Sachbericht zum Verwendungsnachweis- Teil I

Zuwendungsempfänger: Technische Hochschule Ostwestfalen-Lippe	**Förderkennzeichen**: 13FH3E05IA
Vorhabenbezeichnung: FH-Impuls 2016: PETauthent - Authentifizierung von PET Recyclat für Lebensmittelverpackungen mit Hilfe datenintensiver Sensoren und Methoden des Maschinellen Lernens	
Laufzeit des Vorhabens: 01.02.2023 – 30.04.2024	

- **die ursprüngliche Aufgabenstellung sowie den wissenschaftlichen und technischen Stand, an den angeknüpft wurde**

Ziel des Vorhabens war es, den Recyclatgehalt in PET in verschiedenen Applikationsformen mit einer möglichst einfachen praxistauglichen Methode zu bestimmen (Klassifizierung und Quantifizierung). Dazu sollten verschiedene Methoden untersucht und für die Anwendung angepasst werden. Durch Datenfusion sollten die verschiedenen Methoden kombiniert werden und es sollte eine praxistaugliche Methode entwickelt werden. Des Weiteren sollte ein Modell entwickelt werden, das es ermöglicht, auch unbekannte Proben zu charakterisieren.

Aus der Literatur ist bekannt, dass sich Neuware und Recyclat von PET grundsätzlich unterscheiden lassen. Dazu werden verschiedene Methoden genutzt, meist die Analyse der flüchtigen Verbindungen (z.B. Headspace GC-MS) und spektroskopische Methoden (NIR, MIR, Raman). Es können sich jedoch auch thermische und mechanische Eigenschaften ändern. Es werden oftmals Granulate/Flakes und Flaschen untersucht.
Durch die Erweiterung des Pfandsystems in der EU wird eine größere Heterogenität der gesammelten Flaschen auf dem Markt erwartet. Ein mögliches Modell muss darauf angepasst werden.

- **den Ablauf des Vorhabens**

Der Ablauf des Vorhabens gliederte sich in sechs Arbeitspakete. Am Anfang stand die Literaturrecherche, um mögliche anwendbare Methoden zu identifizieren und Ansatzpunkte zu finden, an denen Neuware und Recyclat voneinander unterschieden werden können. Es folgte eine Nutzung der bisher aufgebauten Probendatenbank und je nach Analyse und Anforderungen eine Erweiterung. Dabei wurde die Datenbank erweitert indem weitere Preforms zum Testen der Modelle genutzt wurden und Elektrospinningproben aus Granulaten hergestellt wurden.
Bei der Prüfung und Auswahl der passenden Methoden hat sich die Nutzung einer elektronischen Nase zur Detektion der VOC und die spektroskopische Untersuchung als aussichtsreich herauskristallisiert. Nach einer Methodenentwicklung und passenden Probenvorbereitung wurden Granulate, Preforms und Elektrospinningproben untersucht. Diese wurde mittels verschiedener machine learning-Modelle ausgewertet, spektroskopische Daten aus NIR und FT-IR fusioniert und die Ergebnisse beurteilt. Es wurde aus den Erkenntnissen dieses und des Vorgängerprojekts „PETransparency“ ein Handlungsleitfaden erstellt. Ein Wissenstransfer erfolgte durch die Aufnahme in Lehrveranstaltungen, Social Media-Beiträge sowie die Vorstellung der Ergebnisse auf Branchentreffen und wissenschaftlichen Konferenzen.

- **die wesentlichen Ergebnisse sowie ggf. die Zusammenarbeit mit anderen Forschungseinrichtungen**

Für die Untersuchung von PET Preforms und Elektrospinningproben können spektroskopische Methoden angewendet werden. Die Probenpräsentation, die Vorkonditionierung und die Umgebungsbedingungen können die Messungen beeinflussen. Einheitliche Probenkörper lassen sich

einfacher messen, es kann eine breite Auswahl an Konzentrationen hergestellt werden und ein geringerer Vorhersagefehler kann erreicht werden. Für eine gute Kalibrierung sollte möglichst der marktübliche Bereich abgedeckt werden. Durch die Herstellung in 10 %-Schritten von 0 bis 100 % kann auch eine Erhöhung des Recyclatgehalts abgedeckt werden. Wie auch in Teil zu AP 2 dargestellt, sind vor allem höhere Gehalte, im Bereich von 35 und 50 % vorhanden.
Im Allgemeinen kann es lokales Modell mit den Preforms aus je einer Neuware und Recyclat bzw. eine Mischung daraus und den Elektrospinningproben gebildet werden. Dabei funktioniert eine interne Validierung besser als eine externe Validierung, da die interne Validierung einen geringeren Vorhersagefehler aufweist. Ein globales Modell mit Neuwaren und Recyclaten verschiedener Hersteller kann noch nicht erstellt werden. Durch die Hinzunahme eines anderen Preforms in die Modellerstellung verschlechtert sich diese. Die Proben verschiedener Hersteller unterscheiden sich voneinander, es können z.B. verschiedene Zusätze vorhanden sein.
Bei der Auswertung der spektroskopischen Daten sind verschiedene Punkte zu beachten. Für die Modellerstellung erweist es sich als besser, die Spektren auf den Bereich der funktionellen Gruppen zuzuschneiden. Bei einer Hauptkomponentenanalyse trugen diese Wellenlängen zu einem großen Anteil zu der erklärten Varianz bei. Außerdem sind die Umgebungsbedingungen zu beachten. Eine Vorkonditionierung der Proben sollte erfolgen und eine Randomisierung mehr der Messungen. Bei der Auswertung sollten diese nicht zu stark vorverarbeitet werden.

Eine Zusammenarbeit erfolgte mit der Hochschule Rhein-Waal, Arbeitsgruppe Prof. Dr. Amir Fahmi, zur Herstellung von einheitlichen Probenkörpern per Elektrospinning. Mit dem Projektpartner Alpla Werke Alwin Lehner GmbH & Co. KG fanden regelmäßige Austauschtreffen statt und es wurden weitere Proben zur Verfügung gestellt. Mit Mitarbeitern des Labors der Kunststofftechnik des Fachbereichs Produktions- und Holztechnik der TH OWL wurde über Probleme der Analyse und Möglichkeiten der Probenvorbereitung gesprochen.

Sachbericht zum Verwendungsnachweis- Teil II

Zuwendungsempfänger: Technische Hochschule Ostwestfalen-Lippe	**Förderkennzeichen**: 13FH3E05IA
Vorhabenbezeichnung: FH-Impuls 2016: PETauthent - Authentifizierung von PET Recyclat für Lebensmittelverpackungen mit Hilfe datenintensiver Sensoren und Methoden des Maschinellen Lernens	
Laufzeit des Vorhabens: 01.02.2023 – 30.04.2024	

Ausführliche Darstellung durchgeführter Arbeiten

AP1 – PET-Kreislaufanalyse

Für die Identifizierung von recyceltem PET ist die Kenntnis der chemischen und strukturellen Veränderungen von PET während des Recyclingprozesses von Interesse. Neben den Veränderungen in den PET-Polymerketten sind auch flüchtige Stoffe von Interesse, die durch die vorherige Verwendung in den Kunststoff migrieren können. Mehrere Studien in diesem Bereich verwenden recyceltes Material vom Markt (Masmoudi et al. 2018; Fabris et al. 2010; Del López et al. 2014; van Thoden Velzen et al. 2020), aber es gibt auch eine Studie, die den Recyclingprozess in mehreren Iterationen unter kontrollierten Laborbedingungen simuliert (Pinter et al. 2021). Rheologische Tests zeigten nur einen sehr geringen Unterschied zwischen Recyclat und Neuware (Masmoudi et al. 2018), die intrinsische Viskosität als Maß für die Molekülkettenlänge und Prädiktor der Materialfestigkeit zeigten ähnliche Werte für beide PET-Arten (Pinter et al. 2021; van Thoden Velzen et al. 2020). Differenzial-Scanning-Kalorimetrie zeigten, dass sich der Grad der Kristallinität nicht signifikant unterscheidet (Masmoudi et al. 2018). Auch mechanische Eigenschaften wie Steifigkeit und Duktilität zeigen keine signifikanten Unterschiede (Masmoudi et al. 2018). Celik et al. haben die thermischen und mechanischen Eigenschaften von recyceltem PET untersucht und diese mit den Spezifikationen von neuem PET verglichen. Die Eigenschaften des recycelten PETs zeigen eine Übereinstimmung mit den Eigenschaften des neuen PETs (Celik et al. 2022). Eine Studie von Castro López et al. zeigte jedoch, dass mechanisches Recycling zu einer signifikanten Verschlechterung der rheologischen, mechanischen und thermischen Eigenschaften führt, was vermutlich auf die Spaltung von Esterbindungen zurückzuführen ist, die zu einer Abnahme der Molekülmasse und einer Zunahme zyklischer oligomerer Spezies führt (Del López et al. 2014). Andere Studien diskutierten, dass die Bildung zyklischer Oligomere hauptsächlich durch den Streckblasprozess verursacht wird und dass sie während der Reinigungsprozesse beim Recycling wieder reduziert werden (Pinter et al. 2021; van Thoden Velzen et al. 2020).
Alvarado Chacon et al. haben aus Pellets Flaschen mit unterschiedlichem Recyclatgehalt hergestellt und thermische, mechanische, optische und spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Dabei wurden Farbänderungen festgestellt. Vor allem die Trübung und die Absorption bei 350 nm zeigen eine gute Korrelation mit dem Recyclatgehalt (Alvarado Chacon et al. 2020).
Während des mechanischen Recyclings kann eine Vergilbung auftreten (Benyathiar et al. 2022; Pinter et al. 2021; Fabris et al. 2010; Masmoudi et al. 2018; Raheem et al. 2019). Es wird angenommen, dass dies auf intermolekulare Bindungen und Oxidationsreaktionen zurückzuführen ist (Badia et al. 2012).
Weiterhin können Oxidationsprodukte während es Recyclings gebildet werden, welche die gleichen strukturellen Funktionen wie im ursprünglichen PET-Material haben. Im FT-IR-Spektrum tritt ein breiterer Peak bei 1707 cm^{-1} auf, dem Absorptionsband für Carbonylgruppen (Masmoudi et al. 2018).
In Bezug auf chemische Bestandteile ist in recyceltem PET weniger Kobalt, jedoch mehr Chlor (aufgrund von PVC-Verunreinigungen) enthalten, aber beides in sehr geringen Konzentrationen im Bereich von wenigen Milligramm pro Kilogramm, sowie Spuren von Katalysatoren aus chemischen Recyclingprozessen (van Thoden Velzen et al. 2020)

Flüchtige organische Verbindungen (VOCs) sind sowohl aus Sicht der Verbrauchersicherheit als auch bei Arbeiten zur Erkennung von recyceltem PET von Interesse. In einer Metastudie fanden Cabanes et al. 437 flüchtige Stoffe, die einen Unterschied zwischen Post Consumer-recyceltem PET und anderen Kunststoffabfallquellen zeigten (Cabanes et al. 2020). Diese Stoffe stammen aus dem Abbau des Kunststoffs und der Migration durch falsche Befüllung leerer Behälter. Untersuchte VOCs sind Limonen, Acetaldehyd, 2-Methyl-1,3-dioxolan, Benzol, Ethylenglykol, aber auch Toluol, Chlorbenzol, Benzaldehyd. Diese wiesen sehr geringe Konzentrationen im Bereich von etwa 30 bis 300 µg/L auf (Fabris et al. 2010; Pinter et al. 2021; van Thoden Velzen et al. 2020). Ein einfacher Ansatz zur Quantifizierung des Recyclinganteils besteht darin, sich auf das Profil der flüchtigen Verbindungen von PET-Proben zu konzentrieren. So wurde berichtet, dass beim Wärmeabbau von PET Aldehyde (Benzaldehyd), aromatische Kohlenwasserstoffe (Styrol) und Acetophenon entstehen können (Dutra et al. 2011). Gebrauchtes PET enthält häufig Limonen, das durch längeren Kontakt mit Erfrischungsgetränken oder Fruchtsäften in den Kunststoff migriert (Nerin et al. 2003). Recyceltes PET enthält im allgemeinen mehr flüchtige Substanzen als neues PET (Dutra et al. 2011).

