

Verkenning maximaal haalbare kwaliteiten gerecyclede PET uit schalen

Praktische studie naar de maximaal haalbare kwaliteit van mechanisch gerecyclede PET uit schalen

E.U. Thoden van Velzen, I.W. Smeding, K. Molenveld

Verkenning maximaal haalbare kwaliteiten gerecyclede PET uit schalen

Praktische studie naar de maximaal haalbare kwaliteit van mechanisch gerecyclede PET uit schalen

Auteurs: E.U. Thoden van Velzen, I.W. Smeding, K. Molenveld

Instituut: Wageningen Food & Biobased Research

Dit onderzoek is uitgevoerd door Wageningen Food & Biobased Research in opdracht van Rebelgroup en gefinancierd door Albert Heijn, in het kader van Verkenning maximaal haalbare kwaliteiten gerecyclede PET uit schalen (projectnummer 6229108700).

Wageningen Food & Biobased Research
Wageningen, juli 2020

Openbaar

Rapport 2069
ISBN 978-94-6395-466-2

Versie: definitief
Reviewer: Frans Kappen
Goedgekeurd door: Arie van der Bent
Opdrachtgever: Rebelgroup
Financier: Albert Heijn

Dit rapport is gratis te downloaden op <https://doi.org/10.18174/526914> of op www.wur.nl/wfbr (onder publicaties).

© 2020 Wageningen Food & Biobased Research, instituut binnen de rechtspersoon Stichting Wageningen Research.

Het is de opdrachtgever toegestaan dit rapport integraal openbaar te maken en ter inzage te geven aan derden. Zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van Wageningen Food & Biobased Research is het niet toegestaan:

- a. dit door Wageningen Food & Biobased Research uitgebrachte rapport gedeeltelijk te publiceren of op andere wijze gedeeltelijk openbaar te maken;
- b. dit door Wageningen Food & Biobased Research uitgebrachte rapport, c.q. de naam van het rapport of Wageningen Food & Biobased Research, geheel of gedeeltelijk te doen gebruiken ten behoeve van het instellen van claims, voor het voeren van gerechtelijke procedures, voor reclame of antireclame en ten behoeve van werving in meer algemene zin;
- c. de naam van Wageningen Food & Biobased Research te gebruiken in andere zin dan als auteur van dit rapport.

Postbus 17, 6700 AA Wageningen, T 0317 48 00 84, E info.wfbr@wur.nl, <http://www.wur.nl/wfbr>.
Wageningen Food & Biobased Research is onderdeel van Wageningen University & Research.

Alle rechten voorbehouden. Niets uit deze uitgave mag worden verveelvoudigd, opgeslagen in een geautomatiseerd gegevensbestand of openbaar gemaakt in enige vorm of op enige wijze, hetzij elektronisch, hetzij mechanisch, door fotokopieën, opnamen of enige andere manier, zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van de uitgever. De uitgever aanvaardt geen aansprakelijkheid voor eventuele fouten of onvolkomenheden.

Inhoud

Samenvatting	4
Summary	5
1 Inleiding	6
1.1 Onderzoeksvraag en doel	6
1.2 Stand van zaken PET-schalen recycling	6
2 Materiaal en methoden	8
2.1 PET-schalen	8
2.2 Verwerkings- en voorbereidingsprocessen	9
2.2.1 Verwijderen top-folies	9
2.2.2 Malen	9
2.2.3 Extrusie	10
2.2.4 spuitgieten	10
2.3 Analyse methoden	10
2.3.1 Infrarood analyse (FTIR)	10
2.3.2 Selectieve extractie	10
2.3.3 Thermische analyse (DSC)	11
2.3.4 Optische eigenschappen (haze en kleur)	11
2.3.5 Deeltjes analyse	11
2.3.6 Mechanische eigenschappen	12
2.3.7 Intrinsieke viscositeit	12
3 Resultaten	13
3.1 Analyse van de PET-schalen voor verwerking	13
3.2 Recycling en verwerking van de PET-schalen	14
3.2.1 Verwijderen top-folies	14
3.2.2 Recycling	14
3.2.3 Extrusie	15
3.2.4 Spuitgieten	17
3.3 Analyse van het recycklaat	17
3.3.1 Thermische analyse	17
3.3.2 Optische eigenschappen	18
3.3.3 Deeltjesanalyse	19
3.3.4 Mechanische eigenschappen	21
3.3.5 Intrinsieke viscositeit	21
4 Discussie	23
4.1 Eigenschappen van gerecycled PET gemaakt van schalen	23
4.2 Is er een markt voor mechanisch gerecycled schalen PET?	24
4.3 Consequenties voor de circulaire economie	25
5 Conclusies	27
Woordenlijst	28
Literatuur	29
Bijlage 1 Infrarood analyses	30
Bijlage 2 DSC analyse	36

Samenvatting

Dit rapport beschrijft een technische verkenning naar de maximaal haalbare kwaliteit gerecycled poly(ethyleen tereftalaat) (rPET) die verkregen kan worden uit PET-schalen met een mechanisch recyclingproces. PET is een veel gebruikt verpakkingsmateriaal voor verschillende verse levensmiddelen als vlees, vis, kaas, maaltijdsalades, noten, etc. Voor flessen zijn goed functionerende mechanische recyclingprocessen ontwikkeld waarmee *food-grade* rPET wordt verkregen. Voor de grotere markt van PET-schalen is dit tot nu toe nog niet op industriële schaal gelukt, ondanks meerdere pogingen door verschillende bedrijven. Deze pogingen om uit het sorteerproduct PET-schalen PET te recyclen zijn tot nu toe gestrand op te lage massa-opbrengsten PET-product, teveel afvalstromen en een te lage kwaliteit van het eindproduct. PET-schalen zijn een ingewikkelde grondstof: ze zijn divers in grootte, kleur en samenstelling. Bovendien bestaan PET-schalen uit meerdere componenten en materialen. Mede hierdoor zijn er ook problemen met de kwaliteit van het gerecyclede PET materiaal, die de toepasbaarheid van het gerecyclede PET-materiaal aanzienlijk beperken.

Om te bepalen wat de maximaal haalbare kwaliteit gerecycled PET uit schalen is, werden vier soorten schone PET-schalen getest in dit onderzoek. Het ging hier om mono-PET-schalen, maar ook om schalen met een sealmedium, een PE-laag of een rest top-folie. Al deze soorten schalen werden apart van elkaar gemalen, gedroogd, geëxtrudeerd en spuit-gegoten tot testsamples. De materiaaleigenschappen van deze mechanisch gerecyclede schalen-PET-soorten werden bestudeerd in relatie tot de samenstelling van de ingaande PET-schalen. Hieruit bleek dat gerecycled PET gemaakt van zuivere PET-schalen, waaraan dus geen sealmedium is toegevoegd, transparant en nauwelijks gekleurd is. Helaas was de intrinsieke viscositeitswaarde van dit soort gerecycled PET veel te laag, waardoor het materiaal te bros wordt. Dit materiaal zal eerst een nacondensatie-proces moeten ondergaan. Hierna zal dit materiaal sterker zijn, eenvoudiger te verwerken en breder toe te passen. Een andere en aanvullende optie om de intrinsieke viscositeit te verhogen is bijmengen met nieuw PET.

In het geval de grondstof voor recycling nog een sealmedium of een restant top-folie bevat, wordt het gerecyclede PET grijs en ondoorzichtig. De intrinsieke viscositeitwaarden voor deze typen gerecycled PET waren wel iets beter, maar eigenlijk nog steeds te laag om goed te kunnen verwerken. Ook deze soorten gerecycled PET zullen dus een nacondensatie moeten ondergaan. Voor deze soorten gerecycled PET bestaat momenteel geen markt van betekenis. Deze resultaten laten zien dat de gewenste kwaliteit van transparante gerecyclede PET alleen kan worden verkregen uit PET-schalen die ook echt alleen uit PET bestaan en waaraan dus geen andere materialen zijn toegevoegd. Dit betekent dat PET-schalen die ontworpen worden voor mechanische recycling alleen uit PET mogen bestaan en uit andere verpakkingscomponenten (zoals labels) die met zeer hoge efficiëntie kunnen worden afgescheiden tijdens het wasproces. Overigens is de afwasbaarheid van verpakkingscomponenten niet onderzocht in deze studie, aangezien dit buiten de opdrachtbeschrijving valt.

Deze studie opent – op basis van de eigenschappen van het gerecyclede materiaal - mogelijkheden voor de mechanische recycling van een deel van de PET-schalen. Het gaat om het deel waarvoor een gegarandeerde luchtdichte afsluiting niet noodzakelijk is, en waarvoor dus geen sealmedium nodig is, zoals bij klemdeksels voor druiven, tomaten, zacht-fruit, noten, etc. Voor PET-schalen die wel gegarandeerd luchtdicht afgesloten moeten worden (vlees, vis, kaas, vleeswaar, vleesvervangers, etc.) is een seal-systeem nodig dat of verenigbaar is met PET of volledig afgescheiden kan worden in het mechanische recyclingproces. Om verder te komen met de mechanische recycling van PET-schalen is meer onderzoek naar een dergelijk sealsysteem en de afwasbaarheid daarvan in een mechanisch recyclingproces noodzakelijk. In de tussentijd kan alleen een beperkte hoeveelheid PET-schalen mechanisch worden gerecycled mits er een sorteertechnologie wordt ontwikkeld om de zuivere PET-schalen uit het mengsel van PET-schalen te halen. Los hiervan, blijven er nog uitdagingen met het beperkte massa-rendement van het mechanische recycling proces.

Summary

A technical exploration study has been executed to define the maximal achievable quality of recycled poly(ethylene terephthalate) (rPET) that can be made from PET trays with a standard mechanical recycling process. PET is a versatile packaging material used to package multiple fresh food products such as meat, fish, cheese, salads, nuts, etc. Multiple recycling processes have been developed for PET bottles that deliver food-grade rPET. For the larger market of PET trays this has not been successful, yet, on an industrial scale, despite multiple attempts by various companies. The attempts to process the sorted product PET trays into recycled PET have failed because of low mass yields for the PET product, large volumes of waste being generated and insufficient quality of the final product. Sorted PET trays are a complicated feedstock. It is heterogeneous in size, colour and composition. Moreover, PET trays are composed of multiple components and materials. This translates in quality issues with the recycled PET material, which limit the applicability of the PET material largely.

To determine the maximum achievable quality of rPET that can be made from trays, four types of trays were studied. It involved PET trays that were composed of only PET, but also PET trays with a sealing layer on the flange, PET trays with a PE coating on the inside and PET trays with sealing layers and residues of top-film. All these trays were separately comminuted, dried, extruded and injection moulded into test specimen. The material properties of the mechanically recycled PET trays were studied in relation to the composition of the feedstock trays. This revealed that recycled PET made from pure PET trays, to which no seal medium has been added, is transparent and hardly coloured. The intrinsic viscosity of this type of recycled PET is unfortunately too low, which results in a brittle material. This material will first have to be subjected to a solid-state post-condensation process. This will make the material stronger, easier to process and wider applicable. An additional and alternative option to increase the intrinsic viscosity is to mix with virgin PET.

In case the feedstock contains a seal medium or a residue of top-film the rPET turns grey and hazy. Although the intrinsic viscosities of these types of rPET were slightly better, they are still too low to process the material smoothly. Also these types of rPET will need to be subjected to solid state post-condensation. For these types of recycled PET there is currently no market of significance. These results show that the desired quality of transparent recycled PET can only be obtained from PET trays that are solely composed of PET and to which no other material has been added. This implies that PET trays that are designed for mechanical recycling are only allowed to be composed of PET and the packaging components (such as labels) should be removed during recycling with very high separation efficiencies. The removal efficiency of packaging components during the washing step of the recycling process was not analysed, as this fell outside the scope of this study.

According to this study the mechanical recycling should be possible for the subset of PET trays that does not rely on a gas tight closure of the trays, such as clam shells for grapes, tomatoes, soft fruit, nuts, etc. For PET trays used in modified atmosphere packages, that hence need to be sealed hermetically (meat, fish, cheese, cured meats, meat replacements, etc.), first a sealing system is required that is either compatible with PET or can be completely removed during recycling. To progress with the mechanical recycling of PET trays, further research into such a sealing system, including its removal during a mechanical recycling process, is paramount. In the meantime, only a limited amount of PET trays can be mechanically recycled, provided that a sorting technology is developed that can sort out pure PET trays from a mixture of PET trays. Besides these challenges, also the limited mass yield of the mechanical recycling process for PET trays has to be resolved.

1 Inleiding

1.1 Onderzoeksvraag en doel

Veel voedingsmiddelen, zoals bijvoorbeeld vlees, kaas, noten, fruit en salades, worden verpakt in PET-schalen (polyethyleentereftalaat schalen). PET-schalen vormen daarmee een significant aandeel van het gescheiden ingezamelde kunststofverpakkingsafval; ongeveer 12% [Thoden van Velzen & Brouwer 2014] en nog steeds bijna 10% van het gescheiden ingezamelde PMD (Plastic, metalen en drankenkartons) materiaal in 2017 [Brouwer et al. 2019]. Dit materiaal wordt nu nog niet grootschalig gerecycled. Dat is een gemiste kans, omdat dit materiaal in potentie tot een nieuw food-grade kunststof zou kunnen worden gerecycled. Bij PET-flessen gebeurt dat al, echter dat is een onvergelijkbare situatie omdat de meeste PET-flessen worden ingezameld in gesloten inzamelsystemen (statiegeld) waardoor sorteerfouten kunnen worden uitgesloten en bovendien zijn de hierin aanwezige flessen allemaal ontworpen voor recycling.

Rebelgroup onderzoekt in opdracht van Albert Heijn (en gefinancierd door Afvalfonds) de mogelijkheden voor het mechanische recyclen van PET-schalen. Doel van het overkoepelende project is om uit te zoeken hoe kansrijk de mechanische recyclingroute voor PET-schalen is. Het onderzoek bestaat uit meerdere deelprojecten, waarvan één deelproject bij WFBR wordt uitgevoerd. Dit deelonderzoek heeft als doel om na te gaan welke kwaliteit gerecycled PET (rPET) technisch haalbaar zou moeten zijn, uitgaande van goed ontworpen PET-schalen zonder sorteerfouten. Dit is dus de maximaal haalbare kwaliteit rPET die uit een mechanisch recyclingproces zou kunnen volgen onder de uitdrukkelijke voorwaarden dat alle aanwezige PET-schalen ontworpen zijn voor circulaire recycling en er geen sorteerfouten zijn.

In dit onderzoek werken we met verschillende varianten van één soort PET-schaal. De varianten hebben te maken met het wel of niet toevoegen van additionele verpakkingscomponenten (bijvoorbeeld top-folie en een polyethyleen (PE) coating). De invloed van de aanwezigheid van de diverse verpakkingscomponenten op de kwaliteit van het recycklaat wordt onderzocht.

De volgende zaken vallen buiten de scope van dit project:

- Invloed van labels
- Optimalisatie van het maalproces en het wasproces
- Een analyse van de voedselveiligheid van de gerecyclede PET en de mate waarin deze zouden kunnen gaan voldoen aan de Europese voedselcontactmaterialen wetgeving
- De invloed van eiwitresten op de recycling van PET-schalen

Rebelgroup is de opdrachtgever voor dit onderzoek en financier is Albert Heijn. Dit rapport is zowel intern gereviseerd als in conceptvorm gedeeld met de opdrachtgever ter controle van de feiten en aansluiting met het overkoepelende onderzoek. Het onderzoek is onafhankelijk uitgevoerd door medewerkers van Wageningen Food & Biobased Research in 2020. Het rapport is bedoeld voor een breed publiek van geïnteresseerden in mechanische recycling van PET-schalen in Nederland.

1.2 Stand van zaken PET-schalen recycling

Bij de recycling van PET-schalen spelen er gelijktijdig meerdere uitdagingen. De grondstof is heterogeen en ingewikkeld en de technologie om daar op een financieel aantrekkelijke manier een waardevol product van te maken ontbreekt tot nu toe.

