Schlussbericht

zum Vorhaben

Thema:

ERA-WoodWisdom: Isolierende Schäume und Bioenergie – Wertsteigernde Nutzung von Rinde (Biofoambark)

Zuwendungsempfänger:

Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, Professur für Forstliche Biomaterialien

Förderkennzeichen:

22020511

Laufzeit:

01.02.2012 bis **31.08.2015**

Datum der Veröffentlichung:

01.04.2016

Gefördert durch:

Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft

aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages mit Mitteln des Bundesministeriums für Ernährung und Landwirtschaft (BMEL) über die Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR) als Projektträger des BMEL für das Förderprogramm Nachwachsende Rohstoffe unterstützt. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

Inhaltsverzeichnis

I. Ziele **3**
1. Aufgabenstellung . . . 3
1.1. Hintergrund . . . 3
1.2. Zielsetzung von Biofoambark . . . 3
2. Stand der Technik . . . 4
3. Zusammenarbeit mit anderen Stellen . . . 7

II. Ergebnisse **9**
1. Erzielte Ergebnisse . . . 9
1.1. WP1 Management und Koordination des Projekts . . . 9
1.2. WP2 Tannin-Gewinnung und -Aufreinigung . . . 9
1.3. WP3 Schaumtechnologie . . . 11
1.4. WP4 Machbarkeit der Vergasung von Tannin-basierten Schäumen 15
1.5. WP5 Rindenverfügbarkeit, Ökobilanzierung und technisch-ökonomische Machbarkeit . . . 15
1.6. WP6 Länderübergreifende Ergebnisverbreitung . . . 20
2. Verwertung . . . 21
3. Erkenntnisse von Dritten . . . 22
4. Veröffentlichungen . . . 23
4.1. Wissenschaftliche Artikel . . . 23
4.2. Dissertationen . . . 25
4.3. Vorträge . . . 26
4.4. Poster-Vorträge . . . 28

Literaturverzeichnis **30**

I. Ziele

1. Aufgabenstellung

1.1. Hintergrund

Forstliche Biomasse ist ein sehr wichtiger nachwachsender Rohstoff aber gleichzeitig auch eine limitierte Ressource. Einzig eine sehr effiziente Kaskadennutzung wird einen nachhaltigen stofflichen und energetischen Einsatz der forstlichen Biomasse ermöglichen. Die Rinde von europäischen Nadelholzbäumen ist dabei ein wichtiges Nebenprodukt der Faserstoff- und Holzindustrie, das bisher nur geringwertig genutzt wird. Zurzeit wird Rinde hauptsächlich zur Gewinnung von Energie und als Mulch eingesetzt. Die Aufwertung von Nadelholzrinden europäischer Wälder in hochwertige bio-basierte Materialien gefolgt von einer energetischen Verwertung am Lebensende des Materials würde einen Mehrwert und erhöhte Einkünfte für Waldbesitzer ermöglichen. Gleichzeitig würden Umweltprobleme und der wachsende Druck auf die forstliche Biomasse verringert.

Die Arbeitsgruppe von Prof. Pizzi (Université de Lorraine, Frankreich) entwickelte Tannin-basierte, isolierende Hartschäume mit interessanten Eigenschaften (geringe thermische Leitfähigkeit, geringe Dichte bei gleichzeitig guten mechanischen Eigenschaften), welche hauptsächlich aus nachwachsenden Rohstoffen bestehen (Meikleham und Pizzi, 1994; Tondi et al., 2008; Tondi und Pizzi, 2009; Tondi et al., 2009). Diese Originalarbeiten setzten Tannine aus den tropischen Arten Quebracho und Mimosa ein. Europäischen Nadelholzrinden stellen aber ebenfalls potentielle Quellen für Tannine dar. Allerdings weist das Tannin jeder Baumart eine einzigartige Chemie und Reaktivität auf, was wiederum eine einzigartige Rezeptur und Technologie für seine Verwendung in Schäumen erfordert.

1.2. Zielsetzung von Biofoambark

Das Hauptziel des Gesamtprojektes Biomfoambark war die Entwicklung von isolierenden Hartschäumen, welche auf Rindentanninen europäischer Nadelholzarten basieren und Alternativen zu konventionellen fossil-basierten isolierenden Schäumen wie z. B. Polyurethan- (PUR) oder phenolischen Schäumen sind. Zusätzlich zur Entwicklung der Schaumtechnologie, verfolgte Biofoambark weitere Ziele, die für eine potentielle zukünftige Einführung von isolierenden Tannin-basierten Schäumen auf dem Markt wichtig sind:

- Entwicklung und Optimierung der Extraktion und Aufreinigung von Tanninen aus Fichtenrinde
- Evaluierung der Machbarkeit der Vergasung von Tannin-basierten Schäumen zur Herstellung von Syngas

- Abbildung des potentiell verfügbaren Rindenvolumens
- Ökobilanzierung der Tannin-basierten Schäume
- Beurteilung der technisch-ökonomischen Machbarkeit der Tannin-basierten Schäume

Im Rahmen eines abschließenden Workshops (8. Mai 2015, University of Ljubljana, Slowenien) wurde zudem eine Strategie für die hochwertige Nutzung von Rinde und Tannin für die Europäischen Partnerländer vorgeschlagen.

Die Albert-Ludwigs-Universität Freiburg war hauptsächlich an der Entwicklung der Tannin-basierten Schäume beteiligt und ermittelte die verfügbaren Rindenvolumen in den Partnerländern. Konkret umfasste die Arbeiten:

- die Mitentwicklung von Grundrezepturen der Schäume sowie ihre Modifizierung mittels Nanocelluose
- die Ermittlung der Kinetik der Hartschaumsynthese
- die Untersuchung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen
- die Abschätzung des nachhaltig zur Verfügung stehenden Potentials an Rinde in den Partnerländern

2. Stand der Technik

Versuche, Rinde und speziell Tannine aus Rinde zu verwerten sind nicht neu. Zum Beispiel werden hydrolisierbare Tannine aus europäischen Laubhölzern wie zum Beispiel Eiche und Esskastanie kommerziell für die Gerbung von Leder produziert. Andere Nischenmärkte existieren für akzessorische Bestandteile der Rinde, insbesondere im pharmazeutischen Sektor. Darüber hinaus werden Tannine schon seit langem für die Polymerherstellung wie z. B. Klebstoffe in Erwägung gezogen (Pizzi, 2008). Auch im Rahmen des ERA-NET Projekts PROBARK wurden signifikante Fortschritte bei der Anwendung von Rindentanninen als Klebstoffe und Matrizen in Bioverbundwerkstoffen gemacht (Abschlussbericht, 2010).

Eine neue Innovation der Gruppe von Prof. Pizzi in Frankreich zur Verwertung von Tanninen ist die Produktion von isolierenden Tanninhartschäumen. Seit Meikleham und Pizzi (1994) zum ersten Mal die Verwendung von kondensierten Tanninen aus Mimosa (*Acacia mearnsii*) für die Hartschaumproduktion vorstellten, wurden große Fortschritte in der Feinabstimmung der Chemie von Schäumen aus Tannin und hinsichtlich des Verständnisses der Beziehung zwischen der Schaumstruktur und deren Eigenschaften gemacht. Die Chemie dieser Tannin-basierten Schäume basiert auf der Co-Reaktion von Tanninen mit Furfurylalkohol, die zur Bildung eines Netzwerks führt, gekoppelt mit der

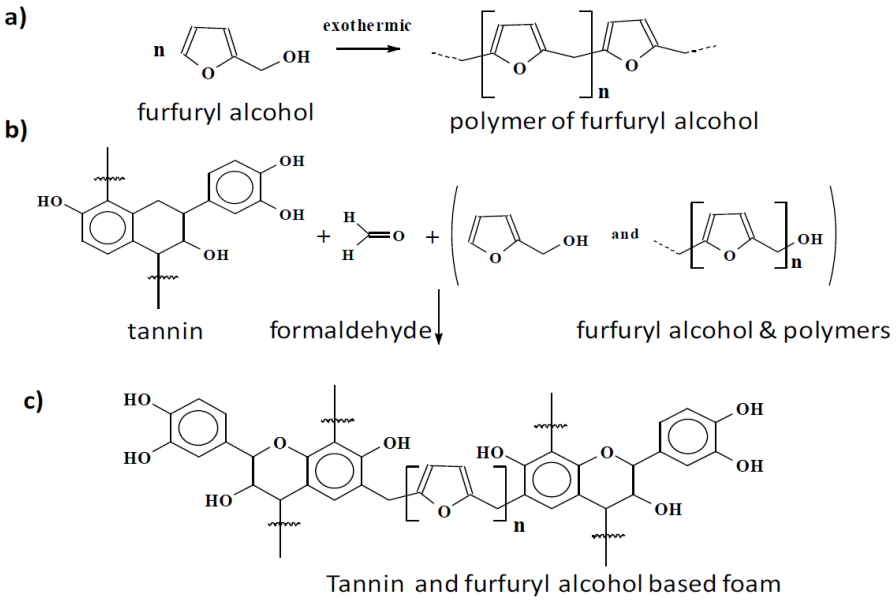

Abbildung I.1.: Reaktionsschemata für die Synthese von Tannin-Furfurylalkohol-basierte Schäume. a) Exotherme Polymerisierung von Furfurylalkohol, b) Kondensation von Tannin mit Formaldehyd und c) Polymerstruktur des resultierenden Schaums

exothermen Selbstpolymerisierung von Furfurylalkohol, die ausreichend Wärme produziert, um die Schaumbildung durch das Verdampfen eines niedrigsiedenden Lösungsmittels wie etwa Diethylether oder Pentan zu initiieren. Die Reaktionschemie des Systems ist in Abbildung I.1 dargestellt.

Die Balance dieser Reaktionen ist eine komplexe Angelegenheit, wenn man bedenkt, dass (i) das Harz aushärtet ohne aufzuschäumen, wenn die Polymerisation und Aushärtung schneller verlaufen als das Sieden des Lösungsmittels oder (ii) das Polymer nach anfänglichem Aufschäumen durch Entweichen des Gases wieder zu einer Masse mit hoher Dichte wird und nicht aufgeschäumt bleibt, wenn die Aushärtung und Polymerisation langsamer verlaufen als das exotherm induzierte Sieden des Lösungsmittels. Wie Abbildung I.2 zeigt, müssen daher die Kinetik der Schäumung und der Aushärtung genau aufeinander abgestimmt sein, damit ein isolierender Hartschaum hergestellt werden kann.