Eine weitere Unterscheidung von neuem und recyceltem PET erfolgte durch Li et al. mittels HS-SPME-GCxGC-QTOF-MS und anschließender multivariater Auswertung sowie machine learning-Methoden. Die Unterscheidung zwischen neuem und recyceltem PET ist anhand der unterschiedlichen Verteilung und Anzahl flüchtiger Inhaltsstoffe möglich (Li et al. 2022). Einen ähnlichen Ansatz haben Hao et al. verfolgt. Hierbei wurden die semiflüchtigen organischen Verbindungen mittels DSI/GC×GC-Q-TOF-MS analysiert. Die Ergebnisse dieser Untersuchung führten zur Identifikation von Markerverbindungen, welche eine Unterscheidung von Neuware und Recyclat ermöglichen (Hao et al. 2022).
Peñalver et al. haben eine gute Korrelation zwischen dem theoretischen und dem vorhergesagten (Gewichts-)Prozentsatz von recyceltem PET auf der Grundlage der statischen Headspace-Gaschromatographie-Massenspektrometrie hergestellt (Peñalver et al. 2022a).
Von derselben Arbeitsgruppe wurden vergleichbar vielversprechende Ergebnisse für die Analyse von PET-Flaschen mittels Raman-Spektroskopie vorgelegt (Peñalver et al. 2022b). Im Spektralbereich von 600–1800 cm^{-1} konnten für die recycelten PET-Flaschen keine offensichtlichen zusätzlichen Raman-Bänder identifiziert werden, jedoch waren die Roh-Raman-Spektren der recyceltem PET-Flaschen stärker von Fluoreszenz beeinflusst als die des neuen PET (Peñalver et al. 2022b). Zappi et al. Untersuchten PET mittels Nahinfrarot- (NIR) und Mittelinfrarot- (MIR) Spektroskopie, letztere im abgeschwächten Totalreflexionsmodus (ATR) (Zappi et al. 2024). Die analysierten Spektralbereiche waren 908–1676 nm (NIR) und 400–1900 cm^{-1} (MIR). Proben zwischen 10 und 50 (w/w)% recyceltem PET wurden mit ±10 % vorhergesagt, wenn die Multiblockmethode angewendet wurde (Zappi et al. 2024). Diese Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit den von Peñalver et al. mit statischer Headspace-Gaschromatographie-Massenspektrometrie (Peñalver et al. 2022a) erzielten Ergebnissen und sind sogar etwas besser als die mit Raman-Spektroskopie erzielten Ergebnisse (Peñalver et al. 2022b). Bei Proben mit 0 % deklariertem recyceltem PET zeigten die Modelle allerdings deutlich schlechtere Vorhersagefähigkeiten als die anderen Methoden.
Eine Zusammenfassung der Literaturrecherche ist in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Übersicht der untersuchten Applikationsformen, angewendete Methoden und Ergebnisse aus der Literaturrecherche

Quelle	Applikations-form	Analysenmethoden	Ergebnisse
(Masmoudi et al. 2018)	Flakes	1H-NMR, FT-IR, DSC/TGA, viscocity index, Metalle	beide Formen ähnlich, post-consumer eher gelb
(Fabris et al. 2010)	Flaschen für Neuware Flakes für Post-Consumer	HDC-GC-FID GC-MS	einige Stoffe in Post-Consumer
(Del López et al. 2014)	Pellets	viskoelastische (rheologisch), mechanische, thermische, FTIR, MALDI-TOF	Aufbrechen Esterbindungen durch mechanisches Recycling, Änderung mechanischer Eigenschaften
(van Thoden Velzen et al. 2020)	Flaschen	Modellierung der Migration, GC-MS	einige Stoffe in recyceltem PET, die nicht in Neuware enthalten sind
(Pinter et al. 2021)	Flakes	Farbe, intrinsische Viskosität, GC-FID	recyceltes PET etwas andere Farbe
(Benyathiar et al. 2022)	Review - verschiedene	Review - verschiedene	Vergilbung
(Raheem et al. 2019)	Review - verschiedene	Review - verschiedene	Vergilbung
(Badia et al. 2012)	Pellets	Zugkraft, Elektronenmikroskopie, FT-IR, molare Masse, DSC, DMTA	mehr OH-Gruppen durch mechanischen Abbau Polymerkette, Änderung der CH-Schwingungen in FT-IR, Änderung Lage der Peaktemperaturen in DSC
(Cabanes et al. 2020)	Review - verschiedene	Review – verschiedene; v.a. MS für volatile Verbindungen	
(Nerin et al. 2003)	Flakes	GC-MS	Aromakomponenten aus Soft-Drinks
(Dutra et al. 2011)	Flakes, Pellets	GC-MS	
(Peñalver et al. 2022a)	(Wasser-) Flaschen	GC-MS	Unterscheidung neu/recycelt aufgrund volatiles Profil
(Peñalver et al. 2022b)	(Wasser-) Flaschen	Raman	Unterscheidung neu/recycelt
(Zappi et al. 2024)	Flaschen	NIR, MIR	gute Unterscheidung im Bereich von 10-50 % Recyclatgehalt
(Celik et al. 2022)	Granulate, Flakes	thermische Eigenschaften	keine Unterschiede neu/recycelt
(Li et al. 2022)	Pellets, Flaschen	GC-MS	gute Vorhersage durch machine learning-Algorithmen
(Hao et al. 2022)	Flaschen, Partikel, Puder, Pellet	GC-MS	gute Vorhersage durch machine learning-Algorithmen
(Alvarado Chacon et al. 2020)	Flaschen aus Pellets	Partikel, intrinsische Viskosität, Molekulargewicht, DSC, IR, Farbe, Trübung, UV-Vis	höherer Recyclatgehalt: mehr Partikel, höhere Trübung, höhere Absorption bei 350 nm, niedrigerer L* & a*-Wert, höherer b*-Wert, geringere IV bei 100 % Recyclat

AP2 – Erweiterung Probendatenbank

Im Vorgängerprojekt wurde bereits eine große Anzahl an Proben (Granulate, Preforms, Flaschen) von den Projektpartnern zur Verfügung gestellt. Dort wurden v.a. Granulate untersucht. Aus diesem Projekt waren bereits 65 Preforms vorhanden. Diese stammen von unterschiedlichen Projektpartnern und sind aus verschiedenen Kunstoffen zusammengesetzt. Es liegen reine Neuwaren, reine Recyclate und Gemische vor.

Die Probendatenbank wurde um ausgewählte Preforms erweitert, um die erhaltenen Modelle zu testen (z.B. PapetCool-Neuware). Diese wurden vom Projektpartner Alpla Werke Alwin Lehner GmbH & Co. KG Werke Alwin Lehner GmbH & Co. KG zur Verfügung gestellt.

In Abbildung 1 sind die vorhandenen Recyclatgehalte dargestellt. Diese Preforms weisen unterschiedliche Farben und Additive auf. Davon wurden Preforms mit der Neuware Lighter S98 und dem Recyclat CL80 ausgewählt, da diese einzeln und als Gemisch mit verschiedenen Recyclatgehalten vorlagen. Außerdem erschweren unbekannte Additive die Modellbildung. Deshalb wurde der reduzierte Datensatz mit Lighter S98 und CL80 genutzt, um eine grundsätzliche Anwendbarkeit der Methoden zu prüfen und ein lokales Modell zu erstellen.

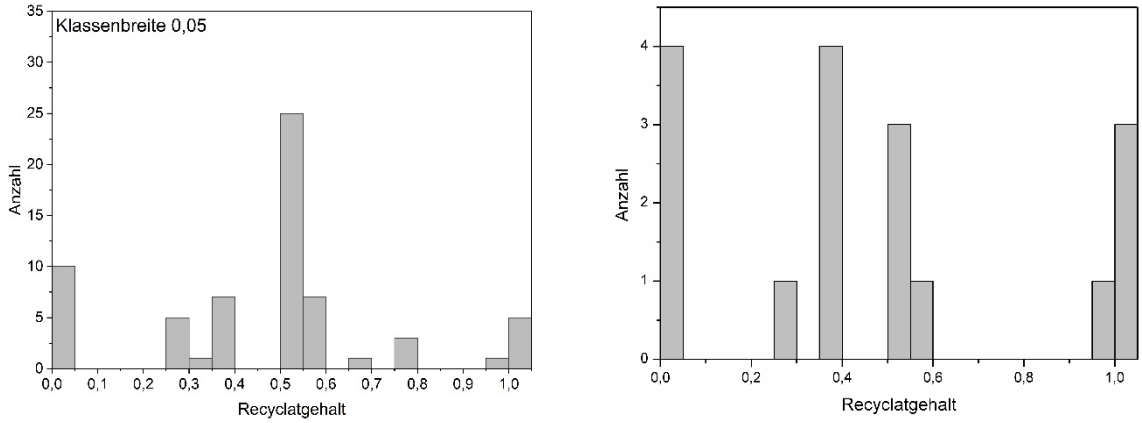

Abbildung 1: Histogramm zu vorkommenden Recyclatgehalten in allen Preforms (links) und Preforms aus Lighter S98 und CL80 (rechts)

Es wurden weiterhin in Zusammenarbeit mit der Hochschule Rhein-Waal, Arbeitsgruppe Prof. Dr. Amir Fahmi, aus den Granulaten Lighter S98 und CL80 Proben per Elektrospinning hergestellt. Damit wurden einheitliche Proben erhalten, ähnlich wie Taschentücher. Diese konnten einfach per NIR mittels Kontaktmesssonde und ATR-FT-IR gemessen werden. Da im Vorgängerprojekt der Einfluss von Form und Farbe auf die Messungen und Ergebnisse festgestellt wurde und auch die vorhandenen Preforms sich im äußeren Erscheinungsbild unterschieden, wurde dies als Möglichkeit zur einheitlichen Messung genutzt.
Eine Aufteilung in Trainings- und Testdaten erfolgt nach der Datenaufnahme. Dort wurden verschiedene Methoden zur internen und externen Validierung getestet.

AP3 – Prüfung und Auswahl passender Methoden

<u>Elektronische Nase</u>
Aus der Literatur ist bekannt, dass mit Methoden, welche die volatile Zusammensetzung, z.B. mit Static Headspace GC-MS, messen, Proben mit 0, 50 und 100 % Recyclat mittels Hauptkomponentenanalyse (PCA) voneinander unterschieden können (Peñalver et al. 2022a). In der Arbeitsgruppe von Professorin Miriam Pein-Hackelbusch ist u.a. auf den Einsatz von elektronischen Nasen und Zungen spezialisiert. Es wurden einige Granulate zur Methodenentwicklung und allgemeinen Anwendbarkeit von elektronischen Nasen gemessen. Die Methodenentwicklung ist in AP 4 dargestellt.

Preforms

Es wurde ein Schwerpunkt auf spektroskopische Untersuchungen gelegt, da diese einfach anwendbar sind und auch in der Literatur bereits gute Ergebnisse erzielt wurden (Peñalver et al. 2022b; Zappi et al. 2024). Die Probenvorbereitung und der Messaufwand sind meist gering, sodass diese Methoden das Potenzial für eine Schnellmethode bieten. Andere Methoden weisen eine höhere und somit auch fehleranfälligere Probenvorbereitung auf.