Ingewikkelde grondstof

De PET-schalen die sorteerbedrijven uit gescheiden ingezameld PMD of nascheiding-concentraat halen, zijn divers in grootte, kleur en samenstelling. Bovendien bestaan PET-schalen uit meerdere componenten en materialen. Een vleesschaal is bijvoorbeeld vaak opgebouwd uit een schaal die uit PET

en PE bestaat, een top-folie die in zijn meest eenvoudige vorm uit alleen PET en PE bestaat, soms een vocht-absorber die weer uit bijvoorbeeld PE en papiervezels bestaat en meerdere labels. Die labels bestaan uit papier, PP en een lijm. Het boven-etiket vermeldt het soort product en de hoeveelheid en het onder-etiket de wettelijk verplichte informatie. Zodoende bestaat een PET-schaal voor vlees vaak maar voor 70 à 80% uit PET en voor de rest uit PE, PP, papier, lijm en inkt.

Andere kenmerkende PET-schalen zijn bijvoorbeeld de klemdeksels voor aardbeien, tomaten, druiven en zacht-fruit. Ook deze verpakkingen bevatten labels en soms ook noppenfolie-inlays en vocht-absorbers. Weer andere bekende PET-schalen zijn de verpakkingen voor vleeswaren, noten, maar ook blister verpakkingen voor speelgoed, bouw materiaal en kantoorartikelen.

Een bijzondere eigenschap van PET-schalen in afval is dat ze door mechanische belasting, bijvoorbeeld het mechanisch persen in een inzamelvoertuig, vervormen en deze vervorming daarna ook behouden. Hierdoor omsluiten vervormde PET-schalen regelmatig andere kunststofverpakkingen (bv. folies). Dit wordt agglomeratvorming genoemd. Doorgaans zijn zulke agglomeraten niet meer handmatig of machinaal te scheiden in de samenstellende materialen. Hierdoor wordt de grondstof nog heterogener.

Geen technologie of business case

De pogingen om uit het sorteerproduct PET-schalen PET te recyclen zijn tot nu toe gestrand op te lage massa-opbrengsten PET-product, te hoge massa-opbrengsten afvalstromen en een te lage kwaliteit van het eindproduct. PET-schalen zijn dunner en brosser dan PET flessen. Hierdoor ontstaan er tijdens het malen van PET-schalen aanzienlijke hoeveelheden fijngoed. Dit fijngoed heeft diameters van minder dan 2 mm en kan niet goed gescheiden worden van zand, gruis en papiervezels. Er is een aangepaste maaltechniek nodig om het verlies aan PET in het fijngoed te beperken. Zover ons bekend, is deze techniek nog niet ontwikkeld. De afvalstromen zijn zowel het papierpulp, het fijngoed als het drijfgoed en de lichte fractie van de windzifters. Dit zijn gemengde materiaalstromen die alleen verbrand kunnen worden na ontwatering. Tenslotte is het PET product dat wordt verkregen op dit moment een mengsel van kleuren, waarin weliswaar transparant domineert, maar ook kleuren als geel, groen en blauw aanwezig zijn. Bovendien is er in dit product niet alleen PET aanwezig maar ook andere polymeren als PE, PP, polyamide (PA), poly(ethyleen-co-vinyl alcohol) (EVOH), etc. en lijmstoffen en inktstoffen. Ook al zijn deze vreemd-kunststoffen aanwezig in relatief kleine hoeveelheden (maximaal 5%), ze hebben wel een enorme invloed op de kwaliteit van het gerecyclede PET. Het materiaal wordt grijs ondoorzichtig en relatief bros. Tenslotte zijn de ketenlengtes van het gerecyclede schalen-PET relatief kort, wat tot uiting komt in relatief lage *melt flow rates*. Dit kan op zich wel hersteld worden met nacondensatie-technologie conform de recycling van PET flessen, maar hier zijn dan wel additionele kosten aan verbonden. Dit is ook noodzakelijk om tot een *food grade* product te komen.

Desalniettemin wordt er op kleine schaal in Duitsland en Frankrijk PET-schalen gerecycled. Hierbij gebruikt men of uitsluitend bedrijfsmatig kunststofafval van schalen waar geen onafscheidbare kunststoffen in aanwezig zijn of sorteert men het PET-schalen afval rigoureus voor, zodat men alleen tomaten en druiven klemdeksels overhoudt die een verwerkbaar samenstelling hebben. Dit laatste betekent evenzeer dat de overgrote meerderheid van de PET-schalen daarmee niet gerecycled en dus verbrand wordt.

Inzichten uit de literatuur

De pogingen om PET-schalen te recyclen zijn niet beschreven in wetenschappelijke artikelen. Wel zijn er twee beknopte rapporten over dit onderwerp beschikbaar [KIDV 2016; Thoden van Velzen 2017]. Ook is in de polymeertechnologie ruim aandacht geweest voor blends (mengsels) van PET met andere kunststoffen als PE en PP en de eigenschappen van dergelijke blends. Hieruit blijkt dat PET en PE slecht mengen en een blend vormen met vaak antagonistische mengregels, oftewel dat de eigenschap minder goed is dan je op basis van een gewichtsgemiddelde zou verwachten [Uehara et al., 2015; Ragaert et al., 2017; Delva et al. 2019]. Bij gerecyclede PET van schalen krijgen we een blend van veel PET en weinig PE, met een mengverhouding van ongeveer 95:5%. Uit de literatuur weten we dat bij vergelijkbare PET:PE mengsels PET de continue fase vormt en PE aanwezig is in kleine blend-druppeltjes (van enkele micrometers diameter). Vanwege de hoge grensvlakspanning tussen PET en PE is de onderlinge hechting gering en is het resulterende materiaal minder sterk dan zuiver PET. Bovendien verstrooit een dergelijke blendstructuur veel licht en oogt het materiaal daarom grijs ondoorzichtig. De mechanische eigenschappen van een dergelijke blend kunnen wel verbeterd worden door een compatibiliser toe te voegen [Delva et al., 2019].

2 Materiaal en methoden

2.1 PET-schalen

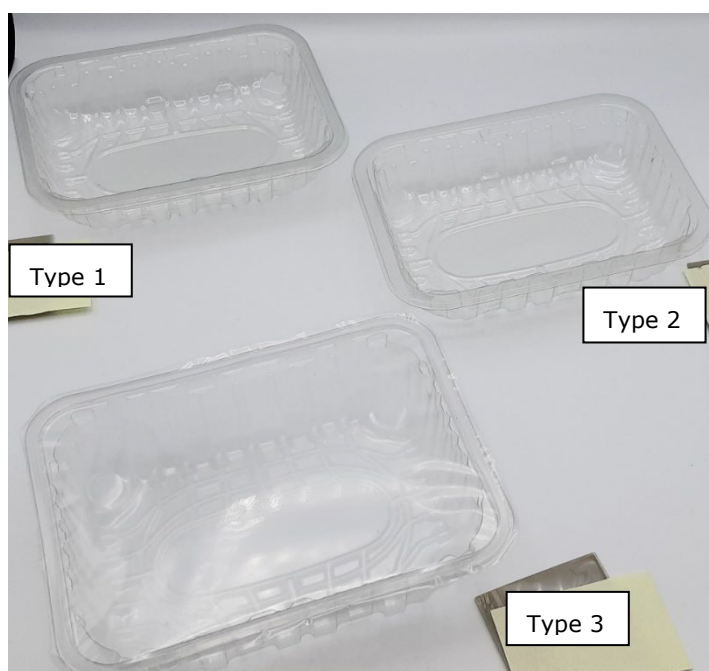
Albert Heijn heeft de PET-schalen geleverd die binnen dit project zijn onderzocht. Er is gebruik gemaakt van vier types, die hieronder en in Tabel 1 nader worden toegelicht. Het waren (schone) PET-schalen, bedoeld om vlees in te verpakken, van type "Elite" en leverancier Linpac. Alle schalen bestaan voor 95% uit rPET (gerecycled PET), afkomstig van flessen die in huishoudens gebruikt zijn. Het is niet bekend of de flessen via statiegeld zijn ingezameld of op een andere manier. Voor de overige 5% wordt virgin PET en/of snijafval gebruikt vanuit de eigen productie en dit kan dus ook een aandeel rPET bevatten.

- Type 0: mono PET-schaal zonder seal-medium en top-folie.
- Type 1: PET-schaal met seal-medium op de flensrand, zonder top-folie. Dit seal-medium is zichtbaar als een ruw/bobbelig randje. Dit randje is volgens de leverancier afwasbaar, maar dat is in dit project niet getest. De PET-schaal wordt eerst gevormd waarna er een dun laagje lijm/coating, een soort hotmelt, wordt aangebracht op de flensrand die bij het sealen samensmelt met de top-folie.
- Type 2: PET-PE schaal (met PE gecoate flensrand), zonder top-folie. Op deze schaal is een dunne PE-folie aangebracht om de top-folie goed te kunnen sealen. Deze PE laag wordt aangebracht op de PET folie vóór het vormen van de schaal en is dus aanwezig over de gehele schaal.
- Type 3: PET-schaal van type 1, inclusief een restje top-folie.

Tabel 1 *Overzicht van de gebruikte PET-schalen in dit onderzoek.*

Type	Materiaal schaal	Seal-medium	Top-folie aanwezig?
Type 0	PET	Nee	Nee
Type 1	PET	Ja (hotmelt)	Nee
Type 2	PET-PE	Ja (PE)	Nee
Type 3	PET	Ja (hotmelt)	Ja

Figuur 1 toont een foto van types 1, 2 en 3 van de gebruikte PET-schalen (type 0 ontbreekt).



Figuur 1 *Foto van de verschillende typen PET-schalen, gebruikt in dit onderzoek*

2.2 Verwerkings- en voorbereidingsprocessen

In deze paragraaf wordt uitgelegd hoe de schalen zijn voorbereid en vervolgens verwerkt via een mechanisch recycling proces. Normaalgesproken maakt ook een was-stap deel uit van een mechanisch recyclingproces, maar die is hier niet gedaan, omdat met schone schalen werd gewerkt. Voor type 3 is eerst een gedeelte van de top-folies verwijderd (2.2.1). Vervolgens zijn alle type schalen gemalen (2.2.2), het maalgood is tot granulaat geëxtrudeerd (2.2.3) en is het granulaat tot teststaafjes en valplaatjes verwerkt door middel van spuitgieten (2.2.4).

2.2.1 Verwijderen top-folies

De PET-schalen van type 3 waren afgedekt met top-folie. Tijdens normaal huishoudelijk gebruik wordt het product uit de verpakking gehaald, voordat de verpakking bij het afval belandt. Een deel van het top-folie blijft dan aan de schaal vastzitten. Dit is afhankelijk van de manier waarop de schaal wordt opengemaakt. In dit onderzoek zijn vier methodes gebruikt om de schalen open te maken:

1. Top-folie helemaal verwijderen (zit dus niet meer vast aan de schaal, en is in dit onderzoek niet meegenomen).
2. Top-folie is vrijwel helemaal verwijderd, maar het geheel zit nog aan een klein randje vast aan de schaal
3. Top-folie is met een mesje ingesneden, maar zit dus in zijn geheel vast aan de schaal.
4. Top-folie is vrijwel helemaal verwijderd, maar er is nog een klein hoekje achtergebleven. Het meeste top-folie is dus niet meegenomen in dit onderzoek.

Deze vier methodes zijn in Figuur 2 gevisualiseerd.



Methode 1: sluitfolie helemaal verwijderen



Methode 2: hele sluitfolie zit nog aan een randje vast

Methode 3: met een mes in sluitfolie snijden



Methode 4: slechts klein hoekje sluitfolie laten zitten



Figuur 2 Visualisatie van de vier verschillende methoden waarop het top-folie verwijderd is

2.2.2 Malen

De PET-schalen zijn op twee manieren achtereenvolgens gemalen.

Grof malen tot snippers van 1-3 cm – voor alle type PET-schalen apart – met behulp van een WEIMA WLK-04 maalmolen met een 35 mm zeef plaat. Bij de overgang naar een volgend type PET-schaal is de maalmolen gereinigd.

De grove snippers zijn vervolgens fijn gemalen (snippers < 1 cm), gebruik makend van een Wanner compact granulator C 17.26sv voorzien van een 8 mm zeef plaat. Ook hier is de maalmolen tussen de verschillende samples PET-schalen door, grondig schoongemaakt.

2.2.3 Extrusie

De samples zijn overnacht gedroogd bij 80°C tot vochtgehaltes onder 50 ppm met behulp van een Gerco droge lucht granulaat-bed-droger. Deze zijn tot granulaat verwerkt met een Berstorff ZE 25 (CL) *40 D meedraaiende dubbelschroefsextruder. De extruder is modulair op te bouwen en bestaat uit 9 zones, een smeltfilter en een kopstuk, aan het eind van de extruder. De gebruikte set-up bevatte 2 mengzones. De doorvoer was 2 kg/uur bij een toerental van 350 rpm. Het smeltfilter bestaat uit twee filterhouders die handmatig verwisseld kunnen worden. Het verwisselen van de smeltfilters wordt gedaan bij 60 bar, dan zijn de filters vol. Er worden twee filters over elkaar heen gebruikt; één met een maaswijdte van 250 µm en één van 400 µm. De ingestelde temperatuur per zone staan weergegeven in Tabel 2. De warme strengen werden gekoeld in een koudwaterbad en gesneden met een granulator op lage snelheid.

Tabel 2 *Temperatuur instelling per zone van de extruder.*

	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6	Z7	Z8	Z9	Filter	Kopstuk
Temperatuur instelling (°C)	100	200	240	240	260	260	260	260	260	260	260

2.2.4 Spuitgieten

Spuitgieten is gedaan met een Sumitomo DEMAG IntElect 75 250 machine. De samples zijn overnacht gedroogd bij 80°C tot vochtgehaltes onder 20 ppm. Er zijn impact samples (volgens ISO 294-1), trekstaafjes (volgens ISO 527-2) en blokvormige valplaatjes gemaakt (in automatische modus) met als afmetingen 50 x 50 x 1 mm. Typische machine temperaturen waren 50/240/250/255/265°C (en bij type 0: 50/240/250/255/270°C). De matrijstemperatuur is constant gehouden op 30°C. Spuitgiettijd was 0,83 seconden voor impact samples, 0,53 seconden voor trekstaafjes en 0,88 seconden voor valplaatjes. Overige waarden worden vermeld in het hoofdstuk Resultaten.

2.3 Analyse methoden

2.3.1 Infrarood analyse (FTIR)

Fourier transformatie infrarood spectrofotometrie (FT-IR) werd gebruikt om de gebruikte polymeren in de schalen, het top-folie en de verzepingsresiduen te identificeren. Hiertoe werd een Bruker FTIR gebruikt, type Alpha II, uitgerust met een Peltier gekoelde DTGS-detector en met een Platinum-ATR module en aandrukklem met autorestrictie. (Bij ATR wordt een diamanten meetcel tegen het kunststof gedrukt en wordt van de buitenste micrometers van dat kunststof een infraroodspectrum verkregen.) De resolutie van de meting was 4 cm⁻¹, het meetbereik was 4000 tot 650 cm⁻¹ en er werden 30 individuele spectra opgeteld. De verkregen spectra werden handmatig bewerkt opdat de basislijn vlak liep en de maximaal waargenomen absorptie werd genormaliseerd naar een waarde van 2.

2.3.2 Selectieve extractie

Doel van deze selectieve extractie is het bepalen van het percentage PE ten opzichte PET. Hiertoe wordt het PET selectief verzeep (afgebroken tot monomeren) en wordt het PE residu bepaald. Schalen van type 2 werden in zijn geheel fijn gemalen met de Wanner maalmolen. Van schalen van type 1 werd eerst met een schaar de flens van de rest van de schaal afgeknipt. Beide onderdelen werden nauwkeurig gewogen en alleen de flensrand werd gemalen.

In een 250ml Scott-fles werd 5-10 gram geknipt PET-materiaal (0,5 à 1cm² stukjes) nauwkeurig ingewogen. Vervolgens werd hieraan 250 milligram surfactant (methyl-trioctyl-ammonium bromide) toegevoegd, gevolgd door 20 gram natriumhydroxide en 200ml gedemineraliseerd water. Na afsluiten werd dit mengsel gedurende 16 uur geroerd bij 95°C. Vooraf is het leeggewicht bepaald van aluminium weegschuitjes inclusief GF/C-filter, waarna de mengsels werden gefilterd. Het residu werd gespoeld met eerst water en daarna aceton. De aluminium weegschuitjes + filters + residu's werden gedroogd bij 105°C gedurende 24 uur en het gewicht nauwkeurig bepaald. Het aandeel niet-verzeepbaar materiaal werd berekend door het residu-gewicht te delen door het ingaande gewicht aan

PET materiaal. Voor schaal type 1 werd dit aandeel nog gecorrigeerd met het gewicht van het afgeknipte deel van de schaal.

