

Entwicklung von Advanced Markern für die Trennung problematischer Kunststoffe am Beispiel von Polyoxymethylenen

Ergebnisbericht zu „PLASTMARK“ (Version vom 06.12.2022)

FFG-Projekt Nr. FO999887845_15072021_103427292

Impressum

Medieninhaber, Verleger und Herausgeber:

Bundesministerium für Klimaschutz, Umwelt, Energie, Mobilität, Innovation und Technologie, Radetzkystraße 2, 1030 Wien

Autorinnen und Autoren: Christoph Olscher, Aleksander Jandric, Christian Zafiu, Robert Lielacher, Christoph Lechner und Florian Part (Projektleitung)

Wien, 2022. Stand: 30. November 2022

Copyright und Haftung:

Auszugsweiser Abdruck ist nur mit Quellenangabe gestattet, alle sonstigen Rechte sind ohne schriftliche Zustimmung des Medieninhabers unzulässig.

Es wird darauf verwiesen, dass alle Angaben in dieser Publikation trotz sorgfältiger Bearbeitung ohne Gewähr erfolgen und eine Haftung des Bundeskanzleramtes und der Autorin/des Autors ausgeschlossen ist. Rechtausführungen stellen die unverbindliche Meinung der Autorin/des Autors dar und können der Rechtsprechung der unabhängigen Gerichte keinesfalls vorgreifen.

Rückmeldungen: Ihre Überlegungen zu vorliegender Publikation übermitteln Sie bitte an empfaenger@bmk.gv.at.

Vorwort

Der neue Aktionsplan für die Kreislaufwirtschaft in der Europäischen Union beinhaltet ambitioniert Ziele für die Abfallwirtschaft, darunter die Erhöhung der Recyclingquote von Kunststoffen. Aufgrund der vielen verschiedenen Kunststofftypen, die sich nicht nur aus dem Basispolymer, sondern auch aus Additiven und Füllstoffen zusammensetzen, ist die derzeitige mechanische Kunststoffsortierung jedoch stark limitiert. Hier werden innovative Ansätze gebraucht, die es möglich machen Kunststoffe, die durch bisherige Trennverfahren nicht aus dem Abfallstrom abgeschieden werden können, doch abzutrennen und so die Homogenität der resultierenden Kunststoffabfallströme zu erhöhen. Ein innovativer Ansatz ist die sogenannte markerbasierte Sortierung (engl. *tracer-based sorting* [TBS]). Bei der markerbasierten Sortierung werden Marker auf oder in Kunststoffprodukte eingebracht, um die Sortierung zu verbessern. Diese Marker können durch automatisierte sensor-gestützte Detektionsmethoden, wie Nah-Infrarot-Spektroskopie, Röntgenfluoreszenz-Spektroskopie oder Spektroskopie im ultravioletten oder sichtbaren Bereich, erkannt werden. Es wäre also möglich, den unterschiedlichen Kunststofftypen durch den Einsatz mehrerer Marker einen spezifischen Fingerprint zuzuordnen, welcher während des Sortierungsprozesses verwendet werden kann, um den Kunststofftyp zu identifizieren und so in homogene bzw. sortenreine Fraktionen abzutrennen.

Das Projekt „PLASTMARK“, welches im Rahmen des Nano-EHS-Programms gefördert bzw. auf Basis des Österreichischen Aktionsplan Nanotechnologie (ÖNAP) basiert, zielte darauf ab, eine Methode zur Auswahl von Markersubstanzen zu entwickeln. Zur Markerauswahl bzw. -eingrenzung wurden wissenschaftliche Publikationen nach TBS-fähigen Substanzen durchsucht und die dazugehörigen physio-chemischen Eigenschaften sowie toxikologischen Daten aus relevanten Datenbanken und Sicherheitsdatenblättern entnommen. Als theoretischer Business-Case wurde der technische Kunststoff Polyoxymethylene (POM) aus Elektrischen und elektronischen Altgeräten gewählt, da dieser Abfallstrom derzeit kaum recycelt, obwohl er einen wertvollen Stoffstrom darstellt. Die ausgewählten Marker wurden im anschließenden experimentellen Projektteil in POM eingearbeitet, um die Anwendbarkeit im Labormaßstab zu überprüfen („proof of concept“). Dazu wurden Prüfkörper aus POM mit Marker hergestellt und verschiedenen mechanische Tests durchgeführt, um am Ende die Detektierbarkeit der Marker sowie die Recyclingfähigkeit im Labor zu testen.

Das gesamte Projektteam bedankt sich für die Förderung des PLASTMARK-Projekts und wünscht ihnen viel Vergnügen beim Lesen des vorliegenden Ergebnisberichtes.

Inhalt

Impressum	2
Vorwort	3
Inhalt	4
Zusammenfassung	6
1 Hintergrund	8
1.1 Kunststoffrecycling in der EU.....	8
1.2 Technische Kunststoffe – Fallbeispiel Polyoxymethylen	10
1.3 Markerbasierte Sortierung von Kunststoffen.....	13
1.4 Projektziele	13
2 Auswahl und Bewertung von Markersubstanzen	15
2.1 Methodische Herangehensweise	15
2.2 Detektionsmethoden.....	16
2.3 Beschreibung der ausgewählten Marker.....	22
2.3.1 Y ₂ O ₃ und CeO ₂	23
2.3.2 PTCDA.....	24
3 Konzeptioneller Nachweis des Marker-Einsatzes in POM	26
3.1 Herstellung der Pellets und Prüfkörper	26
3.2 Materialprüfung.....	28
3.3 Detektion der Marker	32
3.3.1 Angewandte Methoden.....	32
3.3.2 Detektion von Y ₂ O ₃	33
3.3.3 Detektion von CeO ₂	36
3.4 Experimentelle Beurteilung der Recyclingfähigkeit	40
3.4.1 Szenario 1: Geschlossener Kreislauf für POM-Marker-Polymerkomposite	41
3.4.2 Szenario 2: Thermische Verwertung von Kunststoffabfällen und mögliche Rückgewinnung der Marker	45
3.5 Beurteilung der Wirtschaftlichkeit aus Herstellersicht	52
4 Fazit & Empfehlungen	59
Tabellenverzeichnis	63
Abbildungsverzeichnis	65
Literaturverzeichnis	67
Abkürzungen	74

Anhang I	76
Anhang II	77

Zusammenfassung

Kunststoffe sind aufgrund ihrer guten mechanischen, chemischen und thermischen Eigenschaften in der heutigen Zeit ein allgegenwärtiges Material. Die hohen Produktionsmengen, die weitverbreitete Nutzung und die Verarbeitung von unterschiedlichsten Additiven in Kunststoffprodukten machen eine kontinuierliche Regelung der Kunststoffproduktion, Entsorgung und Verwertung notwendig. In der Europäischen Union werden daher ambitionierte Ziele in der Umstellung von einer linearen Abfallwirtschaft auf eine Kreislaufwirtschaft durch den neuen Aktionsplan für die Kreislaufwirtschaft eingeführt. Die größte Herausforderung im Kunststoffrecycling ist die mechanische Sortierung der verschiedenen Kunststoffarten in hoher Homogenität (Sortenreinheit) aus gemischten Abfallströmen. Um Limits von bestehenden Sortiersystemen auszugleichen, bedarf es innovativer Methoden. Eine dieser Methoden ist die markerbasierte Sortierung (TBS). Durch den Einsatz von Markermaterialien in und auf Kunststoffprodukten können diese mit einem einzigartigen Fingerprint versehen werden, der über sensorbasierte Detektionsmethoden erkannt werden kann und so die Aussortierung ermöglicht.

Das PLASTMARK-Projekt hatte das Ziel, einen Konzeptnachweis von TBS mittels der Einbringung von drei selektierten Markern in Polyoxymethylen (POM) zu liefern. Dabei sollte die Kreislauf-tauglichkeit der Markermaterialien und resultierenden Kunststoff-Marker Verbundmaterialien mitbetrachtet werden, sowie der bisherige Stand der Abfallwirtschaft analysiert werden. Dafür wurden mittels einer ausführlichen Recherche in aktueller, wissenschaftlicher Literatur Markermaterialien identifiziert und anschließend ein Konzept entwickelt, das die Selektion von Markern für den praktischen Einsatz ermöglichte. In dem Konzept wurden Parameter integriert, die sicherheitsrelevante, umweltrelevante und wirtschaftliche Aspekte betrachten und so REACH-konformität und Nachhaltigkeit gewährleisten.

Neben der entwickelten Auswahlmethode für die Marker wurde eine Analyse von sensorbasierenden Detektionsmethoden durchgeführt und diese nach ihrem jeweiligen technologischen Reifegrad (TRL) in der Kunststoffsortierung gelistet. Auf Basis der TRL-Liste und dem Selektionsprozess wurden die Marker Y_2O_3 , CeO_2 und PTCDA für den praktischen Einsatz ausgewählt, vom Projektpartner Polymerwerkstatt GmbH bestellt und in POM Copolymer (C13-R) und Homopolymer (H-500) in einer Verdünnungsreihe (0,1; 1, 10, 100, 1000 ppm)

eingebraucht. Die resultierenden Pellets wurden einem Spritzgussverfahren in Prüfkörper gegossen. Sowohl Pellets als auch Prüfkörper wurden verschiedenen Materialprüfverfahren unterzogen. Im Vergleich konnte durch die Materialtests (mit Ausnahme eines Ausreißers) kein Einfluss der Marker auf die getesteten Eigenschaften der Prüfkörper festgestellt werden. Mittels RFA wurde die Detektion der Marker in POM untersucht. Hier ergab sich, dass sowohl Y_2O_3 als auch CeO_2 in POM-Kunststoffen detektierbar sind. Der Y_2O_3 Marker konnte auch in einer geringen Konzentration und bei geringer Messzeit gut detektiert werden, was ihn für den Einsatz in großtechnischen Versuchen unter realen Bedingungen geeigneter macht als CeO_2 , welches nur unter idealisierten Laborbedingungen detektiert werden konnte. PTCDAs war als Marker für die Detektion mit NIR vorgesehen gewesen, allerdings wurde es aufgrund einer Änderung der Gefahrenklasse unter REACH als potentiell gesundheitsschädigend eingestuft und deswegen die Arbeit damit beendet.

Als geeignetster Marker wurde Y_2O_3 für die Überprüfung der Recyclingfähigkeit verwendet. Dazu wurden 2 Szenarien erstellt: 1) Geschlossener Kreislauf für POM-Marker-Komposite und 2) Thermische Verwertung und Rückgewinnung der Marker. In Szenario 1 wurden mögliche Änderungen der POM-Marker bei mehreren Recyclingzyklen experimentell untersucht. Dazu wurden die Proben einer dreifachen Re-Pelletierung unterzogen und wieder auf ihre Materialeigenschaften und Detektierbarkeit überprüft. Es konnten hierbei keine signifikanten Unterschiede zum Re-Pelletierten virgin POM festgestellt werden. In Szenario 2 wurde der Verbleib der Marker nach thermischer Verwertung sowie eine mögliche Rückgewinnung untersucht. Dafür wurden Y_2O_3 -POM Pellets über eine thermogravimetrische Analyse (TGA) verbrannt und mittels Rasterelektronenmikroskop und Energiedispersiver Röntgenspektroskopie (REM-EDX) untersucht. REM-EDX konnte den Verbleib der Marker in der Verbrennungsasche bestätigen. Für die ökonomische Betrachtung des TBS mit Y_2O_3 wurde ein ideales, fiktives Szenario für eine Wirtschaftlichkeitsrechnung aufgestellt. Dabei konnte berechnet werden, dass die Produktionskosten von Marker-POM Verbundstoffen primär von den Kosten des Kunststoffes und den Arbeitskosten abhängig sind. Im dargestellten idealen, fiktiven Szenario war es möglich, bereits nach einem Recyclingzyklus einen Gewinn zu erwirtschaften.

Das Forschungsprojekt hat gezeigt, dass das TBS-Konzept hohes Potenzial hat, um die Recyclingrate insbesondere von hochwertigen/teuren technischen Kunststoffen zu verbessern. Es müssen jedoch noch vertiefende Studien zur Umweltverträglichkeit und Wirtschaftlichkeit sowie großtechnische Versuche durchgeführt werden, um TBS zukünftig in einem bestehenden Abfallwirtschaftssystem etablieren zu können.

1 Hintergrund

Mit dem „Green Deal“ hat die Europäische Union (EU) die Grundlage geschaffen, um bis 2050 Klimaneutralität zu erreichen und das Wirtschaftswachstum von der Ressourcennutzung zu entkoppeln (European Commission, 2019a). Auf dem Green Deal basieren zum Beispiel der Aktionsplan für die Kreislaufwirtschaft (engl. *circular economy package*) oder die EU-Strategie für Kunststoffe in der Kreislaufwirtschaft oder die VO (EU) 2018/1999 (European Commission, 2018a, 2018b, 2020a). Zur Erreichung der Klimaneutralität gemäß VO (EU) 2021/1119 sollen die Treibhausgasemissionen bis 2030 um 55% im Vergleich zu 1990 zu senken. Hinsichtlich Kunststoffabfälle ist gemäß Richtlinie (EU) 2019/904 der Rezyklatanteil für PET-Getränkeflaschen bis 2030 auf mind. 30% sowie die Sammelrate für getrennt gesammelte Kunststoff-Einweg-Verpackungen bis 2029 auf 90 Gewichtsprozent der Produktionsmenge des Vorjahres zu erhöhen. Des Weiteren existiert ein Verbot zur In-Verkehr-Bringung von oxo-abbaubaren Kunststoffartikeln (European Commission, 2019b, 2021). Diese Maßnahmen adressieren vorwiegend Kunststoff-Verpackungsmaterialien, jedoch ist dies nur ein Teil des Umweltproblems, da Verpackungsmaterialien derzeit rund 40,5% der Nachfrage in der EU ausmachen, wie es im Folgenden näher erläutert wird.

1.1 Kunststoffrecycling in der EU

Weltweit werden derzeit ca. 367 Millionen Tonnen an Neukunststoffen produziert, 55 Millionen Tonnen davon in der EU ((PlasticsEurope, 2021)). Die geschätzte Kunststoffnachfrage in der EU (EU27 + Liechtenstein, Norwegen und Island.) lag im Jahr 2020 bei 49,1 Millionen Tonnen. Davon werden ca. 40,5 % für Verpackungen, 20,4 % im Baugewerbe, 8,8% in der Automobilindustrie und 6,2% im Elektroniksektor eingesetzt. Die restlichen 24,1 % werden für andere Endnutzermärkte, wie Haushalt / Freizeit & Sport, Landwirtschaft etc., eingesetzt. Am Ende der Nutzungsdauer werden 29,5 Millionen Tonnen als Post-Consumer-Abfall gesammelt, davon werden derzeit ca. 34,6% recycelt, 42 % energetisch verwertet und 23,4 % werden abgelagert bzw. deponiert. Hervorzuhaben ist hierbei der Verpackungssektor, der bereits eine Recyclingrate von ca. 41 % aufweist (PlasticsEurope, 2016, 2021).

Im Vergleich dazu sind die Kunststoffrecyclingraten in anderen Sektoren wesentlich niedriger. Laut Lase et al. (2021) werden zum Beispiel nur ca. 22% des Altkunststoffs aus Elektronikgeräten (engl. *waste of electric- and electronic equipment [WEEE]*) recycelt. Dieser Status

quo verdeutlicht die Dringlichkeit bzw. den Handlungsbedarf, um das in der EU-Richtlinie 2012/19/EU festgelegte Recyclingziel für WEEE von 55 und 80% (je nach Gerätekategorie) tatsächlich erreichen zu können (European Commission, 2012). Im Falle der Kunststoffabfälle aus WEEE, aber auch aus der Automobilindustrie und des Baugewerbes, zeigt sich, dass die größte Herausforderung die Heterogenität der jeweiligen Abfallströme ist, selbst dann noch, wenn Kunststoffe getrennt von anderen Materialien gesammelt werden (Brunner et al., 2015; Jandric et al., 2020).

Gemischte Kunststoffabfälle werden nach dem derzeitigen Stand der Technik entweder direkt thermisch verwertet bzw. energetisch genutzt oder spezielle Sortieranlagen zum mechanischen Recycling zugeführt – wie z.B. im Zuge der getrennten Hohlkörpersammlung und mechanischen Auftrennung von Polyethylenterephthalat (PET), Polyethylen (PE) oder Polypropylen (PP) zur anschließenden Herstellung von Regranulaten oder lebensmitteltauglichen Reflakes. Generell durchlaufen Kunststoffabfälle verschiedene physikalische Trenn-, Verarbeitungs- und Waschprozesse, um möglichst sortenreine Zielfractionen herzustellen. Die mechanische Sortierung beinhaltet verschiedene Prozesse, wie ballistische Separation, Siebung, Magnetabscheider, Schwimm-Sink-Separatoren, und erfolgt häufig voll automatisiert mittels Sensoren, die auf Basis der Nahinfrarot- (NIR) oder Röntgenfluoreszenzspektroskopie funktionieren (UBA, 2021). Lebensmitteltaugliche Kunststofffraktionen, wie PET-Refakes, müssen nach der Sortierung zusätzliche Prozesse durchlaufen, um Aromastoffe oder andere Störstoffe zu entfernen. Mit solchen Sortier- bzw. Recyclingtechniken werden sortenreine Zielfractionen aus Polyethylen Terephthalat (PET), HDPE, LDPE (high-density bzw. low-density PE), Polyvinylchlorid (PVC), Polystyrol (PS) und PP hergestellt, die dem stofflichen Recycling zur Wiedereinschmelzung dieser Thermoplasten zugeführt werden. Diese sind auch die am häufigsten produzierten Kunststoffe. In der Literatur (vgl. z.B. Van Eygen et al. (2018)) wird darauf hingewiesen, dass innovative Recyclingtechnologien sowie Umstrukturierungen der bestehenden Prozessabläufe notwendig sind, um die zukünftigen Recyclingziele tatsächlich erreichen zu können .

Da Verpackungsabfälle nur ein Teil des Umweltproblems sind, liegt der Fokus im gegenständlichen Projekt auf sogenannten technischen Kunststoffen, die beispielsweise für Elektronikgeräte eingesetzt werden. Aufgrund der hohen technischen Anforderungen in der Elektronikbranche werden technische Kunststoffe mittels funktioneller Füllstoffe bzw. spezieller Additive modifiziert. Obwohl technische Kunststoffe einen relativ hohen Marktpreis aufweisen, werden diese am Ende der Nutzungsdauer zumeist nur thermisch verwertet, da ihre sortenreine Aussortierung aus gemischten Abfallströmen technisch sehr aufwendig und somit kostspielig ist.

1.2 Technische Kunststoffe – Fallbeispiel Polyoxymethylen

Unter technischen Kunststoffen (engl. *engineered thermoplastics*) werden Kunststofftypen zusammengefasst, die im Vergleich zu anderen Kunststoffen verbesserte thermische und mechanische Stabilität aufweisen. Diese besonderen Eigenschaften sind vergleichbar zu verschiedenen Metallen, wobei technische Kunststoffe ein relativ geringeres Gewicht aufweisen. Des Weiteren weisen sie eine hohe Korrosionsresistenz und geringen Reibungskoeffizient auf. So können zum Beispiel technische Kunststoffe als Teile von diversen Maschinen und Geräte eingesetzt werden, die kontinuierlicher Abnutzung ausgesetzt sind. Zu technischen Kunststoffen zählen zum Beispiel PA (Polyamid), PBT (Polybutyleneterephthalat), PC (Polycarbonat), PET, PMMA (Polymethylmethacrylat), POM (Polyoxymethylen), ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol) oder Polyphenylenether (PPE) (Bussink, 1989; Foy, 1969).

Im gegenständlichen Projekt wurde POM als Fallbeispiel gewählt, da es sehr häufig als abriebbeständiges Bauteil für diverse Elektronikgeräte (z.B. Zahnräder für Drucker) eingesetzt wird und ein Recycling von WEEE-Kunststoffen generell eine technische Herausforderung ist. POM wird auch häufig für Klammern, Scheiben für elektronische Geräten oder in der Automobilindustrie, sowie in Sportartikeln oder als Fensterbeschläge im Bausektor eingesetzt (Lüftl et al., 2014). Ausschlaggebend für solche Anwendungen sind die inhärenten Eigenschaften des POM-Polymers, die Resistenz gegen die meisten Lösungsmittel und Treibstoffe, sowie die sehr gute Resistenz gegen mechanische Abnutzung (Omnexus, 2022). Nach dem derzeitigen Stand der Technik werden POM-basierte Bauteile nach der End-of-Life-Phase über die Elektroaltgeräte- oder Altfahrzeugsammlung und -behandlung entsorgt und daher mit anderen Kunststofftypen vermischt. In Tabelle 1 ist ersichtlich, dass sich POM aufgrund der inhärenten Eigenschaften sehr schlecht mit anderen Polymeren vermischen lassen. Dies verdeutlicht vor allem, dass POM beim Recycling gemischter Kunststoffabfälle allgemein als Störstoff betrachtet wird und im Idealfall entweder bereits getrennt gesammelt, oder mittels sensorgestützter Sortiertechniken aussortiert werden müsste, um höhere Recyclingraten für technische Kunststoffe erzielen zu können.

Darüber hinaus wurde POM als Fallbeispiel gewählt, da die chemische Basis von POM aus Formaldehyd (als Monomer) besteht und daher auch eine Herausforderung hinsichtlich Arbeitnehmer*innenschutz darstellt. Die thermische Zersetzung während der Extrusion oder auch Müllverbrennung kann zu einer unbeabsichtigten Freisetzung bzw. Exposition toxischer Formaldehyd-Gase und somit zu gesundheitliche Schäden führen (siehe auch GHS-Gefahrenstoffkennzeichnung gemäß CLP-Verordnung). Daher ist es aus arbeitsschutztechnischen Gründen notwendig, ausreichende Belüftung zu garantieren und anderweitige

Schutzmaßnahmen zu verwenden, um vor allem eine inhalative Aufnahme während der Produktion und Entsorgung zu verhindern (Lüftl et al., 2014).

Tabelle 1: Mischbarkeit von Polymeren im Vergleich mit Fokus auf POM, dargestellt durch die rote Markierungen. Diese Information stammt vom VDI 2343 Blatt 5 – Recycling of electrical and electronic equipment – material and thermal recycling and removal. M ... Mischbar; NM ... Nicht mischbar; B ... Bindemittel notwendig, um mischbar zu werden.

	ABS	ASA	PA	PBT	SB	PC	PE-LD	PE-HD	PES	PET	PMMA	POM	PP-H	PP-HI	PS	PVC	SAN
ABS	-	M	B	NM	NM	M	NM	NM	NM	NM	M	NM	NM	NM	NM	M	M
ASA	M	-	B	NM	NM	M	NM	NM	NM	NM	M	NM	NM	NM	NM	M	M
PA	B	B	-	NM	B	B	B	B	NM	NM	NM	NM	B	B	B	NM	B
PBT	NM	NM	NM	-	NM	M	B	B	NM	M	NM	NM	B	B	NM	NM	NM
SB	NM	NM	B	NM	-	NM	B	B	NM	NM	NM	NM	B	B	M	NM	NM
PC	M	M	B	M	NM	-	NM	NM	M	M	M	NM	NM	NM	NM	NM	M
PE-LD	NM	NM	B	B	B	NM	-	M	NM	B	NM	NM	NM	M	B	NM	NM
PE-HD	NM	NM	B	B	B	NM	M	-	NM	B	NM	NM	NM	M	B	NM	NM
PES	NM	NM	NM	NM	NM	M	NM	NM	-	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM
PET	NM	NM	NM	M	NM	M	B	B	NM	-	NM	NM	B	B	NM	NM	NM
PMMA	M	M	NM	NM	NM	M	NM	NM	NM	NM	-	NM	NM	NM	NM	M	M
POM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	-	NM	NM	NM	NM	NM
PP-H	NM	NM	B	B	B	NM	NM	NM	NM	B	NM	NM	-	M	B	NM	NM
PP-HI	NM	NM	B	B	B	NM	M	M	NM	B	NM	NM	M	-	B	B	B
PS	NM	NM	B	NM	M	NM	B	B	NM	NM	NM	NM	B	B	-	NM	NM
PVC	M	M	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	M	NM	NM	NM	NM	-	M
SAN	M	M	B	NM	NM	M	NM	NM	NM	NM	M	NM	NM	NM	NM	M	-

1.3 Markerbasierte Sortierung von Kunststoffen

Sensorgestützte Sortierungssysteme sind bereits in den meisten Sortieranlagen innerhalb der EU zu finden. Die Effizienz während der Sortierung hängt zum einen von der Durchsatzleistung der Recyclinganlage, und zum anderen von der Selektivität sowie Sensitivität der Detektionsmethoden ab. Während der Detektion spielt wiederum die Kunststoffzusammensetzung eine große Rolle, da sehr unterschiedliche Polymere in Verwendung sind. Ein weiterer limitierender Faktor ist der Einsatz diverser Additive, wobei auch schon die Zusammensetzung einer bestimmten Kunststoffart sehr unterschiedlich sein kann. Im Idealfall wäre zuerst eine Sortierung nach Kunststoffarten mit anschließender Nachsortierung je nach genauer Additiv-Zusammensetzung erforderlich, um sortenreine und/oder mischbare Fraktionen zur Wiedereinschmelzung gewinnen zu können. So ist eine sortenreine Abtrennung insbesondere bei WEEE-Kunststoffen mit bromierten Flammschutzmitteln wichtig, um in weitere Folge die Grenzwerte gemäß RoHS-Verordnung einhalten zu können (Jandric et al., 2020). Hierbei setzen innovative Methoden wie die sogenannte markerbasierte Sortierung (engl. *tracer-based sorting* [TBS]) an, um die Umweltverträglichkeit verbessern sowie die Recyclingeffizienz von Recyclingkunststoffen steigern zu können (UBA, 2021). Zusammengefasst kann mittels TBS die Sortenreinheit erhöht und somit die Materialeigenschaften der Recyclingprodukte verbessert werden, um in weiterer Folge höhere Erlöse aus den gewonnenen Sekundärrohstoffen erzielen zu können (Mathieux et al., 2020).

Studien zur TBS, von (Woidasky et al., 2018; Woidasky et al., 2020), haben am Beispiel von Verpackungsmaterialien gezeigt, dass Markersubstanzen, die in Kunststoffetiketten oder Druckertinten eingearbeitet werden, einen Fingerprint ermöglichen, um so gezielt bestimmte Abfallfraktionen abtrennen zu können. Bei zukünftigen TBS-Studien ist es daher sehr wichtig, geeignete Marker (umweltverträglich, leicht zu verarbeiten und so kostengünstig wie möglich) auszuwählen und zugleich die möglichen Detektionstechnologien für automatisierte Sortieranlagen zu berücksichtigen.

1.4 Projektziele

Das gegenständliche Projekt hatte daher das Ziel, das TBS-Konzept auf POM anzuwenden. In einem ersten Schritt wurde eine Methode zur Auswahl geeigneter Marker entwickelt. Auf Basis der wissenschaftlichen Literatur sowie Patenten sollte eine „Kandidatenliste“ erstellt

werden, um drei Markersubstanzen für labormaßstäbliche Testungen auswählen zu können. Hierbei sollte die Verarbeitbarkeit der Marker ins Polymer und vor allem die Sicherheit bzw. Umweltverträglichkeit berücksichtigt werden. Die Gesamtkosten zur Systemumstellung auf TBS sollte hierbei eine untergeordnete Rolle spielen, da eine Wirtschaftlichkeitsrechnung aufgrund der großen Wissenslücken mit zu vielen Unsicherheiten behaftet wäre. Zur stark vereinfachten Wirtschaftlichkeitsrechnung sollen daher ausschließlich die Anschaffungskosten der Marker berücksichtigt werden. Im labortechnischen Part des gegenständlichen Forschungsprojekts sollten Probekörper mit den drei ausgewählten Markersubstanzen hergestellt werden, um den Einfluss der Marker auf die mechanischen Eigenschaften des Kunststoffes näher zu untersuchen. Des Weiteren sollte die Recyclingfähigkeit der hergestellten POM-Marker-Polymerkomposite im Labormaßstab näher untersucht werden. In der folgenden Abbildung 1 wird der Projektablauf des Forschungsvorhabens schematisch dargestellt. Die Projektziele bzw. -ergebnisse sind als orangegefärbte Kästchen hervorgehoben.

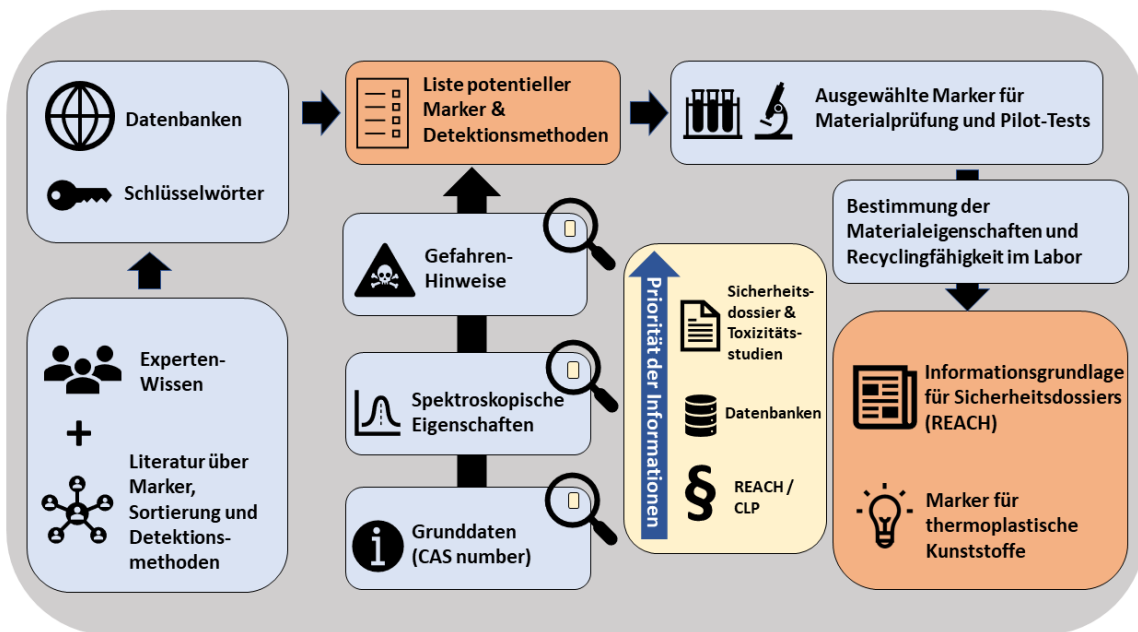


Abbildung 1: Projektablauf von PLASTMARK. Die blau- und orangegefärbten Kästchen stellen die einzelnen Arbeitsschritte bzw. die erwarteten Projektergebnisse dar. Bei der Auswahl geeigneter Markersubstanzen spielte REACH-Konformität sowie Umweltverträglichkeit (Priorität der Informationen im gelben Kästchen) eine entscheidende Rolle.

2 Auswahl und Bewertung von Markersubstanzen

2.1 Methodische Herangehensweise

Die Auswahl der Markersubstanzen erfolgte auf Basis einer Literatur- und Patentrecherche. Hierfür wurde eine Auswahlmethode vom Projektteam entwickelt, die in Olscher et al. (2022a) näher beschrieben wird (siehe auch Open-Access-Publikation im Anhang II). Mittels Suchbegriffe, die in Tabelle 2 zusammenfassend aufgelistet sind und die im Zuge einer Literaturrecherche festgelegt bzw. eingegrenzt wurden, konnte eine Kandidatenliste von insgesamt 80 unterschiedlichen Markersubstanzen erstellt werden, um daraus wiederum drei Marker auszuwählen, die am geeignetsten für eine TBS-Anwendung für Thermoplaste sind. Zur Eingrenzung der Kandidatenliste wurden in enger Abstimmung mit dem Firmenpartner Auswahlkriterien zur Entscheidungsfindung definiert, die in Abbildung 2 zusammenfassend dargestellt sind.

Tabelle 2: Herangezogene Suchbegriffe zur Erstellung einer „Marker-Kandidatenliste“ im Überblick. Die Festlegung bzw. Eingrenzung der Suchbegriffe erfolgte auf Basis einer ersten Webrecherche (mittels *Google Scholar*, *Web of Science* etc.), die wiederum eine tiefergehende, ausführlichere Literatur- und Patentrecherche ermöglichte. Die Grundvoraussetzung der Marker-Kandidaten war die Anwendbarkeit für Thermoplaste sowie Detektierbarkeit mittels spektroskopischer Methoden, die auch bei Sortieranlagen zur Anwendung kommen.