Es sollten Preforms der PET-Flaschenherstellung untersucht werden. Im Falle der ATR-FT-IR-Spektroskopie sind Preforms nicht direkt messbar, da diese auf das ATR-Kristall gepresst werden müssen. Auch bei der NIR-Spektroskopie besteht die Möglichkeit, dass aufgrund der unterschiedlichen äußeren Form der Preforms die Form einen Einfluss auf die Ergebnisse haben kann. Zur Probenvorbereitung wurden verschiedene Methoden in Betracht gezogen und mit dem Projektpartner Alpla Werke Alwin Lehner GmbH & Co. KG sowie mit Mitarbeitern der Kunststofftechnik der TH OWL diskutiert. Eine Zerkleinerung mithilfe einer Mühle, auch mit Stickstoffkühlung, wäre möglich, es würden jedoch unterschiedliche Partikelgrößen erhalten werden, was, wie schon im Vorgängerprojekt mit Granulaten, einen nachteiligen Einfluss der Form auf die Messergebnisse haben würde. Für eine spezifische Partikelgröße wäre eine inakzeptabel große Anzahl an Preforms notwendig.

Die Preforms können folglich entweder direkt gemessen werden oder in Ringe geschnitten (Abbildung 2). Dabei muss beachtet werden, dass diese eine gerade Schnittfläche aufweisen. Sägen ist aufgrund der Hitzeentwicklung und Schmelzen der Probe an den Schnittflächen nicht möglich. Es wurde eine spezielle Schere beschafft, um Ringe aus Preforms herauszuschneiden. Hierbei war es jedoch schwierig, gerade Ringe mit guten Schnittkanten zu erhalten. Für eine Routineanalytik stellt sich die Anwendung wahrscheinlich schwierig dar.

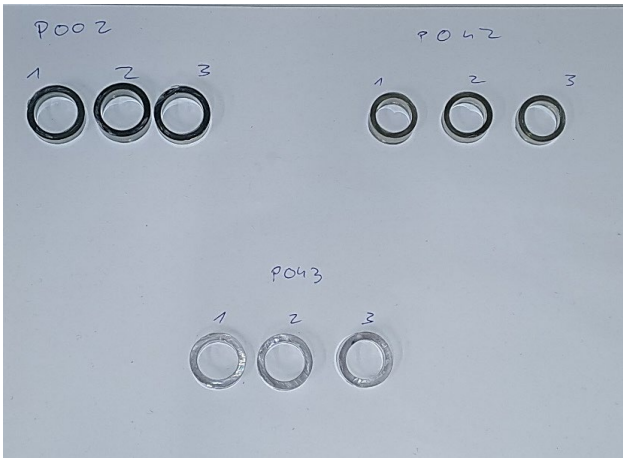

Abbildung 2: Preformringe für die ATR-FT-IR-Messung

Aufgrund der angeführten Schwierigkeiten wurde noch eine innovativere Lösung gesucht: um gleichmäßige Prüfkörper mit einem definierten Recyclatgehalt zu erhalten, wurden, in Kooperation mit Professor Amir Fahmi von der Hochschule Rhein-Waal, gezielt gleichförmige Proben unter Einsatz der Technik des Elektrospinnings aus Neuware und Recyclat hergestellt. Dazu wurden als Grundlage Granulate je einer Neuware (Lighter S98) und eines Recyclats (CL80) genutzt. Diese wurden in 10 %-Schritten so zusammengestellt, dass Proben mit einem Recyclat von 0 bis 100 % erhalten wurden. Hier hat die Form keinen relevanten Einfluss mehr und die Proben können mittels spektroskopischer Methoden direkt gemessen werden. Eine Probe ist in Abbildung 3 dargestellt.

Abbildung 3: Elektrospinningprobe aus PET-Granulat

sonstiges
In der Vorhabensbeschreibung war vorgesehen, die Untersuchung mit weiteren Analysegeräten durchzuführen. Zum Zeitpunkt der Antragstellung wurde ein anderes Vorhaben beantragt, welches ein geplantes Analysegerät beinhaltete. Leider wurde dieser Antrag abgelehnt.

AP4 – Untersuchung der Proben

In diesem Forschungsprojekt wurden unterschiedliche Granulate mit einer elektronischen Nase untersucht, um diese aufgrund ihrer flüchtigen organischen Verbindungen in Neuware und Recyclat einzuteilen. Ferner wurden spektroskopische Untersuchungen von Preforms in nahen und mittleren Infrarot durchgeführt.

1. Elektronische Nase

Bei der Untersuchung mit der elektronischen Nase wurden vier verschiedene Granulate untersucht (zwei Neuwareproben, zwei Recyclatproben). Zur Untersuchung der Proben wurde das OdorVector-Messsystem genutzt, welches aus einem Array aus Schwingquarzsensoren besteht. Da die Gasmoleküle für eine höhere Empfindlichkeit von den Sensoren desorbiert werden müssen, muss eine Methodenentwicklung für die passenden Desorptionstemperaturen durchgeführt werden. Die optimale Desorptionstemperatur wird mittels des größten Abstands zwischen Minimal- und Maximalwert bestimmt. In Abbildung 4 sind die verschiedenen Phasen eines Messzykluses beispielhaft dargestellt. Zur Messung wurden die Proben im Trockenschrank vorkonditioniert, eingewogen und bei der Messung im Wasserbad temperiert. Als Auswertemethoden wurden PCA, LDA und SVM genutzt. Es wurden zwei Temperaturen, 20 und 40 °C zur Messung genutzt und mittels dieser Methoden bewertet. Mit der PCA konnte bei beiden Temperaturen keine Trennung der Proben erreicht werden. Die LDA zeigte eine Unterscheidung zwischen den Proben (s. Abbildung 5 für 40 °C). Die SVM-Methode wurde bei 40 °C angewendet. Die Proben wurden in Neuware und Recyclat unterteilt. Es konnte eine Genauigkeit der Klassifizierung von 94 % erhalten werden. Damit konnte gezeigt werden, dass es grundsätzlich möglich ist die untersuchten Granulate mittels elektronischer Nase voneinander zu unterscheiden.

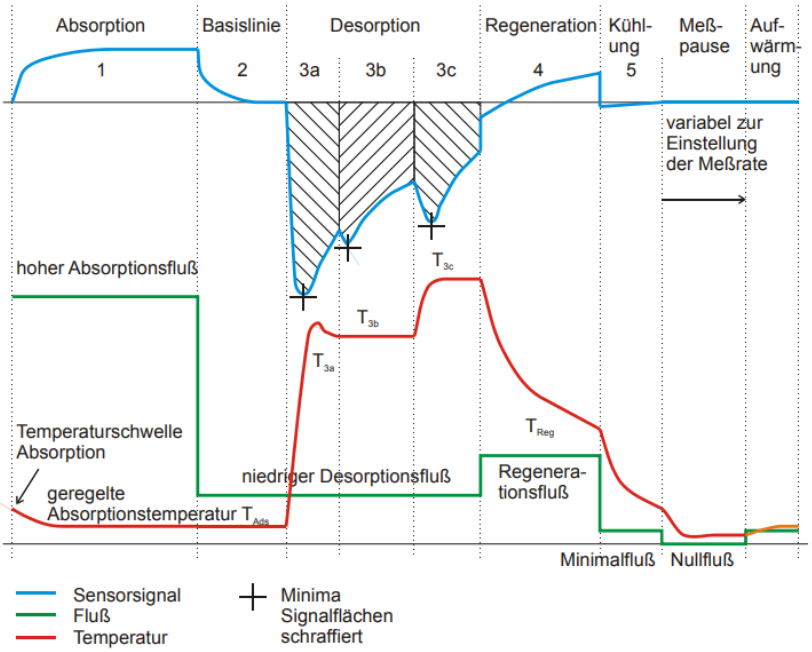

Abbildung 4: Messphasen eines Messzykluses der elektronischen Nase

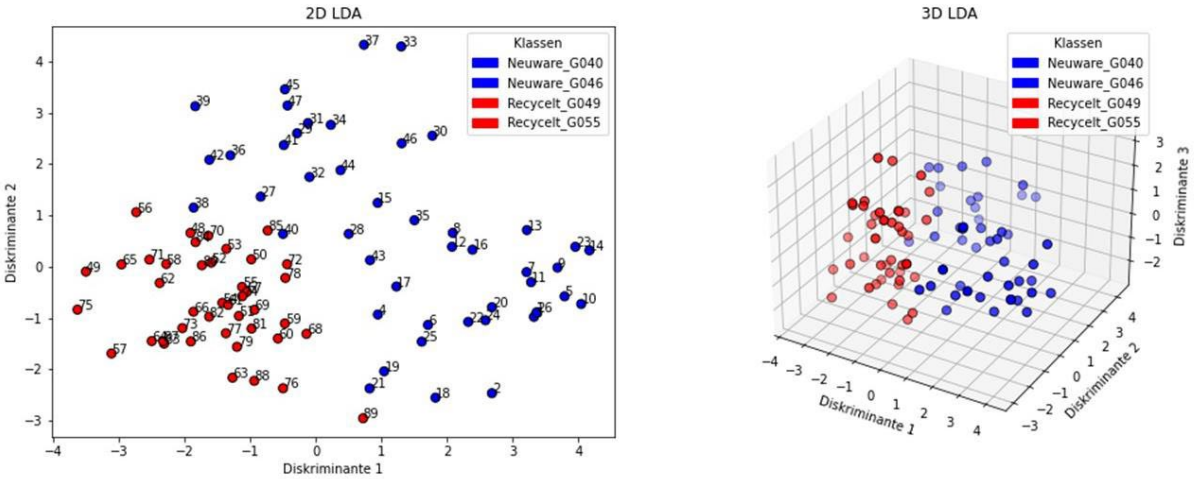

Abbildung 5: Auswertung des 40 °C-Datensatzes mittels LDA, Einteilung in Neuware und Recyclat

2. Preforms

Während der Projektlaufzeit gab es mehrere Gespräche mit dem Projektpartner Alpla Werke Alwin Lehner GmbH & Co. KG. Damit konnte das fachspezifische Wissen erweitert werden und über mögliche Probleme und weitere Preforms gesprochen werden.
Auch wurden damit einige Probleme in der Probenvorbereitung aufgezeigt. Beispielsweise soll die Kristallinität der Proben mittels NIRS gemessen werden können. Aufgrund dessen sollte bei der Probenvorbereitung auf einen Wärmeeintrag verzichtet werden.
Auch wurde über die Möglichkeit der Herstellung von Proben in spezifischen Konzentrationsbereichen gesprochen (10 %-Schritte von 0 bis 100 % Recyclatgehalt), da, wie in Abbildung 1 dargestellt, die vorhandenen Recyclatgehalte teilweise gehäuft auftreten und einige Konzentrationen gar nicht

vorhanden sind. Für eine zuverlässige Methode und sich möglicherweise in Zukunft ändernder Recyclatgehalte, sollten weitere Recyclatgehalte untersucht werden.
Als Ziel wurde die Klassifizierung und Quantifizierung des Recyclatgehalts in Preforms festgelegt. Als Analysemethoden kommen, wie bereits im Vorgängerprojekt, v.a. spektroskopische Methoden zum Einsatz. Es wurde die Nahinfrarotspektroskopie (NIRS) und die FT-IR-Spektroskopie genutzt.
Zur einfachen Modellentwicklung wurden Preforms ausgewählt, die aus einer Neuware und einem Recyclat bestehen bzw. dem Gemisch daraus. Das gewählte Granulat der Neuware enthalt Carbon Black, ein Zusatz zum schnelleren Aufheizen. Da angenommen wird, dass dies wahrscheinlich in allen Recyclaten enthalten ist, kann eine Unterscheidung aufgrund dessen vermindert werden.

