



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE POTRAVIN A BIOTECHNOLOGIÍ

INSTITUTE OF FOOD SCIENCE AND BIOTECHNOLOGY

POSOUZENÍ VHODNOSTI PET DRTĚ FIRMY PETKA CZ, A.S. PRO VÝROBU GRANULÁTU K POTRAVINÁŘSKÝM ÚČELŮM

ASSESSMENT OF THE SUITABILITY OF PET FLAKES PRODUCED BY PETKA CZ, INC. COMPANY FOR
THE MANUFACTURE OF GRANULATES FOR FOOD PURPOSES

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Lucie Kabelíková

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. Ing. Josef Čáslavský, CSc.

BRNO 2017

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1039/2016
Ústav: Ústav chemie potravin a biotechnologií
Studentka: **Bc. Lucie Kabelíková**
Studijní program: Chemie a technologie potravin
Studijní obor: Potravinářská chemie a biotechnologie
Vedoucí práce: **prof. Ing. Josef Čáslavský, CSc.**
Akademický rok: 2016/17

Název diplomové práce:

Posouzení vhodnosti PET drtě firmy PETKA CZ, a.s. pro výrobu granulátu k potravinářským účelům

Zadání diplomové práce:

1. Základní informace o PET, jakosti PET vloček a stručný popis výroby PET ve společnosti PETKA CZ, a.s.
2. Stručný přehled kontaminantů a jejich zdrojů při výrobě PET vloček.
3. Specifikace požadavků na jakost PET vloček pro potravinářské účely (ISO normy, obsahy nečistot, kontaminace).
4. Informace o technologii na regranulaci PET vloček, přehled přístrojů.
5. Posouzení rozdílu kvality PET regranulátu.
6. Vlastní testy na PET lahvích a PET vločkách.
7. Analýza nečistot zhoršujících kvalitu PET vloček.

Termín odevzdání diplomové práce: 5.5.2017

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

Bc. Lucie Kabelíková
student(ka)

prof. Ing. Josef Čáslavský, CSc.
vedoucí práce

prof. RNDr. Ivana Márová, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2017

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

Abstrakt

Tato diplomová práce se zabývá recyklací polyethylentereftalátu a jeho následným zpracováním do podoby regranulátu splňujícího parametry vyžadované pro potravinářské využití. Je uveden stručný popis technologie recyklace, hodnocení jakosti PET vloček a druhy kontaminace vstupního materiálu. Dále je diskutována legislativa týkající se recyklace pro potravinářské účely a jsou popsány technologie regranulace.

Byla potvrzena vhodnost těchto technologií pro zpracování konkrétních vzorků vloček.

V experimentální části jsou porovnávány rozdíly vzorků regranulátu pomocí DSC a FT-IR. Bylo zjištěno, že mezi vzorky kvality pro potravinářské využití nejsou zásadní rozdíly.

Byly provedeny testy na 200 kusů PET lahví (lahev, etiketa), na jejichž základě byl vstupní materiál rozdělen do 16 skupin. Byly definovány skupiny, které jsou nevhodné k recyklaci danou technologií.

Dále byly zkoumány kontaminanty finálního produktu. Bylo určeno jejich přibližné složení a byla nalezena souvislost mezi etiketami lahví na vstupu a nečistotami na výstupu. Byly navrženy vhodná řešení ke snížení této kontaminace.

Abstract

This thesis deals with the recycling of polyethylene terephthalate and its subsequent processing into the form of a regranulate meeting the parameters required for food use. A brief description of recycling technology, PET flake quality rating and input material contamination is provided. Additionally, legislation regarding recycling for food purposes is discussed and regranulation technologies are described.

The suitability of these technologies for processing specific flake samples has been confirmed.

In the experimental part, differences in the regranulate samples are compared using DSC and FT-IR. It has been found that there are no major differences between food quality samples.

Tests were carried out on 200 PET bottles (bottle, label), on which the input material was divided into 16 groups. Groups that are unsuitable for recycling with this technology was defined.

In addition, contaminants of the final product were examined. Their approximate composition was determined and the relationship between the labels of the bottles at the inlet and the impurities at the outlet was found. Appropriate solutions have been proposed to reduce this contamination.