Suchbegriffe bzw. Keywords		
Unspezifisch	Substanz spezifisch	Detektionsmethoden spezifisch
Tracer based sorting	Perylene tetraesters	RFA
Marker	Perylene diimides	NIR
Advanced materials	Quinacridone	UV-VIS
Excitation	Polyoxy-methylene (POM)	IR
Emission	Organic	LIBS
Luminescence	Inorganic	FTIR

Materials	Single walled carbon nano tubes	RAMAN
Nanocrystals	Quantum dots	Up-conversion fluorescence spectroscopy

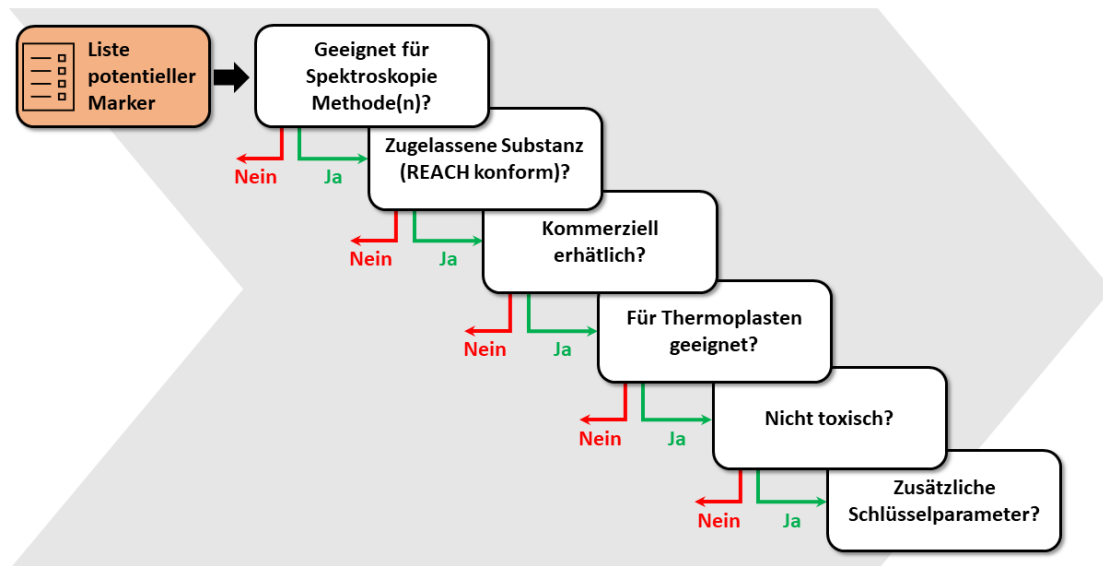


Abbildung 2: Auswahlkriterien zur Eingrenzung der „Marker-Kandidatenliste“, die für zukünftige TBS-Anwendungen für Thermoplaste geeignet sind. Grafische Darstellung wurde auf Basis von Olscher et al. (2022b) modifiziert.

2.2 Detektionsmethoden

Spektroskopische Detektionsmethoden sind ein integraler Part von sensorgestützte Sortiersysteme, die in Abfallsortieranlagen anwendbar sind (UBA, 2021). Solche Sortiersysteme werden im Zuge mechanischer Trennverfahren verwendet, um spezielle Wertstofffraktionen gezielt auszusortieren. Diese automatisierte, sensorgestützte Sortiertechnologie ist Stand der Technik und beispielsweise schon seit längerem für leichte Kunststoffverpackungen in Verwendung (Kusch et al., 2021). Von den verschiedenen Detektionsmethoden wird die Nahinfrarot-Spektroskopie (NIR) derzeit am häufigsten eingesetzt (UBA, 2021). Neben den einzelnen Methoden ist es bereits möglich, unterschiedliche Sensortechnologien zu kombinieren. So können beispielsweise NIR-Systeme mit Detektoren, die auf Basis der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) funktionieren, kombiniert werden. Derzeit befinden sich auch

Sortiertechnologien auf Basis der hyperspektraler Spektrometrie (engl. *hyperspectral imaging*) oder RAMAN-Spektroskopie in Entwicklung (Bonifazi et al., 2016; Bonifazi et al., 2020; Kawazumi et al., 2014). Bei diesen innovativen Verfahren ist jedoch auf den derzeitigen Technologiereifegrad (engl. *technological readiness level* [TRL]) zu achten, da nur wenige bestimmte Sortiertechnologien bereits Marktreife im Industriemaßstab erlangt haben.

Im gegenständlichen Projekt wurden auf Basis einer umfassenden Literaturrecherche folgende Detektionsmethoden ausgewählt, die für zukünftige TBS-Anwendungen anwendbar sind:

1. Nah-/Mittel/Ferninfrarot-Spektroskopie (NIR, MIR bzw. FIR),
2. Spektroskopie im ultravioletten und sichtbaren Bereich (UV-VIS),
3. Röntgenfluoreszenzanalyse bzw. –Spektroskopie (RFA),
4. Fluoreszenzspektroskopie,
5. RAMAN-Spektroskopie,
6. Laserinduzierte Plasmaspektroskopie (LIPS),
7. Zeitgesteuerte Fluoreszenzspektroskopie
8. Photonen-Hochkonversionsfluoreszenz.

Im PLASTMARK-Projekt wurde der TRL als wichtiges Kriterium herangezogen, um die Machbarkeit bzw. technische Umsetzung eines TBS-Systems bewerten zu können. Die Detektionsmethoden wurden in Hinblick auf zukünftige TBS-Anwendungen in Olscher et al. (2022a) und Olscher et al. (2022b) näher beschrieben und werden in Tabelle 3 zusammenfassend dargestellt.

Der TRL wurde ursprünglich als ein Konzept für die Raumfahrt-Industrie von NASA in den 1970ern entwickelt. Darin werden 9 Level definiert, die den Entwicklungsstatus einer Technologie wiedergeben (Olechowski et al., 2020). Die Vorteile dieses Konzepts wurden in den letzten Jahren von immer mehr Firmen und staatlichen Instituten erkannt, weswegen einheitliche TRL-Richtlinien für den Einsatz in verschiedenen Sektoren formuliert und veröffentlicht wurden (Frerking and Beauchamp, 2016; GAO, 2020). Der hier verwendete TRL orientiert sich an den 9 Levels die von Frerking and Beauchamp (2016) veröffentlicht wurden: Level 1 als erste Beobachtung des Prinzips und Level 9 als einsatzfähiges System mit erfolgreichen Probeläufen. Der TRL kann sich je nach Einsatzgebieten unterscheiden. Das heißt, in anderen Fachbereichen, wie z.B. die Qualitätssicherung von Lebensmitteln, Legierungen, Düngemittel oder anderen Produkten, kann der TRL der gleichen Technologie ein anderer sein. Speziell wenn die Technologie ursprünglich für den Einsatz in einem anderen

Feld entwickelt wurde. In der folgenden Tabelle 3 wurde die TRL-Bewertung auf Sensor-gestützten Sortiertechnologien angewandt. Den derzeit höchsten TRL mit 9 oder größer 9 („Massentauglichkeit“) weisen derzeit NIR-, MIR-, UV-VIS- und RFA-basierte Detektionsme-thoden auf. In der Entwicklungsphase (TRL<5) befindet sich die Photonen-Hochkonversions-fluoreszenz-Spektroskopie, für welche fluoreszierende Marker bzw. fluoreszierende Ver-bundstoffe nötig wären. Der niedrige TRL spiegelt sich auch in den relativ hohen Implemen-tierungskosten wieder, wofür die Herstellungskosten der fluoreszierenden Polymere, die Kosten für eine Systemumstellung – inklusive neuer Detektionssysteme – sowie die Recyc-ling- bzw. Entsorgungskosten der Marker berücksichtigt werden müssten (Gasde et al., 2020). Gasde et al. (2020) betonen auch in ihrer Studie, dass ein radikales Umdenken statt-finden müsste, um das bestehende abfallwirtschaftliche System dementsprechend umzu-stellen. Für den industriellen Großeinsatz der in Tabelle 3 zusammengefassten Sortiertechn-ologien sind vor allem die Durchsatzleistung, die Verlässlichkeit und die Investitions- sowie Betriebskosten von großer Bedeutung. Aus den zuvor genannten Gründen wäre nach dem derzeitigen Stand der Technik Markersubstanzen, die mittels NIR, MIR, UV-VIS oder RFA detektiert werden könnten, vorteilhaft.

Tabelle 3: Zusammenfassung der spektroskopischen Detektionsmethoden, die für eine markerbasierte Sortierung von Kunststoffabfällen zukünftig in Frage kommen würden. Die Darstellung basiert auf Olscher et al. (2022a) und Olscher et al. (2022b).

Detektionsmethode	Grundprinzip	TRL	Vorteile	Nachteile	Referenz
Nah-Infrarot Spektroskopie (NIR)	Bei der NIR werden Vibrationen von Atombindungen aufgrund der Änderung des Dipolmoments gemessen. Es werden hier hauptsächlich Overtöne und Kombinationsbanden detektiert.	9	Günstig; hohe Durchsatzleistung; kaum Probenvorbereitung notwendig	Schwarze Polymere können nicht sicher identifiziert werden; Probleme mit Polymermischungen	(Bassey et al., 2021; Schrader and Bougeard, 1995; Wu et al., 2020)
Spektroskopie im mittleren Infrarot (MIR)	Auch bei der MIR werden Vibrationen von Atombindungen aufgrund der Änderung des Dipolmoments gemessen. Es sind diesmal aber Deformation und Streck-Schwingungen.	9	Weniger Probleme mit schwarzen Polymeren; besseres Signal-Rausch-Verhältnis als bei NIR	Zusätzliche Probenvorbereitung notwendig, bisher noch höhere Messzeit und Probenkontakt notwendig	(Becker et al., 2017; Ian Robertson, 2015; Rozenstein et al., 2017)
Spektroskopie im ultravioletten und sichtbaren Bereich (UV-Vis)	Reflexion oder Absorption von ultravioletter oder sichtbarer Strahlung in Abhängigkeit von der Farbe der Probe wird gemessen.	9	Hohe Durchsatzleistung, Identifikation von Polymeren nach Farbe	Keine Unterscheidung von Polymertypen und Additiven möglich, wenn dieselben Farbstoffe enthalten sind	(Hinderer, 2020; Perkampus, 1992; Peršak et al., 2020; Safavi et al., 2010)
Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)	Durch hochenergetische Strahlung wird das Elektronengleichgewicht gestört und die Fluoreszenzstrahlung, die bei der Wiederherstellung des Elektronengleichgewichts ausgestrahlt wird, detektiert.	9	Hohe Durchsatzleistung; günstig; kann bromierte Flammschutzmittel als Additive identifizieren	Kann bisher nur gut zwischen PVC/PVDC und anderen Polymeren unterscheiden; genaue Detektion ist limitiert auf Elemente mit Ordnungszahl > 12, beim Betrieb von RFA müssen zusätzliche Strahlenschutzauflagen erfüllt werden	(Bezati et al., 2010; Bezati et al., 2011; Jandric et al., 2020)

Detektionsmethode	Grundprinzip	TRL	Vorteile	Nachteile	Referenz
Fluoreszenz-Spektroskopie	Es kann die Energieaufnahme von Elektronen im Grundzustand & Energieemission von Elektronen im angeregten Zustand unter Abhängigkeit der Wellenlänge und Intensität der Anregungsstrahlung gemessen werden.	7	Hohe Durchsatzleistung, kann für TBS verwendet werden (organische & anorganische Marker)	Keine charakteristischen Spektren für die unterschiedlichen Polymertypen möglich, hochenergetische Strahlung kann Oberfläche der Zielobjekte beschädigen	(Hinderer, 2020; Maris et al., 2012; Perkampus, 1992)
RAMAN Spektroskopie	Es wird die Vibration von Atombindungen aufgrund von Änderungen der Polarisierbarkeit detektiert.	7	Hohe Durchsatzleistung; ergänzend zu anderen Methoden	Geringe Intensität der reflektierten Strahlung führt zu niedrigem Signal-Rausch-Verhältnissen	(Kawazumi et al., 2014; Schrader and Bougeard, 1995; Tsuchida et al., 2009)
Laser induzierte Plasmaspektroskopie	Mit hochenergetische Strahlung wird an der Oberfläche der Probe ein Plasma generiert. Die Emissionen dieses Plasmas werden detektiert und können den einzelnen Elementen spezifisch zugeordnet werden.	5	Kaum Probenvorbereitung notwendig; ermöglicht genaueste Identifikation von Polymeren inklusive Additiven anhand spezifischer spektraler Linien der vorhandenen Elemente	Die Probe muss beschädigt werden, um das Plasma zu erzeugen; Es kann zur Emission von gefährlichen Gasen kommen (e.g. Formaldehyd von POM); bisher limitierte Durchsatzleistung; Probleme bei der Unterscheidung von Kunststoffen mit ähnlicher elementarer Zusammensetzung	(Araujo-Andrade et al., 2021; Gregoire et al., 2011; Stefan et al., 2019; Stepputat and Noll, 2003)
Zeitgesteuerte Fluoreszenzspektroskopie	Hier wird die Zerfallszeit der Fluorophore gegen die Zerfallszeit der Autofluoreszenz der Matrixmaterialien gemessen, um Hintergrundrauschen zu reduzieren.	4	Kann ergänzend zu anderen Methoden das Signal-Rausch-Verhältnis verbessern	Hardware Upgrade ist teuer; Reduzierte Durchsatzleistung	(Fomin and Kargel, 2019; Fomin et al., 2017; Kögler and Heilala, 2020)

Detektionsmethode	Grundprinzip	TRL	Vorteile	Nachteile	Referenz
Photonen-Hochkonversionsfluoreszenz-Spektroskopie	Kombination von zwei oder mehreren Niedrigenergie Photonen, um Emission von einem höherenergetischen Photon zu bewirken und zu detektieren. Dabei werden Verbundmaterialien verwendet bei denen 1 Stoff als Aktivator für den 2ten Stoff (den Emitter) fungiert.	4	Ermöglicht die Verwendung von niederenergetischer Strahlung; ermöglicht gezielte Identifikation von Polymertypen anhand des Marker-Fingerprints, sehr hohes Signal-Rausch-Verhältnis	Markersubstanzen können sehr teuer sein; Kreislaufsystem für Marker sollte idealerweise vorhanden sein	(Becker et al., 2017; Gao et al., 2017; Mahata et al., 2016)

2.3 Beschreibung der ausgewählten Marker

Die Verwendung von Markern ist keineswegs ein neues Konzept. In der Medizin und Biologie werden sie schon lange verwendet, um bestimmte Prozesse nachverfolgen zu können oder bestimmte Zielstoffe lokalisieren zu können. Eines der ersten Projektteams, die sich mit dem Einsatz von bekannten Markersubstanzen in Post-Consumer-Abfällen beschäftigte, war das Team rund um S.R. Ahmad (Ahmad, 2000, 2004). In den letzten Jahren wurde auch im Rahmen von anderen europäischen Projekten, wie BRITE-EURAM I&II oder MaReK, geforscht, welche sich mit dem TBS-Einsatz beschäftigten.

Im Forschungsprojekt MaReK wurde die Eignung von Hochkonvertierungs-Markern für TBS, die mittels Anti-Stokes-Strahlung fluoreszieren, auf eine Vielzahl von unterschiedlichen Proben getestet (z.B. für Etiketten von Verpackungsmaterialien). Dabei konnte eine gute Eignung der Marker nachgewiesen werden, allerdings gibt es noch Forschungsbedarf bei der Anwendung auf schwarze Kunststoffe. Zusätzlich wurden zwei Szenarien „TBS-light“ und „TBS-complete“ erarbeitet, die unterschiedliche Implementierungsformen des TBS in existierende Sortierungs- und Recyclingprozesse vorstellen. Bei Szenario „TBS-Light“ würden die Markteinführung der TBS-Technologie parallel zum existierenden Sortieranlagen für ausgewählte Kunststofffraktionen eingeführt werden. Bei „TBS-complete“ wurde angenommen, dass existierende System komplett durch TBS-Prozesse ersetzt werden. Hier ist anzumerken, dass dieses Szenario für jene Stakeholder attraktiver wäre, die bisher noch keine hochmodernen Sortiersysteme verfügen und so durch einmalige Investitionen ad hoc sehr hohe Recyclingraten erzielen könnten. Auf Basis von Stakeholderdialogen kamen Gasde et al. (2020) zum Schluss, dass die Umstellung vom Status quo auf „TBS-light“ zu den geringsten Widerständen führen würde und auch einfacher sowie schneller umgesetzt werden könnte.

Im gegenständlichen Projekt wurde kein Stakeholderdialog durchgeführt, da das primäre Ziel in dieser konzeptionellen Vorstudie die Markerauswahl und das „proof-of-concept“ am Beispiel von technischen Kunststoffen war. Somit müssten in einem Folgeprojekt die TBS-Implementierung inklusive Stakeholderanalyse und Investitionskostenabschätzung durchgeführt werden. Die in Kapitel 2.1 angewandte Methode zur Markerauswahl, welche auch in Olscher et al. (2022) näher beschrieben wurde, ermöglichte es, drei Marker auszuwählen, die für Thermoplaste anwendbar sind, mit den in Tabelle 3 zusammengefassten Detektionsmethoden identifiziert werden können und vor allem REACH-konform bzw. umweltverträglich

lich sind. Aus der Liste von insgesamt 80 Marker-Kandidaten konnten auf Basis der festgelegten Auswahlkriterien (Abbildung 2) folgende drei Substanzen (mit spektroskopischen Fingerprint) ausgewählt werden:

- **3,4,9,10-Perylenetetracarbonsäuredianhydrid (PTCDA)** mit Infrarot-spektroskopischen und
- **Yttriumoxid (Y_2O_3)** sowie **Cer(IV)-oxid (CeO_2)** mit Röntgenfluoreszenz-spektroskopischen Fingerprint.

In den folgenden Kapiteln werden diese drei ausgewählten Marker näher beschrieben. Für Kapitel 3.1 bzw. den experimentellen Part der gegenständlichen Studie wurden die Marker unten den aktuellen Marktpreisen bezogen, um in POM mittels Extruder eingebracht bzw. weiterverarbeitet zu werden.

2.3.1 Y_2O_3 und CeO_2

Yttriumoxid (Y_2O_3) und Cer-Oxid (CeO_2) sind Oxide, die zur Nebengruppe der Seltenen Erden gehören. Dabei handelt es sich um chemische Elemente mit Ordnungszahlen 57 – 71 im Periodensystem, auch Lanthanoide genannt, sowie der zwei Elemente Yttrium und Scandium, welche eine ähnliche Orbitalstruktur wie die Lanthanoide aufweisen. Die Gruppe der Seltenen Erden kann zusätzlich noch in die leichten Seltenen Erden (Cer, Lanthan, Neodym, Praseodym, Promethium, Samarium) und die schweren Seltenen Erden (Dysprosium, Erbium, Europium, Gadolinium, Holmium, Lutetium, Terbium, Thulium, Ytterbium, Yttrium) unterteilt werden (European Commission, 2020c). Bei Scandium wurde keine Zuordnung zu einer der zwei Untergruppen gefunden. Heutzutage werden Seltene Erden immer häufiger in Hightech-Produkten eingesetzt und sind daher ökonomisch sehr wichtig. In der EU zählen sie zu den kritischen Rohstoffen (engl. *critical raw materials*) (Alonso et al., 2012; European Commission, 2020c). Fast alle seltenen Erden photolumineszieren bzw. fluoreszieren in verschiedenen Wellenlängen des visuellen Spektrums. Grundlage dafür bilden die Valenzzustände der Elemente welche fast immer trivalent (e.g., Y^{3+}) sind, wobei einige Elemente zusätzliche Valenzzustände aufweisen können (e.g., Ce^{4+} , Yb^{2+}) (Pecharsky, 2022).

Y_2O_3 ist unter der CAS-Nummer 1314-36-9 bzw. EC-Nummer 234-382-7. Gemäß REACH und GHS-Kennzeichnung erfolgte keine Gefahreinstufung und somit kann von einer sicheren Anwendung ausgegangen werden. Y_2O_3 weist eine Dichte von $5,01 \text{ g/cm}^3$ auf, ist nahezu in

Wasser unlöslich und hat seinen Siedepunkt bei 2.425°C. CeO₂ ist ebenso nahezu wasserunlöslich und hat eine Dichte von 7,3 g/cm³ sowie einen Schmelzpunkt von ca. 2.000°C. Im Handel sind beide als ultra-/feine und hochreine Pulver erhältlich. CeO₂ ist unter der CAS-Nummer 1306-38-3 bzw. EC-Nummer 215-150-4 registriert. Gemäß REACH und GHS sind ebenso keine Gefahrenkennzeichnungen erforderlich.

Die vorgelegten Studien für die REACH-Registrierung zeigen, dass von Y₂O₃ und CeO₂ keine akute oder chronische Gefahr für Umwelt und Gesundheit ausgeht, da die Substanzen aufgrund ihrer physio-chemischen Eigenschaften weder löslich in Wasser, bioakkumulierend oder biologisch abbaubar sind. Toxikologisch sind beide Substanzen unbedenklich, da nachgewiesene LD-Werte in Bereichen waren, die in einem realistischen Szenario nie erreicht werden würden. So beträgt der LD-Wert von Y₂O₃ bei oraler Aufnahme (im Mausmodell) 6 g/kg⁻¹ Körpergewicht. Der LD₅₀-Wert von CeO₂ (bei Ratten) größer als 5 g/kg Körpergewicht. Für beide Substanzen läuft zur Zeit der Evaluierungsprozess zur Untersuchung der spezifischen Nanoformen. Da beide Substanzen als Pulver vorliegen, wird empfohlen sich an die im jeweiligen Betrieb geltenden Regeln für persönliche Schutzmaßnahmen zu halten, um vor allem eine inhalative Aufnahme zu vermeiden.

Trotz hoher Stoffdichte können Y₂O₃ und CeO₂ in Thermoplaste bzw. POM eingebettet werden. Es wird davon ausgegangen, dass sie während der Nutzung nicht aus der Polymermatrix diffundieren können. Eine Freisetzung durch Polymerverwitterung oder Abrieb (z.B. während dem physikalischen Recycling) kann nicht ausgeschlossen werden. Bei der thermischen Verwertung von solchen Polymerkompositen würden die Oxide aufgrund ihrer sehr hohen Schmelz- und Siedetemperaturen mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit in den Verbrennungsrückständen enden. In Reststoffdeponien (für Müllverbrennungsschlacken und Filteraschen) wurden bisher keine auffälligen Ce- bzw. Y-Gehalte im Deponiesickerwasser festgestellt und somit kann davon ausgegangen werden, dass die Oxide – vor allem aufgrund ihrer sehr schlechten Wasserlöslichkeit – im Deponiekörper verbleiben. Nähere Untersuchungen zum Migrationsverhalten während der Nutzung sowie zur Recyclingfähigkeit und zum Auslaugverhalten in Deponien sind jedoch notwendig, falls eine großmaßstäbliche Anwendung erfolgen würde.

2.3.2 PTCDA

PTCDA ist ein organisches Derivat von Perylen, einem organischen, rot-bräunlichen Farbstoff. Unter REACH ist PTCDA mit der CAS-Nummer 128-69-8 und der EC-Nummer 204-905-

3 registriert. Es wird bereits als Farbstoff in Kunststoffen verwendet und verleiht den Produkten je nach Konzentration eine gelblich bis rote Farbe. Untersuchungen haben ergeben, dass PTCDA in verschiedenen Konfigurationen über eine gewisse Leitfähigkeit und Photolumineszenz verfügt. PTCDA weist bei 20°C eine Dichte von 1.684 g/cm³ auf, womit es näher an der Durchschnittsdichte von POM (1.41 g/cm³) liegt als Y₂O₃ und CeO₂ und somit keine Schwierigkeiten beim Einbau in POM erwarten lässt, was sich im Zuge der problemlosen Extrusion bestätigte. Weiterhin ist es thermisch stabil (Schmelzpunkt >500°C).

Bezüglich der Toxizität war bekannt, dass der Ausgangsstoff Perylen möglicherweise krebserregend und gesundheitsschädigend ist, PTCDA diese Eigenschaften aufgrund der schlechten Löslichkeit in Fett und Wasser jedoch nicht aufweist. Bei einem Update der GHS-Klassifizierung im Rahmen einer Revision der REACH-Registrierung wurde PTCDA im Mai 2022 das Hazard Statement H373: „Schädigt die Organe bei längerer oder wiederholter Exposition“, zugeordnet. Somit war eine weitere Verwendung dieses Materials nicht mehr zu empfehlen. Diese Zuordnung basiert auf einer Studie am Mausmodell, bei der nach 90-tägiger Exposition (65 Expositions-Ereignisse) ab einer Konzentration von 5 mg PTCDA pro m³ Luft (5mg/m³) Änderungen in verschiedenen Endpunkten beobachtet werden konnten, darunter Erhöhung des Organgewichtes von Lunge und Milz sowie Auftreten von Entzündungen im Lungengewebe. Eine Rückentwicklung dieser Parameter wurde auch nach einer 8-wöchigen Erholungsphase nicht festgestellt. Dies verdeutlicht die Notwendigkeit, die Daten innerhalb der Marker-Datenbank (downloadbar unter: <https://www.mdpi.com/2073-4360/14/15/3074> bzw. <https://www.mdpi.com/article/10.3390/polym14153074/s1>) auf aktuellem Stand zu halten, da kontinuierlich neue Informationen und Erkenntnisse generiert werden und es so zu Änderungen in der Gefahreinstufung von Substanzen führen kann (European Chemical Agency, 2022; Han et al., 2016; Ostrick et al., 1997).

Das PTCDA konnte während der durchgeführten Extrusion ohne Probleme in den technischen Kunststoff POM eingebracht werden. Im Gegensatz zu CeO₂ und Y₂O₃ handelt es sich jedoch um eine organische Verbindung, es kann also nicht ausgeschlossen werden, dass es sich bei Temperaturen, die in der thermischen Verwertung (> 850°C), vorkommen zersetzt. Über den genauen Verbleib von PTCDA liegen keine Studien vor, in welchen mögliche Zerfallsprodukte detektiert sowie auf ihre Toxizität untersucht worden wären.

3 Konzeptioneller Nachweis des Marker-Einsatzes in POM

Im praktischen bzw. experimentellen Teil des PLASTMARK-Projekts wurde die Eignung der selektierten Marker für den Einsatz in TBS getestet. Dafür wurden die Marker in POM (als Homopolymer als auch Copolymer) eingebracht, zu Pellets und Probekörpern verarbeitet und verschiedenen Tests unterzogen, die in den folgenden Kapiteln näher beschrieben sind.

3.1 Herstellung der Pellets und Prüfkörper

Der Projektpartner Polymerwerkstatt GmbH führte die Herstellung der Pellets und Prüfkörper aus POM-Homopolymer („H-500“) und POM-Copolymer („C13 R“) mit den Markern in der festgelegten Konzentrationsreihe (Tabelle 4) sowie für die Nullproben – i.e. Homo- und Copolymer ohne Marker – durch.

Tabelle 4: Verdünnungsreihen der Marker in den POM Homo- und Copolymer, die mittels Extrusion hergestellt worden sind.

POM H-500 und POM C13 R		
CeO ₂ (ppm)	Y ₂ O ₃ (ppm)	PTCDA (ppm)
1000	1000	1000
100	100	100
10	10	10
1	1	1
0,1	0,1	0,1

Während der Extrusion wurden in einem ersten Schritt POM-Flakes mit dem jeweiligen Marker vermischt. Danach wurde diese Mischung in einem Doppelschneckenextruder mit 8 Heizelementen eingebracht, welche den Kunststoff bei ~20 bar graduell von 106°C bis

215°C (am Formsieb) erhitzt und am Ende durch ein Formsieb gepresst haben. Die resultierenden POM-Fäden flossen direkt in ein Kühlbad mit Wasser und wurden danach mit einem Häcksler zu Pellets verarbeitet. Abbildung 3 zeigt den schematischen Ablauf der POM-Maker-Herstellung. Zur Prüfkörperherstellung wurden die Probekörper aus den Pellets durch ein Spritzgussverfahren nach den vorgegebenen Dimensionen gemäß ISO-179-1 hergestellt (European Committee for Standardization, 2010).

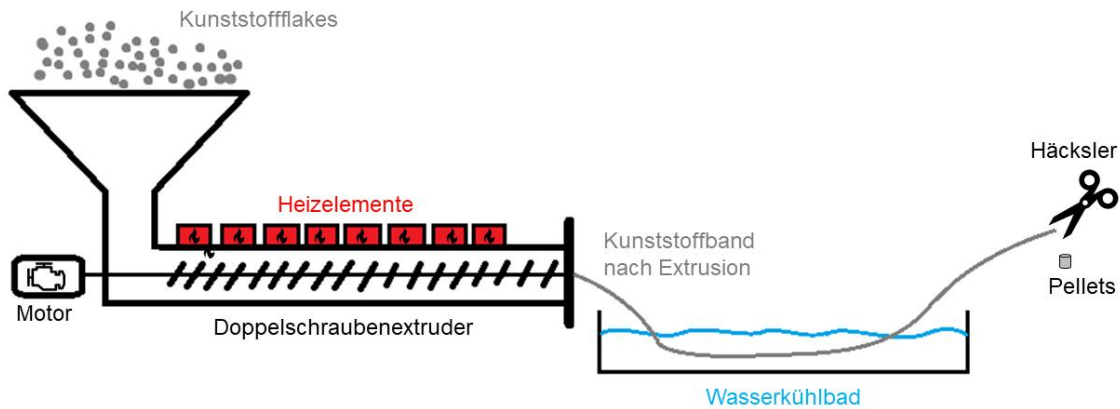


Abbildung 3: Bild oben: Schematischer Ablauf der Extrusion bzw. Herstellung der POM-Pellets, die für die Prüfkörperpressung verwendet wurden. Bild unten: Doppelschneckenextruder des Projektpartners Polymerwerkstatt GmbH am Standort Krems.

3.2 Materialprüfung

Mit den verschiedenen Pellets wurde nach deren Herstellung eine Bestimmung der Schmelze-Massefließrate (MFR) nach ISO-1133-1 und Fourier-Transformations-Infrarot-Messungen (FTIR) durchgeführt, bevor die Pellets zu den Prüfkörpern nach den oben genannten ISO-Standard verarbeitet wurden (European Committee for Standardization, 2022). Die Ergebnisse der MFR-Messung sind in Tabelle 5 zusammenfassend dargestellt. Die FTIR-Messungen – durchgeführt mit einem Perkins Elmer Spectrum 100 FTIR im Wellenlängenbereich von 4000 bis 450 cm^{-1} – zeigten keine Unterschiede im Vergleich zur Nullprobe. Es wurden jedoch kleine Unterschiede bei der Durchlässigkeit der Strahlung (% T) der verschiedenen Peaks beobachtet, die jedoch keinen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften des Marker-POM-Komposits zeigte.

Tabelle 5: MFR der POM-Pellets bei 190°C und 2,16 kg. * Bei 0 ppm handelt es sich um die Nullprobe bzw. reine Form des POM-Homopolymers H-500 und POM-Copolymer C13 R.

ppm	POM-Homopolymer			POM-Copolymer		
	CeO ₂	Y ₂ O ₃	PTCDA	CeO ₂	Y ₂ O ₃	PTCDA
1000	15,7	16,6	13,8	15,3	16,6	13,8
100	16,1	16,3	14,1	14,6	16,3	14,1
10	15,2	15,9	14,2	15,9	15,9	14,2
1	17,1	15,8	16,5	14,7	15,8	16,5
0,1	15,8	16,5	16,4	14,6	16,5	16,4
0*		14,8			14,6	

Aus dem MFR wurden nach der Formel $\frac{MFR}{\rho}$ die Schmelze-Volumenfließrate (MVR) gemäß ISO 1133 berechnet. Die Prüfergebnisse sind in Tabelle 6 dargestellt. In der Formel steht ρ für die Dichte des Homo oder Copolymers. Diese beträgt nach ISO 1183 für das Homopolymer H-500 1,43 g/cm^3 und für das Copolymer C13 R 1,41 g/cm^3 (European Committee for Standardization, 2019b).

Tabelle 6: MVR der POM-Pellets bei 190°C und 2.16 kg. * Bei 0 ppm handelt es sich um die Nullprobe bzw. reine Form des POM-Homopolymers H-500 und POM-Copolymer C13 R.

ppm	POM-Homopolymer			POM-Copolymer		
	CeO ₂	Y ₂ O ₃	PTCDA	CeO ₂	Y ₂ O ₃	PTCDA
1000	10,98	11,26	10,77	10,85	11,77	9,79
100	11,26	11,61	10,21	10,35	11,56	10,00
10	10,63	11,75	10,28	11,28	11,28	10,07
1	11,96	11,47	10,56	10,43	11,21	11,70
0,1	11,05	10,98	10,91	10,33	11,21	11,63
0*		10,35			10,35	

Die Daten aus Tabelle 5 und Tabelle 6 lassen keine Unterschiede in den getesteten Eigenschaften zwischen den Homo- und Copolymer mit hoher (1000 ppm) und niedriger (0,1 ppm) Marker-Konzentration und den Nullproben erkennen.

Um den möglichen Einfluss der Marker auf die mechanischen Eigenschaften des Kunststoffes zu testen, wurden am Institut für Naturstofftechnik (IFA-Tulln der BOKU Wien) mit Prüfkörpern die Kerb-Schlagzähigkeit nach ISO 179-1, sowie die Zugeigenschaften nach ISO 527 (spezifiziert ISO 527-1 und ISO 527-2) getestet (European Committee for Standardization, 2010, 2012, 2019a). Die Ergebnisse für die getesteten Konzentrationen im Homopolymer H-500 sind in Tabelle 7 dargestellt und lassen auf keinen Einfluss der Marker auf die getesteten mechanischen Eigenschaften der Prüfkörper im Vergleich zur Nullprobe ohne Marker schließen.

In Tabelle 8 sind die Ergebnisse von den Tests an den Copolymer-Marker-Prüfkörpern dargestellt. Hier zeigen die Tests an der Nullprobe des Copolymer C13 R bei der Zug-Streckdehnung, der Bruchfestigkeit und der nominalen Streckdehnung Unterschiede zu den anderen Prüfkörpern (rote gefärbte Werte in

Tabelle 8). Aus Gesprächen mit Expert*innen in Compoundierung stellte sich heraus, dass sich diese Unterschiede auf die Zugabe von thermoplastischen Polyurethan (TPU), welches als Additiv im Copolymer gewöhnlich verwendet wird, zurückführen lässt. TPU neigt bei der

Verarbeitung dazu, Phasen innerhalb des Verbundstoffes zu bilden, die dann zu unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften im Vergleich zum Homopolymer führen können. Diese Verhalten ist erfahrungsgemäß bei reinem Copolymer (ohne Marker) zu beobachten. Diese Veränderungen sind auch indirekt an der hohen Standardabweichung zu erkennen.

Tabelle 7: Ergebnisse aus der Materialprüfung der hergestellten POM-Homopolymer-Chargen nach ISO 527-2 und ISO 179-1.