2.1. NIR-Spektroskopie

Die Preforms wurden auf einer Kontaktmesssonde mit einem NIR-Spektrometer im Messbereich von 1100 bis 2100 nm gemessen. Damit kein Licht von außen die Messung beeinflussen kann, wurde eine Ummantelung für die Kontaktmesssonde 3D-gedruckt und diese mit nicht reflektierender, schwarzer Aluminiumfolie ausgekleidet.
Bei der Analyse von verschiedenen Vaseline Qualitäten wurde festgestellt, dass nach Messung der Proben in randomisierter Probenreihenfolge nur noch die Kristallinität einen Einfluss auf das Messergebnis hatte, wodurch die chemisch sehr ähnlichen Proben klassifiziert werden konnten (Fliedner et al. 2023). Deswegen wurden auch im PET Projekt verschiedene Auflagewinkel genutzt und die Probenreihenfolge randomisiert, um beispielsweise Temperatureffekte zu minimieren.
Die Preforms wurden dafür mehrfach (ein Preform und mehrere Preforms einer Probe) gemessen. In Abbildung 6 sind die Spektren dazu dargestellt. Im Weiteren wurden der gesamte Wellenlängenbereich und ein Ausschnitt von 1200-1600 nm verglichen. Letzterer Bereich wurde ausgewählt, da die dort sichtbare größere Varianz der Spektren auf eine größere Informationsdichte hinwies, während die Spektren sich außerhalb sehr ähnelten.
Für die Auswertung der Spektren wurden verschiedene Auswertemethoden verglichen. Zum übersichtlichen Vergleich der Proben wurde eine Hauptkomponentenanalyse (PCA) durchgeführt (Abbildung 7). Hier ist keine gute visuelle Differenzierung erkennbar. Zur weiteren Auswertung wurden die Daten in Trainings- und Testdaten, im Verhältnis 80 % zu 20 %, eingeteilt.

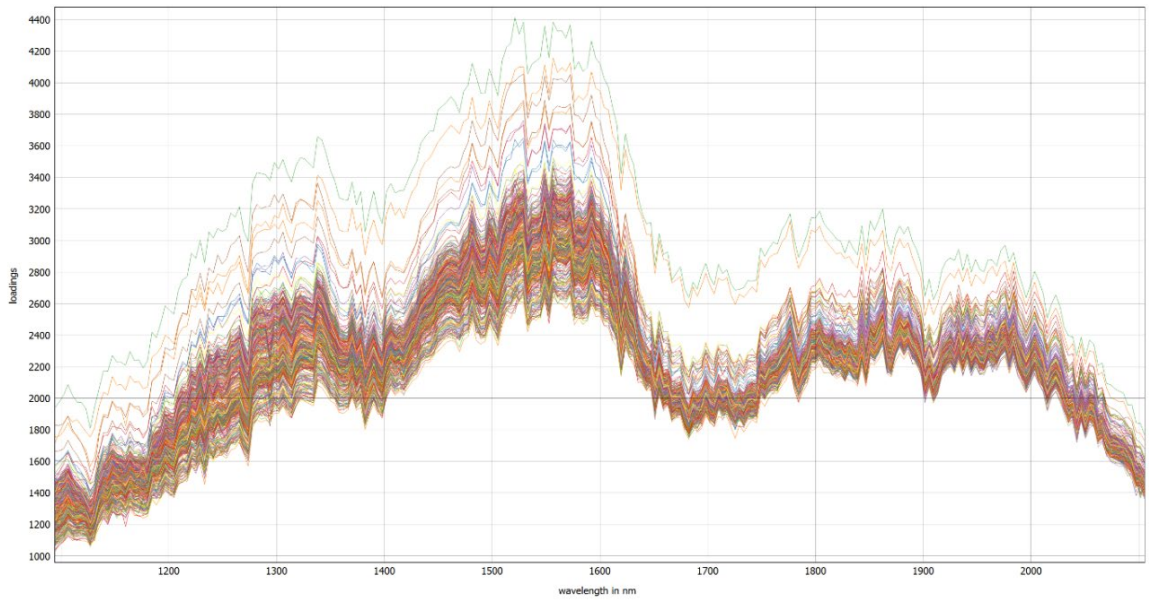

Abbildung 6: Spektren der NIRS-Messungen von LS98, CL80 und Gemische daraus

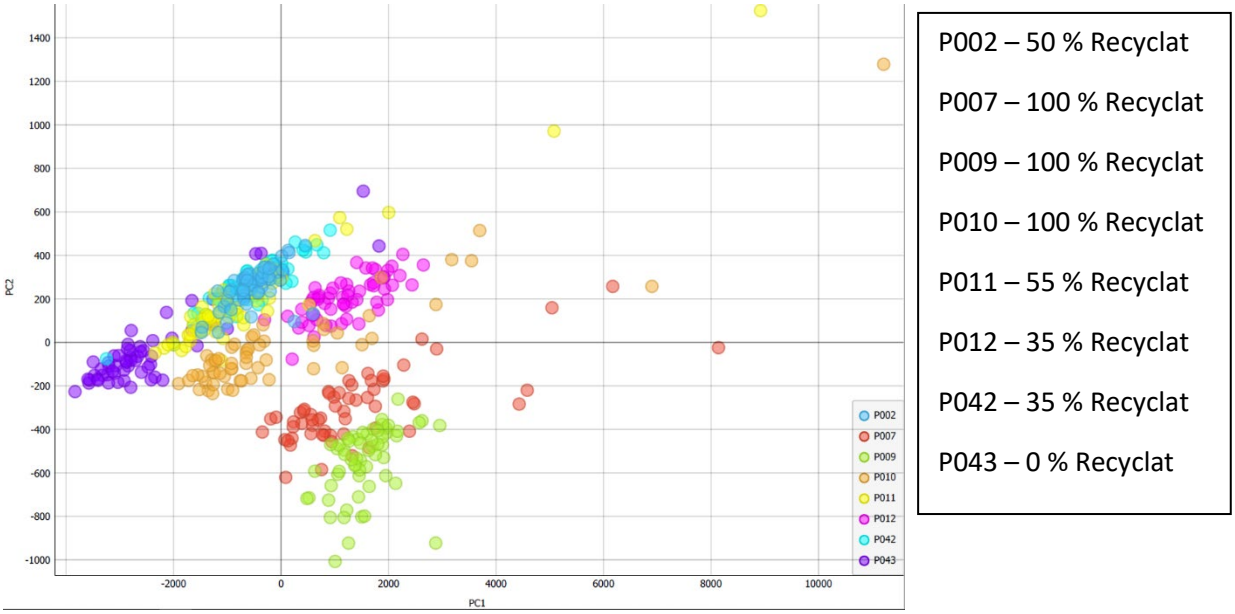

Abbildung 7: Hauptkomponentenanalyse der NIRS-Messungen von LS98, CL80 und Gemische daraus

Zur Klassifizierung in Neuware und Recyclat wurde der „random forest classifier“ genutzt. Bei der Nutzung des gesamten Spektralbereichs konnten 84 % aller Preforms richtig zugeordnet werden, bei der Nutzung des ausgewählten Spektralbereichs jedoch nur 68 %.
Bei der internen Validierung wurden einige Messungen eines Preforms als Testdaten genutzt. Ein einfaches Schema ist in Abbildung 8 dargestellt. Dagegen wurde bei der externen Validierung eine dem Modell vollkommen unbekannte Proben zum Test zur Verfügung gestellt. Dies kann jedoch zu Problemen führen, wenn diese eine Probe sich stark von anderen Proben unterscheidet. Dies kann zu unplausiblen Ergebnissen bzw. Missklassifikationen führen.

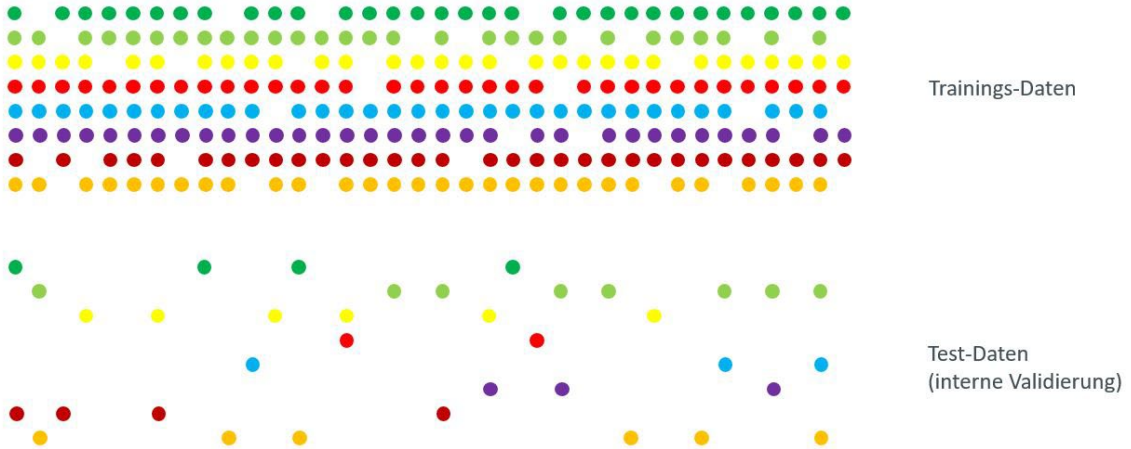

Abbildung 8: Darstellung der Aufteilung der Messdaten in Trainings- und Testdaten für die interne Validierung, eine Farbe repräsentieren die Mehrfachmessungen eines Preforms

Bei der internen Validierung wurden die machine learning-Modelle Bayesian Ridge Regression und PLS-Regression genutzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2: Ergebnisse der internen Validierung der Preforms LS98, CL80 und Gemische daraus

Datensatz	**Modell**	**mittlere absolute Abweichung [%]**	**Korrelation R^2**
gesamtes Spektrum	Bayesian Ridge Regression	13,4	-5,2
	PLS-Regression	33,3	0,09
1200-1600 nm	Bayesian Ridge Regression	16,5	-4,14
	PLS-Regression	23,3	0,57

Nach der Hinzunahme von weiteren Preforms, die sich jedoch in der Zusammensetzung von den bereits gemessenen Preforms unterscheiden, ändern sich die Ergebnisse. In der Hauptkomponentenanalyse ist, wie in Abbildung 9 gezeigt eine starke Abweichung des Preforms „PapetCool“ (Neuware, in dunkelblau dargestellt) sichtbar.