Die glockenförmige Kurve (Abbildung I.2, Kurve 1) zeigt die Konkurrenz (i) der Lösungsmittel-Evaporationsrate, welche bis 40 – 50 °C ansteigt, und (ii) die Selbstpolymerisation der Tannine. Wenn die Menge des verfügbaren Lösungsmittels endet, beginnt die Kurve abzufallen. Wird mehr Lösungsmittel verwendet behält die Kurve (1) dieselbe Form bei und ihr Gipfelpunkt verschiebt sich nach oben, d. h. der ausgehärtete Schaum weist eine geringere Dichte auf. Die exponentiellen Kurven (2-4) in Abbildung I.2 zeigen drei verschiedene Arten von Aushärtungsraten. Kurve (2) ist eine typische Kurve für ein Tannin des Procyanidin-Typs, wie zum Beispiel die Reaktion eines Tanninextrakts der Kiefernrinde mit Formaldehyd und Furfurylalkohol. In diesem Fall tritt die Aushärtung

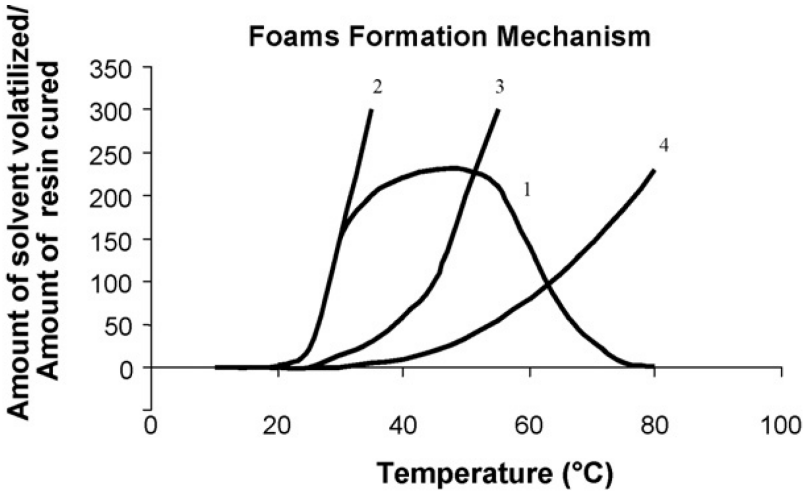

Abbildung I.2.: Kinetik der Schaumbildung, wobei die Aushärtung des Harzes im Vergleich zur Verdampfung des Lösungsmittels zu schnell (2), ideal (3) oder zu langsam (4) ist. Für vergleichbare Raten der Harzaushärtung und der Lösungsmittelverdampfung erigbt die Kinetik der Schaumbildung gleichmäßig geformte Glockenkurven (1). Systeme mit zu schneller Harzaushärtung (2) führen zur Bildung von nicht-geschäumten, harten Harzen und Systeme mit zu langsamer Aushärtung (4) führen zu Bildung von ausgehärteten aber kollabierten Schäumen (Tondi und Pizzi, 2009).

zu früh ein und der Schaum hat keine Zeit sich zu entwickeln, da die Temperatur nicht ausreicht für die Induktion der Treibmittelaktivität. Kurve (3) entspricht dem idealen Verlauf: Das Harz härtet aus, wenn die Evaporation des Treibmittels auf seinem Maximum ist. Die auf Tanninen von Mimosa und Quebracho basierenden Hartschäume zeigen meistens dieses Verhalten. Die letzte Kurve (4) repräsentiert den Fall der Eigenschaften von spät aushärtenden Schäumen, entweder eines Tannin/Glyoxal-Systems (Glyoxal ist ein nicht toxisches aber langsamer reagierendes Aldehyd) oder Tannine mit geringerer Reaktivität wie z. B. die Reaktion von Cube Gambier (Würfelgambier) mit Formaldehyd. Auch hier ruft die langsame Aushärtung des Harzes die Deflation und Kollabierung der Schaumstruktur hervor bevor die Aushärtung erfolgen kann.

Diese Schäume zeigen in ihrem Naturzustand ausgezeichnete mechanische Eigenschaften (Tondi, 2009) und sind exzellente thermische und akustische Isolatoren (sie brennen zudem überhaupt nicht). Außerdem sind sie als effektive Filter von Schwermetall-Schadstoffen in Wasser verwendbar. In der Tat sind Tannin-basierte Schäume ein ausgezeichneter Ersatz für erdölbasierte Polyurethane oder phenolische Schäume, welche derzeit zur Dämmung von Gebäuden verwendet werden. Die gleichen Schäume in karbonisiertem Zustand haben auch gezeigt, dass sie bessere Katalysatoren als Aktivkohlen sind und durch Einbringung von Silizium wurden sie in Siliziumcarbid-Schäume mit beachtlicher Härte überführt. Alle diese Schäume weisen beträchtlich niedrigere Kosten auf als die meisten heutigen diffusen Schäume, nämlich Polyurethan-Schäume, mit dem zusätzlichen Vorteil, feuerresistent und zu 98 % natürlichen Ursprungs zu sein.

Allerdings können heutzutage solche „Hochleistungs“-Schäume nur aus kondensierten

tropischen Tanninen aus Mimosa und Quebracho hergestellt werden. Mimosa und Quebracho sind exotische Arten, die in Europa nicht wachsen. Die Tannine typischer europäischer Nadeholzarten haben auch Potenzial in gemischten Rezepturen gezeigt (Tondi und Pizzi, 2009). Die Rinde jeder Baumart weist eine einzigartige Chemie und Reaktivität auf (Pizzi et al., 1998) und benötigt daher eine einzigartige Rezeptur für die Verwendung in Schäumen. Die Tannine von Kiefer (*Pinus radiata*) haben z. B. eine zu hohe Reaktivität mit Formaldehyd. Tannine aus der Rinde von anderen europäischen Hauptbaumarten haben ebenfalls die benötigte Reaktivität für die Synthese phenolischer Polymere gezeigt, wurden aber noch nicht hinsichtlich der Gewinnung von Tannin-basierten Schäumen bewertet (Pizzi et al., 1998).

Die Herausforderung besteht darin, anwendbare Produkte aus Tanninen europäischer Arten zu erzielen, wie dies bereits mit Tanninen von Mimosa und Quebracho gelungen ist. Fichte (*Picea Abies*, Nordeuropa), Monterey-Kiefer (*Pinus radiata*, Nordspanien), See-Kiefer (*Pinus pinaster*, Südfrankreich) und Douglasie (*Pseudotsuga menziesii*, Deutschland/Frankreich) wurden als potentiell wertvolle Quellen von Rinde für kondensierte Tannine identifiziert. Der theoretisch bei der Nutzung von Holz anfallende Anteil an Rinde lässt sich durch baumartenspezifische Rindentabellen und -funktionen abschätzen (Theoretisches Potential). Es existieren aber keine gesicherten Angaben über die tatsächlich auf dem Markt verfügbaren Rindenmengen. Punktuelle Angaben können aus jüngeren Untersuchungen über das zur Energieerzeugung eingesetzte Rindenpotential abgeleitet werden (Mantau, 2010).

3. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Biofoambark war ein Joint-Call WoodWisdom-NET/ERA-NET Bioenergy Projekt mit 8 Partnern aus 6 europäischen Ländern. Folgende Projektpartner waren Teil von Biofoambark:

- Albert-Ludwigs-Universität Freiburg (Projektkoordination, Deutschland)
- VTT Technical Research Centre of Finland (Finnland)
- Université de Lorraine (Frankreich)
- University of Ljubljana (Slowenien)
- Fraunhofer ISE (Deutschland)
- University of Santiago de Compostela (Deutschland)
- Nova Institut GmbH (Deutschland)
- Ledoga Srl (Italien)

Die Projektpartner arbeiteten im Rahmen der verschiedenen Arbeitspakete (WP) zusammen. Die Zusammenarbeit wurde durch die verschiedenen Projekttreffen intensiviert und auch eine länderübergreifende Betreuung von Doktorarbeiten in WP3 verstärkte die Zusammenarbeit im Projekt.

Zusätzlich waren auch drei finnische Firmen und Geldgeber von VTT als angegliederte Parteien am Projekt beteiligt:

- Savanaho Oy
- Chemigate Oy
- Finish Wood Research Oy

II. Ergebnisse

1. Erzielte Ergebnisse

1.1. WP1 Management und Koordination des Projekts

Im Laufe des Biofoambark-Projektes wurden insgesamt fünf Projekttreffen in unterschiedlichen Partnerländern durchgeführt (Frankreich, Finnland, Deutschland, Spanien), um Ergebnisse und weiteres Vorgehen zu besprechen. Des Weiteren wurde ein Onlineplattform zum Austausch von Dateien und Bearbeitung von Dokumenten eingerichtet und genutzt.

Im Rahmen des Projektes wurde eine Website mit Projektinformationen und kompletter Veröffentlichungsliste eingerichtet: http://www.biofoambark.uni-freiburg.de/.

Zum Abschluss von Biofoambark wurde zudem am 8. Mai 2015 für Interessenten aus Wirtschaft, Politik und Forschung ein Workshop in Ljubljana (Slowenien) durchgeführt.

1.2. WP2 Tannin-Gewinnung und -Aufreinigung

Die Entwicklung und Optimierung der Tanninextraktion und -aufreinigung wurde durch VTT (Technical Research Centre of Finland) und Ledoga Srl (Silva Team, Italien) durchgeführt. Die Untersuchungen fokussierten sich auf Fichtenrinde (*Picea abies*), da Kiefernrinde im Gegensatz zur Fichtenrinde bereits industriell produziert wird.

Fichtenrinde enthielt 11 – 12 % kondensierte Tannine. Nach der Entrindung sollte eine Lagerung der Rinde vermieden werden, da aus Fichtenrinde, die im Freien gelagert wurde, geringere Ausbeuten erzielt wurden. Die Extraktionsparameter wurden im Labormaßstab optimiert. Bis zu 21 % der Fichtenrinde konnte bei der Extraktion in Lösung gebracht werden. Der Extrakt bestand hauptsächlich aus Tannin, freien Monosacchariden und gebundenen Zucker, die Teil der Oligo- und Polysaccharide sind oder als Glycoside mit Stilbenen und anderen Komponenten vorliegen. Höhere Extraktionstemperaturen führten zu höheren Gesamtausbeuten sowie höheren Ausbeuten an Tanninen und gebundenen Zucker. Die Ausbeute an freien Monosacchariden wurde jedoch nicht beeinflusst. Der Feststoffgehalt wirkte sich leicht negativ auf die Tanninausbeute aus. Der getrocknete Rohextrakt bestand aus etwa 40 – 45 % Kohlenhydraten und 50 – 55 % Tanninen, wobei die Kohlenhydrate hauptsächlich in gebundener Form vorlagen.

Der Einsatz von Chemikalien bei der Extraktion (2 % $NaHSO_3$ und 0,5 % Na_2CO_3) erhöht die Selektivität der Tanninextraktion und verbessert die Löslichkeitsstabilität des Extrakts. Allerdings wies das sprühgetrocknete Rohtannin aus einer ersten Extraktion mit Chemikalien im Pilotmaßstab einen hohen Aschegehalt (26 %) auf. Die Verwendung dieses Tannins für die Herstellung von Tannin-basierten Schäumen zeigte, dass sehr reine

Tannine für die Herstellung von Tannin-basierten Schäumen mit guten Eigenschaften erforderlich sind. Infolgedessen wird die Extraktion ohne Chemikalien bevorzugt und empfohlen.

Die zweite Exktraktion im Pilotmaßstab durch VTT wurde ohne Chemikalien durchgeführt. Bei einer Ausbeute von 9 % bezogen auf das Rohmaterial konnten mehr als 20 kg getrocknetes Rohtanninpulver produziert werden. Im industriellen Maßstab und unter prozessoptimierten Bedingungen sollten Ausbeuten von 12 – 16 % möglich sein. Die Zusammensetzung des Pilotmaßstabextraktes wies eine gute Übereinstimmung mit den Labormaßstabextrakten auf. Da eine Lagerung in konzentrierter Form die Wasserlöslichkeit reduzieren könnte, sollten die wässrigen Fichtenrindenextrakte so schnell wie möglich getrocknet werden.

Versuche im industriellen Maßstab wurden in der industriellen Edelkastanienholzextraktionsanlage von Ledoga in Italien durchgeführt. Das Sägewerk von Stora Enso in Bad St. Leonhard (Österreich) stellte freundlicherweise die Fichtenrinde für die Untersuchungen bereit. In einem ersten Versuch wurde getestet, ob die Anlagen der Edelkastanienholzextraktion für die Extraktion von Fichtenrinde geeignet sind. 24 t Fichtenrinde (eine LKW-Ladung) konnte mit den vorhandenen Anlagen ohne Probleme gehackt, gesiebt und in das Silo gefüllt werden, welches der Befüllung des darunter angeordneten Extraktors dient. Allerdings verhinderte ein Verkeilen der Fichtenrinde im Silo und im Extraktor die einfache Entleerung der beiden Behälter mittels Schwerkraft. Zusätzlich wirkte die Rinde wie ein aufsaugender Schwamm, so dass der Extrakt nach der Extraktion nicht aus dem Extraktor herausfloss. Folglich sind die Anlagen von Ledoga Srl, welche für die Extraktion von Edelkastanienholz eingesetzt werden, nicht für die Extraktion von Fichtenrinde geeignet. Daher konnten am Produktionsstandort von Ledoga keine weiteren Extraktionsversuche im industriellen Maßstab durchgeführt werden. Allerdings ist es sehr wahrscheinlich, dass großtechnische Anlagen, welche für die Tanninextraktion aus Fichtenrinde geeignet sind, auf dem Markt vorhanden sind. Zukünftige Projekte sollten daher Ingenieurbüros und Anlagenhersteller involvieren, um diese Herausforderungen zu meistern.