Van het residu werden foto's gemaakt. Bovendien werd het met FT-IR geanalyseerd in ATR modus, zie sectie 2.3.1.

2.3.3 Thermische analyse (DSC)

De gerecyclede PET granulaten verkregen uit de drie verschillende soorten PET-schalen werden onderzocht met differentiële scanning calorimetrie (DSC). Uit het thermische gedrag kunnen smeltpunten worden bepaald en kristalliniteitsgraden en zuiverheden worden afgeschat. Het granulaat is eerst gedroogd gedurende 4 uur bij een temperatuur van 105°C. Een PET-korrel is in een RVS cupje gelegd en deze werd geplaatst in de meetkamer van een Perkin Elmer DSC 8000. Monsters werden gedurende 1 minuut bij 0°C gehouden en daarna verhit naar 300°C met een opwarmingsnelheid van 10°C per minuut. Hierna werd het monster afgekoeld van 300 naar 0°C met een koelingsnelheid van 10°C per minuut. Het monster werd 5 minuten gestabiliseerd bij 0°C en vervolgens nogmaals verhit naar 300°C met 10°C per minuut (tweede opwarmingscyclus).

De kristalliniteitsgraden van het gerecyclede PET werden afgeleid uit de smeltenthalpie van de piek rond de 250°C in de tweede opwarmingscyclus en die te delen door de theoretische smeltenthalpie van 140 J/g voor een PET-kristal.

2.3.4 Optische eigenschappen (haze en kleur)

Haze

Haze werd gemeten bij Holland Colours in Apeldoorn met een Byk HazeGuard apparaat voor transmissie, haze en helderheid. De HazeGuard werd voorafgaand aan de metingen gekalibreerd. Haze werd gemeten aan de valplaatjes. Op ieder plaatje werd op 5 verschillende plekken de haze gemeten, en de uitkomsten zijn gemiddeld per valplaatje.

Kleur

Kleur werd gemeten bij WFBR met een Konica Minolta Chroma meter CR-400 volgens de CIELAB methode. Granulaat werd uitgespreid op een petrischaaltje en er zijn 5 metingen per sample gedaan. Als achtergrond werd een wit plaatje gebruikt. De kleur van valplaatjes werd gemeten door 3 valplaatjes te stapelen, want bij een enkel valplaatje gaf de meting teveel signaal vanwege transparantie en terugkaatsing. Uiteindelijk leverde dit voor alle samples drie kleur parameters:

L* (grijstint) – 0 is zwart, 100 is wit

a* (rood-groen) – positieve waarden zijn rood, negatieve waarden zijn groen en 0 is neutraal.

b* (geel-blauw) – positieve waarden zijn geel, negatieve waarden zijn blauw en 0 is neutraal.

Om het kleurverschil met de referentie (type 0) te kwantificeren werd de onderstaande vergelijking gebruikt.

$$\Delta E = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$$

2.3.5 Deeltjes analyse

De deeltjesanalyse, genaamd Partisol, werd uitgevoerd door Emmtec in Emmen met het Micro-Scout analysesysteem van Eagle Vision Systems BV. Deze automatische beeldanalyse methode is ontwikkeld om vaste (onoplosbare) deeltjes te detecteren in PET-grondstoffen en is onderdeel van meerdere kwaliteitsmonitoringsystemen. Van elk monster PET-maalgoed werd 10 gram materiaal afgewogen. Deze monsters werden gewassen met gefiltreerd ethanol (\varnothing 0,2 μ m) om aangehecht stof te verwijderen. Het maalgoed werd voorzichtig droog geblazen en onderging een thermische behandeling om het te amorfiseren. Hierna werd het opgelost in hexafluor-iso-propanol in een concentratie van 10 g / 100 ml. Deze oplossing werd machinaal door een zeer smal cuvet gepompt. Het automatische beeldanalyse-apparaat neemt 10000 fotografische beelden van elke oplossing die door het cuvet en langs het meet-oog gepompt wordt. De beelden worden automatisch geanalyseerd. Het aantal deeltjes wordt geteld en elk deeltje wordt geclassificeerd naar grootte in micrometer: van 0 tot 3, van 3 tot 5, van 5 tot 10, van 10 tot 25 en van 25 tot 100 μ m. Verder worden de waargenomen deeltjes gerubriceerd naar soort: transparant, gel-achtig, vezelachtig en anders. De analyse geeft

meetwaarden in de eenheid: het aantal waargenomen deeltjes per 10000 beeldjes. Het is een enkelvoudige meting en dus is er geen meetfout of standaarddeviatie beschikbaar.

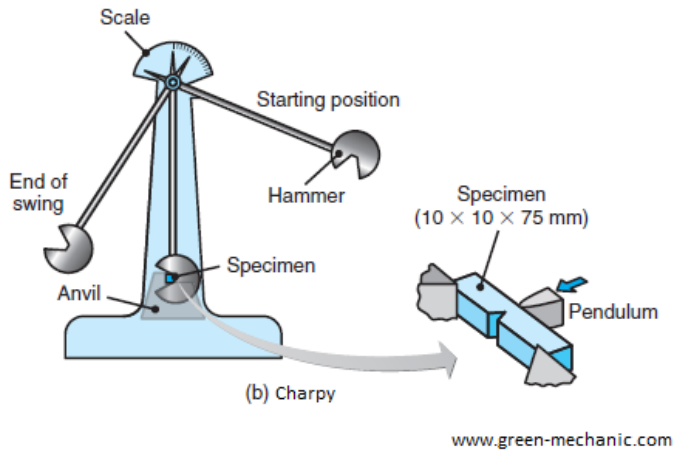
2.3.6 Mechanische eigenschappen

Trekproeven

De mechanische eigenschappen (E-modulus, rek bij breuk en maximale sterkte) van de gerecyclede PET materialen werden bepaald aan spuitgegoten teststaafjes die een week lang waren geconditioneerd bij 20°C en 55% relatieve vochtigheid. De productie en conditionering van de teststaafjes werd uitgevoerd volgens ISO 527-2. De mechanische eigenschappen (elasticiteitsmodulus, treksterkte en rek bij breuk) werden bepaald door een Zwick Z010 10 kN trekbank volgens ISO 527-1. De elasticiteitsmodulus werd bepaald bij een snelheid van 1 mm per minuut en de andere eigenschappen bij een snelheid van 10 mm per minuut.

Impactmetingen

De slagsterkte werd bepaald met een Ceast impact tester volgens ISO 179-1eU (unnotched Charpy impact) en de kerfslagsterkte met hetzelfde apparaat volgens ISO 179-1eA (notched Charpy impact), zie Figuur 3. De bijbehorende teststaafjes werden geproduceerd volgens ISO 294-1 en een week geconditioneerd bij 20°C en 50% relatieve vochtigheid. De maximaal toegebrachte energie was 4 J.



Figuur 3 Schematisch overzicht van een kerfslagsterkte meting met een Charpy V-notch impact test (Green Mechanic, 2019)

2.3.7 Intrinsieke viscositeit

De intrinsieke viscositeit (IV) werd bij WFBR bepaald volgens ASTM D4603-03. De monsters PET-materiaal werden afgewogen op 250 mg met een 1% nauwkeurigheid. Dit materiaal werd opgelost in 50 ml van een oplosmiddelmengsel van fenol en tetrachloorethaan 60:40 % (gewichtsperscentage) bij 100°C gedurende 30 minuten. Nadat de oplossingen werden bereid, werden de viscositeitswaarden hiervan bepaald in gekalibreerde Cannon-Fenske capillairen van type 100 bij 30°C, inclusief een oplosmiddel-referentie. De opstelling bestond uit een Schott Geräte CT1250 gethermostreerd waterbad en een CK100 waterkoeler. De metingen werden automatisch uitgevoerd door een Schotte Geräte AVS 350. De IV-waarden werden uit de meetwaarden berekend met de Billmeyer vergelijking. De metingen werden in tweevoud gedaan met twee afzonderlijk bereide monsters per type PET-schaal. De berekende IV-waarden werden gemiddeld en het gemiddelde en de standaarddeviatie werden gerapporteerd.

3 Resultaten

3.1 Analyse van de PET-schalen voor verwerking

Identificatie materiaal

Om het type materiaal te identificeren werden de PET-schalen – voor verdere verwerking – op drie posities onderzocht met ATR-FT-IR spectrofotometrie; de binnenzijde van de schaal, de buitenzijde van de schaal en de flens van de schaal. De spectra zijn verzameld in bijlage 1. De interpretatie van de IR spectra is gegeven in Tabel 3.

Tabel 3 Interpretatie van de FT-IR-ATR spectra op drie locaties van de PET-schalen.

Type schaal	Binnenzijde schaal	Buitenzijde schaal	Flensrand	Bijlage nummer
Type 0	PET	PET	PET	1.1
Type 1	PET	PET	PE-achtig	1.2
Type 2	PE	PET	PE	1.3
Type 3	PET	PET	PE-achtig	1.4

Het IR-spectrum van de flens van schaaltype 1 lijkt sterk op dat van PE, toch kennen de twee koolwaterstof-rekvibraties van het methyleen-fragment duidelijk schouders die wijzen op de aanwezigheid van methyl-groepen. Vermoedelijk is dit materiaal dus een PE-achtig materiaal waarin relatief iets meer methyl-groepen voorkomen dan in gangbaar PE. Het kan een bijzondere grade PE zijn met een hoge vertakkingsgraad of juist een PE-variant met een relatief laag molecuulgewicht, zoals een hotmelt, of een copolymeer van ethyleen en propyleen.

Ook het top-folie werd met FT-IR-ATR geanalyseerd, zie bijlage 1.5. Hiervan werd zowel de binnenzijde (de zijde waarmee geseald wordt) als de buitenzijde onderzocht. De spectra staan in bijlage 1.5. Hieruit blijkt dat de buitenste micrometers van het top-folie aan de binnenzijde uit PE bestaat en aan de buitenzijde uit PP bestaat. Pogingen om met FT-IR-ATR microscopie de dwarsdoorsnede van dit folie te onderzoeken lieten alleen IR-spectra van PP aan de buitenzijde en PE aan de binnenzijde zien, er werd geen spectrum van polyamide, PET of een ander barrière-polymeer waargenomen. Dit is opmerkelijk omdat PE en PP zelf onvoldoende de gasuitwisseling kunnen tegengaan tussen de kopruimte van de verpakking en de buitenlucht. Oftewel, er moet een gasbarrièrelaag in het top-folie aanwezig zijn, alleen kunnen we die niet met FT-IR detecteren. Grofweg zijn er dan twee mogelijkheden, of er is een dunne (ca. 2 µm) EVOH middenlaag tussen de PP en de PE laag aanwezig, of er is een anorganische barrièrelaag van SiO_x of AlO_x aanwezig tussen beide lagen.

Bepaling PE gehalte in PET

Aangezien de aanwezigheid van PE veel invloed kan hebben op de kwaliteit van het PET recyclaat, is voor ieder type schaal het PE gehalte bepaald door middel van een selectieve extractie. Het gehalte niet-verzeepbaar materiaal (vooral PE en indien aanwezig ook PP, niet-condensatiepolymeren, anorganisch materiaal, etc.) is vastgesteld voor alle typen schalen, zie Tabel 4. Het gehalte niet-verzeepbaar materiaal van PET-schaal type 0 is – zoals verwacht – vrijwel 0%. PET-schaal 1 bevat dus ongeveer 2,9% van een PE-achtig materiaal dat gebruikt wordt als sealmedium op de flens van de schaal. PET-schaal 2 bevat ongeveer 4,6% PE-folie dat over het gehele oppervlakte van de binnenzijde van de schaal is aangebracht. Dit zijn relatief lage PE gehalten ten opzichte van andere PET-schalen in de markt. Bij de schalen van type 3 is een deel van het top-folie meegenomen, en wel hetzelfde gehalte (56%) als is meegenomen in de recycling, zie paragraaf 3.2.1. Het gehalte niet-verzeepbaar materiaal is daar ongeveer 6,3%. Dit is dus niet alleen PE, maar ook PP, van het top-folie.

Tabel 4 *Het gehalte niet-verzeepbaar materiaal (niet-PET gehalte) en de identificatie van dit residu met FT-IR-ATR spectrofotometrie.*

Type schaal	Gehalte niet-verzeepbaar materiaal, [%]	FT-IR identificatie residu
Type 0	0,12 ± 0,02	nvt
Type 1	2,86 ± 0,13	PE-achtig materiaal
Type 2	4,58 ± 0,07	nvt
Type 3 (inclusief 56% van het top-folie)	6,28 ± 0,27	nvt



Figuur 4 *Foto van het verzeepingsresidu van schaal type 1 (links) en schaal type 2 (rechts)*

Het residu van type 1 gaf een opvallend blauwe kleur, terwijl het residu van type 2 grijsachtig was, zie Figuur 4. Daarom is van het residu van PET-schaal 1 vervolgens een FT-IR-ATR spectrum gemaakt met als doel de herkomst van de blauwe kleur te identificeren. Dit spectrum is te zien in bijlage 1.6. De interpretatie van dit spectrum is gegeven in Tabel 4.

De FT-IR-ATR analyse van het verzeepingsresidu van schaal 1 bevestigde dat het materiaal het PE-achtige sealmedium is. Dit spectrum is namelijk nagenoeg gelijk aan het spectrum van de flens van de schaal, zie bijlage 1.6. Onduidelijk is of de blauwe kleur afkomstig is van een kleurstof (optical brightener) die aan het PET is toegevoegd of dat het de kleur is van het sealmedium.

3.2 Recycling en verwerking van de PET-schalen

3.2.1 Verwijderen top-folies

PET-schaal type 3 was afgedekt met een top-folie. Een van de onderzoeksvragen is om het effect van een restje top-folie op de kwaliteit van het PET recycalaat te onderzoeken. Om dat te simuleren, zijn de top-folies op verschillende manieren verwijderd, zie paragraaf 2.2.1. Dit heeft er uiteindelijk in geresulteerd dat 44% van de top-folies zijn verwijderd en 56% nog aan de PET-schaal vast zit en dus meegaat in het verdere verwerkingsproces. In totaal komt dit neer op 95% PET-schaal materiaal, en 5% top-folie materiaal.

3.2.2 Recycling

Een mechanisch recycling proces bestaat normaliter uit malen en diverse was-stappen. In dit onderzoek is gewerkt met schone schalen, en het was-proces maakte expliciet geen deel uit van het onderzoek.

De PET-schalen van alle types zijn eerst grof gemalen en vervolgens fijn gemalen volgens de procedure beschreven in paragraaf 2.2.2. Enkele gegevens van het maal-proces staan in Tabel 5 vermeld. Een foto van het resultaat van het grof malen is weergegeven in Figuur 5 en van het fijn malen in Figuur 6.

Wanneer we de gegevens in Tabel 5 bekijken, valt vooral PET-schaal type 1 op. Er is bij beide maalstappen een aanzienlijk maalverlies, en de machines werden warm en erg plakkerig door de

aanwezigheid van het sealmedium. Bij PET-schaal type 3, met top-folie, is dit ook het geval, maar in mindere mate dan bij type 1. Type 0 en 2 zijn het beste te verwerken tijdens het malen.

Tabel 5 Gegevens van het maal-proces: massaverlies tijdens grof en fijn malen, vochtgehalte en observaties tijdens de uitvoering.

Type schaal	Massaverlies grof malen (%)	Vochtgehalte na grof malen (%)	Massaverlies fijn malen (%)	Observaties
Type 0	8%	0,5%	2%	-
Type 1	14%	0,8%	25%	Maalmachines werden warm en erg plakkerig. Veel maalverlies door verstopping.
Type 2	6%	0,2%	2%	-
Type 3	10%	0,5%	6%	Maalmachines minder warm dan bij type 1. Top-folie is tijdens het malen statischer dan de schaal zelf.



Figuur 5 Output van het grof malen (type 0 materiaal)



Figuur 6 Output van het fijn malen (type 0 materiaal)

3.2.3 Extrusie

Na het malen is het materiaal gedroogd en geëxtrudeerd tot granulaat. Tijdens verwerking oogde het materiaal grijs/groen van kleur bij samples 1-3. Type 0 oogde transparant en groenachtig.