			Polymertyp und Marker-Konzentration						
			H-500 + CeO ₂ 1000 ppm	H-500 + CeO ₂ 0,1 ppm	H-500 + Y ₂ O ₃ 1000 ppm	H-500 + Y ₂ O ₃ 0,1 ppm	H-500 + PTCDA 1000 ppm	H-500 + PTCDA 0,1 ppm	H-500
ISO-Standard									
ISO 527-2	Zugmodul	E _T (MPa)	3190	3160	3170	3200	3260	3180	3120
		Std (MPa)	81	88	79	75	81	86	72
	Zugfestigkeit/Streckspannung	σ _V (MPa)	71,20	72,40	69,80	68,70	70,30	68,90	69,90
		Std (MPa)	0,71	0,46	0,82	0,51	0,91	0,39	0,46
	Zug/Streckdehnung	ε _V (%)	7,90	7,60	7,50	7,90	7,50	7,80	8,50
		Std (%)	1,70	1,90	1,50	1,70	1,60	1,80	1,20
	Bruchfestigkeit	σ _B (MPa)	71,20	72,40	69,80	68,60	70,30	68,90	69,90
		Std (MPa)	0,71	0,46	0,82	0,51	0,91	0,39	0,46
	Nominelle Bruchdehnung	ε _{tB} (%)	7,90	8,10	7,60	7,80	9,10	7,60	8,80
		Std (%)	0,77	0,86	0,79	0,76	0,86	0,85	0,83
ISO 179/1	Kerb-Schlagzähigkeit	a _{cN} (kJ/m ²)	12,10	12,80	11,90	13,70	12,60	13,70	13,61
		Std (kJ/m ²)	1,30	1,62	1,92	1,63	1,85	1,22	1,74

Tabelle 8: Ergebnisse aus der Materialprüfung der hergestellten POM-Copolymer-Chargen nach ISO 527-2 und ISO 179/1.

			Polymertyp und Marker-Konzentration							
ISO-Standard			C13 R	C13 R	C13 R	C13-R	C13-R	C13-R	C13-R	
			+ CeO ₂ 1000 ppm	+ CeO ₂ 0,1 ppm	+ Y ₂ O ₃ 1000 ppm	+ Y ₂ O ₃ 0,1 ppm	+ PTCD A 1000 ppm	+ PTCD A 0,1 ppm		
ISO 527-2	Zugmodul	E _T (MPa)	2660	2660	2640	2620	2700	2650	2590	
		Std (MPa)	52	40	43	33	52	45	51	
	Zugfestigkeit/Streckspannung	σ _Y (MPa)	64,70	63,50	63,10	62,80	65,40	63,40	63,80	
		Std (MPa)	0,73	1,25	1,06	1,40	0,89	1,66	0,19	
	Zug/Streckdehnung	ε _V (%)	8,20	7,60	6,90	6,70	10,00	7,50	12,00	
		Std (%)	1,40	2,10	0,91	1,20	2,30	1,90	0,19	
	Bruchfestigkeit	σ _B (MPa)	64,70	63,50	63,10	62,80	65,00	63,40	58,60	
		Std (MPa)	0,73	1,25	1,06	1,40	1,05	1,66	3,91	
	Nominelle Bruchdehnung	ε _{tB} (%)	8,60	8,13	7,70	7,60	11,00	8,30	24,00	
		Std (%)	0,99	1,60	0,74	0,93	4,00	1,40	11,00	
	ISO 179/1	Kerb-Schlagzähigkeit	a _{cN} (kJ/m ²)	16,53	16,23	15,72	15,86	15,94	16,42	16,49
			Std (kJ/m ²)	0,72	0,83	0,31	0,56	0,84	0,73	0,79

3.3 Detektion der Marker

3.3.1 Angewandte Methoden

Die von der Polymerwerkstatt GmbH produzierten Prüfkörper POM-Homopolymer (POM H-500) und POM-Copolymer (POM C13R) (siehe Tabelle 4) wurden mit einem ATR-FTIR-Spektrometer (Brucker, USA) auf den Marker PTCDA und mit einem portablen RFA-Gerät (XL3T950, Thermo Scientific Portable Analytical Instruments Inc., Tewksbury, USA) auf die Marker Y_2O_3 und CeO_2 untersucht. Es wurden nur erste ATR-FTIR Testanalysen zur Methodenkalibration mit PTCDA markierten POM durchgeführt, bevor die Arbeit an dem Marker eingestellt wurde, weswegen sich die folgenden Ergebnisse primär an den RFA-Analysen der Y_2O_3 und CeO_2 Marker orientieren. Die RFA-Analysen wurden in einer Probenmesskammer durchgeführt, die eine Strahlungsisolierung bietet und Störfaktoren minimiert (z.B. Änderung des Abstands oder Winkels des tragbaren RFA-Geräts in Bezug auf die Probe, unbeabsichtigte Messung anderer Komponenten oder der Umgebung usw.). Jede Probe (POM-Prüfkörper) von allen Verdünnungsreihen wurde in fünffacher Wiederholung gemessen. Alle Messungen wurden mittels RFA-Spektrometer unter Verwendung des Standard-Softwareprogramms "Umweltproben-Bodenmodus" des Herstellers durchgeführt. Die RFA-Quelle bzw. Anode besteht aus Gold, die eine maximale Spannung der Röhre beträgt 50 kV bei einem maximalen Strom von 100 μA .

Anmerkung zum RFA-Messprinzip: Die Wirkung der Röntgenfluoreszenz beruht auf der Anregung von Atomen in der Probe. Eine primäre Röntgenstrahlung, die von einem Röntgengerät erzeugt wird, trifft auf ein Elektron der inneren Schale des Atoms und stößt das Elektron aus dem Atom aus. Die offene Stelle wird durch ein Elektron aus einer äußeren Schale aufgefüllt, und es wird Fluoreszenzstrahlung emittiert. Die Fluoreszenzenergie ist gleich der Energiedifferenz zwischen den beiden Elektronenschalen. Daher ist die Energie dieser Strahlung charakteristisch für das jeweilige Atom und zeigt an, welches Atom in der Probe vorhanden ist. Je mehr Atome in der Probe vorhanden sind, desto mehr Röntgenstrahlung mit unterschiedlicher Energie wird emittiert.

Alle POM-Prüfkörper, die in Verdünnungsreihen von 0,1, 1, 10, 100 und 1000 ppm hergestellt wurden, wurden in 7 verschiedenen Messzeitschritten analysiert: 1 s, 5 s, 10 s, 20 s, 30 s, 40 s und 50 s. Die Spanne wurde bewusst so gewählt, dass sie ein Spektrum von Bedingungen abdeckt, die eher für eine Sortieranlage mit RFA-Technologie charakteristisch

sind (Messzeit < 10s pro Probe), bis hin zu solchen, die eher idealen Laborbedingungen entsprechen (Messzeit > 30 s pro Probe). Die von der Polymerwerkstatt GmbH erstellten POM-Verdünnungsreihen für Cerium und Yttrium (0; 0,1; 1; 10; 100; und 1000 ppm) wurden zur Kalibrierung des RFA-Geräts verwendet, um relative Signalimpulse (cps) in absolute Konzentrationseinheiten (ppm) umzurechnen. Auf der Grundlage dieser Berechnung konnte die Nachweisgrenze (LOD) für die unterschiedlichen Messdauern bestimmt werden (dargestellt in Tabelle 9 und Tabelle 10).

Um festzustellen, ob ein signifikanter Unterschied in der abhängigen Variable (Peakhöhe in counts per second [cps]) zwischen den Gruppen (Marker-Verdünnungsreihen) besteht, wurde eine einfaktorische Varianzanalyse (ANOVA) in Kombination mit dem Dunett-Post-Hoc-Test durchgeführt. Der Dunett-Post-hoc-Test wird empfohlen, wenn der Stichprobenumfang < 30 Proben ist und man nicht von Varianzgleichheit ausgehen kann. Der Dunett-Post-hoc-Test vergleicht eine Kontrollkategorie (Nullprobe ohne Marker) mit den POM-Marker-Proben. Der ANOVA-Test in Kombination mit dem Dunett-Post-Hoc-Test wurde durchgeführt, um festzustellen, bei welcher Konzentration und welchem Messzeitraum die Marker-Konzentration mit RFA nachweisbar ist. Liegt der Signifikanzwert unter $\alpha=0,05$, bedeutet dies, dass sich diese Kategorie (Marker-Konzentration + Messzeitraum) signifikant von der Kontrollgruppe (Nullprobe ohne Marker) unterscheidet.

3.3.2 Detektion von Y_2O_3

Basierend auf dem Arbeitsprinzip zeigt der Yttriumoxid-Marker charakteristische $K\alpha$ - und $K\beta$ -Peaks bei 14,958 bzw. 16,738 keV in einem POM-Prüfkörper, wenn er mit der RFA nachweisbar ist. Um die charakteristischen Peaks eindeutig detektieren zu können, wurden die für Yttrium charakteristischen $K\alpha$ - und $K\beta$ -Peaks herangezogen, die in Abbildung 4 ersichtlich sind. Abbildung 5 zeigt eine Box-Plot-Darstellung von fünf Wiederholungen von RFA-Einzelmessungen je Konzentration (von 0,1 ppm bis 100 ppm Yttriumoxid) in verschiedenen Messzeitschritten (von 1 s bis 50 s Messung pro Probe). Jeder Maximalwert (in cps) bei einem typischen Yttrium- $K\alpha$ -Peak für eine bestimmte Messdauer stellt einen Datenpunkt dar. Diese Datenpunkte wurden dann entlang der Messzeitschritte in Box-Plots geclustert und verglichen. Die Box-Plots enthalten die Proben mit 1000 ppm Yttriumoxid nicht, da sich diese unabhängig von der Messdauer deutlich von allen anderen Konzentrationen unterscheiden.

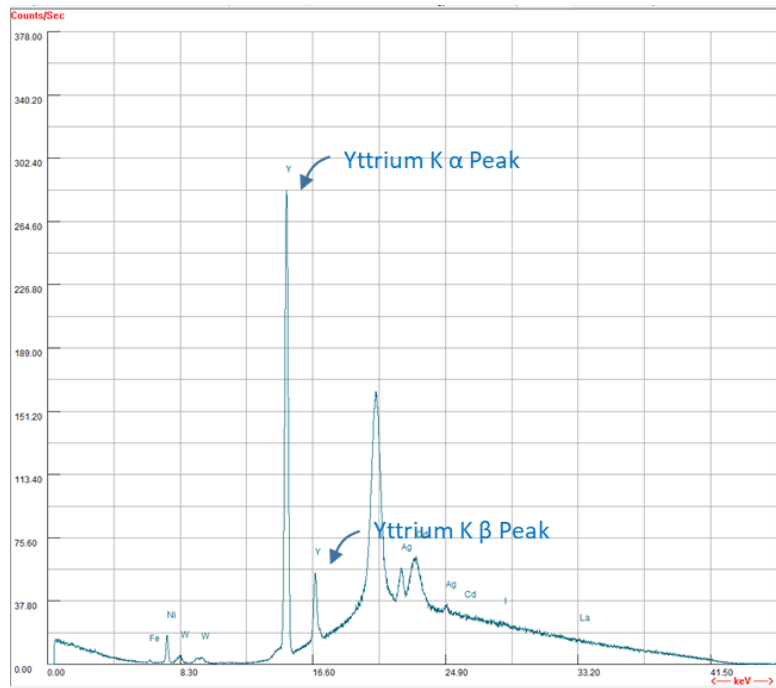


Abbildung 4: Röntgenfluoreszenzspektrum mit hervorgehobenen K α - und K β -Spektralpeaks für das Element Yttrium.

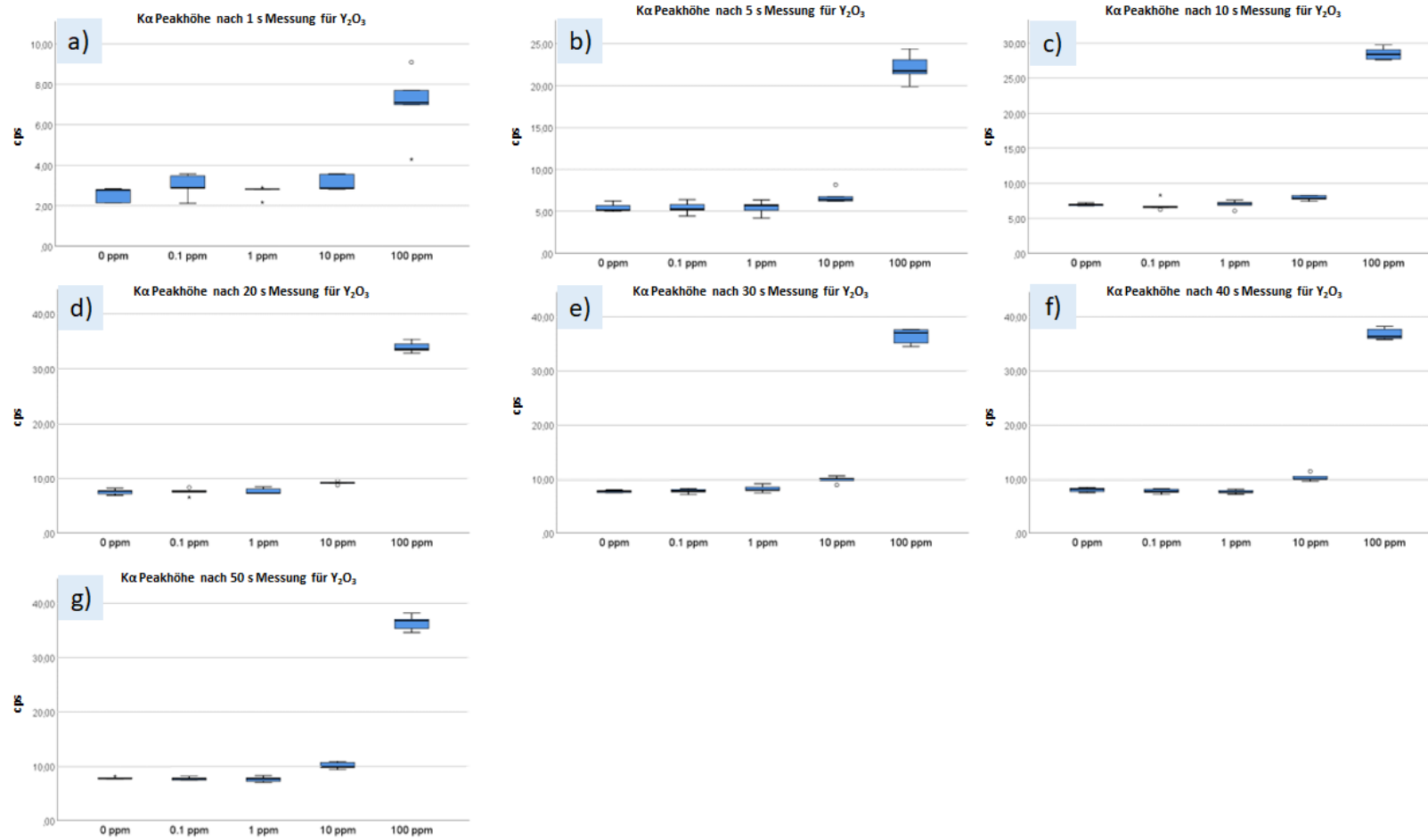


Abbildung 5: Boxplot-Darstellung der maximalen K α -Peakhöhe für Yttrium in verschiedenen Messzeitintervallen: 1s (a), 5s (b), 10s (c), 20s (d), 30s (e), 40s (f), 50s (g).

Tabelle 9 zeigt, dass sich die Proben mit 100 und 1000 ppm Y_2O_3 unabhängig von der Messzeit signifikant von der Kontrollgruppe unterscheiden. Anders ausgedrückt ist bei einer Y_2O_3 -Konzentration von 100 ppm und darüber hinaus bereits eine Messzeit von 1s ausreichend, um die Markersubstanz zuverlässig zu detektieren. Die Proben mit 10 ppm Y_2O_3 unterscheiden sich nur dann signifikant von der Kontrollgruppe, wenn die Messzeit mehr als 10s beträgt. In diesem Zusammenhang sinkt die untere Nachweisgrenze (LOD) von 16 ppm Y_2O_3 bei einer 1s langen RFA-Messung auf 3 ppm, die dann auch 50s pro Probe dauert.

Tabelle 9: Übersicht über die durchgeführten Dunnetts-post-hoc-Tests für Yttriumoxid Marker. Signifikante Werte bzw. Unterschiede sind rot markiert.

Probenbezeichnung	Dunnett's post hoc test (p-Wert) für die Detektion von Y_2O_3						
	1 s	5 s	10 s	20 s	30 s	40 s	50 s
0,1 ppm	0,834	1	0,863	1	1	0,901	0,998
1 ppm	0,995	1	0,791	0,992	0,75	0,773	0,98
10 ppm	0,666	0,161	0,041	0,002	0,001	0,000	0,000
100 ppm	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
1000 ppm	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
LOD (cps)	3,36	7,01	7,35	8,23	8,37	9,17	8,33
LOD (ppm)	16	10	5	3	4	4	3

3.3.3 Detektion von CeO_2

Bei der Analyse von POM-Proben, die mit CeO_2 -Markern versetzt sind, weist das RFA-Spektrum zwei Positionen mit charakteristischen Cerium-Peaks von $K\alpha$ - und $K\beta$ -Peaks bei 34,720 bzw. 39,257 keV sowie $L\alpha$ - und $L\beta$ -Peaks bei 4,840 bzw. 5,262 keV auf (Abbildung 6). Es wird darauf hingewiesen, dass theoretisch jeder dieser Peaks zur Identifizierung der markierten Probe verwendet werden kann. Da sich die $L\alpha$ - und $L\beta$ -Peaks jedoch in dem Teil des RFA-Spektrums befinden, der für diese Probenmatrix empfindlicher ist und sie zusätzlich stärker ausgeprägt sind als $K\alpha$ und $K\beta$, wurden die $L\alpha$ - und $L\beta$ -Peaks für die weitere Markerdetektion ausgewählt.

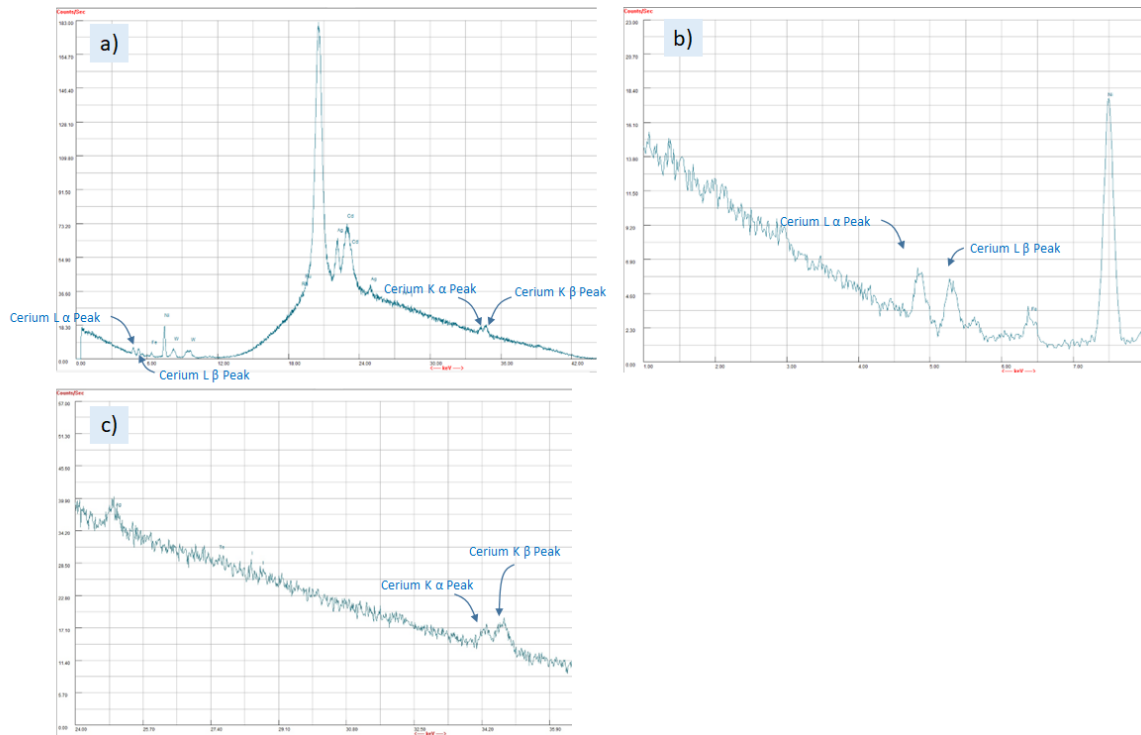


Abbildung 6: Abbildung a) zeigt einen Überblick über das RFA-Spektrum einer POM-Probe mit einer CeO_2 -Konzentration von 1000 ppm. Abbildung b) zeigt den Abschnitt des Spektrums mit den Peaks $L\alpha$ und $L\beta$, während Abbildung c) den Abschnitt des Spektrums mit den Peaks $K\alpha$ und $K\beta$ zeigt.



Abbildung 7: Boxplot-Darstellung der maximalen K α -Peakhöhe für Cerium in verschiedenen Messzeitintervallen: Messzeitintervallen: 1s (a), 5s (b), 10s (c), 20s (d), 30s (e), 40s (f), 50s (g).

Abbildung 7 zeigt eine Box-Plot-Darstellung von fünf Wiederholungen von RFA-Einzelmessungen pro Verdünnungsstufe (von 0,1 ppm bis 1000 ppm Yttrium) bei verschiedenen Messzeitschritten (von 1 s bis 50 s Messung pro Probe). Jeder Maximalwert (in cps) an einem charakteristischen Cerium $\text{L}\alpha$ -Peak für eine bestimmte Messdauer stellt einen Datenpunkt dar. Diese Datenpunkte wurden dann entlang der Messdauerschritte in Boxplots geclustert und anschließend miteinander verglichen. Wie aus den Diagrammen ersichtlich ist, sind die Cerium-Peaks nur bei der höchsten Konzentration von 1000 ppm deutlich ausgeprägt. Doch selbst bei der höchsten Konzentration ist im Vergleich zu den Y_2O_3 -Markern eine deutlich längere Messdauer (zwischen 30s und 40 s pro Messung) erforderlich. Dies bedeutet, dass CeO_2 mit der RFA nur unter kontrollierten Laborbedingungen nachweisbar ist, wobei keine POM-Verunreinigungen vorlagen oder andere Zusätze enthalten waren. Kunststoffverunreinigungen und längere Messdauer können daher zu einem eingeschränkten Marker-Einsatz in der abfallwirtschaftlichen Praxis führen.

Tabelle 10 zeigt eine Zusammenfassung der signifikanten p-Werte der Dunnett-Post-Hoc-Tests für die Verdünnungsreihen der POM- CeO_2 -Proben. Im Vergleich zu den Yttrium-Markern sind für Cerium-Marker deutlich höhere Konzentrationen erforderlich, um deutlich ausgeprägte Peaks zu erhalten. Die optimale Messzeit für die POM- CeO_2 -Proben mit einer Konzentration von 1000 ppm liegt bei 30 s. Bei dieser Messdauer ist das LOD am niedrigsten (526 ppm), wobei sich die charakteristischen Cerium-Peaks sich signifikant vom Hintergrundrauschen unterscheiden (d.h.: p-Wert = 0,000).

Tabelle 10: Übersicht über die durchgeführten Dunnetts-post-hoc-Tests für CeO_2 . Signifikante Werte sind rot markiert.

Dunnett's post hoc test (p-Wert) für CeO_2							
Probenbezeichnung	1 s	5 s	10 s	20 s	30 s	40 s	50 s
0.1 ppm	0,998	0,565	0,551	0,885	0,793	0,507	1,000
1 ppm	0,958	0,783	0,779	0,974	0,529	0,936	0,997
10 ppm	0,968	0,299	0,968	0,924	0,902	0,931	0,999
100 ppm	0,961	0,907	0,931	0,727	0,992	0,512	1,000
1000 ppm	0,444	0,028	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000
LOD (cps)	7,150	14,073	14,356	17,871	18,165	18,440	18,896
LOD (ppm)	2,477	2,627	1,341	1,004	526	867	1,022

3.4 Experimentelle Beurteilung der Recyclingfähigkeit

Um den Zielen des neuen Aktionsplanes für eine Kreislaufwirtschaft gerecht zu werden sowie die Prinzipien von Safe- and Sustainable-by-Design (SSbD) treu zu bleiben, ist bei der Einsetzung von Markern für TBS zu beachten, dass die resultierenden Kunststoff-Marker-Komposite und die Markern selbst möglichst wenig aus dem Stoffkreislauf verloren gehen. Ersteres wird dadurch gewährleistet, dass sich durch das Markieren die Recyclingquote der markierten Kunststoffe erhöht und diese wieder für die Produktion von neuen markierten Kunststoffprodukten verwendet werden können. Allerdings ist es illusorisch anzunehmen, dass eine 100%-ige Recyclingquote erreicht wird. Es wurden daher zwei Szenarien entwickelt, die auf der Annahme basieren, dass der gesamte POM-Marker-Polymerkomposit (Szenario 1) bzw. die Markersubstanz (Szenario 2) im Kreislauf gehalten werden.

In Szenario 1 (Abbildung 8) könnte eine mit einer RFA-Sortierstation ausgestattete Sortieranlage POM-Kunststoffe aus gesammelten Elektroaltgeräten aussortieren. Der WEEE-Kunststoffabfallstrom aus Österreich kann bis zu 30 verschiedene Kunststoffarten enthalten, ist in Bezug auf Farbe und Zusatzstoffe sehr heterogen und wird daher nach dem heutigen Stand der Technik zumeist nur thermisch verwertet. Der mittels RFA-Sorter abgetrennte POM-Strom einschließlich der Marker-Materialien weist mit hoher Wahrscheinlichkeit eine hohe Sortenreinheit auf und es kann daher davon ausgegangen werden, dass dieser Sekundärrohstoff einen relativ hohen Marktpreis und somit ein hohes Recyclingpotenzial aufweisen kann (nähere Beschreibung siehe Kapitel 3.5). Das Recyclingpotenzial von POM-Kunststoffabfällen ist besonders hoch, wenn sie für die gleiche Art von Produkten wie im vorherigen Zyklus verwendet werden. Zum Beispiel wird POM-Kunststoff aus elektronischen Geräten bereits für neue elektronische Geräten verwendet, da auf diese Weise viele Kosteneinsparungen durch die reduzierte Notwendigkeit der Zugabe verschiedener Kunststoffadditive möglich sind, nachdem die Additive noch im rezyklierten Material erhalten sind.

Szenario 2 (Abbildung 8) beschreibt POM-Kunststoffabfälle aus unterschiedlichen Konsumgütern (z.B. Drucker, Fahrzeuge, Fensterbeschläge etc.), die am Ende ihrer Nutzungsdauer sachgerecht entsorgt werden müssen. Kleinere Elektroaltgeräte werden häufig unsachgemäß über den Restmüll entsorgt und gelangen daher zum Großteil in die Müllverbrennung. Da POM-Kunststoffe im Vergleich zu anderen Kunststofftypen, wie PET, PP, PS etc., einen relativ geringen Massenanteil am Kunststoffabfallstrom ausmachen, werden sie in der Sortieranlage als Teil des restlichen gemischten Kunststoffabfalls landen. Nach der thermischen Behandlung der gemischten Kunststoffabfälle kann auf Grund der hohen Schmelzpunkte

der Seltenerdoxide davon ausgegangen werden, dass diese in den festen Verbrennungsrückständen enden. Theoretisch wäre es in weiterer Folge möglich, mittels chemischem Recycling bzw. starker Säuren die Oxide zu extrahieren und somit wieder anzureichern, um sie dem Stoffkreislauf als Sekundärrohstoff wieder rückführen zu können (nähere Beschreibung siehe Kapitel 3.4.2).

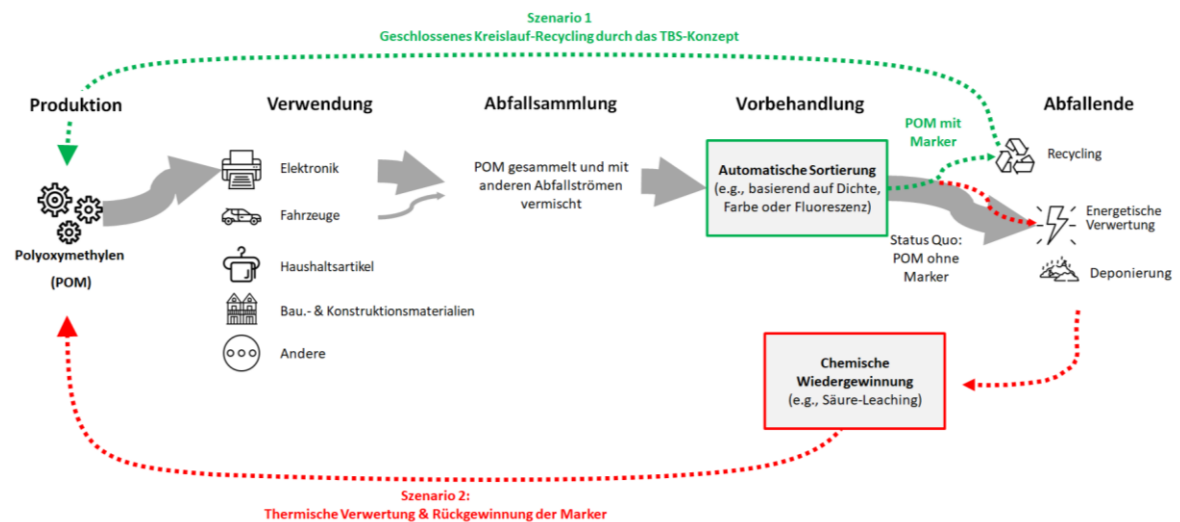


Abbildung 8: Schematische und vereinfachte Darstellung der Wertschöpfungskette von POM-Produkten. Im Szenario 1 (grün gepunktete Linie) könnte mittels markerbasierter Sortierung das markierte POM gezielt aussortiert werden, um sortenreine und somit wertvolle Recyclingkunststoffe zu gewinnen. In Szenario 2 (rot gepunktete Linie) wird davon ausgegangen, dass die POM-Marker-Komposite häufig in gemischten Kunststoffströmen landen, die wiederum thermisch verwertet werden. Die Marker könnten theoretisch mittels chemischen Recycling wieder rückgewonnen und somit wieder als Sekundärrohstoff für neue Produkte eingesetzt zu werden.

3.4.1 Szenario 1: Geschlossener Kreislauf für POM-Marker-Polymerkomposite

Um den möglichen Markerverlust bei kontinuierlichen mechanischen Recycling zu simulieren, wurden im Labormaßstab Pellets vom POM-Copolymer (C13-R) und POM-Homopolymer (H-500) mit einer Y_2O_3 -Konzentration von 100 ppm als auch vom der Nullprobe (ohne

Marker), einer dreifachen Regranulierung zugeführt. Die am Institut für Abfall- und Kreislaufwirtschaft (BOKU Wien) erarbeitete methodische, experimentelle Herangehensweise ist in Abbildung 9 schematisch dargestellt.

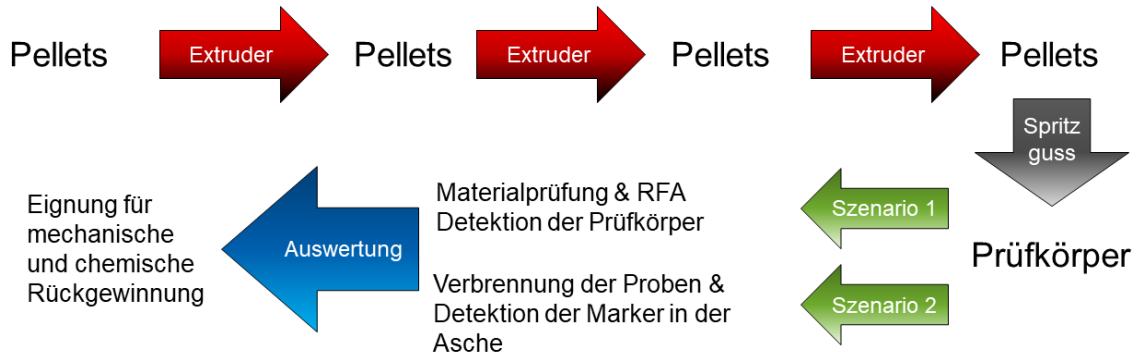


Abbildung 9: Versuchsaufbau der Regranulierungsversuche zur Überprüfung möglicher Markerverlust während des mechanischen Recycling mit anschließender Rückgewinnung aus Verbrennungsrückständen bzw. Aschen.

Die dreifach regranulierten Pellets und Prüfkörper mit 100 ppm Yttrium-Marker (R3-Y), die Kontrollgruppe der Yttrium 100 ppm Pellets und Prüfkörper (C-Y) die dreifach regranulierten Pellets und Prüfkörper der Nullprobe (R3-0) sowie die Pellets und Prüfkörper der Kontrollgruppe der Nullprobe (C-0) wurden von der Polymerwerkstatt GmbH nach ISO 527-2 auf Zugfestigkeit-Streckspannung und Zug-Streckdehnung getestet, nach ISO 180 auf die Kerb-Schlagzähigkeit und nach ISO 1133 auf die Schmelzmasse-Fließrate und Schmelzevolumen-Fließrate.

Tabelle 11: Ergebnisse aus der Materialprüfung der Pellets und Prüfkörper nach ISO 527-2, ISO 180 und ISO 1133. R3-Y: 3-fach regranulierte Prüfkörper mit 100 ppm Yttrium-Marker; R3-0: 0-fach regranulierte Nullprobe (ohne Marker); C-Y: nicht-regranulierte Kontrollgruppe (Virgin-Material) mit Marker; C-0: Nullprobe des Virgin-Materials ohne Marker.