Wie bereits erwähnt sind sehr reine Tannine für die Produktion von Tannin-basierten Schäumen mit guten Eigenschaften erforderlich. Daher wurde die Aufreinigung der wässrigen Rohtanninextrakte mit dem Ziel untersucht, die Kohlenhydrate zu entfernen. VTT entwickelte einen Ansatz, welcher eine enzymatische Hydrolyse der gebundenen Zucker und anschließende Entfernung der gebildeten Monosaccharide mittels Ultrafiltration umfasste. Mit einer Kombination unterschiedlicher Enzyme (β-Glucosidasen, Pektinasen und Hemicellulasen) konnten Hydrolyseraten von bis zu 70 % erreicht werden. Die Ultrafiltration wurde im Labor- und Pilotmaßstab getestet. Diesen Untersuchungen zufolge gibt es einige Anzeichen dafür, dass die Größen-basierte Trennung von Tannin und Monosacchariden durch Ultrafiltration eingesetzt werden könnte, um die Rohextrakte aufzureinigen. Allerdings müssen noch einige praktische Schwierigkeiten durch weitere, zukünftige Entwicklungsarbeit überwunden werden.

In einem alternativen Ansatz konnte mittels eines firmeneigenen auf Lösungsmitteln basierenden Aufreinigungsverfahren von Silvateam ein Extrakt mit 80 % Tanningehalt und reduziertem Kohlenhydratgehalt im Vergleich zum Rohextrakt hergestellt werden.

1.3. WP3 Schaumtechnologie

Die Entwicklung der Tannin-basierten Schaumtechnologie mit Tanninen aus der Rinde ausgewählter Nadelholzarten wurde durch die Université de Lorraine (Frankreich), die Albert-Ludwigs-Universität Freiburg (Professur für Forstliche Biomaterialien, Deutschland) und die University of Ljubljana (Slowenien) durchgeführt.

Im Biofoambarkprojekt wurden erfolgreich neue Tannin-basierte Schaumrezepturen für zwei Kieferrindentannine (*Pinus radiata* und *Pinus pinaster*) und ein Fichtenrindentannin (*Picea abies*) entwickelt (Lacoste et al., 2013a,b; Cop et al., 2015b,a; Lacoste et al., 2015a,b). Die auf Nadelholzrindentanninen basierenden Schäume wiesen vergleichbare Eigenschaften zu den Schäumen auf, die aus tropischen Tanninen (z. B. Mimosa oder Quebracho) hergestellt wurden. Zudem konnte gezeigt werden, dass die Schaumrezepturen für die drei Nadelholzrindentannine aufeinander übertragbar sind bzw. die Tannine gemischt werden können, wenn die Tanninreinheit 80 % und höher beträgt. Nicht gereinigte Rohtannine sind dagegen für die Herstellung von Tannin-basierten Schäumen nicht geeignet.

Im Rahmen des Biofoambarkprojektes wurden die empirischen Kenntnisse hinsichtlich der Kontrolle der Schaummorphologie (Zellgröße, Zellgrößenverteilung, Dichte...) und der Kontrolle der Schaumeigenschaften (thermische und akustische Isolierung) wesentlich erweitert. Die Schaummerkmale können durch Zusatz von unterschiedlichen Additiven, Weichmachern und grenzflächenaktiven Stoffen während des Schäumungsprozesses aber auch durch unterschiedliche Mengen an Vernetzer, Tannin und Katalysator beeinflusst werden (Lacoste et al., 2013c, 2014a,b; Cop et al., 2014; Böhm, 2015).

Um eine Alternative zu Formaldehyd als Vernetzer zu finden, wurden zahlreiche Aldehyde hinsichtlich Reaktivität und Vernetzungsfähigkeit getestet (Abbildungen II.1 und II.2). In diesem Zusammenhang wurden auch Struktur/Eigenschafts-Beziehungen aufgestellt (García et al., 2014a). Mit Furfural, Glyoxal, Citral und Zimtaldehyd konnten die besten Ergebnisse erzielt werden. Letztendlich erwies sich aber nur Glyoxal hinsichtlich Reaktivität und Vernetzungsdichte als konkurrenzfähig gegenüber Formaldehyd (Böhm, 2015; García et al., 2014a; Lacoste et al., 2013b). Mit Glyoxal als Vernetzer konnte die Bildung von Methylenbrücken aufgezeigt werden. Daher wird in aktuellen Tannin-basierten Schaumrezepturen Formaldehyd durch Glyoxal ersetzt.

Die Modifizierung von Tannin-basierten Schäumen durch Zugabe von nanofibrillierter Cellulose (NFC) im Vorfeld der Schäumung hatte eine erhöhte Aushärtungsrate und eine erhöhte Oberflächenspannung des Harzes zur Folge. Beide Parameter beeinflussen das Schäumungsverhalten, so dass die NFC-Zugabe zu kleineren Schaumporen führte. Verbesserte mechanische Eigenschaften konnten durch die NFC-Zugabe jedoch nicht festgestellt werden. Stattdessen gibt es Hinweise darauf, dass Schäume mit NFC inhomogen sind und dass sie signifikante strukturelle Defekte aufweisen. Anzeichen für inhomogene Polymerisierung konnten durch thermogravimetrische Analyse (TGA) ebenfalls aufgedeckt werden. Um diese Inhomogenität zu überwinden, sind weitere Entwicklungsarbeiten bei der Modifizierung von Tannin-basierten Schäumen mit NFC erforderlich.

Die Untersuchung der Aushärtungskinetik von Schäumen basierend auf Fichtenrindentannin erlaubte die Berechnung von Konversionsraten und Aktivierungsenergien für

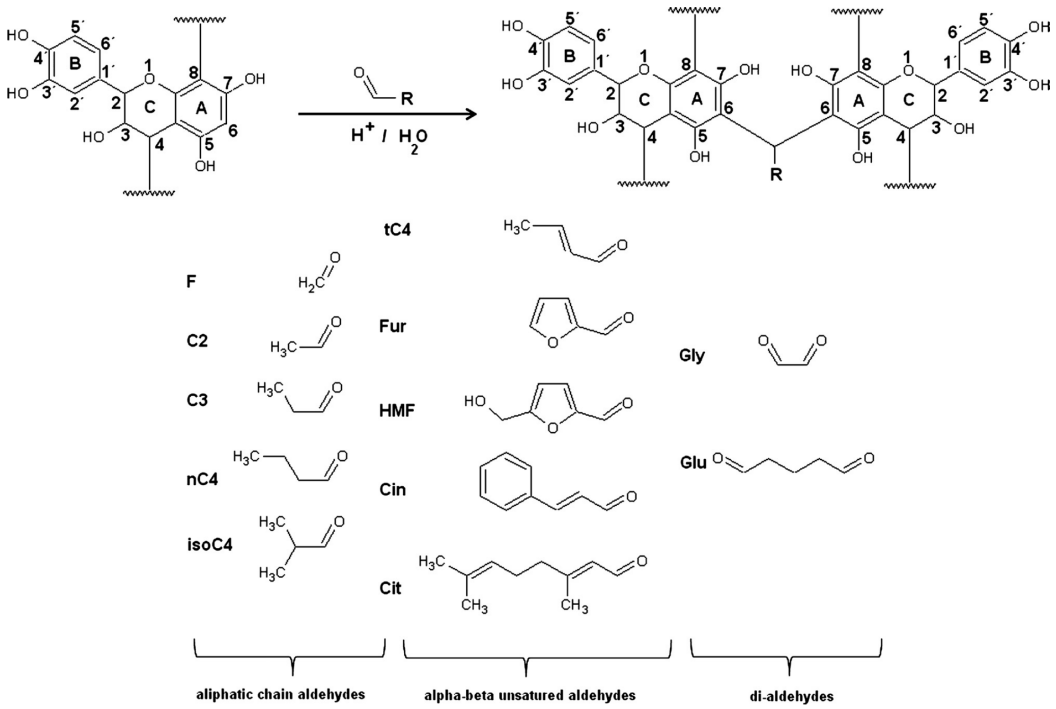

Abbildung II.1.: Schema der säurekatalysierten Polykondensationsreaktion von Kieferrindentannin mit unterschiedlichen Aldehyden (García et al., 2014a).

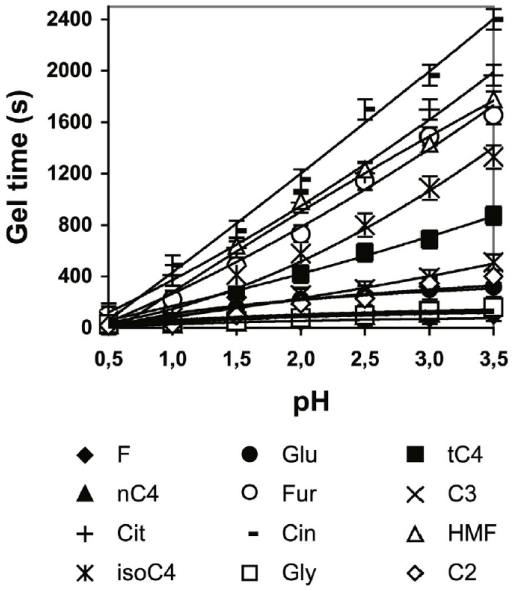

Abbildung II.2.: Reaktivität von Kieferrindentannin mit unterschiedlichen Aldehyden dargestellt als Gelierzeit in Abhängigkeit vom pH-Wert. F: Formaldehyd; Glu: Glutaraldehyd; tC4: trans-Crotonaldehyd; nC4: Butanal; Fur: Furfural; C3: Propanal; Cit: Citral; Cin: trans-Zimtaldehyd; HMF: Hydroxymethylfurfural; isoC4: 2-Methylpropanal; Gly: Glyoxal; C2: Ethanal; (García et al., 2014a)

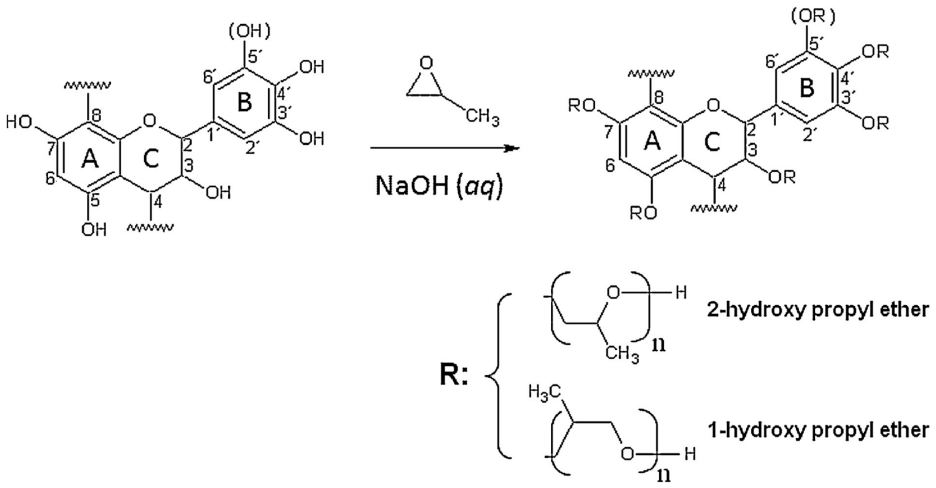

Abbildung II.3.: Reaktionsschema von Kieferrindentannin mit Propylenoxid (García et al., 2013).

verschiedene Rezepturen (Cop und Sernek, 2013; Cop et al., 2014, 2015a). Höhere Temperaturen und höhere Katalysatorgehalte führten zu höheren Konverionsraten. Im Gegensatz dazu hatten höhere Mengen an Glycerol oder Tannin verringerte Konversionsraten zur Folge.