Het materiaal was lastig te verwerken, omdat het temperatuurbereik waarin het materiaal verwerkt kan worden erg smal is. Types 1-3 waren waterdun (type 3 het minst, maar nog steeds heel vloeibaar) waardoor er heel weinig druk werd opgebouwd in de extruder. Type 0 was iets viskeuzer. Hoewel hydrolyse tijdens extrusie niet volledig voorkomen kan worden is getracht dit te minimaliseren door het zorgvuldig drogen van de PET snippers. Karl-Fisher titraties lieten vochtgehaltes zien rond 20 ppm. Bij een iets lagere temperatuur stelde het materiaal direct, waardoor uiteindelijk bij type 1 het filter niet verwijderd kon worden voor inspectie. Bij type 0, 2 en 3 was dit wel mogelijk en waren kleine zwarte schilfers zichtbaar op de filters, zie Figuur 7. Deze schilfers zijn niet aangetroffen in het granulaat dus effectief verwijderd door het smeltfilter.



Figuur 7 Foto van een smeltfilter na gebruik, waarop naast gestolde PET ook zwarte schilfers te zien zijn

De zwarte schilfers zijn met FTIR onderzocht. Door aanwezigheid van PET waren deze deeltjes lastig te identificeren. Naast de absorpties van PET werden eveneens meerdere C-H-rekvibraties rond 2950 cm^{-1} van koolwaterstoffen en C-H-buigvibraties van aromaten rond 1600 cm^{-1} waargenomen. Wel kon – door weken in 10% natronloog – uitgesloten worden dat de schilfers van aluminium zijn. Gezien de structuur van de zwarte deeltjes lijkt hier eerder sprake te zijn van een verontreiniging van gedegradeerde vezels, zoals bijvoorbeeld van papier of hout. Hoe dat materiaal dan in het PET terecht is gekomen, is onduidelijk.

Het granulaat dat op basis van de verschillende typen PET-schalen is geproduceerd, is gefotografeerd en weergegeven in Figuur 8. Hier is al duidelijk dat type 0 het meest transparant oogt. In paragraaf 3.3.2 zal verder worden ingegaan op de optische eigenschappen van het materiaal.



Figuur 8 Foto's van het granulaat. Van links naar rechts: rPET type 0, 1, 2, 3

3.2.4 Spuitgieten

Het spuitgietproces was bij type 0 minder stabiel dan bij de andere types recycalaat. De reden hiervoor is onbekend. Dit is ook terug te zien in de grotere variatie in spuitgietdruk, zie Tabel 6. Die variatie is erg groot bij type 0 in vergelijking tot de andere materialen. Wanneer wordt gekeken naar de absolute waarden, valt op dat bij spuitgieten van type 2, de schaal met PE-laag, de hoogste drukken nodig zijn geweest.

Tabel 6 Bereik waarin de druk varieerde bij het spuitgieten van de testplaatjes voor treksterkte en slagsterkte, alsmede de valplaatjes.

Type schaal	Druk-bereik (bar) Impact samples	Druk-bereik (bar) Test staafjes	Druk-bereik (bar) Valplaatjes
Type 0	101-522	307-1136	463-978
Type 1	317-387	403-688	862-951
Type 2	525-560	794-1071	1080-1119
Type 3	447-566	511-551	903-920

3.3 Analyse van het recycalaat

Om de kwaliteit van het PET recycalaat te bepalen, zijn diverse analyses gedaan. Kwaliteit wordt bepaald door een combinatie van allerlei verschillende eigenschappen, zoals verwerkbaarheid, optische eigenschappen en mechanische eigenschappen. Om hier een uitspraak over te doen, zijn diverse analyses uitgevoerd.

3.3.1 Thermische analyse

Allereerst is een thermische analyse van het recycalaat gedaan. Uit het thermische gedrag kunnen smeltpunten worden bepaald en kristalliniteitsgraden en zuiverheden worden afgeschat. De calorigrammen van het gerecycled PET van de drie soorten PET-schalen staan weergegeven in bijlage 2. In de eerste opwarmcurve laten type 1 en 2 gerecycled PET smeltpieken van alleen PE zien, en type 3 toont zowel een smeltpiek van PE als PP. Dit bevestigt de resultaten van de FTIR metingen waaruit geconcludeerd werd dat de lijm op de flens van schaal type 1 een PE-achtige hotmelt is en de topfolie van schaaltype 3 PP bevat. Deze smeltpieken verdwijnen in de tweede opwarmcurve (dit is normaal gedrag, aangezien het PE en PP niet meer apart stollen tijdens afkoeling).

Uit de eerste opwarmcurve blijkt dat type 2 meer PE als contaminant bevat dan type 1, zie Tabel 7; dit komt overeen met de percentages zoals afgeleid aan de PET-schalen voor verwerking, zie paragraaf 3.1. Uit deze thermische analyse kunnen echter geen betrouwbare concentraties PE worden afgeleid, omdat het soort PE materiaal waarschijnlijk anders is, zoals blijkt uit IR analyses, waardoor ook het verwachte kristallisatiegedrag afwijkend is en er dus geen betrouwbare vergelijkingen kunnen worden gemaakt.

Tabel 7 De belangrijkste meetwaarden verkregen uit de eerste opwarmcurve: smeltpunten en smelt-enthalpieën.

Type	T _m PE, [°C]	ΔH _m , [J/g]	T _m PP, [°C]	ΔH _m , [J/g]	T _m PET, [°C]	ΔH _m , [J/g]
0					254,9	57,2483
1	130,6	3,5212			252,4	35,6827
2	124,3	10,6442			253,9	32,3496
3	136,5	7,7586	166,21	0,9680	253,8	30,2538

Tabel 8 De meetwaarden verkregen uit de tweede opwarmcurve: smeltpunten, smelenthalpie en de daaruit geschatte kristalliniteitsgraad (X_c).

Type	T_m PET, [°C]	ΔH_m , [J/g]	X_c , [%]
0	251,7	48,9131	35%
1	250,7	39,2680	28%
2	251,4	35,6992	25%
3	250,6	36,7171	26%

Uit de smelenthalpie van de PET-smeltpiek in de tweede opwarmcurve werd de kristalliniteitsgraad afgeschat, die werd ingeschat op 35% voor type 0 en rond de 25 à 28% voor type 1-3, zie Tabel 8. Dit is een ruwe inschatting waarin de aanwezigheid van vreemd-kunststoffen niet verdisconteert is. De geschatte waarden komen goed overeen met meetwaarden van gerecycled flessen-PET waaraan verontreinigingen zijn toegevoegd [Thoden van Velzen et al., 2016].

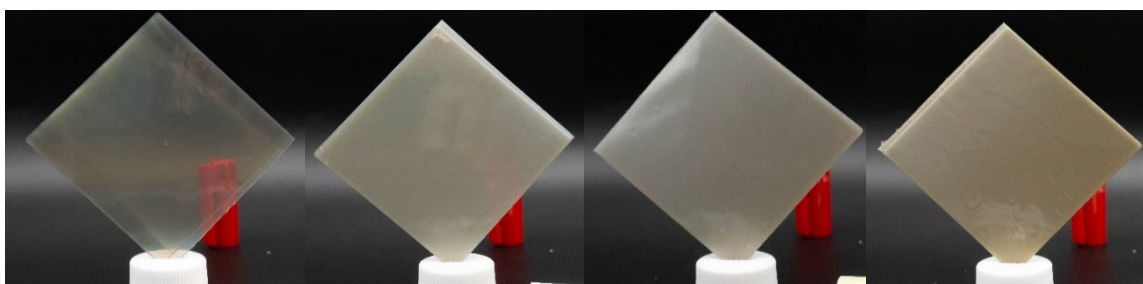
3.3.2 Optische eigenschappen

Optische eigenschappen zijn bepaald op basis van de methode zoals beschreven in paragraaf 2.3.4. De kleur- en haze-waarden van spuit-gegoten valplaatjes gemaakt met het gerecyclede PET staan vermeld in Tabel 9. Foto's van de valplaatjes worden getoond in Figuur 9. De plaatjes van type 1 tot en met 3 zijn middel-grijs van kleur en volledig ondoorzichtig. De haze-waarde is dan ook rond de 100%, wat aangeeft dat al het licht wordt verstrooid. Deze hoge haze-waarden komen overeen met in het verleden bepaalde haze-waarden voor gerecycled flessen-PET waaraan 2% PP was toegevoegd [WFBR 1661]. Haze van de mono PET schaal, type 0, is aanmerkelijk lager met 37,7%. Ook Figuur 9 laat duidelijk zien dat valplaatje type 0 doorzichtiger is dan de andere types. De L^* -waarde ligt rond de 50 voor de PET schalen met verpakingscomponenten en rond de 40 voor de mono PET schaal. De a^* en b^* waarden liggen dichtbij nul, wat overeenkomt met middel-grijze kleuren. Alleen de valplaatjes die gemaakt zijn van type 0 en 3 rPET heeft een iets verhoogde b^* -waarde wat wijst op een lichte vergeling.

Tabel 9 Optische eigenschappen van valplaatjes gemaakt van gerecyclede PET-schalen.

Type	Haze, [%]	L^*	a^*	b^*	ΔE
0	37,7%	40,0 ± 0,5	-0,92 ± 0,08	5,76 ± 0,3	-
1	96,6%	50,9 ± 0,17	-2,00 ± 0,04	3,5 ± 0,3	11,2 ± 1,5
2	>100%	52,9 ± 0,7	-1,13 ± 0,02	2,5 ± 0,5	13 ± 3
3	>100%	52,9 ± 0,5	-1,06 ± 0,05	5,25 ± 0,15	12,9 ± 1,5

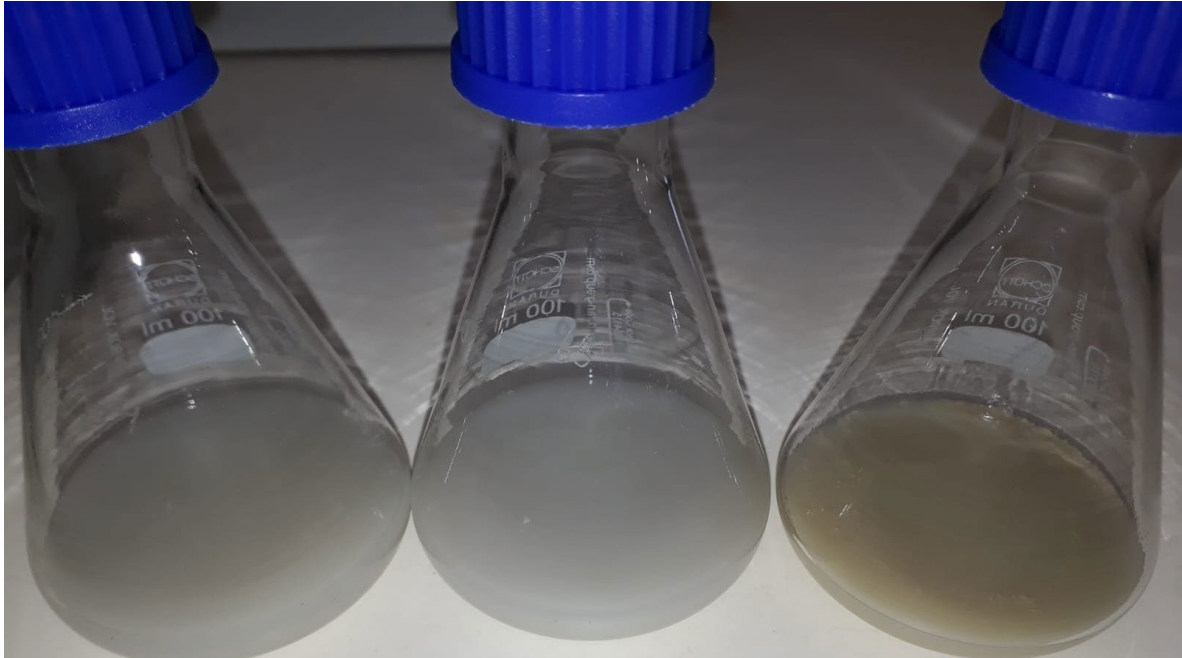
De kwaliteit rPET van type 0 kan in beperkte mate gebruikt worden in toepassingen waarbij transparantie gewenst is (eventueel door het te verdunnen met transparanter rPET of nieuw PET). De kwaliteiten rPET van types 1, 2 en 3 zijn dus ongeschikt voor toepassingen waar transparantie is vereist en kan alleen worden gebruikt in donker ingekleurde gebruiksartikelen. Dit kan bijvoorbeeld gaan om gekleurde levensmiddelen schalen of strapping.



Figuur 9 Foto's van valplaatjes van respectievelijk (van links naar rechts) PET-schaal type 0, 1, 2 en 3

3.3.3 Deeltjesanalyse

Deeltjesverontreiniging is een maat voor de hoeveelheid andere polymeren of andere materialen die het PET verontreinigen en kan troebelheid/haze veroorzaken. Het aantal deeltjes is bepaald volgens de methode in 2.3.5. De oplossingen van de gerecyclede PET-schalen waren troebel en zaten vol met deeltjes, zie Figuur 10. De oplossing van type 3 gerecyclede PET had een iets gelere kleur, wat overeenkomt met de gemeten kleur in 3.3.2. Volgens de analisten was de mate van verontreiniging dusdanig hoog dat het lastig was om de mate van verontreiniging nauwkeurig te bepalen, dit gold in het bijzonder voor type 3.

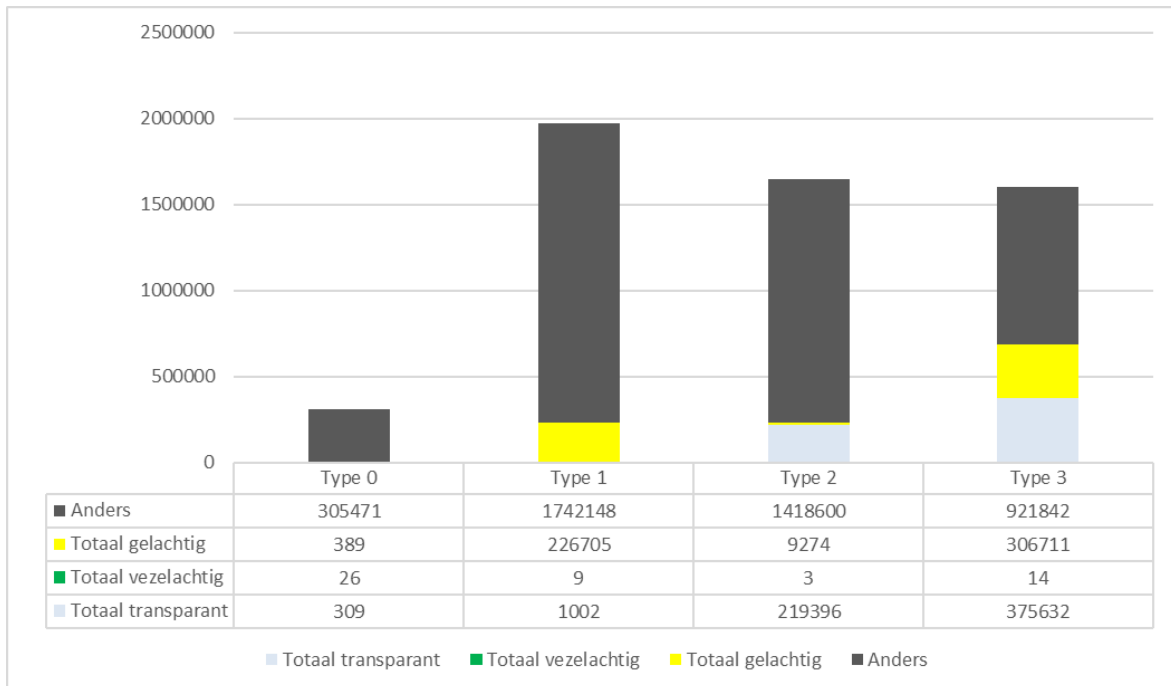


Figuur 10 Foto van de oplossingen van het gerecyclede PET-schalen materiaal van links naar rechts: type 1, type 2 en type 3 (type 0 ontbreekt op deze foto, maar is wel onderzocht)

