgrößenverteilung der Emulsionen, die mit Gummi arabicum und mit den Dampfdruckextrakten aus Pappel- und aus Fichtenholz sowie aus MDF (LH), aus MDF (NH) und aus LPH (Winter) hergestellt wurden, werden im Folgenden beschrieben (Abb. 39 & Abb. 40). Die Größenverteilung der Emulsionen aus dem LPH (Sommer)-Extrakt wird in Hagel et al. (2021b) beschrieben und diskutiert.

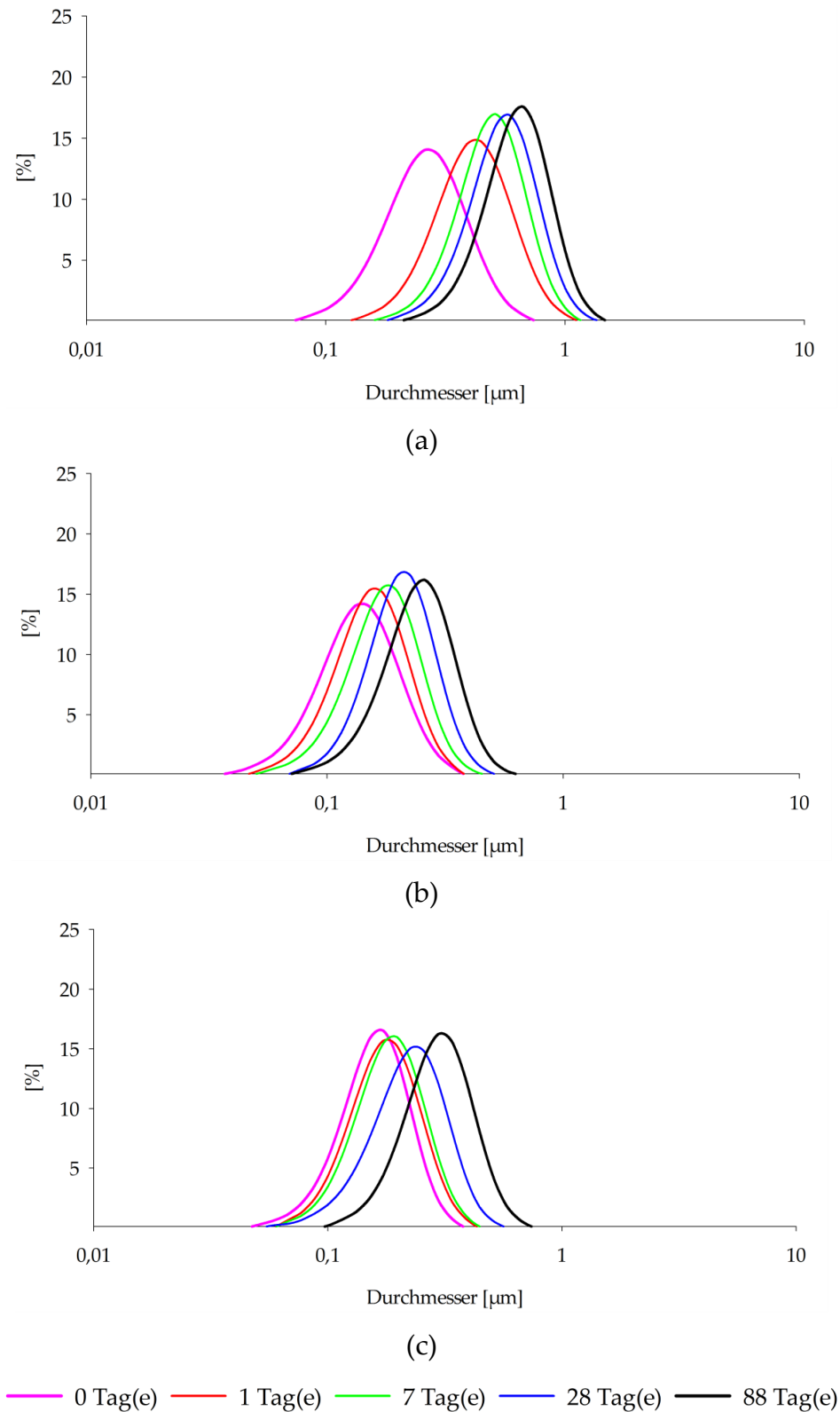


Abb. 39: Größenverteilung der Öltröpfchen in mit Gummi arabicum (a) sowie mit Dampfdruckextrakten aus Pappel- (b) bzw. Fichtenholz (c) als Emulgator hergestellten Emulsionen in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer (in Vol.-%)

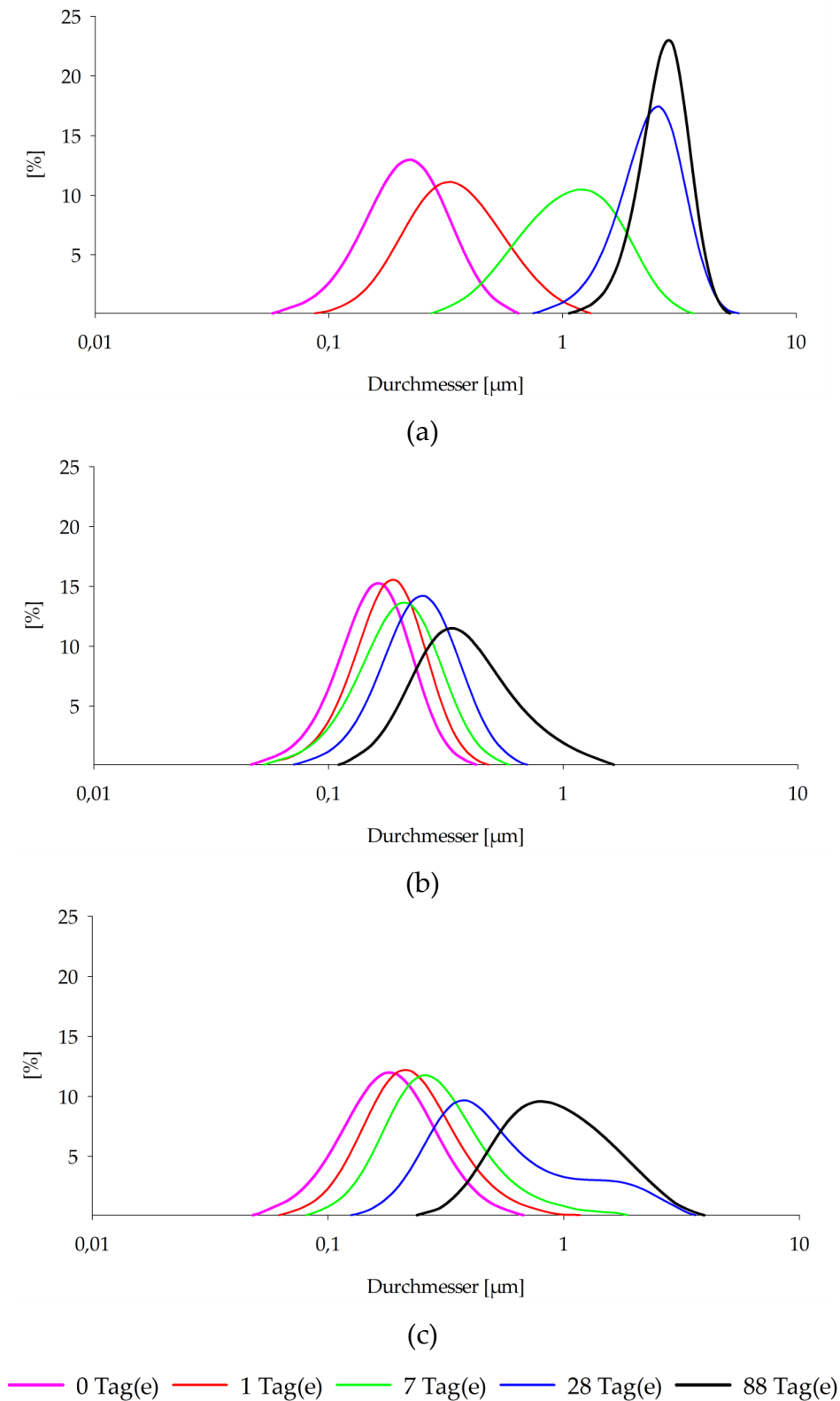


Abb. 40: Größenverteilung der Öltröpfchen in mit Dampfdruckextrakten aus MDF (LH) (a), MDF (NH) (b) und LPH (Winter) (c) als Emulgator hergestellten Emulsionen in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer (in Vol.-%)

Alle Emulsionen zeigten über die gesamte Untersuchungsdauer eine monomodale Tröpfchengrößenverteilung. Direkt nach der Herstellung konnten Durchmesserverteilungen von $\leq 1 \mu\text{m}$ festgestellt werden. Zur Beschreibung der mittleren Partikelgröße kann der d50-Wert herangezogen werden. Der d50-Wert beschreibt den Median der Partikelgrößen, d.h. 50 % der Partikel fallen kleiner aus. Die Referzemulsion aus Gummi arabicum wies direkt nach der Herstellung den größten d50-Wert von $0,244 \mu\text{m}$ auf. Die Emulsionen, die mit Pappel- und Fichtenextrakt hergestellt wurden, wiesen mit $0,146 \mu\text{m}$ bzw. $0,149 \mu\text{m}$ einen geringeren d50-Wert auf. Ein ähnlich niedriger d50-Wert konnte mit $0,147 \mu\text{m}$ für die Emulsion, die mit dem MDF (NH)-Extrakt hergestellt wurde, festgestellt werden. Die Partikel in den Emulsionen aus LPH (Winter) und MDF (LH) fielen mit einem d50-Wert von $0,168 \mu\text{m}$ bzw. $0,201 \mu\text{m}$ größer aus, jedoch ebenfalls unterhalb der Partikelgrößen der Referzemulsion.

Es konnte für alle hergestellten Emulsionen im Laufe der Lagerungsdauer ein Anstieg der mittleren Partikelgrößen festgestellt werden. Dies ist mit einer im Laufe der Zeit fortschreitenden Koaleszenz der durch mechanische Einwirkung fein dispergierten Öltröpfchen zu erklären. Die mit Pappel- und mit Fichtenextrakt hergestellten Emulsionen zeigten eine im Vergleich mit den aus Gummi arabicum hergestellten Emulsionen geringere mittlere Partikelgröße über die gesamte Lagerungsdauer. Nach 88 Tagen konnte ein d50-Wert von $0,262 \mu\text{m}$ für die Emulsion aus Pappelextrakt und ein d50-Wert von $0,278 \mu\text{m}$ für die Emulsion aus Fichtenextrakt ermittelt werden. Der d50-Wert der Partikel in der Emulsion, die mit Gummi arabicum hergestellt wurde, fiel mit $0,594 \mu\text{m}$ mehr als doppelt so hoch aus. Dies könnte an den beschriebenen amphiphilen Eigenschaften der im Vergleich mit dem reinen Gummi arabicum unreinen Dampfdruckextrakten liegen.

Die Emulsionen, die mit MDF (LH)- und mit MDF (NH)-Extrakt hergestellt wurden, unterschieden sich deutlich voneinander (Abb. 40, a und b). Die Emulsion, die mit MDF (NH)-Extrakt gefertigt wurde, wies dabei geringere Partikelgrößen sowie eine engere Verteilung auf. Nach 88 Tagen befand sich das Maximum der Verteilungskurve unterhalb von $1 \mu\text{m}$ und es wurde ein d50-Wert von $0,340 \mu\text{m}$ ermittelt. Die aus MDF (LH)-Extrakt gefertigte Emulsion hingegen wies bereits nach wenigen Tagen eine breitere Verteilung auf, die zu höheren Partikelgrößen

verschoben ist. Nach 88 Tagen konnte wieder eine schmalere Größenverteilung festgestellt werden. Das Maximum der Verteilung lag dabei deutlich über 1 μm und es wurde ein d50-Wert von 2,557 μm ermittelt. Die mit LPH (Winter)-Extrakt hergestellte Emulsion (Abb. 40, a) zeigte im Vergleich mit aus Gummi arabicum und aus Pappel- und aus Fichtenextrakt hergestellten Emulsionen (Abb. 39) eine breitere Verteilung. Am Ende der Lagerungszeit stieg die mittlere Partikelgröße deutlich an und erreichte einen d50-Wert von 0,849 μm .

Am Tag der Herstellung sind alle Emulsionen aufgrund der Lichtbrechung an den fein dispergierten Tröpfchen vollständig opak. Die Emulsion aus Gummi arabicum ist nahezu weiß, während die aus den Dampfdruckextrakten hergestellten Emulsionen verschiedene Brauntöne aufweisen. Die braune Färbung weist auf chromophore Verbindungen im Extrakt hin, die auf Lignin oder Abbauprodukte der Kohlenhydrate zurückzuführen sind. Auch nach 88 Tagen sind die Emulsionen mit Gummi arabicum, Pappel-, Fichten-, LPH (Winter)- und MDF (NH)-Extrakt immer noch großflächig opak (Abb. 41). Aufgrund von Dichteunterschieden zwischen den Phasen steigen die größeren Tröpfchen schneller nach oben und es bildet sich ein Konzentrationsgradient innerhalb des Messkolbens (Tadros 2013). Infolgedessen werden die Emulsionen am Boden des Messkolbens durchsichtig. Gleichzeitig kommt es zur Agglomeration der an der Oberfläche befindlichen Tröpfchen. Auch eine Koaleszenz der Tröpfchen an der Oberfläche ist nicht auszuschließen.

Die Emulsion aus MDF (LH)-Extrakt hingegen ist nahezu vollständig klar und es haben sich zwei Schichten an der Oberfläche gebildet, die sich in den Brauntönungen unterscheiden. Auch bei der Emulsion aus LPH (Winter)-Extrakt haben sich zwei Schichten an der Oberfläche gebildet. Hierbei fällt vor allem die obere dunkelbraune Schicht auf. Da in den anderen Emulsionen keine dunkelbraune Schicht aufzufinden ist, liegt die Vermutung nahe, dass es sich um Bestandteile aus der Rinde handelt. Mittels Zentrifugation und Filtration konnten aus den LPH (Sommer)-Extrakten unlösliche Bestandteile (11 bis 14,5 % der Trockenmasse) entfernt werden (Hagel et al. 2021b). Eine zweistufige Hydrolyse der zentrifugierten unlöslichen Bestandteile hat ergeben, dass sie zu 16,9 % (Sommer) bzw. 18,9 % (Winter) aus Kohlenhydraten bestehen. Bei den Kohlenhydraten handelt es sich hauptsächlich um Glucose und Xylose. Ein Großteil des Materials (54,3 % LPH (Sommer) bzw. 44,8 % LPH (Winter))

konnte nicht hydrolytisch abgebaut werden und wurde als Hydrolyserückstand erfasst.

Ebenfalls aufgrund von Dichteunterschieden kann eine Sedimentation dunkler Bestandteile in den beiden Emulsionen aus MDF-Extrakt beobachtet werden. Da diese Sedimente nur bei den mit MDF-Extrakten zu finden sind, ist davon auszugehen, dass es sich dabei um Bindemittelbestandteile von hoher Dichte handelt.

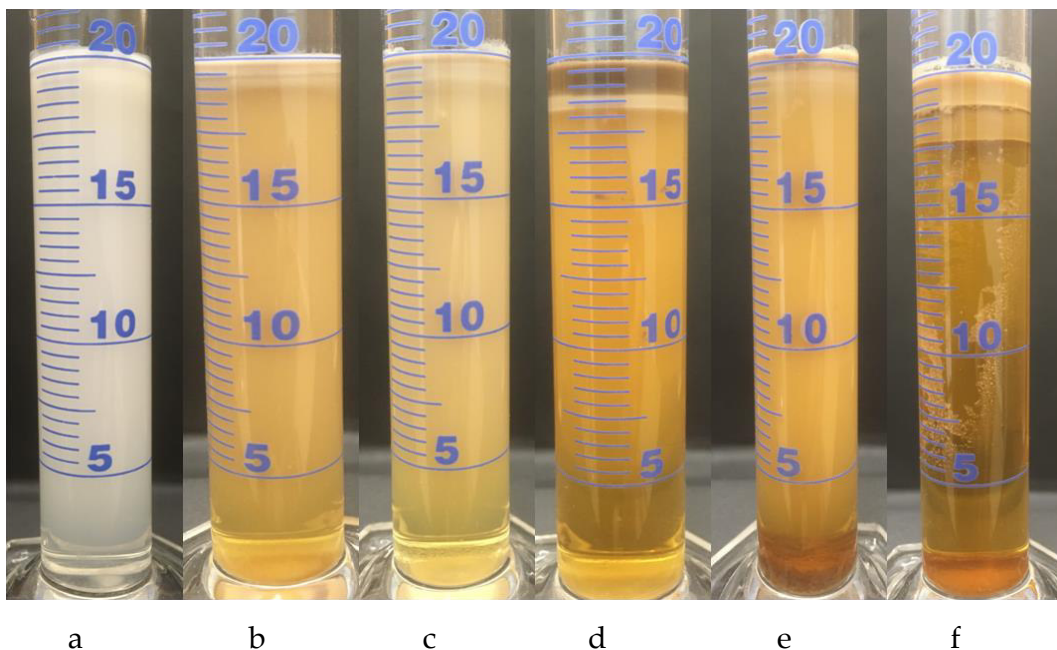


Abb. 41: Wasser/Hexadecane-Emulsionen mit verschiedenen Emulgatoren nach 88 Tagen (a: Gummi arabicum, b: Pappelextrakt, c: Fichtenextrakt, d: LPH (Winter)-Extrakt, e: MDF (NH)-Extrakt, f: MDF (LH)-Extrakt)

Insgesamt passen die mit den Augen wahrzunehmenden Veränderungen der Emulsionen in den Messkolben (Abb. 41) zu den ermittelten Größenverteilungen (Abb. 39 & Abb. 40). Während die mit Gummi arabicum sowie mit Pappel-, mit Fichten- und mit MDF (NH)-Extrakt hergestellten Emulsionen nach 88 Tagen weiterhin opak sind und eine geringe mittlere Partikelgröße aufweisen, lässt bei der Emulsion aus LPH (Winter)-Extrakt nach 88 Tagen die Opazität, insbesondere im unteren Bereich des Messkolbens, deutlich nach. Die Emulsion aus MDF (LH)-Extrakt hingegen ist nahezu klar. Dass in der Messung der Partikelgrößenverteilung (Abb. 40: a) große Partikel von $> 1 \mu\text{m}$ festgestellt wurden, obwohl die Flüssigkeit

nahezu klar war, liegt vermutlich an dem der Messung vorausgehende Kippen der Probe. Das Kippen und die damit ins System eingebrachte Energie könnte zur Bildung großer, kurzlebiger Tröpfchen geführt haben.

Direkte quantitative Vergleiche mit anderen auf Lignocellulose-basierenden Emulgatoren sind schwer durchzuführen, da keine standardisierten Verfahren zur Herstellung und Charakterisierung existieren und sich die in der Literatur untersuchten Emulsionen deutlich in ihren Kompositionen, Herstellungs- und Charakterisierungsmethoden voneinander unterscheiden (Mikkonen 2020). Die hier durchgeführten Untersuchungen zeigen jedoch, dass die mittels Dampfdruckverfahren aus Rest- und Abfallstoffen hergestellten Extrakte grundsätzlich zur Bildung und Stabilisierung von Emulsionen geeignet sind. Insbesondere die aus MDF (NH)-Extrakt hergestellte Emulsion zeigt eine mit der Referzemulsion vergleichbare Langzeitstabilität. Die Emulsion, die mit MDF (LH)-Extrakt hergestellt wurde, hingegen zeigte bereits nach kurzer Zeit eine deutliche Separation der Phasen. Der Grund für die deutlichen Unterschiede in der Emulsionsbildung und Stabilisierung zwischen den beiden MDF-Extrakten konnte an dieser Stelle nicht ermittelt werden und bedarf weiterer Untersuchungen. Die Emulsion, die mit LPH (Winter)-Extrakt hergestellt wurde, zeigte eine stabile Partikelgrößenverteilung in den ersten 28 Tagen. Erst nach längerer Lagerungsdauer konnte ein deutlicher Anstieg in den mittleren Partikelgrößen ausgemacht werden. Somit könnte eine Verwendung zur kurzzeitigen Stabilisierung dennoch in Frage kommen. Grundsätzlich werden Emulgatoren und Stabilisatoren in einer Vielzahl von Branchen in verschiedensten Produktionsabschnitten eingesetzt, da viele Industrie- und Konsumentenprodukte als Emulsion gefertigt werden. Genauso vielfältig wie ihre Anwendungsbereiche sind auch die Anforderungen, die an sie gestellt werden. Je nach Anwendung kann bereits eine kurzzeitige Emulsionsbildung ausreichen oder eine gute Langzeitstabilität von Bedeutung sein. Ein Einsatz in Lebens- oder Arzneimitteln sowie in Kosmetika ist aufgrund der häufig unbekanntem und möglicherweise gesundheitsschädlichen Verunreinigungen von Rest- und Abfallstoffen vorläufig auszuschließen. Hingegen ist der Einsatz von Dampfdruckextrakten in technischen Emulsionen, z. B. in Oberflächenbeschichtungen und Anstrichmitteln, denkbar (Zhang et al. 2015;

Mikkonen et al. 2019). Auch sollte vor einer Verwendung von Emulsionen auf Basis von MDF-Extrakten der Formaldehydausstoß der Emulsionen untersucht werden, da Formaldehyd als karzinogen eingestuft ist.

In weiterführenden Versuchen könnte die Performance der Extrakte mit weiteren Öl-/Wasser-Verhältnissen sowie Extrakteinsatzmengen untersucht werden. Auch der indirekte Einfluss des Schärfegrads auf die Emulsionseigenschaften der Extrakte z. B. über Veränderungen im Molekulargewicht der Hemicellulosen und des Lignins sollte betrachtet werden, um die Extrakte verschiedenen Anwendungsanforderungen anzupassen. Alternativ könnten die Extrakte auch mittels Fraktionierungsverfahren wie zum Beispiel durch Zentrifugation an verschiedenen Anwendungsanforderungen angepasst werden (Valoppi et al. 2019).

5 Zusammenfassung & Ausblick

In dieser Arbeit wurde die Fraktionierung und Verwertung von Rest- und Abfallstoffen aus Lignocellulose durch Dampfdruckbehandlung untersucht. Hierfür wurden Proben der im urbanen Raum anfallen Rest- und Abfallstoffsegmente Altholz-MDF und Landschaftspflegeholz aus Straßenrandpflegemaßnahmen mittels Dampfdruckbehandlung in einem Schärfebereich von $\log R_0 = 2,5$ bis $\log R_0 = 4,0$ aufgeschlossen. Hierbei zeichnete sich eine der untersuchten MDF-Proben durch einen hohen Anteil an Laubholz und eine durch einen hohen Anteil an Nadelholz aus. Das Holz aus den Landschaftspflegemaßnahmen wurde einmal im Winter und einmal im Sommer gesammelt, um etwaige saisonale Unterschiede im Fraktionierungsverhalten und den Produkteigenschaften zu identifizieren. Als Referenz wurden zusätzlich Pappel- und Fichtenhackschnitzel im selben Schärfebereich aufgeschlossen. Die entstandenen Faserstoffe und Extrakte wurden chemisch charakterisiert, um Erkenntnisse bezüglich ihres Fraktionierungsverhaltens zu gewinnen. Des Weiteren wurden die erzeugten Faserstoffe hinsichtlich ihrer morphologischen und papiertechnologischen Eigenschaften untersucht, um ihr Potential für die Verwendung in der Papierindustrie bewerten zu können. Aus den gewonnenen Extrakten wurden Öl-in-Wasser-Emulsionen hergestellt, um ihre Eignung als Emulgator und Stabilisator zu untersuchen.

Für die Pappel- und Fichtenhackschnitzel konnten Faserstoffausbeuten von 96 % nach Dampfdruckbehandlung mit dem niedrigsten Schärfebereich von $\log R_0 = 2,5$ ermittelt werden. Mit steigendem Schärfebereich verringerte sich die Faserstoffausbeute bei simultan ansteigender Extraktausbeute im gesamten Versuchsraum. Beim maximalen Schärfebereich von $\log R_0 = 4,0$ konnte für Pappelhackschnitzel eine Faserstoffausbeute von 77 % und für Fichtenhackschnitzel eine Faserstoffausbeute von 73 % festgestellt werden. Die Extraktausbeute für Pappelhackschnitzel stieg auf 18 % und die für Fichtenhackschnitzel auf 20 %. Dies ist hauptsächlich auf den Übergang der Hemicellulosen vom Holz in die flüssige Phase zurückzuführen. In Folge der Dampfdruckbehandlung sinkt der pH-Wert bei höheren Schärfebereichen auf unter 5. Darüber hinaus konnte bei hohen Schärfebereichen ein Anstieg des Gehalts an Kohlenhydratabbauprodukten im Extrakt beobachtet werden. Die erzeugten Faserstoffe haben eine hellbraune Färbung sowie einen

hohen Ligningehalt von 25 bis 35 % in Abhängigkeit vom verwendeten Schärfeegrad und der Holzart. In den Faserstoffen waren deutliche Faserbündel zu erkennen und erst durch eine Faserbehandlung im Refiner konnten diese vereinzelt werden.

Für MDF (LH) konnte mit 85 % und für MDF (NH) mit 82 % eine im Vergleich mit den Referenzhölzern geringere Faserstoffausbeute nach Dampfdruckaufschluss mit niedrigem Schärfeegrad von $\log R_0 = 2,5$ ermittelt werden. Gleichzeitig fiel die Extraktausbeute mit 12 % für MDF (LH) und 18 % für MDF (NH) höher aus. Dies konnte auf einen hohen Anteil der Bindemittel, der sich bereits beim niedrigsten Schärfeegrad in Lösung befindet, zurückgeführt werden. Die chemische Analyse der Altholz-MDF-Fraktionen zeigte, dass durch die Dampfdruckbehandlungen unabhängig vom Schärfeegrad ca. 80 % der Harnstoff-Formaldehyd-Harze von den Fasern gelöst werden. Somit reichen Dampfdruckaufschlüsse die mit niedrigem Schärfeegrad von $\log R_0 = 2,5$ ausgeführt werden, aus, um Fasern zu erzeugen die größtenteils frei von Bindemittel sind. Mit steigendem Schärfeegrad fällt die Faserstoffausbeute der MDF-Proben weiter, bis sie einen Wert von 73 % für MDF (LH) und 76 % für MDF (NH) bei einem Schärfeegrad von $\log R_0 = 4,0$ erreicht. Die Zusammensetzung der Extrakte variierte deutlich über den Schärfegradbereich. Während die Extrakte bei niedrigem Schärfeegrad einen hohen Anteil an Bindemittelbestandteilen und einen geringen Anteil an Hemicellulosen aufweisen, steigt der Hemicellulosegehalt und sinkt der Gehalt an Bindemittelbestandteilen mit zunehmendem Schärfeegrad. In Folge der hydrolytischen Spaltung der Bindemittel steigt der pH-Wert der Extrakte auf einen Wert von 8 und es kann keine saure Hydrolyse der Oligomere zu Monomeren stattfinden.

Im Gegensatz zu den Faserstoffen aus den Referenzhölzern treten die Fasern aus den MDF-Proben nach dem Dampfdruckaufschluss vereinzelt auf und haben eine dunkelbraune Färbung. Die Faserstoffe sind mit einem Ligningehalt von 27 bis 35 % – genau wie die aus den Referenzhölzern hergestellten Faserstoffe ligninreich. Die Festigkeiten der aus MDF (LH)-Faserstoffen – hergestellten Prüfpapiere nahmen mit steigendem Schärfeegrad zu. Die Prüfpapiere, deren MDF (LH)-Faserstoffe mit einem hohen Schärfeegrad erzeugt wurden, zeigten eine im Vergleich mit Wellpappenroh papier vergleichbare Stauchfestigkeit von etwa 21 Nm/g bei einem Mahlgrad von 50 °SR und könnten somit eine Verwendung als Armierungs- oder

Füllstoff in Verpackungspapieren finden. Die Bruchkraft- und die Durchreißfestigkeit der Prüfpapiere hingegen fiel geringer aus. Aus den MDF (NH)-Faserstoffen konnten Prüfpapiere mit nur minimalen Festigkeiten hergestellt werden. Dies ist insofern überraschend, als dass Nadelholz generell längere Fasern besitzt und Faserstoffe aus Nadelholz meist höhere Festigkeiten erreichen. Auch konnte keinerlei Einfluss des Schärfegrads des Dampfdruckaufschlusses auf die Fasermorphologie und die Papierfestigkeiten der MDF (NH)-Faserstoffe festgestellt werden. Die Unterschiede in den papiertechnologischen Eigenschaften zwischen den MDF (LH)- und MDF (NH)-Faserstoffen könnten mit Kondensation und Repolymerisationsreaktionen des Nadelholzlignins zusammenhängen. Da für die Fichtenfaserstoffe jedoch ein deutlicher Einfluss des Schärfegrads auf die Papierfestigkeiten festgestellt werden konnte und die erzeugten Prüfpapiere ähnliche Festigkeiten wie aus den Pappelfaserstoffen aufwiesen, muss davon ausgegangen werden, dass nicht das Nadelholzlignin allein verantwortlich ist. Möglicherweise hängen die niedrigen Papierfestigkeiten der MDF (NH)-Faserstoffe mit Wechselwirkungen zwischen den Harnstoff-Formaldehyd-Harzen und dem Nadelholzlignin während des Dampfdruckaufschlusses oder der MDF-Herstellung zusammen. Da die Bedingungen der Produktion und möglicher Vor- und Nachbehandlungen der MDF-Proben unbekannt sind, kommen aber auch äußere Faktoren, wie das Vorhandensein von Zusatzstoffen (zur Hydrophobierung, zur Reduktion der Entflammbarkeit, etc.), als Erklärung für diese Unterschiede in Betracht.

Die mit MDF (LH)-Extrakt hergestellte Emulsion zeigte direkt nach der Herstellung eine im Vergleich mit den Referenzmaterialien geringe mittlere Partikelgröße (d_{50}) von $0,201 \mu\text{m}$. Im Laufe der Lagerungsdauer konnte ein deutlicher Anstieg der mittleren Partikelgröße auf $2,557 \mu\text{m}$ und eine nahezu vollständige Phasenseparation beobachtet werden. Die Emulsion aus MDF (NH)-Extrakt hingegen zeigte eine gute Langzeitstabilität. Die mittlere Partikelgröße erhöhte sich von $0,147 \mu\text{m}$ am Tag der Herstellung auf $0,340 \mu\text{m}$ und lag damit in einem ähnlichen Bereich wie die Emulsionen, die aus Pappel- und aus Fichtenextrakt hergestellt wurden. Diese zeigten direkt nach der Herstellung eine mittlere Partikelgröße von $0,146 \mu\text{m}$ bzw. $0,149 \mu\text{m}$, welche sich nach 88 Tagen auf $0,262 \mu\text{m}$ bzw. $0,278 \mu\text{m}$

erhöhte. Die Emulsionen aus Pappel- und aus Fichtenextrakt sowie die aus MDF (NH)-Extrakt zeigten damit eine kleinere mittlere Partikelgröße als die des industriell genutzten Gummi arabicum mit $0,244\ \mu\text{m}$ am Tag der Herstellung und $0,594\ \mu\text{m}$ nach 88 Tagen über die gesamte Lagerungsdauer.

Für eine künftige Verwertung von Altholz-MDF in kleinen Bioraffinerieanlagen bleiben einige Fragen, die weiterer Untersuchungen bedürfen, offen. Die deutlichen Unterschiede zwischen den beiden MDF-Proben in den Eigenschaften der Fraktionen zeigen, dass eine pauschale Empfehlung zu Verwendungspfaden für Altholz-MDF aktuell nicht gegeben werden kann. Konsequenterweise sind genaue Kenntnisse über den Rohstoff Altholz-MDF von Nöten, um die Prozesse zu optimieren und eine erfolgreiche Verwertung im Rahmen einer Bioraffinerie zu ermöglichen. Gegen eine generelle Verwendung von mit Dampfdruckaufschluss erzeugten MDF-Faserstoffen als Verstärkungs- oder Füllmaterial in Verpackungspapieren sprechen die niedrigen Festigkeiten der MDF (NH)-Faserstoffe, während gegen die Verwendung der Extrakte als Emulgator die zügige Phasentrennung der mit MDF (LH)-Extrakt erstellten Emulsion spricht. Hier sind weitere Untersuchungen notwendig, um den Ursprung der Unterschiede einzugrenzen, z.B. in dem mit bekannten Parametern hergestellte MDF-Platten aus 100 % Nadel- bzw. Laubholz verwendet werden. Die beschriebene mögliche Repolymerisation des Nadelholzlignins könnte durch die Zugabe von Ligninkondensationshemmern wie 2-Naphtol während des Dampfdruckaufschlusses unterdrückt werden. Auch ist es möglich, dass eine etwaige Kondensation des Nadelholzlignins bereits während der Herstellung der MDF-Platte eintritt. Insofern sollte auch die Zugabe von Ligninkondensationshemmern während der MDF-Herstellung in Hinblick auf die Rezyklierbarkeit der Altholz-MDF in Betracht gezogen werden. Perspektivisch könnte durch die zu erwartende Zunahme an verfügbarem Laubholz in Europa die Verwendung der mittels Dampfdruckaufschluss erzeugten Fasern in Verpackungspapieren allerdings an Relevanz gewinnen.

Des Weiteren muss für eine Verwendung der MDF-Fractionen die Frage eines möglichen Formaldehydausstoßes aus den Fraktionen geklärt werden, da dieser die Anwendungsfelder limitiert. Auch ist zu bedenken, dass thermoplastische

Beschichtungen von Altholz-MDF eine Herausforderung in der Dampfdruckbehandlung darstellen können, da diese unter den während des Dampfdruckaufschlusses herrschenden Bedingungen schmelzen. Eine effektive Sortierung ist dementsprechend unabdingbar. Angesichts der zu erwartenden Verbesserung der Altholzsortierung durch Detektionsverfahren wie Nah-Infrarot-Spektroskopie, Ionen-Mobilitäts-Spektrometrie und Röntgenfluorenanalyse (Meinlschmidt et al. 2013) erscheint eine zukünftige Verwertung von Altholz-MDF mittels Dampfdruckbehandlung dennoch möglich.

Für die beiden LPH-Proben konnte ebenfalls eine im Vergleich mit den Referenzhölzern geringere Faserstoffausbeute nach Dampfdruckaufschluss mit niedrigen Schärfegraden ermittelt werden. Bei dem höchsten Schärfegrad von $\log R_0 = 4,0$ reduzierte sich die Faserstoffausbeute auf 67 % (LPH (Winter)) bzw. 66 % (LPH (Sommer)) und lag damit ebenfalls unterhalb der Faserstoffausbeute der Referenzhölzer. Die Extraktausbeute stieg auf 26 % für LPH (Winter) und 30 % für LPH (Sommer) beim höchsten Schärfegrad an. Die ligninreichen Faserstoffe weisen eine dunklere Färbung als die der Referenzhölzer auf. Direkt nach dem Dampfdruckaufschluss lagen die Fasern in kleinen Bündeln vor, die eine weitere Vereinzelung nötig machen. Die Zug-, Durchreiß- und Kompressionsfestigkeiten der aus ihnen hergestellten Prüfpapiere fielen geringer aus als die der Prüfpapiere aus Wellpappenrohpaper. Die höchsten Festigkeiten konnten für die LPH (Winter)-Faserstoffe bei einem Schärfegrad des Dampfdruckaufschlusses von $\log R_0 = 4,0$ und für die LPH (Sommer)-Faserstoffe bei einem Schärfegrad des Dampfdruckaufschlusses von $\log R_0 = 3,7$ ermittelt werden.

Die aus LPH (Winter)-Extrakt hergestellte Emulsion zeigte eine gute Stabilität über 7 Tage. Danach begannen sich Tröpfchen mit einem Durchmesser $> 1 \mu\text{m}$ zu bilden. Auch konnte die Bildung einer dunklen und ölreichen Schicht an der Oberfläche der Emulsion beobachtet werden. Die Emulsionen, die mit LPH (Sommer)-Extrakt hergestellt wurden, zeigten hingegen eine gute Stabilität über 8 Wochen und es konnte keine Phasenseparation beobachtet werden. Da die LPH (Sommer)-Extrakte für die Untersuchungen zusätzlich filtriert bzw. zentrifugiert und der Überstand entfernt wurden, könnte die bessere Stabilität der LPH (Sommer)-Extrakte mit der Entfernung der unlöslichen Bestandteile zusammenhängen. Weitere

Untersuchungen zum Einfluss einer Aufreinigung der Extrakte sollten durchgeführt werden. Ferner haben Untersuchungen der Technischen Universität Hamburg-Harburg gezeigt, dass sich die LPH-Extrakte auch zur Biogasproduktion eignen und dass das Biogaspotential der Extrakte mit steigendem Schärfegrad zunimmt (Hagel et al. 2021b). Die Erzeugung von Biogas aus den LPH-Extrakten könnte somit als alternativer Verwendungspfad oder als Ergänzung innerhalb einer Bioraffinerie eingesetzt werden. Da der Einfluss des Sammlungszeitpunkts auf das Fraktionierverhalten und die Eigenschaften der erzeugten Fraktionen gering ausfiel, erscheint eine ganzjährige Nutzung des Materials umsetzbar.

Für eine Verwertung von LPH durch Dampfdruckbehandlungen konnten weniger Herausforderungen identifiziert werden, als es für Altholz-MDF der Fall ist. Es ist bereits abzusehen, dass zur Herstellung von für Papieranwendungen geeignete Faserstoffe Schärfegrade von $\log R_0 = 3,7$ oder mehr im Dampfdruckaufschluss vonnöten sind. Zwar liegen die Festigkeiten der durch Dampfdruckaufschluss erzeugten Faserstoffe aktuell unterhalb derer von Wellpappenrohrexpapier, jedoch besteht im Verfahren Optimierungspotential, um evtl. ausreichende Festigkeiten zur Verwendung der Faserstoffe als Armierungs- oder Füllstoff in Verpackungspapieren zu erreichen. Um mögliche Synergien zu überprüfen und Komplikationen ausschließen zu können, sollten Mischversuche, in denen das Wellpappenrohrexpapier in Teilen durch Faserstoffe aus mit Dampfdruck aufgeschlossenen LPH ausgetauscht wird, durchgeführt werden. Weitere Untersuchungen, z. B. zu den Mahlungsbedingungen im Refiner, sollten ebenfalls durchgeführt werden, um die papiertechnologischen Eigenschaften weiter zu optimieren. Auch ist es möglich, dass die Festigkeiten des verfügbaren Altpapiers für Wellpappenrohrexpapier im Laufe der Zeit sinken und somit in Zukunft auch Faserstoffe mit niedrigeren Festigkeiten als Füllstoff in Frage kommen können. Andere Verwendungszwecke der Faserstoffe, z. B. als Füllstoff in WPC, als Rohstoff in der MDF-Herstellung oder zur Herstellung von Bioethanol, sollten ebenfalls in Betracht gezogen werden. Die mit Extrakten aus LPH hergestellten Emulsionen zeigten eine im Vergleich mit dem industriell eingesetzten Emulgator Gummi arabicum geringe mittlere Partikelgröße und es konnte eine gute Langzeitstabilität festgestellt werden. Beides sind Eigenschaften die für eine Verwendung als Emulgator und Stabilisator positiv zu

bewerten sind. Zur weiteren Optimierung des Prozesses sollten Untersuchungen zum Einfluss des Schärfegrads des Dampfdruckaufschlusses auf die stabilisierende Wirkung der Extrakte durchgeführt werden. Hierbei wäre insbesondere der Einfluss des Schärfegrads auf die Molekulargewichtsverteilung der Polysaccharide sowie auf das Vorkommen von phenolischen Verbindungen im Extrakt von Interesse. Als alternative oder zusätzliche Verwendung der Extrakte kann auch die Herstellung von Biogas in Betracht gezogen werden. Die Unterschiede zwischen den Eigenschaften der aus im Winter und im Sommer gesammelten Landschaftspflegeholzproben fielen insgesamt gering aus. Eine ganzjährige Verwertung von Landschaftspflegeholz mittels Dampfdruckbehandlung sollte somit umsetzbar sein.