Klíčová slova

PET, PET vločky, recyklace, regranulace, kontaminace, PET láhve, etikety

Keywords

PET, PET flakes, recycling, regranulation, contamination, PET bottles, labels

KABELÍKOVÁ, L. Posouzení vhodnosti PET drtě firmy PETKA CZ, a.s. pro výrobu granulátu k potravinářským účelům. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2017. 64 s. Vedoucí diplomové práce prof. Ing. Josef Čáslavský, CSc..

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT

.....
podpis studentky

PODĚKOVÁNÍ

Ráda bych poděkovala všem, kteří se na mé diplomové práci podíleli. Především mému vedoucímu, prof. Ing. Josefu Čáslavskému, CSc. Dále bych chtěla poděkovat pracovníkům ústavu chemie a technologie ochrany životního prostředí, ústavu chemie potravin a biotechnologií a ústavu fyzikální a spotřební chemie za umožnění měření. V neposlední řadě bych chtěla poděkovat firmě PETKA CZ, a.s. za umožnění psaní diplomové práce na dané téma a za poskytnutí materiálů a vzorků.

OBSAH

1	ÚVOD	7
2	TEORETICKÁ ČÁST	8
2.1	Základní informace o PET polymeru, jakosti PET vloček a stručný popis výroby PET recyklátu.....	8
2.1.1	Polyethylentereftalát (PET) – základní chemická struktura a fyzikální vlastnosti.....	8
2.1.2	Krystalizace PET	8
2.1.3	Vnitřní viskozita (IV)	9
2.2	Popis výroby PET vloček	10
2.2.1	Přejímka odpadu do zařízení	10
2.2.2	Rozdružování a třídění vstupního materiálu, zařízení VARISORT	11
2.2.3	Drcení, čištění a sušení PET vloček	12
2.2.4	Zařízení Polymer Separation System Purifier (S+S).....	13
2.2.5	Plnění a skladování.....	14
2.3	Jakost PET vloček.....	15
2.3.1	Barva před a po expozici	15
2.3.2	Podíl jinobarevných částic a opaků	17
2.3.3	Podíl blokátorů, polyamidu, částic s lepidlem	18
2.3.4	Vlhkost	20
2.3.5	Prachové podíly	20
2.3.6	Sypná hmotnost	20
2.3.7	Kontaminanty výroby dle hodnocení jakosti	21
2.4	Stručný přehled kontaminantů a jejich zdrojů při výrobě PET vloček.....	23
2.4.1	Vstupní materiál, značení lahví	23
2.4.2	Hliník.....	26
2.4.3	Guma	27
2.4.4	Madla.....	27
2.4.5	Mnohočetná kontaminace	27
2.5	BioPET	28
2.6	Specifikace požadavků na jakost PET vloček pro potravinářské účely (ISO normy, obsahy nečistot, kontaminace).	29
2.6.1	NAŘÍZENÍ KOMISE (ES) č. 282/2008	30
2.6.2	Evropský úřad pro bezpečnost potravin (EFSA).....	30

2.6.3 Stanovení účinnosti dekontaminačního procesu recyklace	31
2.7 Informace o technologii na regranulaci PET vložek, přehled přístrojů	33
2.7.1 Starlinger & Co. Gesellschaft m.b.H. dle vyjádření EFSA	33
2.7.2 Engineering Recycling Maschinen und Anlagen Ges.m.b.H. (EREMA) dle vyjádření EFSA	36
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	38
3.1 Posouzení rozdílu kvality PET regranulátu k potravinářským účelům	38
3.1.1 Výroba vzorků	38
3.1.2 Výsledky technologických zkoušek firem na PET vložkách	38
3.1.3 Viditelná kontaminace, změny po zahřátí	39
3.1.4 Vlhkost, sytná hmotnost	42
3.1.5 Diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC)	43
3.1.6 Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací (FT-IR)	46
3.1.7 Zhodnocení rozdílu kvality PET granulátu	47
3.2 Vlastní testy na PET lahvích a PET vložkách	48
3.2.1 Etikety a jejich analýza složení	48
3.2.2 Analýza nečistot zhoršujících kvalitu PET vložek	54
3.2.3 Zhodnocení dosažených cílů v rámci vlastních testů na PET lahvích a PET vložkách	59
4 ZÁVĚR	60
5 BIBLIOGRAFIE	62
6 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	64

1 ÚVOD

Obal je neoddělitelnou součástí každé zpracovávané potraviny. Dříve se používaly objemnější nádoby na uchovávání potravin, například velké hliněné nádoby na zelí, dřevěné sudy na víno, skleněné nádoby na zavařené ovoce a jiné. Dnes spotřebitel vyžaduje skladnost a přenosnost výrobku. Proto je nezbytné potravinu zabalit do menších praktických celků.