Polymertyp und Markerkonzentration										
			C13-R				H-500			
			R3-Y	C-Y	R3-0	C-0	R3-Y	C-Y	R3-0	C-0
ISO 527-2	Zugfestigkeit/Streckspannung	σ_Y (MPa)	60,29	64,65	65,82	67,88	67,25	71,50	66,79	73,09
	Zug/Streckdehnung	ϵ_Y (%)	11,08	21,66	14,13	18,62	13,96	16,47	11,64	17,39
ISO 180	Kerb-Schlagzähigkeit	a_{cN} (kJ/m ²)	3,61	4,56			4,11	4,30		
ISO 1133	MFR	(g/10min)	24	16,3	21,6	14,6	22	16,6	21,2	14,8
	MVR	(cm ³ /10min)	17,02	11,56	15,32	10,35	15,38	11,61	15,04	10,35

Die Ergebnisse der Materialtests mit den dreifach regranulierten Proben (R3-Y und R3-0) sowie den Kontrollproben (C-Y und C-0) sind in Tabelle 11 zusammengefasst. Darin ist zu erkennen, dass sich die MFR und MVR der dreifach regranulierten Proben im Vergleich zu den MFR und MVR der Kontrollproben erhöht haben. Vergleiche mit Literaturdaten lassen darauf schließen, dass die Erhöhung auf Kettenbrüche in der semi-kristallinen Struktur der POM-Polymere zurückzuführen ist, die durch wiederkehrende thermische Behandlung – in diesem Falle die dreifache Extrusion bei einer max. Temperatur von 215°C – verursacht wird (Majka et al., 2021). Außerdem konnte eine Erhöhung des Zugdehnungsfaktors ϵ_Y (%) bei der Probe C13-R_{C-Y} beobachtet werden. Wie bei den vorherigen Materialtests ist dieser Wert auf die Phasenbildung von TPU innerhalb des Prüfkörpers zurückzuführen.

Neben den Materialtests wurden Prüfkörper_{R3-Y} und Prüfkörper_{C-Y} von POM H-500 und POM C13-R mittels RFA analysiert, um Änderungen in der Detektierbarkeit festzustellen. Dazu wurden RFA-Messungen mit jeweils 10 Proben der verschiedenen Prüfkörper durchgeführt. Abbildung 10 zeigt die RFA-Messungen der vier Gruppen (H-500_{R3-Y}, H-500_{C-Y}, C13-R_{R3-Y} und C13-R_{C-Y}) bei einer Messzeit von 50 s, die im folgenden Boxplot-Diagramm zusammenfassend dargestellt sind.

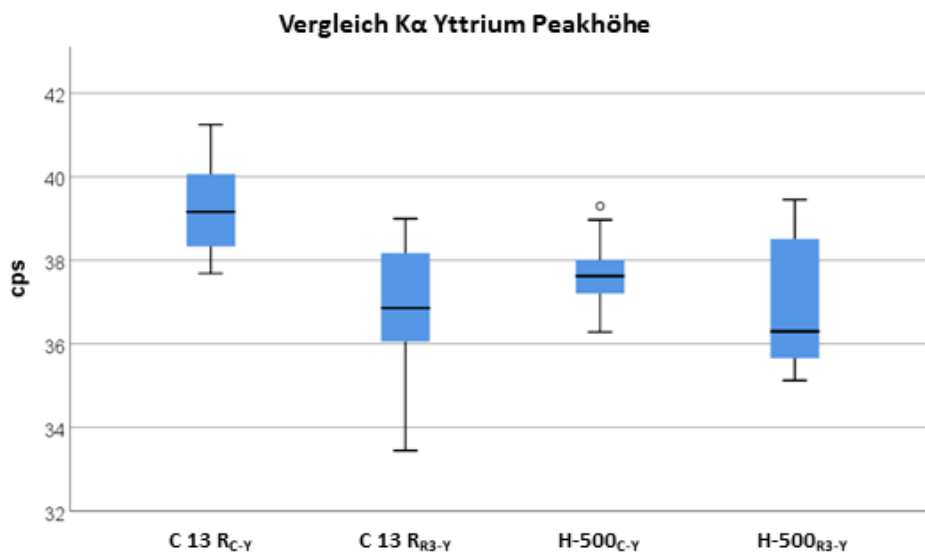


Abbildung 10: Vergleich von POM-Proben mit 100 ppm Yttrium vor dem Recycling (Proben C13-R_{C-Y} und H-500_{C-Y}) und POM-Proben nach dreifachem Recycling (Proben C13-R_{R3-Y} und H-500_{R3-Y}).

Um zu prüfen, ob die beobachteten Unterschiede zwischen den Gruppen statistisch signifikant sind, wurden gepaarte t-Tests für C13-R_{C-Y} und C13-R_{R3-Y} und H-500_{C-Y} und H-500_{R3-Y} durchgeführt. Beim Vergleich der cps von C13-R_{C-Y} und C13-R_{R3-Y} liegt der t-Wert bei 3,919 und der p-Wert bei 0,001 und damit unter dem Signifikanzniveau von $\alpha=0,05$. Daher ist die Konzentration von Yttrium in dem dreifach regranulierten POM-Copolymer signifikant niedriger. Die Abweichungen von der Kontrolle C13-R_{C-Y} betragen 6% – das entspricht umgerechnet einem Unterschied bzw. möglichen Markerverlust von 8 ppm nach drei Recyclingzyklen. Beim Vergleich der Signalstärke von H-500_{C-Y} und H-500_{R3-Y} beträgt der t-Wert 1,463 und der p-Wert 0,165 und liegt damit über dem Signifikanzniveau von $\alpha=0,05$. Daher ist die beobachtete Abweichung statistisch nicht signifikant, was darauf hindeutet, dass es keinen signifikanten Unterschied in der Y₂O₃-Konzentration des POM-Homopolymers nach dem Regranulierungsprozess gab. Der mögliche Markerverlust im Copolymer ist so gering, dass er erst nach ca. 30 Recyclingzyklen (bei Annahme eines gleichbleibenden Verlustes) eine Detektion unmöglich macht. Da aber ein ähnlicher Verlust beim Homopolymer nicht festgestellt werden konnte, kann nicht ausgeschlossen werden das die 8 ppm Unterschied auf eine ungleichmäßige Verteilung bzw. Mischung während der Re-Pelletierung zurückzuführen ist. In zukünftige großtechnische Versuche, sollten daher die Probenmenge insgesamt erhöht und die Standardabweichungen aus der statistischen Analyse mitberücksichtigt werden.

3.4.2 Szenario 2: Thermische Verwertung von Kunststoffabfällen und mögliche Rückgewinnung der Marker

Wie in Abbildung 8 bereits dargestellt wurde, werden immer noch viele technische Kunststoffe der energetischen Verwertung zugeführt (bei Verpackungsabfällen werden beispielsweise ca. 70% des Gesamtaufkommen derzeit in Österreich verbrannt). Die niedrigen Recyclingquoten für Altkunststoffe entstehen häufig dadurch, dass entweder die weitere Sortierung in homogenere Stoffströme technisch und/oder wirtschaftlich nicht machbar ist, der gemischter Abfallstrom von Anfang an für die thermische Verwertung vorgesehen ist (z.B. Restmüllstrom), oder aufgrund des geringen Werts eines Kunststoff-haltigen Reststoffstrom aussortiert und anschließend thermisch verwertet wird. Dabei bleiben anorganische Komponenten als Asche oder Schlacke der Verbrennungsanlagen zurück und werden an-

schließlich als Reststoff deponiert. Vor diesem Hintergrund wurde im Szenario 2 davon ausgegangen, dass die POM-Marker-Polymerkomposite in einer Müllverbrennungsanlage (MVA) oder Mitverbrennungsanlage (z.B. Drehrohfen in Zementwerken) energetisch verwertet werden.

Zwei von den drei im Zuge des Projektes ausgewählte Marker sind anorganische Stoffe mit einer hohen thermischen Stabilität. Bei der thermischen Verwertung von gemischten Siedlungsabfällen, wie Restmüll, herrschen Temperaturen um 850°C, um Schadstoffe möglichst vollständig mittels Oxidation zu zerstören. Dabei bleiben Materialien wie Steine, Glas und Mineralien als Schlacke oder Asche zurück. Da Yttriumoxid einen experimentell bestimmten Schmelzpunkt von 2412,85°C aufweist (Sheindlin et al., 1974), ist zu erwarten, dass Yttrium in den Rückständen der Verbrennung aufkonzentriert wird. Für den experimentellen Nachweis von Yttrium in der Verbrennungsasche wurde Testmaterial an POM-H500 mit einer Konzentration von 100 ppm an Y_2O_3 im Zuge einer Thermogravimetrie-Analyse (TGA) verbrannt und die verbleibende Asche einer Untersuchung mittels Rasterelektronenmikroskopie kombiniert mit energiedispersiven Röntgenspektroskopie (REM-EDX) unterzogen. Bei der TGA wurden ca. 1 g an Pellets eingewogen und in einer Aufwärmphase auf 34°C erwärmt. Das anschließende dynamische Programm erhitzte die Probe auf 500°C mit einer Heizrate von 2°C pro Minute. Die genauen Programmdateien sind in Anhang I zu finden.



Abbildung 11: Al_2O_3 -Tiegel für TGA mit Asche aus verbranntem POM H-500 mit Y_2O_3 -Markermaterial, welches aufgrund des hohen Schmelzpunktes in der Asche verbleibt.

Die Verbrennungsasche (Abbildung 11) aus dem TGA-Experiment wurde anschließend mittels REM-EDX untersucht. Die REM liefert hochaufgelöste Aufnahmen der Verbrennungsasche und mittels EDX werden die beim Rastern emittierten, elementspezifischen Röntgenstrahlen analysiert und Elementen zugeordnet. Die Asche wurde mittels eines Kohleklebestreifens auf einen Aluminiumprobenträger aufgebracht und in das REM eingebracht, das unter Hochvakuum bei 20 keV betrieben wurde. In der Übersicht (100-fache Auflösung in Abbildung 12 A) sind sowohl größere und brüchige Strukturen als auch feinverteilte Partikel zu sehen. Bei höherer Vergrößerung (Abbildung 12 B-D) war zu erkennen, dass die größeren Strukturen Verklumpungen darstellen, die wiederum aus feineren, agglomerierten Partikeln bestanden.

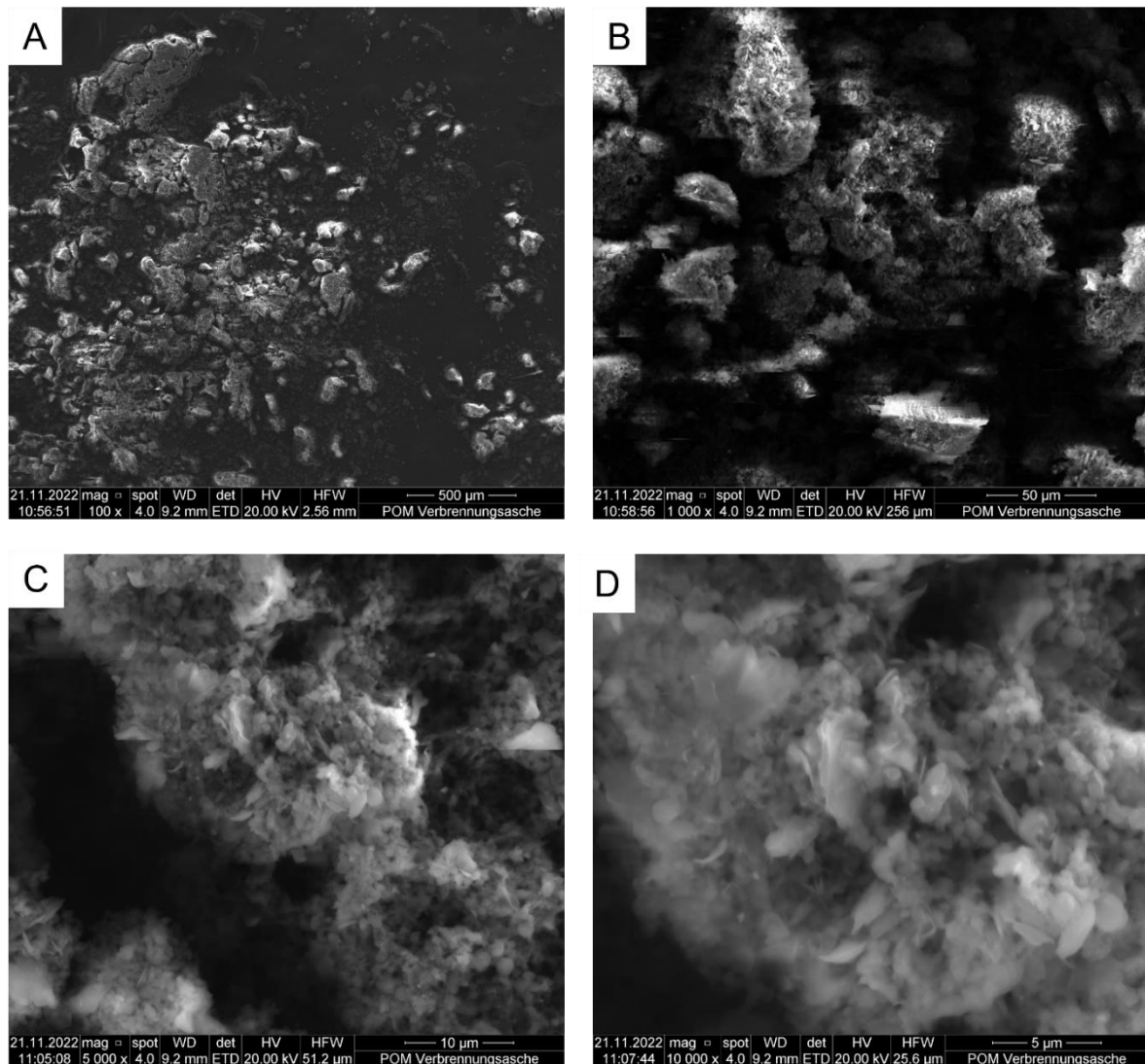


Abbildung 12: REM-Aufnahmen einer Verbrennungsasche der mit 100 ppm Y_2O_3 markierten POM H-500 Pellets. A) Übersichtsaufnahme mit 100-facher Vergrößerung und Aufnahmen bei B) 1000-, C) 5000- und D) 10000-facher Vergrößerung. Die 1000-10000-fachen Vergrößerungen stammen von Ausschnitten der jeweils geringeren Vergrößerung.

Das zugehörige EDX-Spektrum wurden zunächst von zwei Detailaufnahmen von unterschiedlichen Stellen aufgenommen (Abbildung 13). In der ersten Detailaufnahme (Abbildung 13 A und B) wurde ein hoher Kohlenstoffgehalt gefunden, der vom Kohleklebestreifen des Probenhalters (Hintergrund), Karbonaten oder von unvollständig verbranntem POM (Karbiden) stammen kann. Das Vorhandensein von Karbiden ist wahrscheinlich, da die Proben augenscheinlich pechschwarz waren. Das zweithäufigste Element war Sauerstoff, dass auf Karbonate und sonstige Oxide in der Probe hinweist. Stickstoff wurde ebenfalls gefunden, das auf Nitride oder Stickoxide hinweist. Hohe Anteile an Si, Mg und Ca und zu einem

geringen Anteil wurde Y wurde ebenfalls vorgefunden. Die zweite Detailaufnahme (Abbildung 13 C und D) zeigt ähnliche Elementverhältnisse auf wie die erste, wobei in diesem Ausschnitt kein Ca, dafür aber Al und Fe in geringen Mengen gefunden wurden. In dieser Detailaufnahme wurden auch Partikel mit einem starken Kontrast (hell, elektrisch isolierend) gefunden, die genauer untersucht wurden.

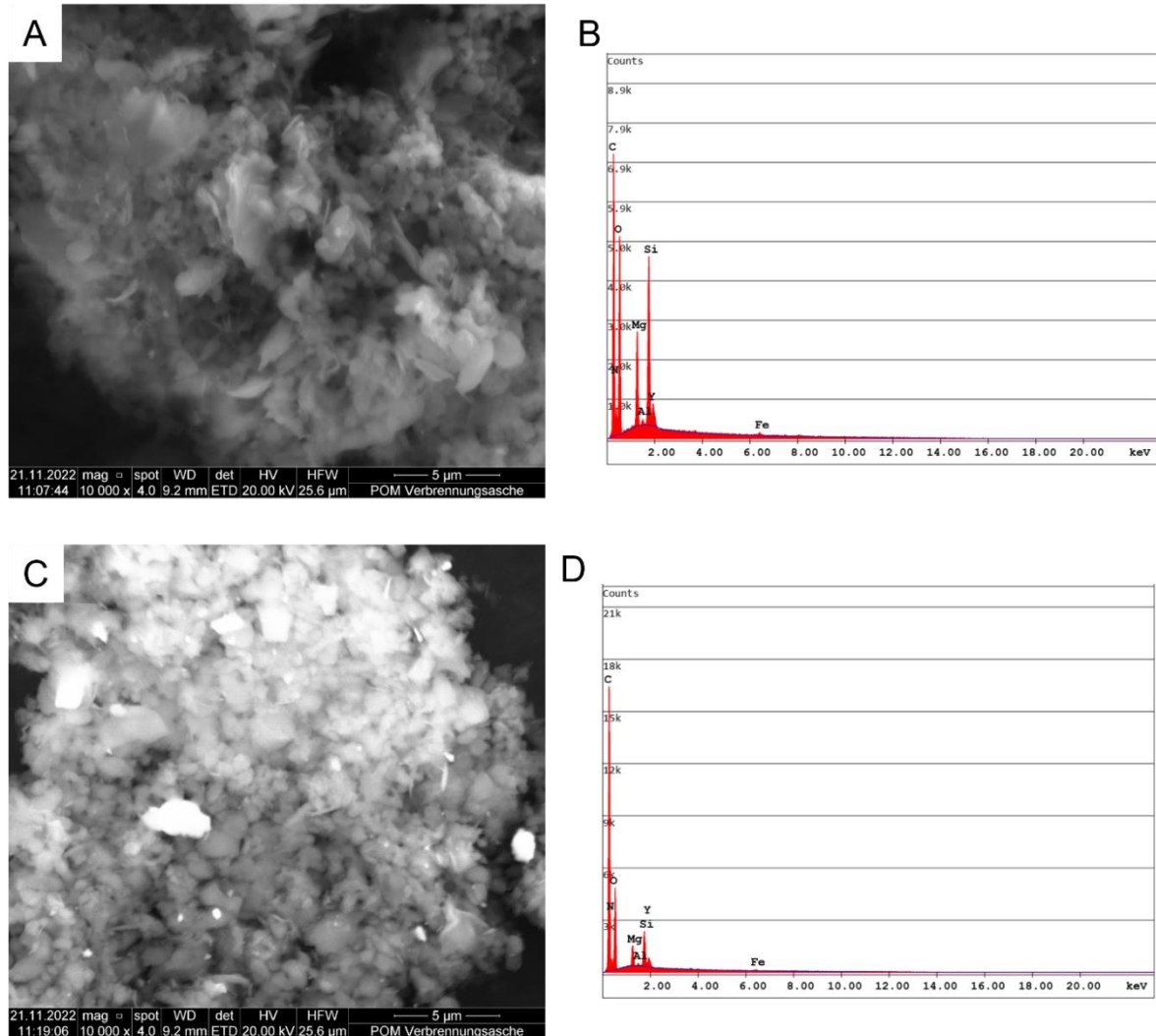


Abbildung 13: REM-Aufnahmen zugehörigen EDX-Spektren. A) Übersichtsaufnahme bei 100-facher Vergrößerung und B) dazugehöriges EDX-Spektrum. C) Detailaufnahme bei 10000-facher Vergrößerung und D) dazugehöriges EDX-Spektrum.

Drei dieser Partikel wurden als kleine Flächen (Regionen) analysiert (Abbildung 14 A), wobei Region 1 rau und unstrukturiert erschien und die Region 2 und 3, eckig und symmetrisch erschienen. Das EDX-Spektrum von Region 1 (Abbildung 14 B) weist hohe Gehalte an Ca, C und O auf, die darauf hindeuten, dass der unregelmäßige Partikel hauptsächlich aus Ca-Karbonaten, -Karbiden und -Oxiden besteht. Die EDX-Spektren der beiden eckigen Partikel

zeigen sehr hohe Y-Gehalte an und kaum vorhandene Mg- oder Si-Peaks weisen darauf hin, dass diese Partikel den Y_2O_3 -Marker enthalten.

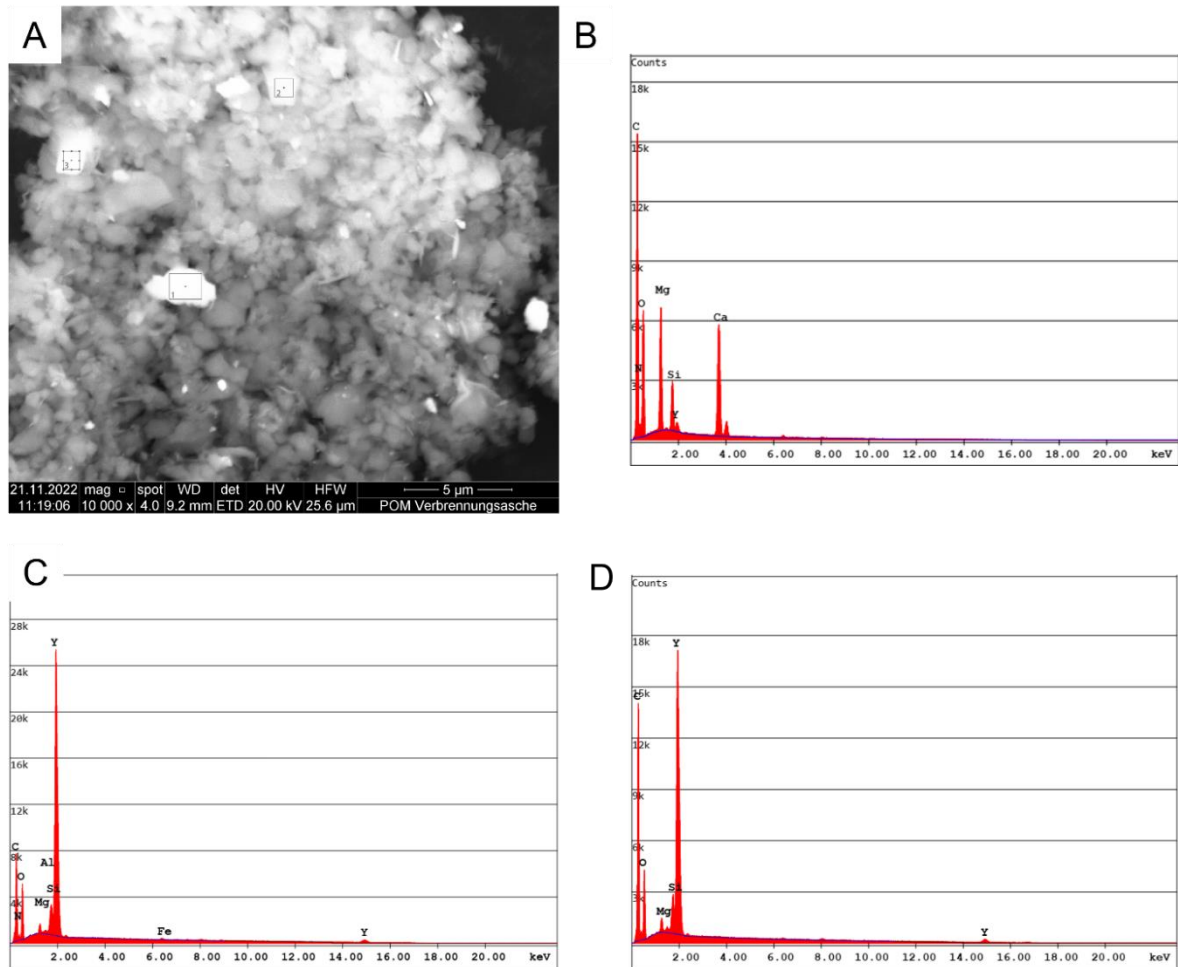


Abbildung 14 A) REM-Detaillaufnahme (1000x) mit EDX-Spektren aus einzelnen Regionen des REM-Bildes. B) Regio 1, C) Region 2 und D) Region 3.

Die EDX-Signale wurden mit Hilfe der Geräteparameter auch in Atom% umgerechnet, um die Zusammensetzung der mittels EDX untersuchten Flächen zu bestimmen (Abbildung 15). Bezogen auf Yttrium zeigt sich, dass das Verhältnis zwischen Y und O, dass im Falle von Y_2O_3 bei 1:1,5 (Y:O) liegt, auch in den Fällen der Partikel mit hohem Yttrium Gehalt eingehalten wird. In der Region 2 wurden ein Verhältnis von 1:2,12 und in Region 3 eines von 1:2,8 ermittelt, wodurch es wahrscheinlich ist, dass Y als Y_2O_3 vorliegt.

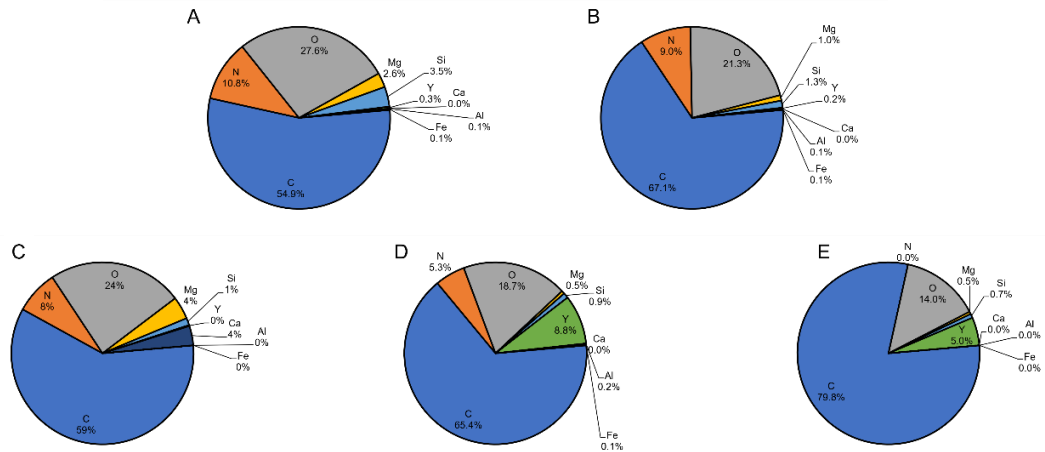


Abbildung 15 Ergebnisse der EDX-Messung in Atom% für A) Detailansicht 1, B) Detailansicht 2, C Region 1, D) Region 2 und E) Region 3.

Es wird darauf hingewiesen, dass das REM-EDX nur qualitative Aussagen erlaubt, da nur kleine Probemengen untersucht werden können und davon auch nur Ausschnitte abgebildet werden. Der Hintergrund (Kohleklebestreifen) erlaubt es nicht genaue Aussagen über den Kohlestoffgehalt zu treffen und der Verbindungstyp (Karbid, Karbonat etc.) kann auch nicht mit dieser Methode untersucht werden. Allerdings können Morphologie und Zusammensetzung sowie die Lokalisierung von Elementen festgestellt werden. Trotz der Einschränkungen von REM-EDX ist es möglich, dass aufgrund der Elementarverhältnisse wahrscheinlich als Y_2O_3 vorlag zu detektieren und auf bestimmte Partikel einzugrenzen. Es kann auf Grund des hohen Schmelzpunktes von Y_2O_3 angenommen werden, dass sich die Partikelgröße durch den Verbrennungsvorgang nicht verändert wurde. Um tatsächlich qualitative Daten zu erhalten, die für die quantitative Bestimmung des Masseflusses inklusive Bilanz des Materials und etwaiger Verluste zu bestimmen müsste in Zukunft eine aufwändigere Analytik, wie beispielsweise ICP-MS, angewendet werden.

Mit dem Anstieg des Verbrauchs an seltenen Erden und der begrenzten Verfügbarkeit wird die Rückgewinnung der Seltenen Erden aus verschiedenen Abfallgruppen für Unternehmen immer interessanter (European Commission, 2020c; Zhang et al., 2017). Die am häufigsten gefundene und untersuchte Methode zur Rückgewinnung von seltenen Erden aus Verbrennungsrückständen ist das Eluieren (Herauslösen) der seltenen Erden mittels starker Säuren. Je nach Ausgangsmaterial (z.B.: Bauxitrückstände, Filterstäube oder Asche aus der thermischen Abfallverwertung) wurden bereits verschiedenste Säuren auf die Fähigkeit des selektiven Eluierens von seltenen Erden getestet. Untersuchungen im Zuge des Projekts

RecovTrace haben ergeben, dass im Vergleich von unterschiedlichen Ausgangskompositionen der seltenen Erden die Oxide am einfachsten unter sauren Bedingungen lösbar sind. Präferierte Säuren sind H_2SO_4 und HNO_3 , da sie im Gegensatz zu HCl nicht zu einem zusätzlichem Eluieren von Kalzium (Ca) führten, welches das Eluat verunreinigen würde, was bei dem HCl und NaOH zum Eluieren von Verbrennungaschen von mit Seltenen Erden Sulfoxiden markierten Etiketten getestet wurden (Jiang et al., 2022; Saratale et al., 2020; Zafiu et al., 2020). In Publikationen über das hydrometallurgische Elutions-Verfahren mittels Säuren konnten Elutions-Effizienzen von über 90 % des Gesamtgehalts erreicht werden. Allerdings ist zu beachten, dass bei den Elutions-Effizienzen eine hohe Schwankungsbreite existiert (zwischen 20-90%). Dies ist darauf zurückzuführen, dass hohe Effizienzen primär unter idealen Laborbedingungen erzielt werden. Ein weiterer Punkt, der zu beachten ist, ist das durch die Verwendung starker Säuren wieder Abfälle/Abwasser entstehen, welche gesondert entsorgt und behandelt werden müssen. Zusätzlich ist die Produktion von starken Säuren ein Punkt, der bisher noch wenig beachtet wird (Deng et al., 2022; Jiang et al., 2022) und welcher im Sinne des SSbD-Prinzip bei der Umweltverträglichkeitsprüfung mitbetrachtet werden müsste.

3.5 Beurteilung der Wirtschaftlichkeit aus Herstellersicht

Um ein TBS-System einzuführen, muss die Technologie einen klaren wirtschaftlichen Vorteil gegenüber dem derzeitigen Stand der Technik aufweisen. Die Basis der folgenden Wirtschaftlichkeitsrechnung stellt die Preisdifferenz zwischen Kunststoffrezyklat und Neumaterial (Virgin-Material) dar. Kunststoffrezyklate höchster Qualität erreichen derzeit am Markt maximal ca. 80% des Preises des Virgin-Materials, Rezyklate mit niedriger Qualität einen Preis von ca. 30% des Preises. Für Recyclingunternehmen ergibt sich nun aber die Möglichkeit durch TBS, den Kunststoff sortenreiner und in höheren Volumina als bisher auszusortieren. Für die folgenden Berechnungen wurde ein fiktives Szenario unter idealen Umständen angenommen. Die primäre Annahme ist, dass durch erfolgreiches TBS ein höherer Preis für das Rezyklat erzielbar ist. Bei einer theoretisch 100%-igen Rückgewinnung des Materials ohne Verunreinigungen weist das Rezyklat dann die gleichen Materialeigenschaften auf wie das Virgin-Material. Durch diese Annahmen entfallen der zusätzliche Aufwand der Qualitätssicherung und Weiterverarbeitung der für Rezyklate sonst anfallen würde und man könnte dann mit dem TBS-Rezyklat – im Idealfall – den gleichen Preis erzielen wie beim Virgin-Material. Dem Kapitalüberschuss von 20% pro Recyclingzyklus stehen dann im Idealfall der 100%-igen Rückgewinnung einmalig die Produktionskosten der Marker-Verarbeitung (Markerkosten + Arbeitskosten) gegenüber,

sowie jene für die Investitionen und den Betrieb der Sammlung und die Recyclingprozesse der Anlage (welche in der folgenden Rechnung nicht beachtet wurden). Allerdings bietet die bereits erwähnte Publikation von Gasde et al. (2020) einen guten Überblick über die notwendigen Investitionen anhand zwei beschriebenen Szenarien (vgl. Kapitel 2). Für die folgenden Berechnungen wurden zwei unterschiedliche Produktionsszenarien für markierte POM-Copolymer (C13-R) und POM-Homopolymer (H-500) Verbundstoffe ausgewählt, wodurch sich vier Szenarien ergaben.

Die Kosten für die Materialien (Marker, Virgin- und Rezyklatpolymer, sowie Homo- und Copolymer) und dem Arbeitsaufwand wurden vom Projektpartner Polymerwerkstatt GmbH recherchiert und berechnet. Die beiden Produktionsszenarien sind 1.) die direkte Compound-Produktion, bei der die Zielkonzentration der Marker (in diesem Fall 100 ppm) direkt während der Extrusion zugemischt wird und 2.) die Herstellung eines Masterbatches (Konzentration von 5000 ppm), welcher in den Recyclingprozess eingebracht werden kann. Dieser Masterbatch könnte für die Weiterverarbeitung zur 100 ppm Ziel-Konzentrationen verwendet eingesetzt werden, ohne die herkömmliche POM-Produktion umstellen zu müssen.

Tabelle 12: Polymerkosten in € pro tonne. Stand Februar 2022.

Polymer	Polymerkosten in € pro tonne		
	Virgin	Rezyklat	Differenz/möglicher Gewinn
Copolymer C13-R	2900	2320	580
Homopolymer H-500	3700	2960	740

Rezykliertes POM der höchsten Qualität wird auf dem Markt im Durchschnitt um 20% billiger als POM (virgin) verkauft (Tabelle 12). Der Preis für das (virgin) Copolymer (C13-R) beläuft sich auf ca. 2.900 € pro Tonne und dem entsprechenden Rezyklat bei 2.320 € pro Tonne. Das (virgin) Homopolymer (H-500) ist teurer als das Copolymer und wird um ca. 3.700 € pro Tonne angeboten, wobei der Preis für das Rezyklat bei 2.960 € pro Tonne liegt. Daher ergeben sich Gewinnspannen im Falle der Homopolymere von 740 € und im Falle der Copolymere von 580 € pro Tonne.