Zusammenfassend konnte festgestellt werden, dass sich Dampfdruckaufschlüsse grundsätzlich zur Fraktionierung und Verwertung von Altholz-MDF und Landschaftspflegeholz eignen. Von Vorteil ist hierbei gegenüber anderen Aufschlussverfahren insbesondere die hohe Umweltfreundlichkeit des Verfahrens, da es möglich ist, die Reststoffe ohne Chemikalieneinsatz in Fasern und hemicellulosereiche Extrakte zu trennen und auf diese Weise einen wichtigen Beitrag zur Transformation in eine Bioökonomie leisten können. Es konnte gezeigt werden, dass der Schärfegrad zur Beschreibung des Fraktionierverhaltens von Altholz-MDF und Holz aus Landschaftspflegemaßnahmen geeignet ist. Die durch die Austauschbarkeit der Prozessparameter Temperatur und Aufschlussdauer gewonnenen Freiheitsgrade können genutzt werden, um wirtschaftliche Überlegungen in der Prozessgestaltung zu berücksichtigen. Zum Beispiel kann ein anlagenbedingter niedrigerer Maximaldruck (d. h. niedrigere Temperatur) durch eine längere Aufschlussdauer kompensiert oder eine höhere Durchlaufrate (d. h. kurze Aufschlussdauer) durch höhere Temperaturen ermöglicht werden. Dennoch gibt es einige Herausforderungen, insbesondere in der Verwertung von Altholz-MDF, die zunächst zu klären sind. Letztlich wird das Verhältnis aus Preis und Produktperformance darüber entscheiden, ob Faserstoffe, die aus durch Dampfdruck aufgeschlossenen Rest- und Abfallstoffen aus Lignocellulose erzeugt wurden, Verwendung in der Papierindustrie finden bzw. die Extrakte als Emulgator und Stabilisator genutzt werden. Da die untersuchten Rohstoffe aktuell nur einer

geringen Wertschöpfung unterliegen und es sich beim Dampfdruckaufschluss um einen flexiblen und kostengünstigen Prozess handelt, bestehen hierfür allerdings gute Aussichten, zumal es durch Veränderungen in der Gesetzgebung, der öffentlichen Wahrnehmung oder durch technologischen Fortschritt rasch zu einer Neubeurteilung der Wirtschaftlichkeit kommen kann.

Literaturverzeichnis

- Adamopoulos, S.; Martinez, E.; Ramirez, D. (2007): Characterization of packaging grade papers from recycled raw materials through the study of fibre morphology and composition. In: *GlobalNEST International Journal* 9 (1), S. 20–28. DOI: 10.30955/gnj.000384.
- Aditiya, H. B.; Mahlia, T.; Chong, W. T.; Nur, H.; Sebayang, A. H. (2016): Second generation bioethanol production: A critical review. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 66, S. 631–653. DOI: 10.1016/j.rser.2016.07.015.
- Alén, R. (2011): Structure and chemical composition of biomass feedstocks. In: Alén, R. (Hg.): *Biorefining of forest resources*. Helsinki: Finnish Paper Engineers Association (Papermaking science and technology, Volume 20), S. 18–54.
- Alvira, P.; Tomás-Pejó, E.; Ballesteros, M.; Negro, M. J. (2010): Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: A review. In: *Bioresource Technology* 101 (13), S. 4851–4861. DOI: 10.1016/j.biortech.2009.11.093.
- Anderson, T. R.; Hawkins, E.; Jones, P. D. (2016): CO₂, the greenhouse effect and global warming: from the pioneering work of Arrhenius and Callendar to today's Earth System Models. In: *Endeavour* 40 (3), S. 178–187. DOI: 10.1016/j.endeavour.2016.07.002.
- Araya, F.; Troncoso, E.; Mendonça, R. T.; Freer, J. (2015): Condensed lignin structures and re-localization achieved at high severities in autohydrolysis of *Eucalyptus globulus* wood and their relationship with cellulose accessibility. In: *Biotechnology and Bioengineering* 112 (9), S. 1783–1791. DOI: 10.1002/bit.25604.
- Asplund, A. J. A. (1939): Apparatus for Manufacture of Pulp. United States Patent 2396587.
- Atchison, J. E.; Boehm, R. M.; Carr, W. F.; Jennes, L. C.; Kurrle, F.; Lyon, J. R.; Mckee, R. H.; O'Neil, F. W.; Sutherland, D. G.; Tucker, L. B. (1962): Other Pulping Processes. In: Libby, C. E. (Hg.): *Pulp and Paper Science and Technology: Pulp*. New York: McGraw-Hill (Pulp and Paper Science and Technology), S. 317–345.

- Avellar, B. K.; Glasser, W. G. (1998): Steam-assisted biomass fractionation. I. Process considerations and economic evaluation. In: *Biomass and Bioenergy* 14 (3), S. 205–218. DOI: 10.1016/S0961-9534(97)10043-5.
- Bartley, E. E.; Farmer, E. L.; Pfost, H. B.; Dayton, A. D. (1968): Comparative Value of Dry and Liquid Hemicellulose Extract and Liquid Cane Molasses for Lactating Dairy Cows. In: *Journal of Dairy Science* 51 (5), S. 706–709. DOI: 10.3168/jds.S0022-0302(68)87059-6.
- Bender, F.; Heaney, D.; Bowden, A. (1970): Potential of steamed wood as a feed for ruminants. In: *Forest Products Journal* 20 (4), S. 36–41.
- Bender, R. (1979): Method of treating lignocellulose materials to produce ruminant feed. United States Patent 4136207.
- Berthold, D.; Meinschmidt, P.; Ritter, N. (2017): Hardwood processing in Germany. Challenges and opportunities for the wood based panel industry. In: Möttönen, V. und Heinonen, E. (Hg.): 6th International Scientific Conference on Hardwood Processing. Proceedings. Helsinki: Natural Resources Institute Finland (Natural resources and bioeconomy studies, 80/2017), S. 97–108.
- Bhattarai, M.; Pitkänen, L.; Kitunen, V.; Korpinen, R.; Ilvesniemi, H.; Kilpeläinen, P. O.; Lehtonen, M.; Mikkonen, K. S. (2019): Functionality of spruce galactoglucomannans in oil-in-water emulsions. In: *Food Hydrocolloids* 86, S. 154–161. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2018.03.020.
- BMBF; BMEL (2020): Nationale Bioökonomiestrategie. Hg. v. Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) und Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft (BMEL). Online verfügbar unter https://biooekonomie.de/sites/default/files/2022-01/bmbf_nationale_biooekonomiestrategie_langfassung_deutsch_n.pdf, zuletzt geprüft am 08.02.2022.
- BMEL (2012): Roadmap Bioraffinerien. im Rahmen der Aktionspläne der Bundesregierung zur stofflichen und energetischen Nutzung nachwachsender Rohstoffe. Hg. v. Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz. Online verfügbar unter

- <https://www.bmwi.de/Redaktion/DE/Publikationen/Energie/roadmap-bioraffinerien.html>, zuletzt geprüft am 08.02.2022.
- Bobleter, O. (1994): Hydrothermal degradation of polymers derived from plants. In: *Progress in Polymer Science* 19 (5), S. 797–841. DOI: 10.1016/0079-6700(94)90033-7.
- Boden, T.; Andres, R.; Marland, G. (2017): Global, Regional, and National Fossil-Fuel CO₂ Emissions. Carbon Dioxide Information Analysis Center. Oak Ridge, Tennessee, USA. DOI: 10.3334/CDIAC/00001_V2017.
- BUE (2019): Straßenbaumkataster Hamburg. Behörde für Umwelt und Energie, Freie und Hansestadt Hamburg. Online verfügbar unter <http://suche.transparenz.hamburg.de/dataset/strassenbaumkataster-hamburg10>, zuletzt geprüft am 08.02.2022.
- Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft (Hg.) (2016): Ergebnisse der Bundeswaldinventur 2012. Online verfügbar unter https://www.bundeswaldinventur.de/fileadmin/SITE_MASTER/content/Downloads/BMEL_BWI_Bericht_Ergebnisse_2012_RZ02_web-4.pdf, zuletzt geprüft am 08.02.2022.
- Carrasco, F.; Garceau, J. J.; Ahmed, A.; Kokta, B. V. (1992): Ultra-high-yield pulping of aspen wood. In: *Nordic Pulp & Paper Research Journal* 7 (1), 17-21a. DOI: 10.3183/npprj-1992-07-01-p017-021.
- Carvalho, A. F. A.; Marcondes, W. F.; Oliva Neto, P. de; Pastore, G. M.; Saddler, J. N.; Arantes, V. (2018): The potential of tailoring the conditions of steam explosion to produce xylo-oligosaccharides from sugarcane bagasse. In: *Bioresource Technology* 250, S. 221–229. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.11.041.
- Castro, J. F.; Parra, C.; Yáñez-S, M.; Rojas, J.; Teixeira Mendonça, R.; Baeza, J.; Freer, J. (2013): Optimal Pretreatment of *Eucalyptus globulus* by Hydrothermolysis and Alkaline Extraction for Microbial Production of Ethanol and Xylitol. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 52 (16), S. 5713–5720. DOI: 10.1021/ie301859x.
- Cherubini, F. (2010): The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals. In: *Energy Conversion and Management* 51 (7), S. 1412–1421. DOI: 10.1016/j.enconman.2010.01.015.

- Chornet, E.; Overend, R. P. (1991): Phenomological Kinetics And Reaction Engineering Aspects Of Steam/Aqueous Treatments. In: Focher, B., Marzetti, A. und Crescenzi, V. (Hg.): Steam Explosion Techniques: Fundamentals and Industrial Applications. Proceedings of the International Workshop on Steam Explosion Techniques, Milan, Italy, 20-21 October 1988: Gordon and Breach Science Publishers, S. 22–58.
- Clark, T. A.; Mackie, K. L. (1987): Steam Explosion of the Softwood Pinus Radiata with Sulphur Dioxide Addition. I. Process Optimisation. In: *Journal of Wood Chemistry and Technology* 7 (3), S. 373–403. DOI: 10.1080/02773818708085275.
- Clark, T. A.; Mackie, K. L.; Dare, P. H.; McDonald, A. G. (1989): Steam Explosion of the Softwood Pinus Radiata with Sulphur Dioxide Addition. II. Process Characterisation. In: *Journal of Wood Chemistry and Technology* 9 (2), S. 135–166. DOI: 10.1080/02773818908050291.
- Cross, C. F.; Bevan, E. J.; Beadle, C. (1895): Cellulose: an outline of the chemistry of the structural elements of plants, with reference to their natural history and industrial uses. London: Longmans, Green, and Co.
- Dale, B. (2018): Time to Rethink Cellulosic Biofuels? In: *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 12 (1), S. 5–7. DOI: 10.1002/bbb.1856.
- Daniel, G. (2009): Wood and Fibre Morphology. In: Gellerstedt, G., Ek, M. und Henriksson, G. (Hg.): Wood Chemistry and Biotechnology. Berlin: De Gruyter (Pulp and Paper Chemistry and Technology), S. 45–70.
- Debzi, E. M.; Excoffier, G.; Toussaint, B.; Vignon, M. R. (1991): Steam Explosion Treatment Of Wood: Effects Of Pressure And Time On Cellulose Behavior. In: Focher, B., Marzetti, A. und Crescenzi, V. (Hg.): Steam Explosion Techniques: Fundamentals and Industrial Applications. Proceedings of the International Workshop on Steam Explosion Techniques, Milan, Italy, 20-21 October 1988: Gordon and Breach Science Publishers, S. 141–161.
- Del G. Río, P.; Gullón, P.; Rebelo, F. R.; Romaní, A.; Garrote, G.; Gullón, B. (2020): A Whole-Slurry Fermentation Approach to High-Solid Loading for Bioethanol Production from Corn Stover. In: *Agronomy* 10 (11), S. 1790. DOI: 10.3390/agronomy10111790.

- Del Río, J. C.; Marques, G.; Rencoret, J.; Martínez, A. T.; Gutiérrez, A. (2007): Occurrence of naturally acetylated lignin units. In: *Journal of agricultural and food chemistry* 55 (14), S. 5461–5468. DOI: 10.1021/jf0705264.
- Deppe, H.-J.; Ernst, K. (1996): MDF - Mitteldichte Faserplatten. Leinfelden-Echterdingen: DRW-Verl.
- Dickinson, E. (2009): Hydrocolloids as emulsifiers and emulsion stabilizers. In: *Food Hydrocolloids* 23 (6), S. 1473–1482. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2008.08.005.
- Dietrichs, H. H.; Sinner, M.; Puls, J. (1978): Potential of Steaming Hardwoods and Straw for Feed and Food Production. In: *Holzforschung* 32 (6), S. 193–199. DOI: 10.1515/hfsg.1978.32.6.193.
- Dietz, T.; Börner, J.; Förster, J.; Braun, J. von (2018): Governance of the Bioeconomy: A Global Comparative Study of National Bioeconomy Strategies. In: *Sustainability* 10 (9), S. 3190. DOI: 10.3390/su10093190.
- Dimitrov, K.; Heydenrych, M. (2009): Relationship between the edgewise compression strength of corrugated board and the compression strength of liner and fluting medium papers. In: *Southern Forests: a Journal of Forest Science* 71 (3), S. 227–233. DOI: 10.2989/SF.2009.71.3.7.919.
- Donohoe, B. S.; Decker, S. R.; Tucker, M. P.; Himmel, M. E.; Vinzant, T. B. (2008): Visualizing lignin coalescence and migration through maize cell walls following thermochemical pretreatment. In: *Biotechnology and Bioengineering* 101 (5), S. 913–925. DOI: 10.1002/bit.21959.
- Döring, P.; Glasenapp, S.; Mantau, U. (2017): Holzwerkstoffindustrie 2015. Entwicklung der Produktionskapazität und Holzrohstoffnutzung. Universität Hamburg. Online verfügbar unter https://literatur.thuenen.de/digbib_extern/dn058690.pdf, zuletzt geprüft am 11.11.2021.
- Döring, P.; Mantau, U. (2012): Standorte der Holzwirtschaft. Sägeindustrie - Einschnitt und Sägenebenprodukte 2010. Universität Hamburg. Online verfügbar unter https://literatur.thuenen.de/digbib_extern/dn051270.pdf, zuletzt geprüft am 11.11.2021.

- Dunky, M. (1998): Urea–formaldehyde (UF) adhesive resins for wood. In: *International Journal of Adhesion and Adhesives* 18 (2), S. 95–107. DOI: 10.1016/S0143-7496(97)00054-7.
- Dunlop, A. P. (1948): Furfural Formation and Behavior. In: *Industrial & Engineering Chemistry* 40 (2), S. 204–209. DOI: 10.1021/ie50458a006.
- Ebringerová, A. (2005): Structural Diversity and Application Potential of Hemicelluloses. In: *Macromolecular Symposia* 232 (1), S. 1–12. DOI: 10.1002/masy.200551401.
- Ebringerová, A.; Hromádková, Z.; Heinze, T. (2005): Hemicellulose. In: Heinze, T. (Hg.): *Polysaccharides I*, Bd. 186. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag (Advances in Polymer Science), S. 1–67.
- Ekman, A.; Campos, M.; Lindahl, S.; Co, M.; Börjesson, P.; Karlsson, E. N.; Turner, C. (2013): Bioresource utilisation by sustainable technologies in new value-added biorefinery concepts – two case studies from food and forest industry. In: *Journal of Cleaner Production* 57, S. 46–58. DOI: 10.1016/j.jclepro.2013.06.003.
- EPF (2016): Annual Report 2015-2016. Hg. v. European Panel Federation. Brussels.
- Eseyin, A. E.; Steele, P. H. (2015): An overview of the applications of furfural and its derivatives. In: *International Journal of Advanced Chemistry* 3 (2), S. 42. DOI: 10.14419/ijac.v3i2.5048.
- Europäische Union (2008): DIRECTIVE 2008/98/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 19 November 2008 on waste and repealing certain Directives. Online verfügbar unter <https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:312:0003:0030:en:PDF>, zuletzt geprüft am 06.12.2019.
- EUWID (2018): Marktbericht für NawaRo-Holz. In: *EUWID Recycling und Entsorgung* (48), S. 23.
- Excoffier, G.; Peguy, A.; Rinaudo, M.; Vignon, M. R. (1991a): Evolution of Lignocellulosic Componentes During Steam Explosion. Potential Applications. In: Focher, B., Marzetti, A. und Crescenzi, V. (Hg.): *Steam Explosion Techniques: Fundamentals and Industrial Applications*. Proceedings of the International

- Workshop on Steam Explosion Techniques, Milan, Italy, 20-21 October 1988: Gordon and Breach Science Publishers, S. 83–95.
- Excoffier, G.; Toussaint, B.; Vignon, M. R. (1991b): Saccharification of steam-exploded poplar wood. In: *Biotechnology and Bioengineering* 38 (11), S. 1308–1317. DOI: 10.1002/bit.260381108.
- Fagerstedt, K. V.; Mellerowicz, E.; Gorshkova, T.; Ruel, K.; Joseleau, J.-P. (2014): Cell Wall Polymers in Reaction Wood. In: Gardiner, B., Barnett, J., Saranpää, P. und Gril, J. (Hg.): *The Biology of Reaction Wood*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg (Springer Series in Wood Science), S. 37–106.
- FAO (2020): FAO STAT: Forestry production and trade. Online verfügbar unter <http://www.fao.org/faostat/en/#data/FO>, zuletzt geprüft am 13.05.2020.
- Fengel, D.; Wegener, G. (1983): *Wood. Chemistry, ultrastructure, reactions*. Berlin, New York: Walter de Gruyter.
- Flamme, S.; Hams, S.; Bischoff, J.; Fricke, C. (2020): Evaluierung der Altholzverordnung im Hinblick auf eine notwendige Novellierung. Umweltbundesamt. Online verfügbar unter <https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/evaluierung-der-altholzverordnung-im-hinblick-auf>, zuletzt geprüft am 14.05.2021.
- Fleischer, O.; Marutzky, R. (2000): Hydrolyse von Harnstoff-Formaldehyd-Harzen: Auflösung des Spangefüges in Holzwerkstoffen durch hydrolytischen Abbau der Leimfuge. In: *Holz als Roh- und Werkstoff* 5 (58), S. 295–300.
- Focher, B.; Marzetti, A.; Crescenzi, V. (Hg.) (1991): *Steam Explosion Techniques: Fundamentals and Industrial Applications*. Proceedings of the International Workshop on Steam Explosion Techniques, Milan, Italy, 20-21 October 1988: Gordon and Breach Science Publishers.
- Förstner, U. (2004): *Umweltschutztechnik*. 6. Aufl. Berlin: Springer.
- Franke, R.; Roffael, E. (1998a): Zum Recycling von Span- und MDF-Platten. Teil 1: Über die Hydrolyseresistenz von ausgehärteten Harnstoff-Formaldehydharzen (UF-Harzen) in Span- und mitteldichten Faserplatten (MDF). In: *Holz als Roh- und Werkstoff* 56 (1), S. 79–82. DOI: 10.1007/s001070050268.

- Franke, R.; Roffael, E. (1998b): Zum Recycling von Span- und MDF-Platten. Teil 2: Einfluß der thermischen Behandlung von zerkleinerten UF-gebundenen Span- und MDF-Platten sowie Kiefernspänen auf die Formaldehyd- und Ammoniakabgabe. In: *Holz als Roh- und Werkstoff* 56 (6), S. 381–385. DOI: 10.1007/s001070050337.
- Galbe, M.; Zacchi, G. (2002): A review of the production of ethanol from softwood. In: *Applied Microbiology and Biotechnology* 59 (6), S. 618–628. DOI: 10.1007/s00253-002-1058-9.
- Garrote, G.; Domínguez, H.; Parajó, J. C. (1999): Hydrothermal processing of lignocellulosic materials. In: *Holz als Roh- und Werkstoff* 57 (3), S. 191–202. DOI: 10.1007/s001070050039.
- Garrote, G.; Domínguez, H.; Parajó, J. C. (2002): Interpretation of deacetylation and hemicellulose hydrolysis during hydrothermal treatments on the basis of the severity factor. In: *Process Biochemistry* 37 (10), S. 1067–1073. DOI: 10.1016/S0032-9592(01)00315-6.
- Gershenzon, J. (1984): Changes in the Levels of Plant Secondary Metabolites Under Water and Nutrient Stress. In: Timmermann, B. N., Steelink, C. und Loewus, F. A. (Hg.): *Phytochemical Adaptations to Stress*. Boston, MA: Springer US, S. 273–320.
- Gharehkhani, S.; Sadeghinezhad, E.; Kazi, S. N.; Yarmand, H.; Badarudin, A.; Safaei, M. R.; Zubir, M. N. M. (2015): Basic effects of pulp refining on fiber properties--a review. In: *Carbohydrate Polymers* 115, S. 785–803. DOI: 10.1016/j.carbpol.2014.08.047.
- Ghavidel, A.; Hofmann, T.; Bak, M.; Sandu, I.; Vasilache, V. (2020): Comparative archaeometric characterization of recent and historical oak (*Quercus* spp.) wood. In: *Wood Science and Technology* 54 (5), S. 1121–1137. DOI: 10.1007/s00226-020-01202-4.
- Grigsby, W. J.; Carpenter, J. E. P.; Sargent, R. (2014a): Investigating the Extent of Urea Formaldehyde Resin Cure in Medium Density Fiberboard: Resin Extractability and Fiber Effects. In: *Journal of Wood Chemistry and Technology* 34 (3), S. 225–238. DOI: 10.1080/02773813.2013.861850.

- Grigsby, W. J.; Thumm, A.; Carpenter, J. E.; Hati, N. (2014b): Investigating the extent of urea formaldehyde resin cure in medium density fibreboard: Characterisation of extractable resin components. In: *International Journal of Adhesion and Adhesives* 50, S. 50–56. DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2013.12.020.
- Guimmarèlla, N. (2018): Fundamental Aspects of Lignin Carbohydrate Complexes (LCC): Mechanisms, Recalcitrance and Material concepts. Dissertation. KTH Royal Institute of Technology, Stockholm.
- Hagel, S.; Joy, J.; Cicala, G.; Saake, B. (2021a): Recycling of Waste MDF by Steam Refining: Evaluation of Fiber and Paper Strength Properties. In: *Waste and Biomass Valorization* 12, S. 5701–5713. DOI: 10.1007/s12649-021-01391-4.
- Hagel, S.; Lüßenhop, P.; Walk, S.; Kirjoranta, S.; Ritter, A.; Bastidas Jurado, C. G.; Mikkonen, K. S.; Tenkanen, M.; Körner, I.; Saake, B. (2021b): Valorization of Urban Street Tree Pruning Residues in Biorefineries by Steam Refining: Conversion Into Fibers, Emulsifiers, and Biogas. In: *Frontiers in Chemistry* 9. DOI: 10.3389/fchem.2021.779609.
- Hagel, S.; Saake, B. (2020): Fractionation of Waste MDF by Steam Refining. In: *Molecules* 25 (9). DOI: 10.3390/molecules25092165.
- Hakkila, P. (1989): Utilization of Residual Forest Biomass. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- Harris, J. (1975): ACID HYDROLYSIS AND DEHYDRATION REACTIONS FOR UTILIZING PLANT CARBOHYDRATES. In: Proceedings of the Eighth Cellulose Conference. APPLIED POLYMER SYMPOSIA. New York, 19-23.5.1975. New York: John Wiley & Sons, S. 131–144.
- Havlík, P.; Schneider, U. A.; Schmid, E.; Böttcher, H.; Fritz, S.; Skalský, R.; Aoki, K.; Cara, S. de; Kindermann, G.; Kraxner, F.; Leduc, S.; McCallum, I.; Mosnier, A.; Sauer, T.; Obersteiner, M. (2011): Global land-use implications of first and second generation biofuel targets. In: *Energy policy* 39 (10), S. 5690–5702. DOI: 10.1016/j.enpol.2010.03.030.
- Heitz, M.; Carrasco, F.; Rubio, M.; Chauvette, G.; Chornet, E.; Jaulin, L.; Overend, R. P. (1986): Generalized correlations for the aqueous liquefaction of

- lignocellulosics. In: *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 64 (4), S. 647–650. DOI: 10.1002/cjce.5450640416.
- Heitz, M.; et al (1991): Fractionation of *Populus tremuloides* at the pilot plant scale: Optimization of steam pretreatment conditions using the STAKE II technology. In: *Bioresource Technology* 35 (1), S. 23–32. DOI: 10.1016/0960-8524(91)90078-X.
- Hendriks, A. T. W. M.; Zeeman, G. (2009): Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. In: *Bioresource Technology* 100 (1), S. 10–18. DOI: 10.1016/j.biortech.2008.05.027.
- Henrikson, G. (2009): Lignin. In: Gellerstedt, G., Ek, M. und Henriksson, G. (Hg.): *Wood Chemistry and Biotechnology*. Berlin: De Gruyter (Pulp and Paper Chemistry and Technology).
- Henrikson, G.; Brännvall, E.; Lennholm, H. (2009): The Trees. In: Gellerstedt, G., Ek, M. und Henriksson, G. (Hg.): *Wood Chemistry and Biotechnology*. Berlin: De Gruyter (Pulp and Paper Chemistry and Technology).
- Henrikson, G.; Lennholm, H. (2009): Cellulose and Carbohydrate Chemistry. In: Gellerstedt, G., Ek, M. und Henriksson, G. (Hg.): *Wood Chemistry and Biotechnology*. Berlin: De Gruyter (Pulp and Paper Chemistry and Technology), S. 71–100.
- Heyn, A. (1969): The elementary fibril and supermolecular structure of cellulose in soft wood fiber. In: *Journal of Ultrastructure Research* 26 (1-2), S. 52–68. DOI: 10.1016/s0022-5320(69)90035-5.
- Hortsch, R.; Corvo, P. (2020): The Biorefinery Concept: Producing Cellulosic Ethanol from Agricultural Residues. In: *Chemie Ingenieur Technik* 92 (11), S. 1803–1809. DOI: 10.1002/cite.202000203.
- Hoydonckx, H. E.; van Rhijn, W. M.; van Rhijn, W.; Vos, D. E. de; Jacobs, P. A. (2000): Furfural and Derivatives. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Hubbe, M.; Venditti, R.; Rojas, O. (2007): What happens to cellulosic fibers during papermaking and recycling? A review. In: *bioresources* 2 (4), S. 739–788.

- IPCC (2014): Climate change 2014. Impacts, adaptation and vulnerability. Part A, Volume 1: Global and sectoral aspects. Working group II contribution to the IPCC fifth assessment report. Cambridge: Cambridge University Press.
- Irle, M.; Barbu, M.; Reh, R.; Bergland, L.; Rowell, R. (2013): Wood Composites. In: Rowell, R. (Hg.): Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites. Second Edition. Boca Raton, Fla.: CRC Press, S. 321–412.
- Irle, M.; Privat, F.; Couret, L.; Belloncle, C.; Déroubaix, G.; Bonnin, E.; Cathala, B. (2018): Advanced recycling of post-consumer solid wood and MDF. In: *Wood Material Science & Engineering* 11 (4), S. 1–5. DOI: 10.1080/17480272.2018.1427144.
- Islam, M. K.; Wang, H.; Rehman, S.; Dong, C.; Hsu, H.-Y.; Lin, C. S. K.; Leu, S.-Y. (2020): Sustainability metrics of pretreatment processes in a waste derived lignocellulosic biomass biorefinery. In: *Bioresource Technology* 298, S. 122558. DOI: 10.1016/j.biortech.2019.122558.
- Janzon, R.; Schütt, F.; Oldenburg, S.; Fischer, E.; Körner, I.; Saake, B. (2014): Steam pretreatment of spruce forest residues: optimal conditions for biogas production and enzymatic hydrolysis. In: *Carbohydrate Polymers* 100, S. 202–210. DOI: 10.1016/j.carbpol.2013.04.093.
- Kamm, B. (2007): Produktion von Plattformchemikalien und Synthesegas aus Biomasse. In: *Angewandte Chemie* 119 (27), S. 5146–5149. DOI: 10.1002/ange.200604514.
- Kamm, B.; Kamm, M. (2004): Principles of biorefineries. In: *Applied Microbiology and Biotechnology* 64 (2), S. 137–145. DOI: 10.1007/s00253-003-1537-7.
- Kamm, B.; Kamm, M.; Schmidt, M.; Hirth, T.; Schulze, M. (2005): Lignocellulose-based Chemical Products and Product Family Trees. In: Kamm, B., Gruber, P. R. und Kamm, M. (Hg.): Biorefineries-Industrial Processes and Products. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, S. 97–149.
- Klupsch, R. (2000): Untersuchungen zur Herstellung von Chemiezellstoff aus Aspen- und Buchenholz nach dem Dampfdruck-Extraktionsverfahren. Dissertation. Universität Hamburg, Hamburg. Chemische Holztechnologie.

- Ko, C.-H.; Yang, B.-Y.; Lin, L.-D.; Chang, F.-C.; Chen, W.-H. (2020): Impact of pretreatment methods on production of bioethanol and nanocrystalline cellulose. In: *Journal of Cleaner Production* 254, S. 119914. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.119914.
- Koch, G. (2006): Raw Material for Pulp. In: Sixta, H. (Hg.): *Handbook of Pulp*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, S. 21–68.
- Kokta, B.; Ahmed, A.; (Keine Angabe) (1998): Steam Explosion Pulping. In: Young, R. A. und Akhtar, M. (Hg.): *Environmentally friendly technologies for the pulp and paper industry*. New York, NY: John Wiley, S. 191–214.
- Kokta, B. V. (1991): Steam Explosion Pulping. In: Focher, B., Marzetti, A. und Crescenzi, V. (Hg.): *Steam Explosion Techniques: Fundamentals and Industrial Applications*. Proceedings of the International Workshop on Steam Explosion Techniques, Milan, Italy, 20-21 October 1988: Gordon and Breach Science Publishers, S. 164–206.
- Krafft, M. J.; Bendler, M.; Schreiber, A.; Saake, B. (2020): Steam Refining with Subsequent Alkaline Lignin Extraction as an Alternative Pretreatment Method to Enhance the Enzymatic Digestibility of Corn Stover. In: *Agronomy* 10 (6), S. 811. DOI: 10.3390/agronomy10060811.
- Kraft, R. (2007): *Zur chemisch-technologischen Verwertung von gebrauchten Holzwerkstoffen und HolZRinden*. Göttingen: Cuvillier.
- Kumar, R.; Hu, F.; Sannigrahi, P.; Jung, S.; Ragauskas, A. J.; Wyman, C. E. (2013): Carbohydrate derived-pseudo-lignin can retard cellulose biological conversion. In: *Biotechnology and Bioengineering* 110 (3), S. 737–753. DOI: 10.1002/bit.24744.
- Kumari, D.; Singh, R. (2018): Pretreatment of lignocellulosic wastes for biofuel production: A critical review. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 90, S. 877–891. DOI: 10.1016/j.rser.2018.03.111.
- Kusiak, W.; Majka, J.; Ratajczak, I.; Górska, M.; Zborowska, M. (2020): Evaluation of Environmental Impact on Selected Properties of Lime (*Tilia Cordata* Mill.) Wood. In: *Forests* 11 (7), S. 746. DOI: 10.3390/f11070746.

- Lee, M.; Prewitt, L.; Mun, S. P. (2015): Environmental Assessments of Leachate from Medium Density Fiberboard in a Simulated Landfill. In: *Journal of the Korean Wood Science and Technology* 43 (5), S. 548–557. DOI: 10.5658/WOOD.2015.43.5.548.
- Lehtonen, M.; Merinen, M.; Kilpeläinen, P. O.; Xu, C.; Willför, S. M.; Mikkonen, K. S. (2018): Phenolic residues in spruce galactoglucomannans improve stabilization of oil-in-water emulsions. In: *Journal of colloid and interface science* 512, S. 536–547. DOI: 10.1016/j.jcis.2017.10.097.
- Lehtonen, M.; Teräslahti, S.; Xu, C.; Yadav, M. P.; Lampi, A.-M.; Mikkonen, K. S. (2016): Spruce galactoglucomannans inhibit lipid oxidation in rapeseed oil-in-water emulsions. In: *Food Hydrocolloids* 58, S. 255–266. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2016.03.006.
- Leslie, D.; Reimer, S. (2003): Fashioning furniture: restructuring the furniture commodity chain. In: *Area* 35 (4), S. 427–437. DOI: 10.1111/j.0004-0894.2003.00192.x.
- Li, H.; Saeed, A.; Jahan, M. S.; Ni, Y.; van Heiningen, A. R. (2010): Hemicellulose Removal from Hardwood Chips in the Pre-Hydrolysis Step of the Kraft-Based Dissolving Pulp Production Process. In: *Journal of Wood Chemistry and Technology* 30 (1), S. 48–60. DOI: 10.1080/02773810903419227.
- Li, J.; Henriksson, G.; Gellerstedt, G. (2005): Carbohydrate Reactions During High-Temperature Steam Treatment of Aspen Wood. In: *Applied Biochemistry and Biotechnology* 125 (3), S. 175–188. DOI: 10.1385/ABAB:125:3:175.
- Li, J.; Henriksson, G.; Gellerstedt, G. (2007): Lignin depolymerization/repolymerization and its critical role for delignification of aspen wood by steam explosion. In: *Bioresource Technology* 98 (16), S. 3061–3068. DOI: 10.1016/j.biortech.2006.10.018.
- Libby, C. E. (Hg.) (1962): *Pulp and Paper Science and Technology: Pulp*. New York: McGraw-Hill (Pulp and Paper Science and Technology).
- Lindholm, C.-A. (1999): Bleaching. In: Sundholm, J. (Hg.): *Mechanical Pulping*. Helsinki: Fapet Oy (Papermaking science and technology, Volume 5), S. 312–343.

- Lindström, T. (2017): Aspects on nanofibrillated cellulose (NFC) processing, rheology and NFC-film properties. In: *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 29, S. 68–75. DOI: 10.1016/j.cocis.2017.02.005.
- Lubis, M. A. R.; Hong, M.-K.; Park, B.-D. (2018): Hydrolytic Removal of Cured Urea–Formaldehyde Resins in Medium-Density Fiberboard for Recycling. In: *Journal of Wood Chemistry and Technology* 38 (1), S. 1–14. DOI: 10.1080/02773813.2017.1316741.
- Macdonald, R. G.; Franklin, J. N. (1969): Pulp And Paper Manufacture. The Pulping Of Wood: McGraw-Hill Book Company.
- Mantanis, G. I.; Athanassiadou, E. T.; Barbu, M. C.; Wijnendaele, K. (2018): Adhesive systems used in the European particleboard, MDF and OSB industries. In: *Wood Material Science & Engineering* 13 (2), S. 104–116. DOI: 10.1080/17480272.2017.1396622.
- Martin-Sampedro; Eugenio; Villar (2011): Integration of kraft pulping on a forest biorefinery by the addition of a steam explosion pretreatment. In: *bioresources* 6 (1), S. 513–528.
- Martin-Sampedro, R.; Eugenio, M. E.; Moreno, J. A.; Revilla, E.; Villar, J. C. (2014): Integration of a kraft pulping mill into a forest biorefinery: Pre-extraction of hemicellulose by steam explosion versus steam treatment. In: *Bioresource Technology* 153, S. 236–244. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.11.088.
- Mason, W. H. (1928): Apparatus for and process of explosion fibrillation of lignocellulose material. United States Patent 1655618.
- McClements, D. J. (2016): Food emulsions. Principles, practices, and techniques. 3. Aufl. Boca Raton, Fla.: CRC Press.
- Meinlschmidt, P.; Berthold, D.; Briesemeister, R. (2013): Neue Wege der Sortierung und Wiederverwertung von Altholz. In: Thomé-Kozmiensky, K. J. und Goldmann, D. (Hg.): Recycling und Rohstoffe. Neuruppin: TK-Verl. (6).
- Meinlschmidt, P.; Mauruschat, D.; Briesemeister, R. (2016): Altholzsituation in Europa und Deutschland. In: *Chemie Ingenieur Technik* 88 (4), S. 475–482. DOI: 10.1002/cite.201500023.

- Mikkonen, K. S. (2020): Strategies for structuring diverse emulsion systems by using wood lignocellulose-derived stabilizers. In: *Green Chemistry* 22 (4), S. 1019–1037. DOI: 10.1039/C9GC04457D.
- Mikkonen, K. S.; Kirjoranta, S.; Xu, C.; Hemming, J.; Pranovich, A.; Bhattarai, M.; Peltonen, L.; Kilpeläinen, P.; Maina, N.; Tenkanen, M.; Lehtonen, M.; Willför, S. (2019): Environmentally-compatible alkyd paints stabilized by wood hemicelluloses. In: *Industrial Crops and Products* 133, S. 212–220. DOI: 10.1016/j.indcrop.2019.03.017.
- Mikkonen, K. S.; Merger, D.; Kilpeläinen, P.; Murtomäki, L.; Schmidt, U. S.; Wilhelm, M. (2016a): Determination of physical emulsion stabilization mechanisms of wood hemicelluloses via rheological and interfacial characterization. In: *Soft matter* 12 (42), S. 8690–8700. DOI: 10.1039/C6SM01557C.
- Mikkonen, K. S.; Stevanic, J. S.; Joly, C.; Dole, P.; Pirkkalainen, K.; Serimaa, R.; Salmén, L.; Tenkanen, M. (2011): Composite films from spruce galactoglucomannans with microfibrillated spruce wood cellulose. In: *Cellulose* 18 (3), S. 713–726. DOI: 10.1007/s10570-011-9524-0.
- Mikkonen, K. S.; Tenkanen, M. (2012): Sustainable food-packaging materials based on future biorefinery products: Xylans and mannans. In: *Trends in Food Science & Technology* 28 (2), S. 90–102. DOI: 10.1016/j.tifs.2012.06.012.
- Mikkonen, K. S.; Tenkanen, M.; Cooke, P.; Xu, C.; Rita, H.; Willför, S.; Holmbom, B.; Hicks, K. B.; Yadav, M. P. (2009): Mannans as stabilizers of oil-in-water beverage emulsions. In: *Food Science and Technology* 42 (4), S. 849–855. DOI: 10.1016/j.lwt.2008.11.010.
- Mikkonen, K. S.; Xu, C.; Berton-Carabin, C.; Schroën, K. (2016b): Spruce galactoglucomannans in rapeseed oil-in-water emulsions: Efficient stabilization performance and structural partitioning. In: *Food Hydrocolloids* 52, S. 615–624. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2015.08.009.
- Mohr, A.; Raman, S. (2013): Lessons from first generation biofuels and implications for the sustainability appraisal of second generation biofuels. In: *Energy policy* 63 (100), S. 114–122. DOI: 10.1016/j.enpol.2013.08.033.

- Moon, R. J.; Martini, A.; Nairn, J.; Simonsen, J.; Youngblood, J. (2011): Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. In: *Chemical Society reviews* 40 (7), S. 3941–3994. DOI: 10.1039/c0cs00108b.
- Nghiem, N.; Kleff, S.; Schwegmann, S. (2017): Succinic Acid: Technology Development and Commercialization. In: *Fermentation* 3 (2), S. 26. DOI: 10.3390/fermentation3020026.
- Nishimura, H.; Kamiya, A.; Nagata, T.; Katahira, M.; Watanabe, T. (2018): Direct evidence for α ether linkage between lignin and carbohydrates in wood cell walls. In: *Scientific reports* 8 (1), S. 6538. DOI: 10.1038/s41598-018-24328-9.
- Nuryawan, A.; Park, B.-D.; Singh, A. P. (2014): Penetration of urea–formaldehyde resins with different formaldehyde/urea mole ratios into softwood tissues. In: *Wood Science and Technology* 48 (5), S. 889–902. DOI: 10.1007/s00226-014-0649-9.
- Öhgren, K.; Bura, R.; Lesnicki, G.; Saddler, J.; Zacchi, G. (2007): A comparison between simultaneous saccharification and fermentation and separate hydrolysis and fermentation using steam-pretreated corn stover. In: *Process Biochemistry* 42 (5), S. 834–839. DOI: 10.1016/j.procbio.2007.02.003.
- Oldenburger, J. (2010): Landscape care wood and other wooded land. In: EUwood - Real potential for changes in growth and use of EU forests. Final report. Hamburg, S. 80–88.
- Overend, R. P.; Chornet, E.; Gascoigne, J. A. (1987): Fractionation of Lignocellulosics by Steam-Aqueous Pretreatments [and Discussion]. In: *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 321 (1561), S. 523–536. DOI: 10.1098/rsta.1987.0029.
- Pal, P.; Kumar, R.; Banerjee, S. (2016): Manufacture of gluconic acid: A review towards process intensification for green production. In: *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 104, S. 160–171. DOI: 10.1016/j.cep.2016.03.009.
- Pan, X.; Xie, D.; Gilkes, N.; Gregg, D. J.; Saddler, J. N. (2005): Strategies to Enhance the Enzymatic Hydrolysis of Pretreated Softwood with High Residual Lignin Content. In: Davison, B. H., Evans, B. R., Finkelstein, M. und McMillan, J. D.