Um die natürliche Tanninvariabilität zu reduzieren, die auch Schwankungen hinsichtlich des Schäumungsprozesses und der Schaumeigenschaften verursacht, wurde die gezielte Einstellung der Eigenschaften extrahierter Tannine durch Hydroxypropylierung für das Beispiel Kieferrindentannin eingeführt (García et al., 2013, 2014b; García Marrero et al., 2014). Der Substitutionsgrad (DS) von hydroxypropyliertem Kieferrindentannin (HPT) kann einfach durch das molare Verhältnis der beiden Reaktionspartner Propylenoxid und Kieferrindentannin kontrolliert werden (Abbildung II.3). Dabei wurden Kieferrindentanninderivate mit einer DS-Spanne zwischen 0,1 und 4,7 synthetisiert. Im Vergleich zu nicht derivatisiertem Kieferrindentannin weisen HPTs eine geringere Molekulargewichtspolydispersität auf. Bis zu einem DS von 0.7 verringert die Hydroxypropylierung die Reaktivität mit Formaldehyd. Des Weiteren können die thermischen Eigenschaften und die Löslichkeit der HPTs durch die Kontrolle des DS eingestellt werden. Zwei potentielle Haupt-HPT-Gruppen wurden identifiziert (Abbildung II.4). HPTs mit geringem DS (0,1 – 0,7) sind eher für Polykondensationsreaktionen mit Aldehyden geeignet (Abbildung II.4, Gruppe 1). Ein wichtiger Nachteil ist dabei allerdings die geringe Wasserlöslichkeit dieser HPTs. Hydroxypropylierte Kieferrindentannine mit hohem DS (4,0 – 4,7) zeigen Potential als Bausteine für Materialien, die auf Polyurethanchemie beruhen (Abbildung II.4, Gruppe 3). Nach Reaktion mit Methylendiisocyanat (MDI) konnte die erfolgreiche Bildung von Urethanbindungen demonstriert werden (García et al., 2015; Böhm, 2015). Zudem wurde der Zusammenhang zwischen der chemischen Struktur der gebildeten Polyurethanpolymere und ihren thermischen Eigenschaften hergestellt.

Kinetische Untersuchungen mittels ^{31}P-NMR, Rheologie und ATR-IR-Spektroskopie zeigten für verschiedene HPTs DS-unabhängige Reaktionskinetiken. Im Laufe der Ure-

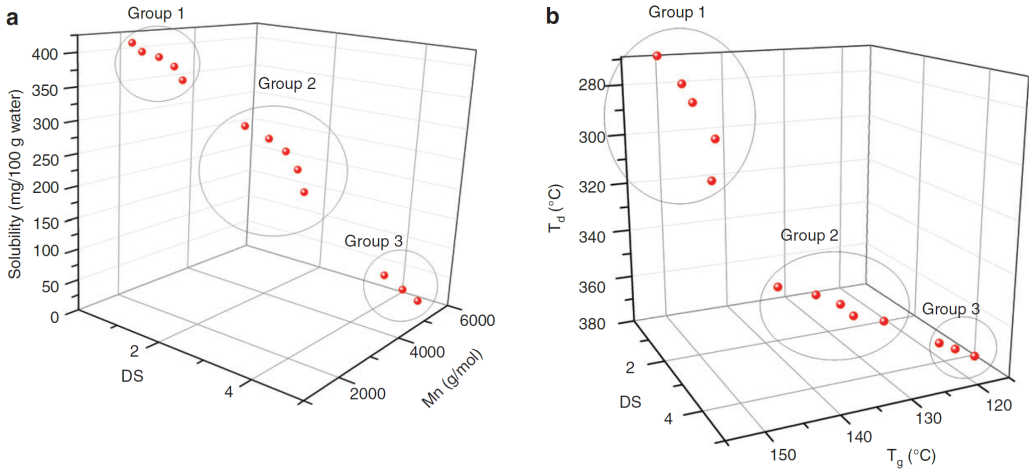

Abbildung II.4.: HPT-Cluster gruppiert nach (a) DS, Löslichkeit in Wasser und Molekulargewicht sowie gruppiert nach (b) DS, Tg und Td. Gruppe 1 (HPT 0,1 – 0,7), Gruppe 2 (HPT 1,5 – 3,5) und Gruppe 3 (HPT 4,0 –4,7). Zum Vergleich werden nur ausgewählte Parameter präsentiert (García et al., 2014b).

thanbildung kam es zur Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen. Zudem konnte auf die bevorzugte Reaktion der aliphatischen HPTs-OH-Gruppen mit den Isocyanatfunktionalitäten während der Bildung der Urethanbindungen geschlossen werden, was zu einer erhöhten Temperaturstabilität der gebildeten Polymere führt.

Die berechneten Aktivierungsenergien in der Größenordnung 14 – 25 kJ/mol sind gering im Vergleich zu anderen Urethansystemen. Sämtliche DSC-Thermogramme zeigten in Abhängigkeit vom DS der untersuchten Proben Glasübergangstemperaturen von 155 bis 220 °C (Tabelle II.1). Dies zeigt, dass mit allen untersuchten Bausteinen hohe Glasübergangstemperaturen erreicht werden und alle untersuchten Bausteine eine steife Struktur haben. Die Abhängigkeit des Tg vom DS stärkt die Hypothese, dass ein geringerer DS höhere Anteile an aromatisch/aromatischen Urethahnbindungen zu Folge hat, welche zu einer steiferen Polymerstruktur und höheren Glasübergangstemperaturen führen. So sind die ermittelten Glasübergangstemperaturen von HPT-DS3 und HPT-DS4

Tabelle II.1.: Glasübergangstemperatur (Tg) von reinem Tannin und von HPTs mit verschiedenen DS nach Reaktion mit MDI.

Probe (–)	Tg (°C)
reines Tannin	218
HPT-DS1	177
HPT-DS2	178
HPT-DS3	155
HPT-DS4	161

nach Reaktion mit MDI aufgrund der flexibleren aliphatischen Seitenketten etwa 60 °C niedriger im Vergleich zu reinem Tannnin, das mit MDI reagierte und keine aliphatische Seitenketten aufweist.

Da die Tannin-basierten Schaumrezepturen der nicht derivatisierten Nadelholzrindentannine nicht auf die HPTs angewandt werden können, müssen in zukünftigen Untersuchungen neue Schaumrezepturen basierend auf hydroxypropylierten Tanninen entwickelt werden.

1.4. WP4 Machbarkeit der Vergasung von Tannin-basierten Schäumen

Die Bewertung der Machbarkeit einer Festbettvergasung im kleinen Maßstab von Tannin-basierten Schäumen in teerfreies Syngas als zusätzliche Aufwertungsoption am Lebensende des Tannin-basierten Schaums wurde vom Fraunhofer-Institut für Solare Systeme ISE (Deutschland) durchgeführt. Dabei wurde die Pyrolyse als entscheidender Schritt der Biomasservergasung für die Tannin-basierten Schäume untersucht. Die Pyrolyseprodukte der Tannin-basierten Schäume wiesen Ähnlichkeiten zu Holzpyrolyseprodukten auf. Daher sollte die Vergasung von Tannin-basierten Schäumen mit der Vergasung von Holz vergleichbar sein. Die Gegenwart von Schwefel in den Tannin-basierten Pyrolyseprodukten ist ein Nachteil, da Schwefel zu Korrosion, Katalysatordeaktivierung und Luftverschmutzung führt. Der Schwefel stammt wahrscheinlich aus dem Katalysator Sulfonsäure des Schäumungsprozesses. Es wird empfohlen diesen Katalysator durch eine Alternative zu ersetzen. Des Weiteren sollten die Schäume nicht als Blöcke vergast werden, sondern vor der Vergasung zu Pulver vermahlen werden. Dies würde dann allerdings eine andere Vergasungstechnologie wie z. B. Wirbelschichtbettvergasung erfordern. Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Machbarkeit der Vergasung von Tannin-basierten Schäumen demonstriert werden konnte.

1.5. WP5 Rindenverfügbarkeit, Ökobilanzierung und technisch-ökonomische Machbarkeit

1.5.1. Abbildung des potentiell verfügbaren Rindenvolumens

Die Abschätzung des nachhaltig zur Verfügung stehenden Potentials an Rinde wurde von der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg (Professur für Forstbenutzung, Deutschland) durchgeführt. Die Verfügbarkeit von Nadelholzrinde für die Extraktion von Tanninen ist eine Voraussetzung für die Markteinführung von Tannin-basierten Isolierschäumen.

In der europäischen Holz- und Faserstoffindustrie werden die geernteten Stämme in der Regel direkt am Ort der ersten Transformation (z. B. Säge- oder Zellstoffwerk) entrindet, bevor Produkte wie Sägeholz, Papierzellstoff oder Holzwerkstoffe hergestellt werden. Folglich wird Rinde in der Holz- und Faserstoffindustrie immer vor Ort als Nebenprodukt erzeugt. Für die Schätzung der Rindenverfügbarkeit wurden vier europäische Nadelholzarten ausgewählt. Für jede Holzart wurde ein spezifisches Partnerland untersucht.

- *Pinus pinaster* (Seekiefer) in Frankreich
- *Pinus radiata* (Monterey-Kiefer) in Spanien
- *Picea abies* (Fichte) in Finnland
- *Pseudotsuga menzisii* (Douglasie) in Deutschland

Die Studie basiert auf Literaturwerten, nationalen Statistikdaten und statistischen Datenbanken. Für jede Art wurden in dem spezifischen Land folgende Daten berücksichtigt: gesamte bestockte Fläche, gesamtes stehendes Volumen, jährlicher Zuwachs, das geerntete Volumen für das aktuellste verfügbare Jahr und die momentane industrielle Nutzung von Holz und Rinde. Um die Holzvolumendaten in verfügbare Rindenmasse umzuwandeln, wurden mittlere Rindenprozente und mittlere Rindendichten aus der Literatur eingesetzt. Folglich wurde die potentielle Rindenmasse anhand des jährlichen Holzverbrauchs der Holz- und Faserstoffindustrie berechnet (Tabelle II.2). Da die Rinde in Faserstofffabriken und anderen Bereichen der Industrie momentan für die Energieproduktion eingesetzt oder bedingt durch anderer Gründe nicht verfügbar ist, wurde die Sägeindustrie als potentielle Hauptquelle für Nadelholzrinde identifiziert. Aufgrund logistischer Restriktionen wurde angenommen, dass nur 80 % der Nadeholzrinde in der Sägeindustrie für eine Tanninextraktion verfügbar sind. Laut den Schätzungen (Tabelle II.2) weisen *Pinus pinaster* in Frankreich (170.000 t trockene Rinde) und *Picea abies* in Finnland (418.000 t trockenen Rinde) eine quantitatives jährliches Potential auf. *Pinus radiata* in Spanien und *Pseudotsuga menziesii* in Deutschland zeigen dagegen nur ein sehr geringes Potential für eine industrielle Tanninextraktion.

Tabelle II.2.: Geschätztes verfügbares jährliches Rindenpotential der verschiedenen Nadelholzarten in den spezifischen Ländern.

	Rinde			
	Pinus pinaster	*Picea abies*	*Pinus radiata*	*Pseudotsuga menziesii*
	Frankreich ($kt_{trocken}$)	Finnland ($kt_{trocken}$)	Spanien ($kt_{trocken}$)	Deutschland ($kt_{trocken}$)
Jährlicher Zuwachs	–[1)]	1861	120	72
Jährlicher Verbrauch (**potentielle Masse**)	328	865	34	17
80 % der jährlichen Sägewerksproduktion (**verfügbare Masse**)	170	418	17	10

[1)] keine Daten verfügbar

Das Biofoambark-Projekt liefert, wie im Projektantrag dargestellt, keine allgemeine Nadelholzrindenverfügbarkeit für Europa. Der im Projekt angewandte Ansatz könnte jedoch in zukünftigen Projekte eingesetzt werden, um die Rindenverfügbarkeit in weiteren

Ländern abzuschätzen. Da die Rindenverfügbarkeit mit dem Holzverbrauch in der Holz- und Faserstoffindustrie gekoppelt ist, kann angenommen werden, dass viele europäische Länder ein quantitatives Nadelholzrindenpotential für die Extraktion von Tannin aufweisen. *Picea abies* ist z. B. auch in Ländern wie Deutschland, Frankreich, Schweden und Österreich ein sehr wichtiger Rohstoff der Sägeindustrie.