Plasty jsou pro toto velmi vhodné díky jejich vlastnostem, především jejich hmotnosti a menší náchylnosti k rozbití. Proto jsou materiály jako sklo, keramika a kovy nahrazovány plastovými obaly ve všech odvětvích potravinářského průmyslu.

Díky obalu se spotřebitel také dozví, jaká firma produkt prodává, jaké má vlastnosti, a hlavně dobu trvanlivosti.

Trvanlivost je pro mnohé určující parametr pro koupi daného produktu, a proto se firmy snaží zvyšovat tuto dobu nejen úpravou výroby produktu, ale také úpravou obalového materiálu. Dnes je již zcela běžné balení masa v ochranné atmosféře v plastových vaničkách, nebo třeba lahvování piva v plastových lahvích se sníženou prostupností pro plyny.

Toto všechno nutí firmy zdokonalovat obalové techniky výroby. Nejvíce se to projevuje ve velikosti a atraktivitě etiket výrobku, protože běžný spotřebitel produkt vybírá na základě vzhledu a informací uvedených na obale.

Plasty se na rozdíl od jiných materiálů v přírodě nerozloží a je proto nutné hledat vhodné způsoby jejich likvidace, případně znovupoužití. Myšlenka recyklace se stává nezbytnou a nedílnou součástí tohoto procesu. Plasty jsou velmi dobře recyklovatelné, ale problém současné technologie je, že po recyklaci nedosahují takových parametrů, jako nově vytvořený materiál. Jsou proto především použity do technických aplikací.

Hlavním tématem této práce je proto technologie recyklace plastů, jejíž produkty by splňovaly parametry pro potravinářské účely. Tato technologie je logickým krokem, jak snížit nejen množství odpadu, ale také jak omezit využívání nových surovin.

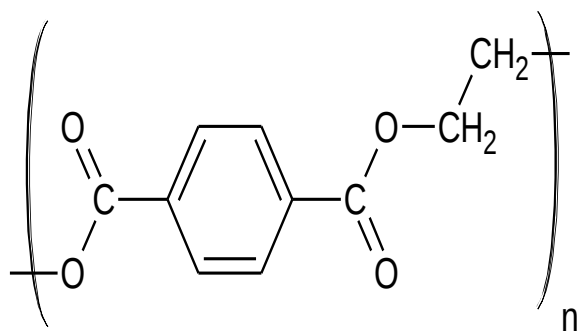
Aby bylo možno recyklát znovu použít, musí splňovat požadované parametry, a proto je nutné hledat cesty k udržení nízké hladiny kontaminace recyklace, ať už cizorodými materiály, které byly použity při výrobě obalu, nebo se do materiálu přimísily v průběhu recyklačního procesu, například nesprávně vytríděným vstupním materiálem. Proto je v této práci téma kontaminace a jejímu předcházení věnována největší část.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Základní informace o PET polymeru, jakosti PET vložek a stručný popis výroby PET recyklátu

2.1.1 Polyethyltereftalát (PET) – základní chemická struktura a fyzikální vlastnosti

PET byl patentován v roce 1941 Johnem Rexem Whinfieldem a Jamesem Tennantem Dicksonem. PET láhev byla patentována roku 1973 Nathanielem Wyethem. Používá se na výrobu obalů pro pevné i kapalně potravinářské výrobky, a výrobky technického průmyslu. PET je lehký, čirý a pevný polyester, a proto je dnes jeho nejvýznamnější použití výroba PET lahví.



Obrázek 1 Struktura polyethyltereftalátu

PET se vyrábí z ethylenglykolu (ethan-1,2-diol) esterifikací s kyselinou tereftalovou nebo transesterifikací dimethyltereftalátu.