- (Hg.): Twenty-Sixth Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals. Totowa, NJ: Humana Press, S. 1069–1079.
- Park, B.-D.; Jeong, H.-W. (2011): Hydrolytic stability and crystallinity of cured urea–formaldehyde resin adhesives with different formaldehyde/urea mole ratios. In: *International Journal of Adhesion and Adhesives* 31 (6), S. 524–529. DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2011.05.001.
- Patel, A. K.; Pandey, A.; Singhania, R. R. (2019): Production of Cellulolytic Enzymes for Lignocellulosic Biomass Hydrolysis. In: *Biofuels: Alternative Feedstocks and Conversion Processes for the Production of Liquid and Gaseous Biofuels*: Elsevier, S. 401–426.
- Pauleit, S.; Jones, N.; Garcia-Martin, G.; Garcia-Valdecantos, J. L.; Rivière, L. M.; Vidal-Beaudet, L.; Bodson, M.; Randrup, T. B. (2002): Tree establishment practice in towns and cities – Results from a European survey. In: *Urban Forestry & Urban Greening* 1 (2), S. 83–96. DOI: 10.1078/1618-8667-00009.
- Perlt, E.; Domaros, M. von; Kirchner, B.; Ludwig, R.; Weinhold, F. (2017): Predicting the Ionic Product of Water. In: *Scientific reports* 7 (1), S. 10244. DOI: 10.1038/s41598-017-10156-w.
- Pizzi, A.; Mittal, K. L. (2003): *Handbook of Adhesive Technology*, Revised and Expanded. 2nd ed. Hoboken: Taylor and Francis.
- Prosvirnikov, D. B.; Safin, R. G.; Zakirov, S. R. (2018): Microcrystalline Cellulose Based on Cellulose Containing Raw Material Modified by Steam Explosion Treatment. In: *Solid State Phenomena* 284, S. 773–778. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.284.773.
- Puls, J.; Ayla, C.; Dietrichs, H. H. (1982): Chemicals and ruminant feed from lignocelluloses by the steaming-extraction process. In: *Journal of Applied Polymer Science* 37.
- Puls, J.; Poutanen, K.; Körner, H.-U.; Viikari, L. (1985): Biotechnical utilization of wood carbohydrates after steaming pretreatment. In: *Applied Microbiology and Biotechnology* 22 (6), S. 416–423. DOI: 10.1007/BF00252783.

- Rackemann, D. W.; Doherty, W. O. S. (2011): The conversion of lignocellulosics to levulinic acid. In: *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 5 (2), S. 198–214. DOI: 10.1002/bbb.267.
- Ralph, J.; Lundquist, K.; Brunow, G.; Lu, F.; Kim, H.; Schatz, P. F.; Marita, J. M.; Hatfield, R. D.; Ralph, S. A.; Christensen, J. H.; Boerjan, W. (2004): Lignins: Natural polymers from oxidative coupling of 4-hydroxyphenyl- propanoids. In: *Phytochemistry Reviews* 3 (1-2), S. 29–60. DOI: 10.1023/B:PHYT.0000047809.65444.a4.
- Ramos, L. P. (2003): The chemistry involved in the steam treatment of lignocellulosic materials. In: *Química Nova* 26 (6), S. 863–871. DOI: 10.1590/S0100-40422003000600015.
- Rasmussen, H.; Sørensen, H. R.; Meyer, A. S. (2014): Formation of degradation compounds from lignocellulosic biomass in the biorefinery: sugar reaction mechanisms. In: *Carbohydrate Research* 385, S. 45–57. DOI: 10.1016/j.carres.2013.08.029.
- Rinaldi, R.; Jastrzebski, R.; Clough, M. T.; Ralph, J.; Kennema, M.; Bruijninx, P. C. A.; Weckhuysen, B. M. (2016): Wege zur Verwertung von Lignin: Fortschritte in der Biotechnik, der Bioraffination und der Katalyse. In: *Angewandte Chemie* 128 (29), S. 8296–8354. DOI: 10.1002/ange.201510351.
- Roffael, E.; Hüster, H.-G. (2012): Complex chemical interactions on thermo hydrolytic degradation of urea formaldehyde resins (UF-resins) in recycling UF-bonded boards. In: *European Journal of Wood and Wood Products* 70 (4), S. 401–405. DOI: 10.1007/s00107-011-0574-7.
- Rommeiß, N.; Thrän, D.; Schlägl, T.; Daniel, J.; Scholwin, F. (2006): Energetische Verwertung von Grünabfällen aus dem Straßenbetriebsdienst. Hg. v. Bundesanstalt für Straßenwesen. Wirtschaftsverlag NW (V 150).
- Rosatella, A. A.; Simeonov, S. P.; Frade, R. F. M.; Afonso, C. A. M. (2011): 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) as a building block platform: Biological properties, synthesis and synthetic applications. In: *Green Chemistry* 13 (4), S. 754. DOI: 10.1039/c0gc00401d.

- Ruelle, J. (2014): Morphology, Anatomy and Ultrastructure of Reaction Wood. In: Gardiner, B., Barnett, J., Saranpää, P. und Gril, J. (Hg.): *The Biology of Reaction Wood*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg (Springer Series in Wood Science), S. 13–35.
- Rydholm, S. A. (1965): *Pulping processes*. New York: Interscience.
- Salmen, L. (1982): Temperature and water induced softening behaviour of wood fiber based materials. Online verfügbar unter https://www.researchgate.net/profile/lennart-salmen/publication/28594292_temperature_and_water_induced_softening_behaviour_of_wood_fiber_based_materials.
- Salmén, L. (1990): On the Interaction Between Moisture and Wood Fibre Materials. In: *MRS Proceedings* 197. DOI: 10.1557/PROC-197-193.
- Salmén, L.; Lucander, M.; Härlönen, E.; Sundholm, J. (1999): Fundamentals of mechanical pulping. In: Sundholm, J. (Hg.): *Mechanical Pulping*. Helsinki: Fapet Oy (Papermaking science and technology, Volume 5), S. 34–61.
- Sandberg, C.; Hill, J.; Jackson, M. (2020): On the development of the refiner mechanical pulping process – a review. In: *Nordic Pulp & Paper Research Journal* 35 (1), S. 1–17. DOI: 10.1515/npprj-2019-0083.
- Sannigrahi, P.; Kim, D. H.; Jung, S.; Ragauskas, A. (2011): Pseudo-lignin and pretreatment chemistry. In: *Energy and Environmental Science* 4 (4), S. 1306–1310. DOI: 10.1039/c0ee00378f.
- Sasaki, C.; Wanaka, M.; Takagi, H.; Tamura, S.; Asada, C.; Nakamura, Y. (2013): Evaluation of epoxy resins synthesized from steam-exploded bamboo lignin. In: *Industrial Crops and Products* 43, S. 757–761. DOI: 10.1016/j.indcrop.2012.08.018.
- Sato, H.; Hirata, F. (1998): Theoretical Study for Autoionization of Liquid Water: Temperature Dependence of the Ionic Product ($p K_w$). In: *The Journal of Physical Chemistry A* 102 (15), S. 2603–2608. DOI: 10.1021/jp973364v.
- Schieb, P.-A.; Lescieux-Katir, H.; Thénot, M.; Clément-Larosière, B. (2015): *Biorefinery 2030. Future Prospects for the Bioeconomy*. Auflage 2015. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.

- Schneider, T.; Roffael, E.; Windeisen, E.; Wegener, G. (2004): Einfluss der Aufschlussstemperatur auf lösliche Kohlenhydrate bei der TMP-Herstellung. In: *European Journal of Wood and Wood Products* 62 (4), S. 321–322. DOI: 10.1007/s00107-004-0491-0.
- Schramm, L. L. (2014): Emulsions, Foams, Suspensions, and Aerosols. Microscience and applications. 2nd edition. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Schröder, T.; Lauven, L.-P.; Sowlati, T.; Geldermann, J. (2019): Strategic planning of a multi-product wood-biorefinery production system. In: *Journal of Cleaner Production* 211, S. 1502–1516. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.12.004.
- Schütt, F.; Haas, N. P.; Dehne, L.; Koch, G.; Janzon, R.; Saake, B. (2013): Steam pretreatment for enzymatic hydrolysis of poplar wood: comparison of optimal conditions with and without SO₂ impregnation. In: *Holzforschung* 67 (1), S. 9–17. DOI: 10.1515/hf-2012-0076.
- Shimizu, K.; Sudo, K.; Ono, H.; Ishihara, M.; Fujii, T.; Hishiyama, S. (1998): Integrated process for total utilization of wood components by steam-explosion pretreatment. In: *Biomass and Bioenergy* 14 (3), S. 195–203. DOI: 10.1016/S0961-9534(97)10044-7.
- Shinde, S. D.; Meng, X.; Kumar, R.; Ragauskas, A. J. (2018): Recent advances in understanding the pseudo-lignin formation in a lignocellulosic biorefinery. In: *Green Chemistry* 20 (10), S. 2192–2205. DOI: 10.1039/c8gc00353j.
- Shrotri, A.; Kobayashi, H.; Fukuoka, A. (2017): Catalytic Conversion of Structural Carbohydrates and Lignin to Chemicals. In: Song, C. (Hg.): *Advances in catalysis*, Bd. 60. Amsterdam: Academic Press (60), S. 59–123.
- Singh, A. P.; Causin, V.; Nuryawan, A.; Park, B.-D. (2014): Morphological, chemical and crystalline features of urea–formaldehyde resin cured in contact with wood. In: *European Polymer Journal* 56, S. 185–193. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2014.04.014.
- Singh, A. P.; Nuryawan, A.; Park, B.-D.; Lee, K. H. (2015a): Urea-formaldehyde resin penetration into *Pinus radiata* tracheid walls assessed by TEM-EDXS. In: *Holzforschung* 69 (3), S. 303–306. DOI: 10.1515/hf-2014-0103.

- Singh, J.; Suhag, M.; Dhaka, A. (2015b): Augmented digestion of lignocellulose by steam explosion, acid and alkaline pretreatment methods: a review. In: *Carbohydrate Polymers* 117, S. 624–631. DOI: 10.1016/j.carbpol.2014.10.012.
- Sixta, H. (Hg.) (2006): Handbook of Pulp. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH.
- Sjöman, H.; Östberg, J.; Bühler, O. (2012): Diversity and distribution of the urban tree population in ten major Nordic cities. In: *Urban Forestry & Urban Greening* 11 (1), S. 31–39. DOI: 10.1016/j.ufug.2011.09.004.
- Steinbach, D.; Kruse, A.; Sauer, J. (2017): Pretreatment technologies of lignocellulosic biomass in water in view of furfural and 5-hydroxymethylfurfural production- A review. In: *Biomass Conversion and Biorefinery* 7 (2), S. 247–274. DOI: 10.1007/s13399-017-0243-0.
- Stücker, A.; Schütt, F.; Saake, B.; Lehnen, R. (2016): Lignins from enzymatic hydrolysis and alkaline extraction of steam refined poplar wood: Utilization in lignin-phenol-formaldehyde resins. In: *Industrial Crops and Products* 85, S. 300–308. DOI: 10.1016/j.indcrop.2016.02.062.
- Suchsland, O.; Woodson, G. (1987): Fiberboard Manufacturing Practices in the United States. Agriculture Handbook No. 640. Virginia: U.S. Department of Agriculture Forest Service.
- Sudo, K.; Shimizu, K. (1992): A new carbon fiber from lignin. In: *Journal of Applied Polymer Science* 44 (1), S. 127–134. DOI: 10.1002/app.1992.070440113.
- Sudo, K.; Shimizu, K.; Ishii, T.; Fujii, T.; Nagasawa, S. (1986): Enzymatic Hydrolysis of Woods - Part IX. Catalyzed Steam Explosion of Softwood. In: *Holzforschung* 40 (6), S. 339–345. DOI: 10.1515/hfsg.1986.40.6.339.
- Sundholm, J. (1999): History of mechanical pulping. In: Sundholm, J. (Hg.): *Mechanical Pulping*. Helsinki: Fapet Oy (Papermaking science and technology, Volume 5), S. 22–33.
- Tadros, T. F. (2013): Emulsion formation and stability. Weinheim: Wiley-VCH.
- Takigawa, A. (1987): Feeding Value of Steamed Wood and Explosively Depressurized Wood. In: *Japan Agricultural Research Quarterly* 20 (4), S. 282–291.

- Online verfügbar unter <https://www.jircas.go.jp/lo/publication/jarq/20/4/282>, zuletzt geprüft am 19.05.2021.
- Tanahashi, M. (1990): Characterization and degradation mechanisms of wood components by steam explosion and utilization of exploded wood. Wood Research Institute Kyoto. Kyoto, Japan. Online verfügbar unter <https://repository.kulib.kyoto-u.ac.jp/dspace/bitstream/2433/53271/1/kj00000017898.pdf>, zuletzt geprüft am 12.08.2021.
- Tarasov, D.; Leitch, M.; Fatehi, P. (2018): Lignin-carbohydrate complexes: properties, applications, analyses, and methods of extraction: a review. In: *Biotechnology for biofuels* 11, S. 269. DOI: 10.1186/s13068-018-1262-1.
- Teleman, A. (2009): Hemicelluloses and Pectins. In: Gellerstedt, G., Ek, M. und Henriksson, G. (Hg.): *Wood Chemistry and Biotechnology*. Berlin: De Gruyter (Pulp and Paper Chemistry and Technology).
- Themelis, N. J.; Ulloa, P. A. (2007): Methane generation in landfills. In: *Renewable Energy* 32 (7), S. 1243–1257. DOI: 10.1016/j.renene.2006.04.020.
- Thrän, D.; Arendt, O.; Adwiraah, H.; Kaltschmitt, M. (2016): Nebenprodukte, Rückstände und Abfälle. In: Kaltschmitt, M., Hartmann, H. und Hofbauer, H. (Hg.): *Energie aus Biomasse*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, S. 273–323.
- Timell, T. E. (1967): Recent progress in the chemistry of wood hemicelluloses. In: *Wood Science and Technology* 1 (1), S. 45–70. DOI: 10.1007/BF00592255.
- Timell, T. E. (1969): The chemical composition of tension wood. In: *Svensk Papperstidn* (72), S. 173–181.
- Timell, T. E. (1982): Recent progress in the chemistry and topochemistry of compression wood. In: *Wood Science and Technology* 16 (2), S. 83–122. DOI: 10.1007/BF00351097.
- Troncoso-Ortega, E.; Castillo, R. D. P.; Reyes-Contreras, P.; Castaño-Rivera, P.; Teixeira Mendonça, R.; Schiappacasse, N.; Parra, C. (2021): Effects on Lignin Redistribution in Eucalyptus globulus Fibres Pre-Treated by Steam Explosion: A

- Microscale Study to Cellulose Accessibility. In: *Biomolecules* 11 (4). DOI: 10.3390/biom11040507.
- Tye, Y. Y.; Lee, K. T.; Wan Abdullah, W. N.; Leh, C. P. (2016): The world availability of non-wood lignocellulosic biomass for the production of cellulosic ethanol and potential pretreatments for the enhancement of enzymatic saccharification. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 60, S. 155–172. DOI: 10.1016/j.rser.2016.01.072.
- Ulbricht, R.; Northup, S.; Thomas, J. (1984): A Review of 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) in Parenteral Solutions. In: *Toxicological Sciences* 4 (5), S. 843–853. DOI: 10.1093/toxsci/4.5.843.
- United States Environmental Protection Agency (2020): Advancing Sustainable Materials Management: 2018 Tables and Figures. Assessing Trends in Materials Generation and Management in the United States. Online verfügbar unter <https://www.epa.gov/facts-and-figures-about-materials-waste-and-recycling/advancing-sustainable-materials-management>, zuletzt geprüft am 13.05.2021.
- Valoppi, F.; Lahtinen, M. H.; Bhattarai, M.; Kirjoranta, S. J.; Juntti, V. K.; Peltonen, L. J.; Kilpeläinen, P. O.; Mikkonen, K. S. (2019): Centrifugal fractionation of softwood extracts improves the biorefinery workflow and yields functional emulsifiers. In: *Green Chemistry* 21 (17), S. 4691–4705. DOI: 10.1039/C9GC02007A.
- van Heiningen, A. (2006): Converting a Kraft pulp mill into an integrated forest biorefinery. In: *Pulp and Paper Canada -Ontario-* 107 (6), S. 38–43.
- VDW (Hg.) (2020): Jahresbericht der Wellpappenindustrie 19/20. Verband der Wellpappen-Industrie e.V. Darmstadt. Online verfügbar unter <https://www.wellpappen-industrie.de/verband/publikationen/jahresbericht.html>, zuletzt geprüft am 15.07.2020.
- Výbohová, E.; Geffertová, J.; Geffert, A. (2018): Impact of steaming on the chemical composition of maple wood. In: *Bioresources* 13 (3), S. 5862–5874. DOI: 10.15376/biores.13.3.5862-5874.

- Wettstein, S. G.; Alonso, D. M.; Gürbüz, E. I.; Dumesic, J. A. (2012): A roadmap for conversion of lignocellulosic biomass to chemicals and fuels. In: *Current Opinion in Chemical Engineering* 1 (3), S. 218–224. DOI: 10.1016/j.coche.2012.04.002.
- Wiedernhoeft, A. C. (2013): Structure and Function of Wood. In: Rowell, R. (Hg.): *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites*. Second Edition. Boca Raton, Fla.: CRC Press.
- Willför, S.; Sundberg, A.; Hemming, J.; Holmbom, B. (2005): Polysaccharides in some industrially important softwood species. In: *Wood Science and Technology* 39 (4), S. 245–257. DOI: 10.1007/s00226-004-0280-2.
- Willför, S.; Sundberg, K.; Tenkanen, M.; Holmbom, B. (2008): Spruce-derived mannans – A potential raw material for hydrocolloids and novel advanced natural materials. In: *Carbohydrate Polymers* 72 (2), S. 197–210. DOI: 10.1016/j.carbpol.2007.08.006.
- Wright, J. D. (1988): Ethanol from biomass by enzymatic hydrolysis. In: *Chemical Engineering Progress* 84 (8).
- Wright, J. D.; Wyman, C. E.; Grohmann, K. (1988): Simultaneous saccharification and fermentation of lignocellulose. In: *Applied Biochemistry and Biotechnology* 18 (1), S. 75–90. DOI: 10.1007/BF02930818.
- Yamashiki, T.; Matsui, T.; Saitoh, M.; Okajima, K.; Kamide, K.; Sawada, T. (1990): Characterisation of cellulose treated by the steam explosion method. Part 1: Influence of cellulose resources on changes in morphology, degree of polymerisation, solubility and solid structure. In: *British Polymer Journal* 22 (1), S. 73–83. DOI: 10.1002/pi.4980220111.
- Yang, B.; Wyman, C. E. (2008): Pretreatment: the key to unlocking low-cost cellulosic ethanol. In: *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 2 (1), S. 26–40. DOI: 10.1002/bbb.49.
- Young, H. E. (1971): Preliminary estimates of bark percentages and chemical elements in complete trees of eight species in Maine. In: *Forest Products Journal* 21 (5), S. 56–59.

Young, R. A.; Akhtar, M. (Hg.) (1998): Environmentally friendly technologies for the pulp and paper industry. New York, NY: John Wiley.

Yuan, Q. P.; Zhang, H.; Qian, Z. M.; Yang, X. J. (2004): Pilot-plant production of xylo-oligosaccharides from corncob by steaming, enzymatic hydrolysis and nanofiltration. In: *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 79 (10), S. 1073–1079. DOI: 10.1002/jctb.1071.

Zhang, J.; Xiao, H.; Yang, Y. (2015): Preparation of hemicellulose-containing latex and its application as absorbent toward dyes. In: *Journal of Materials Science* 50 (4), S. 1673–1678. DOI: 10.1007/s10853-014-8728-8.

Anhang

Vorschrift zu Kapitel 4.4 - Herstellung und Charakterisierung der Emulsionen

- 1 Gew.-% der gefriergetrockneten und gemörserten Extraktprobe werden zusammen mit 0,1 Gew.-% Kaliumsorbat (Begerow GmbH, Langenlonsheim, Deutschland) über Nacht bei RT in 2 Liter destilliertem Wasser gelöst.
- Die Suspension wird mit einem Ultra-Turrax T50 Basic (IKA, Staufen, Deutschland) mit Emulgatoraufsatz langsam in Bewegung gesetzt und 1 Gew.-% Hexadecane (Aldrich Chemicals Company, Gillingham, England) hinzugefügt.
- Anschließend wird die Suspension zusammen mit dem Hexadecane für 5 Minuten bei 7000 U/min vorhomogenisiert.
- Mit einem Microfluidizer M-110 EH-30 (Microfluidics Corporation, Massachusetts, Vereinigte Staaten) wird die Suspension bei 800 bar in drei Durchgängen homogenisiert.
- Zur Bestimmung der Rahmung und Sedimentationseigenschaften werden direkt nach der Herstellung 20 mL der Emulsion in einen 25 mL Standzylinder gefüllt, mit einem Deckel verschlossen und in Dunkelheit bei RT gelagert.
- 500 mL der restlichen Probe wird bis zur Bestimmung der Tröpfchengrößenverteilung ebenfalls in Dunkelheit bei RT gelagert.
- Vor der Probenentnahme wird das Probengefäß 10-mal über Kopf gekippt.
- Mittels Pipette wird aus der Mitte des Gefäßes eine Probe entnommen und mit destilliertem Wasser auf eine Konzentration von 0,1 % verdünnt.
- Die Probe wird mit einer weiteren Pipette in eine Küvette überführt und mit einem Horiba LB-550 Dynamic Light Scattering Particle Size Analyzer (Retsch Technology GmbH, Haan, Deutschland) die Tröpfchengrößenverteilung gemessen.

Publikationen I - III

- I Fractionation of Waste MDF by Steam refining**
-
-
-
-
-
-
-
-
-
-
- II Recycling of Waste MDF by Steam Refining: Evaluation of Fiber
and Paper Strength Properties**
-
-
-
-
-
-
-
-
-
-
- III Valorization of Urban Street Tree Pruning Residues in
Biorefineries by Steam Refining: Conversion Into Fibers,
Emulsifiers, and Biogas**

Fractionation of Waste MDF by Steam refining


Sebastian Hagel, Bodo Saake

Molecules, 2020, 25(9), 2165

<https://doi.org/10.3390/molecules25092165>

Article

Fractionation of Waste MDF by Steam Refining

Sebastian Hagel and Bodo Saake * 

Institute of Wood Science, Chemical Wood Technology, Universität Hamburg, Haidkrugsweg 1, 22885 Barsbüttel, Germany; Sebastian.Hagel@uni-hamburg.de

* Correspondence: Bodo.Saake@uni-hamburg.de; Tel.: +49-40-822-459-206

Academic Editors: Jalel Labidi and Xabier Erdocia

Received: 27 March 2020; Accepted: 2 May 2020; Published: 5 May 2020



Abstract: In view of the expected increase in available waste medium-density fiberboard (MDF) and the current insufficient and unsatisfactory disposal capacities, efficient ways of recycling the waste material need to be developed. In this study, the potential of steam refining as a method to hydrolyze the resins, isolate fibers, and obtain a hemicellulose-rich extract available for further utilization in the context of a biorefinery was assessed. Two different MDF waste samples, as well as poplar (*Populus spp.*) and spruce (*Picea spp.*) wood chips for benchmarking, were treated over a severity range from 2.47 to 3.95. The separated fiber and extract fractions were analyzed with regard to yield, content of carbohydrates, acids, degradation products, and nitrogen. A fiber fraction of more than 70% yield and an extract containing up to 30% of carbohydrates for further processing can be gained by steam-refining waste MDF. At low severities, most of the nitrogen-based compounds are solubilized. Increasing the severity leads to a decrease in nitrogen in the extract as the nitrogen compounds are converted into volatiles. A non-hydrolysable resin residue remains on the fibers, independent of the treatment severity. In comparison to the benchmark samples, the extract fraction of waste MDF shows a high pH of 8 and high amounts of acetic and formic acid. The generation of furfural and 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) on the other hand is suppressed. Distinct differences in carbohydrate hydrolysis behavior between waste MDF and conventional wood can be observed. Especially, the mannose-containing constituents seem to be resistant to hydrolysis reactions in the milieu created in MDF fractionation.

Keywords: biorefinery; MDF; recycling; waste valorization; steam treatment; hemicelluloses; fibers

1. Introduction

The development of engineered wood was a significant achievement for the wood-working industry, allowing previously underused low-grade wood sources to be valorized and enabling the manufacturing of wood-based materials with more uniform properties [1]. Medium-density fiberboard (MDF), a panel product made by hot-pressing refined wood fibers blended with resins, has been a tremendous success worldwide [2]. Softwood, hardwood, recycled wood, and even annual plants can be processed as raw material for MDF production [1–4]. Currently, roughly 80% of the annual production is processed for furniture or flooring applications [5]. The first commercial plant began production of MDF in 1965 in Deposit, NY, USA, under the trade name ‘Baraboard’ [4]. Since then, the amount of MDF manufactured globally has risen steadily, with roughly 100 million m³ produced in 2018 [6]. However, while, from a commercial point of view, the history of MDF can be considered a great success, there is still a big void in viable and commercially successful recycling methods, and a major part of the waste MDF is either burned for energy use or, if insufficient capacity is available, put into landfills [7,8]. Following the principles of the European Waste Hierarchy Directive [9], reuse and recycling methods should be given priority over energy recovery and disposal methods, as previously mentioned strategies put a huge strain on the environment through pollution of air, water, and soil [10].

It is estimated that 25% of the produced MDF is converted to waste in the form of off-cuts, machining errors, or transport and storage losses within one year, and 99% of the currently produced MDF can be considered waste within 45 years. Using an average life span of 14 years, close to 50 million m³ of waste MDF was accrued worldwide in 2016 alone, with this tendency rising [8].

Taking this huge amount of lignocellulosic waste and the global endeavor to conserve natural resources into account, the urgency for viable recycling methods of this so-far untapped and ubiquitous material source becomes apparent. Biorefineries, in which all bio-based material components are valorized, are considered to play a key role in the transformation of the current fossil-based economy to a sustainable bioeconomy [11]. Waste MDF might be an economically attractive source of lignocellulosic material for such a biorefinery. In biorefineries, as a first step, the raw material is typically fractionated to render the individual components available for further processing [12,13]. Thus, a thorough understanding of the fractionation behavior of all components, including the adhesive systems, is crucial in valorization of waste MDF.

The most used adhesive system in the production of MDF is urea-formaldehyde (UF), either exclusively or fortified with a small amount of melamine. UF-resin systems with a higher amount of melamine of 12% or more are less common. Phenol formaldehyde resin (PF) and polymeric methylene diphenyl diisocyanate (PMDI) adhesive systems are used only in miniscule amounts [14]. Depending on the desired application, additives can be utilized, such as fungicides and water-repellant or fire protection agents [2,14]. The main advantages of UF-based adhesives are their low cost, high reactivity, and translucent color. At the same time, due to their susceptibility to hydrolysis and thus weak moisture resistance, they are considered unsuitable for outdoor use [15]. However, this susceptibility to hydrolysis can be used in the fractionation of MDF for recycling purposes. While the highest removal rate of cured resins can be achieved using acidic solutions [16], it is still possible to remove up to two-thirds of cured resin using only water at temperatures below 100 °C [17]. More intense reaction conditions, as they are found in steam treatments, can further improve the resin hydrolysis [17–20].

Pure steam treatments can be considered auto-hydrolytic processes, as water is the only reagent added [21,22]. In comparison to treatments with acid, no recovery steps are needed [23] and less corrosion-resistant material is required [24,25], leading to a comparatively low operating cost and environmental impact [26]. Steam refining, a process similar to steam explosion [27], utilizes high-pressured steam at elevated temperatures to induce auto-hydrolysis in the wood with a subsequent refining step at the end of the steam treatment to open the structure mechanically. The severity factor, introduced by Overend et al. [28], combines the reaction duration and temperature into a single parameter and can be used to describe and compare changes in the main polymers of lignocellulosic material in steam treatments.

Steam treatments of lignocellulosic material have been utilized successfully in industry [29] as a pretreatment method for enzymatic hydrolysis with subsequent microbial fermentation to gain ethanol [27,30,31] or platform chemicals like succinic acid or lactic acid [32,33]. In such pretreatments for enzymatic hydrolysis, the goal is to open up the dense structure of the lignocellulosic material and increase the enzyme digestibility of the cellulose [34]. However, steam treatments can also be used to extract oligosaccharides [21,35–37]. Lately, there has been a growing interest in utilizing oligosaccharides in different applications such as biodegradable oxygen barrier films [38–40], emulsifiers [41–47], thermoplastics [48], hydrogels [49], coatings, or adhesives [50]. The remaining fibrous fraction, on the other hand, might be suitable for production of new fiberboards [51–57], cellulose nanocrystals [58,59], bioethanol [60,61], biogas, and bio-oil using pyrolysis [62,63]; however, utilization as reinforcement and filler material in wood–plastic compounds (WPCs) [64–66] and particleboards [67] has also been proposed.

Depending on the wood species and treatment conditions used, extracts of hydrothermally treated wood usually display a pH in the range from 3 to 5 [68–70]. Due to hydrolyzed resin compounds, the extracts of waste MDF can display a pH value of up to 9 [20,71]. The changed milieu is likely to influence the hydrolysis reactions of the lignocellulosic material and thus influence the properties of

the waste MDF fractions. As these properties play a key role in the further processing and final product properties, the aim of the present study was: (i) To characterize and compare the resulting fractions of steam-refined post-consumer MDF and conventionally utilized wood species over a wide range of treatment severities by determining the content of carbohydrates, lignin, acids, and degradation products in addition to yield rate; (ii) to verify the applicability of the severity factor concept for waste MDF; (iii) to evaluate the viability of low-severity steam refining as a process to hydrolyze cured resins of post-consumer MDF by determining the nitrogen content of the fiber and extract fractions; (iv) to crosslink the abovementioned information to broaden the knowledge on the influence of the resins on the auto-hydrolytic reactions of the wood components and vice versa.

Because of their widespread availability and utilization in industry, poplar and spruce wood chips (as representatives for hard- and softwood, respectively) were evaluated in addition to two different MDF samples and compared to each other. For every material, steaming experiments with 10 differing temperature and time combinations were performed. Evaluating temperatures between 150 and 190 °C in increments of 10 °C and durations of 10 and 20 min, a severity range from 2.47 to 3.95 was covered, and, by using different time–temperature combinations, resulting in the same severity grade, the assumed interchangeability was verified for MDF.

2. Materials and Methods

2.1. Raw Materials and Their Characterization

Both MDF charges were supplied by École supérieure du bois (Nantes, France). The first MDF charge (MDF A) consisted of off-cuts of standard panels from the in-house workshop, while the second charge (MDF B) was collected directly from an MDF producer. The MDF samples of 10 mm thickness were sawn into strips of 15 mm width and, afterward, passed through a chipper, creating chips with a length of 10 to 50 mm. Wood chips of poplar (*Populus* spp.) and spruce (*Picea* spp.) were supplied by Lanaken Mill (Sappi, Belgium). To achieve a more homogeneous fraction for experimentation, the wood chips were screened, and fine, oversized chips and bark residuals were removed by hand. The accepted fraction of wood chips featured a thickness of no less than 8 mm and a length of about 20 to 30 mm. The moisture content of the wood chips was 45–55%. To prevent biological degradation, the chips were stored at –20 °C until the day before the experiments were carried out.

The ash content was determined according to TAPPI T 211 om-16 and the elemental composition was determined using the Dumas-method with a vario EL cube (Elementar, Langensfeld, Germany). Extractive content was determined with an ASE 350 (Dionex, Sunnyvale, CA, USA) on milled (SM 2000, Retsch, Haan, Germany) material with a size of ≤1 mm diameter. The extraction was performed in three succeeding steps (petroleum ether (70 °C); acetone/water 9:1 (70 °C); water (90 °C)) with a pressure of 10 MPa. The carbohydrate and lignin content determination were carried out on extracted material after acid hydrolysis and is described in detail in Section 2.4.

2.2. Steam-Refining Treatment and Experimental Plan

The steam refining was carried out on 300 g of dry material in a cylindrical 10 L reactor by Martin Busch & Sohn GmbH (Schermbach, Germany) with a diameter of 22 cm and a length of 25 cm for every experimental run. The severity factor (R_0), combining the reaction duration (t in minutes) and temperature (T in °C), was calculated according to Equation (1).

$$\log R_0 = t \times e^{\frac{(T-100)}{14.75}} \quad (1)$$

The experiments were carried out using temperatures varying between 150 °C and 190 °C and durations of 10 and 20 min, as summarized in Table 1. The reactor was equipped with a four-bladed system, which was rotated at approximately 1455 rpm by an electric motor with a power of 6.8 kW for 30 s at the end of each steaming treatment. Afterward, the steam pressure was released through a

valve in about 90 s. The content of the reactor was transferred into a tank by flushing with roughly 10 L of water. The fiber suspension was filtered through a sieve bag and the extract was separated by centrifugation in a spin-dryer (Thomas Centri 776 SEK, Thomas, Neunkirchen, Germany) for 10 min at 2800 rpm. The newly formed fiber fraction was homogenized for 10 min in a rotary stirrer with a 20 L volume (Hobart A20, Hobart, Offenburg, Germany) and the total weight was recorded. Subsequently, the fibrous material was filled into a PE-bag and stored until further evaluation at $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. The extract fraction was weighted, and the pH was determined with a pH-Meter ph 330i (WTW, Weilheim, Germany). Dry matter contents were determined by freeze-drying the extracts with an Alpha 2-4 LSC (Martin Christ Gefriertrocknungsanlagen GmbH, Osterode am Harz, Germany) and drying part of the fibers at $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ to calculate the yields based on raw material input.

Table 1. Experimental plan with reaction conditions.

Experimental Run	Temperature	Duration	Severity
#	$^{\circ}\text{C}$	min	$\log R_0$
1	150	10	2.47
2	150	20	2.77
3	160	10	2.77
4	160	20	3.07
5	170	10	3.06
6	170	20	3.36
7	180	10	3.36
8	180	20	3.66
9	190	10	3.65
10	190	20	3.95

2.3. Acid Hydrolysis of Steam-Refined Fibers and Extract Fractions

To determine the monomeric carbohydrate content of the fibers and the raw substrate, the material was air-dried and milled to fine powder with a T-1000 disc mill (Siebtechnik GmbH, Mülheim an der Ruhr, Germany). Subsequently, 2-stage acid hydrolysis was carried out by mixing 200 mg of dry material with 2 mL of sulfuric acid (72%, Fisher Scientific, Hampton, NH, USA) and pre-hydrolyzing at $30\text{ }^{\circ}\text{C}$. After 60 min, the reaction was stopped by adding 6 mL deionized water, and the sample was transferred with 50 mL deionized water into a 100 mL flask [72]. For the extracts, 100 mg of lyophilized sample was dissolved in 10 mL water and hydrolyzed in 1.8 mL 2N H_2SO_4 . Subsequently, post-hydrolysis was carried out for 40 min (30 min for hardwood samples) in an autoclave at $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ and 0.12 MPa on all samples to obtain monomeric sugars. Afterward, the hydrolyzed samples of the fibers and extracts were cooled and filtered on a G4 sintered glass crucible with distilled water. The acid-insoluble residue (analogous to Klason-Lignin) was dried at $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ and determined gravimetrically. All samples were hydrolyzed in triplicate.

2.4. Analytical Work

From the hydrolyzed filtrates, the carbohydrate content was determined with a Dionex Ultimate 3000 (Dionex, Sunnyvale, CA, USA) using Borate-HPAEC as described by Lorenz et al. [72]. The acid-soluble lignin content was determined with a UV-Spectrophotometer LAMBDA 650 (PerkinElmer, Waltham, MA, USA) at a wavelength of 205 nm as described by Maekawa et al. [73]. Acetic and formic acids were determined from the extracts by ion chromatography, using an Ionpac AS11-HC 2×250 mm anion exchange column (Dionex, Sunnyvale, CA, USA) conditioned at $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ with 0.38 mL min^{-1} of 1 mM to 70 mM KOH (Dionex, Sunnyvale, CA, USA) and detected by suppressed conductivity. Furfural and 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) were determined directly from the extracts after steam treatment by reverse-phase high-performance liquid chromatography (Jasco, Tokyo, Japan). An Aquasil C18 column (Thermo Scientific, Waltham, MA, USA) was used at $30\text{ }^{\circ}\text{C}$. A linear gradient was used, starting with 1 mL min^{-1} acetonitrile (Mallinckrodt Baker Bv, Deventer,

Netherlands), ending after 80 min with 100% 1 mM phosphoric acid (Riedel-de Haen, Seelze, Germany). Furfural (Merck, Darmstadt, Germany) and 5-HMF (Sigma Aldrich, Steinheim, Germany) were used as substance standards. A wavelength of 280 nm was used for UV-detection. For the measurement of the fiber length (length-weighted) and width of the fibers, a Kajaani FiberLab from Metso (Helsinki, Finland) was used on part of the fibrous material, after three passes through a laboratory refiner, using consecutively smaller gap distances of 0.05 to 0.02 mm and consistencies of 4% to 2%.

3. Results and Discussion

3.1. Raw Material Characterization

In order to characterize the raw material extractives, the carbohydrate, lignin, and nitrogen contents were determined. In comparison to untreated wood chips of poplar and spruce, high amounts of extracts were found in MDF sample A and B, with 12.5% and 15.8%, respectively (see Table 2). In both samples, the highest amount of material could be found in the water extract, followed by the acetone/water extract. These findings can most likely be attributed to the presence of UF-resins, which are readily hydrolysable in water at temperatures below 100 °C [16,17,74,75]. This assumption is further strengthened by the elemental composition of the samples before and after extraction. A nitrogen content of 4.2% and 4.4% before extraction was measured in MDF A and B, respectively. Roughly two thirds of the total nitrogen of the MDF samples was removable by the accelerated solvent extraction (ASE). The high amount of nitrogen found in the MDF samples before extraction likely originates from UF-resins, as urea is composed of roughly 46.7% nitrogen. From the measured nitrogen content, assuming a molar ratio of urea to formaldehyde of 1:1, a hypothetical resin content of 13.5% for MDF A and 14.1% for MDF B can be calculated.

Table 2. Extract, carbohydrate, lignin, nitrogen, and ash contents of poplar, spruce, and medium-density fiberboard (MDF) sample A and B in [%] based on raw material.

Raw Material		Poplar spp.	Spruce spp.	MDF A	MDF B
Extracts	Petroleum-ether	0.2	0.3	0.7	0.9
	Acetone/H ₂ O (9:1)	1.6	0.9	4.8	4.4
	H ₂ O	1.1	0.6	7.0	10.5
	Σ	3.0	1.9	12.5	15.8
Carbohydrates	Glucose	48.3	48.3	38.3	37.6
	Xylose	14.0	5.6	12.4	5.7
	Mannose	2.7	12.7	4.0	7.2
	Galactose	0.5	1.8	0.7	1.3
	Arabinose	0.3	1.0	0.4	0.5
	Rhamnose	0.3	0.1	0.2	0.1
	Σ	66.0	69.5	56.0	52.3
Residue	Acid soluble	2.5	1.2	2.3	0.9
	Acid insoluble	20.0	25.7	22.1	24.6
	Σ	22.5	26.9	24.4	26.6
Nitrogen content	Before ASE	0.3	0.3	4.2	4.4
	After ASE	0.2	0.2	1.4	0.9
Ash		0.9	0.3	0.6	0.5

The differences in extract content determined between sample A and B can be explained with variations in the amount of resin, the type of resin [14], and the curing degree [74]. A similar amount of nitrogen was found in standard MDF (Pfleiderer, Baruth/Mark, Germany) by Kraft [17].

Both MDF samples show a lower total carbohydrate content than the spruce and poplar sample, and comparing the two MDF samples to each other, significant differences in xylose, mannose,

and galactose content can be observed. Sample A shows a higher xylose content with 12.4% and lower mannose and galactose content with 4.0% and 0.7% in comparison to sample B with 5.7%, 7.2%, and 1.3%, respectively. Possible reasons for these differences in carbohydrate compositions are manifold, from alterations in the raw material before MDF production through extended periods of storage in moist conditions via degradation processes induced by microbial activity or heat effects [76,77] to partial degradation of hemicelluloses in the MDF production process itself [78,79], but also, the amount of bark and compression- and tension-wood [80] can influence the carbohydrate composition. However, as all kinds of woody raw material can be used for MDF production, the differences in carbohydrate composition between MDF sample A and B most likely originate from differences in wood species used in production. In general, the hemicelluloses of hardwoods mainly consist of glucuronoxylan in combination with small amounts of glucomannan, while softwood primarily consists of galactoglucomannans and arabino-glucuronoxylans [80,81]. This is in accordance with the carbohydrate composition determined for the poplar and spruce wood chips evaluated in this study. The relative high amount of xylose in sample A suggests a high amount of hardwood included in the sample, while the high amount of mannose in Sample B suggests a larger softwood fraction in comparison to sample A. As the amount of mannose determined in sample B is still significantly less than is usually found in softwood [81], a mixture of soft- and hardwood might have been used in the production of MDF sample B. However, for all the above-mentioned reasons, it is impossible to calculate the exact hardwood/softwood ratios for the samples.