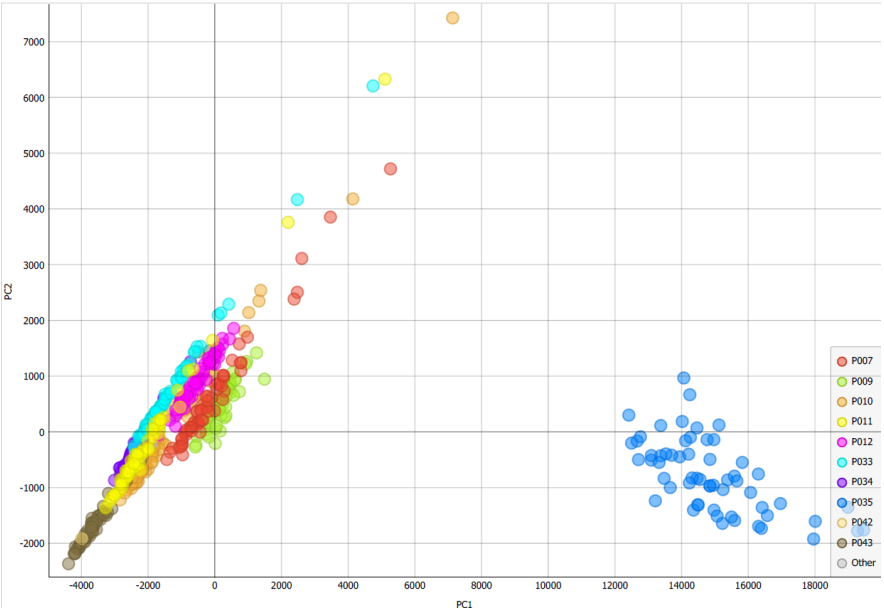

Abbildung 9: Hauptkomponentenanalyse der NIRS-Messungen von LS98, CL80, Gemische daraus und PapetCool (rechts in dunkelblau)

Bei der neuen Versuchsreihe hat sich die Klassifizierung mittels random forest classifier um 2 % verbessert, auf 70 %. Die Regressionsergebnisse bei interner Validierung mittels PLS-Regression haben sich nicht verbessert, bei Betrachtung des Spektralbereichs 1200-1600 nm beträgt die mittlere absolute Abweichung 30,2 % und das Korrelationsmaß bei 0,36.
Bei der externen Validierung gibt es teilweise Verbesserungen und teilweise Verschlechterungen in der Vorhersage bei Nutzung von weiteren Proben (Tabelle 3).

Tabelle 3: Ergebnisse der externen Validierung der Preforms LS98, CL80 und Gemische daraus, Wellenlängenbereich 1200-1600 nm

	Gehalte		Vorhersage (alt)		Vorhersage (neu)	
Preform	**Neuware**	**Recyclat**	**Neuware**	**Recyclat**	**Neuware**	**Recyclat**
P002	50,0 %	50,0 %	45,0 %	55,0 %	48,0 %	53,0 %
P007	0,0 %	100,0 %	0,0 %	100,0 %	29,0 %	72,0 %
P009	0,0 %	100,0 %	8,0 %	93,0 %	8,0 %	92,0 %
P010	0,0 %	100,0 %	1,0 %	99,0 %	45,0 %	55,0 %
P011	44,8 %	55,0 %	38,0 %	63,0 %	52,0 %	49,0 %
P012	63,0 %	35,0 %	43,0 %	57,0 %	52,0 %	48,0 %
P033	0,0 %	100,0 %			48,0 %	52,0 %
P034	100,0 %	0,0 %			32,0 %	69,0 %
P042	65,0 %	35,0 %	53,0 %	47,0 %	29,0 %	71,0 %
P043	100,0 %	0,0 %	62,0 %	38,0 %	40,0 %	60,0 %

2.2. FT-IR-Spektroskopie

Neben den NIRS-Messungen wurden auch FT-IR-Messungen der Preforms im Bereich von 550-4000 cm^{-1} durchgeführt. Es wurde dafür die ATR-Messtechnik genutzt, dafür müssen die Preforms in Ringe geschnitten werden, da diese auf das Kristall angepresst werden müssen. Somit ist diese Methode keine zerstörungsfreie Messung. Für gute Spektren musste eine Methodenentwicklung durchgeführt werden. Die beste Auflösung wurde bei 4 cm^{-1} und die Scananzahl von 4 festgelegt. Die typischen Banden, wie in Abbildung 10 gezeigt, wurden den funktionellen Gruppen zugeordnet.

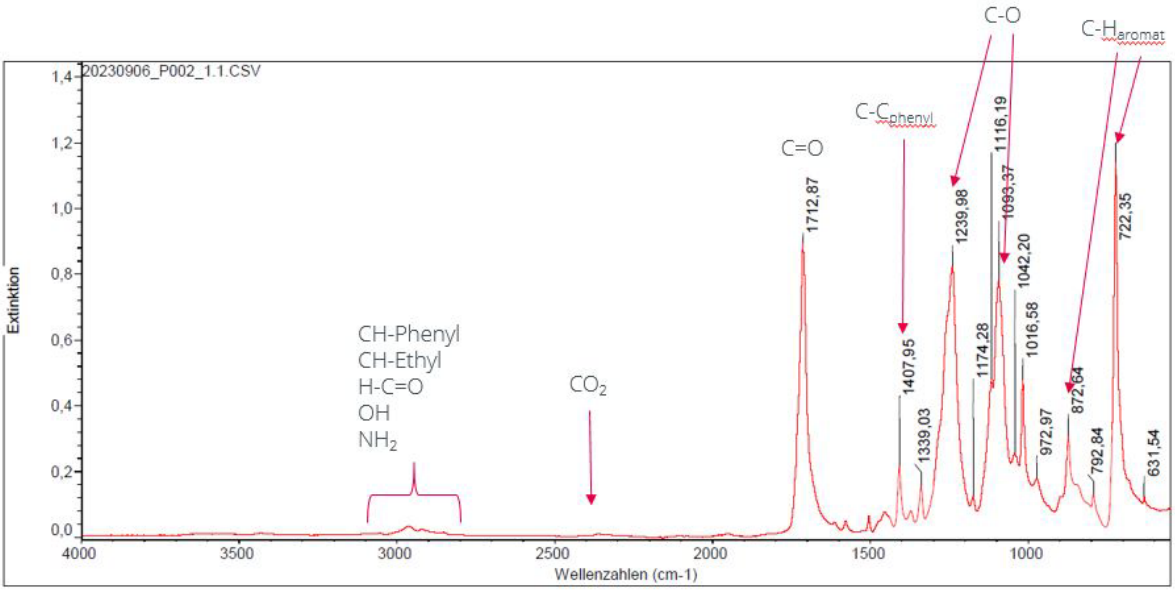

Abbildung 10: FT-IR-Spektrum eines Preforms mit Banden der funktionellen Gruppen

Da festgestellt wurde, dass die Umgebungsbedingungen einen Einfluss haben, wurden die CO_2-Banden für die weitere Auswertung herausgeschnitten, da diese Banden nicht in PET vorkommen. Zur Auswertung mittels PCA wurde nicht vorverarbeitete und vorverarbeitete Spektren verglichen.
Bei vorverarbeiteten Spektren ist bei der Messung von wenigen unterschiedlichen Proben eine Tendenz zur Aufspaltung erkennbar. Es wurden Mehrfachmessungen durchgeführt, dies ist in Abbildung 11 als Streuung erkennbar.

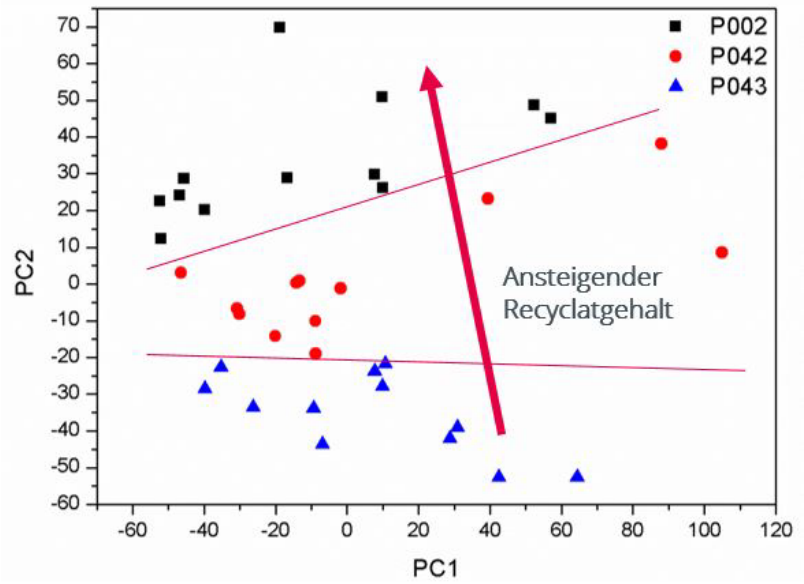

Abbildung 11: Hauptkomponentenanalyse der FT-IR-Messungen von Preforms; erklärte Varianz PC1: 36,4 %, 14,3 %; Vorverarbeitung: Basislinie linear, SNV, Savitzky-Golay (Window 5, Polynomial Order 2, Derivative Order 2)

Im weiteren Verlauf wurden weitere Preforms mit der Zusammensetzung Lighter S98 und CL80 gemessen. Es wurden neben den CO_2-Banden auch Wellenzahlen im oberen und unteren Bereich herausgeschnitten, da diese ein Rauschen darstellen und keinen funktionellen Gruppen zugeordnet werden können. Es wurde somit der Bereich von 700 bis 1760 cm^{-1} genutzt.

Die Vorverarbeitung hat einen starken Einfluss auf die Ergebnisse. Teilweise können Messtage voneinander getrennt werden. Daher sollten die Spektren nicht zu stark vorverarbeitet werden. Hier ist auch noch weiterer Forschungsbedarf notwendig, um eine robuste Methode zu erhalten.
Bei einer Mittelwertbildung und einer Vorverarbeitung konnten, wie in Abbildung 12 dargestellt, eine Tendenz zur Auftrennung der Proben nach Recyclatgehalt erhalten werden. Einige 100 %-Recyclatproben weichen ab. Der Grund dafür könnte sein, dass aus verschiedenen Quellen stammen (z.B. Sammlung von Meeresplastik).

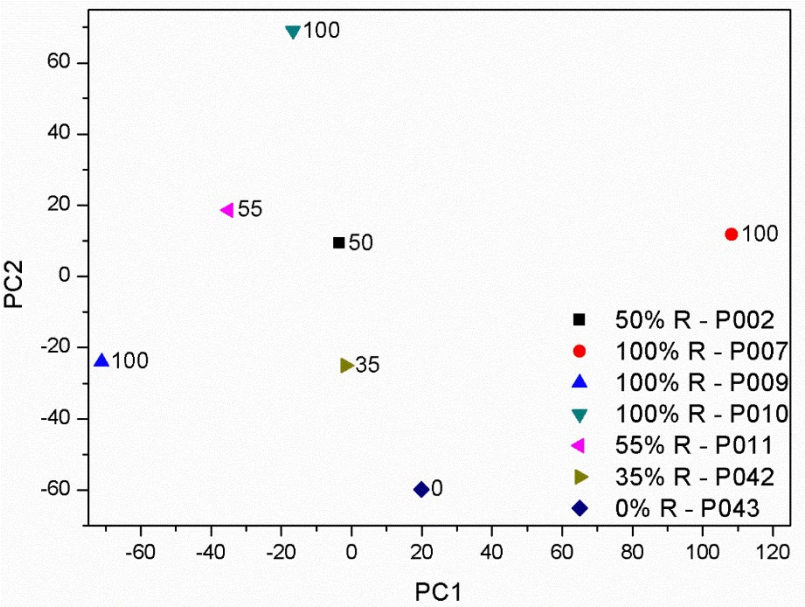

Abbildung 12: Hauptkomponentenanalyse der FT-IR-Messungen von Preforms; erklärte Varianz PC1: 38,6 %, 20,8 %; Vorverarbeitung: Basislinie linear, SNV, Savitzky-Golay (Window 5, Polynomial Order 2, Derivative Order 2)

Bei einer Vorhersage mittels linearer Regression sind die Werte im mittleren Bereich gut vorhergesagt, die Proben mit keinem oder 100-prozentigen Recyclatanteil jedoch weniger gut (Abbildung 13).