Auch im Fall der geschätzten verfügbaren Rindenmasse (Tabelle II.2), d. h. 80 % der jährlichen Sägeindustrieproduktion, werden potentielle Rindenextraktionsanlagen in Konkurrenz zu anderen Rindenverbrauchern stehen. Momentan sind Bioenergieproduzenten die Hauptkonsumenten der Rinde. Um den Wettbewerb um den Rohstoff abzumildern und die Rinde mit einem Mehrwert zu versehen, wird eine Kaskadennutzung der Rinde dringend empfohlen. Zuerst wird das Tannin aus der Rinde extrahiert. Wie in Abschnitt II.1.2 dargestellt, sind nach einer solchen Heißwasserextraktion immer noch 80 – 85 % der ursprünglichen Rindenmasse als Feststoff verfügbar, welcher in einem zweiten Schritt stofflich oder energetisch genutzt werden könnte. Zusätzlich könnte eine Kaskadennutzung auch die potentielle Rindenmasse vergrößern, da der Einsatz von Rinde zur Extraktion von Tannin für die Sektoren der Industrie attraktiver werden könnte, welche Rinde ausschließlich für die Produktion von Bioenergie einsetzen und im Biofoambark-Projekt nicht in Rindenverfügbarkeitsschätzung einbezogen wurden. Gerade in der Faserstoffindustrie könnte die Rinde ebenfalls extrahiert und die festen Extraktionsrückstände zur Gewinnung von Bioenergie eingesetzt werden. Für die Faserstoffindustrie spricht auch die Tatsache, dass sie der Heißwasserextraktion von Rinde technologisch und infrastrukturell näher stehen als die Sägeindustrie. Dafür zeichnet sich die Sägeindustrie vermutlich dadurch aus, dass sie einen Rindenrohstoff höherer Qualität zur Verfügung stellen kann.

1.5.2. Ökobilanzierung der Tannin-basierten Schäume

Die Ökobilanzierung der Tannin-basierten Schäume wurde von der Universität von Santiago de Compostela (Spanien) durchgeführt. Zu diesem Zweck wurde eine Lebenszyklusanalyse für den gesamten Lebensweg (cradle-to-grave) durchgeführt, beginnend mit der Produktion der Rohstoffe bis zur Konversion von Tannin-basierten Schäumen zu Syngas am Ende des Produktlebens. Um die Umweltwirkungen bewerten zu können, wurden unterschiedliche Wirkungskategorien analysiert. Unter anderem wurden folgende Wirkungskategorien untersucht:

- Klimawandel (climate change, CC)
- Ozonabbau (ozone depletion, OD)
- Versauerung (acidification, AP)
- Eutrophierung (eutrophication, EP)
- Bildung photochemischer Oxidantien (photochemical oxidant formation, POF)
- Verbrauch an fossilen Kraftstoffen (fossil fuel depletion, FD)

Die gesamte Produktions- und Lebenskette wurde im Rahmen der Ökobilanzierung in mehrere Untersysteme unterteilt.

Im Untersystem „Waldarbeiten“ wurden die Bewirtschaftung und Ernte von ausgewählten Nadelholzarten für unterschiedliche Produktionsformen verglichen. Die Produktion von Seekiefer (*Pinus pinaster*) mit gering intensiven Bewirtschaftungsansätzen wies die besten Umweltergebnisse auf. Aber auch die Produktion von Fichte (*Picea abies*) in Schweden und die extensive Douglasienproduktion (*Pseudotsuga menziesii*) in Frankreich und Deutschland zeigten gute Umweltergebnisse. Die wichtigsten Hotspots standen in Verbindung mit dem Einsatz von Mineraldünger und dem Einsatz von fossilen Kraftstoffen in den Forstmaschinen.

Das Untersystem „Sägewerk“ umfasste die Aktivitäten zur Gewinnung von Rinde, Sägeholz und Restholz. Für die Analyse wurde ein repräsentatives Sägewerk in Nordeuropa als Referenz gewählt. Wichtige Hotspots waren die Abfallbeseitigung, die einen wesentlichen Einfluss auf die Schadstoffkategorien hatten, sowie die für den Betrieb des Sägewerks erforderliche Elektrizität und Wärme.

Das Untersystem „Tanninproduktion“ umfasste die Extraktion der Rinde mit heißem Wasser, das Eindampfen des Wassers und die Tanninttrocknung. Hierfür war die industrielle Extraktion von Edelkastanienholz durch Ledoga Srl das Referenzsystem. In fast allen Wirkungskatergorien hatte die Elektrizität für das Heizen, Verdampfen und Trocknen die größte relative Wirkung.

Das Untersystem „Tanninschaumproduktion“ umfasste den Schaumherstellungsprozess, um Tannin-basierte Schäume herzustellen. Im Gegensatz zu den drei zuvor beschriebenen Untersystemen basiert die Schaumproduktion auf Daten aus den Versuchen im Labormaßstab des Biofoambark-Projektes, da für Pilot- oder industriellen Maßstab der Tanninschaumproduktion keine Daten vorhanden sind. Der wichtigste Hotspot ist die Produktion der Chemikalien, welche während des Schäumens eingesetzt werden. Nur die Produktion der Biomasse-basierten Chemikalie Furfurylalkohol verringert die Umweltwirkung hinsichtlich CC, da Kohlenstoffdioxid durch Photosynthese fixiert wird. Zukünftige Arbeiten sollten weitere alternative Chemikalien mit geringeren Umweltwirkungen untersuchen, welche für die Produktion von Tannin-basierten Schäumen geeignet sind. Abgesehen von den Chemikalien sind die Pentanemissionen (Treibmittel) vor Ort und die Elektrizität für das Rühren und Trocknen wichtige Hotspots. Dabei können die Emissionen hauptsächlich auf die nicht optimierten Verfahrensbedingungen im Labormaßstab zurückgeführt werden.

Das letzte Untersystem „Bioenergieproduktion“ umfasste die Vergasung der Tannin-basierten Schäume und die Syngasverwertung in einem Kraftwerk mit Kraft-Wärme-Kopplung zu Elektrizität und Wärme. Die Berücksichtigung der Vermeidung von Umweltbelastungen durch den Einsatz von Tannin-basierten Schäumen anstelle von fossilen Brennstoffen führte zu den besten Ergebnissen in allen Wirkungskatergorien. Vor Ort CO_2-Emissionen waren für die Beiträge zu Klimawandel und die Behandlung der Abfallströme (Asche und Teer) durch Deponierung waren für die Beiträge zu den Schadstoffkategorien verantwortlich. In den restlichen Wirkungskategorien wirkten sich die verhinderten Umweltbelastungen positiv auf die Umweltwirkungen aus.

Das Zusammenbringen aller Untersysteme in ein Gesamtsystem erlaubte die Bewer-

tung ihres relativen Beitrags zu den unterschiedlichen Wirkungskategorien. Im Allgemeinen sind die Aktivitäten, welche vor der Umwandlung von Tannin-basierten Schäume in Bioenergie liegen, für den Hauptteil der Umweltwirkungen verantwortlich. Aufgrund der erforderlichen Elektrizität war das Untersystem „Tanninproduktion“ hauptverantwortlich für Umweltwirkungen in den Kategorien CC, OD und AP. Die Chemikalienproduktion und die Emissionen des Untersystems „Tanninschaumproduktion“ waren die Hauptverantwortlichen für die Wirkungskategorien EP, POF und FD. Hinsichtlich der gesamten Produktionskette trugen die Untersysteme „Waldarbeiten“ und „Sägewerk“ in relativ geringem Umfang zu den Umweltwirkungskategorien bei. Das Untersystem „Bioenergieproduktion“ führte abgesehen von CC und Schadstoffen in allen Wirkungskategorien zu Verringerungen. Allerdings war die Reduzierung nicht sehr groß, da der Beitrag des Untersystems „Bioenergieproduktion“ zum Gesamtsystem relativ klein ist.

Der Vergleich von Tannin-basierten Schäumen mit den Umweltwirkungen von konventionellen PUR[1)]-Schäumen deutet darauf hin, dass bei der Verwendung von Tannin-basierten Schäumen reduzierte Umweltwirkungen in den Kategorien CC und FD erwartet werden können, da nachwachsende Rohstoffe (Rinde, Furfural) anstelle von Chemikalien, welche auf fossilen Rohstoffen basieren, eingesetzt werden. Diese Vergleichsstudie muss in zukünftigen Untersuchungen vervollständig werden, wenn mehr Details verfügbar sind, welche für die Ökobilanzierung relevant sind. Dabei handelt es sich um Details aus der Produktion von konventionellem PUR-Schaum im Labormaßstab und/oder Daten aus einer industriellen Produktion von Tannin-basierten Schäumen.

1.5.3. Technisch-ökonomische Machbarkeit der Tannin-basierten Schäume

Die Beurteilung der technisch-ökonomischen Machbarkeit der Tannin-basierten Schäume wurde durch nova-Institut GmbH (Deutschland) durchgeführt.

Im Rahmen einer Markt- und Wettbewerbsanalyse wurden die Schlüsseleigenschaften von Erdöl-basierten Isolierschäumen auf dem Markt aufgeklärt, um die Anforderungen zu identifizieren, welche von biobasierten Alternativen erfüllt werden müssen.

Die technisch-ökonomische Evaluierung (TEE) musste auf die Tanninherstellung beschränkt bleiben, da die enzymatische Aufreinigung des Rohtannins und die Tannin-basierte Schaumproduktion eine so geringe Technologiereife aufweisen, dass eine zuverlässige Kostenschätzung nicht möglich ist.

Die maximalen theoretischen Kosten für die Produktion von Rohtannin wurden in Abhängigkeit vom Rindenpreis und vom Zielpreis für 1 t Rohtannin berechnet. Basierend auf Marktpreisen wurde der Zielpreis auf 500 – 700 €/$t_{Rohtannin}$ geschätzt. Realistische Rindenpreise basierten auf Informationen aus der Holz- und Faserstoffindustrie und reichten von 26 über 45 und 52 bis 133 €/t_{Rinde}. Bei 26 €/t_{Rinde} betragen die maximalen theoretischen Produktionskosten zwischen 350 und 550 €/$t_{Rohtannin}$. Bei 50 €/t_{Rinde} liegen die maximalen theoretischen Produktionskosten bei etwa 200 – 400 €/$t_{Rohtannin}$. Bei etwa 78 €/t_{Rinde} und mit 500 €/$t_{Rohtannin}$ sowie bei etwa 108 €/t_{Rinde} und mit 700 €/$t_{Rohtannin}$ decken die Erlöse jeweils gerade die Rindenkosten, ohne Raum für die

[1)] Polyurethan

Produktionskosten.

Die realen Kosten der Rohtannninproduktion wurden anhand der Edelkastanienproduktion von Ledoga Srl und basierend auf Modellen für die Schätzung der Kapitalaufwendungen (CAPEX) und der betriebliche Aufwendungen (OPEX) geschätzt. Dieser Ansatz war notwendig, da substantielle Daten für die Produktion von Rohtannin aus Fichtenrinde nur begrenzt verfügbar waren. Die Kostenschätzung für die Edelkastanienholztanninproduktion führte zu Kosten von 2.070 €/$t_{Rohtannin}$. Dies ist deutlich höher im Vergleich zum geschätzten Zielpreis von maximal 700 €/$t_{Rohtannin}$. Die Haupteinflussparameter waren Rohstoff- und Energiekosten. Nach diesen Schätzungen wird die Tanninproduktion bei aktuellem Stand und den Prozessbedinungen, Annahmen und Kosten, welche für die Berechnungen angewandt wurden, ohne Optimierungen zu realen Marktpreisen nicht wettbewerbsfähig sein. Selbst bei niedrigen Rohstoffpreisen ist für die Wettberwerbsfähigkeit eine Optimierung von Energie- und anderen Kosten erforderlich und/oder die Generierung von zusätzlichen Einnahmen notwendig.