3.2. Effect of Severity on the Yield of Waste MDF in Comparison to Poplar and Spruce Wood

The yield after fractionation is an important parameter for evaluating the process reactions and the economic implication. In the evaluated severity range, the fiber yield of all materials decreases with increasing severity (Figure 1a–d, complete data in Table A1). For poplar and spruce wood, a fiber yield of roughly 96% is calculated at a severity of 2.47, and 77.4% and 72.6%, respectively, at a severity of 3.95. At the same time, the extract yield increases from 3.3% for poplar and 1.9% for spruce at a severity of 2.47 to 18.1% and 19.6% at a severity of 3.95 (Figure 1a,b), as hemicelluloses progressively solubilize [21,82]. For poplar wood, a maximum extract yield of 21.4% at a severity of 4.53 was determined by Schütt et al. [83]. At even higher severities, the amount of extract decreases again, as degradation reactions of the mono- and polymers into volatile compounds increase. Thus, the maximum extract yield can be gained at a severity in which the amount of material solubilized is in equilibrium with the amount of mono- and polymers transformed into volatiles by degradation reactions.

In contrast to the benchmarking samples, MDF sample A and B show a much lower fiber yield with 85.3% and 82.0% and a higher extract yield of 12.1% and 18.4%, respectively, at a severity of 2.47 (Figure 1c,d). This matches with the finding of the accelerated solvent extraction performed for raw material characterization, in which a high amount of material was found to be extractable at temperatures below 100 °C. Adding the calculated amount of resins to the fiber yield leads to an adjusted fiber yield of 98.8% and 96.1% for MDF A and B, respectively, which is in line with the fiber yield of native wood. Thus, the high amount of extract and low amount of fiber yield at low severities, in comparison to the native spruce and poplar wood, mainly results from the resins in the MDF samples.

At a severity of 3.95, all samples reach a similar value of 18% to 20% extract yield and 72% to 78% of fiber yield. The decrease in fiber yield from a severity of 2.47 to 3.95 is lower in the MDF samples than in the native wood samples. As the amount of resin found on the fibers seems to be independent of the treatment severity, this is unlikely to be explainable by changes in the resin residue, but might be due to a deceleration of hydrolysis reactions of the main polymers. This aspect is discussed in detail in Section 3.4. The extract yield of MDF sample B (Figure 1d) seems to be independent of the severity grade. One possible explanation is that the resin degradation in the extract is in equilibrium with the carbohydrate solubilization from the wood material, leading to changes in the composition of the extract but keeping the quantity constant.

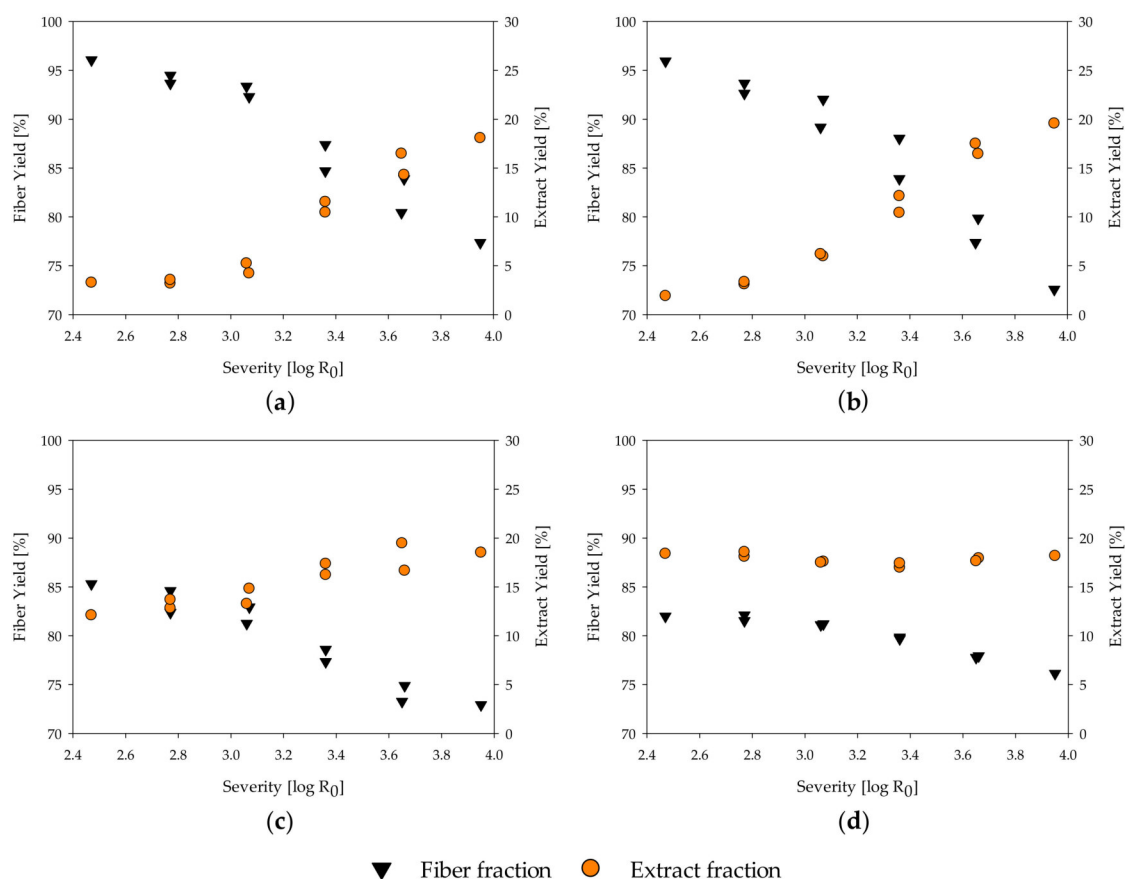


Figure 1. Influence of severity on yield of extract and fiber fraction of (a) poplar; (b) spruce; (c) MDF Sample A; (d) MDF Sample B.

3.3. Influence of the Treatment Severity on the Presence of Nitrogen Compounds in the Fractions of Waste MDF

The behavior of the resins in steaming treatments is of special interest, as two concurrent hydrolysis reactions are happening in the steam treatment of MDF: The hydrolysis of the resins and the hydrolysis of the wood polymers. It can be expected that the resins and their hydrolysis products influence the hydrolysis reactions of the lignocellulosic material and vice versa.

UF-resin polymers are hydrolytically degradable into smaller fragments by cleavage of methylene (Figure 2a) and methylene-ether (Figure 2b) bridges. The resulting terminal hydroxymethyl groups (Figure 2a,b) can undergo dissociation into formaldehyde and urea derivatives. Another possible degradation mechanism is by separation of an amine and formation of an intermediate carbamic acid (Figure 2c) [19]. As nitrogen is the main component of UF-resins, it can be measured for quantitative analysis of resin hydrolysis. The nitrogen content of the separate fiber and extract fractions was measured by elemental analyses and put into relation with the corresponding yields and the total nitrogen content found in the raw material to create mass balances (Figure 3). The difference between the total nitrogen content of the raw material and nitrogen found in the extract and fibers combined is assumed to be volatile and transformed into the gaseous phase. From 70% to 80% of the total resin is solubilized at the lowest severity assessed in this study, and roughly 20% of the nitrogen remains on the fibers, independent of the treatment severity.

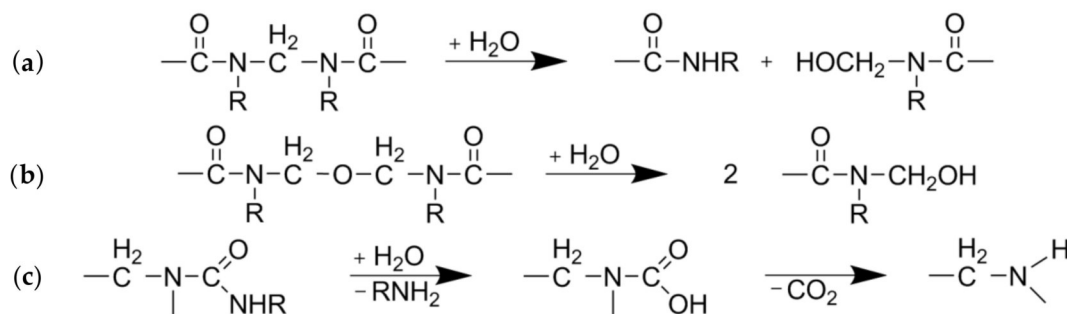


Figure 2. Degradation pathways of urea-formaldehyde (UF)-resin polymers: Cleavage of (a) methylene or (b) methylene-ether bridges and (c) separation of an amine [19].

For both MDF samples, the amount of nitrogen in the extract decreases as the severity rises, while the amount of nitrogen assumed to be in the gaseous phase rises. Using less intense reaction conditions than examined in this study leads to an increasing rate of solubilization of nitrogen compounds, and an ensuing decrease in nitrogen found on fibers can be observed [75]. However, as no change in nitrogen content of the fiber fraction can be observed in this study, the remaining 20% of nitrogen compounds found on the fibers in this study seem to be comparatively resistant to hydrolysis. To evaluate if the nitrogen compounds on the fibers can be easily removed, the nitrogen content of the sample treated at a severity of 3.95 was measured again after the additional refining step, which includes a very effective washing protocol. However, no substantial difference in nitrogen content could be determined. Thus, besides being highly resistant to hydrolysis, the remaining nitrogen compounds in the fiber fraction cannot be removed mechanically and are likely chemically linked to the fibers. By increasing the severity of the treatment, the nitrogen compounds found in the extract, on the other hand, seem to increasingly degrade to volatile products, which pass over from the extract into the gas phase.

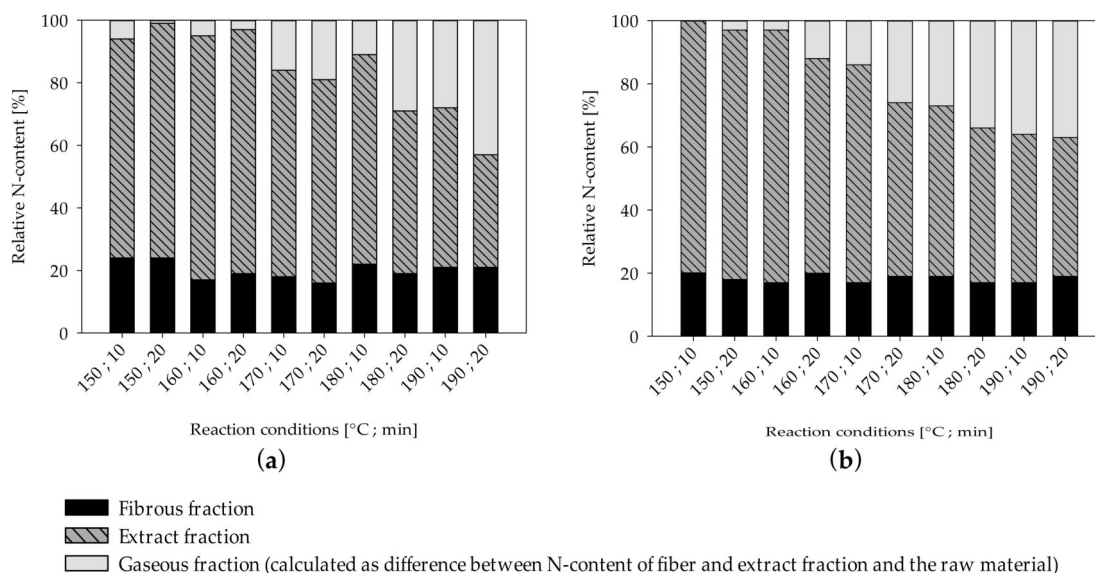


Figure 3. Distribution of total nitrogen content in the fiber, extract, and gaseous fraction (calculated as difference between nitrogen content of fiber and extraction fraction and raw material) of MDF sample A (a) and MDF sample B (b).

Additionally, the resin hydrolysis behavior reported in this study shows distinct differences to the hydrolysis behavior of pure, cured UF resins. In experiments done by Grigsby et al. [74], almost no change in nitrogen content could be observed in pure acid-cured UF resins extracted with water at 60 °C over 24 h. In the MDF samples used in this study, on the other hand, a high amount of material, of which nitrogen is a big part, could be extracted using water at 90 °C (Table 2). In experiments

conducted by Fleischer and Marutzky [19], pure UF resin steamed for 50 min at 130 °C released only 14% of the material's total formaldehyde, while UF-resin-bonded particleboards steamed under the same conditions released up to 70% of the total formaldehyde. A comparable amount of formaldehyde release was determined by Kraft and Roffael [75] using similar treatment conditions on MDF samples. As the formaldehyde release can be used as an indicator for the resin hydrolysis, the much lower formaldehyde release of the pure UF resins indicates a high hydrolysis resistance in comparison to UF resins blended with fibers. One possible reason for this might be the fine distribution of the resin among the fibers in production and its impact on the curing degree of the resin [74]. Interactions between acids released from the fibers, resin, and hardeners might also influence the curing and degradation of the resins.

3.4. Influence of the Severity on the Hydrolysis Reactions of the Wood Polymers

During the treatment, steam penetrates and condenses inside the microporous structures of the lignocellulosic material. In general, at high temperatures, the condensed water dissociates and creates an acidic milieu [84]. The hydronium ion concentration starts to rise as acetyl groups are cleaved from hemicelluloses by acid-catalyzed hydrolysis, further increasing the reaction rate [85]. As a function of temperature and pH, ester and ether bonds are cleaved and, consequently, carbohydrates are depolymerized and start solubilizing [82]. Concurrently, volatile degradation products like furfural from pentoses and 5-HMF from hexoses are formed [81]. Thus, to characterize the steam-refined fractions in detail and assess the hydrolysis reactions, the content of carbohydrates and acid-insoluble residue (AIR) was determined for the fiber and extract fractions for all samples (Table 3). Additionally, the extracts were examined in regard to pH, acetic and formic acid (Figure 4), and degradation products such as furfural and 5-HMF (Figure 5). All contents are calculated based on raw material.

For all samples, a decrease in the amount of glucose in the fiber fraction with increasing severity can be observed. Concurrently, the amount of glucose in the extract increases slightly. These effects are less pronounced in MDF sample A and B. Glucose, besides being the main constituent of cellulose, also occurs as a component in hemicelluloses in different amounts, depending on plant species, development stage, and cell wall type [86]. As cellulose is resistant to hydrolysis in hydrothermal treatments at temperatures below 200 °C [82], the liberated glucose likely originates mainly from hemicelluloses. An increase in treatment severity also leads to a reduction in xylose content in the fiber fraction and an increase in the extract fraction for all samples, as the solubilization of the xylose increases. The same can be observed for mannans in poplar and spruce wood. In contrast to that, the mannose content in the fiber and extract fraction of the MDF samples shows almost no changes. This reduced degradation of mannose-containing polysaccharides (glucomannans and galactoglucomannans) might be due to differences in pH and acid content (see Figure 4). This could be an explanation for the differing yield behavior of MDF sample B (Figure 1d), which has comparatively high mannose content, and the reduced removal of glucose from the fiber fraction in MDF samples mentioned before. The amount of glucose, xylose, and mannose found in the extract is less than the corresponding amount of monomers missing in the fiber fraction likely due to degradation. A slight increase in total AIR (sum of extract and fiber fraction AIR) can be observed with increasing severity. The highest total AIR for the poplar, MDF A, and MDF B sample is found at the highest severity of 3.95 with a total AIR of 25.8%, 24.9%, and 29.3%, respectively. For spruce, the highest AIR is found at treatment conditions of 170 °C and 20 min with 29.7%. In comparison to the AIR of the corresponding raw material, this translates to an increase between 2.8% to 5.8%. This increase can be explained with the formation of pseudo-lignin from degradation products of carbohydrates [87–89].

Table 3. Carbohydrates and lignin content in the fiber and extract fraction (in % based on raw material).

	Run #	Severity $\log R_0$	Fiber Fraction					Extract Fraction				
			Glc [%]	Xyl [%]	Man [%]	OC * [%]	AIR [%]	Glc [%]	Xyl [%]	Man [%]	OC * [%]	AIR [%]
Poplar	1	2.47	48.2	14.0	2.3	1.0	23.8	0.1	0.1	0.2	0.2	0.6
	2	2.77	47.4	13.3	2.2	0.8	23.5	0.1	0.1	0.2	0.2	0.8
	3	2.77	47.1	13.4	2.3	0.9	23.3	0.1	0.1	0.2	0.3	0.7
	4	3.07	47.0	13.2	2.2	0.8	22.8	0.1	0.4	0.3	0.4	0.6
	5	3.06	48.0	13.0	2.1	0.8	23.6	0.1	0.8	0.4	0.5	0.8
	6	3.36	46.7	9.1	2.0	0.4	23.7	0.3	4.5	0.5	0.7	1.1
	7	3.36	49.1	9.4	1.8	0.5	23.1	0.3	3.4	0.5	0.7	1.0
	8	3.66	47.1	7.9	1.8	0.3	24.2	0.3	6.2	0.7	0.8	1.0
	9	3.65	46.4	6.3	1.6	0.3	24.1	0.3	7.3	1.0	0.8	0.9
	10	3.95	46.5	4.1	1.3	0.1	24.5	0.3	7.6	1.0	0.8	1.3
Spruce	1	2.47	44.2	4.8	11.7	2.3	29.1	0.2	0.0	0.3	0.4	0.3
	2	2.77	43.9	4.7	11.2	1.9	27.9	0.2	0.1	0.6	0.7	0.5
	3	2.77	43.8	4.6	10.9	1.8	27.7	0.2	0.1	0.8	0.7	0.4
	4	3.07	45.0	4.7	10.7	1.7	28.3	0.3	0.3	1.5	1.1	0.3
	5	3.06	41.1	4.2	9.5	1.4	28.6	0.4	0.5	2.0	1.1	0.3
	6	3.36	42.7	4.0	7.4	1.1	29.3	0.6	1.0	3.5	1.4	0.4
	7	3.36	42.9	3.7	7.0	0.8	27.6	0.7	1.3	4.6	1.5	0.1
	8	3.66	40.0	3.0	4.8	0.5	28.4	1.1	1.9	6.5	1.8	0.4
	9	3.65	40.2	2.6	4.3	0.4	27.5	0.9	2.0	6.8	1.7	1.0
	10	3.95	41.6	2.3	2.9	0.2	26.5	1.0	2.1	8.2	1.7	0.9
MDF A	1	2.47	36.1	11.9	3.7	1.1	23.2	0.2	0.4	0.3	0.4	0.7
	2	2.77	36.1	11.8	3.6	1.0	22.4	0.2	0.5	0.3	0.4	0.8
	3	2.77	35.7	11.5	3.6	0.9	21.0	0.2	0.7	0.3	0.4	1.7
	4	3.07	35.6	10.9	3.7	0.9	22.0	0.3	1.0	0.3	0.5	1.1
	5	3.06	35.4	10.7	3.9	0.8	22.5	0.2	1.0	0.2	0.4	1.6
	6	3.36	34.2	9.8	3.3	0.6	21.0	0.3	2.6	0.2	0.5	2.6
	7	3.36	33.4	9.6	3.5	0.7	22.8	0.3	2.2	0.2	0.5	1.0
	8	3.66	34.1	8.0	3.5	0.6	22.4	0.3	3.8	0.1	0.5	2.1
	9	3.65	35.5	7.5	3.4	0.5	21.7	0.3	4.3	0.1	0.5	2.2
	10	3.95	35.2	5.8	3.4	0.4	24.0	0.3	4.7	0.2	0.5	0.9
MDF B	1	2.47	38.3	5.7	7.0	1.8	25.9	0.6	0.5	1.1	1.0	2.1
	2	2.77	38.4	5.6	6.9	1.7	26.4	0.6	0.6	1.2	0.9	1.8
	3	2.77	38.0	5.4	6.8	1.8	26.2	0.6	0.7	1.2	0.9	2.0
	4	3.07	37.8	5.3	6.8	1.7	26.9	0.6	0.9	1.1	0.9	2.0
	5	3.06	37.9	5.2	6.7	1.5	26.6	0.6	0.9	1.2	0.9	2.0
	6	3.36	38.6	4.9	6.9	1.7	25.9	0.6	1.3	1.0	0.9	2.1
	7	3.36	39.3	4.8	6.9	1.6	26.3	0.6	1.4	1.1	0.9	2.1
	8	3.66	39.3	4.3	6.9	1.6	26.2	0.6	1.9	1.1	0.9	2.3
	9	3.65	37.9	4.0	6.5	1.5	27.0	0.6	2.0	1.1	0.9	2.1
	10	3.95	37.7	3.3	6.2	1.3	26.9	0.6	2.3	1.2	0.9	2.4

* Other carbohydrates (arabinose, rhamnose, galactose).

Comparing the pH of the extracts, distinct differences between MDF and pure wood samples can be observed. The pH of the poplar extracts decreases from 6.9 to 4.4, while the pH of the spruce extracts stays around 5 in the examined severity range. In general, an acidic milieu is to be expected, as acetic acid is freed from acetyl groups of the wood in hot and humid conditions like they are found in steam treatments [85,90]. In the extracts of waste MDF, on the other hand, the pH rises from 7.6 for MDF A and 7.4 for MDF B at the lowest severity of 2.47 to approximately 8 at higher severities. The high pH of the MDF samples likely originates from ammonium hydroxide, which is converted from ammonia in watery solutions. The ammonia, in turn, is hydrolytically cleaved from the UF-resin polymers [18,19]. For all samples, the amount of formic and acetic acid rises with increasing severity. Despite the lower pH of the wood samples, the amount of formic and acetic acid found is less than those in the MDF extracts. The high acid content in the MDF extracts might be due to reactions of the wood polymers with mineral acids (H_2SO_4) released from hardeners $((NH_4)_2SO_4)$ used in MDF

production [20]. Especially in MDF sample A, high amounts of acids can be observed, which could be due to the postulated high amount of hardwood used in the production of MDF sample A and its inherent, in comparison to softwood, high amount of acetyl groups.

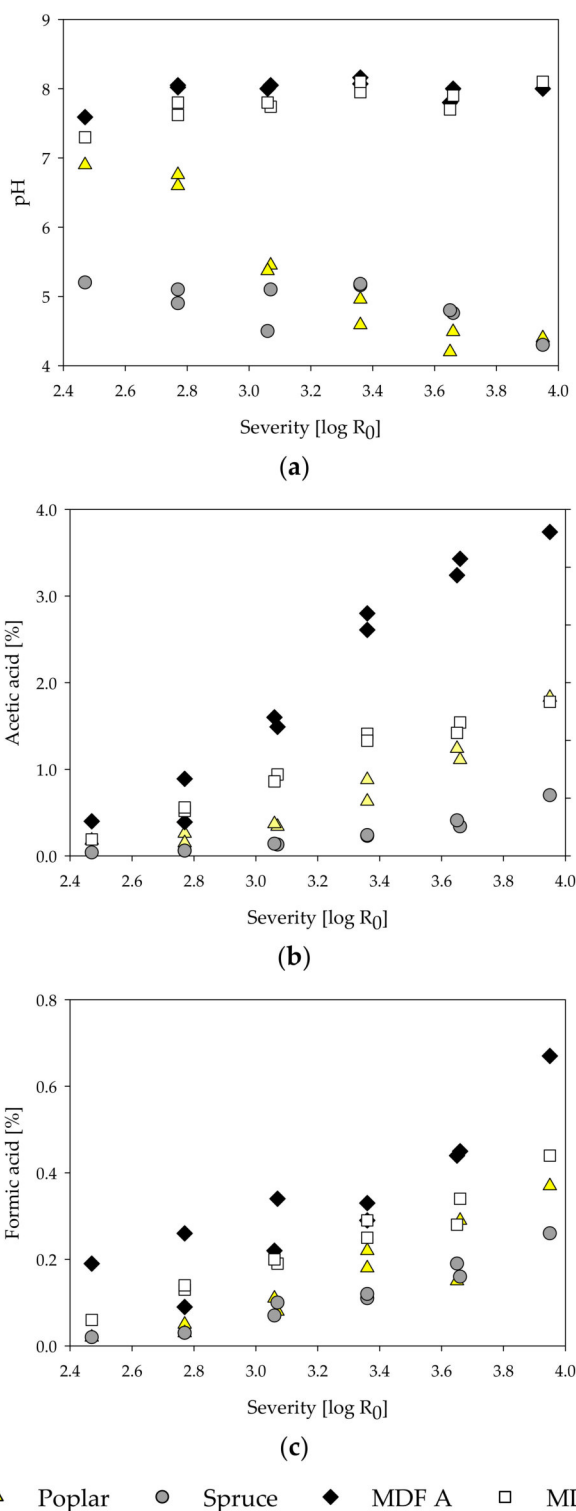


Figure 4. Influence of treatment severity on pH (a), and acetic acid (b) and formic acid (c) contents of steam-refining extracts of poplar, spruce, and the MDF samples.

Furfural and 5-HMF are compounds resulting from degradation processes of pentoses and hexoses, respectively, under acidic conditions [91,92]. The furfural and 5-HMF content increases with the

treatment severity for poplar and spruce wood (Figure 5). By comparison, no degradation products could be found in the MDF samples. Only at the highest severity of 3.95 and only in MDF sample B, a slight rise in amount of degradation products could be observed. Even though the low amount of degradation products might be due to further degradation to formic acid, it is more likely that 5-HMF and furfural are not formed at all during the steam treatment of the MDF samples, as all the aforementioned degradation processes are reported to happen in acidic conditions and are non-existent in alkaline treatments [82].

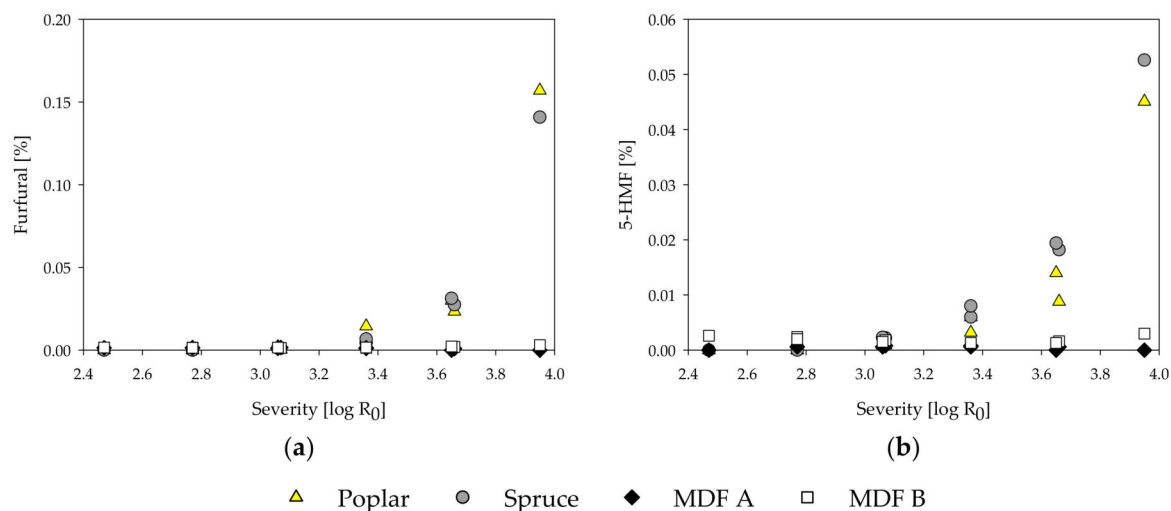


Figure 5. Influence of treatment severity on furfural (a) and 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) (b) content of steam-refining extracts of poplar, spruce, and the MDF samples.

3.5. Observations on Morphological Changes of the Fibrous Material

Because of the intense mechanical forces applied to the MDF and native wood samples in steam refining, changes in the fiber morphology can be expected in addition to the addressed chemical changes. Before the treatment, the sample materials are present as chips, as described in Section 2.1. After a steam-refining treatment at a low severity of 2.47, whole pieces of wood chips can still be found in the fibrous material of the native wood sample (Figures 6a and 7a). At a severity of 3.06, the wood chips are smaller and frayed (Figures 6b and 7b). At higher severities of 3.36 and more, most of the fibrous material is present in small fiber strands and bundles (Figure 6c,d and Figure 7c,d). This is likely due to the lignin softening at the temperature of 165 °C [93], enabling an easier separation of the fibrils at higher severities.



Figure 6. Morphology of poplar wood after steam refining using different treatment conditions [logR₀; °C; min]: (a) 2.47; 150; 10, (b) 3.06; 160; 20, (c) 3.36; 180; 10, (d) 3.95; 190; 20.



Figure 7. Morphology of spruce wood after steam refining using different treatment conditions [$\log R_0$; $^{\circ}\text{C}$; min]: (a) 2.47; 150; 10, (b) 3.06; 160; 20, (c) 3.36; 180; 10, (d) 3.95; 190; 20.

The fibers of MDF sample A, on the other hand, are largely separated, independent of treatment severity (Figure 8a–d). MDF sample B (not pictured) shows the same morphology pattern as MDF sample A. Even in steam-refining treatments conducted at the lowest severity grade of 2.47, only small fiber bundles are visible (Figure 8a). This is likely due to fibers already having been separated in the MDF production process and the resin holding the fibers together being dissolved even at the lowest examined severity grade. No distinct changes in the amount or size of the small fiber bundles can be observed at higher severity treatments (Figure 8b–d). Thus, the fibrous fractions remaining in the form of small fiber bundles for all materials are likely due to the fiber bundles being too small for the refining gap in the steam-refining reactor.

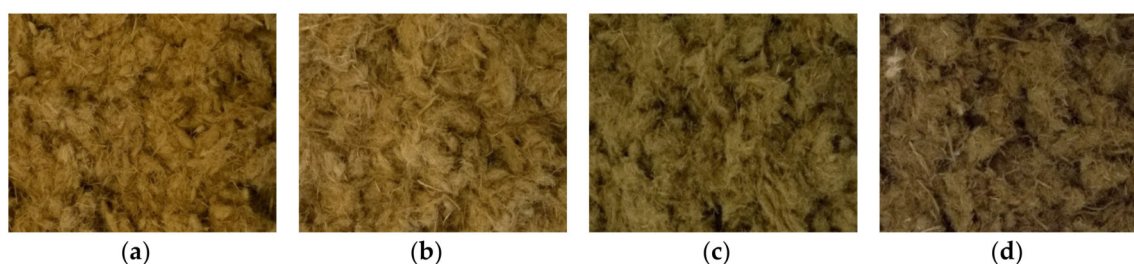


Figure 8. Morphology of MDF sample A after steam refining using different treatment conditions [$\log R_0$; $^{\circ}\text{C}$; min]: (a) 2.47; 150; 10, (b) 3.06; 160; 20, (c) 3.36; 180; 10, (d) 3.95; 190; 20.

An additional mild refiner treatment at low energy input was performed for all samples in order to achieve a complete fiber separation (see Section 2.4). In Table 4, the measured fiber lengths and widths for selected materials are presented and compared to recycled pulp from an industrial corrugated cardboard producer.

Table 4. Fiber length and diameter of steam-treated poplar, spruce, MDF A, MDF B, and recycled pulp.

Sample	Severity [$\log R_0$]	Temperature [$^{\circ}\text{C}$]	Duration [min]	Fiber Length [mm]	Diameter [μm]
Poplar	2.47	150	10	0.68	25.6
Poplar	3.36	170	20	0.87	24.4
Poplar	3.95	190	20	0.80	22.7
Spruce	2.47	150	10	0.90	28.3
Spruce	3.36	170	20	0.97	28.6
Spruce	3.95	190	20	0.89	28.5
MDF A	2.47	150	10	0.82	25.0
MDF A	3.36	170	20	0.86	25.5
MDF A	3.95	190	20	0.79	24.3
MDF B	2.47	150	10	1.02	30.3
MDF B	3.36	170	20	0.95	29.9
MDF B	3.95	190	20	0.95	29.4
Recycled pulp	-	-	-	1.09	22.1

By comparing the same raw materials treated at different severities, no clear changes in fiber length and width can be observed. The only exception is the poplar sample treated at 150 °C and 10 min, displaying a distinctively lower average fiber length. This might be due to an increase in number of small fibers, as the fiber sample included almost intact wood chips after steam refining. The insufficient softening of the structure might lead to increased rupture of the fibers in the refiner and a higher amount of small fibers in comparison to the poplar samples treated at higher severities.

However, distinct differences between the different samples dependent on the raw material can be observed. As stated in the literature, with a fiber length of 1.7 to 4.6 mm, untreated spruce fibers (*Picea abies*) are longer than untreated poplar fibers (*Populus spp.*) with fiber lengths from 0.6 to 1.6 mm [81]. After the steam and refining treatment, the spruce fibers with average lengths of 0.89 to 0.97 mm are still longer than the poplar fibers with average fiber lengths of 0.68 to 0.87 mm. However, as the size reduction is much greater for the spruce fibers, the average fiber lengths converge. In MDF sample A, with measured average fiber lengths of 0.79 to 0.86 mm, the fibers are shorter than those in MDF sample B, with average fiber lengths ranging from 0.95 to 1.02 mm. In addition, the fibers from MDF A show smaller average widths of roughly 25 mm in comparison to the fibers from MDF sample B with average widths of 29.4 to 30.3 mm. Thus, the widths of MDF sample A are closer to the widths of the poplar samples, while the widths of MDF sample B are close to the widths of the spruce samples. These results support the assumption of a higher softwood content in MDF sample B, as fibers from softwoods usually have larger dimensions than fibers from hardwoods. Surprisingly, the spruce fibers are shorter than the fibers of MDF sample B. This could be due to the lignocellulosic material used in the production of MDF sample B, which might have included softwood with even longer fibers. Another possible explanation is, as the fibers have been separated before in the MDF production process, the MDF fibers experience less mechanical forces in the refining, leading to longer fibers. As the fibers from MDF B are close to the fiber length of the recycled pulp for packaging applications, they might be acceptable as an added reinforcement fiber in such applications.

4. Conclusions

With steam refining, it is possible to gain an extract containing up to 30% of carbohydrates while still retaining a high yield fiber fraction for further conversion from post-consumer MDF. As the fibers are brownish in color, they might be useable in packaging paper or for re-use in MDF production. The extract is a mixture of different hemicelluloses and lignin residues. Such crude mixtures show promising stabilization properties as oil-in-water emulsifiers [44] and might be useable in such applications.

The MDF samples show a distinctively different behavior in steam treatments to conventional spruce and poplar wood. Roughly 80% of the nitrogen compounds is removed from the fibers and can be found either in the extract or in the gaseous phase, depending on the treatment severity. The hydrolysis and subsequent solubilization of the resins lead to an increase in acid content and pH of the condensed steam (i.e., extract). The changed milieu seems to hamper the hydrolysis of the lignocellulosic polymers. At the same time, for steam treatment characteristics, the degradation products from monomers such as furfural and 5-HMF could not be detected. In both MDF samples, no significant differences between experiments performed at the same severity resulting from different treatment parameter combinations could be observed. Thus, the severity factor used for steam treatment of wood seems to be suitable for the evaluation of steam treatments of waste MDF. This also means that, depending on local economic factors such as unit labor cost and energy prices, a tradeoff between reaction time and temperature can be made. Future investigations may focus on the potential of the fibers for packaging applications and the utilization of hemicelluloses from the extract fraction.

Author Contributions: All authors have read and agree to the published version of the manuscript. Conceptualization, S.H. and B.S.; methodology, S.H.; formal analysis, S.H.; experimental investigation, S.H.; writing—original draft preparation, S.H.; writing—review and editing, S.H. and B.S.; visualization, S.H.; supervision, B.S.; project administration and funding acquisition, B.S.

Funding: This research was performed in the project FLEXIBI funded in the program FACCE SURPLUS 2 by the PTJ, BMBF based on a decision of the German Parliament, grant number 031B0610.

Acknowledgments: Special thanks to Mark Irle from École supérieure du bois (Nantes, France) for supplying the MDF material.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

Appendix A

Table A1. Fiber and extract yield of poplar, spruce, and MDF sample A and B at treatment severities from 2.47 to 3.95.