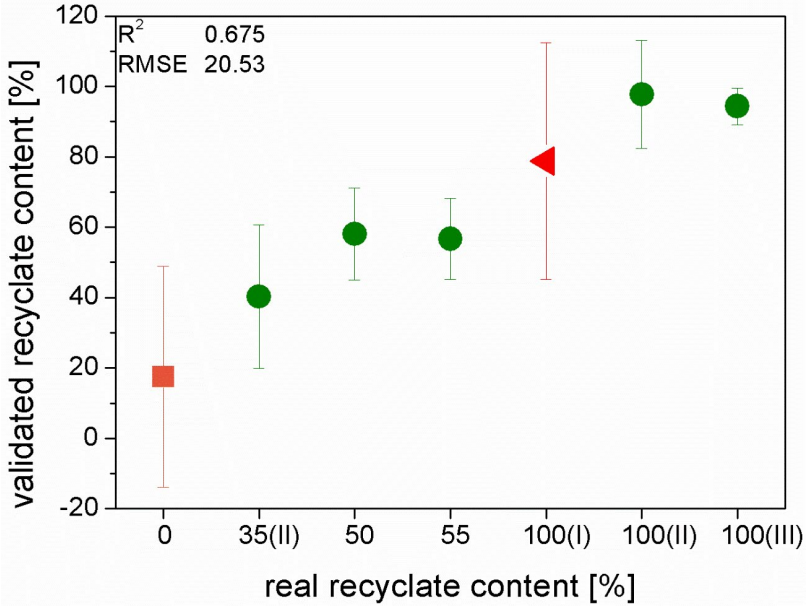

Abbildung 13: Vorhersage des Recyclatgehalts von Preforms aus FT-IR-Spektren mittels linearer Regression mit leave-one-out-Crossvalidierung, Nutzung Wellenzahlen 700 bis 1760 cm^{-1}

3. Elektrospinning

Die Elektrospinningproben ließen sich einfacher messen als Granulate und Preforms.
Bei den FT-IR-Messungen werden ähnliche Spektren wie bei den Preforms erhalten, in manchen Bereichen trat ein vermehrtes Rauschen auf. In der PCA ist keine vollkommen klare Auftrennung nach den Recyclatgehalt erkennbar, bei der Vorhersage (interne Validierung) mittels linearer Regression mit Crossvalidierung ist jedoch ein Trend erkennbar und ein Bestimmtheitsmaß von 0,73 wird erhalten.

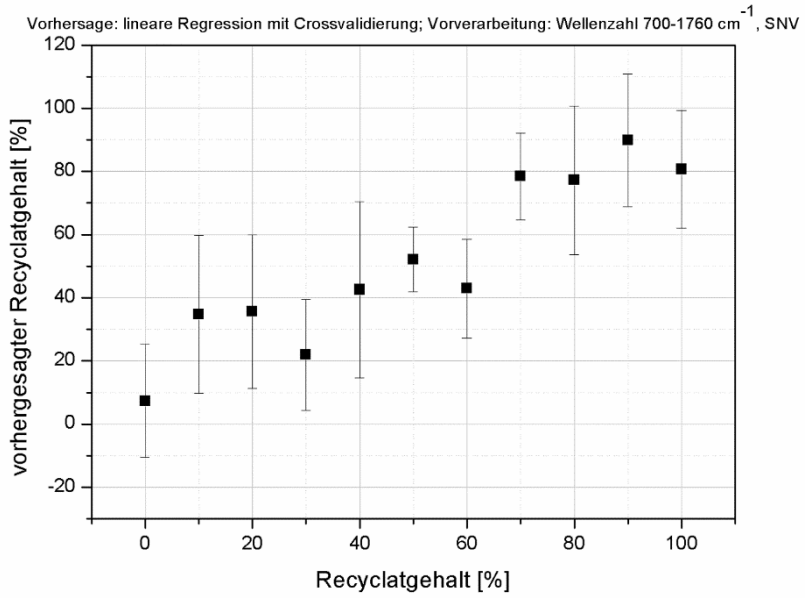

Abbildung 14: Vorhersage des Recyclatgehalts von Elektrospinningproben aus FT-IR-Spektren mittels linearer Regression mit leave-one-out-Crossvalidierung, Nutzung Wellenzahlen 700 bis 1760 cm^{-1}

Auch bei den NIRS-Messungen ist bei externer Validierung unter herausnehmen der Stufe von 20 % Recyclat eine gute Vorhersage möglich. Es wurde ein Bestimmtheitsmaß von 0,93 erhalten mit einem Fehler (root mean square error - RMSE) von 8,37 % (Abbildung 15).

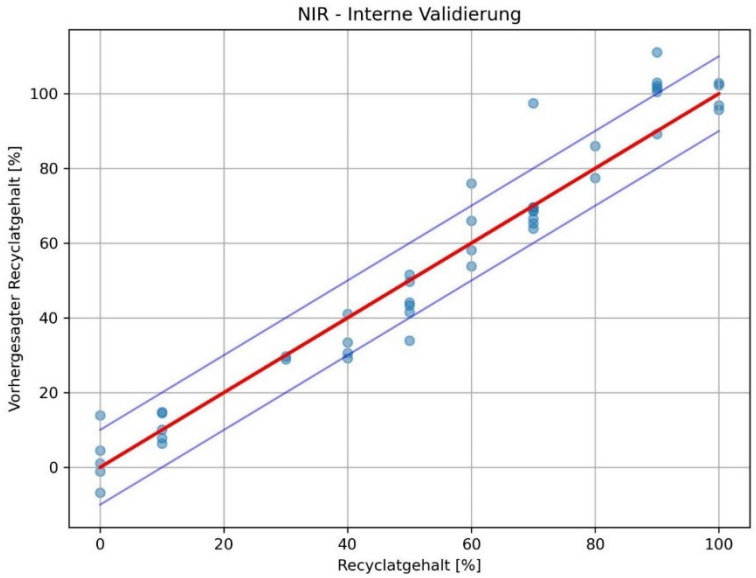

Abbildung 15: Vorhersage des Recyclatgehalts von Elektrospinningproben aus NIRS-Spektren mittels Bayesian Ridge Regression mit 80 % / 20 % Trainings- / Testdaten

Durch die Untersuchung von Elektrospinningproben konnte gezeigt werden, dass sowohl FT-IR als auch NIRS in der Lage sind, unterschiedliche Mengenanteile an Recyclat zu bestimmen. In zukünftigen Projekten müsste die Robustheit der Methode untersucht werden, um globalere Modelle erstellen zu können.

AP5 – Modellierung, Data Fusion

Die Auswertemethoden unterteilen sich in der Anwendung in diesem Projekt in Klassifizierungs- und Quantifizierungsmethoden. Um Modelle zu prüfen, müssen Trainingsdaten genutzt werden. Dies kann mit interner oder externer Validierung erfolgen. Bei einer internen Validierung werden alle Proben genutzt und z.B. eine Messung einer Probe entfernt und alle weiteren zur Modellbildung genutzt (Leave One Out). Bei einer externen Validierung ist dem Modell in die zu testende Probe vollkommen unbekannt. Dies kann jedoch zu Problemen führen, wenn diese Probe stark vom Rest abweicht.
In der Literatur wurden folgende Methoden im Bereich PET genutzt (Peñalver et al. 2022a; Peñalver et al. 2022b; Hao et al. 2023; Li et al. 2022; Zappi et al. 2024; Hao et al. 2022). Die in diesem Forschungsprojekt angewendeten Methoden sind Tabelle 4 aufgeführt.

- Random Forest – RF
- Künstliche neuronale Netze – ANN
- Support Vector machine – SVM
- Decision Trees – DT
- Lineare Diskriminanzanalyse – LDA
- Orthogonal Partial Least Square Discriminant Analysis - OPLS-DA
- Multiple lineare Regression – MLR
- Hauptkomponentenanalyse – PCA,
- Partial Least Square-Regression – PLS-Regression

Tabelle 4: Übersicht der untersuchten Applikationsformen, angewendeten Analysen- und Auswertemethoden

untersuchte Applikationsform	**Was wurde untersucht**	**Analysenmethode**	**Auswertemethoden**
Granulate als Elektrospinning	Quantifizierung Proben aus Granulaten LS98 und CL80	NIRS ATR-FT-IR	PCA lineare Regression Bayesian ridge-Regression
Preforms	LS98, CL80, Gemische daraus, PapetCool	NIRS ATR-FT-IR	PCA random forest classifier lineare Regression Bayesian ridge-Regression PLS-Regression
Granulate	Neuware: APE80FRH, LS98 Recyclat: BL80, BTB	elektronische Nase	PCA LDA SVM

Bei den NIRS-Messungen wurde als Bereich mit einem höheren Informationsgehalt die Wellenlängen von 1200 bis 1600 nm festgelegt.
Im FT-IR-Bereich wurden einige Bereiche festgelegt, die Rauschen oder andere Informationen, die nichts über den Recyclatgehalt aussagen, enthalten. Dazu gehört der Bereich über 3400 cm^{-1} und der Bereich der CO_2-Banden. Bei der Auswertung der nicht vorverarbeiteten Spektren können bei einer PCA die Loadings betrachtet werden. Es konnte erkannt werden, dass vor allem die funktionellen Gruppen einen großen Beitrag zur Klassifizierung leisten. Deswegen stellen die Wellenzahlen von 700 bis 1760 cm^{-1} den wichtigsten Bereich bei der FT-IR-Messung dar. Die genutzten Spektralbereich unterscheiden sich leicht von Zappi et al. (Zappi et al. 2024).

Datenfusion

Das Ergebnis der Vorhersage des Recyclatgehalts aus der Kombination von NIR- und FT-IR-Spektren der Preforms ist in Abbildung 16 und die der Elektrospinningproben in Abbildung 17 dargestellt.

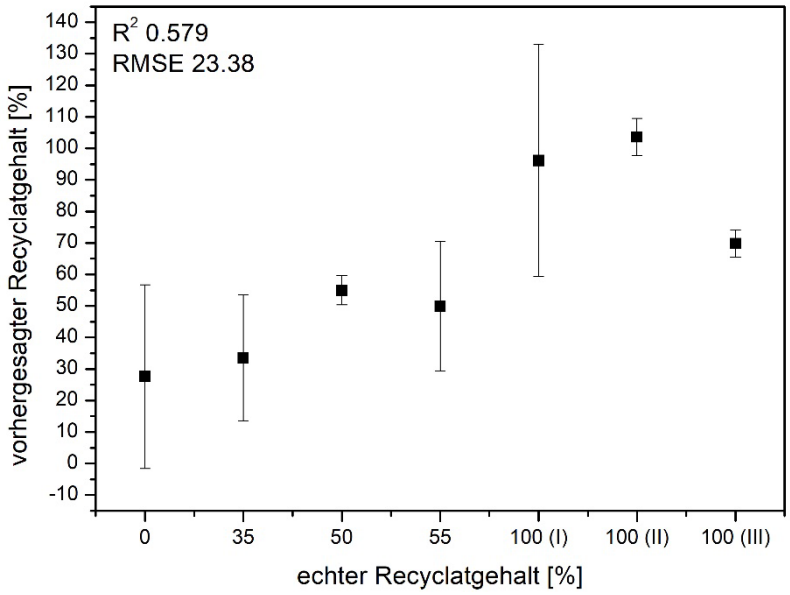

Abbildung 16: Vorhersage des Recyclatgehalts der Preforms aus NIR- und FT-IR-Spektren mittels linearer Regression mit leave-one-out-Crossvalidierung, Nutzung Wellenzahlen 700 bis 1760 cm^{-1} (FT-IR), Wellenlängen 1200-1600 nm (NIR), Vorverarbeitung mittels SNV, mehrere Proben für 100 % Recyclatgehalt untersucht (I-III).