Vzniklá pryskyřice se tvaruje do malých kuliček či válců, takzvaných pelet. Při výrobě lahví se pelety roztaví a tavenina se vstříkne do formy. Takto se vytvoří polotovar (preforma), která připomíná velikostí a tvarem zkumavku s tlustými stěnami. Preforma je umístěna do formy požadovaného tvaru a pomocí horkého stlačeného vzduchu je vyfouknuta láhev.

Pro potravinářské účely jsou nejpodstatnější následující vlastnosti vytvořených lahví [1] [2]

- pevnost (vydrží tlaky vytvořené nápojem až do 600 kPa, menší riziko rozbití oproti skleněným lahvím)
- lehkost (nízká hmotnost obalu snižuje náklady na dopravu a ulehčuje spotřebiteli transport výrobku)
- tvarovatelnost (důležitá pro vyvíjení nových designů lahví)
- průhlednost a možnost obarvení (zvyšování atraktivity výrobku pro spotřebitele)
- odolnost vůči prostupu plynů a látek z a do láhve
- odolnost vůči mikroorganismům [1] [2] [3]

2.1.2 Krystalizace PET

„Krystalický polymer“ je takový polymer, jehož řetězce jsou rovnoběžně a těsně navázány na sebe a vytváří pravidelnou strukturu. „Amorfní“ jsou polymery, které nemají pravidelnou strukturu a uspořádání je zpravidla náhodné. Většina polymerů tvoří jak struktury amorfní, tak i krystalické v závislosti na teplotě. Krystalizace je obvykle vyvolána zahřátím nad teplotu skelného přechodu (T_g). Je nemožné dosáhnout stoprocentní krystalizace, protože polymery

obecně obsahují jednotky s různou molekulovou hmotností. Proto se často označují jako „semikrystalické“, tedy s částečně krystalickou strukturou. U semikrystalických polymerů může v závislosti na skladovacích nebo zpracovatelských podmínkách (například změna teploty) dojít k post-krystalizaci, protože z energetického hlediska je krystalické uspořádání výhodnější než amorfní. Amorfní látky vznikají například při rychlém ochlazení taveniny, kdy částice nemají dostatek času k vytvoření krystalické struktury. Zvláštním případem rekrystalizace je u polymerů studená krystalizace, kdy dochází k tvorbě krystalické struktury během ohřevu.

PET obsahuje jak části krystalické (dlouhé lineární řetězce), tak i amorfní (konce řetězců, ohyby, zapleteniny, smyčky a spojovací molekuly), a proto se řadí do kategorie semikrystalických polymerů. Uvádí se, že teplota skelného přechodu pro amorfní PET je asi 67 °C a pro krystalický 81 °C. Protože se v PET vyskytují oba stavy, není možné určit přesnou teplotu, kdy dochází ke změně stavu v celkovém objemu, ale jsou určena rozmezí, kde děj již zcela jistě probíhá. Proto má PET stanovenou teplotu skelného přechodu zhruba mezi 67-80 °C a teplota tání se pohybuje okolo 246-267 °C. Teplota závisí na přesném poměru krystalické a amorfní části a tepelné historii, takže především na rychlosti ohřevu, chlazení a době, po kterou PET krystalizoval. Nezanedbatelný vliv má také vyvinutý tlak (například při tvorbě pelet, lisování PET obalů), molekulová orientace a přidaná nukleační činidla.

Dá se tedy říci, že PET vykazuje významný endotermický skelný přechod při teplotě asi 77 °C a vztah mezi exotermní krystalizací při 131 °C a endotermním bodem tání je měřítkem stupně krystalizace materiálu, který určuje průhlednost vzniklého produktu [4] [5].

2.1.3 Vnitřní viskozita (IV)

Jednou z nejdůležitějších vlastností PET je vnitřní viskozita. Je závislá na délce polymerního řetězce materiálu. Se vzrůstající délkou řetězce a překřížením mezi řetězci vzrůstá i vnitřní viskozita. Tento parametr je zvláště důležitý při regranulaci PET vloček, kdy je pomocí této veličiny kontrolována kvalita výrobku.