Der Grüne Premiumpreis (Green Premium price) ist der zusätzliche Preis, den ein Marktteilnehmer für die zusätzliche emotionale und/oder strategische Leistung eines Zwischen- oder Endprodukts bereit zu zahlen ist. Der Käufer nimmt an, dass er diese zusätzliche Leistung erhält, wenn er eine biobasierte Alternative im Vergleich zum konventionellen Gegenstück mit den gleichen technischen Eigenschaften aber einem geringeren Preis wählt. In Anlehnung an Studien von nova Institut kann davon ausgegangen werden, dass für biobasierte Tannine als Substitut für erdölbasierte Intermediate in der Schaumproduktion eine „Green Premium“ von etwa 20 – 30 % in der Isolierschaum produzierenden Industrie besteht. Der Endverbraucher wird wahrscheinlich in Abhängigkeit von der Anwendungsart weniger als 10 % zusätzlich bezahlen (mehr in Privathäusern als in anderen Bereichen).

Die SWOT-Analyse führt eine Anzahl an Stärken und Chancen für Tannin-basierte Schäume auf. Genannt werden z. B. eine hohe Rohstoffverfügbarkeit, vergleichbare Eigenschaften im Vergleich zu bereits existierenden Schäumen (erdölbasiert und biobasiert), großes Interesse der Kunststoffindustrie und der Politik sowie eine hohe Nachfrage. Das größte Defizit stellt jedoch der hohe Preis unter den im Projekt gegebenen Produktionsbedingungen dar. Optimierungen dürften auch einen positiven Effekt auf den Preis haben und könnten Bedrohungen wie der Wettbewerb zu erdöl- und anderen biobasierten Schäumen verringern.

1.6. WP6 Länderübergreifende Ergebnisverbreitung

Die Ergebnisse des Biofoambark-Projektes wurden in internationalen Fachzeitschriften veröffentlicht und auf Konferenzen durch Vorträge und Poster vorgestellt (vergleiche Abschnitt II.4).

Ein deutsch-französisches Tandem (Prof. Laborie aus Freiburg und Prof. Pizzi aus Epinal) wurde von der Fraunhofer-Gesellschaft als einer der „German High Tech Champion“ (GHTC) 2012 im Bereich Green Buildings (Bâtiment Durable) für die Tanninschaumtechnologie ausgezeichnet. Die Überreichung der Auszeichnung erfolgte im Rahmen der Messe POLLUTEC (27. – 30. November 2012 in Lyon, Frankreich). Das Tandem konnte

die Industrie sowie die Öffentlichkeit auf einem Stand der Messe mit Broschüren, einem Film und durch persönlichen Kontakt über die Tanninschäume informieren.

Nach der Auszeichnung als GHTC 2012 konnte das Projekt auch 2013 eine Auszeichnung erringen. Der Fachverband Schaumkunststoffe und Polyurethane e.V. verlieh an die Biofoambark-Doktoranden Ricarda Böhm, Danny García Marrero und Clément Lacoste den 2. Platz des „Innovationspreis Schaumstoffe 2013".

Im Rahmen des ISBBB (International Symposium on Bioplastics, Biocomposites and Biorefining; Guelph; Kanada; Juni 2014) gewannen die Biofoambark-Doktorandin Ricarda Böhm und ihre Mitautoren den 3. Platz der Posterpräsentationen.

Beim Abschlussworkshop in Ljubljana (Slowenien) wurden Empfehlungen für eine Strategie zur hochwertigen Nutzung von Rinde und Tannin in europäischen Partnerländern formuliert.

2. Verwertung

Im Zusammenhang mit der Entwicklung des hydroxypropylierten Kieferrindentannins wurden ein europäisches und eine Weltpatent angemeldet:

García, D., Glasser, W., Pizzi, A. and **Laborie, M.-P.**, *Compositions comprising hydroxypropylated condensed tannin derivatives*, application number EP13168572.9.-1452- angemeldet durch die Albert-Ludwigs-Universität Freiburg am 15.10.2013

Laborie, M.-P., García-Marrero, D. Glasser, W. and Pizzi, A.; *Compositions comprising hydroxypropylated condensed tannin derivatives*, International publication number, WO 2014/187754 A1, angemeldet durch die Albert-Ludwigs-Universität Freiburg am 16.05.2014 und veröffentlicht am 27.11.2014

Hinsichtlich der Patentierung muss bis November 2015 eine Finanzierung gefunden und eine Entscheidung getroffen werden, um eine Nationalisierung in bestimmten Staaten oder eine Regionalisierung des Patents durchführen zu können.

Im Zusammenhang mit der Schaumtechnologie bestanden bereits früh Kontakte zur Industrie und es kamen im Laufe des Projektes auch immer mehr Interessenten hinzu. Doch trotz des großen prinzipiellen Interesses ist es bisher zu keinen konkreten Industrieprojekten gekommen. Dies deutet unserer Meinung darauf hin, dass die Technologie der Tannin-basierten Schaumherstellung aber auch die Rohstoffbereitstellung für die Industrie noch kein Stadium erreicht haben, in welchem Investitionen mit einem für die Industrie vertretbaren Risiko verbunden sind. Allerdings sollte es trotzdem möglich sein, zusammen mit der Industrie weitere Finanzierungsmöglichkeiten zur Fortführung der Untersuchungen zu erschließen.

Die Projektbeteiligten von Biofoambark halten es für möglich, dass die in Biofoambark entwickelte Technologie langfristig wirtschaftlich erfolgreich sein kann. Die Untersuchungen unserer spanischen Projektpartner zur Nachhaltigkeit deuten darauf hin, dass die Tannin-basierten Schäume hinsichtlich des gesamten Lebenszyklus geringere

Umweltauswirkungen im Vergleich zu konventionellem Polyurethanschaum haben. Hinsichtlich der Produktionskosten deuten die Berechnungen von nova Institut darauf hin, dass noch deutliche Optimierungen erforderlich sind, damit die Tanninproduktion ökonomisch wettbewerbsfähig wird. Allerdings sind teilweise nur eingeschränkte Aussagen möglich, da gerade beim Punkt Produktion der Tannin-basierten Schäume nur Daten aus dem Labormaßstab verfügbar waren. Eine Fortführung der Untersuchungen im Rahmen eines BioFoamBark-Folgeprojekts ist daher erforderlich.

Die Professur für Forstliche Biomaterialien der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg sieht insbesondere das im Rahmen von Biofoambark entwickelte Hydroxypropylkieferrindentannin (HPT) als potentiellen Ausgangspunkt für weitere Forschungs- und Entwicklungsarbeiten im Feld der hochwertigen Nutzung von Nadelholzrinde an. Mit den HPTs wurde ein neuer, einheitlicher und kontrollierbarer Baustein für die Synthese von Polymeren und Schäumen eingeführt. Durch die Derivatisierung wird der Einfluss der natürlichen Tanninvariabilität deutlich verringert und die Derivatisierung erlaubt zudem eine gezielte Einstellung von Eigenschaften wie z. B. Reaktivität, Löslichkeit und thermischen Eigenschaften. Allerdings muss bei der Polymerisierung von HPTs z. B. durch Urethanchemie noch viel Entwicklungsarbeit geleistet werden. Des Weiteren müssen Rezepturen zur Herstellung von HPT-basierten Schäumen entwickelt sowie die Kontrolle der Schaumparameter und die Homogenität dieser Schäume untersucht werden. Außerdem sollten neben der Herstellung von Schäumen auch andere Anwendungsfelder von HPTs sondiert werden. Wichtig ist zudem die Demonstration, dass die Polymerisierung bzw. Schaumherstellung sich auch im größeren Maßstab umsetzen lassen. Mit Blick auf eine mögliche industrielle Produktion und Anwendung von HPTs wird es auch erforderlich sein, die ökologische und ökonomische Wettbewerbsfähigkeit der HPTs zu untersuchen.

3. Erkenntnisse von Dritten

Während der Laufzeit des Projektes Biofoambark wurden zusätzlich zu den eigenen Publikationen und den Publikationen der Pojektpartner Artikel zum Thema Tannin-basierte Schäume veröffentlicht.

Kolbitsch et al. (2012) stellen einen alternativen Ansatz zur Herstellung eines formaldehydfreien Tannin-basierten Schaums unter Einsatz von Mikrowellen vor. Die Arbeit ist eine Bereicherung für das Feld der Tannin-basierten Schäume, hatte aber sonst keine Auswirkungen auf die Arbeiten des Biofoambarkprojekts.

Zwei Forschungsartikel (Sánchez-Martín et al., 2013b,a) untersuchen die Adsorptionsfähigkeit von Tanninschäumen für verschiedene Schadstoffe. Im Gegensatz zu Biofoambark, das auf die Tannine europäischer Nadelholzrinden fokussiert ist, wird ein kommerzielles, tropisches Tannin von *Acacia mearnsii* (Weibull black) eingesetzt. Die Schaumherstellung basiert auf einer Standardrezeptur und stellt keine Innovation dar. Die Adsorption von Schadstoffen ist eine interessante Anwendung, weicht aber von der Hauptanwendungsrichtung von Biofoambark ab.

Der Review-Artikel von Feng et al. (2013) beschreibt die Aufwertungsmöglichkeiten

von Rinde und Rindenbestandteilen zur Herstellung von Chemikalien und Materialien. Dabei wird auch die Extraktion von Tannin sowie deren Anwendung für Harze und Schäume diskutiert. Die Autoren zitieren für den Bereich Tanninschäume ausschließlich Arbeiten der französischen Projektpartner (Prof. Pizzi), so dass in Verbindung zum Biofoambarkprojekt keine neuen Erkenntnisse zusammengefasst werden.

Ein weiterer Reviewartikel beschreibt umfassend die Möglichkeiten, wie Struktur und Eigenschaften von Kohlenstoffschäumen maßgeschneidert werden können (Nagel et al., 2014). Zahlreiche Arbeiten des französischen Projektpartners (Prof. Pizzi) sowie Veröffentlichungen des Biofoambarkprojekts werden beim Thema Tanninschäume zitiert.

Das Ziel der Studie von Tondi et al. (2015) war es, hochisolierende und äußerst leichte Tannin-Schäume aus nachwachsenden Rohstoffen zu synthetisieren und durch anschließende Reaktion der erhaltenen Tannin-basierten Duroplaste mit dotiertem (protoniertem) und undotiertem Polyanilin so zu modifizieren, dass halbleitende Eigenschaften erzeugt werden. Die erhaltenen Schaumstoffe sollen vor allem in der Bauindustrie eingesetzt werden. Hiermit verfolgen Tondi et al. (2015) ebenfalls das Ziel isolierende Schäume herzustellen, zielen aber mit den halbleitenden Eigenschaften auf andere Spezialeigenschaften im Vergleich zu Biofoambark ab.

Die Veröffentlichungen zeigen, dass sich abgesehen von den Biofoambarkprojektbeteiligten noch weitere Arbeitsgruppen mit der Thematik Nutzung von Rinde und Tannin-basierte Schäume beschäftigen. Diese Konkurrenz ist positiv zu bewerten, da sie dazu beitragen sollte, dass die Entwicklung der Tannin-basierten Schäume vorangetrieben wird.

4. Veröffentlichungen

Im folgenden werden die Veröffentlichungen des Gesamtprojekts Biofoambark aufgelistet. Autoren der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg sind **fett** gedruckt.