	Run #	Severity [logR ₀]	Temperature [°C]	Duration [min]	Fiber Yield [%]	Extract Yield [%]
Poplar	1	2.47	150	10	96.1	3.3
	2	2.77	150	20	93.7	3.2
	3	2.77	160	10	94.5	3.6
	4	3.07	160	20	92.3	4.2
	5	3.06	170	10	93.4	5.3
	6	3.36	170	20	84.7	11.5
	7	3.36	180	10	87.4	10.5
	8	3.66	180	20	83.9	14.3
	9	3.65	190	10	80.4	16.5
	10	3.95	190	20	77.4	18.1
Spruce	1	2.47	150	10	95.9	1.9
	2	2.77	150	20	93.7	3.1
	3	2.77	160	10	92.6	3.4
	4	3.07	160	20	92.0	6.0
	5	3.06	170	10	89.2	6.2
	6	3.36	170	20	88.0	10.4
	7	3.36	180	10	83.9	12.1
	8	3.66	180	20	79.9	16.5
	9	3.65	190	10	77.4	17.5
	10	3.95	190	20	72.6	19.6
MDF A	1	2.47	150	10	85.3	12.1
	2	2.77	150	20	84.6	12.8
	3	2.77	160	10	82.4	13.7
	4	3.07	160	20	82.9	14.8
	5	3.06	170	10	81.3	13.3
	6	3.36	170	20	77.3	17.4
	7	3.36	180	10	78.6	16.2
	8	3.66	180	20	74.9	16.7
	9	3.65	190	10	73.3	19.5
	10	3.95	190	20	72.9	18.5
MDF B	1	2.47	150	10	82.0	18.4
	2	2.77	150	20	82.1	18.1
	3	2.77	160	10	81.5	18.6
	4	3.07	160	20	81.2	17.6
	5	3.06	170	10	81.1	17.5
	6	3.36	170	20	79.7	17.0
	7	3.36	180	10	79.8	17.4
	8	3.66	180	20	77.9	17.9
	9	3.65	190	10	77.8	17.7
	10	3.95	190	20	76.1	18.2

References

1. Irle, M.; Barbu, M.C.; Reh, R.; Bergland, L.; Rowell, R. Wood Composites. In *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites*, 2nd ed.; Rowell, R.M., Ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 2012; pp. 321–412. ISBN 9781439853818.
2. Deppe, H.-J.; Ernst, K. *MDF—Mitteldichte Faserplatten*; DRW-Verl.: Leinfelden-Echterdingen, Germany, 1996; ISBN 387181329X.
3. Schneider, T.; Behn, C.; Windeisen-Holzhauser, E.; Roffael, E. Influence of thermo-mechanical and chemo-thermo-mechanical pulping on the properties of oak fibres. *Eur. J. Wood Wood Prod.* **2019**, *77*, 229–234. [[CrossRef](#)]
4. Suchsland, O.; Woodson, G. *Fiberboard Manufacturing Practices in the United States. Agriculture Handbook No. 640*; U.S. Department of Agriculture, Forest Service: Washington, DC, USA, 1987.
5. European Panel Federation. *Annual Report 2015–2016*; European Panel Federation: Brussels, Belgium, 2016.
6. FAO. FAO STAT: Forestry Production and Trade. Available online: <http://www.fao.org/faostat/en/#data/FO> (accessed on 24 March 2020).
7. Beele, P. *Demonstration of End Uses for Recovered MDF Fibre*; Final Report; WRAP (Waste and Resources Action Programme): Banbury, UK, 2009.
8. Irle, M.; Privat, F.; Couret, L.; Belloncle, C.; Déroutbaix, G.; Bonnin, E.; Cathala, B. Advanced recycling of post-consumer solid wood and MDF. *Wood Mater. Sci. Eng.* **2018**, *11*, 1–5. [[CrossRef](#)]
9. European Parliament, Council of the European Union. *Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of The Council of 19 November 2008 on Waste and Repealing Certain Directives*; Publications Office of the European Union: Luxembourg, 2008; Available online: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=celex%3A32008L0098> (accessed on 29 March 2020).
10. Förstner, U. *Umweltschutztechnik*, 6th ed.; Springer: Berlin, Germany, 2004; ISBN 9783540443698.
11. Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz (BMELV). Roadmap Bioraffinerien. Im Rahmen der Aktionspläne der Bundesregierung zur Stofflichen und Energetischen Nutzung Nachwachsender Rohstoffe. 2012. Available online: https://www.bmel.de/SharedDocs/Downloads/Broschueren/RoadmapBioraffinerien.pdf?__blob=publicationFile (accessed on 11 July 2019).
12. Schröder, T.; Lauen, L.-P.; Sowlati, T.; Geldermann, J. Strategic planning of a multi-product wood-biorefinery production system. *J. Clean. Prod.* **2019**, *211*, 1502–1516. [[CrossRef](#)]
13. Kamm, B.; Kamm, M. Principles of biorefineries. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2004**, *64*, 137–145. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
14. Mantanis, G.I.; Athanassiadou, E.T.; Barbu, M.C.; Wijnendaele, K. Adhesive systems used in the European particleboard, MDF and OSB industries. *Wood Mater. Sci. Eng.* **2018**, *13*, 104–116. [[CrossRef](#)]
15. Pizzi, A.; Mittal, K.L. *Handbook of Adhesive Technology, Revised and Expanded*, 2nd ed.; Taylor and Francis: Hoboken, NJ, USA, 2003; ISBN 9780824709860.
16. Lubis, M.A.R.; Hong, M.-K.; Park, B.-D. Hydrolytic removal of cured urea–formaldehyde resins in medium-density fiberboard for recycling. *J. Wood Chem. Technol.* **2018**, *38*, 1–14. [[CrossRef](#)]
17. Kraft, R. *Zur Chemisch-Technologischen Verwertung von Gebrauchten Holzwerkstoffen und Holzrinden*; Cuvillier: Göttingen, Germany, 2007; ISBN 978-3-86727-457-9.
18. Franke, R.; Roffael, E. Zum Recycling von Span- und MDF-Platten. *Holz Als Roh Und Werkst.* **1998**, *56*, 79–82. [[CrossRef](#)]
19. Fleischer, O.; Marutzky, R. Hydrolyse von Harnstoff-Formaldehyd-Harzen: Auflösung des Spangefüges in Holzwerkstoffen durch hydrolytischen Abbau der Leimfuge. *Holz Als Roh Und Werkst.* **2000**, *58*, 295–300. [[CrossRef](#)]
20. Roffael, E.; Hüster, H.-G. Complex chemical interactions on thermo hydrolytic degradation of urea formaldehyde resins (UF-resins) in recycling UF-bonded boards. *Eur. J. Wood Wood Prod.* **2012**, *70*, 401–405. [[CrossRef](#)]
21. Garrote, G.; Dominguez, H.; Parajo, J.C. Mild autohydrolysis: An environmentally friendly technology for xylooligosaccharide production from wood. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1999**, 1101–1109. [[CrossRef](#)]
22. Hu, F.; Ragauskas, A. Pretreatment and lignocellulosic chemistry. *Bioenergy Res.* **2012**, *5*, 1043–1066. [[CrossRef](#)]

23. Saska, M.; Ozer, E. Aqueous extraction of sugarcane bagasse hemicellulose and production of xylose syrup. *Biotechnol. Bioeng.* **1995**, *45*, 517–523. [[CrossRef](#)]
24. Yang, B.; Wyman, C.E. Pretreatment: The key to unlocking low-cost cellulosic ethanol. *Biofuelsbioprod. Bioref.* **2008**, *2*, 26–40. [[CrossRef](#)]
25. Baral, N.R.; Shah, A. Comparative techno-economic analysis of steam explosion, dilute sulfuric acid, ammonia fiber explosion and biological pretreatments of corn stover. *Bioresour. Technol.* **2017**, *232*, 331–343. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
26. Alén, R. Principles of biorefining. In *Biorefining of Forest Resources*; Alén, R., Ed.; Finnish Paper Engineers Association/Paperi ja Puu Oy: Helsinki, Finland, 2011; ISBN 952521639X.
27. Schütt, F.; Westereng, B.; Horn, S.J.; Puls, J.; Saake, B. Steam refining as an alternative to steam explosion. *Bioresour. Technol.* **2012**, *111*, 476–481. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
28. Overend, R.P.; Chornet, E.; Gascoigne, J.A. Fractionation of lignocellulosics by steam-aqueous pretreatments [and discussion]. *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **1987**, *321*, 523–536. [[CrossRef](#)]
29. Patel, A.K.; Pandey, A.; Singhania, R.R. Production of cellulolytic enzymes for lignocellulosic biomass hydrolysis. In *Biofuels: Alternative Feedstocks and Conversion Processes for the Production of Liquid and Gaseous Biofuels*, 2nd ed.; Pandey, A., Larroche, C., Gnansounou, E., Khanal, S.K., Dussap, C., Ricke, S., Eds.; Academic Press: Cambridge, MA, USA, 2019; pp. 401–426. ISBN 9780128168561.
30. Puls, J.; Poutanen, K.; Körner, H.-U.; Viikari, L. Biotechnical utilization of wood carbohydrates after steaming pretreatment. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **1985**, *22*, 416–423. [[CrossRef](#)]
31. Schütt, F.; Haas, N.P.; Dehne, L.; Koch, G.; Janzon, R.; Saake, B. Steam pretreatment for enzymatic hydrolysis of poplar wood: Comparison of optimal conditions with and without SO₂ impregnation. *Holzforschung* **2013**, *67*, 9–17. [[CrossRef](#)]
32. Mackie, K.L.; Brownell, H.H.; West, K.L.; Saddler, J.N. Effect of sulphur dioxide and sulphuric acid on steam explosion of aspenwood. *J. Wood Chem. Technol.* **1985**, *5*, 405–425. [[CrossRef](#)]
33. Peng, F.; Peng, P.; Xu, F.; Sun, R.-C. Fractional purification and bioconversion of hemicelluloses. *Biotechnol. Adv.* **2012**, *30*, 879–903. [[CrossRef](#)]
34. Himmel, M.E.; Ding, S.-Y.; Johnson, D.K.; Adney, W.S.; Nimlos, M.R.; Brady, J.W.; Foust, T.D. Biomass recalcitrance: Engineering plants and enzymes for biofuels production. *Science* **2007**, *315*, 804–807. [[CrossRef](#)]
35. Carvalho, A.F.A.; Marcondes, W.F.; Oliva Neto, P.; Pastore, G.M.; Saddler, J.N.; Arantes, V. The potential of tailoring the conditions of steam explosion to produce xylo-oligosaccharides from sugarcane bagasse. *Bioresour. Technol.* **2018**, *250*, 221–229. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
36. Martin-Sampedro, R.; Eugenio, M.E.; Moreno, J.A.; Revilla, E.; Villar, J.C. Integration of kraft pulping on a forest biorefinery by the addition of a steam explosion pretreatment. *BioResources* **2011**, *6*, 513–528.
37. Martin-Sampedro, R.; Eugenio, M.E.; Moreno, J.A.; Revilla, E.; Villar, J.C. Integration of a kraft pulping mill into a forest biorefinery: Pre-extraction of hemicellulose by steam explosion versus steam treatment. *Bioresour. Technol.* **2014**, *153*, 236–244. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
38. Mikkonen, K.S.; Tenkanen, M. Sustainable food-packaging materials based on future biorefinery products: Xylans and mannans. *Trends Food Sci. Technol.* **2012**, *28*, 90–102. [[CrossRef](#)]
39. Egüés, I.; Eceiza, A.; Labidi, J. Effect of different hemicelluloses characteristics on film forming properties. *Ind. Crop. Prod.* **2013**, *47*, 331–338. [[CrossRef](#)]
40. Mendes, F.R.S.; Bastos, M.S.R.; Mendes, L.G.; Silva, A.R.A.; Sousa, F.D.; Monteiro-Moreira, A.C.O.; Cheng, H.N.; Biswas, A.; Moreira, R.A. Preparation and evaluation of hemicellulose films and their blends. *Food Hydrocoll.* **2017**, *70*, 181–190. [[CrossRef](#)]
41. Yadav, M.P.; Fishman, M.L.; Chau, H.K.; Johnston, D.B.; Hicks, K.B. Molecular characteristics of corn fiber gum and their influence on CFG emulsifying properties. *Cereal Chem. J.* **2007**, *84*, 175–180. [[CrossRef](#)]
42. Yadav, M.P.; Johnston, D.B.; Hicks, K.B. Structural characterization of corn fiber gums from coarse and fine fiber and a study of their emulsifying properties. *J. Agric. Food Chem.* **2007**, *55*, 6366–6371. [[CrossRef](#)]
43. Mikkonen, K.S.; Tenkanen, M.; Cooke, P.; Xu, C.; Rita, H.; Willför, S.; Holmbom, B.; Hicks, K.B.; Yadav, M.P. Mannans as stabilizers of oil-in-water beverage emulsions. *Lwt Food Sci. Technol.* **2009**, *42*, 849–855. [[CrossRef](#)]
44. Lehtonen, M.; Teräslahti, S.; Xu, C.; Yadav, M.P.; Lampi, A.-M.; Mikkonen, K.S. Spruce galactoglucomannans inhibit lipid oxidation in rapeseed oil-in-water emulsions. *Food Hydrocoll.* **2016**, *58*, 255–266. [[CrossRef](#)]

45. Mikkonen, K.S.; Kirjoranta, S.; Xu, C.; Hemming, J.; Pranovich, A.; Bhattarai, M.; Peltonen, L.; Kilpeläinen, P.; Maina, N.; Tenkanen, M.; et al. Environmentally-compatible alkyd paints stabilized by wood hemicelluloses. *Ind. Crop. Prod.* **2019**, *133*, 212–220. [[CrossRef](#)]
46. Bhattarai, M.; Pitkänen, L.; Kitunen, V.; Korpinen, R.; Ilvesniemi, H.; Kilpeläinen, P.O.; Lehtonen, M.; Mikkonen, K.S. Functionality of spruce galactoglucomannans in oil-in-water emulsions. *Food Hydrocoll.* **2019**, *86*, 154–161. [[CrossRef](#)]
47. Mikkonen, K.S.; Xu, C.; Berton-Carabin, C.; Schroën, K. Spruce galactoglucomannans in rapeseed oil-in-water emulsions: Efficient stabilization performance and structural partitioning. *Food Hydrocoll.* **2016**, *52*, 615–624. [[CrossRef](#)]
48. Jain, R.K.; Sjöstedt, M.; Glasser, W.G. Thermoplastic xylan derivatives with propylene oxide. *Cellulose* **2000**, *7*, 319–336. [[CrossRef](#)]
49. Gabriellii, I.; Gatenholm, P.; Glasser, W.G.; Jain, R.K.; Kenne, L. Separation, characterization and hydrogel-formation of hemicellulose from aspen wood. *Carbohydr. Polym.* **2000**, *43*, 367–374. [[CrossRef](#)]
50. Farhat, W.; Venditti, R.; Quick, A.; Taha, M.; Mignard, N.; Becquart, F.; Ayoub, A. Hemicellulose extraction and characterization for applications in paper coatings and adhesives. *Ind. Crop. Prod.* **2017**, *107*, 370–377. [[CrossRef](#)]
51. Athanassiadou, E.; Roffael, E.; Mantanis, G. Medium Density Fiberboards (MDF) from Recycled Fibres. In Proceedings of the 2nd European Cost E31 Conference, Bordeaux, France, 29 September–1 October 2005.
52. Roffael, E.; Dix, B.; Behn, C.; Bär, G. Mitverwendung von UF-Harz-gebundenen Gebrauchtspan- und -faserplatten in der MDF-Herstellung. *Eur. J. Wood Wood Prod.* **2010**, *68*, 121–128. [[CrossRef](#)]
53. Roffael, E.; Behn, C.; Schneider, T.; Krug, D. Bonding of recycled fibres with urea-formaldehyde resins. *Int. Wood Prod. J.* **2016**, *7*, 36–45. [[CrossRef](#)]
54. Moezzi-pour, B.; Ahmadi, M.; Abdolkhani, A.; Doosthoseini, K. Chemical changes of wood fibers after hydrothermal recycling of MDF wastes. *J. Indian Acad Wood Sci* **2017**, *14*, 133–138. [[CrossRef](#)]
55. Moezzi-pour, B.; Abdolkhani, A.; Doost-hoseini, K.; Ahmad Ramazani, S.A.; Tarmian, A. Practical properties and formaldehyde emission of medium density fiberboards (MDFs) recycled by electrical method. *Eur. J. Wood Wood Prod.* **2018**, *76*, 1287–1294. [[CrossRef](#)]
56. Ihnat, V.; Lubke, H.; Russ, A.; Pazitny, A. Waste agglomerated wood materials as a secondary raw material for chipboards and fiberboards: Part II. Preparation and characterization of wood fibers in terms of their reuse. *Wood Res.* **2018**, *63*, 431–442.
57. Adeeb, E.; Kim, T.W.; Sohn, C.H. Cost-benefit analysis of medium-density fiberboard production by adding fiber from recycled medium-density fiberboard. *For. Prod. J.* **2018**, *68*, 414–418. [[CrossRef](#)]
58. Couret, L.; Irle, M.; Belloncle, C.; Cathala, B. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from post-consumer wood fiberboard waste. *Cellulose* **2017**, *24*, 2125–2137. [[CrossRef](#)]
59. Gu, J.; Hu, C.; Zhong, R.; Tu, D.; Yun, H.; Zhang, W.; Leu, S.-Y. Isolation of cellulose nanocrystals from medium density fiberboards. *Carbohydr. Polym.* **2017**, *167*, 70–78. [[CrossRef](#)]
60. Kang, Y.-R.; Hwang, J.-S.; Bae, K.-H.; Cho, H.-H.; Lee, E.-J.; Cho, Y.-S.; Nam, K.-D. Pretreatment and enzymatic saccharification of wasted MDF for bioethanol production. *Ksbb J.* **2015**, *30*, 332–338. [[CrossRef](#)]
61. Kang, Y.-R.; Hwang, J.-S.; Bae, K.-H.; Cho, H.-H.; Lee, E.-J.; Cho, Y.-S.; Nam, K.-D. Bioethanol production by using wasted MDF. *KSBB J.* **2016**, *31*, 73–78. [[CrossRef](#)]
62. Park, Y.-K.; Park, K.-S.; Park, S.H. Fast pyrolysis of medium-density fiberboard using a fluidized bed reactor. *Appl. Chem. Eng.* **2013**, *24*, 672–675. [[CrossRef](#)]
63. Han, T.U.; Kim, Y.-M.; Watanabe, C.; Teramae, N.; Park, Y.-K.; Kim, S.; Lee, Y. Analytical pyrolysis properties of waste medium-density fiberboard and particle board. *J. Ind. Eng. Chem.* **2015**, *32*, 345–352. [[CrossRef](#)]
64. Chaharmahali, M.; Tajvidi, M.; Najafi, S.K. Mechanical properties of wood plastic composite panels made from waste fiberboard and particleboard. *Polym. Compos.* **2008**, *29*, 606–610. [[CrossRef](#)]
65. Bütün, F.Y.; Mayer, A.K.; Ostendorf, K.; Gröne, O.-E.Z.; Krause, K.C.; Schöpfer, C.; Mertens, O.; Krause, A.; Mai, C. Recovering fibers from fiberboards for wood polymer composites production. *Int. Wood Prod. J.* **2018**, *52*, 1–8. [[CrossRef](#)]
66. Bütün, F.Y.; Sauerbier, P.; Militz, H.; Mai, C. The effect of fiberboard (MDF) disintegration technique on wood polymer composites (WPC) produced with recovered wood particles. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2019**, *118*, 312–316. [[CrossRef](#)]

67. Czarniecki, R.; Dziurka, D.; Lecka, J. The use of recycled boards as the substitute for particles in the centre layer of particleboards. *Electron. J. Pol. Agric. Univ. Ser. Wood Technol.* **2003**, *6*, 1.
68. Tunc, M.S.; van Heiningen, A.R.P. Hydrothermal dissolution of mixed southern hardwoods. *Holzforschung* **2008**, *62*, 613. [[CrossRef](#)]
69. Rissanen, J.V.; Murzin, D.Y.; Salmi, T.; Grénman, H. Aqueous extraction of hemicelluloses from spruce—From hot to warm. *Bioresour. Technol.* **2016**, *199*, 279–282. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
70. Pranovich, A.; Holmbom, B.; Willför, S. Two-stage hot-water extraction of galactoglucomannans from spruce wood. *J. Wood Chem. Technol.* **2016**, *36*, 140–156. [[CrossRef](#)]
71. Franke, R.; Roffael, E. Zum recycling von span- und MDF-platten. *Holz Als Roh Und Werkst.* **1998**, *56*, 381–385. [[CrossRef](#)]
72. Lorenz, D.; Erasmy, N.; Akil, Y.; Saake, B. A new method for the quantification of monosaccharides, uronic acids and oligosaccharides in partially hydrolyzed xylans by HPAEC-UV/VIS. *Carbohydr. Polym.* **2016**, *140*, 181–187. [[CrossRef](#)]
73. Maekawa, E.; Ichizawa, T.; Koshijima, T. An Evaluation of the acid-soluble lignin determination in analyses of lignin by the sulfuric acid method. *J. Wood Chem. Technol.* **1989**, *9*, 549–567. [[CrossRef](#)]
74. Grigsby, W.J.; Carpenter, J.E.P.; Sargent, R. Investigating the extent of urea formaldehyde resin cure in medium density fiberboard: Resin extractability and fiber effects. *J. Wood Chem. Technol.* **2014**, *34*, 225–238. [[CrossRef](#)]
75. Kraft, R.; Edmone, R. Thermohydrolytischer abbau von mitteldichten faserplatten. *Adhäsion Kleb. Dicht.* **2003**, *47*, 38–41. [[CrossRef](#)]
76. Eslyn, W.E. Outside storage of hardwood chips in the northeast II. Microbiological effects. *Tappi* **1967**, *50*, 297–303.
77. Jirjis, R.; Theander, O. The effect of seasonal storage on the chemical composition of forest residue chips. *Scand. J. For. Res.* **1990**, *5*, 437–448. [[CrossRef](#)]
78. Winandy, J.E.; Krzysik, A.M. Thermal degradation of wood fibers during hot-pressing of MDF composites. Part I, Relative effects and benefits of thermal exposure. *Wood Fiber Sci.* **2007**, *39*, 450–461.
79. Kelley, S.S.; Elder, T.; Groom, L.H. Changes in the chemical composition and spectroscopy of loblolly pine medium density fiberboard furnish as a function of age and refining pressure. *Wood Fiber Sci.* **2005**, *37*, 14–22.
80. Alén, R. Structure and chemical composition of biomass feedstocks. In *Biorefining of Forest Resources*; Finnish Paper Engineers Association/Paperi ja Puu Oy: Helsinki, Finland, 2011; pp. 18–54. ISBN 952521639X.
81. Fengel, D.; Wegener, G. *Wood. Chemistry, Ultrastructure, Reactions*; Walter de Gruyter: Berlin, NY, USA, 1983; ISBN 3-11-008481-3.
82. Bobleter, O. Hydrothermal degradation of polymers derived from plants. *Prog. Polym. Sci.* **1994**, *19*, 797–841. [[CrossRef](#)]
83. Schütt, F.; Puls, J.; Saake, B. Optimization of steam pretreatment conditions for enzymatic hydrolysis of poplar wood. *Holzforschung* **2011**, *65*. [[CrossRef](#)]
84. Chornet, E.; Overend, R.P. Phenomological Kinetics And Reaction Engineering Aspects Of Steam/Aqueous Treatments. In *Steam Explosion Techniques: Fundamentals and Industrial Applications, In Proceedings of the International Workshop on Steam Explosion Techniques: Fundamentals and Industrial Applications, Milan, Italy, 20–21 October 1988*; Foher, B., Marzetti, A., Crescenzi, V., Eds.; Gordon and Breach Science Publishers: New York, NY, USA, 1991; pp. 22–58. ISBN 9782881244575.
85. Garrote, G.; Domínguez, H.; Parajó, J.C. Study on the deacetylation of hemicelluloses during the hydrothermal processing of Eucalyptus wood. *Holz. Als. Roh. Werkst.* **2001**, *59*, 53–59. [[CrossRef](#)]
86. Heinze, T.T. *Polysaccharides I. Structure, Characterisation and Use*; Springer-Verlag GmbH: Berlin/Heidelberg, Germany, 2005; ISBN 9783540261124.
87. Hu, F.; Jung, S.; Ragauskas, A. Pseudo-lignin formation and its impact on enzymatic hydrolysis. *Bioresour. Technol.* **2012**, *117*, 7–12. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
88. Sannigrahi, P.; Kim, D.H.; Jung, S.; Ragauskas, A. Pseudo-lignin and pretreatment chemistry. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 1306–1310. [[CrossRef](#)]
89. Shinde, S.D.; Meng, X.; Kumar, R.; Ragauskas, A.J. Recent advances in understanding the pseudo-lignin formation in a lignocellulosic biorefinery. *Green Chem.* **2018**, *20*, 2192–2205. [[CrossRef](#)]
90. Packman, D.F. The acidity of wood. *Holzforschung* **1960**, *14*, 178–183. [[CrossRef](#)]

91. Larsson, S.; Palmqvist, E.; Hahn-Hägerdal, B.; Tengborg, C.; Stenberg, K.; Zacchi, G.; Nilvebrant, N.-O. The generation of fermentation inhibitors during dilute acid hydrolysis of softwood. *Enzym. Microb. Technol.* **1999**, *24*, 151–159. [[CrossRef](#)]
92. Ulbricht, R. A review of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) in parenteral solutions. *Fundam. Appl. Toxicol.* **1984**, *4*, 843–853. [[CrossRef](#)]
93. Fengel, D.; Wegener, G.; Feckl, J. Beitrag zur Charakterisierung analytischer und technischer Lignine. Teil 2. Physikalisch-chemische und elektronenmikroskopische Untersuchungen. *Holzforschung* **1981**, *35*, 111–118. [[CrossRef](#)]

Sample Availability: Samples of the compounds are not available from the authors.



© 2020 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

**Recycling of Waste MDF by Steam Refining:
Evaluation of Fiber and Paper Strength Properties**

Sebastian Hagel, Jesan Joy, Gianluca Cicala, Bodo Saake

Waste and Biomass Valorization, 2021, 12, 5701-5713

<https://doi.org/10.1007/s12649-021-01391-4>



Recycling of Waste MDF by Steam Refining: Evaluation of Fiber and Paper Strength Properties

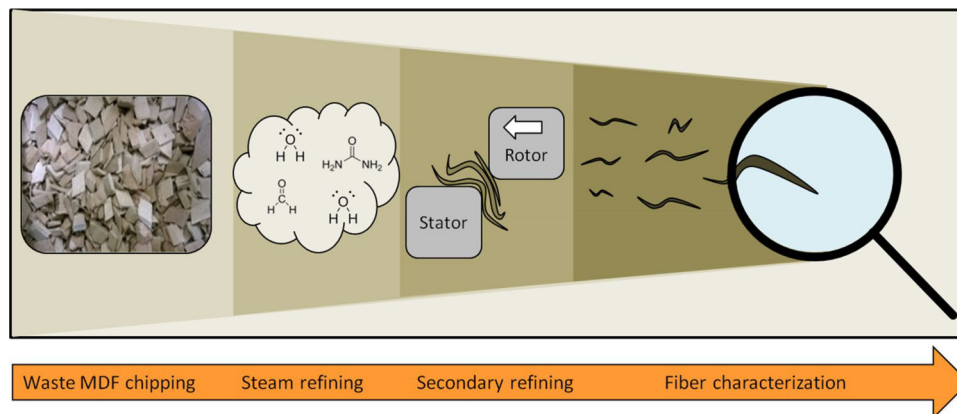
Sebastian Hagel¹ · Jesan Joy² · Gianluca Cicala² · Bodo Saake¹

Received: 28 October 2020 / Accepted: 10 February 2021
© The Author(s) 2021

Abstract

Currently, most of the collected waste medium-density fiberboards (MDF) is incinerated or landfilled, as economically viable recycling methods are yet to be developed. By steam refining waste medium-density fiberboards (MDF), it is possible to hydrolyze the incorporated resins and isolate a high yield fiber fraction. Further refining of the steam treated fibers might enable the fibers to be utilized in applications such as paper packaging, facilitating a cascading use of the waste material stream. To this end, intimate knowledge of the material is needed. In this study, the steam refined fibers of two waste MDF samples containing differing amounts of softwood and hardwood underwent refining and beating. The resulting fibers were characterized regarding their morphology and paper test sheets were produced to evaluate their strength (compression-, tensile- and tear-strength). Distinct differences in response to refining between the MDF samples were apparent. For the sample with the higher hardwood share an increase in strength properties with increasing steam treatment severities could be observed and it was possible to produce test sheets with comparable compression strength to recycled pulp for industrial corrugated paperboard. For the sample with a higher share of softwood, the steam treatment severity did not show any influence on fiber morphology or paper properties, and the resulting paper strength was low in comparison to the other steam refined waste MDF sample.

Graphic Abstract



Keywords Waste MDF · Biomass residues · Recycling · Steam treatment · Fibers · Added value products

Statement of Novelty

As there currently is no widely deployed recycling method for waste MDF, the utilization of steam to fractionate waste MDF in the context of a bio refinery, in which all parts of

✉ Bodo Saake
Bodo.Saake@uni-hamburg.de

Extended author information available on the last page of the article

the material are processed, might prove a viable recycling concept to fill this void. The fiber fraction represents the major share of the material after the steam treatment, and finding an economic and ecological application for the fibers will be a key element in successful valorization. Because the amount of waste MDF and the demand for fiber based packaging solutions is steadily rising, a deployment of the steamed fibers in packaging applications could be a step in solving both challenges simultaneously. Thus, an investigation into the fiber and resulting paper properties was undertaken to identify problems and evaluate the viability of the concept.

Introduction

Medium density fiberboards (MDF) are an engineered wood product made out of lignocellulosic fibers, which are blended with resins and hot-pressed into panel shape [1, 2]. Roughly 80% of the manufactured panels are processed further into furniture or flooring applications [3]. Due to the rising demand, the worldwide production volume of MDF has increased continuously, from roughly 8 million m³ in 1995 to almost 100 million m³ in 2018 [4]. At the same time, shifts in consumer behavior, such as the perception of furniture as a fashion item instead of a durable commodity, have led to increasingly shorter life cycles [5]. Consequently, a rising amount of waste MDF is accumulating. Assuming an average life span of approximately 14 years, a total waste MDF volume of almost 50 million m³ can be calculated just for the year 2016 [6]. In Europe, due a combination of factors such as government subsidies, challenges in sorting of the waste material stream and stability of the waste material supply chain, a major part of the available waste wood is incinerated for energy generation [7]. Following the principles laid out in the Waste Framework Directive of the European Parliament [8], a material recycling should always be given priority over energy recovery or land filling, as by reusing the material before energy recovery, the biomass can be used in a cascade, improving the resource efficiency [9].

Fractionation is a necessary step to enable a material recycling of waste MDF. Using hydrothermal or steam-based treatments it is possible to hydrolyze the urea–formaldehyde (UF) based resins [10–14], which make up the majority of the resins used in MDF production [15]. To compare chemical and structural changes in differing steam-based treatments of lignocellulosic material, the severity factor, which combines the two main process parameters treatment duration and temperature, can be used [16, 17]. In a previous study steam refining was used to fractionate standard waste MDF, the applicability of the severity factor in steaming of waste MDF was confirmed and the influence of differing treatment severities on the chemical composition of the

fractions and the process was evaluated [18]. By steam refining of waste MDF a liquid and a solid fraction is generated. The liquid fraction contains solubilized carbohydrates and lignin as well as a high amount of nitrogen and acids (acetic and formic). The pH of the liquid extract of around 8 is high in comparison to liquid fractions of steam treated native lignocellulosic material, due to a high amount of ammonium hydroxide following the degradation of the urea–formaldehyde resins [12, 13]. As the fiber fraction accounts for the major fraction after the steam refining treatment, the development of an economically viable recycling pathway for the fibers is of prime interest for the advancement of material recycling of waste MDF.

The reuse of the separated waste MDF fibers in production of new MDF is the most apparent possible recycling pathway. However, due to a combination of effects such as fiber shortening, changes in the chemical compositions of the fibers and resin residues found on their surface, a deterioration of the mechanical properties in comparison with MDF made from fresh wood can be observed when using hydrothermal or steam-based fractionation processes [19–24]. Recently, Moezzi-pour et al. [25] have reported that such negative effects on the fibers can be reduced using electrical heating instead of hydrothermal treatments, leading to improved mechanical properties of the newly produced MDF. Other previously investigated potential uses for recovered waste MDF include the production of cellulose nanocrystals [26, 27], wood polymer composites (WPC) [28–30], bio-ethanol [31–33], bio-oil and biogas [34–37], or the substitution of particles in the middle layer of particle boards [38] as well as insulation or oil spill absorbance applications [39].

Another potential recycling path might be the utilization of steam refined waste MDF fibers in paper packaging applications, such as corrugated boards, allowing for extended cascading of the wood fibers. Corrugated board is the packaging material with the highest production volume worldwide [40] and due to the continuing increase in e-commerce, the demand is expected to remain high even in times of uncertain global trade relations [41]. Corrugated board consists of at least one wave-like element called flute and one flat sheet called liner or linerboard [42]. The overall structure of a corrugated board is making use of the engineering beam principle, in which the fluting acts as a supporting structure for the two load-bearing planes. As hardwood fibers are shorter and stiffer than softwood fibers, which makes the papers easy to corrugate but still gives them a rigid structure, the flute is usually made from recycled pulp or from virgin hardwood neutral sulphite semi-chemical pulp. The flat liners are called test liner if manufactured from recycling fibers, or kraft liner if manufactured out of virgin softwood kraft pulps [40]. In Germany, 65% of all packaging material for transportation is made out of corrugated board and

80% of the produced corrugated board is manufactured with recycling fibers [43]. As a result of limitations in available forest-based materials [44] and growing environmental awareness of the population, the corrugated board industry is utilizing recycling fibers to an increasing degree, which, from an environmental point of view, can be considered a benefit due to reduced emission of CO₂ [45]. However, the recycling process causes a deterioration of the mechanical properties of the fibers, which can lead to a strength loss of up to 30% of its original strength [46]. The passage of the fibers through the recycling chain (which includes repeated drying, printing, converting, storing, deinking and re-refining) leads to hornification, a reduction of cell wall porosity, fiber shortening, loss of flexibility, re-adhesion of fibrils onto the fiber surface, micro-indentations and -compressions, loss of degree of polymerization, self-sizing, loss of hemicelluloses on the fibers surface and the accumulation of contaminants, all of which can have a negative impact on the paper strength [46–51]. One potential way of mitigating the effect of the deteriorating quality of the recycled fibers available is the introduction of new fibers into the production process, such as wheat straw pulp [52, 53].

Thus, to converge the afore mentioned challenges of the large quantities of waste MDF to be disposed of, the high demand of fibrous material for the packaging industry, and the deteriorating quality of the recycled pulp, this study aims to assess the viability of utilizing steam refined fibers from post-consumer MDF in recycled paper packaging as filler or reinforcement material. Currently, most MDF in European countries is produced from softwood. As a shift in forest management is leading to a reduction of softwood stands and an increase in hardwood stands in Europe [54], the resulting shortage of softwood and oversupply of hardwood will likely push the MDF manufacturers to increase the amount of hardwood utilized. To take this development into account, a waste MDF sample set containing a high amount of hardwood and one containing a high amount of softwood were used and compared to each other and to recycled fibers used in the industry for manufacturing of corrugated board. The waste MDF samples were treated at six different severity grades, ranging from 2.5 to 4.0. In a previous publication the effect of steam refining on the reactions of chemical components was reported [18]. In the present paper the effect of steaming severity and refining intensity on fiber morphology and strength properties will be evaluated. As the gap between the rotating blades and the inner wall of the steam refining reactor is large (10 to 20 mm) in comparison to typical fiber dimensions (0.6 to 4.4 mm length and 10 to 50 µm diameter [55]), the steam treated waste MDF fibers are present in small fiber bundles [18]. A secondary refining and beating was performed on the steam refined fibers to separate the fiber bundles and improve the fiber properties for papermaking. In refining and beating, flocs and fibers

are deformed in the presence of water by two metallic surfaces moving in relation to each other, causing compressive and shear forces in the pulp. The main positive effects on the fibers are an external and internal fibrillation as well as the formation of fines, leading to an increase of surface area available for fiber to fiber bonding [56–58]. The resulting pulp was characterized using an automated fiber length analyzer and used for test sheet preparation. The tensile-, compression-, and tear-strength, as well as brightness of the test sheets were measured and the relationship between the fiber morphology and paper strength evaluated.

Material and Methods

Raw Material and Their Preparation

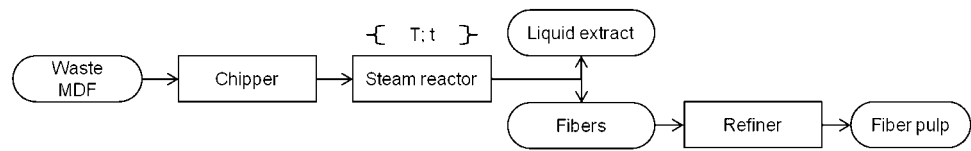
Two chipped, clean waste MDF samples without lamination supplied by École supérieure du bois (Nantes, France) were used in this study. The chipped waste MDF featured a length of roughly 10 to 50 mm, a width of 15 mm and a height of around 10 mm. Batches of 300 g (dry matter) waste MDF chips were steam treated in a 10-l reactor with a diameter of 22 cm and a length of 25 cm (Martin Busch & Sohn GmbH, Germany) at severities ranging from 2.5 to 4. The severity ($\log R_0$) of the steam treatments was calculated according to Eq. (1). In the last 30 s of the treatment, the fibers were defibrated within the steam filled reactor by rotation of a built-in four bladed system at a speed of 1455 rpm.

$$\log R_0 = \log \left(t \times e^{\frac{(T-100)}{14.75}} \right) \quad (1)$$

with T: steam temperature in °C, t: steaming duration in min.

At the end of the treatment duration, the steam was released through a valve in about 90 s. Subsequently, the fiber fraction was separated from the extract by filtration through a sieve bag and dewatered for 10 min at 2800 rpm in a spin dryer (Thomas Centri 776 SEK, Thomas, Germany). The fiber fraction was passed through a 12" Sprout-Bauer laboratory refiner (Andritz, Graz, Austria) three times. In the first pass, the gap distance was adjusted to 0.5 mm and the consistency of the pulp was adjusted to 4%. In the following two passes, the gap distances were reduced to 0.2 mm and the consistency decreased continuously due to the addition of rinsing water to a final consistency of around 2%. The fibers were separated from the rinsing water using above mentioned procedure. The complete process is depicted in Fig. 1.

In Table 1 the chemical composition of the two waste MDF samples and the fibers after steaming are presented. Detailed information regarding the determination of the chemical composition of the samples, as well as a discussion on the process reactions is given in a previous

Fig. 1 Process flowchart**Table 1** Chemical composition of the waste MDF samples (untreated) and after steaming refining in [%] w/w [18]

Sample	Severity (Log R ₀)	Glucose (%)	Xylose (%)	Mannose (%)	Lignin (%)	Nitrogen (%)
SR-MDF (A)	Untreated	38.3	12.4	4.0	24.4	4.2
	2.5	42.3	14.0	4.3	27.3	1.2
	2.8	42.7	14.0	4.3	26.5	1.2
	3.1	43.0	13.2	4.5	26.6	0.9
	3.4	44.2	12.6	4.2	27.2	0.9
	3.7	45.6	10.7	4.7	30.0	1.1
	4.0	48.2	8.0	4.6	32.9	1.2
SR-MDF (B)	Untreated	37.6	5.7	7.2	26.6	4.4
	2.5	46.8	7.0	8.6	31.6	1.1
	2.8	46.7	6.8	8.4	32.1	1.1
	3.1	46.5	6.5	8.4	33.1	1.1
	3.4	48.5	6.2	8.7	32.6	1.1
	3.7	50.4	5.5	8.8	33.7	1.0
	4.0	49.6	4.4	8.1	35.3	1.1

publication [18]. In the first sample (SR-MDF A) a higher amount of xylose (12.4%), a lower amount of mannose (4.0%) and a lower amount of lignin (24.4%), than in the second sample (SR-MDF B) with 5.7%, 7.2% and 26.6%, respectively, was determined. The high proportion of xylose with only small amount of mannose is characteristic for hardwood [55]. This indicates that a high amount of hardwood was used in the manufacturing of the first sample. In contrast to that the proportion of mannose and xylose in SR-MDF B shows a slight preference for mannose which is characteristic for softwood, indicating a dominance of softwood fibers in this sample. The nitrogen content of both samples were found to be similar, indicating a similar amount of UF-resin used in production. Due to a high amount of extractable resin at a low severity treatment of 2.5, which can be seen in the changes to the nitrogen content, the fiber yield of the steam treated waste MDF fibers drops and the amount of glucose, xylose, mannose and lignin rises in relation to the raw material. An increasing solubilization of the hemicelluloses following an increase in treatment severity leads to a further increase in fiber yield and consequently, the relative content of lignin and glucose rises. For comparison of the fiber morphology and test paper strength, recycling pulp from two different industrial corrugated paperboard producers was evaluated alongside the SR-MDF samples. The recycled

pulp (RP) samples were taken after sorting, shortly ahead of the headbox.

Pulp and Fiber Characterization

All samples were subjected to additional beating in a Jokri mill (FRANK-PTI, Birkenau, Germany) following the procedure described in DIN 54360:2004 [59]. Subsequently, the pulp suspensions were disintegrated according to ISO 5263-2:2004 [60] for 2 min. Unbeaten samples were disintegrated for 20 min. For representative sampling, the disintegrated pulp was kept in constant movement in a laboratory equalizer until further processing. The beating degree was measured in a Schopper-Riegler freeness tester type SR1 (Karl Schröder KG, Weinheim, Germany) according to ISO 5267-1:1999 [61]. For fiber morphology characterization, samples of the pulp were analyzed using a kajaaniFiberLab (Metso, Helsinki, Finland). The arithmetic average fiber length $L(n)$ and the length weighted fiber length $L(lw)$ were calculated according to Eqs. 2 and 3, respectively. A high amount of fine material will significantly affect the arithmetic mean, while having a lower influence on the length weighted fiber length. The fiber width was calculated analogous to the arithmetic fiber length $L(n)$, using the width of the fibers. The average fiber Curl(n) was calculated according to Eq. 5. The average kink index Kink(n) was calculated according to Eq. 7.

$$L(n) = \frac{\sum(n_i l_i)}{\sum n_i} \tag{2}$$

$$L(lw) = \frac{\sum(n_i l_i^2)}{\sum n_i} \tag{3}$$

n_i = number of fibers in the specified fiber class, l_i = fiber length in specified class [mm]

$$Curl_i = \left(\frac{Lc_i}{Lp_i} - 1 \right) * 100\% \tag{4}$$

$$Curl(n) = \frac{\sum(n_i * Curl_i)}{\sum n_i} \tag{5}$$

Lc_i = true contour fiber length [mm], Lc_p = projected fiber length [mm], $Curl_i$ = Fiber curl of specified fiber class [%]

$$Kink_i = \frac{(n_{10-20^\circ} + 2 * n_{21-45^\circ} + 3 * n_{46-90^\circ} + 4 * n_{90+^\circ})}{Lc_i} \tag{6}$$

$$Kink(n) = \frac{\sum(n_i * Kink_i)}{\sum n_i} \tag{7}$$

n_{x-y} = Numbers of kinks with a kink angle between x° to y° , $Kink_i$ = Number of kinks of specified fiber class [1/mm].

Laboratory paper sheets of about 75 g/m² were produced with a Rapid-Köthen sheet forming machine (FRANK-PTI, Birkenau, Germany) as described by ISO 5269-2:2004 [62] and conditioned for at least 24 h at (23 ± 1) °C and (55 ± 2) % relative humidity before physical testing. The brightness was measured according to TAPPI T525 [63] with an ELREPHO 450X from Datacolor (Rotkreuz, Switzerland). The short

span compressive (SCT) strength was measured according to DIN 54518:2004 [64], the tensile strength according to ISO 1924-2:2009 [65] and the tear strength according to ISO 1974:2012-09 [66]. All instruments used for aforementioned measurements were manufactured by FRANK-PTI GmbH (Birkenau, Germany). The indices were calculated according to TAPPI T 220 [67].

Results and Discussion

Fiber Morphology

Key parameters of the fiber morphology of the waste MDF fibers following steam refining treatments of different severity are presented in Table 2 and compared to recycled pulp samples from industrial corrugated paperboard producers. The SR-MDF (B) fibers show widths of 30.1 μm to 31.8 μm and length weighted fiber lengths of 0.87 mm to 1.00 mm in comparison to widths of 24.1 μm to 25.0 μm and length weighted lengths of 0.72 mm to 0.86 mm of the SR-MDF (A) fibers. These differences support the presumption of the different ratios of softwood and hardwood fibers in the corresponding samples, as softwood fibers are usually longer and wider than hardwood fibers [55, 68].