Hodnota IV také určuje možné způsoby zpracování vyrobeného PET. [6]

Tabulka 1: Rozdělení PET dle IV

třída vláken dl/g		třída fólií dl/g		třída lahví dl/g	
0,40–0,70	textilní vlákna	0,60–0,70	BoPET dvouosově orientovaná fólie	0,70–0,78	láhve na vodu
0,72–0,98	technické tkaniny	0,70–1,00	třída fólie pro tepelné tvarování	0,78–0,85	láhve na sycené nealkoholické nápoje

2.2 Popis výroby PET vložek

PETKA CZ, a.s. využívá pro zpracování vložek technologii fyzikální recyklace pomocí horkého praní. Do výrobního procesu vstupuje materiál PET s nečistotami a výstupem jsou PET vložky bez chemických změn, pouze vyčištěné a vhodné k opětovnému použití.

PETKA CZ, a.s. využívá k recyklaci technologii italského výrobce, která patří do kategorie mokrých recyklačních postupů. [7]

Hlavním rozdílem mezi suchou a mokrou cestou zpracování je kvalita výstupního materiálu. Při suchém zpracování dojde k vytřídění a podrcení materiálu, ale nečistoty (jako etikety a víčka) zůstávají. Při zpracování mokrou cestou dojde k oddělení všech zmíněných částí a výstupem jsou čisté, vyprané vložky. [8]



Obrázek 2: Výstup recyklace mokrou cestou (vlevo) a suchou cestou (vpravo) [8]

2.2.1 Přejímka odpadu do zařízení

Přejímka odpadu do zařízení je prováděna dle přílohy č. 2 vyhlášky č. 383/2001 Sb., o podrobnostech nakládání s odpady, ve znění pozdějších předpisů.

Odpad z domácností či jiných zdrojů je vytříděn a zpracován do vhodné podoby na přepravu k odběrateli. Pro recyklaci PET lahví jsou nejvhodnější lahve slisované a vytříděné od ostatních nečistot. Lahve jsou roztříděny podle barev a jsou svázány kovovými lany do balíků.

Při přebírání plastových odpadů (lisovaných PET lahví) obsluha vizuálně kontroluje dodávaný odpad. V případě nevhodnosti z důvodů znečištění nebezpečnými odpady, mechanického znečištění (bláto, písek, špína), nebo znečištěním jinými plastovými odpady je řešena reklamace či vrácení odpadu dodavateli.

Vstupní materiál je skladován ve formě slisovaných balíků s ohledem na barevné složení PET lahví a v předepsaných rozměrech. [9]

Balíky na zpracování jsou vybírány dle požadavků barevného složení a převáženy do vstupní části zařízení.

2.2.2 Rozdružování a třídění vstupního materiálu, zařízení VARISORT

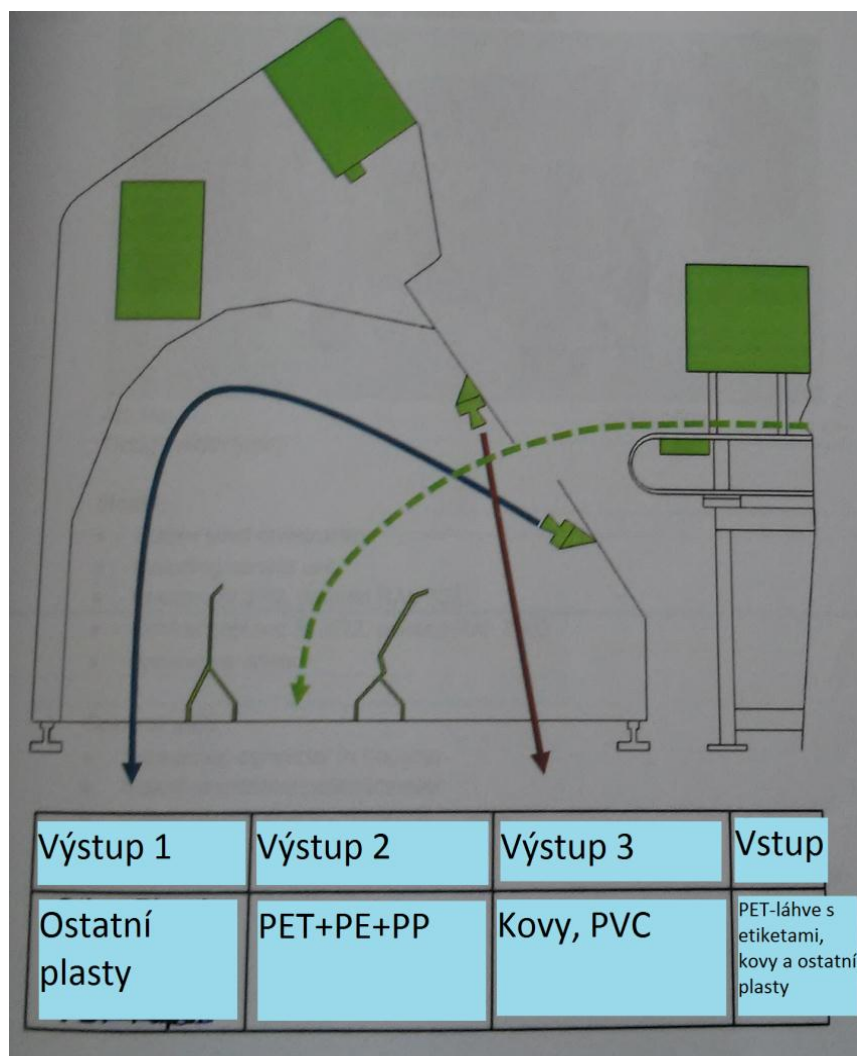
První krok technologie spočívá v rozbití balíků pomocí rozdružovače. Jednotlivé PET se pomocí dopravníkových pásů dostávají do sekce třídění cizorodých látek. Ta zahrnuje dvě fáze:

1. Třídění pomocí zařízení VARISORT

Zařízení pomocí multispektrální analýzy odrazu světla vytřídí možné zdroje kontaminace výroby. PET lahve vstupují do zařízení, kde proběhne analýza a určení chemického složení dané láhve. Na základě nastavených parametrů se vytřídí materiály, které byly určeny jako nevhodné pro recyklaci v této lince.

Možné rozložení výstupů:

- výstup číslo 1 – kovy a PVC
- výstup číslo 2 – pozitivní tok – PET, PP, PE
- výstup číslo 3 – ostatní plasty



Obrázek 3: Schéma VARISORT a popis výstupů zařízení.

Toto zařízení je nainstalováno poměrně krátce, proto linka obsahuje i některé části, které se funkcí kryjí. Toto ovšem není nadbytečné – spíše slouží jako další krok k dokonalejší separaci kontaminantů výroby. [10]



Obrázek 4: Příklad výstupu 1 (vlevo) a 3 (vpravo) v praxi

2. Dotříd'ování pomocí vizuální kontroly pracovníků

Po průchodu VARISORTem je zařazena vizuální kontrola vstupního materiálu, kterou zajišťují pracovníci výroby. Zde je znovu zkontrolována čistota toku vstupního materiálu.

Pomocí dopravníkových pásů jsou lahve transportovány do samotné recyklační linky.

2.2.3 Drcení, čištění a sušení PET vložek

V lince jsou nainstalovány magnetické separátory (permanentní magnety) v různých částech tak, aby byla zajištěna jejich maximální účinnost.

V současné době je linka osazena dvěma mokkými mlýny s výkonem 750 kg/hod ($\pm 10\%$). Drtiče obsahují síta s průměrem děr 10–14 mm. Velikost výstupní frakce se odvíjí od požadavků klienta (velikost vložek může ovlivnit funkci dalších zařízení ve výrobních klientů, například dopravníkové šneky).

Filtrace technologické vody a její vrácení zpět do oběhu je zajišťována pomocí několika filtračních okruhů. Ve flotačním tanku dochází k oddělení PET vložek od ostatních polymerů – polyolefinů na základě rozdílných hustot. K odstranění lepidel je používána frikční pračka, kde dochází k vlastnímu horkému praní a mechanickému čištění PET drti. Čištění je podpořeno chemikáliemi, které nemají vliv na životní prostředí. Chemikálie jsou dávkovány v přesných množstvích pomocí čerpadel z jednotlivých nádrží.