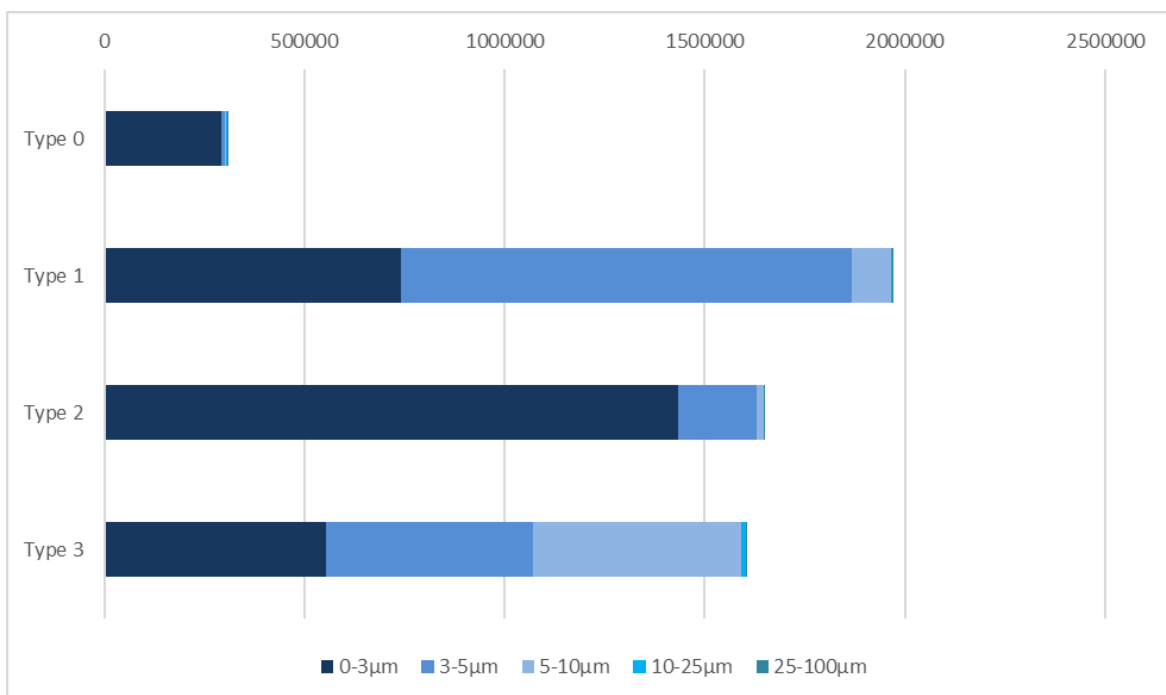
Het aantal deeltjes gerubriceerd naar soort staat vermeld in Figuur 11. De oplossingen van het gerecyclede PET-schalen materiaal van types 1, 2 en 3 bevatten dus 1,5 tot 2 miljoen deeltjes per 10000 beelden. Dat is inderdaad een relatief hoog verontreinigingsniveau. Type 0, de mono PET schaal, bevat veel minder deeltjes, namelijk circa 300.000 per 10000 beelden. Dit is echter nog steeds meer dan bij virgin of gerecycled flessen-PET. Ter vergelijking, virgin flessen-PET heeft waarden van minder dan 1000 deeltjes per 10000 beelden en goede kwaliteiten gerecycled flessen-PET hebben waarden van minder dan 50000 deeltjes per 10000 beelden [Alvarado Chacon et al., 2020].

Los van het duidelijke verschil tussen de mono PET schaal en de overige types, kon er geen duidelijk verband worden gevonden tussen het aantal deeltjes en de samenstelling van de schalen. Immers het schaal type 1 heeft minder sealmedium dan schaal type 2 (zie Tabel 4), maar in het gerecyclede PET dat van beide is gemaakt, zijn er meer deeltjes aanwezig in type 1 dan in type 2 rPET. Voor de afwezigheid van een dergelijk verband zijn waarschijnlijk meerdere oorzaken. Ten eerste leidt een andere grensvlakspanning tussen sealmedium en PET tot een andere deeltjesgrootteverdeling en er is een ingewikkelde relatie tussen de gemiddelde deeltjesgrootte en de concentratie verontreiniging in de matrix. Ten tweede is het niveau van verontreiniging hoog, waardoor de gemeten waarden minder betrouwbaar zijn.

De deeltjes kunnen worden onderverdeeld naar soort (gelachtig, vezelachtig, transparant of overig, zie Figuur 11) en worden geclassificeerd naar grootte (zie Figuur 12). Uit Figuur 11 blijkt dat er hoofdzakelijk 'andere' deeltjes aanwezig zijn, dit zijn dus niet-transparante, niet-gelachtige en niet-vezelachtige deeltjes. In gerecycled PET van type 1 (met seal-medium) komen ook wat gel-achtige deeltjes. In gerecycled PET van type 2 (PET-PE) komen ook transparante deeltjes voor. In het gerecyclede PET van type 3 komen relatief de meeste transparante en gel-achtige deeltjes voor.



Figuur 11 Aantal deeltjes per 10000 beeldjes aanwezig in gerecyclede PET-schalen van vier verschillende typen



Figuur 12 Deeltjesgrootte-verdeling van deeltjes die aanwezig zijn in het gerecyclede PET gemaakt van schalen

De deeltjesgrootte-verdeling van de verontreinigingen in de drie soorten rPET staat in Figuur 12. Gerecycled PET van types 0 en 2 schalen blijkt hoofdzakelijk kleine deeltjes (0-3 µm) te bevatten. Blijkbaar vormt in type 2 rPET het PE uit de schaal een blend met het PET die bestaat uit voornamelijk hele kleine deeltjes.

Dit terwijl het gerecycled PET gemaakt van schalen type 1 (met sealmedium op de flens) juist veel middelgrote deeltjes (3-5 µm) bevat. Blijkbaar vormt dit PE-achtig materiaal veel van dergelijke deeltjes.

Tenslotte heeft gerecycled PET, dat gemaakt is van type 3, verontreinigingen met een heel brede deeltjes-grootte-verdeling. Hierbij zijn behalve kleine en middelgrote ook relatief grote deeltjes (5-10

µm) aanwezig, die waarschijnlijk duiden op andere vreemd-kunststoffen dan in gerecycled PET van type 1 en 2. Vermoedelijk vormen vreemd-kunststoffen uit de top-folies dus grotere deeltjes in het gerecyclede PET.

3.3.4 Mechanische eigenschappen

De mechanische eigenschappen van het gerecyclede PET gemaakt van verschillende schalen staan vermeld in Tabel 10. De gemeten waarden voor de stijfheid (elasticiteitsmodulus, E-modulus) van 2000 tot 2200 MPa komen overeen met de waarden die verwacht worden voor PET, namelijk tussen de 2000 en 2700 MPa [Polymer database]. Ook de treksterkte van rond de 50 MPa is overeenkomstig de verwachtingen. De gemeten rek bij breuk is erg hoog voor PET. Uitzonderlijk hoge rek bij breuk waarden van 490% zijn eerder gerapporteerd [Masmoudi et al., 2018]. Zij rapporteerden dat gerecycled PET een hogere rek vertoont dan virgin PET. De kerfslagsterktes zijn relatief laag ten opzichte van virgin flessen-PET [Lopez et al., 2014].

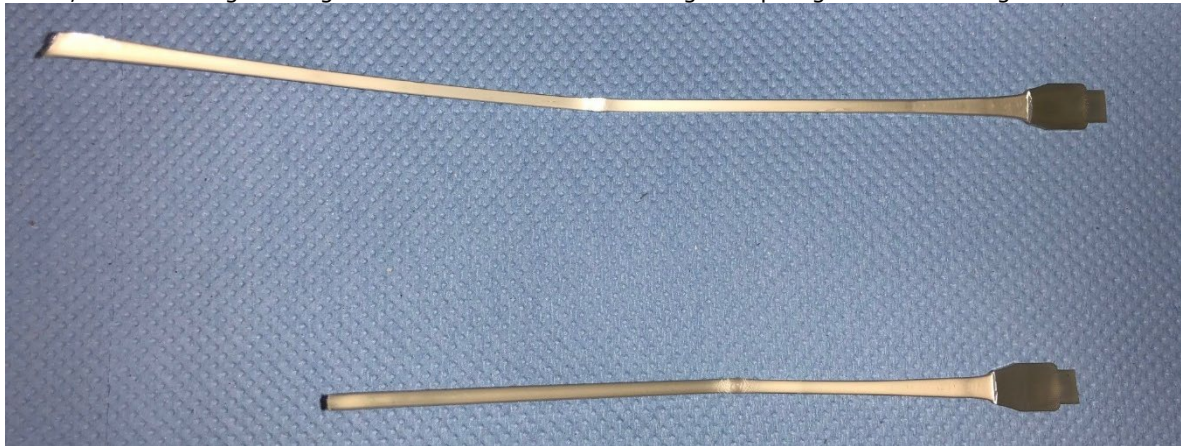
Tabel 10 *Mechanische eigenschappen van gerecycled PET gemaakt van de 3 verschillende soorten PET-schalen.*

Type	E-Modulus, [MPa]	Treksterkte, [MPa]	Rek bij breuk, [%]	Slagsterkte, [kJ/m ²]	Kerfslagsterkte, [kJ/m ²]
0	2207 ± 18	53,7 ± 0,7	310 ± 64	21 ± 3	0,8 ± 0,03
1	2190 ± 26	53,0 ± 0,6	326 ± 38	84 ± 29	3,4 ± 0,6
2	2080 ± 30	50,4 ± 0,3	361 ± 16	A	3,3 ± 0,3
3	2070 ± 26	51 ± 2	404 ± 24	A	4,9 ± 0,9

A: teststaven braken niet, dus de slagsterkte was hoger dan 100 kJ/m².

De hoge rek bij breuk van de gerecyclede schalen PET is opmerkelijk. Foto's van de teststaven na de trekproeven laten zien dat de teststaven lokaal sterk vervormen, zie Figuur 13. Dit wordt ook wel 'necking' genoemd en resulteert vaak in een hoge rek bij breuk. Voor 'necking' is een initiator nodig en voldoende ketenmobiliteit. De lage molecuulmassa van het gerecyclede PET verhogen de ketenmobiliteit en vervuilingen in het gerecyclede PET kunnen fungeren als initiator. Dit maakt gerecycled PET mogelijk gevoeliger voor 'necking'.

De lage waarde voor de kerfslagsterkte van type 0 is opmerkelijk. Ook bleek de kern van de teststaaf er wit, ondoorzichtig korrelig uit te zien. Dit wordt in de volgende paragraaf verder toegelicht.



Figuur 13 *Foto van twee teststaven gemaakt van gerecyclede PET na de trekproef*

3.3.5 Intrinsieke viscositeit

De intrinsieke viscositeit (IV) van de referentie (type 0, bodemdelen van de schaal) bedroeg 0,57 g/dl. Dit is fors lager dan de verwachte IV-waarde van het granulaat waaruit deze schalen gemaakt zijn van waarschijnlijk meer dan 0,70 g/dl. Het is waarschijnlijk dat de intrinsieke viscositeit daalde door de thermische verwerking in een sheet-extruder (tijdens productie van de schaal) naar 0,57 g/dl. Deze afname van molecuulmassa en dus de IV is gebruikelijk voor polyesters wanneer ze in de smelt verwerkt worden. Een tweede thermische verwerkingsstap (extrusie tijdens dit onderzoek) geeft een verdere verlaging van de molecuulmassa en dus IV. Dit blijkt uit de IV waarde van 0,47 g/dl voor type

0 schalen die zijn gemalen en geëxtrudeerd. Afbraakproducten uit een eerste verwerkingsstap maken het materiaal extra gevoelig voor thermische degradatie. Deze lage IV waarde voor het granulaat van type 0 schalen verklaart de geringe slagsterkte en kerfslagsterkte van dit monster; de molecuulmassa van dit monster is zo laag geworden dat het materiaal sneller kristalliseert en bros wordt. Ook de andere rPET typen laten lagere IV waarden zien dan 0,7 en ook voor type 1 blijkt dat de IV waarde daalt door het malen en extruderen, zie Tabel 11.

Tabel 11 *Intrinsieke viscositeitswaarden voor de verschillende soorten gerecycled PET.*

Monster	Intrinsieke viscositeit, [g/dl]
Type 0 / onderste deel schaal als referentie (PET-schaal)	0,570 ± 0,008
Type 0 / na malen en extrusie (granulaat)	0,473 ± 0,011
Type 1 / onderste deel schaal als referentie (PET-schaal)	0,650 ± 0,009
Type 1 / na malen en extrusie (granulaat)	0,533 ± 0,011
Type 2 / na malen en extrusie (granulaat)	0,577 ± 0,005
Type 3 / na malen en extrusie (granulaat)	0,563 ± 0,010

De intrinsieke viscositeit is zo laag geworden, dat deze materialen niet geschikt zijn om in schalen te hergebruiken. Het materiaal zal eerst een nacondensatie-behandeling moeten ondergaan. Dit is een gebruikelijke methode om de IV van PET te verhogen.

4 Discussie

4.1 Eigenschappen van gerecycled PET gemaakt van schalen

Door schone PET-schalen mechanisch te recyclen wordt een doorzichtige kunststof verkregen. In het geval er een seal-medium of restanten top-folie aanwezig zijn, wordt dit materiaal middel-grijs en ondoorzichtig. Alle onderzochte gerecyclede PET materialen hebben buitengewoon lage intrinsieke viscositeitswaarden, wat de toepasbaarheid sterk beperkt. Bij een van de monsters (type 0) is de IV-waarde zelfs tot onder de kritische drempelwaarde gedaald, wat het materiaal bros maakt. De sterkte en stijfheid van teststaven die van type 1, 2 en 3 zijn gemaakt zijn redelijk normaal en niet echt uitzonderlijk. De rek bij breuk van dit materiaal tot wel 500% is wel uitzonderlijk wat wordt veroorzaakt door *necking* (onomkeerbare vervorming). Dit is voor een PET-gebaseerd materiaal uitzonderlijk.

De zeer lage IV-waarden belemmeren de toepassing van dit materiaal bij extrusie toepassingen. Het materiaal is nog wel spuitgietbaar, maar ook voor deze verwerkingswijze zou het sterk wenselijk zijn om de intrinsieke viscositeit te verhogen. De meest voor de hand liggende methode om dit te bewerkstelligen is een nacondensatieproces, dit is gangbaar bij de recycling van flessen-PET om de ketenlengtes te herstellen. Een andere optie is bijmengen met nieuw PET materiaal.

Verklaring van de eigenschappen

Doordat er 2 tot 5% polyethyleen of verwant materiaal als seal-medium aanwezig is in de PET-schalen grondstof, wordt dit materiaal fijn verdeeld door het PET. Er ontstaat dan een blend-structuur van een continue PET matrix waarin heel veel deeltjes van vreemd-kunststoffen zijn gedispergeerd. In het geval er ook nog restjes top-folie aanwezig zijn in de PET-schalen zal er naast PE ook PP en de andere aanwezige polymeren worden gedispergeerd in het PET. Een dergelijke blendstructuur zal veel licht verstrooien en zodoende er grijs ondoorzichtig uitzien. Een hoge deeltjesverontreiniging levert dus haze/troebelheid op. De aanwezigheid van deze deeltjes, in de hier onderzochte concentraties, hebben nauwelijks invloed op de sterkte van het PET materiaal, maar wel op de rek bij breuk. Mogelijk fungeren deze deeltjes als initiator voor 'necking' met een hoge breukrek als gevolg.

Kaderstelling: invloed onderzoeksvraag op de uitkomsten

Het experimentele onderzoek in deze verkenning is bewust uitgevoerd met schone PET-schalen, als een *best-case* scenario. Dat wil zeggen dat de aanwezigheid van boven-labels, onder-stickers en eventuele andere verpakkingscomponenten als vocht-absorbers en eventuele productresten op de kwaliteit van het PET niet zijn meegenomen.

Beschouwend zijn er zeker wel effecten te verwachten als die componenten wel zouden worden meegenomen. Sommige boven-labels zijn van PP, andere van papier. De meeste onder-stickers zijn van papier. Uit analyses van de samenstelling van vleesverpakkingen op de Nederlandse markt is bekend dat het totaalgewicht van boven-labels en onder-stickers wel 7-12% van het verpakkingsgewicht uitmaken. Als de top-folies niet volledig van de schaal zijn losgemaakt, zullen de PP boven-labels zorgen voor aanvullende verontreiniging. Papieren labels leiden tot pulpvorming tijdens het was proces. De ervaring leert dat het zelden mogelijk is om alle papiervezels in een was proces in voldoende mate te verwijderen. Bovendien worden de uit de papieren labels afkomstige inkt- en lijmstoffen nu verspreid over het waswater en komen daarmee deels terecht in het gerecyclede PET materiaal. Het effect van onvolledig afgewassen papiervezels op de kwaliteit van flessen-PET is eerder beschreven [Alsewailem et al., 2018]. Het leidt tot vezelachtige deeltjesverontreiniging en een brosser materiaal.