A more severe steam treatment led to a slight reduction in fiber length, while the fiber width and the amount of fines material was mostly unaffected for both SR-MDF sample sets. However, differences in behavior between the SR-MDF sample A and B can be seen in the amount of fiber kink and curl measured. While the amount of fiber curl and kinks were mostly unaffected for the SR-MDF (B) sample, except for a slight increase at the very highest severity degree, a distinct increase in fiber curl and kinks can be observed for

Table 2 Influence of the treatment severity on the fiber morphology of the steam treated waste MDF samples in comparison to morphological characteristics of recycled pulp

Sample	Severity (Log R ₀)	L(n) (mm)	L(lw) (mm)	Width (μm)	Fines (%)	Fiber Curl (%)	Kink index (1/m)
SR-MDF (A)	2.5	0.54	0.86	25.0	5.0	6.2	356
	2.8	0.46	0.75	24.7	8.0	6.2	306
	3.1	0.47	0.76	24.2	7.1	6.9	365
	3.4	0.49	0.78	25.0	6.5	7.4	434
	3.7	0.48	0.76	24.8	6.7	10.0	603
	4.0	0.46	0.72	24.1	6.9	11.4	723
SR-MDF (B)	2.5	0.56	0.96	30.3	5.4	5.2	296
	2.8	0.55	1.00	30.1	6.1	5.0	241
	3.1	0.56	0.96	31.6	5.3	4.8	265
	3.4	0.53	0.95	30.9	6.3	5.0	256
	3.7	0.50	0.93	30.8	7.8	5.3	269
	4.0	0.50	0.87	30.1	6.7	5.9	381
RP #1	–	0.53	1.09	22.1	5.3	20.1	1528
RP #2	–	0.55	1.09	20.7	5.1	16.9	1062

the SR-MDF (A) sample following an increase in treatment severity. In comparison to the recycled pulp samples, the SR-MDF fibers are shorter and wider, show less fiber curling and a lower amount of kinks.

Following the refining, all of the SR-MDF samples were beaten for an additional 20, 40 and 60 min to evaluate the influence of the treatment severity on the length and width of the steam refined waste MDF fibers and the resulting test paper strengths over a wide range of beating degrees. In Table 3 the measured fiber lengths and widths are presented.

In all samples the fiber width increased and the fiber length decreased with beating time, irrespective of treatment severity. After 60 min of beating, a fiber width increase of roughly 10% can be measured. The width increase can be explained with a flattening of the fibers due to a collapse of the lumen in beating [48]. While the arithmetic average fiber lengths of the SR-MDF (A) and SR-MDF (B) sample do not differ much, considerable differences in the length weighted fiber lengths are visible. This implicates differences in the amount of short fiber fragments and therefore the fiber length distribution between the two samples. In Fig. 2, the length-weighted fiber length distribution for the lowest and

highest severity treatments of both samples is presented. A clear shift in fiber length distribution to the lower lengths following an increased beating duration is visible. For the SR-MDF (B) sample, the severity of the steam treatment did not seem to significantly alter the general reduction in fiber length as a function of beating duration. For the SR-MDF (A) fiber samples on the other hand, an increase in treatment severity led to a reduction in the small fiber population after prolonged beating, which is reflected in the increase of the $L(lw)$ at more severe treatments and high beating durations. Without additional beating, the treatment severity had the opposite influence, and the highest length weighted fiber length could be determined at the lower severities. This is reflected in the higher amount of fibers found at a length of 1.5 mm and longer after low severity treatments.

Influence of Treatment Severity on the Development of the Beating Degree

In Fig. 3 the beating degree of the different samples as a function of the beating time is presented. The beating degree is a measurement of the drainability of a fiber web and an

Table 3 Influence of the beating duration on the arithmetic average fiber length $L(n)$, the length weighted fiber length $L(lw)$ and the fiber width of the SR-MDF samples

Treatment severity (Log R_0)	Beating duration (min)	SR-MDF (A)			SR-MDF (B)		
		$L(n)$ (mm)	$L(lw)$ (mm)	Width (μ m)	$L(n)$ (mm)	$L(lw)$ (mm)	Width (μ m)
2.5	0	0.54	0.86	25.0	0.56	0.96	30.3
	20	0.33	0.53	25.0	0.37	0.65	31.1
	40	0.21	0.31	26.9	0.23	0.37	33.4
	60	0.18	0.26	27.8	0.18	0.28	34.4
2.8	0	0.46	0.75	24.7	0.55	1.00	30.1
	20	0.26	0.42	25.6	0.41	0.71	32.2
	40	0.21	0.31	26.8	0.23	0.36	33.8
	60	0.18	0.26	27.4	0.20	0.31	33.6
3.1	0	0.47	0.76	24.2	0.56	0.96	31.6
	20	0.27	0.43	24.9	0.31	0.51	32.5
	40	0.21	0.31	26.5	0.22	0.34	34.6
	60	0.19	0.28	27.7	0.18	0.28	34.3
3.4	0	0.49	0.78	25.0	0.53	0.95	30.9
	20	0.28	0.43	25.1	0.31	0.50	31.8
	40	0.23	0.34	26.3	0.23	0.34	33.7
	60	0.21	0.30	26.9	0.20	0.29	34.6
3.7	0	0.48	0.76	24.8	0.50	0.93	30.8
	20	0.34	0.53	25.2	0.34	0.55	31.8
	40	0.28	0.42	25.8	0.25	0.39	33.1
	60	0.25	0.37	27.4	0.20	0.29	33.2
4.0	0	0.46	0.72	24.1	0.50	0.87	30.1
	20	0.34	0.52	24.6	0.29	0.47	31.7
	40	0.28	0.44	26.2	0.21	0.33	32.8
	60	0.25	0.39	25.9	0.18	0.28	33.3

Fig. 2 Length-weighted fiber length distribution of SR-MDF A (upper row) and SR-MDF B (bottom row) treated at a severity of 2.5 (left column) and 4.0 (right column) in relation to beating duration

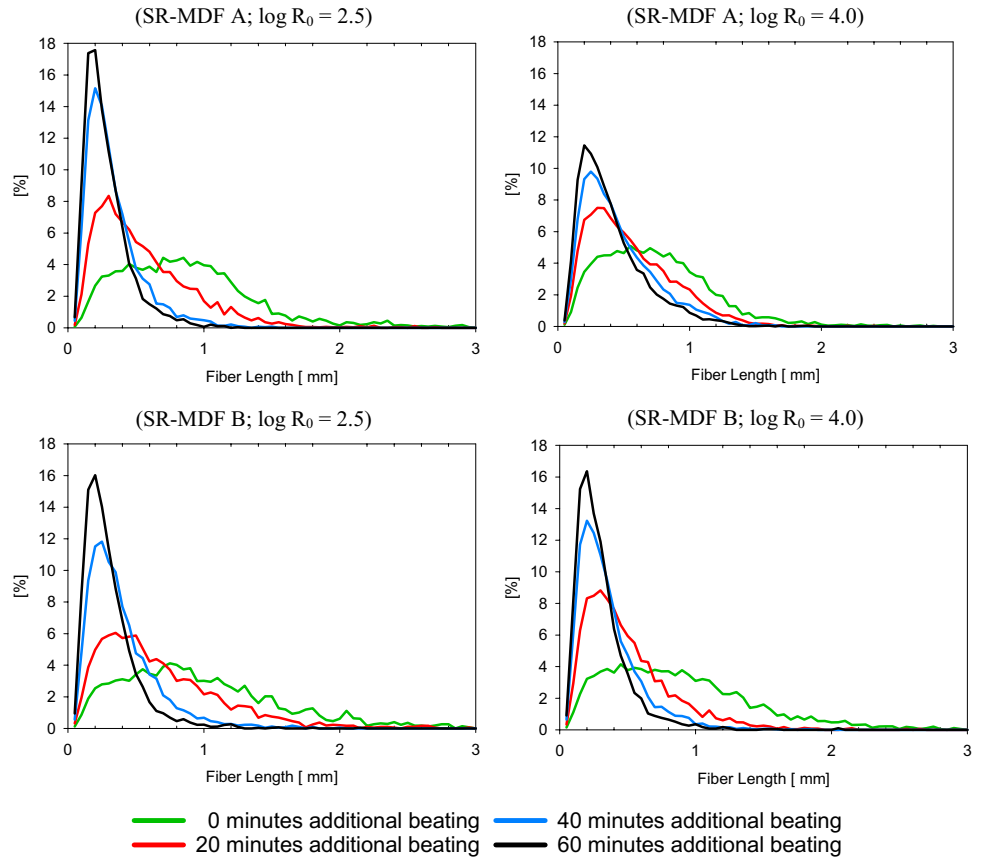
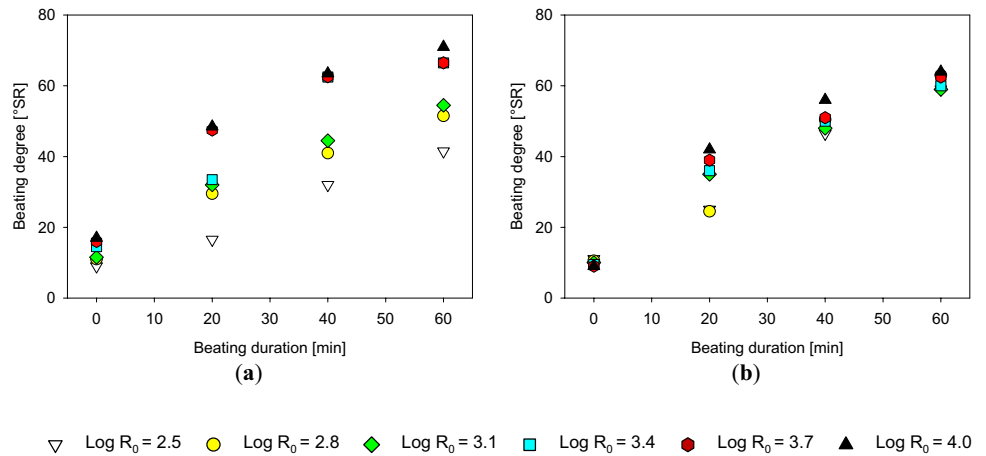


Fig. 3 Relationship between beating duration and beating degree of **a** SR-MDF (A) and **b** SR-MDF (B)



important parameter for comparison of different pulps. As expected, for all samples the beating degree increased with the beating duration. The beating degree of SR-MDF A treated at the lowest severity increased from 9 °SR without beating to 41.5 °SR after 60 min of beating, while the beating degree of the same sample treated at the highest severity increased from 17 °SR without additional beating to 71 °SR after 60 min of beating. Therefore, the beating degree resulting from the same beating duration increased with

the severity of the steaming treatment, indicating changes in the structural behavior of the fibers following different treatment severities. This effect is less pronounced in sample SR-MDF B, in which the beating degree of all samples was measured to be around 10 °SR without additional beating, and the beating degree after 60 min of beating ranges from 59 °SR at the lowest severity to 64 °SR at the highest severity treatment. In accordance with the findings for the fiber length distribution, the treatment severity did not

significantly influence the beating degree resulting from the beating duration, except for the samples beaten for 20 min, in which a gap of 17 °SR between the samples treated at the highest and lowest severity was measured.

Paper Strength Properties

Hand sheet testing can be used to gain information about the potential contribution of a given pulp to the strength of the final paper product. In Table 4 the paper strength properties of the measured test sheets of SR-MDF (A) and (B) are presented. In general, the paper strength properties of the steam refined waste MDF fibers were improved by intense beating and the highest strength properties could be realized at high beating degrees. However, as the beating degree is a measurement of the drainability of a fiber web, this reduction in dewatering capability leads to a reduction in paper machine speed [40]. In practice, a compromise between the drainability and the paper strength has to be found, and paper strength is usually compared at a similar beating degree.

One of the major functions of a packaging material is the protection of its content during transportation. For this, the ability to endure compressive forces is especially important, as it is a measure of its stacking strength [69]. The stacking strength of a corrugated board box is greatly influenced by the edgewise compression strength (ECT) and the flexural stiffness [70]. As there is a direct relationship between the ECT of a corrugated board and the compression strength of the individual parts [71, 72], the compression strength of the liner and flute, measured either by the Ring-Crush-Test (RCT) or by the Short-Compression-Test (SCT), can be used to assess the suitability of a given paper substrate for corrugated boards. In this study the SCT was used to determine the compression strength, as the SCT is reported to show a better correlation to ECT than the RCT [73, 74]. In a field study, Adamopoulos et al. [75] have evaluated 16 different recycled liners and 7 different corrugating recycled-mediums and have found an average Compression Index (CI) in machine direction of 28.8 and 30.8 N m g⁻¹ and an average CI in cross direction of 15.3 and 17.3 N m g⁻¹,

Table 4 Paper strength properties of SR-MDF (A) and SR-MDF (B)

Treatment severity (Log R ₀)	SR-MDF (A)				SR-MDF (B)			
	Beating degree (°SR)	Compression-Index (Nm/g)	Tensile-Index (Nm/g)	Tear-Index (mN*m ² /g)	Beating degree (°SR)	Compression-Index (Nm/g)	Tensile-Index (Nm/g)	Tear-Index (mN*m ² /g)
2.5	9.0	–	1.2	0.6	11.0	–	2.5	0.7
	16.5	10.6	5.6	0.6	25.0	–	6.4	0.8
	32.0	11.3	5.3	0.7	46.5	–	6.0	0.7
	41.5	14.0	6.8	0.7	59.0	17.5	11.3	1.0
2.8	11.0	–	3.7	0.9	10.5	–	2.6	0.7
	29.5	11.2	7.4	0.8	24.5	–	7.3	0.8
	41.0	13.2	10.1	0.8	50.5	11.8	7.6	0.8
	51.5	14.7	12.7	0.8	63.0	15.6	10.4	0.8
3.1	11.5	–	4.2	0.9	10.0	–	2.2	0.9
	32.0	12.3	9.1	0.8	35.0	–	3.7	0.8
	44.5	15.5	11.6	0.8	48.0	12.3	6.4	0.8
	54.5	17.8	13.0	0.8	59.0	15.2	10.2	0.8
3.4	14.5	9.7	4.5	1.0	9.5	–	2.7	0.8
	33.5	17.3	11.8	1.0	36.0	11.7	6.5	0.9
	62.5	20.4	18.0	1.1	50.0	14.3	10.0	0.8
	66.5	22.4	22.2	1.3	60.0	16.1	11.4	0.9
3.7	16.0	11.2	8.8	1.4	9.0	–	1.2	0.7
	47.5	20.6	22.8	1.9	39.0	15.0	7.1	0.9
	62.5	25.1	29.2	1.7	51.0	16.9	9.5	0.9
	66.5	27.7	32.8	1.8	62.5	16.0	10.9	0.8
4.0	17.0	9.9	7.6	1.3	9.0	–	1.6	0.7
	48.5	19.4	21.3	1.7	42.0	11.3	6.2	0.8
	63.5	24.2	26.3	1.8	56.0	13.1	9.9	1.0
	71.0	26.1	31.8	1.7	64.0	15.9	11.3	0.9

Values marked as “–” were too low to be measurable

respectively. The CI measured from the two recycled pulps gathered from industrial manufacturers of corrugated board production for comparison presented in Table 5 is found to be similar, ranging from 12.4 to 27.4 N m g⁻¹. The CI of the SR-MDF (A) samples measured in this study range from roughly 10 N m g⁻¹ at low beating degrees up to 27 N m g⁻¹ at high beating degrees in combination with a high severity treatment, showing similar compression strength to recycled pulp currently found in industrial use. At a beating degree of roughly 35 °SR for example, a CI of 17.3 N m g⁻¹ was determined for the SR-MDF (A) sample treated with a severity of 3.4, falling between the CI of recycled pulp #1 with 12.4 N m g⁻¹ and recycled pulp #2 with 21.2 N m g⁻¹.

The tensile and tear strength achievable with the SR-MDF samples are low in comparison to the paper strengths of the two recycled pulps. The steaming of the wood in the TMP process of the MDF production is done at temperatures ranging from 160 to 180 °C for a duration of 3 to 6 min [1]. This steaming leads to a softening of the lignin as the glass transition point is exceeded and an ensuing coating of the fiber surface with lignin, which hinders the defibrillation in the subsequent refining [55]. However, steam treatment of higher severities are reported to lead to softening of the fibers and an increased flexibility [76, 77], which can be advantageous in the subsequent refining steps. Distinct differences in the influence of the steam treatment severity on the achievable paper strengths between the two steam treated waste MDF samples were observable. For the SR-MDF (A) sample, a higher treatment severity had a positive effect on the paper strength, leading to higher paper strength at the same beating degree in most cases. The SR-MDF (B) sample saw no influence of treatment severity on the resulting paper strength, reflecting the unchanged fiber morphology described in Sect. 3.1. While at a low severity of 2.5 the achievable paper strength of the two SR-MDF samples does not differ greatly, a substantial higher paper strength could be achieved using the SR-MDF (A) sample treated at high severities. As the two sample sets underwent the exact same treatment and evaluation processes, the differences in response to the steam treatment must be caused by differences in the two MDF sample sets.

The different behavior of the two samples might be explainable with a differing amount of softwood and hardwood fibers in the sample. Due to the carbohydrate compositions (Table 1), the fiber dimensions (Table 2), and the high amount of acetic acid found in the liquid phase after steaming of sample SR-MDF (A) [18], a higher content of hardwood in sample SR-MDF (A) was concluded. However, generally a high amount of softwood fibers in the pulp correlates positive with the compression and tensile strength of the produced paper due to the higher fiber length [58, 75], and thus higher paper strengths could be expected for sample SR-MDF (B). One possible explanation for the low influence of the steaming treatment on the fiber and paper properties of SR-MDF (B) could be a less intense autohydrolysis of the main components in the steam treatment due to the lower amount of acetyl groups in softwood. The reduced autohydrolysis might lead to a lower flexibility of the fibers of SR-MDF (B) in comparison to SR-MDF (A). Another difference between softwoods and hardwoods is the reaction of lignin constituents under steam treatment. Guaiacyl lignin, which makes up the majority of the lignin found in softwood, is prone to condensation reactions [78, 79], and a high degree of lignin repolymerization might decrease the flexibility of the fibers. The potential effect of lignin repolymerization, might be overcome by the addition of condensation inhibitors such as 2-naphtol, which might be advantageous. Another aspect to look into is the addition of mineral acids in the steaming of waste MDF samples with a high share of softwood to compensate for the lower amount of acetyl-groups. The effect of raw material composition and process conditions of the MDF production on the subsequent recycling deserves further attention.

Optical Properties

The severity of the steaming treatment shows a direct influence on the coloration of the fibrous material and the produced test sheets as presented in Fig. 4. At higher severities, a distinctively darker shade of brown can be observed with the eye than at lower severities, while no differences between SR-MDF (A) and SR-MDF (B) were discernible.

Table 5 Paper strength properties of recycled pulp gathered from two different industrial corrugated paperboard producers

	Beating duration (min)	Beating degree (°SR)	Compression-Index (Nm/g)	Tensile-Index (Nm/g)	Tear-Index (mN*m ² /g)
Recycled pulp #1	0	37.0	12.4	19.6	5.8
	2	53.5	17.0	28.5	5.2
	4	61.5	18.3	30.6	4.5
Recycled pulp #2	0	18.0	12.8	14.1	5.5
	2	37.5	21.2	34.2	8.1
	8	54.5	25.2	46.5	6.2
	10	61.5	27.4	50.9	5.7

Fig. 4 Testsheets made out of SR-MDF (A) without additional beating steam treated at severities of 2.5, 2.8, 3.1, 3.4, 3.7 and 4.0 (from left to right)



Besides the shade of brown, the severity of the steam treatment also influenced the brightness of the test sheets, with higher severity treatments leading to a lower brightness value, as presented in Fig. 5. A slight increase in measured brightness following more intense beating can be observed for both MDF samples, irrespective of treatment severity. The brightness values for SR-MDF (B) and for SR-MDF (A) do not differ considerably, ranging from around 10% for high severity treatments up to around 27% for low severity treatments.

The darkening and the loss of brightness of steam treated fibers has been reported before [76, 77] and can be attributed to the creation of chromophoric groups in the lignin following condensation and oxidation reactions [80]. However, the low brightness and dark brown hue of the waste MDF fibers should not be detrimental to the application in packaging material if used in the central layers of linerboard or in the flute, as their optical properties play a subordinated role.

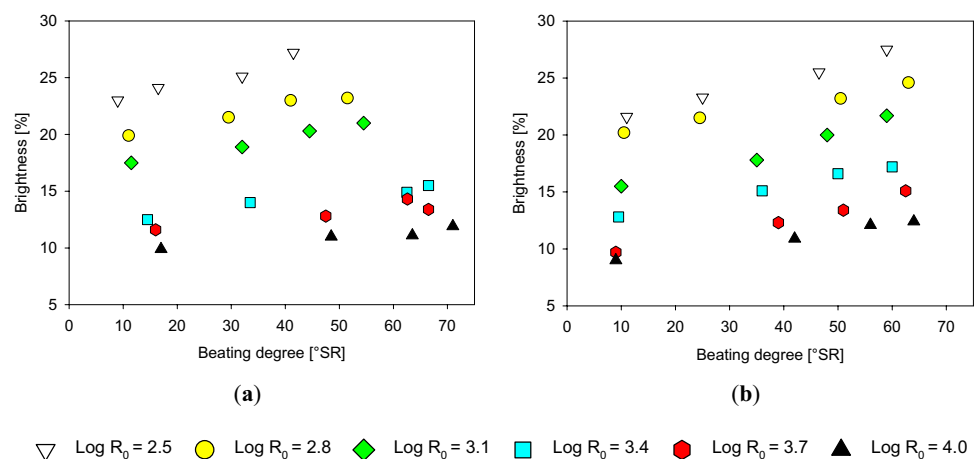
Conclusion

Distinct differences in response to the refining treatment between the two steam treated waste MDF samples were found. An increase in treatment severity had a positive effect on the paper making quality of the SR-MDF (A) fibers, while no such influence could be found for the fibers of

SR-MDF (B). The explanation might be differences in the share of hardwood and softwood in the waste MDF samples concluded from the chemical composition. While it was possible to produce fibers with comparable compression strength to recycled pulp from the sample SR-MDF (A), the paper strengths achievable from sample SR-MDF (B) were lacking. From these findings it can be concluded that the composition of the waste MDF raw material does not only influence the chemical interactions during the steaming process [18], but also the papermaking quality of the resulting pulp. Consequentially, intimate knowledge of the waste MDF composition is needed for process optimization and will likely play a key role in successful valorization. Additionally, the surface of MDF is often laminated using thermoplastic polymers which tend to melt in high moisture and high temperature environment such as the steam treatment presented in this study. Thus, efficient sorting will be of substantial importance.

Although the tensile and tear strength of the test sheets produced from the MDF (A) samples were not as high as the ones produced from the recycled pulp utilized in industry, a comparable compressive strength was determined. This is the one of the most important properties for application in corrugated board packaging. Using the information provided in this study as a basis, optimization of the processes might further improve the attainable paper strengths. Besides the attainable paper strengths, the final price of the steam treated

Fig. 5 Influence of treatment severity and beating duration on the brightness of test sheets made from SR-MDF (A) (a) and SR-MDF (B) (b)



waste MDF fibers in comparison to recycling pulp will be of great importance for a potential utilization, as the fiber material used for the flute of paperboard packaging is a bulk product and often considered filler material. Given favorable environmental policy and legislative changes, steam treated waste MDF fibers might find application in corrugating medium or the test liner middle ply as outlined in this study, enabling an extension of the waste material cascade.

Acknowledgements A special thank you goes to Mark Irle from École supérieure du bois (Nantes, France) for supplying the MDF material.

Author Contributions All authors have read and agree to the published version of the manuscript. Conceptualization, SH and BS; methodology, SH; formal analysis, SH and JJ; experimental investigation, SH and JJ; writing—original draft preparation, SH; writing—review and editing, SH, JJ, GC and BS; visualization, SH; supervision, BS; project administration and funding acquisition, BS.

Funding Open Access funding enabled and organized by Projekt DEAL. This research was performed in the project “FLEXIBI” funded in the program FACCE SURPLUS 2 by the PTJ, BMBF based on a decision of the German Parliament, grant number 031B0610.

Data Availability Experimental material is not available from the authors.

Compliance with Ethical Standards

Conflict of interest The authors declare no conflict of interest.

Open Access This article is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License, which permits use, sharing, adaptation, distribution and reproduction in any medium or format, as long as you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons licence, and indicate if changes were made. The images or other third party material in this article are included in the article’s Creative Commons licence, unless indicated otherwise in a credit line to the material. If material is not included in the article’s Creative Commons licence and your intended use is not permitted by statutory regulation or exceeds the permitted use, you will need to obtain permission directly from the copyright holder. To view a copy of this licence, visit <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

References

- Deppe, H.-J., Ernst, K.: MDF - Mitteldichte Faserplatten. Leinfelden-Echterdingen, DRW-Verl (1996)
- Irle, M., Barbu, M.C., Reh, R., Bergland, L., Rowell, R.: Wood composites. In: Rowell, R.M. (ed.) Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites, 2nd edn., pp. 321–412. CRC Press, Boca Raton (2012)
- European Panel Federation: Annual Report 2015–2016 (2016)
- FAO. FAO STAT: Forestry production and trade. <http://www.fao.org/faostat/en/#data/FO>. Accessed 24 March 2020
- Leslie, D., Reimer, S.: Fashioning furniture: restructuring the furniture commodity chain. *Area* **35**, 427–437 (2003). <https://doi.org/10.1111/j.0004-0894.2003.00192.x>
- Irle, M., Privat, F., Couret, L., Belloncle, C., Dérroubaix, G., Bonnin, E., Cathala, B.: Advanced recycling of post-consumer solid wood and MDF. *Wood Mat. Sci. Eng.* **11**, 1–5 (2018). <https://doi.org/10.1080/17480272.2018.1427144>
- Garcia, C.A., Hora, G.: State-of-the-art of waste wood supply chain in Germany and selected European countries. *Waste Manag.* **70**, 189–197 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.09.025>
- DIRECTIVE 2008/98/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 19 November 2008 on waste and repealing certain Directives (2008)
- Sokka, L., Koponen, K., Keränen, J.: Cascading use of wood in Finland - with comparison to selected EU countries (2015)
- Lubis, M.A.R., Hong, M.-K., Park, B.-D.: Hydrolytic removal of cured urea-formaldehyde resins in medium-density fiberboard for recycling. *J. Wood Chem. Technol.* **38**, 1–14 (2018). <https://doi.org/10.1080/02773813.2017.1316741>
- Kraft, R.: Zur chemisch-technologischen Verwertung von gebrauchten Holzwerkstoffen und Holzrinden. Göttingen, Cuvillier (2007)
- Franke, R., Roffael, E.: Zum recycling von span- und MDF-platten. *Holz als Roh- und Werkstoff* **56**, 79–82 (1998). <https://doi.org/10.1007/s001070050268>
- Fleischer, O., Marutzky, R.: Hydrolyse von Harnstoff-Formaldehyd-Harzen: Auflösung des Spangefüges in Holzwerkstoffen durch hydrolytischen Abbau der Leimfuge. *Holz als Roh- und Werkstoff* **5**, 295–300 (2000)
- Roffael, E., Hüster, H.-G.: Complex chemical interactions on thermo hydrolytic degradation of urea formaldehyde resins (UF-resins) in recycling UF-bonded boards. *Eur. J. Wood Wood Prod.* **70**, 401–405 (2012). <https://doi.org/10.1007/s00107-011-0574-7>
- Mantanis, G.I., Athanassiadou, E.T., Barbu, M.C., Wijnendaele, K.: Adhesive systems used in the European particleboard, MDF and OSB industries. *Wood Mater. Sci. Eng.* **13**, 104–116 (2018). <https://doi.org/10.1080/17480272.2017.1396622>
- Overend, R.P., Chornet, E., Gascoigne, J.A.: Fractionation of lignocellulosics by steam-aqueous pretreatments [and discussion]. *Philos. Trans. R. Soc. A* **321**, 523–536 (1987). <https://doi.org/10.1098/rsta.1987.0029>
- Chornet, E.; Overend, R.P.: Phenomological kinetics and reaction engineering aspects of steam/aqueous treatments. In: Focher, B., Marzetti, A., Crescenzi, V., (eds.) Steam Explosion Techniques: Fundamentals and Industrial Applications. Proceedings of the International Workshop on Steam Explosion Techniques: Fundamentals and Industrial Applications, pp 22–58. Gordon and Breach Science Publishers, Milan, Italy, 20–21 October 1988. ISBN 9782881244575 (1991)
- Hagel, S., Saake, B.: Fractionation of waste MDF by steam refining. *Molecules* **25**, 2165 (2020). <https://doi.org/10.3390/molecules25092165>
- Moezzi-pour, B., Ahmadi, M., Abdolkhani, A., Doosthoseini, K.: Chemical changes of wood fibers after hydrothermal recycling of MDF wastes. *J. Indian Acad. Wood Sci.* **14**, 133–138 (2017). <https://doi.org/10.1007/s13196-017-0198-6>
- Roffael, E., Behn, C., Schneider, T., Krug, D.: Bonding of recycled fibres with urea-formaldehyde resins. *Int. Wood Prod. J.* **7**, 36–45 (2016). <https://doi.org/10.1080/20426445.2015.1131918>
- Roffael, E., Dix, B., Behn, C., Bär, G.: Mitverwendung von UF-Harz-gebundenen Gebrauchtspan- und -faserplatten in der MDF-Herstellung. *Eur. J. Wood Wood Prod.* **68**, 121–128 (2010). <https://doi.org/10.1007/s00107-009-0376-3>
- Roffael, E., Dix, B., Behn, C., Bär, G.: IR-Spektren von TMP und CTMP, hergestellt aus Kiefernholz und mitteldichten Faserplatten (MDF). *Eur. J. Wood Prod.* **67**, 233–235 (2009). <https://doi.org/10.1007/s00107-009-0314-4>

23. Lubis, M.A.R., Hong, M.-K., Park, B.-D., Lee, S.-M.: Effects of recycled fiber content on the properties of medium density fiberboard. *Eur. J. Wood Prod.* **76**, 1515–1526 (2018). <https://doi.org/10.1007/s00107-018-1326-8>
24. Petar Antov: Possibilities for manufacturing eco-friendly medium density fibreboards from recycled fibres -a review. In: Proceedings of the 30th International Conference on Wood Science and Technology - ICWST 2019 “IMPLEMENTATION OF WOOD SCIENCE IN WOODWORKING SECTOR” and 70th anniversary of Drvna industrija Journal
25. Moezziour, B., Abdolkhani, A., Doost-hoseini, K., Ahmad Ramazani, S.A., Tarmian, A.: Practical properties and formaldehyde emission of medium density fiberboards (MDFs) recycled by electrical method. *Eur. J. Wood Wood Prod.* **76**, 1287–1294 (2018). <https://doi.org/10.1007/s00107-018-1291-2>
26. Couret, L., Irlle, M., Belloncle, C., Cathala, B.: Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from post-consumer wood fiberboard waste. *Cellulose* **24**, 2125–2137 (2017). <https://doi.org/10.1007/s10570-017-1252-7>
27. Gu, J., Hu, C., Zhong, R., Tu, D., Yun, H., Zhang, W., Leu, S.-Y.: Isolation of cellulose nanocrystals from medium density fiberboards. *Carbohydr. Polym.* **167**, 70–78 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.02.110>
28. Chaharmahali, M., Tajvidi, M., Najafi, S.K.: Mechanical properties of wood plastic composite panels made from waste fiberboard and particleboard. *Polym. Compos.* **29**, 606–610 (2008). <https://doi.org/10.1002/pc.20434>
29. Bütün, F.Y., Sauerbier, P., Militz, H., Mai, C.: The effect of fibreboard (MDF) disintegration technique on wood polymer composites (WPC) produced with recovered wood particles. *Compos. A Appl. Sci. Manuf.* **118**, 312–316 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2019.01.006>
30. Bütün, F.Y., Mayer, A.K., Ostendorf, K., Gröne, O.-E.Z., Krause, K.C., Schöpfer, C., Mertens, O., Krause, A., Mai, C.: Recovering fibres from fibreboards for wood polymer composites production. *Int. Wood Prod. J.* **52**, 1–8 (2018). <https://doi.org/10.1080/20426445.2018.1462965>
31. Zhao, J., Tian, D., Shen, F., Hu, J., Zeng, Y., Huang, C.: Valorizing waste lignocellulose-based furniture boards by phosphoric acid and hydrogen peroxide (Php) pretreatment for bioethanol production and high-value lignin recovery. *Sustainability* **11**, 6175 (2019). <https://doi.org/10.3390/su11216175>
32. Kang, Y.-R., Hwang, J.-S., Bae, K.-H., Cho, H.-H., Lee, E.-J., Cho, Y.-S., Nam, K.-D.: Pretreatment and enzymatic saccharification of wasted MDF for bioethanol production. *KSBB J.* **30**, 332–338 (2015). <https://doi.org/10.7841/ksbbj.2015.30.6.332>
33. Kang, Y.-R., Hwang, J.-S., Bae, K.-H., Cho, H.-H., Lee, E.-J., Cho, Y.-S., Nam, K.-D.: Bioethanol production by using wasted MDF. *KSBB J.* **31**, 73–78 (2016). <https://doi.org/10.7841/ksbbj.2016.31.1.73>
34. Park, Y.-K., Park, K.-S., Park, S.H.: Fast pyrolysis of medium-density fiberboard using a fluidized bed reactor. *Appl. Chem. Eng.* **24**, 672–675 (2013). <https://doi.org/10.14478/ace.2013.1099>
35. Park, K.S., Kang, H.K., Park, S.H., Jung, S.-C., Jeon, J.-K., Lee, I.-G., Kim, S.C., Park, Y.-K.: Conversion of waste medium density fiberboard over SAPO-11 catalyst. *J. Nanoelectron. Optoelectron.* **8**, 561–564 (2013). <https://doi.org/10.1166/jno.2013.1527>
36. Jin, B.-B., Heo, H.S., Ryu, C., Kim, S.-S., Jeon, J.-K., Park, Y.-K.: The coprolysis of block polypropylene with particle board and medium density fiber. *Energy Sour. A* **36**, 958–965 (2014). <https://doi.org/10.1080/15567036.2010.551263>
37. Han, T.U., Kim, Y.-M., Watanabe, C., Teramae, N., Park, Y.-K., Kim, S., Lee, Y.: Analytical pyrolysis properties of waste medium-density fiberboard and particle board. *J. Ind. Eng. Chem.* **32**, 345–352 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.09.008>
38. Czarnecki, R., Dziurka, D., Lecka, J.: The use of recycled boards as the substitute for particles in the centre layer of particleboards. *Electron. J. Pol. Agric. Univ.* **06**, 1 (2003)
39. Beele, P.: Demonstration of end uses for recovered MDF fibre. Final report. http://www.mdfrecovery.co.uk/wordpress/wp-content/uploads/2015/02/WRAP-MDF_Recycling_-_demonstration_of_end_uses.pdf (2009). Accessed 26 Jan 2021
40. Twede, D., Selke, S.E.M., Kamdem, D.-P., Shires, D.B.: *Cartons, Crates and Corrugated Board*. Handbook of Paper and Wood Packaging Technology, 2nd edn. DESTech Publications, Lancaster (2015)
41. VDW. Jahresbericht der Wellpappenindustrie 19/20. <https://www.wellpappen-industrie.de/verband/publikationen/jahresbericht.html> (2020). Accessed 15 July 2020
42. Kirwan, M.J.: *Handbook of Paper and Paperboard Packaging Technology*. John Wiley & Sons Ltd, Oxford (2013)
43. Verband der Wellpappen-Industrie e.V. *Zahlen und Fakten. Daten für die Wellpappenindustrie* (2020)
44. Kramer, J.: Wood fiber supply - enough to match pulp and paper demand? In *Pulping Conference Book 2*. Pulping Conference, Montreal, Quebec, Canada, 25–29.10; TAPPI, Ed.; TAPPI Press: Atlanta, Georgia, USA (1998)
45. Dominic, C., Östlund, S., Buffington, J., Masoud, M.M.: Towards a conceptual sustainable packaging development model: a corrugated box case study. *Package Technol. Sci.* **28**, 397–413 (2015). <https://doi.org/10.1002/pts.2113>
46. Nazhad, M.: Recycled fiber quality - a review. *J. Ind. Eng. Chem.* **11**, 314–329 (2005)
47. Nazhad, M.M.: Fundamentals of strength loss in recycled paper (1994).
48. Hubbe, M., Venditti, R., Rojas, O.: What happens to cellulosic fibers during papermaking and recycling? A review. *BioResources* **2**, 739–788 (2007)
49. Howard, R.C., Bichard, W.: The basic effects of recycling on pulp properties. *MRS Proc.* **266**, 195 (1992). <https://doi.org/10.1557/PROC-266-195>
50. Hubbe, M.A., Zhang, M.: Recovered kraft fibers and wet-end dry-strength polymers. In: Proceedings of the practical papermakers conference. Practical Papermakers Conference; TAPPI, Ed.; TAPPI Press: Atlanta, Georgia, USA (2005)
51. Laivins, G.V., Scallan, A.M.: The mechanism of hornification of wood pulps. In: Proceedings of the 10th Fundamental Research Symposium. 10th Fundamental Research Symposium, Oxford, United Kingdom; FRC: Bury Lancashire (1993)
52. Salehi, K., Kordsachia, O., Saake, B.: The potential of what straw high yield MEA pulp for enhancing strength properties of recycled paper. *BioResources* **12**, 8255–8271 (2017)
53. Aravamuthan, R., Greaves, J.: The effect of multiple recycled on wheat straw fibers. In: Proceedings of the Pulping Conference Book 2. Pulping Conference, Montreal, Quebec, Canada, 25–29.10; TAPPI, Ed.; TAPPI Press: Atlanta, Georgia, USA (1998)
54. Berthold, D., Meinschmidt, P., Ritter, N.: Hardwood processing in Germany: challenges and opportunities for the wood based panel industry. In: Möttönen, V., Heinonen, E. (eds.) Proceedings of the 6th International Scientific Conference on Hardwood Processing, pp 97–108. Natural Resources Institute Finland: Helsinki. ISBN 978-952-326-509-7 (2017)
55. Fengel, D., Wegener, G.: *Wood. Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Walter de Gruyter, Berlin (1983)
56. Macdonald, R.G., Franklin, J.N.: *Papermaking and Paperboard Making*, 2nd edn. McGraw-Hill, New York (1970)
57. Gharekhani, S., Sadeghinezhad, E., Kazi, S.N., Yarmand, H., Badarudin, A., Safaei, M.R., Zubir, M.N.M.: Basic effects of pulp refining on fiber properties—a review. *Carbohydr. Polym.* **115**, 785–803 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.08.047>