K odstranění případných zbytků polyolefinů slouží dopírací tank, následovaný odstředivkou, která omezuje množství vody v drti. Vložky jsou ještě dosušovány v sušičce na požadovanou vlhkost nižší než 1 %. [7] [8]

2.2.4 Zařízení Polymer Separation System Purifier (S+S)

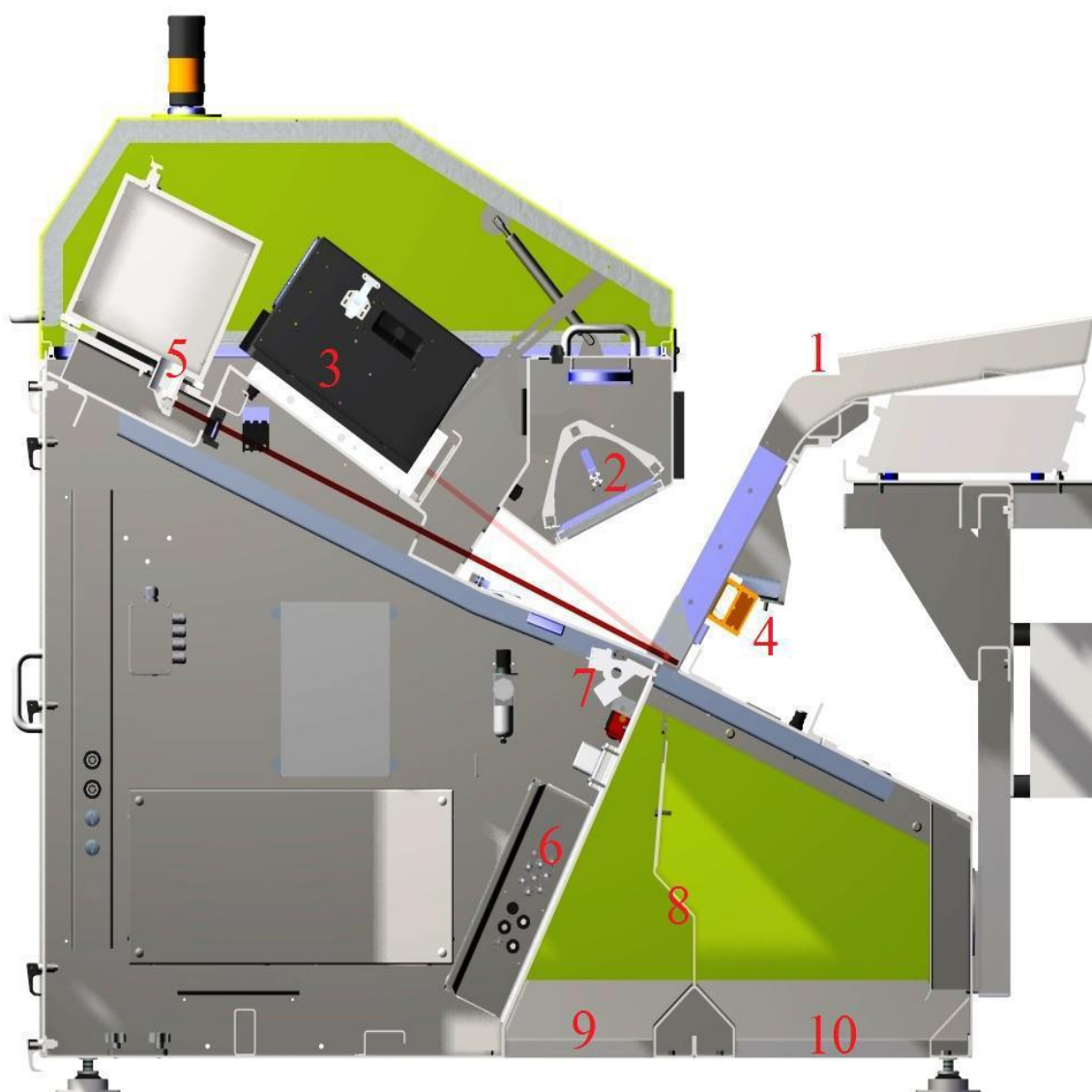
Pro zkvalitnění výroby se může za samotnou linku zařadit ještě zařízení na odstranění kontaminace v PET drti. Toto zařízení se využívá jako další krok při výrobě PET drtě.

Zařízení ve společnosti PETKA CZ, a.s. je vybaveno multispektrálním senzorem pro detekci cizích částic a plastových příměsí (N). Uvažuje se však o rozšíření dalšími 2 senzory.

Modulární koncepce kombinuje 3 snímače:

- M indukční senzor pro detekci kovů
- C optický senzor pro detekci barev
- N multispektrální senzor pro detekci cizích částic a plastových příměsí

Díky tomuto zařízení je možné drť vyčistit v případě zvýšené kontaminace natolik, aby splňovala podmínky pro využití v potravinářském průmyslu.