4.1. Wissenschaftliche Artikel

4.1.1. Wissenschaftliche Artikel in 2103

García, D. E., Glasser, W. G., Pizzi, A., **Osorio-Madrazo, A.** and **Laborie, M.-P.**; Hydroxypropyl tannin derivatives from *Pinus pinaster* (Ait.) bark; *Industrial Crops and Products*; 49, 730–739; **2013**; doi:10.1016/j.indcrop.2013.06.019

González-García, S., Bonnesoeur, V., Pizzi, A., Feijoo, G. and Moreira, M. T.; The influence of forest management systems on the environmental impacts for Douglas-fir production in France; *Science of the Total Environment*; 461–462, 681–692; **2013**a; doi:10.1016/j.scitotenv.2013.05.069

González-García, S., **Krowas, I., Becker, G.**, Feijoo, G. and Moreira, M. T.; Cradle-to-gate life cycle inventory and environmental performance of Douglas-fir round-

wood production in Germany; *Journal of Cleaner Production*; 54, 244–252; **2013**b; doi:10.1016/j.jclepro.2013.05.012

Lacoste, C., Basso, M., Pizzi, A., **Laborie, M.-P.**, Celzard, A. and Fierro, V.; Pine tannin-based rigid foams: Mechanical and thermal properties; *Industrial Crops and Products*; 43, 245–250; **2013**a; doi:10.1016/j.indcrop.2012.07.039

Lacoste, C., Basso, M., Pizzi, A., **Laborie, M.-P., Garcia, D.** and Celzard, A.; Bio-resourced pine tannin/furanic foams with glyoxal and glutaraldehyde; *Industrial Crops and Products*; 45, 401–405; **2013**b; doi:10.1016/j.indcrop.2012.12.032

4.1.2. Wissenschaftliche Artikel in 2104

Cop, M., **Laborie, M.-P.**, Pizzi, A. and Sernek, M.; Curing characterisation of spruce tannin-based foams using the advanced isoconversional method; *BioResources*; 9 (3), 4643–4655; **2014**

García, D., Glasser, W., Pizzi, A., Lacoste, C. and **Laborie, M.-P.**; Polyphenolic resins prepared with maritime pine bark tannin and bulky-aldehydes; *Industrial Crops and Products*; 62, 84–93; **2014**a; doi:10.1016/j.indcrop.2014.08.010

García, D. E., Glasser, W. G., Pizzi, T. A., **Osorio-Madrazo, A**. and **Laborie, M.-P. G.**; Synthesis and physicochemical properties of hydroxypropyl tannins from maritime pine bark (*Pinus pinaster* Ait.); *Holzforschung*; 68 (4), 411–418; **2014**b; doi:10.1515/hf-2013-0145

García Marrero, D. E., Glasser, W. G., Pizzi, A., **Paczkowski, S.** and **Laborie, M.-P. G.**; Substitution pattern elucidation of hydroxypropyl *Pinus pinaster* (Ait.) bark polyflavonoid derivatives by ESI(-)-MS/MS; *Journal of Mass Spectrometry*; 49 (10), 1050–1058; **2014**; doi:10.1002/jms.3431

González-García, S., Bonnesoeur, V., Pizzi, A., Feijoo, G. and Moreira, M. T.; Comparing environmental impacts of different forest management scenarios for maritime pine biomass production in France; *Journal of Cleaner Production*; 64, 356–367; **2014**a; doi:10.1016/j.jclepro.2013.07.040

González-García, S., Dias, A. C., Feijoo, G., Moreira, M. T. and Arroja, L.; Divergences on the environmental impact associated to the production of maritime pine wood in Europe: French and Portuguese case studies; *Science of The Total Environment*; 472, 324–337; **2014**b; doi:10.1016/j.scitotenv.2013.11.034

González-García, S., Moreira, M. T., Dias, A. C. and Mola-Yudego, B.; Cradle-to-gate Life Cycle Assessment of forest operations in Europe: environmental and energy profiles; *Journal of Cleaner Production*; 66, 188–198; **2014**c; doi:10.1016/j.jclepro .2013.11.067

Kemppainen, K., Siika-aho, M., Pattathil, S., Giovando, S. and Kruus, K.; Spruce bark as an industrial source of condensed tannins and non-cellulosic sugars; *Industrial Crops and Products*; 52, 158–168; **2014**; doi:10.1016/j.indcrop.2013.10.009

Lacoste, C., Pizzi, A., Basso, M.-C., **Laborie, M.-P.** and Celzard, A.; *Pinus pinaster* tannin/furanic foams: PART I. Formulation; *Industrial Crops and Products*; 52, 450–456; **2014**a; doi:10.1016/j.indcrop.2013.10.044

Lacoste, C., Pizzi, A., **Laborie, M.-P.** and Celzard, A.; *Pinus pinaster* tannin/furanic foams: PART II. Physical properties; *Industrial Crops and Products*; 61, 531–536; **2014**b; doi:10.1016/j.indcrop.2014.04.034

4.1.3. Wissenschaftliche Artikel in 2105

Cop, M., Gospodaric, B., Kemppainen, K., Giovando, S., **Laborie, M.-P.**, Pizzi, A. and Sernek, M.; Characterization of the curing process of mixed pine and spruce tannin-based foams by different methods; *European Polymer Journal*; 69, 29–37; **2015**a; doi:10.1016/j.eurpolymj.2015.05.020

Cop, M., Lacoste, C., Conradi, M., **Laborie, M.-P.**, Pizzi, A. and Sernek, M.; The effect of the composition of spruce and pine tannin-based foams on their physical, morphological and compression properties; *Industrial Crops and Products*; 74, 158–164; **2015**b; doi:10.1016/j.indcrop.2015.04.009

García, D., Glasser, W., Pizzi, A., **Paczkowski, S. and Laborie, M.-P.**; Hydroxypropyl tannin from *Pinus pinaster* bark as polyol source in urethane chemistry; *European Polymer Journal*; 67, 152–165; **2015**; doi:10.1016/j.eurpolymj.2015.03.039

Lacoste, C., Basso, M.-C., Pizzi, A., Celzard, A., Ella Ebang, E., Gallon, N. and Charrier, B.; Pine (*P. pinaster*) and quebracho (*S. lorentzii*) tannin-based foams as green acoustic absorbers; *Industrial Crops and Products*; 67, 70–73; **2015**a; doi:10.1016/j.indcrop.2014.12.018

Lacoste, C., Cop, M., Kemppainen, K., Giovando, S., Pizzi, A., **Laborie, M.-P.**, Sernek, M. and Celzard, A.; Biobased foams from condensed tannin extracts from Norway spruce (*Picea abies*) bark; *Industrial Crops and Products*; 73, 144–153; **2015**b; doi:10.1016/j.indcrop.2015.03.089

4.2. Dissertationen

García-Marrero, Danny Eugenio: *Pinus pinaster* (Ait.) bark tannin and its hydroxypropyl derivatives as building-blocks for bio-material design, PhD thesis, University of Freiburg, **2014**

Lacoste, Clément: Formulation et caractérisation de mousses solides à base de tannins de type procyanidine (pin, épicéa), PhD thesis, Université de Lorraine, 2015

Böhm, Ricarda: Tannin and hydroxypropylated tannin as bio-based building blocks for rigid foams, wood adhesives and polyurethane thermosetting plastics, PhD thesis, University of Freiburg, **2015**

Kemppainen, Katariina: Production of sugars, ethanol and tannin from spruce bark and recovered fibres, PhD thesis, Aalto University, **2015**

4.3. Vorträge

4.3.1. Vorträge in 2013

Böhm, R., Hauptmann, M., Friedrich, C. and **Laborie, M.-P.**; Tannin-basierte Hartschäume und Klebstoffe – Polymere auf Basis nachwachsender Rohstoffe; 22. FMF Kolloquium, October 15 – 16, Schluchsee, Germany; **2013**a

Böhm, R. and **Laborie, M.-P.**; BIOFOAMBARK - Bark Valorization into insulating Foams and Bioenergy; 5th WoodWisdomNet Research Seminar, February 20 – 21, Munich, Germany; **2013**

Böhm, R., Lacoste, C., **García, D.**, Pizzi, A. and **Laborie, M.-P.**; Tannin-basierte Hartschäume; Internationale Fachtagung Polyurethan 2013, December 3 – 4, Munich, Germany; **2013**b

Celzard, A., Basso, M.-C., Fierro, V., Lacoste, C., Li, X., Pizzi, A. and Szczurek, A.; From Solid Foams to PolyHIPEs: a Full Range of Multifunctional, Tannin-Based, Porous Solids; WOODCHEM 2013, September 26 – 27, Nancy, France; **2013**

Cop, M. and Sernek, M.; Curing and properties of spruce bark tannin-based foams; *Les*; 65 (1/2), 76–80; **2013**; Ljubljana: Zveza lesarjev Slovenije.

Garcia, D., Lacoste, C., Pizzi, A. and **Laborie, M.-P.**; Tannin-based foams: Innovation in building insulation; CONSTRUMAT 2013, May 21–24, Barcelona, Spain; **2013**

González-García, S., Dias, A. C., Feijoo, G., Arroja, L. and Moreira, M. T.; Comparative environmental impacts of maritime pine biomass production in Portugal and France; in: *XII Congresso Nacional de Engenharia do Ambiente. 10ª Conferencia Nacional do Ambiente*; 523–528; Aveiro, Portugal; **2013**

Kemppainen, K., Niemelä, T., Inkinen, J., Uusitalo, J., Kaijaluoto, S., Sorsamäki, L., Aaltonen, O., Suurnäkki, A., Peltonen, S., Mikkonen, H., Grönberg, V., Kruus, K., Nakari-Setälä, T. and Siika-aho, M.; Spruce bark biorefinery; in: *21st European Biomass Conference and Exhibiton*; 540–543; Copenhagen, Denmark; **2013**; doi:10.5071/21stEUBCE2013-2CO.2.3

Lacoste, C., Li, X., Pizzi, A., Basso, M. C. and **Laborie, M.-P.**; Développement et caractérisation des mousses de tannins de Pin radiata; in: *Séminaire 2013 de l'Ecole*

Doctorale RP2E Ingénierie des Ressources, Procédés, Produits et Environnement; 349–357; Nancy, France; **2013**

4.3.2. Vorträge in 2014

Böhm, R., Hauptmann, M., Friedrich, C. and **Laborie, M.-P.**; Synthesis and characterization of tannin-based adhesives for wood composites; in: *13th International Symposium on Bioplastics, Biocomposites and Biorefining (ISBBB)*; Guelph, Canada; **2014**

Böhm, R. and **Laborie, M.-P.**; BIOFOAMBARK - Bark Valorization into insulating Foams and Bioenergy; 6th WoodWisdomNet Research Seminar, April 9 – 10, Stockholm, Sweden; **2014**

Kemppainen, K., **Garcia Marrero, D.**, Grönberg, V., Sernek, M., Cop, M. and **Laborie, M.-P.**; Spruce bark biorefinery; in: *Nordic Wood Biorefinery Conference*; Stockholm, Sweden; **2014**

Sernek, M.; BIOFOAMBARK: Bark valorization into insulating foams and bioenergy: WoodWisdom-Net project 7 FP ERA NET; in: *Gozdno-lesna veriga v evropskem raziskovalnem prostoru*; University of Primorska, Koper, Slovenia; **2014**a

Sernek, M.; BIOFOAMBARK: Bark Valorization into insulating Foams and Bioenergy (lecture); in: *Slovenian bio-polymer day*; Slovenj Gradec: Institute of chemistry: Polymer technology college; **2014**b

Sernek, M. and Cop, M.; Curing kinetics of spruce bark tannin-based foams; in: *57th International Convention of Society of Wood Science and Technology (SWST)*; 425; Technical University in Zvolen, Zvolen, Slovakia; **2014**

Winter, H. and **Laborie, M.-P.**; Herstellung von isolierenden Tannin-Schäumen; in: *4. Fachtagung Umweltschutz in der Holzwerkstoffindustrie, 15. + 16. Mai*; Göttingen; **2014**a

Winter, H. and **Laborie, M.-P.**; Biofoambark: Bark Valorization into Insulating Foams and Bioenergy; in: *10 years ERA-NET Bioenergy – Research for the Agri-Forestry sector, bio-based industries, engergy consumers and for society, Energy Decentral, November 11th*; Hanover, Germany; **2014**b

4.3.3. Vorträge in 2015

Die Vorträge wurden im Rahmen des Biofoambark-Workshops (8. Mai 2015, Ljubljana, Slowenien) gehalten.