Tabelle 13: Arbeitskosten (in € pro Tonne an markierten POM), erhoben von Polymerwerkstatt GmbH.

Arbeitskosten in € pro Tonne (markiertes Material)						
Polymer	Compound-Produktion			Masterbatch-Produktion		
	CeO ₂	Y ₂ O ₃	PTCDA	CeO ₂	Y ₂ O ₃	PTCDA
Copolymer C13-R	580	580	580	47,4	47,4	47,4
Homopolymer H-500	640	640	640	48,6	48,6	48,6

Tabelle 14: Kosten der jeweiligen Marker um mit beiden Produktionsmethoden sowohl H-500 als auch C13-R mit 100 ppm zu markieren.

Markerkosten in € pro Tonne (markiertes Material)						
Polymer	Compound-Produktion			Masterbatch-Produktion		
	CeO ₂	Y ₂ O ₃	PTCDA	CeO ₂	Y ₂ O ₃	PTCDA
Copolymer C13-R	0,378	2,78	0,569	0,378	2,78	0,569
Homopolymer H-500	0,378	2,78	0,569	0,378	2,78	0,569

Tabelle 15: Produktionskosten der Polymer-Marker-Compounds nach den zwei verschiedenen Herstellungsverfahren in € pro tonne.

Produktionskosten (Marker + Arbeitskosten) in € pro Tonne (markiertes Material)						
Polymer	Compound-Produktion			Masterbatch-Produktion		
	CeO ₂	Y ₂ O ₃	PTCDA	CeO ₂	Y ₂ O ₃	PTCDA
Copolymer C13-R	580,38	582,78	580,57	47,78	50,18	47,97
Homopolymer H-500	640,38	642,78	640,57	48,98	51,38	49,17

Vergleicht man die gesamten Produktionskosten (Tabelle 15) mit den Arbeitskosten (Tabelle 13) und den Kosten der Marker (Tabelle 14) ist ersichtlich, dass die Markerkosten einen relativ kleinen Teil der Produktionskosten ausmachen und diese primär von den Arbeitskosten abhängig sind (Tabelle 16). Mit der Formel $\frac{100}{x} * y$, lassen sich der Prozentanteil an den Produktionskosten von Arbeitskosten und Markerkosten berechnen. Für den Prozentanteil der Arbeitskosten ist x die Produktionskosten aus Tabelle 15 und y die dazugehörigen Arbeitskosten aus Tabelle 13. Für den Prozentanteil der Markerkosten bleibt x bei den Produktionskosten, y jedoch sind die passenden Markerkosten aus Tabelle 14. Selbst beim teuersten Marker, Y2O3 das einen Preis von 27,8 € per kg Marker aufweist, machen die Materialkosten von 100 ppm Marker in einer Tonne markierten POM maximal 5,54 % bei C13-R aus. Die Arbeitskosten sind für die Herstellung von 100 ppm markierten Polymeren im direkten Verfahren (Compoundierung) ca. 10-Mal höher als im Masterbatch-Prozess (Tabelle 15). Dieser Unterschied ergibt sich durch die vereinfachte Arbeitsweise bei der Anwendung des Masterbatchverfahrens. Obwohl hierbei zuerst ein Masterbatch an Pellets hergestellt werden muss, ist die folgende Handhabung bei der Weiterverarbeitung um vieles einfacher, da das Handling von Pellets um einiges leichter ist als direkte Verarbeitung der reinen Markermaterialien. Dies bezieht sich vor allem auf das Einwiegen und Mischen vor der Extrusion.

Tabelle 16: Prozentsätze der Arbeitskosten und Markerkosten in Relation zu den Gesamtkosten.

		Prozentsätze der Arbeits und Markerkosten (%)					
		Compound-Produktion			Masterbatch-Produktion		
		Polymer	CeO ₂	Y ₂ O ₃	PTCDA	CeO ₂	Y ₂ O ₃
Arbeitskosten	Copolymer C13-R	99,93	99,52	99,90	99,21	94,46	98,81
	Homopolymer H-500	99,94	99,57	99,91	99,23	94,59	98,84
Markerkosten	Copolymer C13-R	0,07	0,48	0,10	0,79	5,54	1,19
	Homopolymer H-500	0,06	0,43	0,09	0,77	5,41	1,16

Abbildung 16 zeigt, dass die Gewinne und Verluste direkt von der Anzahl der Recyclingzyklen abhängen, da zunächst die Produktionskosten für die Markierung des Virgin-Kunststoffes anfallen. Unter der bereits erwähnten Annahme, dass markierte POM-Kunststoffe nach dem Recycling den gleichen Marktpreis erreichen wie virgin POM-Kunststoffe, ergibt sich zunächst ein Verlust über die Produktionskosten. Durch die höheren Marktpreise können die Kostennachteile der Produktionskosten mit steigenden Recyclingzyklen zunächst kompensiert werden und mit folgenden Zyklen zu Gewinnen führen, da der Kostenvorteil sich mit jedem Recycling addiert. Auf Grund des anteilmäßigen Zusammenhangs zwischen Neu- und Recyclingkunststoffpreises, erreichen Kunststoffe mit höheren Marktpreis schneller den Gewinnbereich.

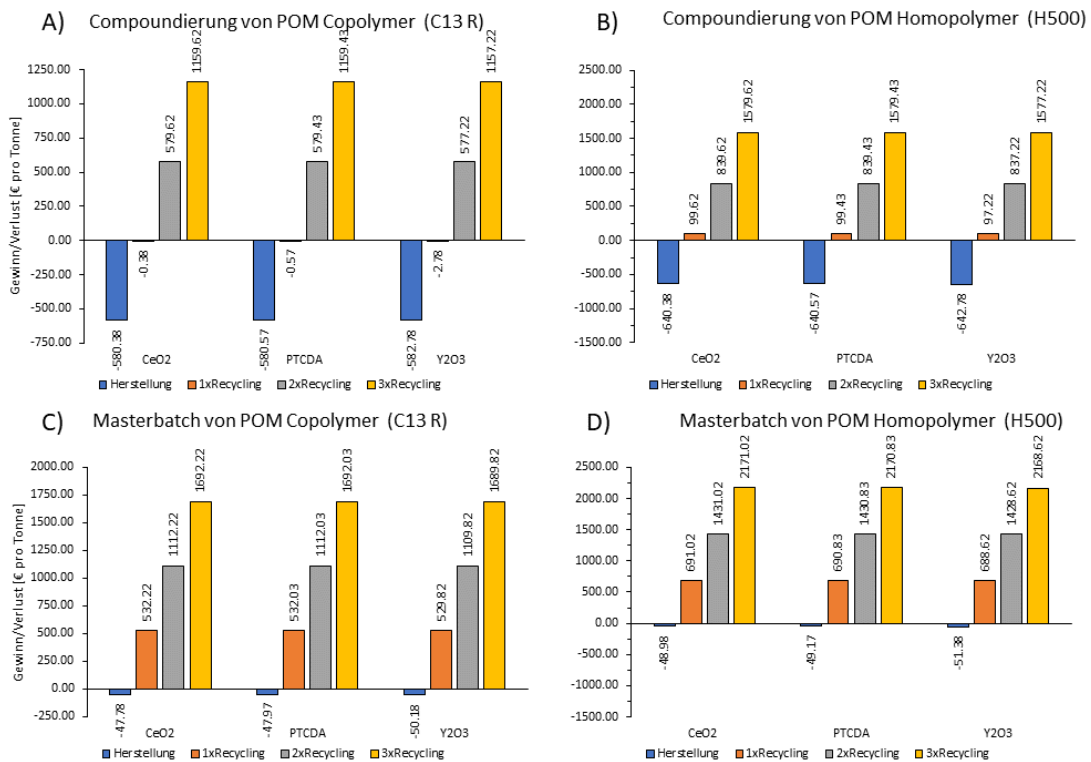
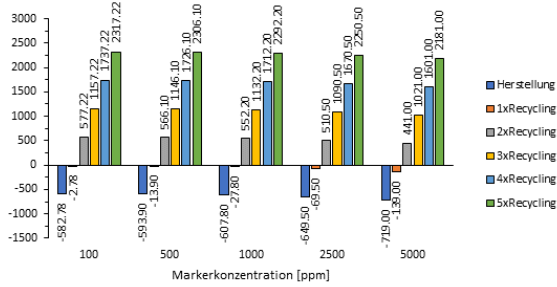


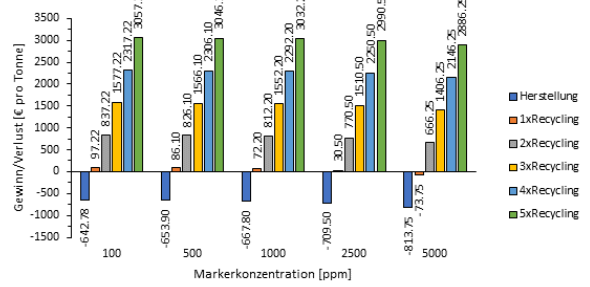
Abbildung 16: Grafische Darstellung der Gewinne-Verlust-Rechnung für alle drei ausgewählten Marker in Homo- und Copolymer mittels zwei unterschiedlicher Herstellungsmethoden. A) Compoundherstellung des markierten POM Copolymers (C13-R), B) Compoundherstellung des markierten POM Homopolymers (H500), C) Masterbatchherstellung von markierten POM Copolymer (C13-R), D) Masterbatchherstellung von markierten POM-Homopolymer (H-500).

Im Falle von POM-Homopolymeren (Abbildung 16 B & D) konnte bereits durch den Verkauf von 1-Mal recycelten Materialien die Produktionskosten kompensiert werden, während diese für POM Copolymeren aus dem Compoundverfahren (Abbildung 16 A & C) knapp nicht erreicht wird. Die Kosten für die Markermaterialien und die Menge fällt dabei kaum ins Gewicht, wie es für das teuerste Markermaterial Y_2O_3 berechnet wurde. Für POM-Homopolymer aus der Compoundherstellung zeigt sich, dass erst bei 5000 ppm der durch die Produktionskosten verursachte Verlust nicht nach dem ersten Recyclingzyklus ausgeglichen werden kann, während bei der Masterbatchherstellung auch bei 5000 ppm ein Gewinn bereits nach dem ersten Recyclingzyklus erzielt werden kann (Abbildung 17, B & D). Bei den Copolymeren unterscheidet sich der Zeitpunkt der Gewinnereichung nur zwischen den beiden Herstellungsmethoden: bei der Compoundherstellung wird nach dem zweiten Recyclingzyklus ein Gewinn erreicht und bei der Masterbatchherstellung bereits nach dem ersten Recyclingzyklus (Abbildung 17 A & C). Diese Rechnungen zeigen, dass sich ein wirtschaftlicher Vorteil durch die Verwendung von höhere Markerkonzentrationen ergeben kann, wenn dadurch Markerverluste während der Nutzung oder Behandlung der Materialien kompensiert werden müssten und die Materialien aber somit öfters recycelt werden könnten. Allerdings sollte immer der Grundsatz: "So wenig wie möglich aber so viel wie notwendig." gelten.

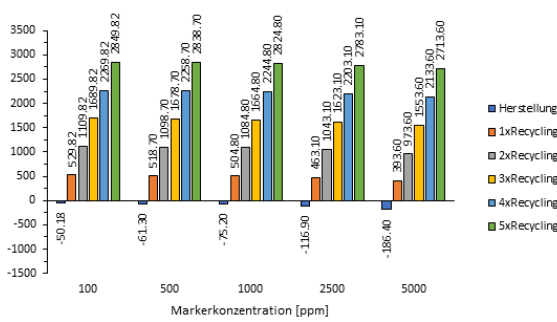
A) Compoundierung von POM Copolymer (C13 R) + Y₂O₃



B) Compoundierung von POM Homopolymer (H500)+Y₂O₃



C) Masterbatch von POM Copolymer (C13 R) + Y₂O₃



D) Masterbatch von POM Homopolymer (H500) + Y₂O₃

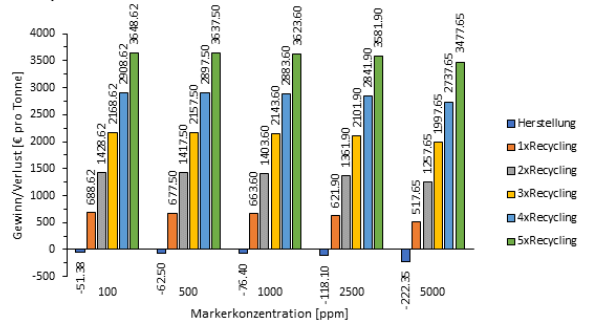


Abbildung 17: Gewinn-Verlust-Rechnung für Y₂O₃ markiertes POM H-500 und POM C13-R über 5 Recyclingzyklen und unterschiedlichen Marker-Konzentrationen. A) Compoundherstellung von Y₂O₃ markiertem POM C13-R, B) Compoundherstellung von Y₂O₃ markierten POM H-500, C) Masterbatchherstellung von Y₂O₃ markiertem POM C13-R, D) Masterbatchherstellung von Y₂O₃ markiertem POM H-500.

4 Fazit & Empfehlungen

Markerbasierte Sortierung (TBS) hat das Potenzial, die Recyclingeffizienz für bestimmte Polymertypen erheblich zu steigern. Um jedoch einen reibungslosen Übergang von einem etablierten Recyclingsystem zu einem neueren System zu ermöglichen, müssen viele verschiedene Aspekte berücksichtigt und bearbeitet werden. Die TBS wird Investitionen erfordern, und daher muss ihre Umsetzung im Hinblick auf Durchführbarkeit, Rentabilität, Sicherheit und Nachhaltigkeit der technischen Systeme in den wirtschaftlichen, sozialen und politischen Systemen und bei den betroffenen Interessengruppen bewertet werden.

Hinsichtlich der Wirtschaftlichkeit im Falle einer TBS-Implementierung sind auch noch die möglichen Pönalzahlungen bei Nicht-Erreichung der von der EU vorgegebenen Recyclingziele zu berücksichtigen. Auf staatlicher Ebene kann das Verhindern von Pönal-Zahlungen auch als indirekten Anreiz gesehen werden, um in die Entwicklung von verbesserten Sammel- und Sortiersystemen zu investieren und so Interesse bei der Industrie zu wecken. Zum Zeitpunkt der Verfassung des gegenständlichen Endberichts ist eine der Pönalen, die von der EU vorgegeben wird, die Zahlung des Kunststoff-Eigenmittels aus dem Jahre 2021, welche 0,80 € pro Kilogramm an nicht recyceltem Kunststoffverpackungsmaterials als Zahlung an den EU-Haushalt vorschreibt (European Commission, 2020b). Solche Überlegungen sollten in einer weiterführenden Wirtschaftlichkeitsanalyse miteinbezogen werden, da sie einen wichtigen Anreiz für die Etablierung von TBS-Systemen bieten können.

Die in PLASTMARK durchgeführte Recherche über den technologischen Reifegrad (TRL) hat ergeben, dass bereits mehrere sensorbasierende Detektionsmethoden für die Sortierung von Kunststoffen in Entwicklung sind bzw. im industrielle Maßstab bereits eingesetzt werden. Vor allem die Nahinfrarot-Spektroskopie (NIR) und Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) haben sich durch einen hohen TRL sowie Eignung für markerbasierte Sortierung hervorgetan. In dem vom Projektteam entwickelten Auswahlprozess für potentielle Markersubstanzen wurden mehrere Kriterien für die kreislaforientierte, Safe-by-Design (SbD) orientierte und somit zukünftig auch Safe-Sustainable-by-Design (SSbD) orientierte Bewertung der Marker miteinbezogen. Dazu gehören die „REACH-Zulassung“ der Marker, die somit die REACH Konformität garantiert, als auch eine Bewertung der Gefahrenpotentiale und Risiken der Marker zulässt. Der REACH-Zulassungsprozess erfordert die Prüfung der physio-chemischen Eigenschaften, der Ökotoxizität, der Humantoxizität sowie des Verbleibes in der Umwelt. Auf der Grundlage der festgelegten Auswahlkriterien wurden aus einer Kandidaten-

Liste von insgesamt 80 Stoffen drei Markersubstanzen ausgewählt: Yttriumoxid, Ceriumoxid und PTCDA. Diese Markersubstanzen waren zum Zeitpunkt der Auswahl gesundheits- und umwelttechnisch unbedenklich, jedoch wurde im Mai 2022 PTCDA im Rahmen der REACH-Verordnung der Gefahrenhinweis H-373 zugewiesen, der gesundheitsschädliche Auswirkungen auf den Menschen impliziert. Aus diesem Grund wurde die weitere Arbeit mit dem ausgewählten Marker PTCDA eingestellt. Alle drei Marker wurden erfolgreich in POM eingearbeitet, ohne Beeinträchtigungen bei dem Extrusionsprozess festzustellen. Die Materialtests von den markierten POM-Pellets und Prüfkörpern zeigten keine Unterschiede in den mechanischen Eigenschaften zwischen markierten (sowohl in hoher [1000 ppm] als auch geringer [0,1 ppm] Konzentration) und virgin POM ohne Marker.

Der experimentell im Labormaßstab durchgeführte Konzeptnachweis für die Anwendbarkeit von TBS für technische Kunststoffe bzw. Thermoplaste wurde am Beispiel Polyoxymethylene (POM) erbracht. Es konnte die Detektierbarkeit von Yttriumoxid und Ceriumoxid bei Marker-Konzentrationen < 100ppm mittels RFA nachgewiesen werden. Die Detektierbarkeit wurde auch nicht nach einer dreifachen Regranulierung der POM-Proben beeinträchtigt und lässt somit auf eine hohe Recyclingfähigkeit schließen. Im Zuge der Detektionstestreihen konnte Yttriumoxid in den Konzentrationen von 100 ppm und 1000 ppm mit einer Detektionszeit nachgewiesen werden (<10 s), die eine Anwendung in einem industriellen Setup mit hohen Durchsatzleistungen während der mechanischen Sortierung erlauben. Der Yttriumoxid-Marker ist auch noch bei einer Konzentration von 10 ppm nachweisbar, aber die Messzeit müsste daher verlängert werden (>10 s). Im Gegensatz dazu konnte Ceriumoxid nur in einer Konzentration von 1000 ppm detektiert werden (mit einer Messzeit von mindestens 30 s). Da diese Daten auf Laborversuchen basieren wäre der nächste Schritt, großtechnische Versuche unter realen Bedingungen durchzuführen (d.h. unter hohen Durchsatzgeschwindigkeiten eines RFA-Sorters mit gemischten Kunststofffraktionen in unterschiedlichen Stückgrößen).

Aufgrund der guten Detektierbarkeit wurden mit Yttriumoxid markierte POM-Pellets einem im Labor simulierten Recycling unterzogen, um die Eignung für zur Kreislaufführung zu überprüfen. Dazu wurden mit 100 ppm Y_2O_3 markierte Pellets einer dreifachen Re-Pelletierung unterzogen und die daraus hergestellten Prüfkörper mittels RFA auf ihren Markergehalt getestet und mit den Werten der jeweiligen Kontrolle verglichen. Beim getesteten POM-Copolymer konnte eine geringfügige Abnahme von 6% vom Ausgangswert festgestellt werden, was umgerechnet einem Markerverlust von 8 ppm an Y_2O_3 pro Recyclingzyklus entspricht. Somit müsste in diesem Fall bei der POM-Marker-Kompositherstellung neues Markermaterial hinzugefügt werden um die Komposite „aufzufrischen“. Im Falle des ebenso getesteten

dreifach regranulierten POM-Homopolymer mit 100 ppm Y_2O_3 wurde im Vergleich zum regranuliertem virgin POM (Kontrollprobe) kein signifikanter Unterschied festgestellt wurde. Dies lässt darauf zurückschließen, dass das Y_2O_3 - POM-Homopolymer mindestens drei Mal ohne Markerverluste bzw. Auffrischung im Kreis gehalten werden könnte. Dieselben Proben wurden auch auf die mechanischen Eigenschaften getestet. Dabei konnte festgestellt werden, dass bei einer repetitiven thermischen Behandlung durch die dreifache Re-Pelletierung und Extrusion eine Änderung im Schmelze-Masseflussverhalten und Schmelze-Volumenfluss-Verhalten zu verzeichnen war. Dies ist für Polymere generell zu erwarten, da kontinuierliche thermische Behandlung zu Kettenbrüchen in der semi-kristallinen Polymerstruktur führen kann. Es wurde folglich ein Risiko der Änderung der Materialeigenschaften identifiziert, welches jedoch unabhängig des Marker-Einsatzes auftritt. Von Seiten der Materialüberprüfung wäre zu empfehlen, eine vertiefende Studie durchzuführen, in der die Änderungen der thermischen Eigenschaften nach jedem Recyclingzyklus genauer überprüft und die möglichen Markerverluste z.B. mittels Massenspektrometrie quantifiziert werden (zur Erstellung einer genauen Massenbilanz während Recycling- oder Verbrennungsprozessen).

Im Zuge der Erarbeitung einer, für den Standort Österreich üblichen, Wertschöpfungskette des technischen Kunststoffes POM wurden zwei Szenarien für die Kreislauf-tauglichkeit von TBS definiert. Szenario 1 stellt ein Konzept für das Recycling von POM-Kunststoffen in einem geschlossenen Kreislauf unter Verwendung des TBS vor, um die Recyclingrate von POM aus Elektroaltgeräten oder Altfahrzeugen zu verbessern. Die thermische Verwertung von markiertem POM durch Vorkommen in gemischten Abfallströmen, die der thermischen Verwertung zugeführt werden, kann unter realen Bedingungen leider nicht zu 100% ausgeschlossen werden, weswegen sich Szenario 2 mit der Rückgewinnung des Markermaterials aus den Verbrennungsrückständen befasste. Der Schmelzpunkt von Yttriumoxid liegt bei ca. $2.400^{\circ}C$, was zu der Annahme führte, dass es sich bei thermischer Verwertung von markierten Kunststoffen in der Verbrennungsrückstände/schlacke verbleibt. Dies konnte durch Verbrennung von markierten Proben im Zuge einer thermogravimetrischen Analyse und anschließender REM-EDX Untersuchung der Asche bestätigt werden. In weiterer Folge könnte das Markermaterial theoretisch mittels chemischer Recyclingverfahren unter Verwendung von starken Säuren rückgewonnen werden. Hierzu bräuchte es jedoch weiterführende Untersuchungen, um die genauen Recyclingrate zu ermitteln und auch die Umweltverträglichkeit der eingesetzten Säuren sowie die Wirtschaftlichkeit der gesamten Verfahrenskette zu beurteilen.

Mittels einer vereinfachten Wirtschaftlichkeitsanalyse konnte in diesem Forschungsprojekt gezeigt werden, dass die Markerkosten selbst für eine teure Markersubstanz wie Yttriumoxid (27,8 € pro kg) bei der Produktion von markierten Kunststoffen mit einer Konzentrationspanne von 0,1 ppm bis 1000 ppm kaum ins Gewicht fallen, sondern die Produktionskosten vielmehr von den Arbeitskosten abhängig sind. Abhängig davon, ob ein Copolymer oder Homopolymer verwendet wurde, könnte unter der Annahme eines idealen Szenarios (100% Recyclingquote des Kunststoffes und Steigerung des Preises für rezykliertes Material auf dasselbe Niveau wie neuartiges [virgin] Material) bereits nach dem ersten Recyclingzyklus durch den Verkauf des rezyklierten Materials ein Gewinn erwirtschaftet werden. Investitionskosten und Kosten für die Sammlung des Kunststoffes wurden dabei allerdings nicht berücksichtigt.

Schlussendlich konnte im PLASTMARK-Projekt der konzeptionelle Nachweis für eine erfolgreiche Verwendung von Markermaterialien in POM erbracht werden. Alle drei ausgewählten Marker konnten ohne Probleme und ohne Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften in den Kunststoff integriert werden. Basierend auf den Ergebnissen, Erkenntnissen und Empfehlungen hat die TBS das Potential für hochwertige/teure technische Kunststoffe eingesetzt zu werden, um die von der EU vorgegebenen Recyclingziele zukünftig erreichen zu können. Mittels TBS könnte vor allem das Recycling von technischen Kunststoffen, die in der Elektronik-, Automobil- oder Aeronautikbranche häufig Anwendung finden, verbessert werden. Bei der Weiterentwicklung innovativer Marker-Polymerkomposite sollte vor allem das Prinzip von Safe- and Sustainable-by-Design angewandt werden, um umweltverträgliche sowie recyclingfähige Polymerkomposite für zukünftige TBS-Anwendungen herzustellen.

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Mischbarkeit von Polymeren im Vergleich mit Fokus auf POM, dargestellt durch die rote Markierungen. Diese Information stammt vom VDI 2343 Blatt 5 – Recycling of electrical and electronic equipment – material and thermal recycling and removal. M ... Mischbar; NM ... Nicht mischbar; B ... Bindemittel notwendig, um mischbar zu werden. ... 12	
Tabelle 2: Herangezogene Suchbegriffe zur Erstellung einer „Marker-Kandidatenliste“ im Überblick. Die Festlegung bzw. Eingrenzung der Suchbegriffe erfolgte auf Basis einer ersten Webrecherche (mittels <i>Google Scholar</i> , <i>Web of Science</i> etc.), die wiederum eine tiefergehende, ausführlichere Literatur- und Patentrecherche ermöglichte. Die Grundvoraussetzung der Marker-Kandidaten war die Anwendbarkeit für Thermoplaste sowie Detektierbarkeit mittels spektroskopischer Methoden, die auch bei Sortieranlagen Zur Anwendung kommen. 15	
Tabelle 3: Zusammenfassung der spektroskopischen Detektionsmethoden, die für eine markerbasierte Sortierung von Kunststoffabfällen zukünftig in Frage kommen würden. Die Darstellung basiert auf Olscher et al. (2022a) und Olscher et al. (2022b)..... 19	
Tabelle 4: Verdünnungsreihen der Marker in den POM Homo- und Copolymer, die mittels Extrusion hergestellt worden sind. 26	
Tabelle 5: MFR der POM-Pellets bei 190°C und 2,16 kg. * Bei 0 ppm handelt es sich um die Nullprobe bzw. reine Form des POM-Homopolymers H-500 und POM-Copolymers C13 R. 28	
Tabelle 6: MVR der POM-Pellets bei 190°C und 2.16 kg. * Bei 0 ppm handelt es sich um die Nullprobe bzw. reine Form des POM-Homopolymers H-500 und POM-Copolymers C13 R. 29	
Tabelle 7: Ergebnisse aus der Materialprüfung der hergestellten POM-Homopolymer-Chargen nach ISO 527-2 und ISO 179-1. 30	
Tabelle 8: Ergebnisse aus der Materialprüfung der hergestellten POM-Copolymer-Chargen nach ISO 527-2 und ISO 179/1. 31	
Tabelle 9: Übersicht über die durchgeführten Dunnetts-post-hoc-Tests für Yttriumoxid Marker. Signifikante Werte bzw. Unterschiede sind rot markiert..... 36	
Tabelle 10: Übersicht über die durchgeführten Dunnetts-post-hoc-Tests für CeO ₂ . Signifikante Werte sind rot markiert..... 39	
Tabelle 11: Ergebnisse aus der Materialprüfung der Pellets und Prüfkörper nach ISO 527-2, ISO 180 und ISO 1133. R3-Y: 3-fach regranulierte Prüfkörper mit 100 ppm Yttrium-Marker; R3-0: -fach regranulierte Nullprobe (ohne Marker); C-Y: nicht-regranulierte Kontrollgruppe (Virgin-Material) mit Marker; C-0: Nullprobe des Virgin-Materials ohne Marker..... 43	
Tabelle 12: Polymerkosten in € pro tonne. Stand Februar 2022. 53	

Tabelle 13: Arbeitskosten (in € pro Tonne an markierten POM), erhoben von Polymerwerkstatt GmbH.....	54
Tabelle 14: Kosten der jeweiligen Marker um mit beiden Produktionsmethoden sowohl H- 500 als auch C13-R mit 100 ppm zu markieren.....	54
Tabelle 15: Produktionskosten der Polymer-Marker-Compounds nach den zwei verschiedenen Herstellungsverfahren in € pro tonne.	54
Tabelle 16: Prozentsätze der Arbeitskosten und Markerkosten in Relation zu den Gesamtkosten.....	55

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Projektablauf von PLASTMARK. Die blau- und orangegefärbten Kästchen stellen die einzelnen Arbeitsschritte bzw. die erwarteten Projektergebnisse dar. Bei der Auswahl geeigneter Markersubstanzen spielte REACH-Konformität sowie Umweltverträglichkeit (Priorität der Informationen im gelben Kästchen) eine entscheidende Rolle.	14
Abbildung 2: Auswahlkriterien zur Eingrenzung der „Marker-Kandidatenliste“, die für zukünftige TBS-Anwendungen für Thermoplaste geeignet sind. Grafische Darstellung wurde auf Basis von Olscher et al. (2022b) modifiziert.	16
Abbildung 3: Bild oben: Schematischer Ablauf der Extrusion bzw. Herstellung der POM-Pellets, die für die Prüfkörperpressung verwendet wurden. Bild unten: Doppelschneckenextruder des Projektpartners Polymerwerkstatt GmbH am Standort Krams.	27
Abbildung 4: Röntgenfluoreszenzspektrum mit hervorgehobenen $K\alpha$ - und $K\beta$ -Spektralpeaks für das Element Yttrium.	34
Abbildung 5: Boxplot-Darstellung der maximalen $K\alpha$ -Peakhöhe für Yttrium in verschiedenen Messzeitintervallen: 1s (a), 5s (b), 10s (c), 20s (d), 30s (e), 40s (f), 50s (g). 35	
Abbildung 6: Abbildung a) zeigt einen Überblick über das RFA-Spektrum einer POM-Probe mit einer CeO_2 -Konzentration von 1000 ppm. Abbildung b) zeigt den Abschnitt des Spektrums mit den Peaks $L\alpha$ und $L\beta$, während Abbildung c) den Abschnitt des Spektrums mit den Peaks $K\alpha$ und $K\beta$ zeigt.	37
Abbildung 7: Boxplot-Darstellung der maximalen $K\alpha$ -Peakhöhe für Cerium in verschiedenen Messzeitintervallen: Messzeitintervallen: 1s (a), 5s (b), 10s (c), 20s (d), 30s (e), 40s (f), 50s (g).	38
Abbildung 8: Schematische und vereinfachte Darstellung der Wertschätzungskette von POM-Produkten. Im Szenario 1 (grün punktierte Linie) könnte mittels markerbasierter Sortierung das markierte POM gezielt aussortiert werden, um sortenreine und somit wertvolle Recyclingkunststoffe zu gewinnen. In Szenario 2 (rot punktierte Linie) wird davon ausgegangen, dass die POM-Marker-Komposite häufig in gemischten Kunststoffströmen landen, die wiederum thermisch verwertet werden. Die Marker könnten theoretisch mittels chemischen Recycling wieder rückgewonnen und somit wieder als Sekundärrohstoff für neue Produkte eingesetzt zu werden.	41
Abbildung 9: Versuchsaufbau der Regranulierungsversuche zur Überprüfung möglicher Markerverlust während des mechanischen Recycling mit anschließender Rückgewinnung aus Verbrennungsrückständen bzw. Aschen.	42

Abbildung 10: Vergleich von POM-Proben mit 100 ppm Yttrium vor dem Recycling (Proben C13-R _{C-Y} und H-500 _{C-Y}) und POM-Proben nach dreifachem Recycling (Proben C13-R _{R3-Y} und H-500 _{R3-Y}).	44
Abbildung 11: Al ₂ O ₃ -Tiegel für TGA mit Asche aus verbranntem POM H-500 mit Y ₂ O ₃ -Markermaterial, welches aufgrund des hohen Schmelzpunktes in der Asche verbleibt. ...	47
Abbildung 12: REM-Aufnahmen einer Verbrennungasche der mit 100 ppm Y ₂ O ₃ markierten POM H-500 Pellets. A) Übersichtsaufnahme mit 100-facher Vergrößerung und Aufnahmen bei B) 1000-, C) 5000- und D) 10000-facher Vergrößerung. Die 1000-10000-fachen Vergrößerungen stammen von Ausschnitten der jeweils geringeren Vergrößerung.	48
Abbildung 13: REM-Aufnahmen zugehörigen EDX-Spektren. A) Übersichtsaufnahme bei 100-facher Vergrößerung und B) dazugehöriges EDX-Spektrum. C) Detailaufnahme bei 10000-facher Vergrößerung und D) dazugehöriges EDX-Spektrum.	49
Abbildung 14 A) REM-Detailaufnahme (1000x) mit EDX-Spektren aus einzelnen Regionen des REM-Bildes. B) Regio 1, C) Region 2 und D) Region 3.....	50
Abbildung 15 Ergebnisse der EDX-Messung in Atom% für A) Detailansicht 1, B) Detailansicht 2, C Region 1, D) Region 2 und E) Region 3.	51
Abbildung 16: Grafische Darstellung der Gewinne-Verlust-Rechnung für alle drei ausgewählten Marker in Homo- und Copolymer mittels zwei unterschiedlicher Herstellungsmethoden. A) Compoundherstellung des markierten POM Copolymers (C13-R), B) Compoundherstellung des markierten POM Homopolymers (H500), C) Masterbatchherstellung von markierten POM Copolymer (C13-R), D) Masterbatchherstellung von markierten POM-Homopolymer (H-500).	56
Abbildung 17: Gewinn-Verlust-Rechnung für Y ₂ O ₃ markiertes POM H-500 und POM C13-R über 5 Recyclingzyklen und unterschiedlichen Marker-Konzentrationen. A) Compoundherstellung von Y ₂ O ₃ markiertem POM C13-R, B) Compoundherstellung von Y ₂ O ₃ markiertem POM H-500, C) Masterbatchherstellung von Y ₂ O ₃ markiertem POM C13-R, D) Masterbatchherstellung von Y ₂ O ₃ markiertem POM H-500.	58

Literaturverzeichnis

Ahmad, S.R., 2000. Marking of products with fluorescent tracers in binary combinations for automatic identification and sorting. *Assembly Automation* 20, 58-65.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1108/01445150010311617>.