4.2 Is er een markt voor mechanisch gerecycled schalen PET?

Er is op dit moment een grote markt voor *food-grade* transparant gerecycled PET gemaakt uit flessen. Daarnaast zijn er kleinere markten voor mindere kwaliteiten gerecycled flessen-PET die worden toegepast in fleece fill textiel, strapping en diverse soorten schalen. Deze markt voor gerecycled flessen-PET in schalen is divers; van *food-grade* flessen rPET voor transparante schalen tot non-food verkleurd rPET voor eenmalig bruikbare plantentrays.

De eigenschappen van het mechanisch gerecyclede schalen-PET zoals in dit rapport beschreven, maken dit materiaal ongeschikt voor de meeste bestaande afzetmarkten van gerecycled flessen-PET. Er zijn echter twee opties om het materiaal breder afzetbaar te maken: een post-condensatie behandeling of het gerecyclede materiaal opmengen met rPET uit flessen of met nieuw PET. Met één van deze twee opties, kan het materiaal van type 0 in principe wel geschikt worden gemaakt om transparante schalen van te maken. De materialen van types 1, 2 en 3 zijn op deze manier geschikt om te worden toegepast in strapping en gekleurde schalen.

Food-grade schalen rPET

De meest ideale markt voor het gerecyclede PET-schalen materiaal zou toepassing in *food-grade* transparante schalen zijn. Dit is immers een grote afzetmarkt. Bovendien past dit in de gedachte van de circulaire economie.

Hiervoor moet het materiaal dus transparant zijn, zoals het geval was voor gerecycled PET van type 0 schalen. Maar het mag dus niet grijs en ondoorzichtig zijn, zoals het geval was bij gerecycled PET van types 1, 2 en 3. Om een transparant gerecycled PET te kunnen maken, moet de grondstof (gesorteerde PET schalen) bij voorbaat vrij zijn van sealmedium, top-folie, labels, etc. of dit moet volledig afgescheiden kunnen worden. Dit zal een gecoördineerde aanpak van materiaal-ontwikkeling, design-for-recycling en recyclingproces-ontwikkeling vergen. Er is dus een sealmedium nodig dat de PET-schalen voldoende betrouwbaar sluit en tegelijkertijd volledig en betrouwbaar kan worden afgescheiden in het PET recycling proces. Het afwassen van het sealmedium was geen onderdeel van dit onderzoek, zodat onbekend is of dit in voldoende mate mogelijk is. Zodoende kunnen we nu niet concluderen of deze recyclingroute haalbaar is. Bovendien zal ook voor dit materiaal gegarandeerd moeten kunnen worden dat de grondstof (gesorteerde schalen) voor meer dan 95% bestaat uit levensmiddelen-verpakkingen.

Wanneer het lukt om – op basis van type 0 materiaal (mono PET-schaal) – door middel van nacondensatie of opmengen met nieuw PET de IV te herstellen zonder verdere verkleuring van het gerecyclede PET, zou het materiaal voor transparante schalen gebruikt kunnen worden. Dit is echter niet getest in dit onderzoek. Op basis van de huidige marktomstandigheden (juli 2020) schatten we de prijs van dit materiaal iets lager in dan de huidige prijs van maalgoed gemaakt van gerecyclede PET-flessen, en dus rond 500 €/ton.

Voor types 1, 2 en 3 (de schalen met sealmedium of top-folie) is een toepassing in transparante schalen niet mogelijk. Een toepassing in gekleurde *food-grade* schalen is echter wel een mogelijkheid, omdat de grijze kleur van het gerecyclede schalen PET kan worden gemaskeerd met een zwarte of andere donkere kleur. De markt voor niet-transparante schalen voor levensmiddelen is echter een stuk kleiner dan die voor transparante schalen. Bovendien zal aangetoond moeten worden dat dit gerecyclede materiaal geschikt is voor toepassing als voedselcontactmateriaal. Aangezien er PE en andere vreemd-kunststoffen in dit gerecyclede PET is gedispergeerd zal dit een extra uitdaging zijn.

Mogelijkheden als plantentray

Voor gerecyclede PET-schalen van type 1, 2 en 3, lijkt specifiek de markt voor eenmalig bruikbare plantentrays een mogelijkheid te zijn. Het PET in plantentrays wordt immers zwart ingekleurd en dus zijn de optische eigenschappen van de gerecyclede PET-schalen geen bezwaar. Volgens ingewijden is deze markt aanzienlijk groter dan de vleeschalenmarkt en bovendien exporteert Nederland veel sierteeltproducten in eenmalig bruikbare plantentrays. Wel zal de IV moeten worden verhoogd om sheetextrusie en dieptrekken mogelijk te maken. De prijzen voor eenmalig bruikbare plantentrays bedragen ongeveer 750-800 €/ton. Toch zal het niet eenvoudig zijn om deze markt te gaan bedienen met gerecyclede PET-schalen. Momenteel is gerecycled polystyreen (PS) het basismateriaal in deze markt en wordt een klein deel bediend met gerecycled PET. PS heeft namelijk een aantal specifieke

voordelen boven PET voor deze markt. Ten eerste zijn de extruders en de messen voor PET aanzienlijk duurder dan voor PS, daarnaast zullen er drogers of specifieke extruders voor PET moeten worden aangeschaft. Ten tweede laat het PS zich beter dieptrekken dan PET. Om een deel van deze markt te pakken, zal het rPET goedkoper moeten worden aangeboden dan het gerecyclede PS, zodat de grondstofprijs van rPET eigenlijk niet de 500 €/ton mag overschrijden. Dit laat weinig financiële ruimte voor een mechanisch recyclingproces. Dit kan alleen financieel aantrekkelijk zijn als het massarendement hoog is en er dus weinig afvalstromen worden geproduceerd (slib, fijngoed). Als het massarendement 70% zou bedragen en alle kosten van een mechanische recyclinginstallatie meegerekend worden, dan zijn de kosten van het produceren van het rPET voor een recyclingbedrijf al meer dan de potentiële afzetwaarde van 500 €/ton en is het dus geen rendabel proces (op basis van een indicatieve berekening met 300 €/ton input als mechanische recyclingkosten en 100 €/ton aan afvalverwerkingskosten).

Mengkunststoffenmarkt

Een alternatieve, meer risicovolle benadering is om van het gerecyclede PET-schalen-materiaal grote objecten, kratten en bakken te maken. Bij de meer dikwandige objecten gaat dit materiaal dan concurreren met meng-polyolefines. Dat is weinig aantrekkelijk omdat deze markt al nagenoeg verzadigd is en het gerecyclede PET-schalenmateriaal geen functionele voordelen lijkt te bezitten ten opzichte van mengkunststof-recycalaat. Bij gebruik in kratten en bakken gaat het gerecyclede PET-schalen materiaal concurreren met gerecyclede PP. Het PP materiaal is lichter, taaier, beter bestand tegen hoge temperaturen en zal minder snel vervormen. Dus dit lijkt geen aantrekkelijke markt voor gerecyclede PET-schalen.

Alternatieve afzetmarkten

De hoge rek bij breuk en lage IV maken dat dit materiaal (types 1, 2 en 3) misschien wel geschikt is in specifieke nichemarkten van gedetailleerde spuit-gegoten onderdelen die tijdens gebruik moeten vervormen. Dit zijn echter geen veel voorkomende producteisen en daarmee is onduidelijk of hier wel vraag voor is. Dit is ons nu niet bekend.

Mogelijk kan een deel van de gerecyclede schalen PET in strapping (schorbanden) worden toegepast. Dit is een relatief kleine markt waarin op dit moment de mindere kwaliteiten van het gerecyclede flessen-PET worden verwerkt.

Een toepassing in textiel (fleece fill) zou eventueel kunnen, maar deeltjesverontreiniging is hoog en dat kan de spinkoppen verstoppen, dus dat is ongewenst in de productie.

Ook zou het materiaal kunnen worden gebruikt als grondstof voor lijmen en polyurethaan-composieten. In beide markten zijn er voldoende goedkope alternatieve grondstoffen voor handen waardoor dit materiaal weinig kans maakt.

Samenvattend geldt dat op basis van dit onderzoek blijkt dat pure PET schalen (type 0) gerecyclede kunnen worden tot transparante PET schalen, mits de intrinsieke viscositeit hersteld wordt door het materiaal op te mengen met nieuw PET of met flessen rPET, of door nacondensatie behandeling. Voor de in dit onderzoek geteste PET schalen van types 1, 2 en 3, die een relatief laag gehalte aan sealmedium/PE bevatten, is er geen afzet van betekenis. Het materiaal zou dan verbrand worden totdat er een recyclingproces voor ontwikkeld is.

Er is vervolgonderzoek nodig naar sealmedia en recyclingprocessen die de circulaire recycling tot *food grade* PET-schalen materiaal mogelijk maken. Daarom is het op de korte termijn van vijf jaren geen realistisch alternatief. Op de middellange termijn kan het materiaal worden toegepast in eenmalig bruikbare plantentrays, het zal dan wel gunstig moeten worden geprijsd om dit aantrekkelijk te maken voor de huidige toepassers. Alternatieve toepassingen zijn of afwezig of niet financieel aantrekkelijk.

4.3 Consequenties voor de circulaire economie

Voor de toekomstige circulaire economie is de toepassing van het gerecyclede PET materiaal uit schalen in nieuwe schalen het meest wenselijk. Bovendien bestaat hier ook een duidelijke markt vraag naar *food grade*, transparant gerecyclede PET voor toepassing in schalen. Deze studie laat zien dat de gewenste kwaliteit van transparant gerecyclede PET alleen kan worden verkregen uit PET schalen die

ook echt alleen uit PET bestaan en waaraan dus geen andere materialen zijn toegevoegd. Wel dient dit materiaal nog een nacondensatie-proces te ondergaan (of bijgemengd te worden met nieuw PET) zodat het beter verwerkbaar en toepasbaar wordt. Dit betekent dat PET schalen die ontworpen worden voor mechanische recycling alleen uit PET mogen bestaan. Andere verpakkingscomponenten (zoals labels, bedrukking, barrière-lagen, seal-lagen of sealmedium, manchetten, vocht-absorbers, noppenfolie-inlays, etc.) mogen alleen aanwezig zijn in de PET schaal als die gegarandeerd met hoge efficiëntie afgescheiden kunnen worden tijdens het recyclingproces. Veel verpakkingscomponenten kunnen alleen tijdens een wasproces worden afgescheiden. Die afwasbaarheid van verpakkingscomponenten is dus cruciaal voor de beoordeling van de recyclebaarheid van PET schalen, maar viel buiten de opdrachtdefinitie van dit project. Voorts zal, als er ter zijner tijd een volledig proces ontwikkeld is, ook een goedkeuring voor deze proces-grondstof-combinatie moeten worden aangevraagd bij het Europese voedselveiligheidsagentschap EFSA om het als *food-grade* rPET op de Europese markt te mogen brengen.

Deze studie opent mogelijkheden voor de mechanische recycling van een deel van de PET schalen die alleen uit PET bestaan. Dit is het marktsegment van verpakkingen waarbij een gegarandeerde luchtdichte afsluiting niet noodzakelijk is, zoals bij klemdeksels voor druiven, tomaten, zacht-fruit, notenschuiven en luxe maaltijdsalades, etc. Voor het grotere marktsegment van PET schalen waarvoor het wel belangrijk is dat de levensmiddelen gegarandeerd luchtdicht afgesloten worden (vlees, vis, kaas, vleeswaar, vleesvervangers, etc.) is een seal-systeem nodig dat verpakkingen betrouwbaar sluit en volledig kan afscheiden tijdens het recyclingproces. Lekkage van verpakkingen leidt voor deze categorie immers niet alleen tot meer voedselverspilling, het vormt ook een voedselveiligheidsrisico. De ervaring leert dat het sealen van PET folies op normale PET schalen leidt tot verpakkingen die voor 2 tot 5% lek blijken te zijn, afhankelijk van de machine-instellingen. Er is een ander sealmedium nodig om de lekkagekans te beperken. Bij het gebruik van PET-PE schalen met PE-PET topfolie is de lekkagekans veelal onder 0,1% gezakt. Zoals uit deze studie blijkt, beperkt de aanwezigheid van PE in het rPET de toepasbaarheid. Er zal dus verder onderzoek gedaan moeten worden naar een sealmedium dat of verenigbaar is met PET of volledig afgescheiden kan worden in het mechanische recyclingproces. Om verder te komen met de mechanische recycling van PET schalen is het bestaan van een dergelijk sealsysteem noodzakelijk. In de tussentijd kan alleen een beperkte hoeveelheid PET schalen mechanisch worden gerecycled mits er een sorteertechnologie wordt ontwikkeld om de zuivere PET schalen uit het mengsel van PET schalen te halen.

5 Conclusies

Vier verschillende PET-schalen zijn mechanisch gerecycled. De verwerkbaarheid van het materiaal en de eigenschappen van het recycalaat zijn geanalyseerd. Er is gewerkt met een stroom van enkel en alleen schone PET-schalen (vleeschalen), zonder productresten, labels, etc. waardoor de maximaal haalbare kwaliteit rPET is onderzocht die uit een mechanisch recyclingproces zou kunnen volgen onder "ideale" omstandigheden. De schalen waarmee gewerkt is, zijn transparant en bestaan voor 95% uit rPET afkomstig van flessen.

Vier typen PET-schalen zijn onderzocht:

- Type 0 : referentie PET-schaal
- Type 1 : schaal met sealmedium op de rand
- Type 2 : schaal met PE binnenlaag
- Type 3 : schaal van type 1, inclusief een restje top-folie

Mechanische recycling van PET schalen type 0 leverde een transparant rPET materiaal op met een zeer lage intrinsieke viscositeit. De laatste waarde was te laag waardoor het materiaal bros wordt. Met een nacondensatie-proces kan de molecuulmassa van dit materiaal worden vergroot, waarna het weer goed verwerkbaar en toepasbaar is. Een andere optie is opmengen met nieuw PET.

De mechanische recycling van PET schalen van type 1, 2 en 3 leverde daarentegen een materiaal op dat middel-grijs en ondoorzichtig was, met weer een lage intrinsieke viscositeit. Ondanks dat deze IV-waarde laag was, was het voor dit materiaal nog niet te laag, waardoor het nog wel kon worden spuitgegoten. Echter de IV waarden van deze drie typen rPET zijn wel te laag voor verwerking met een extruder, omdat het waterdun is. Sterkte en stijfheid van deze drie soorten gerecyclede PET zijn matig. De rek bij breuk was wel uitzonderlijk hoog.

Om de verwerking te verbeteren, zou de intrinsieke viscositeit verhoogd moeten worden, bijvoorbeeld door een nacondensatie-proces, dat ook gangbaar is bij de recycling van PET uit flessen. Alternatief kunnen er zogenoemde chain extenders als additieven worden toegevoegd om de molecuulmassa te vergroten en zo de eigenschappen te verbeteren. Opmengen met virgin PET is ook een optie.

De toepasbaarheid van de in dit onderzoek gerecyclede PET-schalen, is beperkt. In een circulaire economie zouden *food-grade* PET-schalen uiteindelijk weer gerecycled worden tot nieuwe *food-grade* PET-schalen. Dit is echter met de huidige eigenschappen niet mogelijk. Eventueel kan gedacht worden aan een toepassing in eenmalig bruikbare plantentrays, mits het prijsniveau niet te hoog ligt. Alternatieve toepassingen zijn er nauwelijks, of zijn niet financieel aantrekkelijk.

Wel kan er nu gestart worden met het mechanisch recyclen van PET-schalen waaraan geen sealmediums zijn toegevoegd, zoals klemdeksels voor druiven, tomaten en zacht-fruit. Deze mono-PET verpakkingen moeten dan op een efficiënt en betrouwbare manier worden afgescheiden en de verpakkingcomponenten als labels en inlays moeten dan volledig worden verwijderd tijdens het recyclingproces.

Vervolgonderzoek kan zich richten op sealmediums die volledig afwasbaar zijn en op het voldoende betrouwbaar sealbaar zijn. Daarna kunnen de andere verpakkingcomponenten (labels, inlays, vocht-absorbers, etc.) ook worden aangepast zodat ze afgescheiden kunnen worden. Tenslotte kunnen de resterende technische problemen worden aangepakt als het malen met minder massaverlies en het nacondenseren van het gerecyclede PET.