58. Niskanen, K.: *Paper Physics*, 2, totally updated ed.; Paperi ja Puu Oy: Helsinki, 2008, ISBN 9789525216295.
59. DIN 54360:2004-07, Faserstoff_- Labormahlung_- Jokro-Mühle-Verfahren. Beuth Verlag GmbH: Berlin
60. DIN EN ISO 5263-2:2004-12, Faserstoffe_- Nassaufschlagen im Labor_- Teil_2: Aufschlagen von Holzstoff bei 20 °C (ISO_5263-2:2004); Deutsche Fassung EN_ISO_5263-2:2004. Beuth Verlag GmbH, Berlin.
61. DIN EN ISO 5267-1:2000-10, Faserstoffe_- Bestimmung des Entwässerungsverhaltens_- Teil_1: Schopper-Riegler-Verfahren (ISO_5267-1:1999); Deutsche Fassung EN_ISO_5267-1:2000. Beuth Verlag GmbH: Berlin
62. DIN EN ISO 5269-2:2005-03, Faserstoffe_- Laborblattbildung für physikalische Prüfungen_- Teil_2: Rapid-Köthen-Verfahren (ISO_5269-2:2004); Deutsche Fassung EN_ISO_5269-2:2004. Beuth Verlag GmbH: Berlin
63. Technical Associatin of the Pulp and Paper Industry. *Diffuse Brightness of Paper, Paperboard and Pulp (d/0)*; TAPPI Press: Atlanta, Georgia, USA (T 525 om-17) (2017)
64. DIN 54518:2004-03, Prüfung von Papier und Pappe_- Streifenstauchwiderstand. Beuth Verlag GmbH: Berlin
65. DIN EN ISO 1924-2:2009-05, Papier und Pappe_- Bestimmung von Eigenschaften bei Zugbeanspruchung_- Teil_2: Verfahren mit konstanter Dehngeschwindigkeit (20 mm/min) (ISO_1924-2:2008); Deutsche Fassung EN_ISO_1924-2:2008; Beuth Verlag GmbH: Berlin
66. DIN EN ISO 1974:2012-09, Papier_- Bestimmung des Durchreißwiderstandes_- Elmendorf Methode (ISO_1974:2012); Deutsche Fassung EN_ISO_1974:2012. Beuth Verlag GmbH: Berlin
67. Physical Testing of Pulp Handsheets (T 220 sp-01). TAPPI Press: Atlanta, Georgia, USA (2001)
68. Suchsland, O., Woodson, G.: *Fiberboard Manufacturing Practices in the United States*. Agriculture Handbook No. 640. U.S. Department of Agriculture Forest Service, Virginia (1987)
69. Frank, B.: Corrugated box compression-a literature survey. *Packag. Technol. Sci.* **27**, 105–128 (2014). <https://doi.org/10.1002/pts.2019>
70. McKee, R.C., Gander, J.W.: Study of the dominant factors of box compression strength. Part II, Verification of the simplified formula for top-load compression strength of commercial boxes. preliminary report to the Technical Committee of the Fourdrinier Kraft Board Institute. https://smartech.gatech.edu/bitstream/handle/1853/1545/1108-4_000_01221962.pdf?sequence=1&isAllowed=y (1962). Accessed 6 Aug 2020
71. Markström, H.: Testing methods and instruments for corrugated boards. Lorentzen & Wettre: Kista (Suède), op. 1999, ISBN 9789197176538 (1999)
72. Whitsitt, W.: Compressive strength relationships and factors (1985)
73. Dimitrov, K., Heydenrych, M.: Relationship between the edge-wise compression strength of corrugated board and the compression strength of liner and fluting medium papers. *South. For.* **71**, 227–233 (2009). <https://doi.org/10.2989/SF.2009.71.3.7.919>
74. Iva Šarčević; Dubravko Banić; Diana Milčić: Evaluation of compressive test methods for paper using a mathematical model, based on compressive test for corrugated board. *Acta Graphica* **27**, 47–50 (2017)
75. Adamopoulos, S., Martinez, E., Ramirez, D.: Characterization of packaging grade papers from recycled raw materials through the study of fibre morphology and composition. *GlobalNEST Int. J.* **9**, 20–28 (2007). <https://doi.org/10.30955/gnj.000384>
76. Kokta, B.V., Ahmed, A.: Steam explosion pulping. In: Young, R.A., Akhtar, M. (eds.) *Environmentally Friendly Technologies for the Pulp and Paper Industry*, pp. 191–214. John Wiley, New York (1998)
77. Kokta, B.V.: Steam explosion pulping. In: Focher, B., Marzetti, A., Crescenzi, V. (eds.) *Steam Explosion Techniques: Fundamentals and Industrial Applications : Proceedings of the International Workshop on Steam Explosion Techniques: Fundamentals and Industrial Applications*, Gordon and Breach Science Publishers, Milan, Italy, 20–21 October 1988, pp. 163–206. ISBN 9782881244575 (1991)
78. Li, J., Gellerstedt, G., Toven, K.: Steam explosion lignins; their extraction, structure and potential as feedstock for biodiesel and chemicals. *Bioresour. Technol.* **100**, 2556–2561 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.12.004>
79. Shimizu, K., Sudo, K., Ono, H., Ishihara, M., Fujii, T., Hishiyama, S.: Integrated process for total utilization of wood components by steam-explosion pretreatment. *Biomass Bioenergy* **14**, 195–203 (1998). [https://doi.org/10.1016/s0961-9534\(97\)10044-7](https://doi.org/10.1016/s0961-9534(97)10044-7)
80. Macdonald, R.G., Franklin, J.N.: *The Pulping of Wood*, 2nd edn. McGraw-Hill Book Company, New York (1969)

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

Authors and Affiliations

Sebastian Hagel¹  · Jesan Joy²  · Gianluca Cicala²  · Bodo Saake¹ 

¹ Institute of Wood Science, Chemical Wood Technology, Universität Hamburg, Haidkrugsweg 1, 22885 Barsbüttel, Germany

² Department of Civil Engineering and Architecture, Università Degli Studi Ci Catania, Viale Andrea Doria 6, 95125 Catania, Italy

**Valorization of Urban Street Tree Pruning
Residues in Biorefineries by Steam Refining:
Conversion Into Fibers, Emulsifiers, and Biogas**

Sebastian Hagel, Philipp Lüssenhop, Steffen Walk, Satu Kirjoranta, Annalena Ritter, Carla Gabriela Bastidas Jurado, Kirsi Mikkonen, Maija Tenkanen, Ina Körner, Bodo Saake

Frontiers in Chemistry, 2021, 9:779609

<https://doi.org/10.3389/fchem.2021.779609>



Valorization of Urban Street Tree Pruning Residues in Biorefineries by Steam Refining: Conversion Into Fibers, Emulsifiers, and Biogas

Sebastian Hagel^{1†}, Philipp Lüssenhop^{2†}, Steffen Walk², Satu Kirjoranta³, Annalena Ritter¹, Carla Gabriela Bastidas Jurado², Kirsi S. Mikkonen^{3,4}, Maija Tenkanen^{3,4}, Ina Körner² and Bodo Saake^{1*}

¹Institute of Wood Science, Chemical Wood Technology, Universität Hamburg, Hamburg, Germany, ²Institute of Wastewater Management and Water Protection, Bioresource Management Group, Technische Universität Hamburg, Hamburg, Germany, ³Department of Food and Nutrition, University of Helsinki, Helsinki, Finland, ⁴Helsinki Institute of Sustainability Science, University of Helsinki, Helsinki, Finland

OPEN ACCESS

Edited by:

Nicolas Brosse,
Université de Lorraine, France

Reviewed by:

Zhuohua Sun,
Beijing Forestry University, China
Francisco Girio,
Laboratório Nacional de Energia e
Geologia, Portugal

*Correspondence:

Bodo Saake
bodo.saake@thuenen.de

[†]These authors have contributed
equally to this work and share first
authorship

Specialty section:

This article was submitted to
Green and Sustainable Chemistry,
a section of the journal
Frontiers in Chemistry

Received: 19 September 2021

Accepted: 12 October 2021

Published: 15 November 2021

Citation:

Hagel S, Lüssenhop P, Walk S,
Kirjoranta S, Ritter A,
Bastidas Jurado CG, Mikkonen KS,
Tenkanen M, Körner I and Saake B
(2021) Valorization of Urban Street
Tree Pruning Residues in Biorefineries
by Steam Refining: Conversion Into
Fibers, Emulsifiers, and Biogas.
Front. Chem. 9:779609.
doi: 10.3389/fchem.2021.779609

Street tree pruning residues are a widely available and currently undervalored bioresource. Their utilization could help alleviate an increasing biomass shortage and offset costs of the pruning process for the municipalities. In this work, a holistic valorization pathway of pruning residues leading to fibers, oligosaccharides, biogas, and compost is presented. For this, representative mixtures of tree pruning materials from the most prevalent street tree genera (oak, linden, maple) found in Hamburg (Germany) were prepared by shredding and cleaning procedures. Collection of sample material was performed in summer and winter to account for seasonality. A steam-based fractionation was conducted using treatment severities ranging from $\log R_0 = 2.5$ to 4.0. At the highest severity, a fiber yield of around 66%, and liquor yield of 26–30% was determined. The fibers were evaluated with respect to their properties for paper product applications, with higher treatment severities leading to higher paper strengths. From the oligosaccharide-rich liquor, emulsions were created, which showed promising stability properties over 8 weeks of storage. The liquors and the rejects from the material preparation also displayed good potential for biomethane production. Overall, the differences between material collected in summer and winter were found to be small, indicating the possibility for a year-round utilization of pruning residues. For the presented utilization pathway, high severity treatments were the most promising, featuring a high liquor yield, good biomethane potential, and the highest paper strengths.

Keywords: tree pruning material, biorefinery, fibers, emulsions, biogas, steam refining

INTRODUCTION

To reduce the dependency on fossil resources and the emission of carbon dioxide, a transformation of the current fossil-based economy into a sustainable bio-based economy is envisioned by governments worldwide (Dietz et al., 2018). Biorefineries, wherein the complete material is processed into new biomaterials or fuels will likely play a key role in the aforementioned transformation (Cherubini, 2010; Hassan et al., 2019). However, with increasing substitution of

fossil resources, bioresource availability is expected to grow in importance (Lewandowski, 2015; Scarlet et al., 2015; Tzelepi et al., 2020). One way of mitigating a shortage of lignocellulosic material can be the mobilization of hitherto underutilized woody material sources, such as urban tree pruning materials accrued in maintenance measures. Such tree pruning activities are usually performed for safety and clearance reasons and are considered cost factors for the municipalities. A higher valorization of the pruning material could help offset these costs, which is mostly used for energy generation or merely discarded (McKeever and Skog, 2003; Oldenburger, 2010). As little is currently known about the valorization of tree pruning residues, the authors consider the examination of the quality and processing of this bioresource a worthwhile endeavor.

According to the tree register of Hamburg (Germany) (Behörde für Umwelt und Energie, 2020), a total of 223,201 trees can be found along the streets of the city. Of these, roughly 24% are linden (*Tilia* spp.), 22% are oak (*Quercus* spp.), and 14% are maple trees (*Acer* spp.). About 100 other genera make up the remaining 40% of the street trees, with no singular genus amounting to more than 5%. These numbers are in accordance with studies showing that often a few genera account for the majority of the street trees, with maple, oak, and linden trees being among the most numerous genera found in urban areas (Pauleit et al., 2002; Sjöman et al., 2012; Yang et al., 2015). Tree pruning residue differs significantly from conventionally used stem wood, as it consists, to a large extent, of twigs and branches (Thrän et al., 2016). Due to dimensional differences, a higher content of bark is to be expected in branch wood. Bark consists of a lower amount of carbohydrates and a higher amount of lignin, extractives, and mineral compounds than stem wood (Hakkila, 1989). Furthermore, branches are rich in tension wood, which differs significantly from nontension wood (Ruelle, 2014).

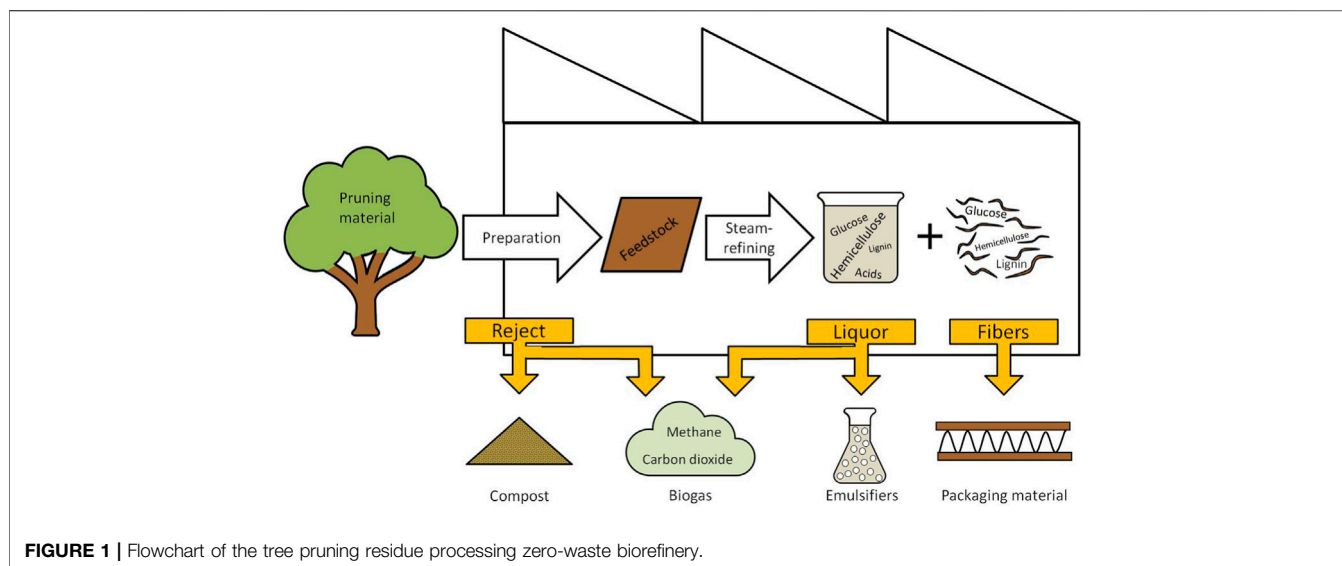
Steam-based treatments, such as steam explosion or steam refining, lend themselves to the processing of locally incurring, moist, and low-value biomass, such as pruning residues, as energy-intensive dewatering procedures are not needed. Additionally, no chemical recovery is needed, and corrosion is minimized, which leads to low initial investments and operational costs (Garrote et al., 1999) and a high environmental friendliness (Islam et al., 2020). In steam-based treatments, the biomass is treated with high-pressure steam at elevated temperatures. The water dissociates and creates an acidic milieu in the microporous structure. Subsequently, acetyl groups are cleaved from the hemicelluloses, and the emerging acetic acid increases the hydronium ion concentration further catalyzing the hydrolysis reactions of the polysaccharides (Garrote et al., 1999). As the polysaccharides are depolymerized, they start to solubilize into the water in the form of mono- and oligomeric pentoses and hexoses (Bobleter, 1994). Upon further steam treatment, hexose molecules are dehydrated to 5-(hydroxymethyl)-2-furaldehyde (5-HMF) and then further degraded into formic acid and levulinic acid, while pentoses are degraded to furan-2-carbaldehyde (furfural), following various reaction routes (Rasmussen et al., 2014). To follow changes in the main components of the lignocellulosic biomass during steam

treatments, the use of the so-called severity factor ($\log R_0$), which combines the two main reaction parameters, treatment duration (t) and temperature (T) according to Eq. 1, has been established (Chornet and Overend, 1991).

$$\log R_0 = \log \left(t \times e^{\frac{(T-100)}{14.75}} \right) \quad (1)$$

Following the steaming treatment, a mechanical separation of the material is carried out, either by a sudden pressure release, as is the case in the steam explosion process (Focher et al., 1991) or by refining of the material (Schütt et al., 2012). The resulting material is a mixture of solid, fibrous material, and solubilized oligo- and monosaccharides, as well as of different degradation products. The fractionation of different lignocellulosics, such as poplar (Schütt et al., 2011), spruce forest residues (Janzon et al., 2014), corn stover (Krafft et al., 2020a), maize silage (Krafft et al., 2020b), or waste medium density fiberboards (Hagel and Saake, 2020) by steam refining, have been investigated before. Often, steam treatments are used to increase the accessibility of the lignocellulosic structure for enzymatic hydrolysis with subsequent fermentation for bioethanol production. In such cases, high treatment severities of four or higher are optimal (Limayem and Ricke, 2012; Zabed et al., 2016). Alternatively, the fibers might be useable in paper applications after further processing (Kokta and Aziz, 1998; Hagel et al., 2021). As the demand for paper-based packaging material is expected to remain high due to the surge in e-commerce, and hardwood fibers are known to be short and stiff in comparison with softwood fibers (Twede et al., 2015), an incorporation of the fibers in the production of corrugated paperboard could be an environmentally friendly and economically viable utilization of the fibers. The oligosaccharide-rich liquor, on the other hand, could be of great interest for major industries (e.g., cosmetic, pharmaceutical, food) as a sustainable produced stabilizer for emulsion systems, which are trying to substitute nonrenewable chemicals (Mikkonen, 2020). Additionally, the use of biogas plants to process side stream material and residues has been suggested before (Dieckmann et al., 2018) and offers a well-established and robust method of processing otherwise hard to valorize material streams. Other reported possible uses for steaming fractions include nanofibrillated cellulose (Moon et al., 2011), prebiotics (Singh et al., 2015), or films and coatings (Mikkonen and Tenkanen, 2012; Egüés et al., 2013), though those are not further considered in this study.

The aim of the present study is to evaluate a complete utilization of tree pruning residue within the context of a biorefinery (Figure 1). For this purpose, material of the three main genera (*Tilia* spp., *Quercus* spp., and *Acer* spp.), found along the streets of Hamburg (Germany), was collected to generate a representative mixture. The raw material was collected in winter and summer to account for changes in the pruning material induced by seasonal changes (i.e., foliage, biological activity). The street pruning material was sieved and washed to prepare for the steam-refining treatment. The steam treatments were performed on both sample sets using severities ranging from 2.5 up to 4.0; as for steam treatments of hardwoods with a severity higher than $\log R_0 = 4$, an increasing degradation of the dissolved



oligosaccharides and a subsequent loss of yield has been reported (Li et al., 2005; Castro et al., 2013). The resulting fibers and liquors were characterized concerning carbohydrate composition, lignin content, and main degradation products. From the fibrous fraction paper, test sheets were generated, and the tensile-, tear-, and compression strength as well as the brightness were measured to assess a possible application of the fibers in paper products. The liquor was purified, and the emulsion-forming ability and long-term stability were evaluated. The biogas potential was measured from the potential reject fractions of the process cascade and from the liquor. Using the data generated, process balances were calculated, and a flowchart of an exemplary zero-waste valorization pathway was created with fibers, emulsifiers, biogas, and compost as products.

MATERIAL AND METHODS

Raw Material Collection and Preparation

Of the three main tree genera (*Tilia* spp., *Quercus* spp., and *Acer* spp.) grown along the streets of Hamburg (Germany), the sample material was cut from the tree crowns. These branches and twigs were chipped on-site using standard machinery of the tree maintenance companies. Samples collected in March were named winter samples and featured no leaves, while samples collected between June and August were named summer samples and included leaves.

In order to get a defined particle size, the pruning residues were sieved for 5 min in a vibrating sieve at 220 rpm. The fine fraction passed a 4 mm × 4 mm grid sieve, and the coarse fraction was retained by a 10 mm slit sieve. Both were disregarded as rejects. To remove further sand and dust particles still sticking to the accept fraction, the material was washed using a cylindrical washing drum (h = 38 cm, Ø = 40 cm) with a grid size of 4 mm × 4 mm. The drum was rotated for 10 min at 30 rpm. After 3 min sedimentation, the washed material was removed from the washing water.

For the steam refining treatment, a representative mixture from the three samples was produced using 40% of linden, 37% of oak, and 23% of maple material (based on dry matter), corresponding to the distribution of the three most common genera found in the tree register of Hamburg (Behörde für Umwelt und Energie, 2020).

Raw Material Characterization

From each of the original tree samples, three random batches were drawn and sorted by hand into macrocomponent categories: wood chips, leaves, bark, branches, seeds, and miscellaneous for material that did not fit into the previous categories or could not be identified. Dry matter (DM) and water content of original samples and fractions were measured as described by Walk et al. (2021), Volatile solids (VS) and ash content were measured according to TAPPI T211 om-16. Basic elements (carbon, nitrogen, hydrogen, sulfur) were determined using an NCHS-Analyzer Vario Macro Cube (Elementar, Langensfeld, Germany). Oxygen was calculated as mass balance considering the basic elements and the ash. For the determination of the extractives, washed material was milled (SM 2000; Retsch, Haan, Germany) to a particle size of ≤1 mm diameter and extracted with an ASE 350 (ThermoFisher Scientific, Waltham, MA, United States). An extraction sequence using petroleum ether (70°C), acetone/water (9:1, 70°C), and water (90°C) with a pressure of 10 MPa was conducted. For the *Tilia* spp. samples, due to the generation of a gelatinous mass, which clogged the filter, the water extraction step was replaced with an extraction in a Soxhlet apparatus. The material was cooked in distilled water for 45 min and subsequently extracted for 3 h. Carbohydrate and lignin content determination was performed as described in the *Chemical characterization of the fibrous and liquor fractions* section.

Steam-Refining Treatment

To follow the changes in the main components of the lignocellulosic biomass during steam treatments, the use of the

so-called severity factor ($\log R_0$), which combines the two main reaction parameters, treatment duration (t) and temperature (T) according to Eq. 1, has been established by Chornet and Overend (1991).

The steam-refining treatments were conducted on batches of 300 g (of calculated DM) of the washed material mixtures in a 10-L reactor by Martin Busch and Sohn GmbH (Schermbek, Germany), using six different severity grades ($\log R_0/^\circ\text{C}/\text{min}$): 2.5/150/10, 2.8/150/20, 3.1/160/20, 3.4/170/20, 3.7/180/20, and 4.0/190/20. In the final 30 s of the treatment, a mechanical defibration was carried out by rotation of a four-bladed system along the bars mounted to the interior of the reactor. The fiber slurry was removed from the reactor and dewatered by centrifugation in a spin dryer, separating the liquor from the fiber fraction. A more thorough description of the procedure is given by Hagel and Saake (2020). Subsequently, the fiber material was passed three times through a 12" Sprout-Bauer laboratory refiner (Andritz, Graz, Austria). The first pass was done at a gap distance of 0.5 mm at a DM content of 4%. For the following two passes, the gap distance was reduced to 0.2 mm.

Chemical characterization of the fibrous and liquor fractions

For monomeric carbohydrate and lignin content determination, acid hydrolysis was conducted. The raw material after extraction and the fibrous samples were milled and treated by a two-stage acid hydrolysis using sulfuric acid (72%), while the freeze-dried liquor samples and the soluble and insoluble fractions after centrifugation (see the *Emulsion Preparation and Stability Testing* section) were treated by a one-stage acid hydrolysis as described by Lorenz et al. (2016). The hydrolyzation in the autoclave was conducted at 120°C and 0.12 MPa for 30 min. The hydrolyzed samples were filtered on a G4-sintered glass crucible using distilled water. The acid-insoluble residue (comparable with Klason lignin) caught in the filter was dried at 105°C, and the weight was gravimetrically measured. To determine the monomeric carbohydrate content, borate-anion exchange chromatography was performed on the hydrolyzed filtrates using a Dionex Ultimate 3000 (ThermoFisher Scientific, Waltham, MA, United States) with anion exchange resin MCI GEL CA08F (Mitsubishi Chemical, Tokyo, Japan) in a 5 mm × 120 mm column packed at 65°C as described by Lorenz et al. (2016). Additionally, the acid-soluble lignin content was measured from the hydrolyzed filtrates with a UV-Spectrophotometer LAMBDA 650 (PerkinElmer, Waltham, MA, United States) at 205 nm wavelength as described by Maekawa et al. (1989) for the raw materials.

Furfural and 5-HMF determination from the liquor was done by reverse-phase high-performance liquid chromatography immediately after separation, using an Aquasil C18 column (250 mm × 4.6 mm) (ThermoFisher Scientific, Waltham, MA, United States) conditioned to 25°C. Acetonitrile (Mallinckrodt Baker By, Deventer, Netherlands) and 1 mM phosphoric acid (Riedel-da Haen, Seelze, Germany) in different concentrations were used as eluents with a flow rate of 1 ml/min as described by

Krafft et al. (2020a). UV detection was done at 280-nm wavelength.

Pulp Characterization

Additional beating was conducted in a Jokro mill (FRANK-PTI, Birkenau, Germany) on all fiber pulps. The beating degree was determined with a Schopper-Riegler freeness tester type SR1 (Karl Schröder KG, Weinheim, Germany). Paper sheets of about 75 g/m² were produced from the pulp with a Rapid-Köthen sheet-forming machine (FRANK-PTI, Birkenau, Germany). Conditioning was done for 24 h at 23 ± 1°C and 55 ± 2% relative humidity before physical testing. Short span compressive (SCT) strength, tensile strength, and tear strength were measured according to DIN 54518:2004, ISO 1924-2:2009, and ISO 1974:2012-09, respectively, using instruments manufactured by FRANK-PTI GmbH (Birkenau, Germany). Index calculation was done according to TAPPI T220. The brightness was measured according to TAPPI T525 with an ELREPHO 450X from Datacolor (Rotkreuz, Switzerland).

Emulsion Preparation and Stability Testing

Freeze-dried liquors from winter and summer pruning samples steam treated at a severity of 3.7 were purified from undissolved particles using two different methods: centrifugation and filtration, after the liquor powders were mixed in deionized water at 5% (w/w) by magnetic stirring for 2 h. The suspensions were either filtered using a glass microfiber filter having a pore size of 1.6 μm (GF/A, Whatman, Merck, Darmstadt, Germany) or centrifuged with 9,000 × g for 20 min (Z 323, Hermle Labortechnik, Wehingen, Germany). The DM content of the soluble fraction, the supernatant, was calculated based on the DM content of the precipitant or material on the filter, dried in a vacuum oven at 50°C for 24 h before weighing. Samples from the supernatants were collected and freeze dried. Carbohydrate and acid hydrolysis residue determination was conducted on the soluble and insoluble fraction as described in the *Chemical Characterization of the Fibrous and Liquor Fractions* section.

Emulsions were prepared using the centrifuged supernatants or filtered solutions after diluting them to the desired concentration (1 w% in the final emulsion). Hexadecane (1 w% in the final emulsion) was weighed and added on top of the solutions. Coarse emulsification was conducted by mechanical mixing using an Ultra Turrax (T-25 Basic, IKA, Germany) bench-top homogenizer at 11,000 rpm for 2 min. The emulsions were further homogenized by circulating them for 2 min with a Microfluidizer 110Y high-pressure homogenizer (Microfluidics, Westwood, MA, United States) at 800 bar. Approximately 150 ml of emulsion was collected from each experiment. After emulsification, sodium azide 0.02% (w/w) was added to avoid microbial growth.

Droplet size distribution analysis was conducted with fresh emulsions and after 1, 2, 5, and 8 weeks of storage at room temperature, using static light scattering (Mastersizer 3000, Malvern Panalytical, United Kingdom), with the refractive index value for hexadecane (1.434). The emulsions were gently mixed before the analysis by turning them upside down for 10

TABLE 1 | Composition of the tree pruning material collected in the summer [(% w/w), mean (SD), $n = 3$].

	Leaves	Wood	Bark	Branches	Seeds	Misc
Oak	 17.6 ± 0.3	 39.5 ± 3.0	 11.1 ± 1.4	 6.8 ± 1.6	 0.8 ± 0.2	 24.1 ± 4.6
Linden	 19.9 ± 2.2	 28.9 ± 1.1	 27.0 ± 0.4	 5.5 ± 0.9	 1.2 ± 0.1	 17.5 ± 2.7
Maple	 7.4 ± 0.9	 32.8 ± 3.7	 7.5 ± 0.3	 39.2 ± 2.8	 0.5 ± 0.1	 12.7 ± 1.6

times. Emulsion stability was also characterized by Turbiscan™ LAB Stability Analyzer (Formulation SA), measuring the transmission and backscattering of light in samples stored in glass vials, avoiding mixing. A thorough explanation of the working principle of Turbiscan is given by Bhattarai et al. (2020).

Biochemical Methane Potential and Biodegradability

Biogas tests on three sets of substrates were conducted: 1) leaves, 2) fine sieving rejects, and 3) liquors of the summer and winter samples treated at severities of 2.5, 3.4, and 4.0. The substrates consisted of material mixtures of the three tree species as indicated in the *Raw Material Collection and Preparation* section. Additionally, the leaf samples were investigated separately for each tree genera.

For the leaves and reject, a eudiometer test was conducted. For the liquors, an AMPTS® II test system (BPC Instruments, Lund, Sweden) was used. For all tests, the methodology presented by Holliger et al. (2021) was followed. The substrate-to-inoculum ratio was 0.5 based on volatile solids (VS), and the temperature was set at 37°C. The pH was measured initially to ensure the range between 6.8 and 7.2. The termination criteria for the test was chosen according to Holliger et al. (2021), which requires that the volumetric methane production of the last 3 days of experiment is below 1% of the total accumulated volume produced.

The measurement of methane (CH₄) is automated in the AMPTS system by an integrated carbon dioxide (CO₂) fixation reagent (NaOH). For the eudiometer test, biogas composition was measured frequently and normalized to obtain the shares of CH₄ and CO₂. For both test systems, biochemical methane potential (BMP) was calculated based on both VS and fresh matter (FM) initially added. Biodegradability (BD) was calculated in two ways; 1) by dividing the experimental (exp.) BMP by the theoretical (th.) BMP, 2) by dividing normalized CH₄ and CO₂ masses by initial VS added. Theoretical BMP was calculated according to the Buswell–Boyles equation (Boyle, 1977). A detailed description of the procedure and calculations can be found in Walk et al. (2021).

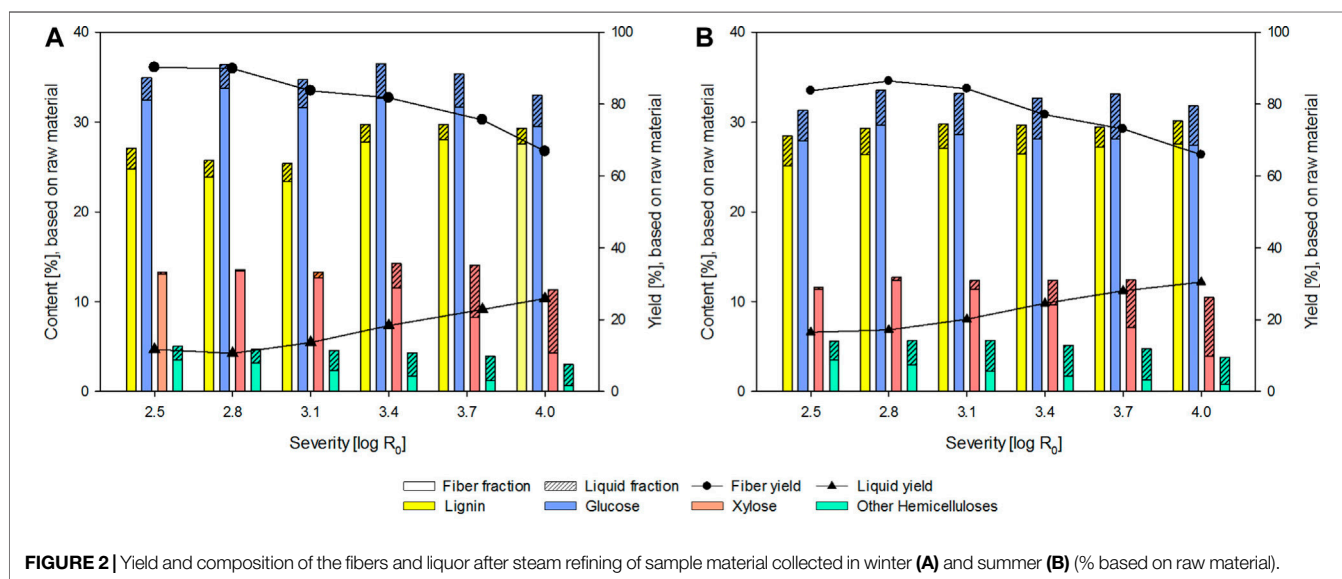
RESULTS AND DISCUSSION

Raw Material Characterization

To quantify differences in the overall composition of typical tree pruning material in comparison with conventionally used wood chips, the material was inspected and sorted by hand into six different fractions (leaves, wood, bark, branches, seeds, and miscellaneous). The macro composition of the tree pruning material collected from the three tree genera in summer is given in **Table 1**. While the differentiation of the residue fragments is not always distinct, especially in the case of bark and branches, it can be said that the wooden components (wood

TABLE 2 | Content of extractives, ash, carbohydrates, and acid hydrolysis residue of tree pruning material harvested in winter and summer (% based on raw material).

		Winter harvested				Summer harvested			
		Oak	Linden	Maple	Mixture	Oak	Linden	Maple	Mixture
Extractives	P-ether	0.7	5.2	0.4	2.5	0.8	4.3	1.0	2.3
	Acetone/H ₂ O	3.0	6.6	2.5	4.3	2.6	2.8	6.3	3.5
	H ₂ O	4.0	2.4	3.8	3.3	2.8	1.1	3.0	2.2
	Σ	7.7	14.2	6.7	10.1	6.2	8.3	10.3	8.0
Ash	Σ	4.9	4.4	4.2	4.5	3.5	4.8	4.1	4.2
Carbohydrates	Glucose	31.2	29.0	32.2	30.5	34.7	31.3	27.5	31.7
	Xylose	14.3	11.1	14.4	13.0	12.8	10.8	12.8	12.0
	Mannose	0.7	1.2	1.1	0.9	0.9	1.3	1.0	1.1
	Galactose	1.4	1.8	1.2	1.5	1.8	1.4	1.2	1.5
	Arabinose	1.3	2.5	1.4	1.8	1.4	2.1	1.7	1.7
	Rhamnose	0.4	0.8	0.5	0.6	0.5	0.7	0.6	0.6
	Σ	49.4	46.1	50.7	48.4	52.2	47.6	44.8	48.6
Residue	Acid soluble	2.4	2.3	2.6	2.4	2.3	2.0	1.9	2.1
	Insoluble	25.9	23.0	26.3	24.8	23.7	21.3	24.1	22.8
	Σ	28.4	25.2	28.9	27.2	26.0	23.3	26.0	24.9

**FIGURE 2** | Yield and composition of the fibers and liquor after steam refining of sample material collected in winter (A) and summer (B) (% based on raw material).

and branches) make up the majority of the material in all collected samples. Overall, the amount of bark (separated and clinging to the branch wood) in tree pruning residue is high in comparison with conventional used wood chips from stem wood due to the dimensional differences of the material. Also, as the nonwooden components (bark, leaves, seeds, and miscellaneous small fragments) account for a non-negligible part of the material, the amount of wooden material in the tree pruning residue is lower than in conventional wood chips. Naturally, due to seasonal growth periods, a lower amount of leaves and seeds was found in the winter pruning material.

In order to further characterize the material, the content of the extractives, ash, carbohydrates, and lignin was determined on the accepted material of the three tree genera samples collected in summer and winter separately (Table 2), as the asserted anatomical differences between conventional wood and tree

pruning wood also influence the chemical composition of the material, which can be important to know how to facilitate an optimal utilization. In comparison with pure wood samples of oak (Ghavidel et al., 2020), linden (Kusiak et al., 2020), and maple (Výbohová et al., 2018), the content of carbohydrates found in the pruning residue is lower, while the amount of extractives and ash is higher. The main reason for this circumstance is most likely the high content of bark found in the samples, which features a low amount of carbohydrates and a high amount of extractives and ash (Hakkila, 1989). Furthermore, it has been reported that high environmental stress, such as found in urban street environments, can lead to an increase in extractive components (Gershenson, 1984) and a reduction in cellulose and lignin in the xylem (Kusiak et al., 2020). No meaningful differences in chemical composition between samples collected in summer and winter could be discerned.

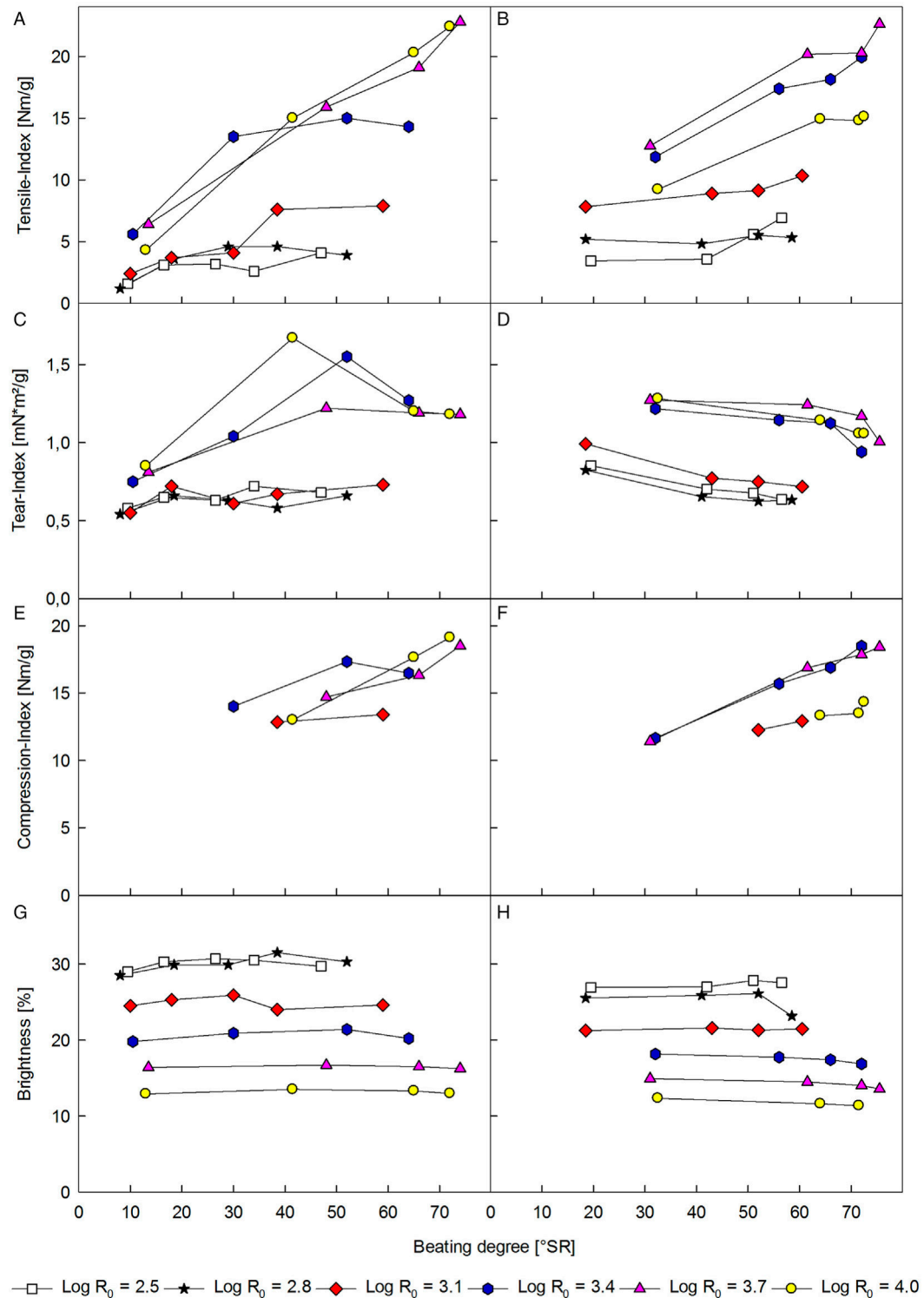


FIGURE 3 | Comparison of the tensile (A,B), tear (C,D), and compression indices (E,F) and brightness (G,H) of paper test sheets made from steam-treated tree pruning fibers harvested in winter (left row) and summer (right row).

Composition of the Material Fractions After Steam Refining

The yield and composition of the fibers and the liquors after steam refining were determined and plotted against the severity of the treatment (Figure 2). Following an increase in treatment severity, a decrease in fiber yield and increase in liquor yield can be observed for both the winter and summer sample sets. In comparison with industrial poplar wood chip steam refined using identical treatment severities (Hagel and Saake, 2020), the yields determined for the fiber fraction are lower, and the yields of the liquors are higher for the tree pruning residues. This is likely due to the low amount of fiber containing material and the high amount of bark, as the bark contains a large amount of readily extractable components (Hakkila, 1989).

At the lowest treatment severity, a surprisingly high amount of solubilized glucose can be determined. The found glucose likely stems from the phloem of the branches, as the cellulose itself is highly resistant to hydrolytic cleavage due to its high crystallinity (Puls et al., 1985). At higher treatment severities, the cell wall components, in particular the hemicellulose, increasingly hydrolyze and subsequently solubilize. This behavior is reflected in the decrease in hemicellulose content in the fiber fraction and the concurrent increase in the liquor. The pH of the liquor decreases to around 4, 5 at the highest severity as acetic acid is increasingly cleaved from the hemicelluloses. At the higher treatment severities, the solubilized hexoses and pentoses are increasingly degraded into furfural and 5-HMF. This can be observed for the winter and summer samples in similar amounts (Supplementary Data File). In the severity range studied, the solubilization of polysaccharides proceeds faster than the concurrent degradation reactions. Thus, the amount of hemicelluloses in the liquid phase rises continuously. A slight increase in total lignin of the fiber and liquor in comparison with the raw material can be observed, which can be explained with the generation of pseudo-lignin, a term used for agglomerated carbohydrate and lignin degradation products, which are acid insoluble (Hu et al., 2012).

Besides the hydrolysis-related chemical changes in the material, the shearing forces applied in the refining process defibrate the material and cause morphological changes. After steam-refining treatments with a low severity, a high amount of fiber bundles is visible, and by increasing the treatment severity, the fibers are more evenly separated as the material softens (Supplementary Figure 1). Overall, no distinct difference between the morphology of fibers produced from the material collected in summer and winter can be observed visually.

Paper Test Sheet Properties

The fibers generated by the steam refining were further processed by additional refining and subsequently beaten to beating degrees ranging from around 10 to 75 SR. In Figure 3, the tensile, tear, and compression indices, as well as brightness of paper test sheets produced from the summer and winter fiber sample steam refined at severities ranging from $\text{Log } R_0 = 2.5$ to 4.0 and plotted over the beating degree is depicted. A distinct influence of the severity of

the steam treatment on all evaluated parameters can be observed for the winter and summer samples. Looking at the tensile (Figures 3A, B), tear (Figures 3C, D), and compression indices (Figures 3E, F), an increase in treatment severity also led to an increase in strength properties for treatment severities higher than $\text{Log } R_0 = 3.4$, while almost no influence on the properties at lower severities was found. The compression strength (Figures 3E, F) from test sheets produced from fibers treated at low severities of $\text{Log } R_0 = 2.5$ and 2.8 were not measurable due to their low values. The steam treatment at high severity can lead to a softening of the fibers (Kokta, 1991), which might enhance the defibration as well as the internal and external fibrillation in the refining step. While for the winter sample the highest tensile, tear, and compression strengths were achieved with the fibers treated at the most severe conditions, the indices of the summer samples started to decrease again for the highest treatment severity of $\text{Log } R_0 = 4.0$. This could be due to negative effects of the increasing hydrolysis of the hemicelluloses and a beginning depolymerization of the cellulose on the paper properties. An increase in treatment severity also led to slightly darker fibers caused by the formation of chromophoric groups (Macdonald and Franklin, 1969), as indicated by the decreasing brightness (Figures 3G, H).