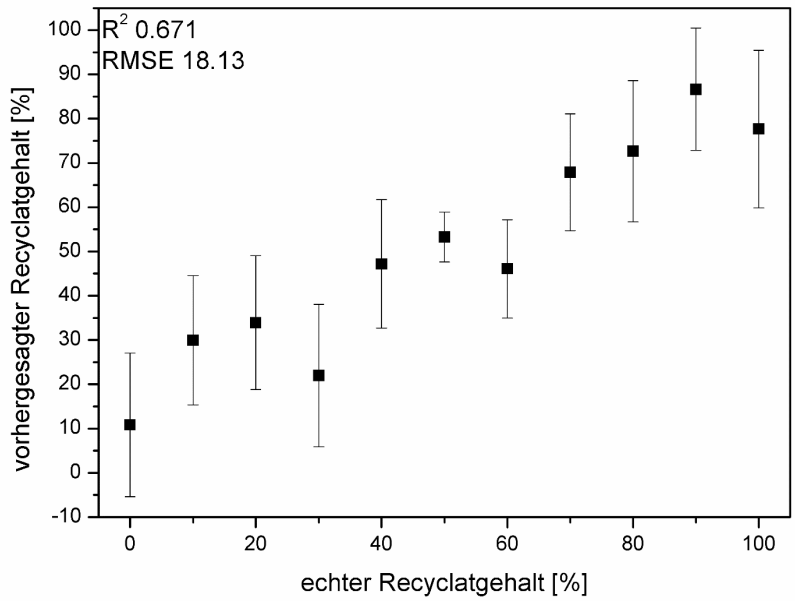

Abbildung 17: Vorhersage des Recyclatgehalts von Elektrospinningproben aus NIR- und FT-IR-Spektren mittels linearer Regression mit leave-one-out-Crossvalidierung, Nutzung Wellenzahlen 700 bis 1760 cm^{-1} (FT-IR), Wellenlängen 1200-1600 nm (NIR), Vorverarbeitung mittels SNV

Es gibt eine leichte Verbesserung des Bestimmtheitsmaßes und des RMSE gegenüber der einzelnen Betrachtung der spektroskopischen Analysemethoden bei den Elektrospinningproben (Tabelle 5).

Die NIRS-Messungen schneiden in den Vorhersageergebnissen besser ab. Durch die genutzte Leave-One-Out-Validierung ist dies jedoch nicht verwunderlich, da bei der NIRS eine größere Anzahl an Messungen durchgeführt wurde.

Tabelle 5: Vergleich der Vorhersagergebnisse (lineare Regression der spektroskopischen Methoden, einzeln und fusioniert)

Applikationsform	Messmethode	Bestimmtheitsmaß R^2	RMSE [%]
Preform	NIRS	0,941	8,49
	FT-IR	0,352	29,02
	Kombination NIRS – FT-IR	0,579	23,38
Elektrospinning	NIRS	0,529	21,67
	FT-IR	0,419	24,11
	Kombination NIRS – FT-IR	0,671	18,13

AP6 – Handlungsleitfaden, Wissenstransfer und Projektabschluss

Die spektroskopischen Methoden erweisen sich als vielversprechender Ansatz zur Quantifizierung des Recyclatgehalts in PET. Im Rahmen eines Vorgängerprojekts wurden bereits Granulate untersucht. In diesem Kontext haben sich bereits einige wesentliche Punkte herauskristallisiert, die Beachtung finden müssen. Es ist erforderlich, den Feuchtigkeitsgehalt der Granulate einzustellen. Aufgrund des Temperatureinflusses der Kontaktmesssonde ist eine strikte Einhaltung der Messzeit von entscheidender Bedeutung. Zudem ist eine einheitliche Schüttungshöhe erforderlich.
Im Rahmen dieses Projekts wurden Preforms analysiert, wobei sich weitere Einflussfaktoren ergaben. Um die Reproduzierbarkeit einzelner Messungen zu gewährleisten, sind Mehrfachmessungen erforderlich. Diese sollten randomisiert durchgeführt werden.

Die interne Validierung erfüllt die Zielsetzung gut, bei der externen Validierung gibt es teils starke Abweichungen zum deklarierten Recyclatgehalt.
Wie in den Kapiteln zu AP 3, AP 4 und im Vorgängerprojekt gezeigt, ist es schwierig eine gute Methode zu finden, die auch ausreichend robust ist. Die Herstellung eines einheitlichen Probenkörpers hat sich als entscheidende Voraussetzung herausgestellt, um die Anwendbarkeit der Methoden im Allgemeinen zu überprüfen. Im Vorgängerprojekt wurde festgestellt, dass die Form und Farbe der Proben, einen großen Einfluss auf die Ergebnisse bei spektroskopischen Messungen haben. Preforms haben eine ähnlichere äußere Gestalt als Granulate und v.a. die Probenkörper, die beim Elektrospinning erhalten wurden, haben ein sehr ähnliches Aussehen. Ein lokales Modell kann hier den Recyclatgehalt entsprechend besser abbilden. Auch war es hier möglich, einen großen Konzentrationsbereich abzudecken.

Innerhalb der Projektlaufzeit konnten die Ergebnisse im Jahr 2023 beim Professorentreff der Baumann-Gonser-Stiftung in Kaiserslautern in einem Vortrag vorgestellt werden. Nach Projektende ist im November 2024 eine weitere Präsentation im Rahmen dieser Veranstaltung in Freising geplant. Ebenfalls nach Projektende wurde die Ergebnisse auf einer internationalen Konferenz mit einem Posterbeitrag vorgestellt (39th EBC Congress and 6th Brewers Forum, Lille). Eine wissenschaftliche Publikation ist derzeit in Arbeit.
In Abbildung 18 ist ein Handlungsleitfaden dargestellt, welcher auf Basis der Projektergebnisse dieses Projekts und des Vorgängerprojekts „PETransparency“ entstanden ist und Informationen aus der Literatur einfließen lässt (Matissek et al. 2018; Schwedt 1996).

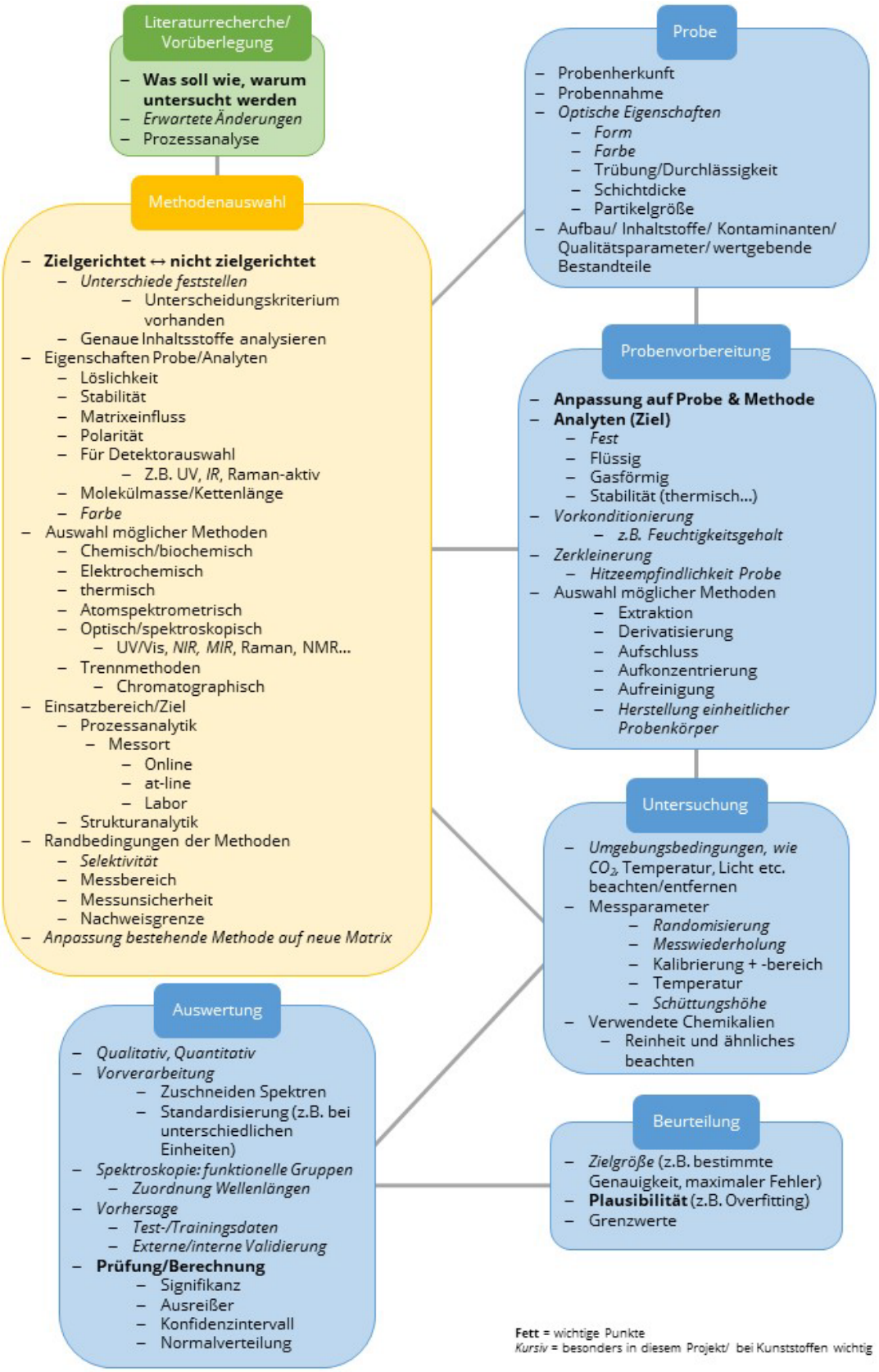

Abbildung 18: Handlungsleitfaden auf Basis der Projekterkenntnisse für eine Übertragung auf allgemeine Untersuchungen

• die wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Die Personalkosten wurden wie geplant für die wissenschaftliche Mitarbeiterin und für eine studentische Hilfskraft verausgabt.
Die Sachausgaben wurden nur zu einem geringen Teil verausgabt, da v.a. spektroskopische Messmethoden genutzt wurden. Die getätigten Ausgaben dienten zur Zerkleinerung und Aufbewahrung der Proben sowie zum Aufbau der Messumgebung und zur Messung der Proben.
Bei den Dienstreisen sind keine Kosten während der Projektlaufzeit angefallen. Projektpartnertreffen fanden online und vor Ort in der TH OWL statt. Eine Konferenzteilnahme fand erst nach Projektende statt. Aufgrund der kurzen Projektlaufzeit und meist lange im Voraus terminierte Beitragseinreichungsfristen konnte während der Projektlaufzeit an keiner Konferenz teilgenommen werden.

• die Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Projektarbeiten

Laut der EU-Richtlinie 2019/904 sollen im Jahr 2025 ein Recyclinganteil von 25 % und im Jahr 2030 ein Anteil von 30 % in PET-Flaschen vorhanden sein (Richtlinie (EU) 2019/904 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 5. Juni 2019 über die Verringerung der Auswirkungen bestimmter Kunststoffprodukte auf die Umwelt 2019).

Aufgrund dessen besteht die Notwendigkeit, den Recyclatgehalt entweder im Ausgangsmaterial oder den Zwischen- und Endprodukten zu bestimmen. Es besteht der Bedarf bei der kunststoffverarbeitenden Industrie dies zu überprüfen, um sich nicht auf die wahrheitsgemäße Auslobung zu verlassen. Auch kann sich eine Prozessanpassung bei Einsatz eines höheren Recyclatgehalts aufgrund anderer mechanischer und thermischer Eigenschaften ergeben. Dafür sollte eine Methode entwickelt werden, die einfach einsetzbar ist und robust gegenüber Rohstoffänderungen.