Giovando, S.; Industrial trial, challenges and opportunities; in: *Biofoambark Workshop*; Ljubljana, Slovenia; **2015**

Gonzalez-García, S.; Assess the environmental performance of tannin-based foams for use as insulating materials and syngas; in: *Biofoambark Workshop*; Ljubljana, Slovenia; **2015**

Kruus, K.; Develop an environmentally-friendly tannin preparation technology; in: *Biofoambark Workshop*; Ljubljana, Slovenia; **2015**

Laborie, M.-P.; Proposition of a strategy for softwood bark and tannin valorization in Europe; in: *Biofoambark Workshop*; Ljubljana, Slovenia; **2015**

Pizzi, A., **Laborie, M.-P.**, Sernek, M. and Cop, M.; Develop the tannin-based foam technology from the bark of selected European trees; in: *Biofoambark Workshop*; Ljubljana, Slovenia; **2015**

Raschka, A.; Techno-economic feasibility of tannin-based foams for use as insulating materials; in: *Biofoambark Workshop*; Ljubljana, Slovenia; **2015**

4.4. Poster-Vorträge

4.4.1. Poster-Vorträge in 2012

Kemppainen, K. and Grönberg, V.; Extraction of hemicellulose and condensed tannin from spruce bark; in: *The 4th Nordic Wood Biorefinery Conference*; 406–407; Helsinki, Finland; **2012**

4.4.2. Poster-Vorträge in 2013

Böhm, R., Bourgeois, N., Winter, H., Friedrich, C., Pizzi, A. and **Laborie, M.-P.**; Tailoring the mechanical properties of tannin-based foams with natural additives; TAPPI International Conference on Nanotechnology for Renewable Materials, KTH, Stockholm, Sweden; **2013**

Cop, M. and Sernek, M.; Spruce bark tannin-based foams; in: *21st BioEnvironmental Polymer Society Conference*; University of Warwick, Coventry, UK; **2013**

Garcia-Marrero, D. E., Glasser, W., **Osorio-Madrazo, A.** and **Laborie, M.-P.**; Poly-flavonoids derivatives as potential sustainable bio-based building blocks; TAPPI International Conference on Nanotechnology for Renewable Materials, KTH, Stockholm, Sweden; **2013**

Kemppainen, K.; Biofuels and chemicals from abundant and accessible forest industry streams: Spruce bark and recovered fibres; in: *Marcus Wallenberg Symposium*; Stockholm; **2013**

Lacoste, C., Li, X., Pizzi, A., Basso, M. C. and **Laborie, M.-P.**; Développement et caractérisation des mousses de tannins de Pin radiata; in: *Séminaire 2013 de l'Ecole Doctorale RP2E Ingénierie des Ressources, Procédés, Produits et Environnement*; 349–357; Nancy, France; **2013**

Sernek, M. and Cop, M.; Insulating foams made of tannin from the bark of spruce; in: *FPS 67th International Convention & SWST 56th International Convention*; Austin, Texas, USA; **2013**

4.4.3. Poster-Vorträge in 2014

Böhm, R., Hauptmann, M., Friedrich, C. and **Laborie, M.-P.**; Microscopic Analysis of the wood-adhesive bondline of tannin-based adhesives; 13th International Symposium on Bioplastics, Biocomposites and Biorefining (ISBBB), Guelph, Canada; **2014**

González-García, S., Lacoste, C., Pizzi, A., Feijoo, G. and Moreira, M. T.; Combined production of Biogas and Tannin-based foams under a sustainable perspective; in: *Biogas Science 2014. International Conference on Anaerobic Digestion*; 131–132; Vienna, Austria; **2014**

Sernek, M. and Cop, M.; Curing characterization of spruce tannin-based foams; in: *World Conference on Timber Engineering*; Quebec City, Canada; **2014**

4.4.4. Poster-Vorträge in 2015

González-García, S., Lijó, L., Feijoo, G. and Moreira, M. T.; Environmental Sustainability of Biofoams production from Woody Resources; in: *SETAC Europe 25th Annual Meeting*; **2015**

Literaturverzeichnis

Abschlussbericht; 2010; Probark: Ein nachhaltiges Verfahren zur Herstellung grüner Chemikalien aus Weichholzrinde; Vorhaben des ERA-NET WoodWisdom Programmes ; TP Fh-ICT und TP Tecnaro ; Berichtszeitraum: 01.01.2008 - 31.12.2010.

Böhm, R.; 2015; Tannin and hydroxypropylated tannin as bio-based building blocks for rigid foams, wood adhesives and polyurethane thermosetting plastics; Dissertation; University of Freiburg.

Cop, M., Gospodaric, B., Kemppainen, K., Giovando, S., Laborie, M.-P., Pizzi, A. und Sernek, M.; 2015a; Characterization of the curing process of mixed pine and spruce tannin-based foams by different methods; European Polymer Journal; 69: 29–37.

Cop, M., Laborie, M.-P., Pizzi, A. und Sernek, M.; 2014; Curing characterisation of spruce tannin-based foams using the advanced isoconversional method; BioResources; 9(3): 4643–4655.

Cop, M., Lacoste, C., Conradi, M., Laborie, M.-P., Pizzi, A. und Sernek, M.; 2015b; The effect of the composition of spruce and pine tannin-based foams on their physical, morphological and compression properties; Industrial Crops and Products; 74: 158–164.

Cop, M. und Sernek, M.; 2013; Curing and properties of spruce bark tannin-based foams; Les; 65(1/2): 76–80; Ljubljana: Zveza lesarjev Slovenije.

Feng, S., Cheng, S., Yuan, Z., Leitch, M. und Xu, C. C.; 2013; Valorization of bark for chemicals and materials: A review; Renewable and Sustainable Energy Reviews; 26: 560–578.

García, D., Glasser, W., Pizzi, A., Lacoste, C. und Laborie, M.-P.; 2014a; Polyphenolic resins prepared with maritime pine bark tannin and bulky-aldehydes; Industrial Crops and Products; 62: 84–93.

García, D., Glasser, W., Pizzi, A., Paczkowski, S. und Laborie, M.-P.; 2015; Hydroxypropyl tannin from *Pinus pinaster* bark as polyol source in urethane chemistry; European Polymer Journal; 67: 152–165.

García, D. E., Glasser, W. G., Pizzi, A., Osorio-Madrazo, A. und Laborie, M.-P.; 2013; Hydroxypropyl tannin derivatives from *Pinus pinaster* (Ait.) bark; Industrial Crops and Products; 49: 730–739.

García, D. E., Glasser, W. G., Pizzi, T. A., Osorio-Madrazo, A. und Laborie, M.-P. G.; 2014b; Synthesis and physicochemical properties of hydroxypropyl tannins from maritime pine bark (*Pinus pinaster* Ait.); Holzforschung; 68(4): 411–418.

García Marrero, D. E., Glasser, W. G., Pizzi, A., Paczkowski, S. und Laborie, M.-P. G.; 2014; Substitution pattern elucidation of hydroxypropyl Pinus pinaster (Ait.) bark polyflavonoid derivatives by ESI(-)-MS/MS; Journal of Mass Spectrometry; 49(10): 1050–1058.

Kolbitsch, C., Link, M., Petutschnigg, A., Wieland, S. und Tondi, G.; 2012; Microwave Produced Tannin-furanic Foams; Journal of Materials Science Research; 1(3): 84–91.

Lacoste, C., Basso, M., Pizzi, A., Laborie, M.-P., Celzard, A. und Fierro, V.; 2013a; Pine tannin-based rigid foams: Mechanical and thermal properties; Industrial Crops and Products; 43: 245–250.

Lacoste, C., Basso, M., Pizzi, A., Laborie, M.-P., Garcia, D. und Celzard, A.; 2013b; Bioresourced pine tannin/furanic foams with glyoxal and glutaraldehyde; Industrial Crops and Products; 45: 401–405.

Lacoste, C., Basso, M.-C., Pizzi, A., Celzard, A., Ella Ebang, E., Gallon, N. und Charrier, B.; 2015a; Pine (*P. pinaster*) and quebracho (*S. lorentzii*) tannin-based foams as green acoustic absorbers; Industrial Crops and Products; 67: 70–73.

Lacoste, C., Cop, M., Kemppainen, K., Giovando, S., Pizzi, A., Laborie, M.-P., Sernek, M. und Celzard, A.; 2015b; Biobased foams from condensed tannin extracts from Norway spruce (*Picea abies*) bark; Industrial Crops and Products; 73: 144–153.

Lacoste, C., Li, X., Pizzi, A., Basso, M. C. und Laborie, M.-P.; 2013c; Développement et caractérisation des mousses de tannins de Pin radiata; in: Séminaire 2013 de l'Ecole Doctorale RP2E Ingénierie des Ressources, Procédés, Produits et Environnement; 349–357; Nancy, France.

Lacoste, C., Pizzi, A., Basso, M.-C., Laborie, M.-P. und Celzard, A.; 2014a; *Pinus pinaster* tannin/furanic foams: PART I. Formulation; Industrial Crops and Products; 52: 450–456.

Lacoste, C., Pizzi, A., Laborie, M.-P. und Celzard, A.; 2014b; *Pinus pinaster* tannin/furanic foams: PART II. Physical properties; Industrial Crops and Products; 61: 531–536.

Mantau, U.; 2010; EUwood - Real potential for changes in growth and use of EU forests. Final report.; Hamburg/Germany.

Meikleham, N. E. und Pizzi, A.; 1994; Acid- and alkali-catalyzed tannin-based rigid foams; Journal of Applied Polymer Science; 53(11): 1547–1556.

Nagel, B., Pusz, S. und Trzebicka, B.; 2014; Review: tailoring the properties of macroporous carbon foams; Journal of Materials Science; 49(1): 1–17.

Pizzi, A.; 2008; Tannins: Major Sources, Properties and Applications; in: Belgacem, M. N. und Gandini, A. (Hg.), Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources; 179 – 199; Elsevier, Amsterdam.

Pizzi, A., Trosa, A. und Sträcke, P.; 1998; Natural Tannin based Adhesives for wood composites of low or no formaldehyde emission; final Report EU Project FAIR-CT 95-0137.

Sánchez-Martín, J., Beltrán-Heredia, J., Delgado-Regana, A., Rodríguez-González, M. und Rubio-Alonso, F.; 2013a; Adsorbent tannin foams: New and complementary applications in wastewater treatment; Chemical Engineering Journal; 228: 575–582.

Sánchez-Martín, J., Beltrán-Heredia, J., Delgado-Regana, A., Rodríguez-González, M. und Rubio-Alonso, F.; 2013b; Optimization of tannin rigid foam as adsorbents for wastewater treatment; Industrial Crops and Products; 49: 507–514.

Tondi, G.; 2009; Développement de résines de polycondensation à base de tanins pour produits industriels écologiques et innovants – Mousses rigides et produits de préservation bois; Dissertation; Faculté des Sciences et Techniques Nancy 1 UFR STMP.

Tondi, G., Johansson, M., Leijonmarck, S. und Trey, S.; 2015; Tannin based foams modified to be semi-conductive: Synthesis and characterization; Progress in Organic Coatings; 78: 488–493.

Tondi, G. und Pizzi, A.; 2009; Tannin-based rigid foams: Characterization and modification; Industrial Crops and Products; 29(2-3): 356 – 363.

Tondi, G., Pizzi, A. und Olives, R.; 2008; Natural Tannin-based rigig foams as insulation for doors and wall panels; Maderas. Ciencia y tecnología; 10(3): 219 – 227.

Tondi, G., Zhao, W., Pizzi, A., Du, G., Fierro, V. und Celzard, A.; 2009; Tannin-based rigid foams: A survey of chemical and physical properties; Bioresource Technology; 100(21): 5162–5169.