Ahmad, S.R., 2004. A new technology for automatic identification and sorting of plastics for recycling. *Environ Technol* 25(10), 1143-1149.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1080/09593332508618380>.

Alonso, E., Sherman, A.M., Wallington, T.J., Everson, M.P., Field, F.R., Roth, R., Kirchain, R.E., 2012. Evaluating rare earth element availability: a case with revolutionary demand from clean technologies. *Environ Sci Technol* 46(6), 3406-3414.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1021/es203518d>.

Araujo-Andrade, C., Bugnicourt, E., Philippet, L., Rodriguez-Turienzo, L., Nettleton, D., Hoffmann, L., Schlummer, M., 2021. Review on the photonic techniques suitable for automatic monitoring of the composition of multi-materials wastes in view of their posterior recycling. *Waste Management & Research* 39(5), 631-651.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1177/0734242X21997908>.

Bassey, U., Rojek, L., Hartmann, M., Creutzburg, R., Volland, A., 2021. The potential of NIR spectroscopy in the separation of plastics for pyrolysis. *Electronic Imaging* 2021(3), 143-143. <https://doi.org/https://doi.org/10.2352/issn.2470-1173.2021.3.Mobmu-143>.

Becker, W., Sachsenheimer, K., Klemenz, M., 2017. Detection of Black Plastics in the Middle Infrared Spectrum (MIR) Using Photon Up-Conversion Technique for Polymer Recycling Purposes. *Polymers* 9(9).
<https://doi.org/https://doi.org/10.3390/polym9090435>.

Bezati, F., Froelich, D., Massardier, V., Maris, E., 2010. Addition of tracers into the polypropylene in view of automatic sorting of plastic wastes using X-ray fluorescence spectrometry. *Waste Manag* 30(4), 591-596.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.wasman.2009.11.011>.

Bezati, F., Froelich, D., Massardier, V., Maris, E., 2011. Addition of X-ray fluorescent tracers into polymers, new technology for automatic sorting of plastics: Proposal for selecting some relevant tracers. *Resources, Conservation and Recycling* 55(12), 1214-1221.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2011.05.014>.

Bonifazi, G., Di Maio, F., Potenza, F., Serranti, S., 2016. FT-IR Analysis and Hyperspectral Imaging Applied to Postconsumer Plastics Packaging Characterization and Sorting. *IEEE Sensors Journal* 16(10), 3428-3434.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1109/jsen.2015.2449867>.

Bonifazi, G., Fiore, L., Hennebert, P., Serranti, S., 2020. An Efficient Strategy Based on Hyperspectral Imaging for Brominated Plastic Waste Sorting in a Circular Economy Perspective, *Advances in Polymer Processing* 2020. pp. 14-27.
https://doi.org/https://doi.org/10.1007/978-3-662-60809-8_2.

Brunner, S., Fomin, P., Kargel, C., 2015. Automated sorting of polymer flakes: fluorescence labeling and development of a measurement system prototype. *Waste Manag* 38, 49-60.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.12.006>.

Bussink, J., 1989. Engineering Plastics, in: Lemstra, P.J., Kleintjens, L.A. (Eds.), *Integration of Fundamental Polymer Science and Technology—3*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 43-52. https://doi.org/10.1007/978-94-009-1115-4_3.

Deng, B., Wang, X., Luong, D.X., Carter, R.A., Wang, Z., Tomson, M.B., Tour, J.M., 2022. Rare earth elements from waste. *Science Advances* 8(6), eabm3132.
<https://doi.org/10.1126/sciadv.abm3132>.

European Chemical Agency, 2022. Perylene-3,4:9,10-tetracarboxylic dianhydride, 12.05.2022 ed. European Chemicals Agency, 00121 Helsinki, Finland.

European Commission, 2012. DIRECTIVE 2012/19/EU OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 4 July 2012 on waste electrical and electronic equipment (WEEE), in: European Council (Ed.). *Official Journal of the European Union*, Brussels, Belgium, pp. 38-71.

European Commission, 2018a. Communication from the commission to the european parliament, the council, the european economic and social committee and the committee of the regions - A european strategy for plastics in a circular economy, in: Council, E. (Ed.). *Official Journal of the European Union*, Brussels, Belgium, pp. 1-18.

European Commission, 2018b. REGULATION (EU) 2018/1999 OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 11 December 2018 on the Governance of the Energy Union and Climate Action, amending Regulations (EC) No 663/2009 and (EC) No 715/2009 of the European Parliament and of the Council, Directives 94/22/EC, 98/70/EC, 2009/31/EC, 2009/73/EC, 2010/31/EU, 2012/27/EU and 2013/30/EU of the European Parliament and of the Council, Council Directives 2009/119/EC and (EU) 2015/652 and repealing Regulation (EU) No 525/2013 of the European Parliament and of the Council, in: European Council (Ed.). *Official Journal of the European Union*, Brussels, Belgium, pp. 1-77.

European Commission, 2019a. Communication from the commission to the european parliament, the european council, the council, the european economic and social committee and the committee of the regions - The European Green Deal, in: Council, E. (Ed.). *Official Journal of the European Union*, Brussels, Belgium.

European Commission, 2019b. DIRECTIVE (EU) 2019/904 OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 5 June 2019 on the reduction of the impact of certain plastic

products on the environment, in: European Council (Ed.). Official Journal of the European Union, Brussels, Belgium, pp. 1-19.

European Commission, 2020a. COMMUNICATION FROM THE COMMISSION TO THE EUROPEAN PARLIAMENT; THE COUNCIL; THE EUROPEAN ECONOMIC AND SOCIAL COMMITTEE AND THE COMMITTEE OF THE REGIONS A new Circular Economy Action Plan For a cleaner and more competitive Europe, in: Union, E. (Ed.). Brussels, Belgium, pp. 1-20.

European Commission, 2020b. COUNCIL DECISION (EU, Euratom) 2020/2053 of 14 December 2020 on the system of own resources of the European Union and repealing Decision 2014/335/EU, Euratom, in: Council, E. (Ed.). Official Journal of the European Union, Brussels, Belgium, pp. 1-10.

European Commission, 2020c. Study on the EU's list of Critical Raw Materials – Final Report, in: Commission, E. (Ed.). Publications Office of the European Union, Luxembourg, pp. 1 - 157.

European Commission, 2021. REGULATION (EU) 2021/1119 OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 30 June 2021 establishing the framework for achieving climate neutrality and amending Regulations (EC) No 401/2009 and (EU) 2018/1999 ('European Climate Law'), in: Council, E. (Ed.). Official Journal of the European Union, Brussels, Belgium, pp. 1-17.

European Committee for Standardization, 2010. ISO 179-1:2010: Plastics - Determination of Charpy impact properties- Part 1: Non-instrumented impact test. CEN-CELENEC, Avenue Marnix 17, B-1000 Brussels, Belgium.

European Committee for Standardization, 2012. ISO 527-2:2012: Plastics - Determination of tensile properties Part 2: Test conditions for moulding and extrusion plastics. CEN-CELENEC, Avenue Marix 17, B-1000 Brussels, Belgium.

European Committee for Standardization, 2019a. ISO 527-1:2019: Determination of tensile properties Part 1: general principles. CEN-CELENEC, Rue de la Science 23, B-1040 Brussels, Belgium.

European Committee for Standardization, 2019b. ISO 1183-1:2019: Plastics - Methods for determining the density of non-cellular plastics Part 1: Immersion method, liquid pycnometer method and titration method. CEN-CELENEC, Rue de la Science 23, B-1040 Brussels, Belgium.

European Committee for Standardization, 2022. ISO 1133-1:2022: Plastics - Determination of the melt mass-flow rate (MFR) and melt volume-flow rate (MVR) of thermoplastics - Part 1: Standard method CEN-CENELEC Management Center, Rue de la Science 23, B-1040 Brussels, Belgium.

Fomin, P., Kargel, C., 2019. Performance Evaluation of a Time-Gated Fluorescence Spectroscopy Measurement System for the Classification and Recycling of Plastics. Appl Spectrosc 73(6), 610-622. <https://doi.org/https://doi.org/10.1177/0003702819831278>.

Fomin, P., Zhelondz, D., Kargel, C., 2017. Optimized Time-Gated Fluorescence Spectroscopy for the Classification and Recycling of Fluorescently Labeled Plastics. *Appl Spectrosc* 71(5), 919-928. <https://doi.org/https://doi.org/10.1177/0003702816664104>.

Foy, G.F., 1969. Summary of Engineering Plastics, Engineering Plastics and Their Commercial Development. AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, pp. 1-8. <https://doi.org/doi:10.1021/ba-1969-0096.ch001>.

Frerking, M., Beauchamp, P., 2016. JPL technology readiness assessment guideline, 2016 IEEE Aerospace Conference. IEEE, Big Sky, MT, USA, pp. 1-10.

GAO, 2020. Technology Readiness Assessment Guide - Best Practices for Evaluating the Readiness of Technology for Use in Acquisition Programs and Projects, in: Office, U.S.G.A. (Ed.). U.S. Government Accountability Office, 441 G St. N. W., Washington, DC 20548, USA, pp. 1- 149.

Gao, G., Turshatov, A., Howard, I.A., Busko, D., Joseph, R., Hudry, D., Richards, B.S., 2017. Up-Conversion Fluorescent Labels for Plastic Recycling: A Review. *Advanced Sustainable Systems* 1(5). <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adsu.201600033>.

Gasde, J., Woidasky, J., Moesslein, J., Lang-Koetz, C., 2020. Plastics Recycling with Tracer-Based-Sorting: Challenges of a Potential Radical Technology. *Sustainability* 13(1), 258. <https://doi.org/https://doi.org/10.3390/su13010258>.

Gregoire, S., Boudinet, M., Pelascini, F., Surma, F., Detalle, V., Holl, Y., 2011. Laser-induced breakdown spectroscopy for polymer identification. *Anal Bioanal Chem* 400(10), 3331-3340. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s00216-011-4898-2>.

Han, Y., Ning, W., Cao, L., Xu, X., Li, T., Zhang, F., Pi, L., Xu, F., Tian, M., 2016. Photophysical and electrical properties of organic waveguide nanorods of perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic dianhydride. *Nano Research* 9(7), 1948-1955. <https://doi.org/10.1007/s12274-016-1086-x>.

Hinderer, F., 2020. UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenz-Spektroskopie: Einführung in Die Spektroskopische Analyse Mit UV- und Sichtbarer Strahlung. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH, Wiesbaden. <https://doi.org/10.1007/978-3-658-25441-4>.

Ian Robertson, 2015. FT-IR and NIR spectroscopy. PerkinElmer Inc., Waltham, MA 02451 USA, pp. 1-5.

Jandric, A., Part, F., Fink, N., Cocco, V., Mouillard, F., Huber-Humer, M., Salhofer, S., Zafiu, C., 2020. Investigation of the heterogeneity of bromine in plastic components as an indicator for brominated flame retardants in waste electrical and electronic equipment with regard to recyclability. *J Hazard Mater* 390, 121899. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121899>.

Jiang, T., Singh, S., Dunn, K.A., Liang, Y., 2022. Optimizing Leaching of Rare Earth Elements from Red Mud and Spent Fluorescent Lamp Phosphors Using Levulinic Acid. *Sustainability* 14(15). <https://doi.org/10.3390/su14159682>.

Kawazumi, H., Tsuchida, A., Yoshida, T., Tsuchida, Y., 2014. High-Performance Recycling System for Waste Plastics Using Raman Identification, in: I. Dincer, A.M., H. Kucuk, (Ed.) Progress in Sustainable Energy Technologies Vol II. Springer, Cham, pp. 519-529. https://doi.org/https://doi.org/10.1007/978-3-319-07977-6_34.

Kögler, M., Heilala, B., 2020. Time-gated Raman spectroscopy – a review. Measurement Science and Technology 32(1). <https://doi.org/https://doi.org/10.1088/1361-6501/abb044>.

Kusch, A., Gasde, J., Deregowski, C., Woidasky, J., Lang-Koetz, C., Viere, T., 2021. Sorting and Recycling of Lightweight Packaging in Germany – Climate Impacts and Options for Increasing Circularity Using Tracer-Based-Sorting. Materials Circular Economy 3(1). <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s42824-021-00022-6>.

Lase, I.S., Ragaert, K., Dewulf, J., De Meester, S., 2021. Multivariate input-output and material flow analysis of current and future plastic recycling rates from waste electrical and electronic equipment: The case of small household appliances. Resources, Conservation and Recycling 174. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2021.105772>.

Lüftl, S., P.M, V., Chandran, S., 2014. Polyoxymethylene Handbook. Scrivener Publishing LLC, Beverly, MA 01915-6106. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/9781118914458>.

Mahata, M.K., Hofsäss, H.C., Vetter, U., 2016. Photon-Upconverting Materials: Advances and Prospects for Various Emerging Applications, Luminescence - An Outlook on the Phenomena and their Applications. <https://doi.org/https://doi.org/10.5772/65118>.

Majka, T.M., Berkowicz-Platek, G., Zukowski, W., 2021. Modeling of the Kinetics of Polyoxymethylene Decomposition under Oxidative and Non-Oxidative Conditions. Materials (Basel) 14(9). <https://doi.org/10.3390/ma14092281>.

Maris, E., Aoussat, A., Naffrechoux, E., Froelich, D., 2012. Polymer tracer detection systems with UV fluorescence spectrometry to improve product recyclability. Minerals Engineering 29, 77-88. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mineng.2011.09.016>.

Mathieux, F., Ardente, F., Bobba, S., 2020. Ten years of scientific support for integrating circular economy requirements in the EU ecodesign directive: Overview and lessons learnt. Procedia CIRP 90, 137-142. <https://doi.org/10.1016/j.procir.2020.02.121>.

Olechowski, A.L., Eppinger, S.D., Joglekar, N., Tomaschek, K., 2020. Technology readiness levels: Shortcomings and improvement opportunities. Systems Engineering 23(4), 395-408. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/sys.21533>.

Olscher, C., Jandric, A., Zafiu, C., Part, F., 2022a. Evaluation of Marker Materials and Spectroscopic Methods for Tracer-Based Sorting of Plastic Wastes. Polymers 14(15). <https://doi.org/https://doi.org/10.3390/polym14153074>.

Olscher, C., Jandric, A., Zafiu, C., Pavlicek, A., Part, F., 2022b. Markermaterialien und spektroskopische Methoden für die Sortierung von Kunststoffabfällen (In Review). NanoTrust-Dossier.

Omnexus, 2022. Typical Applications of Acetal Resins. <https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polyacetal-polyoxymethylene-pom-plastic/key-applications?flag=1>. (accessed 04.07.2022 2022).

Ostrick, J.R., Dodabalapur, A., Torsi, L., Lovinger, A.J., Kwock, E.W., Miller, T.M., Galvin, M., Berggren, M., Katz, H.E., 1997. Conductivity-type anisotropy in molecular solids. *Journal of Applied Physics* 81(10), 6804-6808. <https://doi.org/10.1063/1.365238>.

Pecharsky, V.K., 2022. Rare-earth Elements. <https://www.britannica.com/science/rare-earth-element>. (accessed 19.10.2022 2022).

Perkampus, H.-H., 1992. UV-VIS spectroscopy and its applications : with 21 tables. Berlin [u.a.] : Springer.

Peršak, T., Viltušnik, B., Hernavs, J., Klančnik, S., 2020. Vision-Based Sorting Systems for Transparent Plastic Granulate. *Applied Sciences* 10(12). <https://doi.org/https://doi.org/10.3390/app10124269>.

PlasticsEurope, 2016. Plastics - the Facts 2016. An analysis of European plastics production, demand and waste data. Association of Plastics Manufacturers, Brussels, Belgium.

PlasticsEurope, 2021. Plastics - the Facts 2021 - An analysis of European plastics production, demand and waste data, in: Europe, P. (Ed.). Association of Plastics Manufacturers, Brussels, Belgium.

Rozenstein, O., Puckrin, E., Adamowski, J., 2017. Development of a new approach based on midwave infrared spectroscopy for post-consumer black plastic waste sorting in the recycling industry. *Waste Management* 68. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.07.023>.

Safavi, S.M., Masoumi, H., Mirian, S.S., Tabrizchi, M., 2010. Sorting of polypropylene resins by color in MSW using visible reflectance spectroscopy. *Waste Manag* 30(11), 2216-2222. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.wasman.2010.06.023>.

Saratale, R.G., Kim, H.-Y., Park, Y., Shin, H.S., Ghodake, G., Bharagava, R.N., Mulla, S.I., Kim, D.-S., Saratale, G.D., 2020. Hydrometallurgical process for the recovery of yttrium from spent fluorescent lamp: Leaching and crystallization experiments. *Journal of Cleaner Production* 261. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121009>.

Schrader, B., Bougeard, D., 1995. Infrared and Raman spectroscopy : methods and applications. Weinheim [u.a.] : VCH-Verl.-Ges., Weinheim, Germany. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/9783527615438>.

Sheindlin, A., Kenisarin, M., Chekhovskoi, V., 1974. Melting point of yttrium oxide. *Rev. int. Htes Temp. et Refract.*, 329-335.

Stefas, D., Gyftokostas, N., Bellou, E., Couris, S., 2019. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Assisted by Machine Learning for Plastics/Polymers Identification. *Atoms* 7(3). <https://doi.org/https://doi.org/10.3390/atoms7030079>.

Stepputat, M., Noll, R., 2003. On-line detection of heavy metals and brominated flame retardants in technical polymers with laser-induced breakdown spectrometry. *Appl. Opt.* 42(30), 6210-6220. <https://doi.org/https://doi.org/10.1364/AO.42.006210>.

Tsuchida, A., Kawazumi, H., Kazuyoshi, A., Yasuo, T., 2009. Identification of Shredded Plastics in milliseconds using Raman spectroscopy for recycling, 2009 IEEE Sensors. IEEE, Christchurch, New Zealand, pp. 1473-1476.

UBA, 2021. Sortierung und Recycling von Kunststoffabfällen in Österreich Status 2019. 2. Aufl. Umweltbundesamt GmbH, Wien, p. 158.

Van Eygen, E., Laner, D., Fellner, J., 2018. Circular economy of plastic packaging: Current practice and perspectives in Austria. *Waste Manag* 72, 55-64. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.11.040>.

Woidasky, J., Lang-Koetz, C., M., H., Wiethoff, S., Sander, I., Schau, A., Moesslein, J., Fahr, M., Richards, B., Turshatov, A., Sorg, F., 2018. Tracer Based Sorting – Innovative Sorting Options for Post Consumer Products, *Recy & DepoTech 2018: VORTRÄGE-Konferenzband zur 14. Recy & DepoTech-Konferenz. Abfallverwertungstechnik & Abfallwirtschaft Eigenverlag, Leoben, Austria*, pp. 105 - 110.

Woidasky, J., Sander, I., Schau, A., Moesslein, J., Wendler, P., Wacker, D., Gao, G., Kirchenbauer, D., Kumar, V., Busko, D., Howard, I.A., Richards, B.S., Turshatov, A., Wiethoff, S., Lang-Koetz, C., 2020. Inorganic fluorescent marker materials for identification of post-consumer plastic packaging. *Resources, Conservation and Recycling* 161. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.104976>.

Wu, X., Li, J., Yao, L., Xu, Z., 2020. Auto-sorting commonly recovered plastics from waste household appliances and electronics using near-infrared spectroscopy. *Journal of Cleaner Production* 246. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118732>.

Zafiu, C., Neubauer, S., Ottner, R., Part, F., Huber-Hummer, M., 2020. Bewertung von Technologien zur Rückgewinnung von Fluoreszenzmarkern (Tracern) -(RecovTrace), in: Pforzheim;, U.o.n.r.a.l.s.U.o. (Ed.). not published.

Zhang, S., Ding, Y., Liu, B., Chang, C.C., 2017. Supply and demand of some critical metals and present status of their recycling in WEEE. *Waste Manag* 65, 113-127. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.04.003>.

Abkürzungen

ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol
ANOVA	Varianzanalyse (eng. Analysis of Variance)
ASA	Acrylnitril-Styrol-Acrylat
cps	Zählungen pro sekunde (eng. Counts per second)
DSC	Dynamische Differenzkalometrie (eng. Differential scanning calometry)
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
FIR	Fernes Infrarot
FT-IR	Fourier Transformierte Infrarot Spektroskopie
GHS	Global harmonized system
HDPE	(eng. High density polyethylene)
HSI	Hyperspectrale Bildgebung(eng. Hyperspectral imaging)
LDPE	(eng. low density polyethylene)
LIPS/LIBS	Laserinduzierte Plasmaspektroskopie (eng. Laser induced breakdown spectroscopy)
LoD	Detektionslimit (eng. Limit of Detektion)
MFR	Schmelze-Massefließrate
MIR	Mittleres Infrarot
MVR	Schmelze-Volumenfließrate
NIR	Nah Infrarot
ÖNAP	Österreichischer Aktionsplan Nanotechnologie
PA	Polyamid
PBT	Polybutylenterephthalat
PC	Polycarbonat
PE	Polyethylen
PES	Polyethersulfon
PET	Polyethylenterephthalat
PMMA	Polymethylmethacrylat
POM	Polyoxymethylen
PP	Polypropylen

PP-H	
PP-HI	
PPE	Polyphenylether
ppm	Parts per million
PS	Polystyrol
PVC	Polyvinylchlorid
PVDC	Polyvinylidenchlorid
PTCDA	3,4,9,10-Perylenetetracarbonsäuredianhydrid
REM	Rasterelektronen Mikroskop
RFA	Röntgenfluoreszenz Analyse
SB	Styrol-Butadien
SbD	Safe by Design
SAN	Styrol Acrylnitril
SSbD	Safe and sustainable by Design
TBS	Markerbasierte Sortierung (eng. Tracerbased Sorting)
TGA	Thermo-gravimetrische Analyse
TRL	Technologischer Reifegrad (eng. Technology readiness level)
UV-VIS	Spektroskopie im ultraviolettem und sichtbaren Bereich
VO	Verordnung
WEEE	Abfall von Elektro- und Elektronikgeräten (eng. Wase of electrical and electronic equipment)

Anhang I

Gerät:	NETZSCH STA 409 C/CD	TG TG RANGE:	50000 mg
Projekt:		Gas 1 MFC Bereich:	313 ml/min
Dateiname:	POM-H500+Y2O3-100_mod_gross1_20	Gas 2 MFC Bereich:	248 ml/min
Datum/Zeit:	17.11.2022 11:38:27 (UTC+1)	Gas 3 MFC Bereich:	313 ml/min
Endedatum/Endezeit:	17.11.2022 15:31:31 (UTC+1)	Proben-ID:	POM-H500+Y2O3-100_mo
Labor:	IVET	Probenname:	POM-H500+Y2O3-100_mo
Operator:	RO	Probenmasse:	793.49 mg
Modus:	TG	Tiegel:	DSC/TG pan Al2O3
Messmodus:	Probe	Tiegelmasse:	0 mg
Temperaturkalibrierung:	TCALZERO.TCX	Material:	leer
Tiegel:	DSC/TG pan Al2O3	Art der Probenmassenbr:	Manuell

Bemerkung: TG Probenträger verkürzt; Tiegel gross1; Argon als Inertgas;

Ofen:	SKIMMER 4	Ofenthermoelement:	S
Probenträger:	TG HIGH RG 2	Probenthermoelement:	S
Messende:	Normales Ende	Messbereich:	50000 mg

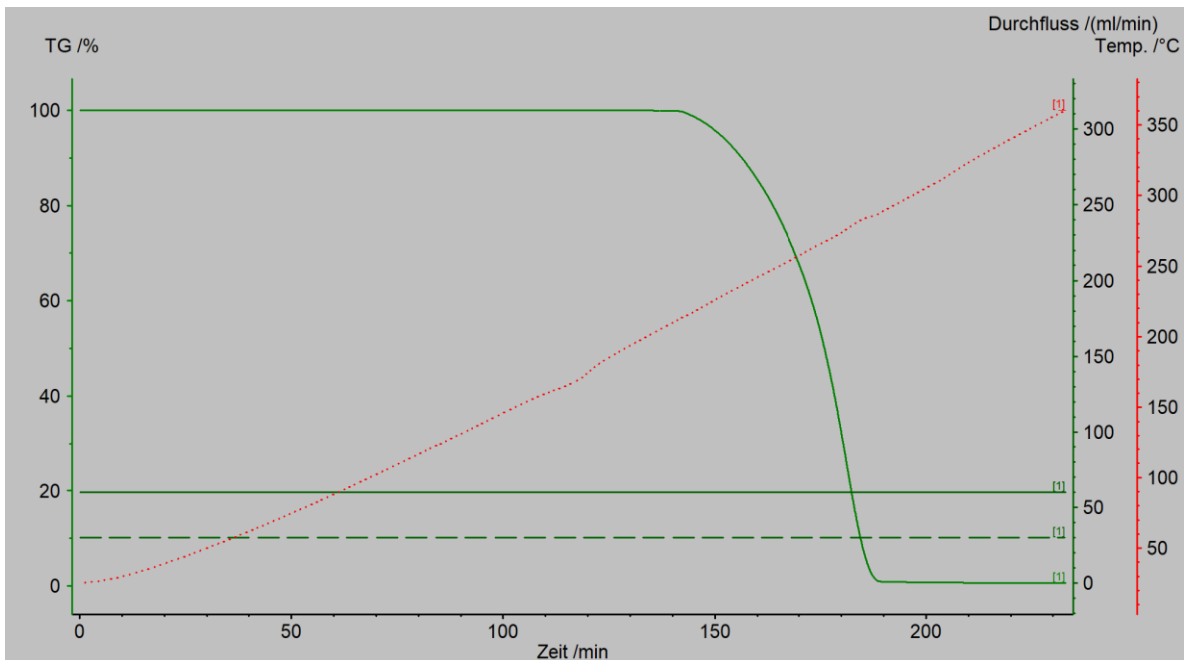
Gas 1:	ARGON	Durchfluss:	vordefiniert
Gas 2:	AIR(80/20)	Durchfluss:	vordefiniert
Gas 3:	ARGON	Durchfluss:	vordefiniert
Gas 1 MFC:	ARGON	Messbereich Durchfluss	312.5 ml/min
Gas 2 MFC:	OXYGEN	Messbereich Durchfluss	248.0 ml/min
Gas 3 MFC:	ARGON	Messbereich Durchfluss	312.5 ml/min

Startkriterien

Reset nach Ablauf der maximalen StandBy-Dauer Nein

Liste der Temperaturstufen:



NUM	Modus	Temp. °C	Hr K/min	Erf.rate Pkt/min	Dauer hh:mm	STC	G1	G2	G3	G1:Ar	G2:O2	G3:Ar
---	Standby: Heizen	34.0	1.00			0	0	0	0	60.0	31.0	60.0
---	Standby: Isotherm	34.0			00:10	0	0	0	0	60.0	31.0	60.0
1	Dynamisch	500.0	2.00	40.00	03:53	0	0	0	0	60.0	31.0	60.0
---	Ende	550.0					0	0	0	0.0	0.0	10.0



Anhang II

Article

Evaluation of Marker Materials and Spectroscopic Methods for Tracer-Based Sorting of Plastic Wastes

Christoph Olscher¹, Aleksander Jandric^{1,*}, Christian Zafiu¹  and Florian Part^{1,2} 

¹ Department of Water-Atmosphere-Environment, Institute of Waste Management, University of Natural Resources and Life Sciences, Muthgasse 107, 1190 Vienna, Austria; christoph.olscher@boku.ac.at (C.O.); christian.zafiu@boku.ac.at (C.Z.); florian.part@boku.ac.at (F.P.)

² Bundesanstalt für Materialforschung und -Prüfung (BAM), 3.1 Fachbereich Gefahrgutverpackungen, Unter den Eichen, 44-46, 12203 Berlin, Germany

* Correspondence: aleksander.jandric@boku.ac.at

Abstract: Plastics are a ubiquitous material with good mechanical, chemical and thermal properties, and are used in all industrial sectors. Large quantities, widespread use, and insufficient management of plastic wastes lead to low recycling rates. The key challenge in recycling plastic waste is achieving a higher degree of homogeneity between the different polymer material streams. Modern waste sorting plants use automated sensor-based sorting systems capable to sort out commodity plastics, while many engineering plastics, such as polyoxymethylene (POM), will end up in mixed waste streams and are therefore not recycled. A novel approach to increasing recycling rates is tracer-based sorting (TBS), which uses a traceable plastic additive or marker that enables or enhances polymer type identification based on the tracer's unique fingerprint (e.g., fluorescence). With future TBS applications in mind, we have summarized the literature and assessed TBS techniques and spectroscopic detection methods. Furthermore, a comprehensive list of potential tracer substances suitable for thermoplastics was derived from the literature. We also derived a set of criteria to select the most promising tracer candidates (3 out of 80) based on their material properties, toxicity profiles, and detectability that could be applied to enable the circularity of, for example, POM or other thermoplastics.

Keywords: Circular Economy; post-consumer plastic waste; plastic waste recycling; tracer-based sorting; sensor-based sorting; spectroscopy; fluorescent markers; thermoplastics; polyoxymethylene



Citation: Olscher, C.; Jandric, A.; Zafiu, C.; Part, F. Evaluation of Marker Materials and Spectroscopic Methods for Tracer-Based Sorting of Plastic Wastes. *Polymers* **2022**, *14*, 3074. <https://doi.org/10.3390/polym14153074>

Academic Editors: Libo Yan and Marina Patricia Arrieta Dillon

Received: 27 May 2022

Accepted: 22 July 2022

Published: 29 July 2022

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2022 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Plastic materials have become ubiquitous in modern societies, due to their versatile mechanical properties and low production costs. Global plastic production increased from 230 to 367 (approx. +60%) million tons since 2005 [1,2]. In the European Union (EU27 including Norway, Switzerland, and United Kingdom), the largest end-use market is the packaging sector (40.5%), followed by building and construction (20.4%), automotive (8.8%), electrical and electronic equipment (6.2%), and others (24.1%) [2]. However, Geyer et al. estimated that 60% of the whole global production of plastics between 1950–2015 were discarded and accumulated in landfills or the environment [3]. This plastic is mostly lost for recycling and causes macro- and microplastic pollution found today in agricultural soils [4], in the Arctic sea ice, or even in human placenta [5], highlighting the importance of efficient plastic waste collection and recycling.

Besides the challenge to adequately and efficiently collect plastic waste, mechanical or chemical recycling is imperative to decrease the greenhouse gas impacts along the lifecycle of plastic products and wastes [6]. In 2020 in the EU (EU27 +3), 10.2 million tons (ca. 34.5%) of the post-consumer plastic waste were recycled out of 29.5 million tons collected [2]. Of these, by far the largest share of plastic recycled originates from the packaging sector, where the average recycling rate is approximately 41% [7], while the recycling rate of plastic waste from all other sectors (building and construction, automotive, electric and electronic,

etc.) is significantly lower [8]. For this reason, in 2020, the Circular Economy Action Plan of the EU Commission [9] was revised, and treatment and monitoring of plastic waste was assigned a central role, together with restrictions for adding (primary) microplastics to products, labeling of plastic materials, and increasing the overall share of recycled plastics. Furthermore, in the EU Directive 2012/19/EU on Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE) recycling targets between 55–80 wt.% over all materials were specified, that are impossible to meet without increasing the recycling of the plastic components from Electrical and Electronic Equipment (EEE) [10]. The biggest technical challenge is that collected plastic waste is in general a heterogenic mix of different polymer types as well as organic, inorganic, and metal contaminants, depending on the disposal and collecting scheme [11–13]. The largest polymer streams are polyethylene (PE) types—i.e., high-density polyethylene (PE-HD), low-density polyethylene (PE-LD), linear-low-density polyethylene (PE-LLD), middle-density polyethylene (PE-MD), polypropylene (PP), polystyrene (PS), polystyrene-expendable (PS-E), and polyvinylchloride (PVC), which are mainly used for the packaging, construction, automotive or electric and electronic sector [2].

The fundamental prerequisite for recycling plastics is the homogeneity of the input material, as different polymers have distinctive chemical and mechanical properties and therefore cannot be mixed with each other arbitrarily, as shown in the Table S2 in the Supplementary Material S1 [14,15]. Within the recycling process, almost any divergence is considered as an impurity and leads to a loss of quality of the recycled material [11]. Separate collection by polymer type or plastic product (e.g., for PET bottles) or mechanical pre-treatment are measures among many to consequently improve quality of input materials or feedstock for mechanical, chemical, enzymatic, or thermal recycling of plastics [13]. The current state-of-the-art automatic sorting systems for pre-treatment and plastic separation are capable of sorting different bulk plastics and may very quickly reach their operational limit if the input material stream is too heterogeneous in terms of size, shape, and material quality. For example, in current state-of-the-art recycling plants for separately collected lightweight packaging materials, valuable plastic fractions of polyethylene terephthalate (PET) bottles, polyolefin (PO) agglomerates, polystyrene (PS) granulates, or polyethylene (PE) granulates are separated using a combination of air separators, centrifuges, float-sink processes, and near infrared (NIR) sorters [16,17]. The material composition of plastics from separately collected waste of electrical and electronic equipment is more complex, as shown, for example, by Jandric et al., in the case of small household appliances where 18 different polymer types could be identified by Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR). During WEEE recycling, polymers are sorted out by float-sink processes and air separators, to homogenize the commodity plastics from this waste stream, such as acrylonitrile butadiene styrene (ABS), PP, and PS. Considering all plastic flows and the different polymer types, a sorting efficiency of >95% is only possible to a very limited extent, even for elaborately pre-treated input material [17–20]. In praxis, specific sorting processes that target distinct polymers are not applied to polymers that occur in small quantities and/or exhibit a complex material composition (e.g., polymer composites). Therefore, polymers, such as polyoxymethylene (POM), end up in the mixed plastic material stream during recycling, which are incinerated and thus not recycled.