Woordenlijst

DKR: DKR specificaties zijn standaarden voor kwaliteit en zuiverheid van sorteerproducten, zoals vastgesteld door DKR <https://www.gruener-punkt.de/de/downloads.html>

DSC: Differentiële Scanning Calorimetrie

EVOH: poly(ethyleen-co-vinyl alcohol)

Flens(rand): de bovenste rand van een schaal waar het top-folie op geseald kan worden

FT-IR: Fourier transformatie infrarood spectrofotometrie

Haze: Mate van troebelheid /melkachtigheid (percentage van het licht dat verstrooid wordt)

IV: Intrinsieke Viscositeit

MIX: Sorteerproduct Mix (DKR-350)

PA: Polyamide

PE: Polyethyleen

PET: Polyethyleentereftalaat

PMD: Plastic verpakkingen, metalen verpakkingen en drankenkartons

PP: Polypropyleen

PS: Polystyreen

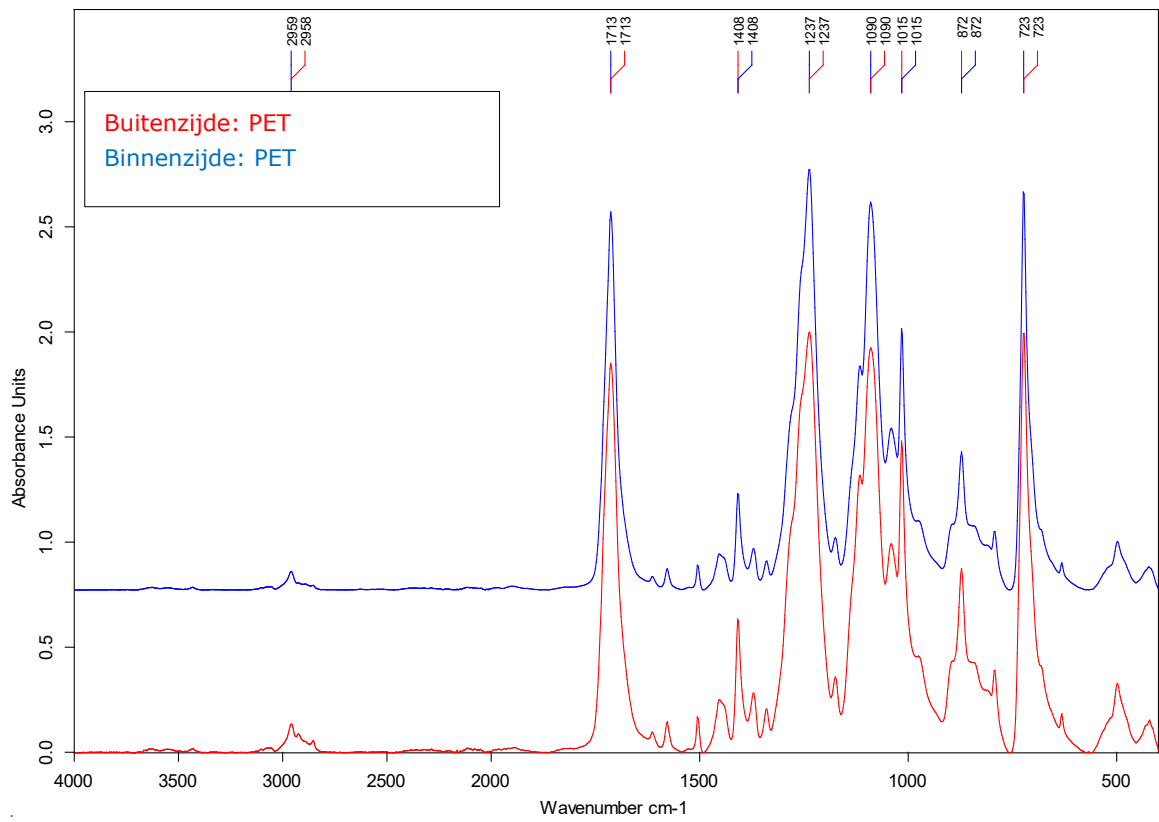
rPET: gerecycled PET

Literatuur

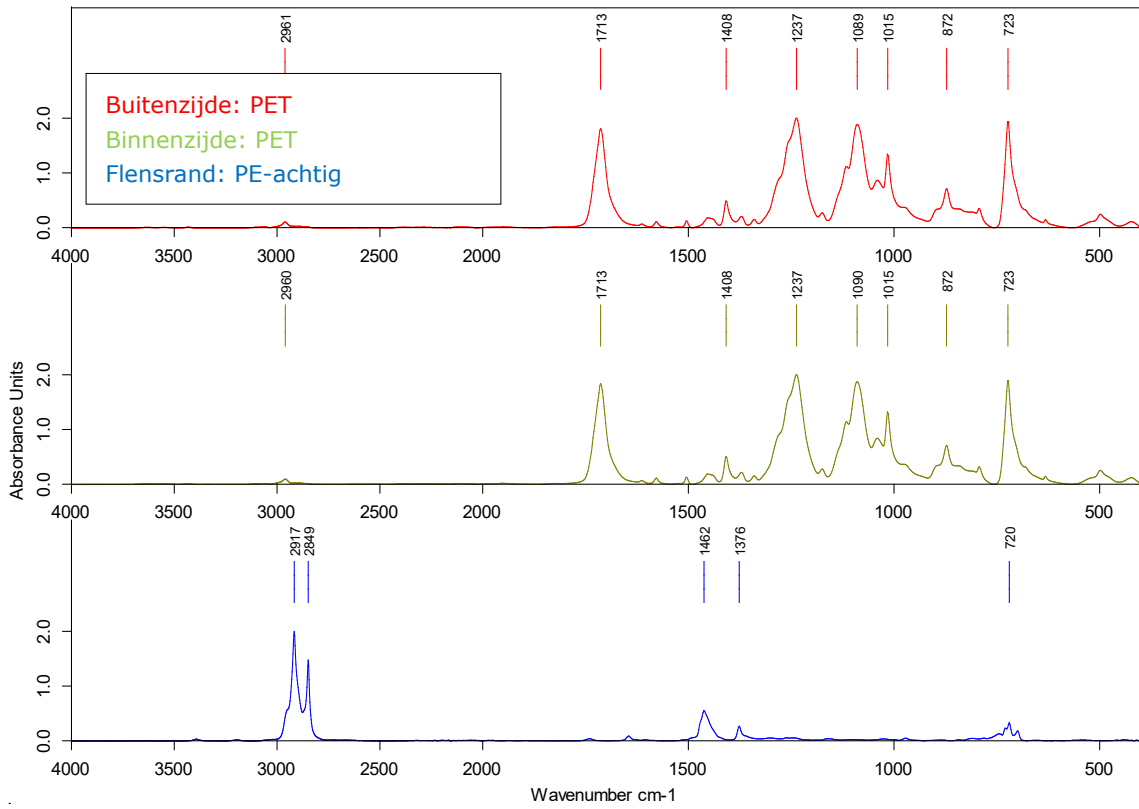
- Alsewailam, F.D., Alrefaie, J.K. (2019). Effect of contaminants and processing regime on the mechanical properties and moldability of postconsumer polyethylene terephthalate bottles. *Waste Management* 81, 88-93; <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.09.052>
- Alvarado Chacon, F., Brouwer, M.T., Thoden van Velzen, E.U. (2020). Effect of recycled content and rPET quality on the properties of PET bottles, part I: optical and mechanical properties. *Packag Technol Sci.* 1-11, DOI: 10.1002/pts.2490
- Brouwer, M., Picuno, C., Thoden van Velzen, E. U., Kuchta, K., De Meester, S., & Ragaert, K. (2019). The impact of collection portfolio expansion on key performance indicators of the Dutch recycling system for Post-Consumer Plastic Packaging Waste, a comparison between 2014 and 2017. *Waste Management*, 100, 112–121. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.09.012>
- Delva, L., Deceur, C., Damme van, N., Ragaert, K. (2019) Compatibilization of PET-PE blends for the recycling of multilayer packaging foils. *AIP Conference Proceedings* 2055, 030005; <https://doi.org/10.1063/1.5084815>
- KIDV. (2016). PET trays op weg naar structurele oplossingen. (Kennisinstituut duurzaam verpakken rapport). Den Haag: Kennisinstituut duurzaam verpakken. <https://kidv.nl/verkenning-pet-trays-op-weg-naar-structurele-oplossingen>
- Lopez, M.M.C., Anas Pernas, A.I., Abad Lopez, M.J., Latorre, A.L., Lopez Vilariño, J.M., Gonzalez Rodríguez, V. 2014. Assessing changes on poly(ethylene terephthalate) properties after recycling: Mechanical recycling in laboratory versus postconsumer recycled material. *Materials Chemistry and Physics* 147, 884-894; <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.06.034>
- Masmoudi F, Fenouillot F, Mehri A, Jaziri M, Ammar E. Characterization and quality assessment of recycled post-consumption poly(ethylene terephthalate) (PET). *Environ Sci Poll Res Int* 2018;25(23):23307-23314.
- Polymer database, website: <http://www.polymerdatabase.com>, bezocht op 16 juli 2020.
- Ragaert, K., Delva, L., Geem van, K. (2017). Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste. *Waste Management*. 69, 24–58; <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2017.07.044>
- Thoden van Velzen, E.U. (2017). *Recyclingopties voor PET-schalen*. (Wageningen Food & Biobased Research rapport; No. 1761). Wageningen: Wageningen Food & Biobased Research. <https://doi.org/10.18174/419818>
- Thoden van Velzen, E.U., Brouwer, M. T., & Molenveld, K. (2016). *Technical quality of rPET: technical quality of rPET that can be obtained from Dutch PET bottles that have been collected, sorted and mechanically recycled in different manners*. (Rapport / Wageningen UR Food & Biobased Research; No. 1661). Wageningen: Wageningen UR - Food & Biobased Research. <https://edepot.wur.nl/392306>
- Thoden van Velzen, E.U., Brouwer, M.T. (2014). Samenstelling van gescheiden ingezamelde kunststof verpakkingen. (Wageningen Food & Biobased Research rapport; No. 1487). Wageningen: Wageningen Food & Biobased Research; <https://edepot.wur.nl/310165>
- Uehara, G.A., França, M.P., Canevarolo, S.V. (2015). Recycling assessment of multilayer flexible packaging films using design of experiments. *Polímeros*, 25(4), 371-381; <http://dx.doi.org/10.1590/0104-1428.1965>

Bijlage 1 Infrarood analyses

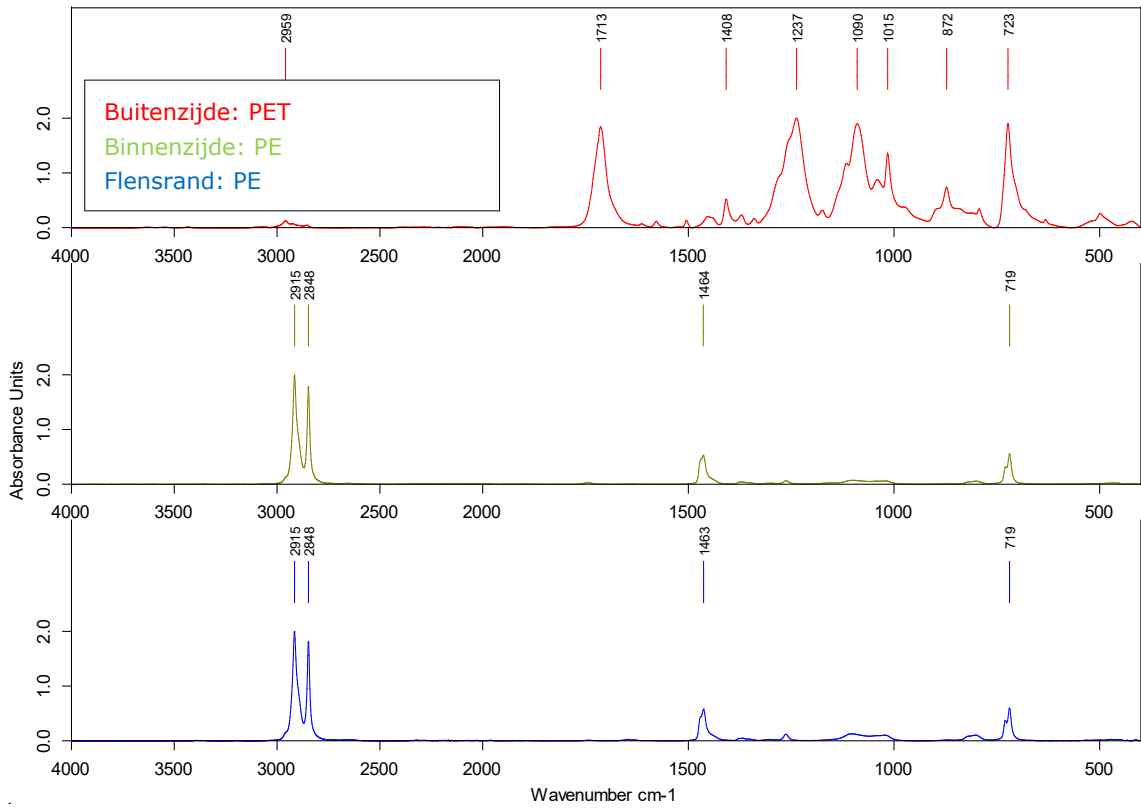
1.1 FT-IR-ATR spectra van PET-schaal type 0



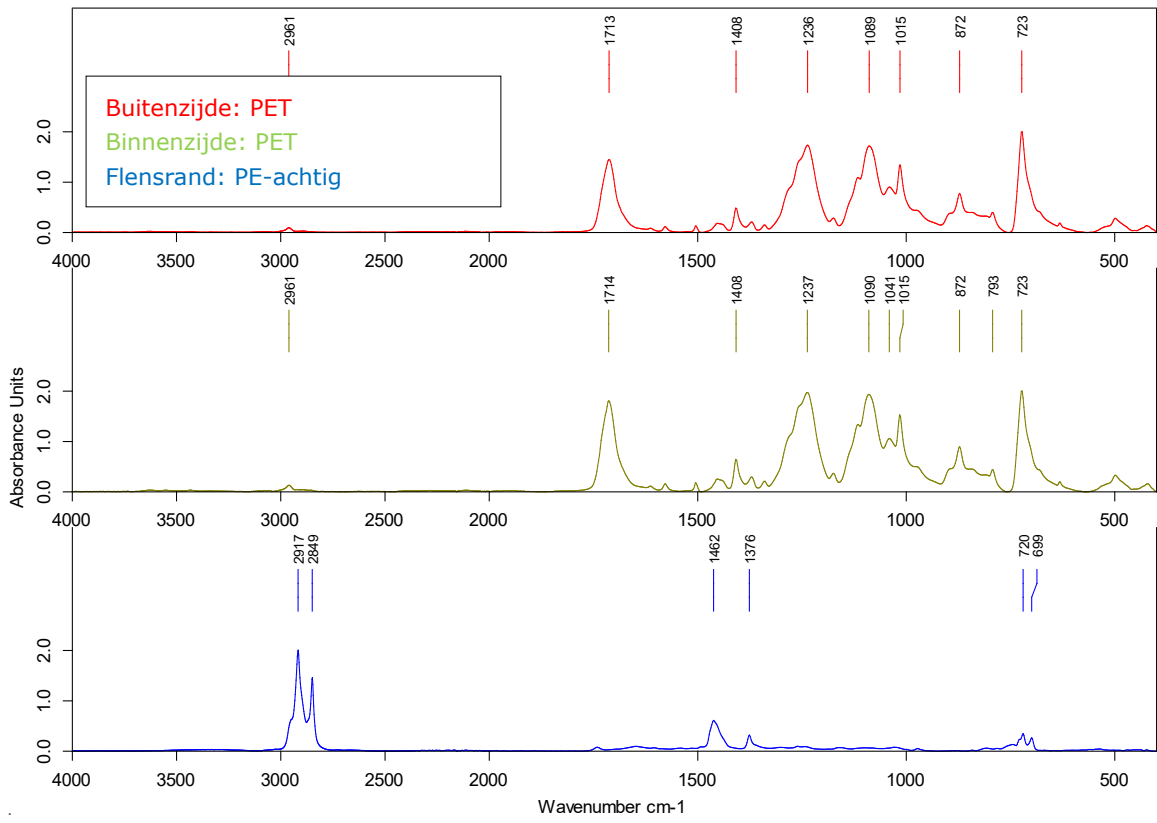
1.2 FT-IR-ATR spectra van PET-schaal type 1