Compared with test sheets made from recycling corrugated paperboard (Hagel et al., 2021), the tear and tensile indices produced from the steamed pruning residues are low, while the compression indices are comparable with the values determined for recycled liner and recycled medium in cross-direction (Adamopoulos et al., 2007). As the compression index is a good indicator for the edgewise compression strength (Dimitrov and Heydenrych, 2009), which is an important parameter for packaging paper (Whitsitt, 1985; Markström, 1999), a utilization of the steam-treated pruning residues fibers as reinforcement or filler material in the fluting of recycled corrugated paperboard might still be a viable valorization pathway, especially as the dark color of the fibers is not necessarily detrimental in such applications, and an additional bleaching is unlikely to be economically sensible. While the differences in paper properties from steam-refined fibers from tree pruning residues collected in summer and winter are slight, the optimal conditions do vary. Going forward, further research into the reasons for these differences and optimal preparation and steam treatment conditions should be conducted.

Utilization of Polysaccharides as Emulsifier

Both filtration and centrifugation feasibly removed insoluble particles from the liquor suspensions. During centrifugation, 11.0 and 13.1% solids were precipitated from winter and summer samples treated at a severity of 3.7, respectively. Filtering removed 11.4 and 14.5% of the corresponding solids (Supplementary Data File). Purified and diluted liquors formed stable emulsions with unimodal droplet size distribution (Figure 4A) and volume average droplet size $D(4,3)$ in a range of a 100 nm (Table 3). Liquors from winter and summer pruning samples yielded similar emulsions. Foaming

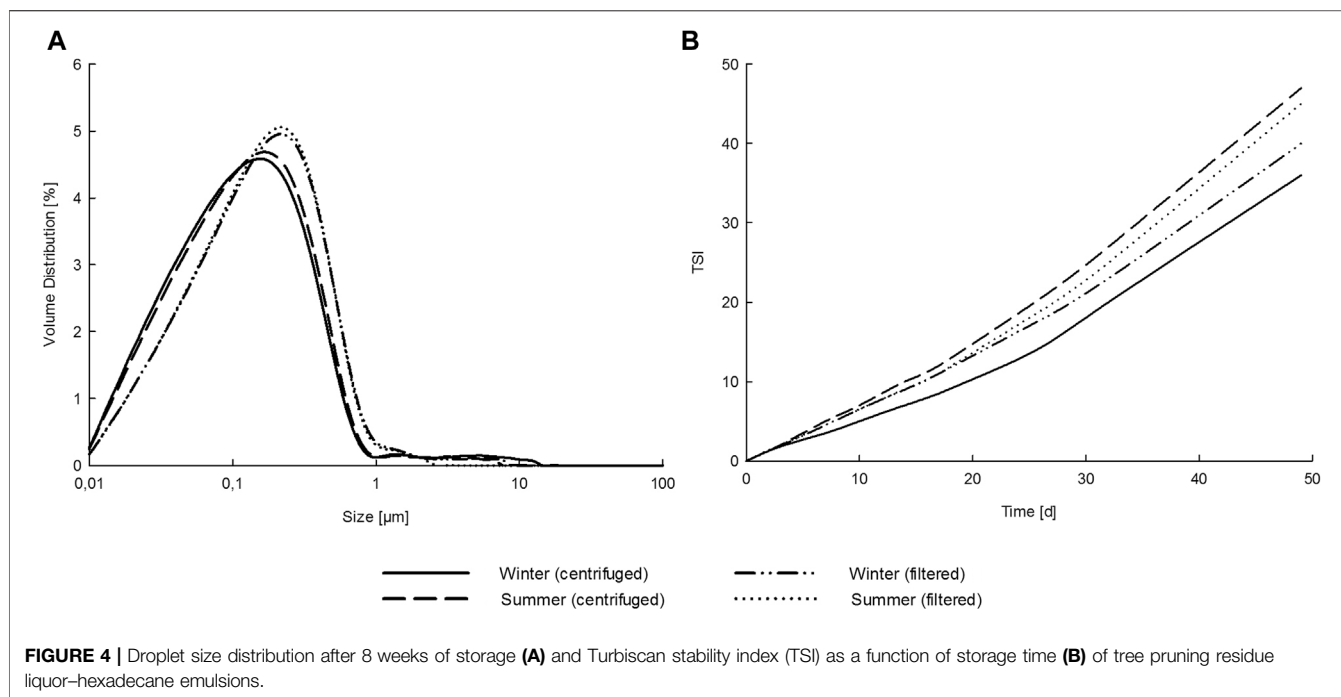


FIGURE 4 | Droplet size distribution after 8 weeks of storage (A) and Turbiscan stability index (TSI) as a function of storage time (B) of tree pruning residue liquor-hexadecane emulsions.

TABLE 3 | Droplet size (μm) of the emulsions during storage.

Sample	Time (weeks)	Dx (50)	Dx (90)	D [4.3]	D [3.2]
Winter filtered	0	0.07	0.20	0.09	0.049
	1	0.09	0.33	0.14	0.059
	2	0.11	0.38	0.17	0.068
	5	0.13	0.44	0.22	0.074
	8	0.16	0.51	0.27	0.088
Winter centrifuged	0	0.06	0.16	0.08	0.045
	1	0.09	0.31	0.22	0.056
	2	0.09	0.31	0.25	0.059
	5	0.11	0.38	0.28	0.065
	8	0.12	0.42	0.28	0.070
Summer filtered	0	0.07	0.21	0.09	0.048
	1	0.09	0.31	0.14	0.058
	2	0.10	0.35	0.15	0.063
	5	0.14	0.44	0.20	0.079
	8	0.16	0.49	0.23	0.088
Summer centrifuged	0	0.05	0.13	0.07	0.043
	1	0.08	0.27	0.16	0.055
	2	0.09	0.30	0.18	0.058
	5	0.11	0.37	0.22	0.067
	8	0.13	0.42	0.23	0.073

Note. Dx (50) and Dx (90) values indicates that 50% and 90%, respectively, of the droplets are below the size. Average droplet size was calculated based on volume [D (4.3)] and surface area [D (3.2)].

of the liquor during emulsification was visually observed with all samples.

The Turbiscan stability index of all emulsions steadily increased during storage reaching values between 30 and 50 (Figure 4B), which indicates some instability. Together with visual observations, increased backscattering on the top of the sample vials and increased transmission on the bottom indicated that creaming was the main destabilization mechanism. The

droplet size, determined by static light scattering after a gentle mixing of the emulsions each time, was stable during the 8 weeks of storage. This indicates that notable coalescence or flocculation did not occur. Creaming may be considered a low risk to emulsion stability compared with other destabilization mechanisms, as the droplet morphology was maintained. The effect of the presence of insoluble fractions in biomass extracts on emulsion stability is not straightforward, and should be further considered and optimized (Bhattarai, 2020). A future strategy could involve using more concentrated emulsions or other ways to increase emulsion viscosity, to overcome creaming. The emulsification and storage stability evaluation illustrated a promising process to valorize the oligosaccharide-rich liquors from tree pruning fractions and yield functional ingredients, e.g., for chemical industry.

Biomethane Potential and Biodegradability

Table 4 shows the results of the biogas tests conducted with the fine sieving reject, leaves, and liquors. The experimental BMP_{VS} was 25%–58% lower than the theoretical BMP_{th} , since the latter is a simplification based on elemental composition and not differentiating between chemical compounds (Biochemical Methane Potential and Biodegradability). The BD_{th} is based on the latter. It was higher for the liquors (56–74% of BMP_{th}), especially from the summer samples due to the presence of leafy material, compared with the other substrates (43–54% of the BMP_{th}), since steam refining releases carbohydrates, which are inaccessible in the raw wood.

The BMP_{VS} of the different leaves are very close to each other, with linden on the top, but the one of fine sieving reject (296 ml of $\text{CH}_4/\text{g VS}$) is higher than that of all leaf types. It is assumed that it is mainly influenced by leaves, since the other possible shares are nonbiodegradable (ash), hardly biodegradable (bark, wood), or are

TABLE 4 | Results for biomethane potentials (BMP) and for biodegradability (BD) of fine sieving rejects, leaves, and liquor fractions from steam refining using different severities (log R₀) and the dry matter (DM) content of the substrate (without inoculum) (SD in parenthesis).

		Raw material	Severity	BMP _{th} ^a	BMP _{VS} ^b	BMP _{FM} ^c	BD _{th} ^d	BD _{VS} ^e	DM
		—	Log R ₀	ml (CH ₄) g (VS) ⁻¹	ml (CH ₄) g (VS) ⁻¹	ml (CH ₄) g (FM) ⁻¹	% of th. BMP	% of initial VS	(%)
Reject	Summer	Mixture	—	550	296 (10)	151 (5)	54	50	54.4
Leaves	Summer	Mixture	—	511	220 (6)	102 (3)	43	36	49.3
		Linden	—	505	269 (11)	115 (5)	53	44	45.8
		Maple	—	518	216 (25)	106 (12)	52	36	52.4
		Oak	—	511	226 (10)	109 (5)	44	37	51.1
Liquor	Summer	—	2.5	367	263 (5)	4.8 (0)	72	—	2.0
		—	3.4	393	286 (4)	5.6 (0)	73	—	2.1
		—	4.0	413	307 (5)	7.0 (0)	74	—	2.4
	Winter	—	2.5	418	235 (7)	2.4 (0)	56	—	1.1
		—	3.4	474	278 (6)	4.1 (0)	59	—	1.6
		—	4.0	440	311 (0)	5.9 (0)	71	—	2.0

Note. The test termination criterion (see the Biochemical Methane Potential and Biodegradability section) was achieved latest after 71 days for all tested substrates; however, all tests were run for this period.

^aBMP_{th} is the theoretical BMP calculated based on the substrate's elementary composition considering the Buswell equation (Boyle, 1977).

^bBMP_{VS} is the experimental determined BMP related to the VS content of the substrate.

^cBMP_{FM} is the experimental determined BMP related to the fresh matter content of the substrate.

^dBD_{th} is the ratio of BMP_{VS} to BMP_{th}.

^eBD_{VS} is the mass-based ratio of substrate biogas produced to initial substrate VS added.

very low in amount (seed). It is further assumed that during sieving, an easily biodegradable leaf fraction is enriched in fine reject, since a leaf consists of different parts (e.g., leaf apex, margins, veins). When comparing the BMP_{VS} of the different liquors (235–311 ml of CH₄/g VS), the summer and winter samples were close to each other. In general, the winter samples show a broader range when compared with the summer samples. With increasing severity, the BMP_{VS} increased for both types, even though the amount of microbial inhibitors (such as furfural and 5-HMF) found in the liquor increased (*Composition of the Material Fractions after Steam Refining*). One possible explanation is that while the amount of microbial inhibitors increases at high treatment severities, the overall amount is still quite low, as previous research shows that much higher concentrations of furans are needed to significantly inhibit the biogas production (Janzon et al., 2014). Another possible explanation is a puffing effect of the used inoculum. The fresh matter-related BMP_{FM} showed a clear trend, which correlates with the DM of the samples. Due to its higher DM (54.4%) and also BMP_{VS}, the fine sieving reject showed clearly the highest BMP_{FM} (151 ml of CH₄/g FM). In contrast, DM in liquors was very low (1.1–2.4%). The liquid mainly originates from steam condensation after steam-refining treatment. It is equipment specific, and the DM contents might be higher in upscaled processes.

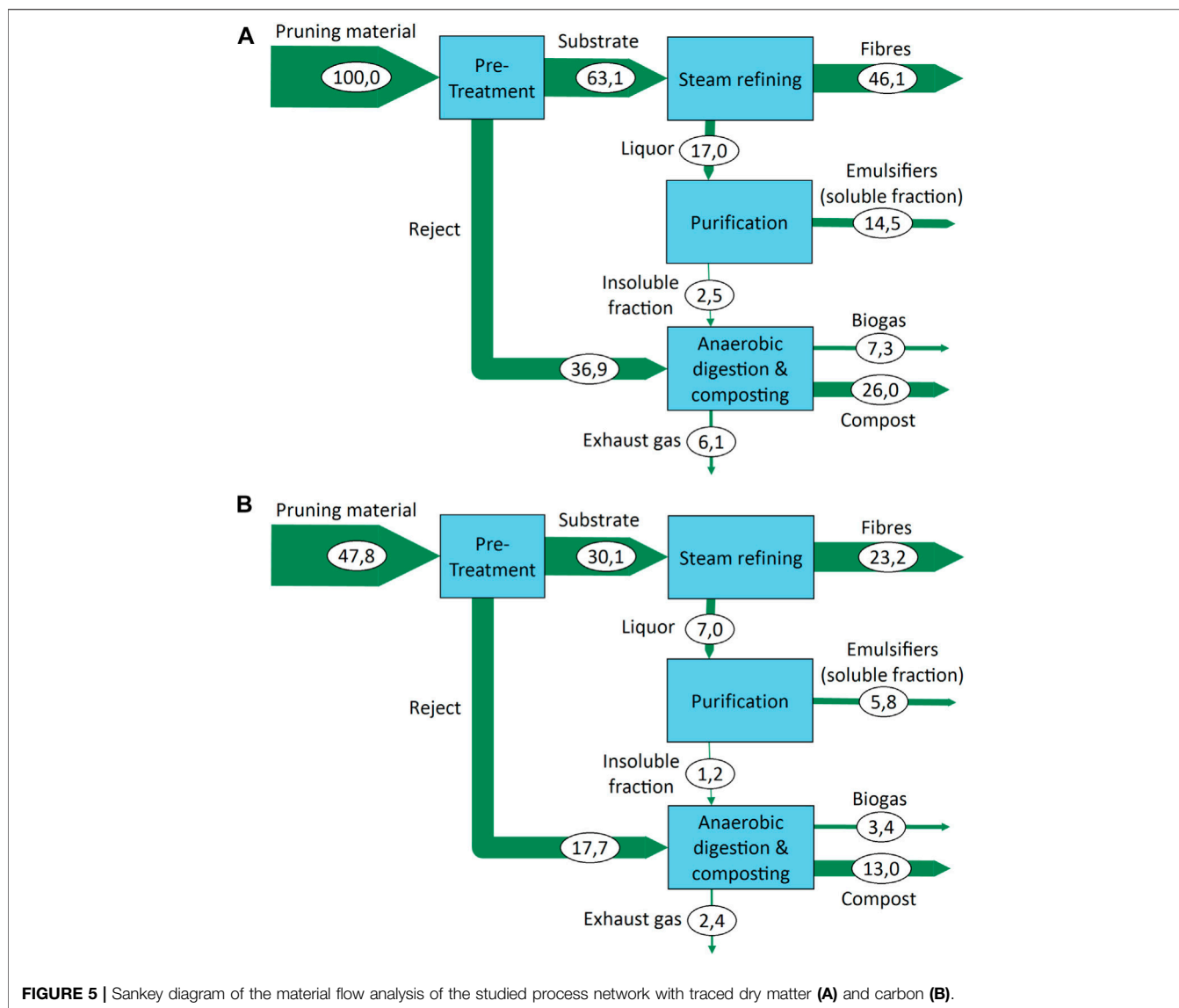
Overall, the investigated substrates showed good potentials for biomethane production. Values of BMP_{VS} were in a close range between 216 and 311 ml of CH₄ gVS⁻¹ for all investigated substrates. The main difference lies in the water content (based on fresh matter), which is in a range of about 50% for the leaves and fine rejects and above 97% for the liquors. Since emulsifiers as high-value added products can also be produced from the liquor, this pathway should be preferred. During emulsifier production, an insoluble fraction remains, which contains organic matter

(**Supplementary Data File**). Fine rejects and liquor or liquor fractions should be treated together in an anaerobic wet fermentation process. Precondition of wet fermentation is the pumpability of the substrate [water content ≥85% (FNR, 2021)]. This can be realized by mixing of the residue streams. While the fine rejects from sieving and washing are too dry, the optimal water content of the substrate can be realized by mixing with residue streams from washing and purification for emulsifier production. These resulting wastewaters contain VS, which are anaerobically nondegradable due to the large share of noncarbohydrate fractions (**Supplementary Data File**). However, they are suitable for utilization as process water, which reduces fresh water consumption as well as required wastewater treatment.

Composting

Composting is a well-researched and practically applied process for converting biodegradable waste into compost under aerobic conditions. Prerequisites are a suitable water content and a porous material structure that allows aeration. The composting of residual streams from the discussed biorefinery concept has not been investigated experimentally, since the laboratory tests yielded only small material amounts. However, appropriate background knowledge on composting is available to develop a theoretical scenario. The evaluation for the summer pruning material is included in the **Supplementary Material**.

The preparation of the pruning material by screening produced fine and coarse rejects. Furthermore, also washing produced fine rejects, however, in rather low amounts. All of these streams are suitable for composting due to their high amounts of VS. Since coarse rejects are a good structural material for composting, fine rejects are better suitable for anaerobic digestion due to their high BMP (see *Biomethane Potential and Biodegradability*). After anaerobic digestion, a digestate remains, which still is high



in VS (84% in DM) and water content (93.4%). If mixed with the coarse rejects (water content 43.9%), the composting mixture reaches a water content of 82.1%. Since the optimum composting water content ranges between 45 and 70% (Körner, 2008), the water content must be adjusted. In the scenario, it was adjusted to 70%. In practice, it can be done by multiple ways, e.g., by applying another sieving protocol resulting in a higher amount of coarse rejects or the addition of further co-substrates such as garden wastes. Also, air drying of coarse rejects can be an option or using excess heat from steam refining for drying.

Besides substrate composition, the organic matter loss during composting depends on the composting conditions (duration, aeration, turning). The potential organic matter loss was calculated based on the chemical composition of the rejects and the insoluble fraction. Based on Deipser (2014), 70% of degradability for hemicelluloses, 50% for cellulose, and 0% for the lignin- and ash-rich residue were assumed. As a result, 26% of the original DM of the pruning material can be found in the compost product.

Material Flow Analysis

The material flow analysis (MFA) shows the pathway of material components within the suggested biorefinery (calculations can be found in the **Supplementary Data File**). **Figure 5** illustrates the pathway of total DM and carbon (C) for the leaf-rich summer pruning material. With the choices made for the preparation, 63.1% of the DM is accepted as substrate for the subsequent steam refining process. The remaining 36.9% of the material is suitable for utilization through anaerobic digestion (see the *Biomethane Potential and Biodegradability* section) in combination with composting (see *Composting* section). In comparison, the numbers for accept and reject of the winter material were 68.8 and 31.2%, respectively.

In the accepted material for steam refining, the leaf matter content of the summer material was only slightly reduced by the pretreatment from 16.2 to 14.8%. However, as shown in the *Paper Test Sheet Properties* section, no significant negative effect on the fiber quality from leaf matter in the substrate could be observed.

The steam-refining settings in the shown MFA was chosen for the highest fiber quality produced with a severity of 3.7. Under these conditions, the fiber yield was determined with 46.1% of the original DM content of the summer pruning material. For a conservative estimation of the purification efficiency, values from the purification by filtration were chosen in this scenario with 85.5% yield of the input DM as emulsifiers. The segregated 14.5% are utilized together with the rejects from pretreatment for anaerobic digestion combined with composting.

As discussed in the *Biomethane Potential and Biodegradability* section, the fine rejects from sieving and washing as well as the insoluble fraction from purification were considered for anaerobic digestion. For composting, the resulting digestate was mixed with the coarse reject from sieving as structure material as described in the *Composting* section. This combination results in 7.3 kg of biogas and 26.0 kg of compost for every 100 kg of pruning material DM at the input.

The carbon MFA (**Figure 5B**) illustrates how carbon is fixated in products. For every 100 kg of DM of pruning material, 47.8 kg of carbon is processed of which 42.2 kg of carbon can be considered as sequestered in material products. From biogas, 3.3 kg is utilized as methane, and 2.3 kg is emitted as CO₂.

CONCLUSION

To advance the circular economy approach, a holistic utilization of urban tree pruning material within a zero-waste biorefinery is presented in this paper. The analyzed pruning residues differ considerably from conventional stem wood as it contains a large share of twigs, branches, and bark. Due to the anatomical differences, a high amount of extractives and a low amount of carbohydrates were determined for the tree pruning residues. Using steam refining at severities of 2.5–4.0, it was possible to fractionate the tree pruning residues into lignin-containing fibers and an oligosaccharide-rich liquid fraction. At the highest severity, a fiber yield of around 66% and a liquor yield of 26–30% were determined. Different processing pathways for these fractions were evaluated in this work as finding a suitable use will be a key factor in a successful valorization of the pruning residues.

For the fibers, an application as filler material in recycled packaging paper applications might be a viable valorization pathway going forward, as the brightness, tear, and tensile strength of the produced test sheets is low, but the compression strength is comparable with recycled pulp. Future investigations may include mixing trials between recycled pulp and steam-refined tree pruning residue fibers to investigate possible synergistic effects. From the liquor, it was possible to produce emulsions that showed good stability for 8 weeks; however, further research is needed (e.g., long-term stability) using different concentrations and purification steps. The liquors and rejected materials were successfully used for biogas production, and the biomethane contained in the biogas could be used to cover part of the energy demand of the biorefinery, while a utilization of the rejected and nondegradable material for compositing seems feasible. Still, biostability testing of the compost is needed to validate the theoretical scenario presented. In the evaluated range of treatment severities, a high severity led to

superior paper properties and a higher liquor content at the cost of a reduction of fiber yield. The differences between summer and winter samples after cleaning and fractionation were found to be small for the paper strength and emulsifying properties. Thus, a year-round utilization in a zero-waste biorefinery seems possible and could enable an improved valorization of tree pruning residues. For a successful commercialization, next to the performance of the materials, the price is of utmost importance. The production cost will depend greatly on upscaling potential, while the achievable market price will depend on final practical applications of the fractions. The described biorefinery is flexible in the potential process pathways by either combining the production of fibers, oligosaccharides, and biogas or by using all of the nonfiber material directly for biogas production, enabling a certain degree of adaption to market conditions.

DATA AVAILABILITY STATEMENT

The original contributions presented in the study are included in the article/**Supplementary Material**. Further inquiries can be directed to the corresponding author.

AUTHOR CONTRIBUTIONS

SH, PL, SW, IK, and BS conceptualized the study. SH, PL, SW, SK, AR, and CB were in charge of the data curation. SH, PL, SW, SK, AR, and CB performed the formal analysis. MT, IK, and BS acquired the funding. SH, PL, SW, SK, AR, and CB conducted the investigation. SH, PL, SW, SK, KM, and AR developed the methodology. SH, PL, IK, and BS were in charge of the project administration. PL and AR acquired the resources. SH, PL, IK, KM, MT, and BS supervised the study. SH, PL, SW, SK, AR, and CB validated the study. SH, PL, SW, SK, and AR visualized the study. SH, PL, SW, SK, AR, KM, and IK wrote the original draft. SH, PL, SW, SK, AR, CB, KM, MT, IK, and BS wrote, reviewed, and edited the manuscript. All authors have agreed to the submission and that the article is not currently being considered for publication by another paper-based or electronic journal.

FUNDING

This work was supported by the ERA-NET FACCE-SURPLUS FLEXIBI Project, funded *via* project manager PTJ (Grant numbers 031B0610A and 031B0610B) by the Federal Ministry of Education and Research (BMBF).

SUPPLEMENTARY MATERIAL

The Supplementary Material for this article can be found online at: <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fchem.2021.779609/full#supplementary-material>

Supplementary Figure 1 | Morphology of the fibrous material after steam refining (summer sample, 741 air dried)

REFERENCES

- Adamopoulos, S., Martinez, E., and Ramirez, D. (2013). Characterization of Packaging Grade Papers from Recycled Raw Materials through the Study of Fibre Morphology and Composition. *GlobalNEST Int. J.* 9, 20–28. doi:10.30955/gnj.000384
- Behörde für Umwelt und Energie, 2020 Straßenbaumkataster Hamburg. Freie und Hansestadt Hamburg, Behörde für Umwelt und Energie. Available at: <https://www.hamburg.de/strassenbaeume-online-karte/> (accessed May 3, 2020).
- B. Focher, A. Marzetti, and V. Crescenzi (Editors) (1991). "Steam Explosion Techniques: Fundamentals and Industrial Applications," (Gordon and Breach Science Publishers). Proceedings of the International Workshop on Steam Explosion Techniques: Fundamentals and Industrial Applications. Milan, Italy 20–21 October 1988.
- Bhattacharai, M. (2020). *Associative Behavior of spruce Galactoglucomannans in Aqueous Solutions and Emulsions*. Helsinki: Dissertation.
- Bhattacharai, M., Valoppi, F., Hirvonen, S.-P., Kilpeläinen, P., Aseyev, V., Mikkonen, K. S., et al. (2020). Time-dependent Self-Association of spruce Galactoglucomannans Depends on pH and Mechanical Shearing. *Food Hydrocolloids* 102, 105607. doi:10.1016/j.foodhyd.2019.105607
- Bobleter, O. (1994). Hydrothermal Degradation of Polymers Derived from Plants. *Prog. Polym. Sci.* 19, 797–841. doi:10.1016/0079-6700(94)90033-7
- Boyle, W. C. (1977). "Energy Recovery From Sanitary Landfills - a Review," in *Microbial Energy Conversion: The Proceedings of a Seminar Sponsored by the UN Institute for Training and Research (UNITAR) and the Ministry for Research and Technology of the Federal Republic of Germany, Göttingen, Germany* (Elsevier), 119–138. doi:10.1016/b978-0-08-021791-8.50019-6
- Castro, J. F., Parra, C., Yáñez-S, M., Rojas, J., Teixeira Mendonça, R., Baeza, J., et al. (2013). Optimal Pretreatment of Eucalyptus Globulus by Hydrothermolysis and Alkaline Extraction for Microbial Production of Ethanol and Xylitol. *Ind. Eng. Chem. Res.* 52, 5713–5720. doi:10.1021/ie301859x
- Cherubini, F. (2010). The Biorefinery Concept: Using Biomass Instead of Oil for Producing Energy and Chemicals. *Energ. Convers. Manag.* 51, 1412–1421. doi:10.1016/j.enconman.2010.01.015
- Chornet, E., and Overend, R. P. (1991). "Phenomenological Kinetics and Reaction Engineering Aspects of Steam/Aqueous Treatments," in *Steam Explosion Techniques: Fundamentals and Industrial Applications : Proceedings of the International Workshop on Steam Explosion Techniques: Fundamentals and Industrial Applications, Milan, Italy, 20-21 October 1988*. Editors B. Focher, A. Marzetti, and V. Crescenzi (Gordon and Breach Science Publishers), 22–58.
- Deipser, A. (2014). *Prozesssimulation biologischer Abbauprozesse im Bereich der Abfallwirtschaft*. Hamburg, Germany: Dissertation.
- Dieckmann, C., Lamp, A., Schmidt, L.-M., Andersen, L., Baetge, S., and Kaltschmitt, M. (2018). Von der Biogasanlage zur Bioraffinerie - Perspektiven für zukünftige Biogasanlagenkonzepte. *Z. Energiewirtschaft* 42, 235–256. doi:10.1007/s12398-018-0233-3
- Dietz, T., Börner, J., Förster, J., and von Braun, J. (2018). Governance of the Bioeconomy: A Global Comparative Study of National Bioeconomy Strategies. *Sustainability* 10, 3190. doi:10.3390/su10093190
- Dimitrov, K., and Heydenrych, M. (2009). Relationship between the Edgewise Compression Strength of Corrugated Board and the Compression Strength of Liner and Fluting Medium Papers. *South. Forests: a J. For. Sci.* 71, 227–233. doi:10.2989/SF.2009.71.3.7.919
- Egués, I., Eceiza, A., and Labidi, J. (2013). Effect of Different Hemicelluloses Characteristics on Film Forming Properties. *Ind. Crops Prod.* 47, 331–338. doi:10.1016/j.indcrop.2013.03.031
- Fnr (2021). Anlagentechnik. Available at: <https://biogas.fnr.de/biogas-gewinnung/anlagentechnik> (accessed July 7, 2021).
- Garrote, G., Domínguez, H., and Parajó, J. C. (1999). Hydrothermal Processing of Lignocellulosic Materials. *Holz als Roh- und Werkstoff* 57, 191–202. doi:10.1007/s001070050039
- Gershenzon, J. (1984). "Changes in the Levels of Plant Secondary Metabolites under Water and Nutrient Stress," in *Phytochemical Adaptations to Stress*. Editors B. N. Timmermann, C. Steelink, and F. A. Loewus (Boston, MA: Springer US), 273–320. doi:10.1007/978-1-4684-1206-2_10
- Ghavidel, A., Hofmann, T., Bak, M., Sandu, I., and Vasilache, V. (2020). Comparative Archaeometric Characterization of Recent and Historical Oak (Quercus spp.) wood. *Wood Sci. Technol.* 54, 1121–1137. doi:10.1007/s00226-020-01202-4
- Hagel, S., Joy, J., Cicala, G., and Saake, B. (2021). Recycling of Waste MDF by Steam Refining: Evaluation of Fiber and Paper Strength Properties. *Waste Biomass Valor.* 12, 5701–5713. doi:10.1007/s12649-021-01391-4
- Hagel, S., and Saake, B. (2020). Fractionation of Waste MDF by Steam Refining. *Molecules* 25, 2165. doi:10.3390/molecules25092165
- Hakkila, P. (1989). *Utilization of Residual Forest Biomass*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- Hassan, S. S., Williams, G. A., and Jaiswal, A. K. (2019). Lignocellulosic Biorefineries in Europe: Current State and Prospects. *Trends Biotechnology* 37, 231–234. doi:10.1016/j.tibtech.2018.07.002
- Holliger, C., Fruteau de Claclos, H., Hafner, S. D., Koch, K., Weinrich, S., Astals, S., et al. (2021). Requirements for Measurement and Validation of Biochemical Methane Potential (BMP): Standard BMP Methods Document 100. version 1.9 Available at: <https://www.dbfz.de/en/BMP> (accessed July 7, 2021).
- Hu, F., Jung, S., and Ragauskas, A. (2012). Pseudo-lignin Formation and its Impact on Enzymatic Hydrolysis. *Bioresour. Technol.* 117, 7–12. doi:10.1016/j.biortech.2012.04.037
- Islam, M. K., Wang, H., Rehman, S., Dong, C., Hsu, H.-Y., Lin, C. S. K., et al. (2020). Sustainability Metrics of Pretreatment Processes in a Waste Derived Lignocellulosic Biomass Biorefinery. *Bioresour. Technol.* 298, 122558. doi:10.1016/j.biortech.2019.122558
- Janzon, R., Schütt, F., Oldenburg, S., Fischer, E., Körner, I., and Saake, B. (2014). Steam Pretreatment of spruce forest Residues: Optimal Conditions for Biogas Production and Enzymatic Hydrolysis. *Carbohydr. Polym.* 100, 202–210. doi:10.1016/j.carbpol.2013.04.093
- Kokta, B., and Aziz, A. (1998). "Steam Explosion Pulping," in *Environmentally Friendly Technologies for the Pulp and Paper Industry*. Editor R. A. Young (New York: Wiley), 191–214.
- Kokta, B. (1991). "Steam Explosion Pulping," in *Steam Explosion Techniques: Fundamentals and Industrial Applications : Proceedings of the International Workshop on Steam Explosion Techniques: Fundamentals and Industrial Applications, Milan, Italy, 20-21 October 1988*. Editors B. Focher, A. Marzetti, and V. Crescenzi (Gordon and Breach Science Publishers), 163–206.
- Körner, I. (2008). *Stickstoffhaushalt bei der Kompostierung: Bilanzen, Gehalte, Umsetzungs- und Austragsprozesse*. Hamburg, Germany: Habilitationsschrift.
- Krafft, M. J., Bendler, M., Schreiber, A., and Saake, B. (2020a). Steam Refining with Subsequent Alkaline Lignin Extraction as an Alternative Pretreatment Method to Enhance the Enzymatic Digestibility of Corn Stover. *Agronomy* 10, 811. doi:10.3390/agronomy10060811
- Krafft, M. J., Frey, O., Schwarz, K. U., and Saake, B. (2020b). Maize Silage Pretreatment via Steam Refining and Subsequent Enzymatic Hydrolysis for the Production of Fermentable Carbohydrates. *Molecules* 25, 6022. doi:10.3390/molecules25246022
- Kusiak, W., Majka, J., Ratajczak, I., Górska, M., and Zborowska, M. (2020). Evaluation of Environmental Impact on Selected Properties of Lime (Tilia Cordata Mill.) Wood. *Forests* 11, 746. doi:10.3390/f11070746
- Lewandowski, I. (2015). Securing a Sustainable Biomass Supply in a Growing Bioeconomy. *Glob. Food Security* 6, 34–42. doi:10.1016/j.gfs.2015.10.001
- Li, J., Henriksson, G., and Gellerstedt, G. (2005). Carbohydrate Reactions during High-Temperature Steam Treatment of Aspen Wood. *Abab* 125, 175–188. doi:10.1385/ABAB:125:3:175
- Limayem, A., and Ricke, S. C. (2012). Lignocellulosic Biomass for Bioethanol Production: Current Perspectives, Potential Issues and Future Prospects. *Prog. Energ. Combustion Sci.* 38, 449–467. doi:10.1016/j.pecs.2012.03.002
- Lorenz, D., Erasmy, N., Akil, Y., and Saake, B. (2016). A New Method for the Quantification of Monosaccharides, Uronic Acids and Oligosaccharides in Partially Hydrolyzed Xylans by HPAEC-UV/VIS. *Carbohydr. Polym.* 140, 181–187. doi:10.1016/j.carbpol.2015.12.027
- Macdonald, R. G., and Franklin, J. N. (1969). *The Pulping of Wood*. 2nd ed.. New York, USA: McGraw-Hill Book Company.
- Maekawa, E., Ichizawa, T., and Koshijima, T. (1989). An Evaluation of the Acid-Soluble Lignin Determination in Analyses of Lignin by the Sulfuric Acid Method. *J. Wood Chem. Techn.* 9, 549–567. doi:10.1080/02773818908050315
- Markström, H. (1999). *Testing Methods and Instruments for Corrugated Boards*. Kista, Sweden: Lorentzen & Wettre, 104.

- McKeever, D. B., and Skog, K. E. (2003). *Urban Tree and Woody Yard Residues : Another wood Resource*. Forest, Madison, WI: U.S. Department of Agriculture, Forest Service.
- Mikkonen, K. S. (2020). Strategies for Structuring Diverse Emulsion Systems by Using wood Lignocellulose-Derived Stabilizers. *Green. Chem.* 22, 1019–1037. doi:10.1039/C9GC04457D
- Mikkonen, K. S., and Tenkanen, M. (2012). Sustainable Food-Packaging Materials Based on Future Biorefinery Products: Xylans and Mannans. *Trends Food Sci. Techn.* 28, 90–102. doi:10.1016/j.tifs.2012.06.012
- Moon, R. J., Martini, A., Nairn, J., Simonsen, J., and Youngblood, J. (2011). Cellulose Nanomaterials Review: Structure, Properties and Nanocomposites. *Chem. Soc. Rev.* 40, 3941–3994. doi:10.1039/c0cs00108b
- Oldenburger, J. (2010). “Landscape Care wood and Other Wooded Land,” in *EUwood - Real Potential for Changes in Growth and Use of EU forests Final Report* (Hamburg/Germany, 80–88).
- Pauleit, S., Jones, N., Garcia-Martin, G., Garcia-Valdecantos, J. L., Rivière, L. M., Vidal-Beaudet, L., et al. (2002). Tree Establishment Practice in Towns and Cities - Results from a European Survey. *Urban For. Urban Green.* 1, 83–96. doi:10.1078/1618-8667-00009
- Puls, J. r., Poutanen, K., Korner, H.-U., and Viikari, L. (1985). Biotechnical Utilization of wood Carbohydrates after Steaming Pretreatment. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 22. doi:10.1007/BF00252783
- Rasmussen, H., Sørensen, H. R., and Meyer, A. S. (2014). Formation of Degradation Compounds from Lignocellulosic Biomass in the Biorefinery: Sugar Reaction Mechanisms. *Carbohydr. Res.* 385, 45–57. doi:10.1016/j.carres.2013.08.029
- Ruelle, J. (2014). “Morphology, Anatomy and Ultrastructure of Reaction Wood,” in *The Biology of Reaction Wood*. Editors B. Gardiner, J. Barnett, P. Saranpää, and J. Gril (Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg), 13–35. doi:10.1007/978-3-642-10814-3_2
- Scarlat, N., Dallemand, J.-F., Monforti-Ferrario, F., and Nita, V. (2015). The Role of Biomass and Bioenergy in a Future Bioeconomy: Policies and Facts. *Environ. Dev.* 15, 3–34. doi:10.1016/j.envdev.2015.03.006
- Schütt, F., Puls, J., and Saake, B. (2011). Optimization of Steam Pretreatment Conditions for Enzymatic Hydrolysis of poplar wood. *Holzforschung* 65. doi:10.1515/hf.2011.066
- Schütt, F., Westereng, B., Horn, S. J., Puls, J., and Saake, B. (2012). Steam Refining as an Alternative to Steam Explosion. *Bioresour. Technol.* 111, 476–481. doi:10.1016/j.biortech.2012.02.011
- Singh, R. D., Banerjee, J., and Arora, A. (2015). Prebiotic Potential of Oligosaccharides: A Focus on Xylan Derived Oligosaccharides. *Bioactive Carbohydrates and Dietary Fibre* 5, 19–30. doi:10.1016/j.bcdf.2014.11.003
- Sjöman, H., Östberg, J., and Bühler, O. (2012). Diversity and Distribution of the Urban Tree Population in Ten Major Nordic Cities. *Urban For. Urban Green.* 11, 31–39. doi:10.1016/j.ufug.2011.09.004
- Thrän, D., Arendt, O., Adwiraah, H., and Kaltschmitt, M. (2016). “Nebenprodukte, Rückstände und Abfälle,” in *Energie aus Biomasse*. Editors M. Kaltschmitt, H. Hartmann, and H. Hofbauer (Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg), 273–323. doi:10.1007/978-3-662-47438-9_6
- Twede, D., Selke, S. E. M., Kamdem, D.-P., and Shires, D. B. (2015). *Cartons, Crates and Corrugated Board: Handbook of Paper and wood Packaging Technology*. Lancaster, Pa: DEStech Publications U.S.A., 574.
- Tzelepi, V., Zeneli, M., Kourkoumpas, D.-S., Karampinis, E., Gypakis, A., Nikolopoulos, N., et al. (2020). Biomass Availability in Europe as an Alternative Fuel for Full Conversion of Lignite Power Plants: A Critical Review. *Energies* 13, 3390. doi:10.3390/en13133390
- Výbohová, E., Geffertová, J., and Geffert, A. (2018). Impact of Steaming on the Chemical Composition of maple wood. *bioresources* 13, 5862–5874. doi:10.15376/biores.13.3.5862-5874
- Walk, S., Lüssenhop, P., Elfers, B.-M., and Körner, I. (2021). *Characteristics of Different Urban and Rural green Wastes*.
- Whitsitt, W. J. (1985). *Compressive Strength Relationships and Factors: IPC Technical Paper Series 163*. Wisconsin, USA: Appleton.
- Yang, J., Chang, Y., and Yan, P. (2015). Ranking the Suitability of Common Urban Tree Species for Controlling PM2.5 Pollution. *Atmos. Pollut. Res.* 6, 267–277. doi:10.5094/APR.2015.031
- Zabed, H., Sahu, J. N., Boyce, A. N., and Faruq, G. (2016). Fuel Ethanol Production from Lignocellulosic Biomass: An Overview on Feedstocks and Technological Approaches. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 66, 751–774. doi:10.1016/j.rser.2016.08.038

Conflict of Interest: The authors declare that the research was conducted in the absence of any commercial or financial relationships that could be construed as a potential conflict of interest.

Publisher’s Note: All claims expressed in this article are solely those of the authors and do not necessarily represent those of their affiliated organizations, or those of the publisher, the editors, and the reviewers. Any product that may be evaluated in this article, or claim that may be made by its manufacturer, is not guaranteed or endorsed by the publisher.

Copyright © 2021 Hagel, Lüssenhop, Walk, Kirjoranta, Ritter, Bastidas Jurado, Mikkonen, Tenkanen, Körner and Saake. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (CC BY). The use, distribution or reproduction in other forums is permitted, provided the original author(s) and the copyright owner(s) are credited and that the original publication in this journal is cited, in accordance with accepted academic practice. No use, distribution or reproduction is permitted which does not comply with these terms.

Eidesstattliche Versicherung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertationsschrift selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ort, Datum

Unterschrift