Labeling of different plastic components to enable an easier identification of the polymeric composition was seen as the next logical step to improve sorting efficiency. As a result, plastic components have been labeled with the so-called resin identification or recycling code (RIC) which is imprinted and allows a visual identification of the polymer. The first RIC was established in the late 1980s by the American Society for Testing and Materials (ASTM) Regulation D7611 [21]. In the EU, the labeling of plastic polymer products is regulated in the DIN EN ISO 11469:2016 and the technical terms are specified in ISO 1043 Part 1–4 [22–26]. However, such imprinted labels for single components are not useful during mechanical plastic recycling, such as shredding, because the label might become lost or destroyed during the process and cannot be detected by automated sorting techniques using optical sensors or cameras. Therefore, RICs are only useful in cases of

manual disassembly and sorting. An approach that improves automatic identification and separation is to incorporate distinct plastic additives that add unique detectable features to the plastics during production and allow to increase the sorting efficiency and consequently save CO₂ emissions by yielding high quality recycled plastics [27]. This technique is also known as marker- or tracer-based sorting (TBS), which is based on marker materials that enable their detection due to unique fingerprints (e.g., fluorescence-based inorganic markers improving sensor-based sorting) [28,29]. The first applications of using markers in polymers were already made in the early 1990s [28,30–33]. A recent case study on lightweight packaging materials in Germany shows that TBS technology can save up to 1227 kg CO₂-eq, compared to conventional sorting and recycling [27]. For this, the tracers are either dispersed and directly embedded into the polymer matrix, or tracer-based inks are printed onto a product label. One or more substances, such as lanthanoid-based complexes, are used as the markers for TBS that are detectable by up-conversion photoluminescence or other spectroscopic detection techniques [28,30]. It is also possible to incorporate multiple tracers in a polymer to provide multiple fingerprints for detection [29,31]. The establishment of such a TBS-based coding system enables a sorting technology that would meet the requirements to identify and separate the large variety of different polymers, polymer composites, or highly contaminated polymers in heterogenic waste streams [18,29].

Distinguished from the commodity plastics (PE, PO, PET, etc.), there is another subgroup of thermoplastic polymers called engineering plastics, consisting of POM, Poly(methyl methacrylate) (PMMA), polycarbonates (PC), polybutylene terephthalate (PBT), and other polymer types that contain special fillers and additives. They have modified mechanical properties, such as greater impact strength, higher elasticity, durability, etc. These properties allow for broader application (e.g., for the construction or avionic sector), but due to the comparatively higher costs to other thermoplastics, their quantity on the market is much lower. Among engineering plastics, POM is considered as a high-quality valuable polymer with a production volume of ca. 1.7 million tons per year with outstanding properties, such as high strength, hardness, and excellent dimensional stability and it is therefore widely used in the automobile industry, the construction sector, or as part of household items like grinders, clips, window fittings, gears for printers, etc. [34–37]. However, during recycling and extrusion of thermosets, POM is considered as interfering material because of its specific molecular structure and crystallinity, that makes it thermodynamically immiscible and can therefore influence material properties of the final product [14,38]. In addition, extrusion or regranulation processes of POM can lead to the formation of toxic formaldehyde (H₂CO) gas and therefore a high share POM in other plastic waste stream (e.g., ABS from WEEE recycling) needs to be avoided. Despite the high market value and good recycling characteristics, as long as they are not mixed with other polymer types, plastics made of POM polymers are currently only marginally recycled. Therefore, the goal of this research is to develop a method for selecting the most promising tracer candidates suitable for future implementation of the TBS concept. In the case of POM, this approach would allow to create homogeneous POM streams and consequently, a closed loop recycling in high material quality. However, mixing tracer substances into polymer matrix during the production comes with risks, such as increased prices for the tracer, availability of the tracer material on the market, negative impact on the plastic properties, safety aspects, and additional regulatory processes. Most of these risks increase with the amount of tracer that must be introduced into the plastics, while a reasonable amount is determined by the limit of detection of the available detection technologies.

All of the mentioned parameters must be considered during the tracer selection process to find a practicable material may be accepted by producers, distributors, public authorities, and waste management companies. For this review article, the literature on TBS implementation studies was summarized to narrow down the list of potential tracers or markers for plastics, at which the corresponding analytical methods for their targeted detection as well as safety aspects were considered. Finally, the three most promising

plastic marker candidates were selected based on market availability, processability in thermoplastics, potential toxicity, and detectability during recycling in line with the ‘safe and sustainable by design approach’ proposed by the European Commission [39].

2. Methodological Approach for Tracer Selection

2.1. Literature Research and Data Collection

In this study, the terms tracer and marker are used synonymously and are defined as a material, which includes chemicals, micro,- and nanoparticles, as well as colloids that have detectable properties such as isotopic, spectroscopic, or elemental fingerprints (e.g., ^{13}C labels, rare earth metal dopants, semiconducting quantum dots, fluorescent dyes or pigments) that can be dispersed in the polymer matrix and facilitate detection and improve the efficiency of automated sensor-based sorting techniques. The selection of potential tracer candidates was based on a literature review on substances, particles, and pigments which can be easily detected by spectroscopic methods that can be, or already are implemented into sorting facilities for recyclables, municipal solid wastes, WEEE, and other polymer-containing waste streams. The literature was acquired through an online search using single or combined keywords (Table S1 in the Supplementary Material S1) in the search engines ScienceDirect, PubMed, and Google Scholar. Aside from the resulting literature found by the search engines, a snowballing procedure was also applied to find more relevant marker materials and information on their application [40].

The result of the list of potential markers, provided in the Excel File Supplementary Material S2, is based on the methodological approach shown in Figure 1. Key performance indicators with regards to future implementation of the TBS concept were identified, such as market availability (indicated by the chemical abstract service (CAS) registry number), thermal properties, or potential toxicological hazards regarding the authorization of chemicals according to the registration, evaluation, authorization, and restriction of chemicals (REACH) regulation and the controlling, labeling and packaging (CLP) regulation [41]. Since different quantities and qualities of information are found for each substance, a hierarchy of “priority of information” was established, as highlighted in the yellow box in Figure 1. Information retrieved from REACH and CLP was regarded as the highest hierarchical level, followed by data from scientific databases (e.g., pubchem.ncbi.nlm.nih.gov) and data provided via safety data sheets and product datasheets. This prioritization of information was introduced to handle conflicting data, in which case the highest available level of data was used for the evaluation of the individual marker.

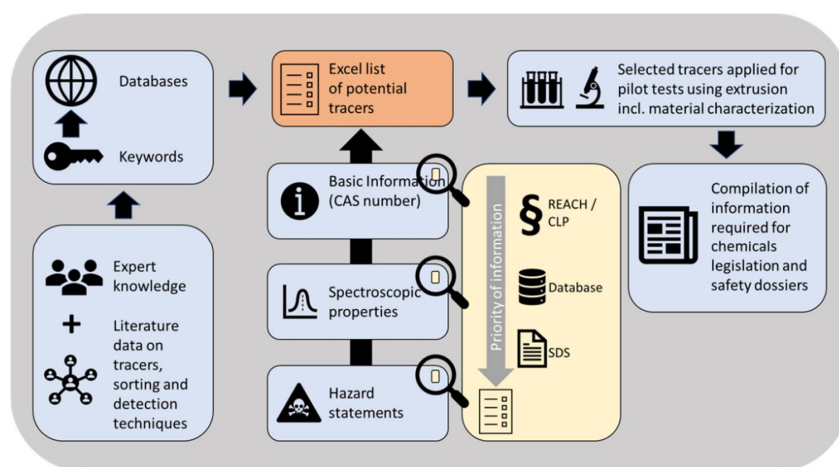


Figure 1. Scheme of the workflow to select a suitable substance that qualifies for tracer-based sorting of plastic wastes. The yellow rectangle displays the priority of information, as in best case that the tracer is commercially available, indicated by the CAS number, and safe (not persistent, not bio accumulative, and non-toxic) according to the REACH and CLP regulation summarized in safety data sheets (SDS).

2.2. Selection Criteria for Polymer Tracers

To narrow down the selection of potential tracer candidates, a decision tree was developed based on key performance indicators shown in Figure 2. The selection criterion with the highest priority was the detection capability of a tracer. Regarding detection technologies, it is important to note that detection techniques are at different stages of industrial implementation or development, which is indicated by the Technology Readiness Level (TRL). The TRL is a concept, developed by NASA in the 1970s which provides 9 levels for the classification of the development state of a certain method/system [42]. In recent years, the usability of the TRL has spread into other industrial sectors and government bodies, and therefore guidelines were published for a harmonized TRL assessment [43,44]. It also needs to be noted that the methods discussed in Section 3 can have a different TRL in application areas outside plastic sorting, especially if they have not been originally developed for recycling. The presented TRL was assessed based on the review of literature on spectroscopic methods to sort polymers and is oriented after the table of “TRL Definition and Decomposition by Factor” published by Frerking and Beauchamp in 2016 [43]. The difference in TRL between methods can be used to assess investments needed for establishing a particular method for the plastic sorting industry. The lower the TRL, the more investment is expected. The selection and ranking of the sorting technology were not based only on the TRL but also on the ability of the technology for high-throughput detection as well as polymer and marker identification (in the best case, of all polymer types at the same time).

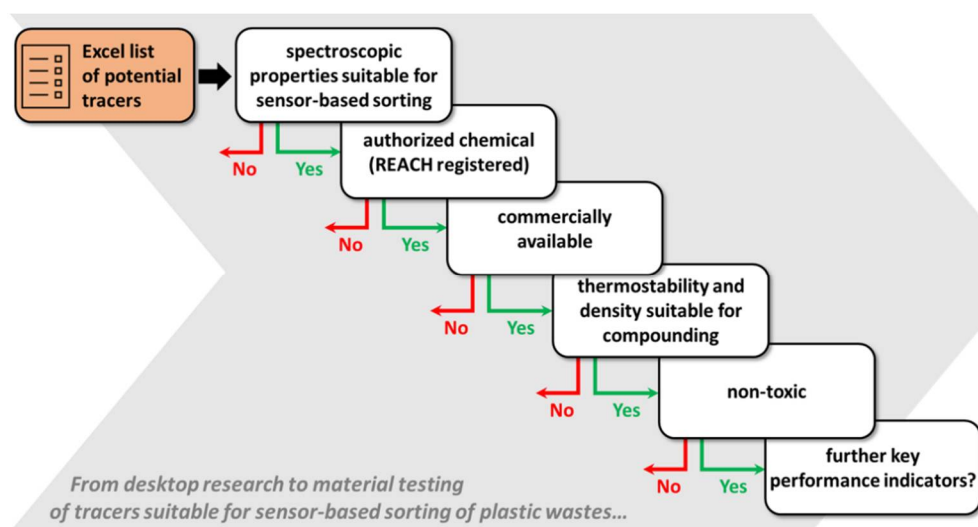


Figure 2. Proposed decision tree for selecting tracers from the compiled excel sheet (Supplementary Material S2). Parameters can be switched or modified according to requirements. Costs of the tracer substances were not considered in this study.

A large number of potential materials was limited by further relevant parameters to obtain a reasonable number of materials at the end of the assessment. Concerning POM, a decision tree displayed in Figure 2 was followed based on the market availability of a tracer and therefore the “top candidates” or chemical substances are available for purchase and have a registration number according to REACH. The REACH authorization for the EU market is generally mandatory, at which safety-relevant data on their physicochemical properties needs to be provided when the production or import volume onto the EU market rises above 1 ton per year. If the production or import volume is >10 tons, >100 tons, or >1000 tons per year, an increasing number of additional toxicity tests are required for hazard and exposure assessment according to REACH [45]. It has to be highlighted, for nanomaterials, which are defined by the size range between 1–100 nm, more safety-relevant information is needed for the REACH registration [46]. These considerations are important

for tracer substances that are still in the research and development (R&D) pipeline, as such substances would most probably exceed these REACH regulatory thresholds in the case of industry-scale implementation of plastic markers and would consequently require updates of information for the REACH registration. Subsequent selection criteria were mainly based on physical and chemical properties that are relevant for the processing of the additives into a polymer matrix, such as the melting and decomposition temperatures and the density. In addition, toxicity parameters were included for the selection in form of the hazard statements assigned to a substance according to registration in the Globally Harmonized System (GHS) or the REACH and CLP regulation. There would be other selection criteria or key performance indicators, such as costs, etc., but tracer costs in particular were not considered in this study because this would lead to the immediate exclusion of the relatively expensive tracers in innovative R&D projects.

3. Detection Techniques for Sensor-Based Sorting

Spectroscopic methods that are used or tested for industrial application of automatic sensor-based sorting systems in recycling plants can be based on color, X-ray fluorescence (XRF), near-infrared (NIR), or visual spectroscopy (VIS) sensors [12]. These sensor-based separation technologies are implemented to increase the efficiency in mechanical pre- or post-treatment of, e.g., lightweight packaging waste [27]. Spectroscopic methods are used either for sorting certain commodity plastics, i.e., sorting of PVC using XRF through the distinctive emission peak of chlorine in the XRF spectrum from the mixed plastic streams [27]. Similarly, in the case of RAMAN-spectroscopy, it is used for sorting multiple commodity plastics such as PP, PS, and ABS granules or flakes originating from household WEEE stream, in a high throughput setting [19,47]. Table 1 summarizes spectroscopic methods that either are already in use or are still in development for sensor-based sorting of plastic wastes, indicated by different TRL levels. In some cases, also the determination of the fraction of a polymer in a plastic can be of interest, which can only be achieved by quantitative analysis. Quantitative analysis via spectroscopy is defined as a method to assess the quantity of the target analyte in a sample often correlating with the intensity of analyte-specific peaks in the spectrum, whereas qualitative analysis via spectroscopy is defined as identifying the target analyte often using characteristic peaks in the spectrum as reference [48,49]. The measurement range depicted in Table 1 shows typical spectral ranges for detection, which may be adjusted depending on the instrument setup. Table 1 also summarizes examples of applications, specifically applicable to TBS. Other innovative detection methods, such as hyperspectral imaging as shown, e.g., on brominated plastic wastes from WEEE or post-consumer packaging materials, may be applicable for TBS but were not included in Table 1 because no application studies using tracers could be found.

3.1. Infrared Spectroscopy

Near infrared (NIR) and mid-infrared (MIR) spectroscopy are state-of-the-art detection methods used for coarse as well as fine sorting of polymers in waste recycling plants, but are only limited applicable for black polymers due to the strong absorption of infrared (IR) radiation by added black colorants [50]. Since the wavelength of IR spans over a large spectral region, from 0.78 μm to 1000 μm , and different technologies are used, it is generally divided into three regions: near-infrared (NIR = 0.78–3 μm), mid-infrared (MIR = 3–50 μm), and far-infrared (FIR = 50–1000 μm) [51]. Spectroscopic methods using different IR regions also require different instrumentations, and efforts for sample preparation, and display different characteristics in the resulting spectra [52]. NIR is, for example, used to separate packaging waste or even WEEE and differentiate PET, PE, PP, PS, PVC, etc., by an IR camera which is positioned above the convey belt and controls magnet valves for blowing out a polymer type under compressed air [12,16,53]. Both MIR and NIR systems can be modified for Fourier transformed (FT) measuring, which requires an additional component, an interferometer as well as compatible software. This will generate an interferogram which needs to be Fourier transformed to yield a spectrum [54]. In the field of polymer

recycling, FT-IR is mainly used—in addition to NIR analyzers—for identifying different polymer types using desk instruments or portable handheld detectors to draw random samples for quality assurance, but not applicable for high-throughput automated sorting systems due to the relatively long duration of measurement and data processing. NIR represents a technology that is already used in the state-of-the-art sorting of plastics and could be used with appropriate NIR detectable markers (mainly up-conversion markers, which are explained in Section 3.2. to also separate polymers that cannot be distinguished by their intrinsic IR features alone.

3.2. Up Conversion Fluorescence Spectroscopy

Using up-conversion (UC) fluorescence spectroscopy, emission (fluorescent radiation) with a lower wavelength and higher energy level than the excitation radiation is created, therefore the most common excitation wavelengths being used are in the IR range [55,56]. Up-conversion fluorescence is a deviation from standard downshift fluorescence spectroscopy since the generated fluorescence is classified as anti-stokes. In the up-conversion process, two or more photons combine into one photon with higher energy than the original photons [57]. A multitude of different compounds are being developed for the use in up conversion fluorescence spectroscopy: For example, “doped” lanthanoid-based compounds (e.g., $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7:2\%\text{Yb}^{3+}, 1\%\text{Er}^{3+}$), where the trivalent lanthanoids (Yb^{3+} and Er^{3+}) are excited by the excitation photons and transfer energy to the lanthanoid in the host matrix (Y_2), which in turn emits the detectable fluorescent signal [57,58]. A converter module containing periodically polarized non-linear crystals can be used to increase the photon energy through up-conversion which converts MIR radiation to NIR radiation to enable a higher detection rate but keep the higher resolution of MIR excitation radiation [52]. Up-conversion needs high photon densities (usually provided by lasers) and exhibits an excellent signal-to-noise ratio. However, background signals in the spectral range of the emitted photon can interfere with the detection. UC-spectroscopy was applied at pilot-scale investigation, where UC-tracers were printed onto PE-HD labels or incorporated into the matrix of blow extruded PE-HD bottles [29]. The technology could be used in the future for the detection of various polymers, but research is needed on the suitable up-conversion marker. Another limitation is that the detection signal is visual and therefore the detection needs to be performed in the dark because of the background visible light from the environment. Additionally, operating high-intensity open laser beams or pulses demands laser safety considerations.

3.3. X-ray Fluorescence (XRF)

XRF uses X-rays (spectral region 10 pm to 10 nm) to excite electrons within the inner shells of an atom and detects fluorescent X-rays, that are specific for each chemical element [59]. During stabilization and electron transition, fluorescent radiation is emitted (secondary X-ray), usually in a range of 200 pm to 60 pm and measured by a detector. Although theoretically applicable for any element, in practice, XRF is only suited for the detection of heavier elements, which is why authors recommend tracers with an atomic number larger than 29, when the detection is operated in the air [31]. For this reason, XRF is currently used for the detection and separation of PVC or plastics that contain brominated flame retardants because the chlorine or bromine peak, respectively, is very pronounced [10,15,33]. Industrial sorting systems using XRF are already available for recycling (e.g., Redwave XRF [10]) and can also be used to identify metals but are not as commonly used as IR-based polymer sorting systems. Additionally, X-rays are highly energetic and have to be blocked according to radiation safety recommendations [60].

3.4. UV-Vis and Fluorescence Spectroscopy

In UV-Vis spectroscopy, the absorbed energy of photons that is needed to lift ground state valence electrons in a material are measured, while the energy emittance of excited state electrons that fall back to ground state in dependence on excitation wavelength is

measured in fluorescence measurements [61,62]. Since UV-Vis spectroscopy and fluorescence use high energy for excitation, high energy input for a high-throughput of marked polymers is needed, which can also lead to a bleaching of colored polymers [31]. Information found in literature suggests that UV-Vis spectroscopy is mostly used to identify certain polymer blends or sort out different colored materials [63]. Research groups have used fluorescence spectroscopy for TBS by introducing lanthanoids or different pigments into the polymer matrix at ppm levels [11,31,33,64,65]. However, in UV-Vis and fluorescence technologies, the spectral background in the recycling facility plays a major role and has to be considered when the instruments are calibrated.

3.5. Time-Gated Fluorescence Spectroscopy

Time-gated fluorescence spectroscopy (TGFS) is a supplementary method to other sensor-based detection methods, based on principles already used by time-resolved fluorescence spectroscopy (TRFS) [66]. TGFS assesses the difference between the decay time of the autofluorescence of the polymer materials and the decay time of the marker substance and through exact timing of the point of detection, the autofluorescence of the material can be almost completely excluded [66,67]. This more sophisticated version of fluorescence spectroscopy allows to reach better spectral separation when polymers or background exhibit autofluorescence and are therefore more accurate in identifying polymers. This concept can be applied to IR, RAMAN as well as UV-Vis radiation with the requirement that a fluorescent tracer or target material has a long fluorescent lifetime and hence a long decay time [64,66,68]. The development of TGFS has been pushed by the technological advancements of light sources, imaging and sensor hardware, and prototypes have demonstrated a relative high sorting quota of differently colored and marked POM but the technique is not yet ready for industrial usage since parameters like line speed, which correlates with the detection time, need to be improved [66,69].

3.6. Raman-Spectroscopy

In contrast to fluorescent spectroscopy, Raman spectroscopy relies on the inelastic light scattering properties of the target substance or material. The inelastic loss of energy is calculated to an IR spectrum. Simplified, scattered light can be divided into Rayleigh scattering where the scattered light has the same wavelength as the incoming light, and Raman scattering where the scattered light has either a higher or lower wavelength compared to the incoming light [70]. Raman spectra can provide sharp IR spectral peaks, due to the signal intensity being proportional to the excitation light intensity, which can be tuned by selecting different high-powered lasers but caution needs to be taken as high powered radiation may damage the target material, such as shredded polymer flakes (PP, PS, ABS) from WEEE [19,47]. The main advantages of Raman spectroscopy are that the technology is already being tested in an on-line scenario in some recycling facilities and that the technology is also usable for a marker-free detection. This makes it complementary to other sensor-based sorting techniques and TBS [19,47]. Additionally, recent studies have tested the applicability of Raman spectroscopy for identification of nano and micro-plastic particles which are an increasing cause of concern in waste management [71,72].

3.7. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy

Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) is another method that is being tested for the industrial sorting of polymers. It belongs to atomic emission spectroscopy techniques and uses a high-powered pulsing laser that creates a plasma plume on the surface of the target material [73,74]. The radiation that is emitted during the cooling of the plasma plume can be analyzed for different compounds in the source material [75]. Simple LIBS identifies the atomic composition and allows for quantification of elements, but research has shown that combining LIBS with statistical methods like principal component analysis (PCA), partial least square regression (PLS), line regression, and usage of inert gas atmospheres allows the identification of distinct polymer types as well as organic additives [75,76]. On

its own, LIBS allows for the identification of some polymers (e.g., PVC, POM, and PTFE) as well as additives like different colors or stabilizers based on inorganic compounds in the polymer, but the correct identification rate may differ because of the coloring of the polymers [75,77]. Since the method yields a spectroscopic fingerprint of the elements in the material machine, learning algorithms could be used in the future to use additives as an indicator for certain polymers [78,79]. Recent studies have shown that LIBS has a very high identification rate for different polymers including ABS, PVC, POM, PTFE, PA, and PUR but the speed of detection needs to be increased to achieve possible implementation in an industrial setting [75,77,78,80,81].

Table 1. Compilation of relevant information for the different spectroscopy methods regarding tracer-based sorting, including the working principle, measurement range, technology readiness level, pros and cons as well as the qualitative or quantitative measurement of the method.

Method	Principle	Qualitative vs. Quantitative	Detection Wavelength (nm)	TRL	Pros	Cons	Example of Use for TBS	References
Near infrared (NIR) spectroscopy	Vibration of atomic bonds due to change in the dipole moment, mainly overtones and combination bands	Qualitative	900–1700	9	Fast, low cost (most sorting facilities would not need to buy new equipment), almost no preparation of samples needed	Dark polymers cannot be reliably identified, troubles with polymer mixtures and additives	NIR without the use of up-converting materials has not been researched for tracer-based sorting in part because of its limitations with dark colored polymers	[50,53,70,82,83]
Mid-infrared (MIR) spectroscopy	Vibration of atomic bonds due to change in the dipole moment, mainly deformation, stretching, etc.	Qualitative	2500–16,000	9	Compared to NIR peaks in resulting spectra are more intense, less problems with black polymers	Additional sample preparation needed, high detection time, tight contact to sample needed, not yet suitable for high throughput sorting	Not yet usable for TBS because of limitations through sample preparation, detection time, and contact to sample	[52,84–86]
Visual (UV-Vis) spectroscopy	Reflectance or absorption of visible radiation depending on color of samples	Qualitative	500–700	9	Fast identification of different colored polymers	Cannot sort for polymer type if they display the same color or different additives	No research of visual spectroscopy for TBS found	[62,63,87]
X-ray fluorescence spectroscopy (XRF)	Disturbance of electron equilibrium using high energy radiation and detection of fluorescence emitted during restoration of electron equilibrium	Qualitative and quantitative	0.062–0.248	9	Fast, cheap, very suitable for “heavy” tracers (mostly inorganic), can identify presence of brominated flame retardants	Can only differ between PVC and PVDC and other plastics but not between all plastic families without tracer substances	Nd ₂ O ₃ , Gd ₂ O ₃ , Er ₂ O ₃ , Yb ₂ O ₃	[10,31–33]
Fluorescence spectroscopy	Energy absorbance of ground state electrons of elements/energy emittance of excited state electrons in dependence on excitation wavelength and intensity	Quantitative and qualitative	400–700	7	Fast, suitable for tracer-based sorting using organic as well as inorganic tracers	No characteristic spectra for different polymers, high energy radiation may influence material properties	Rare earths doped with rare earth or metallic oxides doped with rare earths (e.g., Al ₂ Ba ₂ Mg ₂ O ₇ :Eu ²⁺ ; Y ₂ O ₃ S:Eu ³⁺)	[33,61,62,65]

Table 1. Cont.

Method	Principle	Qualitative vs. Quantitative	Detection Wavelength (nm)	TRL	Pros	Cons	Example of Use for TBS	References
RAMAN spectroscopy	Vibration of atomic bonds due to change in polarizability	Qualitative	2800–20,000	7	Fast, supplementary to many spectroscopy techniques like NIR or LIBS	Weak intensity, much noise from colored plastics	No research on RAMAN for TBS found	[19,47,70,79]
Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS)	Element analysis via plasma radiation	Qualitative and quantitative	200–975	5	Almost no preparation of samples needed, allows identification of additives	May damage surface through high powered laser; online speed not enough	Not specifically mentioned for TBS but since detection of single elements is the principle of the method and used for identification of additives in polymers, detection of specified markers should be feasible	[75,77,78,88]
Time gated fluorescence spectroscopy (TGFS)	Decay time of fluorophores and autofluorescence of host material	Qualitative and quantitative	Dependent on spectroscopy method used	4	Improving Signal to Noise ratio, complementary technique to other spectrofluorometric methods	Expensive (additional hardware and software needed); may be limited in throughput speed	Supplementary to whatever main detection method is used; suitable for lanthanoids because they tend to display longer fluorescence decay time, than the polymer	[66–68,89]
Up-conversion (UC) fluorescence spectroscopy	Combination of two or more low energy photons to obtain emission of a single higher energy photon	Qualitative and quantitative	575–3600	4	Enables usage of lower tracer concentrations as well as lower energy radiation, suitable for detection of black polymers	Production of tracer molecules; expensive and complex	$\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7:2\%\text{Yb}^{3+},1\%\text{Er}^{3+}$, as well as other lanthanoid complexes	[52,57,58,90]

4. Tracer-Based Sorting for Specific Polymer Types

4.1. Case Study—Polyoxymethylene (POM)

For the implementation of the TBS concept in waste management, additional sensors may have to be installed in the recycling plants if the existing sensors cannot be used, and markers will have to be mixed into the polymers. Both improvements, sensors, and markers will lead to increased costs. In addition to economic aspects, technical factors may limit the use of certain tracers, such as: (1) unclear availability or criticality of the tracer material—e.g., when using a tracer that consists of critical raw materials and therefore can be found on the Critical Raw Materials (CRM) list of the European Commission, (2) possible cross-contamination of markers with other plastics during the recycling process, or (3) low recyclability of the tracer itself. POM has a high market value as the primary material, but POM waste represents a problematic material flow, e.g., in recycling plants for WEEE, for which the TBS could be applicable to enable the separation of POM-pure material flows in an automated way. It is stressed that mechanical recycling or re-granulation of POM is generally very difficult due to the poor miscibility with other polymer types (cf. Table S2 in the Supplementary Material S1). In addition, POM recycling is hampered also due to its small market share and waste volumes compared to, e.g., PP, PE, or PET, for which recycling technologies have been implemented and recycling markets have already been established. According to market analysis, POM comprises together with a few other special-purpose polymers, i.e., polybutylene terephthalate (PBT), acrylonitrile styrene acrylate (ASA), ethylene propylene diene monomer rubber (EPDM), 3.63 million tons or only 7.4% of the total polymer converter demand in the EU (EU27 +3) [2]. However, semi-/finished plastic products made of POM polymer have certain advantages over using metals for the same function, such as design flexibility, high strength-to-weight ratio, lower costs, corrosion resistance, etc., but also over other similar thermoplastic polymers, such as good strength and impact resistance, hard surface with good appearance, excellent dimensional and chemical stability [91]. For this reason, POM materials are used as components in products for many different sectors and products. Examples of applications can be taken from Table S3 in Supplementary Material S1.

POM plastic is mostly used in the electronic, construction, and automotive sectors and consequently, POM wastes follow several different disposal routes (Figure 3). For example, POM plastics from WEEE or end-of-life vehicles are not separately collected and shredded with the main components during waste pre-treatment. These POM material streams have the highest potential to be recycled using automated sorting systems detecting one of the tracers that are proposed in Section 4.2. POM plastics from household items and textiles are disposed of either directly in the residual waste and used mostly for energy recovery or collected with other recyclables, where they will mostly end up again in waste incineration due to their poor detectability and low quantity compared to other recyclable polymers. POM plastic from the construction and furniture industry, unless collected as a completely separate waste stream, has a similar disposal route to household utensils and textiles, and will mostly end up in waste incineration. An overview of the overall POM value chain in the case of the EU is shown in Figure 3. In summary, closed-loop recycling is currently not feasible and therefore, we propose to introduce a tracer and may implement the TBS concept.

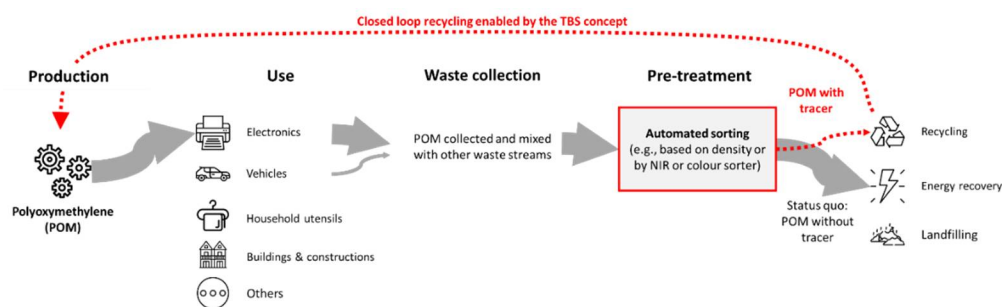


Figure 3. Overview of production, use, and disposal routes for POM plastics in the EU. Recycling efficiency for POM waste may be significantly improved by applying the tracer-based sorting concept.

4.2. Selected Tracers (Three Promising Candidates)

The selection procedure we developed narrowed the list of tracers suitable for the TBS concept from 80 compounds (Supplementary Materials S2) to 3 promising candidates. These are cerium (IV) oxide (CeO_2), yttrium (III) oxide (Y_2O_3), and perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic dianhydride (PTCDA). CeO_2 and Y_2O_3 are oxides of rare earth materials that do not melt below 400°C and are therefore stable during extrusion. CeO_2 has a higher density than Y_2O_3 with 7.2 g/cm^3 compared to 4.85 g/cm^3 , which could lead to different influences on material properties when added in higher concentrations. Both lanthanide-oxides have no assigned hazard statements and are not classified under GHS according to the information and tests provided for REACH registration under which CeO_2 is registered with production or import volumes of >1000 tons per year and Y_2O_3 with >100 tons per year. However, producers and importers have assigned nine different hazard statements to CeO_2 in total and four to Y_2O_3 in accordance with CLP. According to the selection criteria postulated by different research groups, both lanthanoids fulfill the criteria of availability, safety, and suitability as marker substances for different spectroscopic methods like XRF and UC-IR as well as LIBS [31,33].

PTCDA is an organic molecule and a perylene pigment that is already in use for polymer coloring with a predicted melting point above 500°C , which would also make it thermostable during extrusion. It has a density of 1.684 g/cm^3 , which is considerably lower compared to selected lanthanoids. PTCDA is produced or imported in a volume of >1 ton per year, has no hazard statements attached, and is not classified under GHS according to its REACH registration. Following CLP, it has been assigned three different hazard statements by producers and importers.

Revisiting the information from the overview of spectroscopic methods (Table 1), CeO_2 and Y_2O_3 should be detectable in polymers or plastic wastes using all methods that can be used for TBS, while PTCDA was primarily chosen for IR spectroscopy. The next steps would be to introduce these selected tracers into POM or other “problematic” plastic wastes in different concentrations, conduct material testing, and experimentally prove their applicability and detectability at the pilot scale, but these empirical investigations went beyond our study.

5. Discussion

TBS has the potential to significantly increase the recycling efficiency for certain polymer types, but to enable a smooth transition from an established recycling system to a newer system, a lot of different aspects have to be considered and addressed. TBS will require investments and therefore, its implementation needs to be evaluated for feasibility, profitability, and sustainability of the technical systems in the economic, social and political systems, and the affected stakeholders.

The transition from a linear value chain to a circular economy requires major efforts in terms of sustainability, which has already been discussed by research groups Brunner et al. [11] and Bezati et al. [31]. In the case of lanthanoids, the natural availability has to be considered for avoiding a shortage of materials (supply risks) that may occur

if they are to be established as tracers on an industrial scale. In addition, the mining and production process needs also to be considered during the sustainability assessment. The goal for TBS, regardless of the tracer compound used, should be strictly adhering to the principles of green chemistry during polymer production [92]. This would include a high recovery and reuse of tracer compounds to limit the need for new tracer material and thus depletion of natural reserves of such critical raw materials. Bezati et al. calculated a need of 400 tons of each tracer substance per year for one or more polymers that are produced in a total volume of 1 million tons per year if three primers are used in binary combination. Prior research found that the concentration of marker incorporated into the polymer matrix should revolve around 100 ppm or 0.1 g per kg polymer [29,31,33]. This consideration is based on two principles: first, using the minimum amount of marker that still enables a robust detection and second, maintaining the material properties of the plastic that is labeled by the marker. Research using PP and ABS as host polymers has shown that a lanthanoid-doped lanthanoid-oxide marker complex, as well as a lanthanoid-doped metal-oxide marker complex concentration of up to 250 ppm, did not influence material properties such as traction, impact strength, and flexure [33].