Im Folgenden sind wichtige Punkte für die Notwendigkeit der Untersuchung genannt, welche sich gegenüber dem vorherigen Projekt (PETransparency) nicht geändert haben:

- Transparenz für einen fairen Wettbewerb
- Potential zur Qualitätsüberwachung
- Pflicht gegenüber dem Verbraucher
- Gleichbleibende Produktanforderungen bei steigendem Recyclinganteil
- Qualitativ
    - Detektion Kontaminanten
    - Ermittlung Existenz Recyclingmaterialien
- Quantitativ
    - Ermittlung möglicher Kontaminationsgrößen
    - Ermittlung Recyclinganteil

Um die Recyclatgehalte zu bestimmen, wurden flüchtige Verbindungen in Granulaten analysiert und Preforms und Elektrospinningproben mittels verschiedener spektroskopischer Methoden untersucht.

• der voraussichtliche Nutzen, insbesondere die Verwertbarkeit des Ergebnisses - auch konkrete Planungen für die nähere Zukunft - im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Die durchgeführten Arbeiten zielen auf die Entwicklung einer Methode ab, die eine Unterscheidung von Neuware und Recyclat sowie die Ermittlung des Recyclatgehalts in verschiedenen PET-

Applikationsformen ermöglicht. Der potenzielle Nutzen dieser Methode liegt in der Anwendung in der kunststoffverarbeitenden Industrie zur Überwachung der Qualität von Rohstoffen und Produkten. Dazu ist die Entwicklung einer einfach anzuwendenden und robusten Schnellmethode erforderlich.
Für die weitere Nutzung ist eine Grundlage mit einem lokalen Modell gelegt. In Zukunft muss dieses Modell erweitert werden und robust genug sein, um auf verschiedene Neuwaren, Recyclate und deren Mischungen reagieren.
Anhand des erstellten Handlungsleitfadens kann die Untersuchung anderer Kunststoffe bzw. allgemein gefasster die Grundüberlegungen in anderen Forschungsprojekten erleichtert werden.

• der während der Durchführung des Vorhabens dem Zuwendungsempfänger bekannt gewordenen Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Bei der ausführlichen Darstellung der Arbeiten unter AP 1 sind verschiedene Ergebnisse auf dem Gebiet des Vorhabens ausführlich dargestellt, was hier nur kurz zusammengefasst wird. Es wurden oftmals Flakes/Granulate und Flaschen untersucht. Angewendete Methoden sind oft spektroskopische Methoden und die Untersuchung der flüchtigen Verbindungen.
Zappi et al. haben Flaschen spektroskopisch untersucht und konnten dabei eine gute Vorhersage im Bereich von 10 bis 50 % Recyclat erreichen (Zappi et al. 2024). In mehreren Publikationen aus dem Jahr 2022 wurden PET Pellets und Flaschen auf ihre flüchtigen Verbindungen, thermischen Eigenschaften und spektroskopisch untersucht. Es konnten dort Unterschiede zwischen Neuware und Recyclat detektiert werden, Markerverbindungen identifiziert werden und bereits Vorhersagen zum Gehalt getroffen werden (Peñalver et al. 2022a; Peñalver et al. 2022b; Celik et al. 2022; Li et al. 2022; Hao et al. 2022).

• die erfolgten oder geplanten Veröffentlichungen des Ergebnisses nach Nr. 5 der NABF

Innerhalb der Projektlaufzeit konnten die Ergebnisse im Jahr 2023 beim Professorentreff der Baumann-Gonser-Stiftung in Kaiserslautern in einem Vortrag vorgestellt werden. Nach Projektende ist im Jahr 2024 eine weitere Teilnahme an dieser Veranstaltung in Freising geplant. Ebenfalls nach Projektende wurde die Ergebnisse auf einer internationalen Konferenz mit einem Posterbeitrag vorgestellt (39th EBC Congress and 6th Brewers Forum, Lille). Eine wissenschaftliche Publikation ist derzeit in Arbeit.

Literaturverzeichnis

Alvarado Chacon, Fresia; Brouwer, Marieke T.; van Thoden Velzen, Eggo Ulphard (2020): Effect of recycled content and rPET quality on the properties of PET bottles, part I: Optical and mechanical properties. In: *Packag Technol Sci* 33 (9), S. 347–357. DOI: 10.1002/pts.2490.

Badia, J. D.; Strömberg, E.; Karlsson, S.; Ribes-Greus, A. (2012): The role of crystalline, mobile amorphous and rigid amorphous fractions in the performance of recycled poly (ethylene terephthalate) (PET). In: *Polymer Degradation and Stability* 97 (1), S. 98–107. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2011.10.008.

Benyathiar, Patnarin; Kumar, Pankaj; Carpenter, Gregory; Brace, John; Mishra, Dharmendra K. (2022): Polyethylene Terephthalate (PET) Bottle-to-Bottle Recycling for the Beverage Industry: A Review. In: *Polymers* 14 (12). DOI: 10.3390/polym14122366.

Cabanes, A.; Valdés, F. J.; Fullana, A. (2020): A review on VOCs from recycled plastics. In: *Sustainable Materials and Technologies* 25, e00179. DOI: 10.1016/j.susmat.2020.e00179.

Celik, Yasemin; Shamsuyeva, Madina; Endres, Hans Josef (2022): Thermal and Mechanical Properties of the Recycled and Virgin PET-Part I. In: *Polymers* 14 (7). DOI: 10.3390/polym14071326.

Del López, María Mar Castro; Ares Pernas, Ana Isabel; Abad López, Mª José; Latorre, Aurora Lasagabaster; López Vilariño, J. M.; González Rodríguez, Mª Victoria (2014): Assessing changes on poly(ethylene terephthalate) properties after recycling: Mechanical recycling in laboratory versus postconsumer recycled material. In: *Materials Chemistry and Physics* 147 (3), S. 884–894. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2014.06.034.

Dutra, Camila; Pezo, Davinson; Freire, Maria Teresa de Alvarenga; Nerín, Cristina; Reyes, Felix Guillermo Reyes (2011): Determination of volatile organic compounds in recycled polyethylene terephthalate and high-density polyethylene by headspace solid phase microextraction gas chromatography mass spectrometry to evaluate the efficiency of recycling processes. In: *Journal of chromatography. A* 1218 (10), S. 1319–1330. DOI: 10.1016/j.chroma.2010.12.099.

Fabris, Samanta; Freire, Maria Teresa de Alvarenga; Wagner, Roger; Reyes, Felix Guillermo (2010): A method to determine volatile contaminants in polyethylene terephthalate (PET) packages by HDC-GC-FID and its application to post-consumer materials. In: *Ciênc. Tecnol. Aliment.* 30 (4), S. 1046–1055. DOI: 10.1590/S0101-20612010000400033.

Fliedner, N. H.; Lohweg, V.; Al-Karawi, C.; Pein-Hackelbusch, M. (2023): A Novel Spectroscopic Approach for Vaseline Quality Discrimination. In: *2023 IEEE 21st International Conference on Industrial Informatics (INDIN)*. DOI: 10.1109/INDIN51400.2023.10218318.

Hao, Tian-Ying; Lin, Qin-Bao; Wu, Xue-Feng; Wu, Si-Liang; Zhong, Huai-Ning; Dong, Ben et al. (2023): Authentication of recycled and virgin polyethylene terephthalate based on UPLC-Q-TOF-MS using non-volatile organic compounds and chemometrics. In: *Food additives & contaminants. Part A, Chemistry, analysis, control, exposure & risk assessment* 40 (8), S. 1114–1130. DOI: 10.1080/19440049.2023.2227732.

Hao, Tian-Ying; Xu, Xiaowen; Lin, Qin-Bao; Wu, Si-Liang; Wu, Xue-Feng; Hu, Jia-Ling et al. (2022): Rapid discrimination of recycled and virgin poly(ethylene terephthalate) based on non-targeted screening of semi-volatile organic compounds using a novel method of DSI/GC×GC-Q-TOF-MS coupled with various chemometrics. In: *Food Packaging and Shelf Life* 34, S. 100978. DOI: 10.1016/j.fpsl.2022.100978.

Li, Hanke; Wu, Xuefeng; Wu, Siliang; Chen, Lichang; Kou, Xiaoxue; Zeng, Ying et al. (2022): Machine learning directed discrimination of virgin and recycled poly(ethylene terephthalate) based on non-targeted analysis of volatile organic compounds. In: *Journal of hazardous materials* 436. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2022.129116.

Masmoudi, Fatma; Fenouillot, Françoise; Mehri, Afef; Jaziri, Mohamed; Ammar, Emna (2018): Characterization and quality assessment of recycled post-consumption poly(ethylene terephthalate)

(PET). In: *Environmental science and pollution research international* 25 (23), S. 23307–23314. DOI: 10.1007/s11356-018-2390-7.

Matissek, Reinhard; Fischer, Markus; Steiner, Gabriele (2018): Lebensmittelanalytik. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.

Nerin, C.; Albiñana, J.; Philo, M. R.; Castle, L.; Raffael, B.; Simoneau, C. (2003): Evaluation of some screening methods for the analysis of contaminants in recycled polyethylene terephthalate flakes. In: *Food additives and contaminants* 20 (7), S. 668–677. DOI: 10.1080/0265203031000109503.

Peñalver, Rosa; Marín, Cristina; Arroyo-Manzanares, Natalia; Campillo, Natalia; Viñas, Pilar (2022a): Authentication of recycled plastic content in water bottles using volatile fingerprint and chemometrics. In: *Chemosphere* 297, S. 134–156. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.134156.

Peñalver, Rosa; Zapata, Félix; Arroyo-Manzanares, Natalia; López-García, Ignacio; Viñas, Pilar (2022b): Raman spectroscopic strategy for the discrimination of recycled polyethylene terephthalate in water bottles. In: *J Raman Spectroscopy*, Artikel jrs.6457. DOI: 10.1002/jrs.6457.

Pinter, Elisabeth; Welle, Frank; Mayrhofer, Elisa; Pechhacker, Andreas; Motloch, Lukas; Lahme, Vera et al. (2021): Circularity Study on PET Bottle-To-Bottle Recycling. In: *Sustainability* 13 (13), S. 7370. DOI: 10.3390/su13137370.

Raheem, Ademola Bolanle; Noor, Zainura Zainon; Hassan, Azman; Abd Hamid, Mohd Kamaruddin; Samsudin, Sani Amril; Sabeen, Ali Hussein (2019): Current developments in chemical recycling of post-consumer polyethylene terephthalate wastes for new materials production: A review. In: *Journal of Cleaner Production* 225, S. 1052–1064. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.04.019.

Richtlinie (EU) 2019/904 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 5. Juni 2019 über die Verringerung der Auswirkungen bestimmter Kunststoffprodukte auf die Umwelt (2019). In: *Amtsblatt der Europäischen Union* (L 155/1).

Schwedt, Georg (1996): Taschenatlas der Analytik. 2., überarb. und erw. Aufl. Stuttgart, New York: Thieme (Flexibles Taschenbuch).

van Thoden Velzen, Eggo Ulphard; Brouwer, Marieke T.; Stärker, Carina; Welle, Frank (2020): Effect of recycled content and rPET quality on the properties of PET bottles, part II: Migration. In: *Packag Technol Sci* 33 (9), S. 359–371. DOI: 10.1002/pts.2528.

Zappi, Alessandro; Biancolillo, Alessandra; Kassouf, Nicholas; Marassi, Valentina; Morozzi, Pietro; Tositti, Laura; Melucci, Dora (2024): Quantification of Recycled PET in Commercial Bottles by IR Spectroscopy and Chemometrics. In: *Analytica* 5 (2), S. 219–232. DOI: 10.3390/analytica5020014.