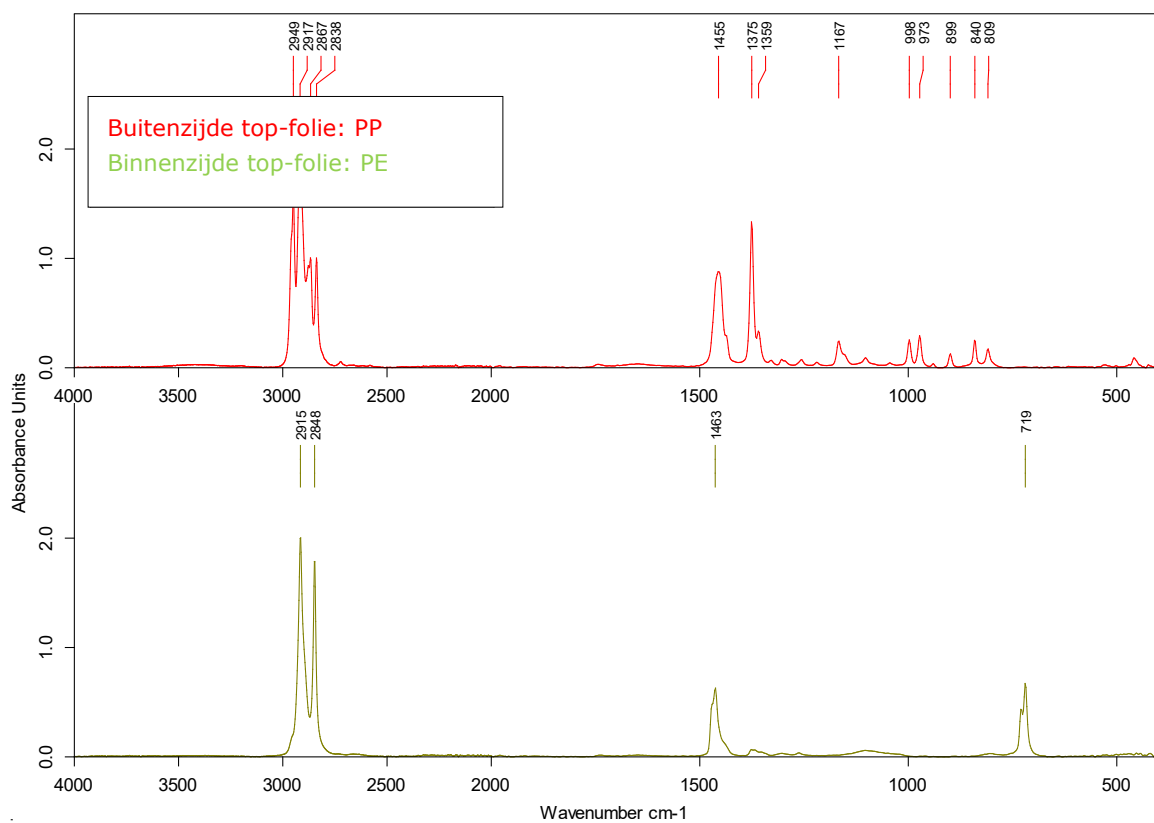
1.3 FT-IR-ATR spectra van PET-schaal type 2



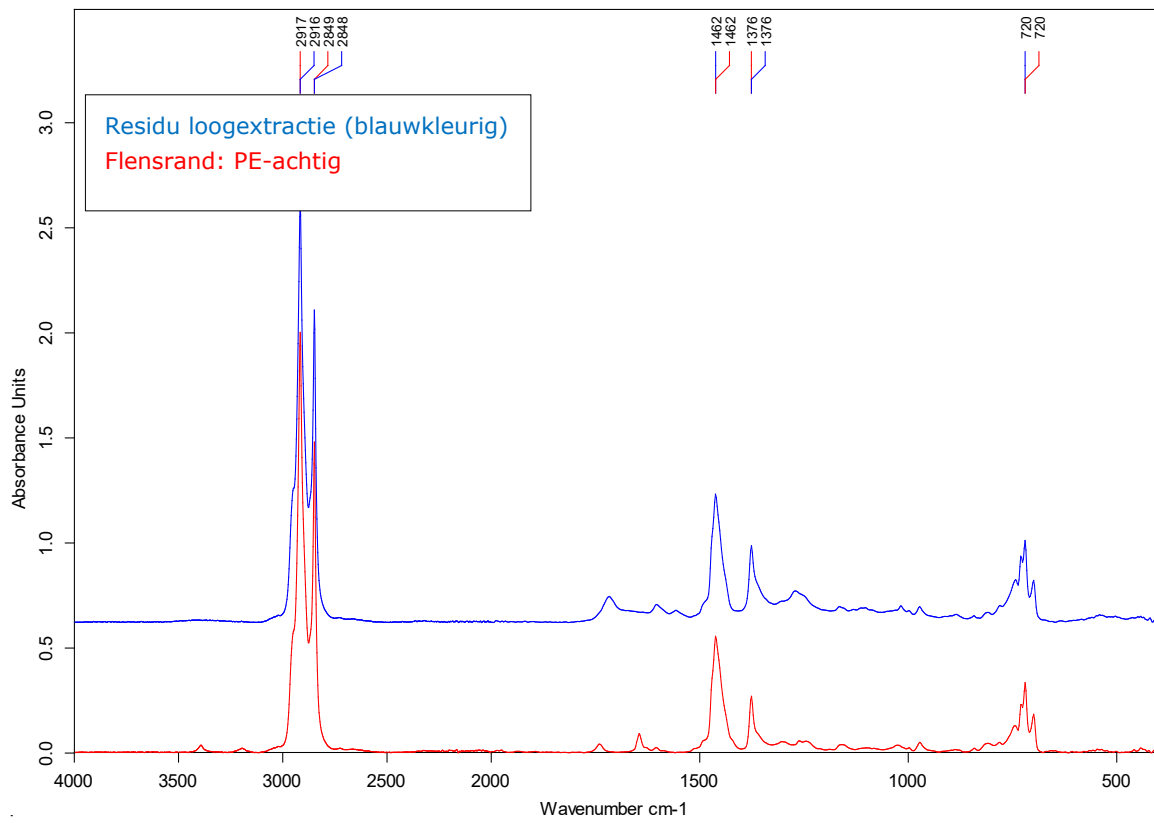
1.4 FT-IR-ATR spectra van PET-schaal type 3



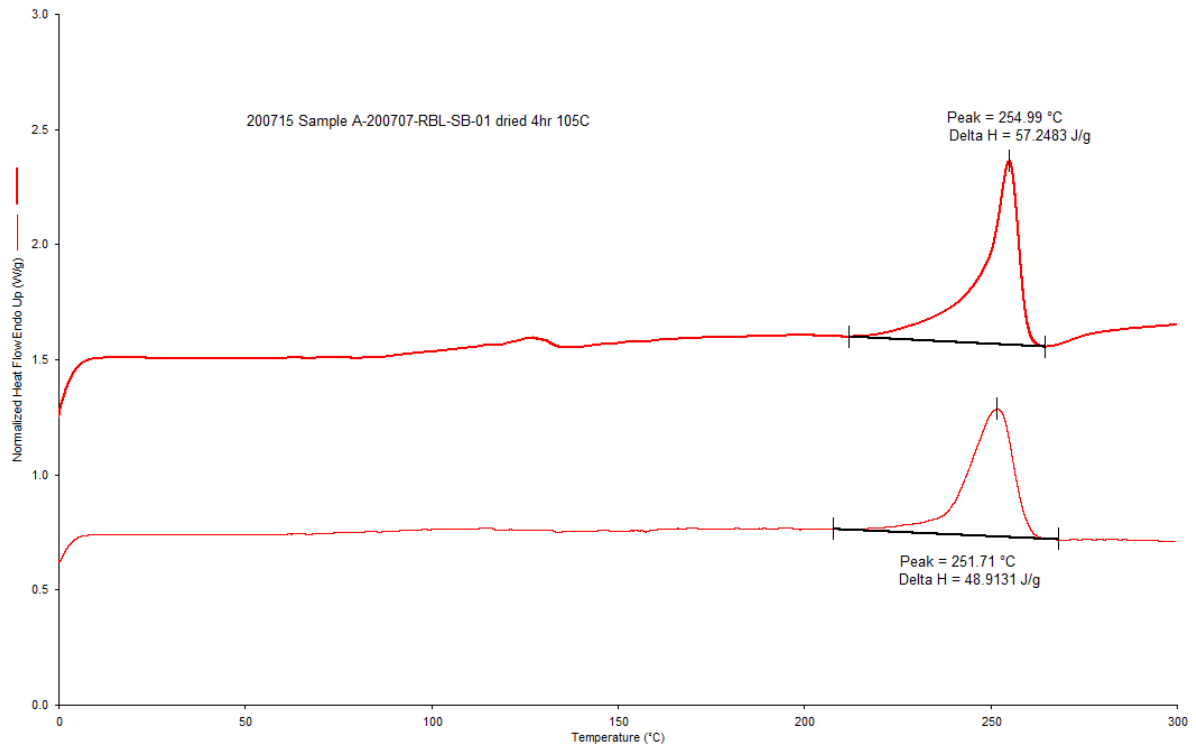
1.5 FT-IR spectra van het top-folie



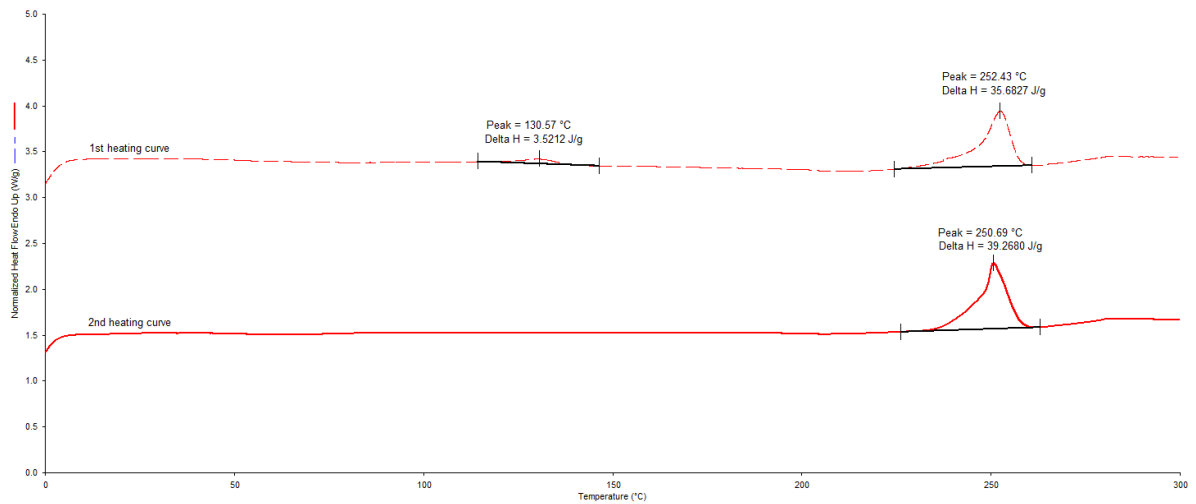
1.6 FT-IR-ATR spectrum van het verzepingsresidu van schaal 1



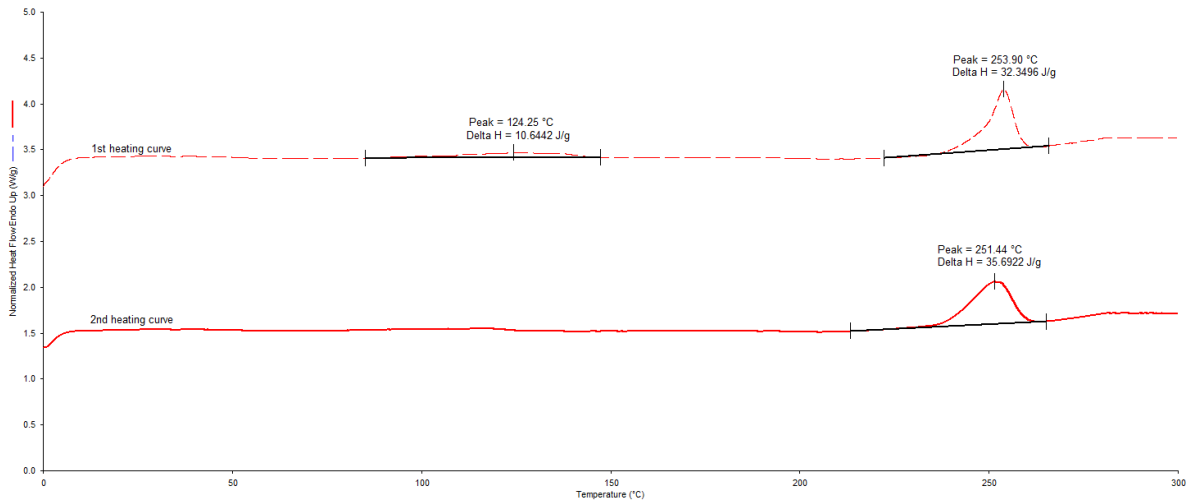
Bijlage 2 DSC analyse



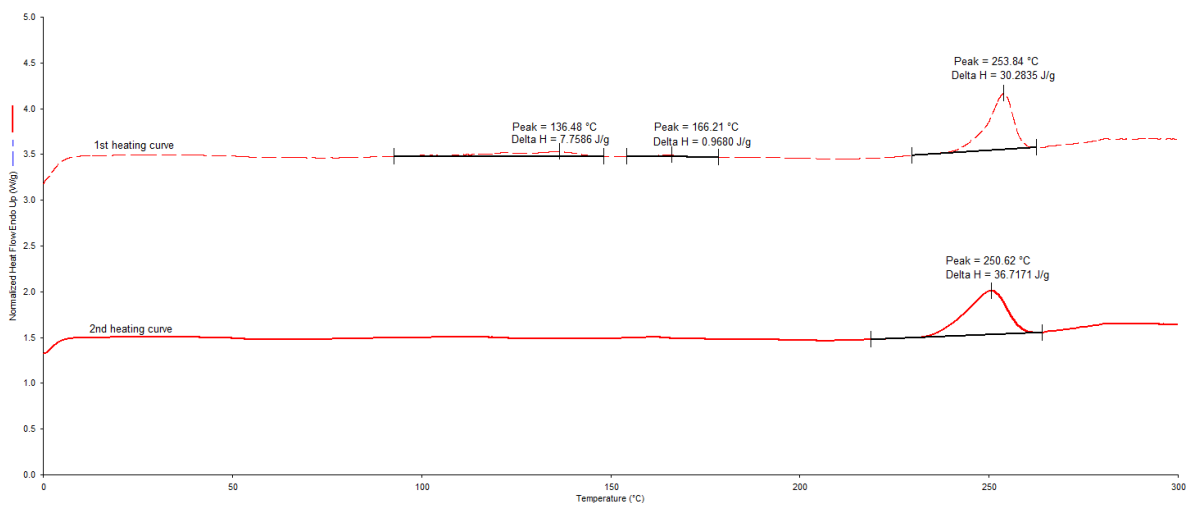
Figuur 14 Calorigram van het gerecyclede PET gemaakt van PET-schalen type 0



Figuur 15 Calorigram van het gerecyclede PET gemaakt van PET-schalen type 1



Figuur 16 Calorigram van het gerecyclede PET gemaakt van PET-schalen type 2



Figuur 17 Calorigram van het gerecyclede PET gemaakt van PET-schalen type 3

To explore
the potential
of nature to
improve the
quality of life



Wageningen Food & Biobased Research
Bornse Weilanden 9
6708 WG Wageningen
www.wur.nl/wfbr
info.wfbr@wur.nl

Rapport 2069
ISBN 0000-0000

De missie van Wageningen University & Research is 'To explore the potential of nature to improve the quality of life'. Binnen Wageningen University & Research bundelen Wageningen University en gespecialiseerde onderzoeksinstituten van Stichting Wageningen Research hun krachten om bij te dragen aan de oplossing van belangrijke vragen in het domein van gezonde voeding en leefomgeving. Met ongeveer 30 vestigingen, 5.000 medewerkers en 12.000 studenten behoort Wageningen University & Research wereldwijd tot de aansprekende kennisinstellingen binnen haar domein. De integrale benadering van de vraagstukken en de samenwerking tussen verschillende disciplines vormen het hart van de unieke Wageningen aanpak.