The usage of a variety of tracer substances and different successively applied methods of detection and separation may benefit from the establishment of a tracer coding for different polymer products/compositions which would need to be implemented into international regulations. As a first step, the implementation of TBS may be reasonable when it is introduced for certain valuable polymers or for polymers that reduce the quality of recycled materials when they enter the recycling process, such as POM. The industrial implementation of the TBS concept would also require a sophisticated data management system. For example, spectroscopic methods need reference spectra, tracer development, and selection needs material- and safety-specific information, etc., which must also be passed on to third parties, whereby no intellectual property rights should be violated. Other research groups, such as Ahmad and colleagues [30], have also created a database for their tracer substances and their database could be merged with ours. The establishment and maintenance of a marker database on a multinational level would allow for easy access to required information for researchers and producers especially if a “binary code system” with multiple tracers is to be established. To include sorting-service providers in the usage of the database, reference spectra of marked polymers should be included in the database with the corresponding binary code identifying the correct polymer product. First data collection could be made during a subsidized research project.

Gasde et al. highlighted economic drivers and barriers for TBS, which might be viewed by many as a radical method, able to drastically change established production and sorting systems. The study showed that a big part of relevant stakeholders in polymer recycling, including technology developers and providers, legislative bodies, recycling businesses, packaging producers and others, had the biggest concerns about “regulatory and legal barriers”, “distribution of efforts/benefits”, “profitability and competition”, “quality and safety concerns” and “process and technical concerns” [18]. Keeping those in mind, the establishment and maintenance of a database would at least provide advantages in the category of “distribution of efforts/benefits” by providing basic data. If the data is implemented into official and managed databases that are publicly accessible, e.g., REACH registration dossiers, it would guarantee a certain quality of data and address “quality and safety concerns”.

To address “process and technical concerns” as well as “quality and safety”, the TRL of sensor-based sorting methods as part of the TBS can be used. A higher TRL requires more research, which in turn means that a lot more knowledge has already been generated and safety and security concerns will most likely have already been eliminated in order to pass to the next level of the TRL. Even though the estimated TRL for XRF and NIR are the same, systems that use XRF as one of the sensor-based sorting methods are not as widespread in use as NIR systems. This is most likely caused by the missing capability of the method to accurately identify polymer groups aside from PVC without marker materials and therefore

not generating enough scientific and industrial interest in polymer sorting to achieve high industrial use. Nonetheless, recent research on lanthanides as suitable markers for TBS, as well as the advantage of XRF being a non-contact and non-destructive detection method, has increased interest in the potential industrial use of XRF. Both methods can identify lanthanide markers either through up-conversion in the case of the NIR or standard down shift spectroscopy in the case of XRF. This presents certain advantages, since the most suitable lanthanides are well researched, with data on toxicology, and physicochemical parameters, and are registered under REACH. Coupled with the high TRL of both detection methods, they present a desirable economic opportunity to the other reviewed methods like LIBS with lower TRL or RAMAN which has currently not been applied for the TBS concept.

Considering a whole polymer recycling system of different sorting methods, it seems most plausible to establish a line-up of conventional detection methods and TBS to achieve the most efficient result targeting recycling rates, carbon footprint, and other key parameters. The combination of different detection methods (e.g., RAMAN and NIR spectroscopy) either consecutive or through sensor fusion is already being tested by different working groups [79,93,94] and might reach a feasible TRL in the near future. This would also coincide with one of the key challenges found by Gasde et al., which is the compatibility of the new TBS methods with established sorting methods. Gasde and colleagues assessed two different scenarios for implementation of TBS into already existing sorting pathways: In the “TBS light” scenario, TBS sorting machines are added at the end of conventional sorting processes for conventionally “pre-sorted” plastics to increase the sorting quality of the waste streams by removing problematic material like multilayer material from existing polymer streams. In the “TBS complete” scenario, conventional sorting processes are replaced by TBS methods to establish individual pure polymer waste streams, including different sub-streams of identical polymers with different parameters (e.g., food vs. non-food contact material) [18,29].

It is expected that the implementation of “TBS light” is more likely due to the lacking flexibility of the established recycling system including multiple stakeholders, as “TBS-complete” would need a radical change in the existing system that comes with large investments and changes in the regulatory landscape and affects industries along the whole value chain. At the same time, “TBS light” may not yield the desired increase in recycling rates and reduction in the carbon footprint required to achieve the goals set in the circular economy plan by the EU [9,18,27].

To provide incentives for companies to invest in a TBS system, it has to be profitable. Costs are generated through various sources, such as development and acquisition costs for the sorting systems, material costs of marker substances, registration costs for REACH registration (if an unregistered substance is used), and so on. The maximum economic-compatible cost for a tracer is hard to estimate since parameters such as the value of the recycled polymer, development and production costs of the tracer, registration fees, and taxes need to be considered. For example, in 2021 the EU introduced a “plastic tax” of EUR 0.80 per kg of non-recycled plastic that needs to be paid into the annual budget of the EU. This allows the maximum costs of tracer to rise and still be economically advantageous, as the cost in taxes will be reduced by increasing the recycling rate through the implementation of the tracer.

A registration under REACH becomes necessary if the imported or produced annual tonnage reaches one ton. This is the case when 10,000 tons of polymers are marked using 100 pm of marker per kg of polymer, since the total volume of the marker needed would equal 1 ton. A REACH registration that must be filed introduces additional risks and market barriers. According to a survey about REACH registration, the chemical and toxicological analyses, including documentation to fulfill the REACH requirements for a 100–1000 tons per year, costs on average around EUR 800,000 in the EU or Switzerland [45,95]. Looking at the market data provided by PlasticsEurope on the state of plastics demand in the EU 27 + 3, with PP having the highest demand with 9.7 million tons, and PMMA the lowest with 0.26 million tons, suggests that even when markers are introduced to polymers

with lower production or import volumes which are summarized within “other plastics”, a total demand of 3.65 million tons will most likely require REACH registration of the marker substance. Therefore, substances that are already filed in REACH are economically advantageous over materials that still must be registered. An existing REACH registration also mitigates the risk that the substance shows unexpected safety concerns during the testing and becomes ineligible for the application as a marker. Additional investment costs to upgrade the machinery for processing the tracer materials and the costs in particular to implement detection technologies need to be considered—in general, the costs grow with each TRL [96,97].

6. Conclusions

There are already several spectroscopic methods that are applicable on an industrial scale for automated sensor-based sorting of various plastic streams. The most widely used method is NIR spectroscopy due to the high throughput capacity, high sorting efficiency, and relatively low investment costs, but it is reaching its limits with dark-colored polymers and polymer composites. Besides NIR-based detection techniques, UV-Vis and XRF are also useful for TBS applications with some limitations, particularly regarding throughput capacity and relatively high costs. In principle, UV-Vis can distinguish plastics by color, but not by polymer type, and XRF can identify only PVC or other polymers that contain halogens or other additives by detecting chlorine or other elements with an atomic number higher than 11 (sodium). All three techniques can be used to distinguish polymers that are labeled with tracers.

This review shows that selecting appropriate tracer materials is a complex procedure that needs to consider the material compatibility of the tracer and the polymer type, availability of the tracer, the detection technology, and the limit of detection, as well as safety, regulatory, and economic aspects. A general consideration of these aspects led to the finding that PTCDA, CeO₂, or Y₂O₃ are promising tracers that can be used to label special polymer types such as POM with a relatively high market value. From a theoretical consideration, the TBS concept appears to be generally feasible for certain problematic polymers in mixed plastic waste streams, such as plastics from WEEE recycling. However, such cases need to be studied in more detail in the framework of feasibility and implementation studies that must prove if TBS is improving the homogeneity of a recycling stream and increasing material quality of recyclates sufficiently to outweigh the additional investment and implementation costs for a TBS system. Although TBS is mostly viewed as not economical at present, the change in regulatory framework could make TBS a promising technology for certain plastic products, such as POM or other valuable thermoplastics, to achieve higher recycling rates in the future.

Supplementary Materials: The following supporting information can be downloaded at: <https://www.mdpi.com/article/10.3390/polym14153074/s1>, Table S1. Terms used for the research on possible tracer substances/compounds in the search engines, divided into three categories: unspecific, substance specific, method specific. Table S2. Compatibility of POM with other polymers. Table S3. Examples of applications for POM polymers. Excel file compiling the data on hazard statements, physicochemical properties, fluorescence spectroscopy, ecotoxicology and human toxicology.

Author Contributions: Conceptualization, C.O., A.J., C.Z. and F.P.; Methodology, C.O., A.J., C.Z. and F.P.; Investigation, C.O. and A.J.; Resources, F.P.; Writing—Original Draft Preparation, C.O. and A.J.; Writing—Review & Editing, C.Z. and F.P.; Visualization, C.O., A.J. and F.P.; Supervision, F.P.; Project Administration, F.P.; Funding Acquisition, A.J., C.Z. and F.P. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research was carried out within the framework of the “PLASTMARK” project (FFG project no. 887845) and funded by the Austrian Federal Ministry of Climate Action, Environment, Energy, Mobility, Innovation and Technology (BMK) as part of the “NANO Environment Health and Safety program”.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: The data presented in this study are available on request from the corresponding author.

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

References

1. PlasticsEurope. *Plastics—The Facts 2016. An Analysis of European Plastics Production, Demand and Waste Data*; Association of Plastics Manufacturers: Brussels, Belgium, 2016.
2. PlasticsEurope. *Plastics—The Facts 2021—An Analysis of European Plastics Production, Demand and Waste Data*; Association of Plastics Manufacturers: Brussels, Belgium, 2021.
3. Geyer, R.; Jambeck Jenna, R.; Law Kara, L. Production, use, and fate of all plastics ever made. *Sci. Adv.* **2017**, *3*, e1700782. [[CrossRef](#)]
4. Joos, L.; De Tender, C. Soil under stress: The importance of soil life and how it is influenced by (micro)plastic pollution. *Comput. Struct. Biotechnol. J.* **2022**, *20*, 1554–1566. [[CrossRef](#)]
5. Ragusa, A.; Svelato, A.; Santacroce, C.; Catalano, P.; Notarstefano, V.; Carnevali, O.; Papa, F.; Rongioletti, M.C.A.; Baiocco, F.; Draghi, S.; et al. Plasticenta: First evidence of microplastics in human placenta. *Environ. Int.* **2021**, *146*, 106274. [[CrossRef](#)]
6. Van Eygen, E.; Laner, D.; Fellner, J. Circular economy of plastic packaging: Current practice and perspectives in Austria. *Waste Manag.* **2018**, *72*, 55–64. [[CrossRef](#)]
7. EuroStat. Packaging Waste Statistics. Available online: https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Packaging_waste_statistics (accessed on 4 July 2022).
8. Lase, I.S.; Ragaert, K.; Dewulf, J.; De Meester, S. Multivariate input-output and material flow analysis of current and future plastic recycling rates from waste electrical and electronic equipment: The case of small household appliances. *Res. Conserv. Recycl.* **2021**, *174*, 105772. [[CrossRef](#)]
9. European Commission. *Communication from the Commission to the European Parliament; The Council. The European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions: A New Circular Economy Action Plan For a Cleaner and More Competitive Europe*; European Commission, Directorate-General for Environment: Brussels, Belgium, 2020; pp. 1–20.
10. Jandric, A.; Part, F.; Fink, N.; Cocco, V.; Mouillard, F.; Huber-Humer, M.; Salhofer, S.; Zafiu, C. Investigation of the heterogeneity of bromine in plastic components as an indicator for brominated flame retardants in waste electrical and electronic equipment with regard to recyclability. *J. Hazard. Mater.* **2020**, *390*, 121899. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
11. Brunner, S.; Fomin, P.; Kargel, C. Automated sorting of polymer flakes: Fluorescence labeling and development of a measurement system prototype. *Waste Manag.* **2015**, *38*, 49–60. [[CrossRef](#)]
12. Neubauer, C.; Stoifl, B.; Tesar, M.; Thaler, P. *Sortierung und Recycling von Kunststoffabfällen in Österreich Status 2019*; Bundesministerium für Klimaschutz, Umwelt, Energie, Mobilität, Innovation und Technologie: Vienna, Austria, 2020; p. 158.
13. Morici, E.; Carroccio, S.C.; Bruno, E.; Scarfato, P.; Filippone, G.; Dintcheva, N.T. Recycled (bio)plastics and (bio)plastic composites: A trade opportunity in a green future. *Polymers* **2022**, *14*, 2038. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
14. VDI. *Recycling of Electrical and Electronic Equipment—Material and Thermal Recycling and Removal*; Verein Deutscher Ingenieure (VDI): Düsseldorf, Germany, 2014; p. 44.
15. Arvanitoyannis, I.S.; Bosnea, L.A. Recycling of polymeric materials used for food packaging: Current status and perspectives. *Food Rev. Int.* **2001**, *17*, 291–346. [[CrossRef](#)]
16. Martens, H.; Goldmann, D. *Recyclingstechnik. Fachbuch für Lehre und Praxis*, 2nd ed.; Auflage, Ed.; Springer Vieweg: Wiesbaden, Germany, 2016.
17. Lim, J.; Ahn, Y.; Cho, H.; Kim, J. Optimal strategy to sort plastic waste considering economic feasibility to increase recycling efficiency. *Process Saf. Environ. Prot.* **2022**, *165*, 420–430. [[CrossRef](#)]
18. Gasde, J.; Woidasky, J.; Moesslein, J.; Lang-Koetz, C. Plastics recycling with tracer-based-sorting: Challenges of a potential radical technology. *Sustainability* **2020**, *13*, 258. [[CrossRef](#)]
19. Kawazumi, H.; Tsuchida, A.; Yoshida, T.; Tsuchida, Y. High-performance recycling system for waste plastics using Raman identification. In *Progress in Sustainable Energy Technologies*; Dincer, I., Midilli, A., Kucuk, H., Eds.; Springer: Cham, Switzerland, 2014; Volume II, pp. 519–529.
20. Roosen, M.; Mys, N.; Kleinhans, K.; Lase, I.S.; Huysveld, S.; Brouwer, M.; Thoden van Velzen, E.U.; Van Geem, K.M.; Dewulf, J.; Ragaert, K.; et al. Expanding the collection portfolio of plastic packaging: Impact on quantity and quality of sorted plastic waste fractions. *Res. Conserv. Recycl.* **2022**, *178*, 106025. [[CrossRef](#)]
21. *ASTM D7611/D7611M-21*; Standard Practice for Coding Plastic Manufactured Articles for Resin Identification. WTO, ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 2022. [[CrossRef](#)]
22. *ISO 1043-1:2011*; Plastics—Symbols and Abbreviated Terms—Part 1: Basic Polymers and Their Special Characteristics. European Committee for Standardization: Brussels, Belgium, 2011; pp. 1–28.
23. *ISO 1042-3:2016*; Plastics—Symbols and Abbreviated Terms—Part 3: Plasticizers. European. Committee for Standardization: Brussels, Belgium, 2016; pp. 1–22.

24. ISO 11469:2016; Plastics—Generic Identification and Marking of Plastics Production. European Committee for Standardization: Brussels, Belgium, 2016; p. 4.
25. ISO 1043-4:2021; Plastics—Symbols and Abbreviated Terms—Part 4: Flame Retardants. European Committee for Standardization: Brussels, Belgium, 2021; pp. 1–18.
26. ISO 1043-2:2011; Plastics—Symbols and Abbreviated Terms—Part 2: Fillers and Reinforcing Materials. European Committee for Standardization: Brussels, Belgium, 2011; pp. 1–18.
27. Kusch, A.; Gasde, J.; Deregowski, C.; Woidasky, J.; Lang-Koetz, C.; Viere, T. Sorting and recycling of lightweight packaging in Germany—Climate impacts and options for increasing circularity using tracer-based-sorting. *Mater. Circ. Econ.* **2021**, *3*, 10. [[CrossRef](#)]
28. Woidasky, J.; Lang-Koetz, C.; Heyde, M.; Wiethoff, S.; Sander, I.; Schau, A.; Moesslein, J.; Fahr, M.; Richards, B.; Turshatov, A.; et al. Tracer based sorting—Innovative sorting options for post consumer products. In Proceedings of the Recy & DepoTech 2018: VORTRÄGE-Konferenzband zur 14, Leoben, Austria, 7–9 November 2018; pp. 105–110.
29. Woidasky, J.; Sander, I.; Schau, A.; Moesslein, J.; Wandler, P.; Wacker, D.; Gao, G.; Kirchenbauer, D.; Kumar, V.; Busko, D.; et al. Inorganic fluorescent marker materials for identification of post-consumer plastic packaging. *Res. Conserv. Recycl.* **2020**, *161*, 104976. [[CrossRef](#)]
30. Ahmad, S.R. Marking of products with fluorescent tracers in binary combinations for automatic identification and sorting. *Assem. Autom.* **2000**, *20*, 58–65. [[CrossRef](#)]
31. Bezati, F.; Froelich, D.; Massardier, V.; Maris, E. Addition of X-ray fluorescent tracers into polymers, new technology for automatic sorting of plastics: Proposal for selecting some relevant tracers. *Res. Conserv. Recycl.* **2011**, *55*, 1214–1221. [[CrossRef](#)]
32. Bezati, F.; Froelich, D.; Massardier, V.; Maris, E. Addition of tracers into the polypropylene in view of automatic sorting of plastic wastes using X-ray fluorescence spectrometry. *Waste Manag.* **2010**, *30*, 591–596. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
33. Maris, E.; Aoussat, A.; Naffrechoux, E.; Froelich, D. Polymer tracer detection systems with UV fluorescence spectrometry to improve product recyclability. *Miner. Eng.* **2012**, *29*, 77–88. [[CrossRef](#)]
34. Stenvall, E.; Tostar, S.; Boldizar, A.; Foreman, M.R.S.; Möller, K. An analysis of the composition and metal contamination of plastics from waste electrical and electronic equipment (WEEE). *Waste Manag.* **2013**, *33*, 915–922. [[CrossRef](#)]
35. Buekens, A.; Yang, J. Recycling of WEEE plastics: A review. *J. Mater. Cycles Waste Manag.* **2014**, *16*, 415–434. [[CrossRef](#)]
36. Lüftl, S.; Visakh, P.M.; Chandran, S. *Polyoxymethylene Handbook*; Scrivener Publishing LLC: Beverly, MA, USA, 2014.
37. Beydoun, K.; Klankermayer, J. Efficient plastic waste recycling to value-added products by integrated biomass processing. *ChemSusChem* **2020**, *13*, 488–492. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
38. Li, J.; Wang, Y.; Wang, X.; Wu, D. Development of polyoxymethylene/polylactide blends for a potentially biodegradable material: Crystallization kinetics, lifespan prediction, and enzymatic degradation behavior. *Polymers* **2019**, *11*, 1516. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
39. Caldeira, C.; Farcas, R.; Moretti, C.; Mancini, L.; Rasmussen, K.; Rauscher, H.; Riego Sintes, J.; Sala, S. *Safe and Sustainable by Design Chemicals and Materials—Review of Safety and Sustainability Dimensions, Aspects, Methods, Indicators, and Tools*; EUR 30991 EN; Publications Office of the European Union: Luxembourg, 2022; ISBN 9789276475606. [[CrossRef](#)]
40. Wohlin, C. Guidelines for snowballing in systematic literature studies and a replication in software engineering. In Proceedings of the International Conference on Evaluation and Assessment in Software Engineering—EASE '14, London, UK, 13–14 May 2014; pp. 1–10.
41. European Commission. Regulation (EC) No 1272/2008 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on classification, labelling and packaging of substances and mixtures, amending and repealing directives 67/548/EEC and 1999/45/EC, and amending regulation (EC) No 1907/2006. *OJEU* **2008**, *20*, 1–1355.
42. Olechowski, A.L.; Eppinger, S.D.; Joglekar, N.; Tomaschek, K. Technology readiness levels: Shortcomings and improvement opportunities. *Syst. Eng.* **2020**, *23*, 395–408. [[CrossRef](#)]
43. Frerking, M.; Beauchamp, P. JPL technology readiness assessment guideline. In Proceedings of the 2016 IEEE Aerospace Conference, Big Sky, MT, USA, 30 June 2016; pp. 1–10.
44. GAO. *Technology Readiness Assessment Guide—Best Practices for Evaluating the Readiness of Technology for Use in Acquisition Programs and Projects*; GAO-20-48G; U.S. Government Accountability Office: Washington, DC, USA, 2020; pp. 1–149.
45. European Commission. Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the council of 18 December 2006 concerning the registration, evaluation, authorisation and restriction of chemicals (REACH), establishing a European Chemicals Agency, amending directive 1999/45/EC and repealing council regulation (EEC) No 793/93 and comission regulation (EC) No 1488/94 as well as council directive 76/796/EEC and commission directives 91/155/EEC, 93/67/EC and 2000/21/EC. *OJEU* **2006**, *49*, 1–849.
46. Pavlicek, A.; Part, F.; Rose, G.; Praetorius, A.; Miernicki, M.; Gazso, A.; Huber-Humer, M. A European nano-registry as a reliable database for quantitative risk assessment of nanomaterials? *A comparison of national approaches*. *NanoImpact* **2021**, *21*, 100276. [[CrossRef](#)]
47. Tsuchida, A.; Kawazumi, H.; Kazuyoshi, A.; Yasuo, T. Identification of shredded plastics in milliseconds using Raman spectroscopy for recycling. In Proceedings of the 2009 IEEE Sensors, Christchurch, New Zealand, 25–28 October 2009; pp. 1473–1476.
48. Smith, B.C. *Quantitative Spectroscopy: Theory and Practice*; Academic Press: San Diego, CA, USA, 2002.
49. Currie, L.A. Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities (IUPAC Recommendations 1995). *Pure Appl. Chem.* **1995**, *67*, 1699–1723. [[CrossRef](#)]

50. Bassey, U.; Rojek, L.; Hartmann, M.; Creutzburg, R.; Volland, A. The potential of NIR spectroscopy in the separation of plastics for pyrolysis. *Electron. Imaging* **2021**, *2021*, 143. [CrossRef]
51. ISO 20473:2007; Optics and Photonics—Spectral Bands. International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 2007; pp. 1–3.
52. Becker, W.; Sachsenheimer, K.; Klemenz, M. Detection of black plastics in the middle infrared spectrum (MIR) using photon up-conversion technique for polymer recycling purposes. *Polymers* **2017**, *9*, 435. [CrossRef] [PubMed]
53. Wu, X.; Li, J.; Yao, L.; Xu, Z. Auto-sorting commonly recovered plastics from waste household appliances and electronics using near-infrared spectroscopy. *J. Clean. Prod.* **2020**, *246*, 118732. [CrossRef]
54. Herres, W.; Gronholz, J. Understanding FT-IR data processing. *Comp. App. Lab.* **1984**, *2*, 1–23.
55. Bloembergen, N. Solid state infrared quantum counters. *Phys. Rev. Lett.* **1959**, *2*, 84–85. [CrossRef]
56. Zhou, B.; Shi, B.; Jin, D.; Liu, X. Controlling upconversion nanocrystals for emerging applications. *Nat. Nanotechnol.* **2015**, *10*, 924–936. [CrossRef]
57. Gao, G.; Turshatov, A.; Howard, I.A.; Busko, D.; Joseph, R.; Hudry, D.; Richards, B.S. Up-conversion fluorescent labels for plastic recycling: A review. *Adv. Sustain. Syst.* **2017**, *1*, 1600033. [CrossRef]
58. Mahata, M.K.; Hofsäuss, H.C.; Vetter, U. Photon-upconverting materials: Advances and prospects for various emerging applications. In *Luminescence—An Outlook on the Phenomena and Their Applications*; IntechOpen: London, UK, 2016; Chapter 6; pp. 109–131. [CrossRef]
59. Stark, G. X-ray. Available online: <https://www.britannica.com/science/X-ray> (accessed on 20 April 2022).
60. IAEA. *Radiation Safety in Industrial Radiography*; International Atomic Energy Agency: Vienna, Austria, 2011; p. 128.
61. Hinderer, F. *UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenz-Spektroskopie: Einführung in Die Spektroskopische Analyse Mit UV- und Sichtbarer Strahlung*; Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH: Wiesbaden, Germany, 2020.
62. Perkampus, H.-H. *UV-VIS Spectroscopy and Its Applications: With 21 Tables*; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 1992; p. IX.
63. Safavi, S.M.; Masoumi, H.; Mirian, S.S.; Tabrizchi, M. Sorting of polypropylene resins by color in MSW using visible reflectance spectroscopy. *Waste Manag.* **2010**, *30*, 2216–2222. [CrossRef] [PubMed]
64. Langhals, H.; Zgela, D.; Schlücker, T. High performance recycling of polymers by means of their fluorescence lifetimes. *Green Sustain. Chem.* **2014**, *4*, 144–150. [CrossRef]
65. Ahmad, S.R. A new technology for automatic identification and sorting of plastics for recycling. *Environ. Technol.* **2004**, *25*, 1143–1149. [CrossRef]
66. Fomin, P.; Kargel, C. Performance evaluation of a time-gated fluorescence spectroscopy measurement system for the classification and recycling of plastics. *Appl. Spectrosc.* **2019**, *73*, 610–622. [CrossRef]
67. Fomin, P.; Zhelondz, D.; Kargel, C. Optimized time-gated fluorescence spectroscopy for the classification and recycling of fluorescently labeled plastics. *Appl. Spectrosc.* **2017**, *71*, 919–928. [CrossRef] [PubMed]
68. Kögler, M.; Heilala, B. Time-gated Raman spectroscopy—A review. *Measur. Sci. Technol.* **2020**, *32*, 012002. [CrossRef]
69. Yang, W.; Chen, S.-L. Time-gated fluorescence imaging: Advances in technology and biological applications. *J. Innov. Opt. Health Sci.* **2020**, *13*, 2030006. [CrossRef]
70. Schrader, B.; Bougeard, D. *Infrared and Raman Spectroscopy: Methods and Applications*; VCH-Verl.-Ges.: Weinheim, Germany, 1995; p. 787.
71. Sarkar, B.; Dissanayake, P.D.; Bolan, N.S.; Dar, J.Y.; Kumar, M.; Haque, M.N.; Mukhopadhyay, R.; Ramanayaka, S.; Biswas, J.K.; Tsang, D.C.W.; et al. Challenges and opportunities in sustainable management of microplastics and nanoplastics in the environment. *Environ. Res.* **2022**, *207*, 112179. [CrossRef] [PubMed]
72. Gillibert, R.; Balakrishnan, G.; Deshoules, Q.; Tardivel, M.; Magazzu, A.; Donato, M.G.; Marago, O.M.; Lamy de La Chapelle, M.; Colas, F.; Lagarde, F.; et al. Raman tweezers for small microplastics and nanoplastics identification in seawater. *Environ. Sci. Technol.* **2019**, *53*, 9003–9013. [CrossRef]
73. Bhatt, C.R.; Alfarraj, B.; Ayyalasomayajula, K.K.; Ghany, C.; Yueh, F.Y.; Singh, J.P. Study of atomic and molecular emission spectra of Sr by laser induced breakdown spectroscopy (LIBS). *Appl. Opt.* **2015**, *54*, 10264–10271. [CrossRef]
74. Wong, D.M.; Bol’shakov, A.A.; Russo, R.E. Laser induced breakdown spectroscopy. In *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, 2nd ed.; Lindon, J.C., Ed.; Academic Press: Oxford, UK, 2010; pp. 1281–1287.
75. Gregoire, S.; Boudinet, M.; Pelascini, F.; Surma, F.; Detalle, V.; Holl, Y. Laser-induced breakdown spectroscopy for polymer identification. *Anal. Bioanal. Chem.* **2011**, *400*, 3331–3340. [CrossRef] [PubMed]
76. Zhang, T.; Tang, H.; Li, H. Chemometrics in laser-induced breakdown spectroscopy. *J. Chemometr.* **2018**, *32*, e2983. [CrossRef]
77. Araujo-Andrade, C.; Bugnicourt, E.; Philippet, L.; Rodriguez-Turienzo, L.; Nettleton, D.; Hoffmann, L.; Schlummer, M. Review on the photonic techniques suitable for automatic monitoring of the composition of multi-materials wastes in view of their posterior recycling. *Waste Manag. Res.* **2021**, *39*, 631–651. [CrossRef] [PubMed]
78. Stefas, D.; Gyftokostas, N.; Bellou, E.; Couris, S. Laser-induced breakdown spectroscopy assisted by machine learning for plastics/polymers identification. *Atoms* **2019**, *7*, 79. [CrossRef]
79. Shameem, K.M.M.; Choudhari, K.S.; Bankapur, A.; Kulkarni, S.D.; Unnikrishnan, V.K.; George, S.D.; Kartha, V.B.; Santhosh, C. A hybrid LIBS-Raman system combined with chemometrics: An efficient tool for plastic identification and sorting. *Anal. Bioanal. Chem.* **2017**, *409*, 3299–3308. [CrossRef] [PubMed]

80. Tang, Y.; Guo, Y.; Sun, Q.; Tang, S.; Li, J.; Guo, L.; Duan, J. Industrial polymers classification using laser-induced breakdown spectroscopy combined with self-organizing maps and K-means algorithm. *Optik* **2018**, *165*, 179–185. [[CrossRef](#)]
81. Boueri, M.; Motto-Ros, V.; Lei, W.-Q.; Qain, L.; Zheng, L.-J.; Zeng, H.-P.; Yu, J. Identification of polymer materials using laser-induced breakdown spectroscopy combined with artificial neural networks. *Appl. Spectrosc.* **2011**, *65*, 307–314. [[CrossRef](#)]
82. Ragaert, K.; Delva, L.; Van Geem, K. Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste. *Waste Manag.* **2017**, *69*, 24–58. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
83. Rani, M.; Marchesi, C.; Federici, S.; Rovelli, G.; Alessandri, I.; Vassalini, I.; Ducoli, S.; Borgese, L.; Zacco, A.; Bilo, F.; et al. Miniaturized near-infrared (MicroNIR) spectrometer in plastic waste sorting. *Materials* **2019**, *12*, 2740. [[CrossRef](#)]
84. Rozenstein, O.; Puckrin, E.; Adamowski, J. Development of a new approach based on midwave infrared spectroscopy for post-consumer black plastic waste sorting in the recycling industry. *Waste Manag.* **2017**, *68*, 38–44. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
85. Signoret, C.; Caro-Bretelle, A.S.; Lopez-Cuesta, J.M.; Ienny, P.; Perrin, D. MIR spectral characterization of plastic to enable discrimination in an industrial recycling context: II. *Specific case of polyolefins*. *Waste Manag.* **2019**, *98*, 160–172. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
86. Robertson, I. FT-IR and NIR Spectroscopy. Available online: https://resources.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/app_mid-ir_polymer-recycling-011780_01.pdf (accessed on 5 July 2022).
87. Peršak, T.; Viltušnik, B.; Hernalvs, J.; Klančnik, S. Vision-based sorting systems for transparent plastic granulate. *Appl. Sci.* **2020**, *10*, 4269. [[CrossRef](#)]
88. Stepputat, M.; Noll, R. On-line detection of heavy metals and brominated flame retardants in technical polymers with laser-induced breakdown spectrometry. *Appl. Opt.* **2003**, *42*, 6210–6220. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
89. Werts, M.H.V. Making sense of lanthanide luminescence. *Sci. Prog.* **2005**, *88*, 101–131. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
90. Gaspar, R.D.L.; Mazali, I.O.; Sigoli, F.A. Particle size tailoring and luminescence of europium(III)-doped gadolinium oxide obtained by the modified homogeneous precipitation method: Dielectric constant and counter anion effects. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* **2010**, *367*, 155–160. [[CrossRef](#)]
91. Omnexus. Typical Applications of Acetal Resins. Available online: <https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polyacetal-polyoxymethylene-pom-plastic/key-applications?flag=1> (accessed on 4 July 2022).
92. Dubé, M.A.; Salehpour, S. Applying the principles of green chemistry to polymer production technology. *Macromol. React. Eng.* **2014**, *8*, 7–28. [[CrossRef](#)]
93. Käppler, A.; Fischer, D.; Oberbeckmann, S.; Schernewski, G.; Labrenz, M.; Eichhorn, K.J.; Voit, B. Analysis of environmental microplastics by vibrational microspectroscopy: FTIR, Raman or both? *Anal. Bioanal. Chem.* **2016**, *408*, 8377–8391. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
94. Friedrich, K.; Koinig, G.; Pomberger, R.; Vollprecht, D. Qualitative analysis of post-consumer and post-industrial waste via near-infrared, visual and induction identification with experimental sensor-based sorting setup. *MethodsX* **2022**, *9*, 101686. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
95. Fleischer, M. Testing costs and testing capacity according to the REACH requirements—Results of a survey of independent and corporate GLP laboratories in the EU and Switzerland. *J. Bus. Chem.* **2007**, *4*, 14–96.
96. Smoker, R.E.; Smith, S. System cost growth associated with technology-readiness level. *J. Parametr.* **2011**, *26*, 8–38. [[CrossRef](#)]
97. Sirirojvisuth, N. Mapping cost and schedule to system readiness level (SRL) for major defense acquisition programs (MDAPs) through examinat. In Proceedings of the 2019 NASA Cost and Schedule Symposium, Houston, TX, USA, 15 August 2019.

**Bundesministerium für Klimaschutz, Umwelt, Energie, Mobilität, Innovation und
Technologie**

Radetzkystraße 2, 1030 Wien

+43 1 711 62 65-0

email@bmk.gv.at

bmk.gv.at