Obrázek 5: Schéma zařízení. 1 – Přívod materiálu, 2 – Prosvětlovací duté zrcadlo, 3 – Kamerový box, 4 – Senzor kovů, 5 – Senzor NIR, 6 – Skříňka řízení ventilů, 7 – Vzduchová lišta, 8 – Oddělovací štít, 9 – Procházející materiál, 10 – Vyřazovaný materiál

Přes šikmý skluz se přiváděný materiál vibračním žlabem (1) zrychluje a přitom rozřazuje. Rozřazené částice klouzají kolem segmentového senzoru kovů (4). Data senzoru jsou podchycována vyhodnocením kovů. Jestliže je detekována kovová nečistota, je poloha nečistoty po nastavitelné době zpoždění hlášena řízení ventilů (6).

Dále rozřazené částice padají kolem čáry světla (2) a jsou zde osvětleny bílým světlem. Bílé světlo je jednotlivými částicemi filtrováno podle jejich barvy nebo odráženo a dostane se potom ke kamerovému boxu (3), kde je rozloženo na jeho základní barvy: červenou, zelenou a modrou. Programem pro zpracování obrazu v kamerovém boxu je prováděna klasifikace ve třídách dobrá a chybná. Jestliže je identifikována barevná nečistota, je poloha nečistoty po nastavitelné době zpoždění hlášena na řízení ventilů.

Rozřazené částice dále klouzají kolem senzoru blízkého infračerveného záření – NIR (5). Data senzoru jsou podchycována spektrometrem NIR, který identifikuje druh plastu a hlásí polohu nečistoty po nastavitelné době zpoždění řízení ventilů.

Jestliže jeden ze senzorů identifikuje částici, která se má vyřadit, vzduchová lišta (7) ji odkloní z její letové dráhy (9). Nastavitelný oddělovací štít (8) zajišťuje, aby identifikovaná částice byla přidělena správné šachtě (10). Štít je nastavitelný, aby se mohl optimálně nastavovat na dráhu čistých částic a na dráhu vyřazovaných částic. [11] [12]

Pro zjednodušení se bude pro označení tohoto zařízení dále používat zkratka S+S, která vznikla z popisu základních vlastností tohoto zařízení (sort – třídění, separation – oddělení).

2.2.5 Plnění a skladování

Po usušení a případném přetřídění pomocí S+S jsou vložky pneumaticky transportovány do plnicího zařízení. V tomto stádiu dojde k oddělení prachových částic, částic menších než 1 mm.

PET vložky jsou plněny do velkých Big Bagů hmotnosti nepřesahující 1 000 kg.

Při tomto procesu je setřásacím zařízením snížen objem, a tudíž zvýšena hmotnost každého big bagu.

Vzorky pro analýzu kvality jsou odebírány pomocí automaticky řízené klapky. Z každého big bagu se odeberou 3 vzorky a vznikne jeden směsný. Vzorky jsou odebrány tak, aby každý náběr byl z jedné třetiny big bagu. Pokud je nutný náběr vzorků po třídění, provádí se ručně napichovací jehlou. Z Big Bagu se odebere ze dvou míst směsný vzorek.

Každý Big Bag má své kódové označení a je dle výsledků analýzy zařazen do příslušné jakostní třídy.

Produkt je poté skladován v netemperovaných skladech na dřevěných paletách. [7]

2.3 Jakost PET vloček

Finální produkt je ve formě PET vloček a je určen pro přímé zpracování v technických provozech.

Kvalita výrobku může být v jakostní třídě A, B, C a N, přičemž třídy A a B jsou vyhovující a je možné je expedovat k dalšímu použití, třídy C a N jsou nevyhovující. Podle druhu parametru nesplňujícího požadavky se provedou příslušné kroky k nápravě.

Rozdělení do jakostních tříd závisí na parametrech výroby, pro kterou jsou PET vločky určeny.

Kvalita výrobku se testuje v laboratoři na reprezentativním vzorku z každého Big Bagu. Jelikož většina viditelných nečistot změní své fyzikální a vizuální vlastnosti až po vystavení vyšším teplotám, jsou vzorky zahřáty a poté podrobeny analýze.

Postup testu:

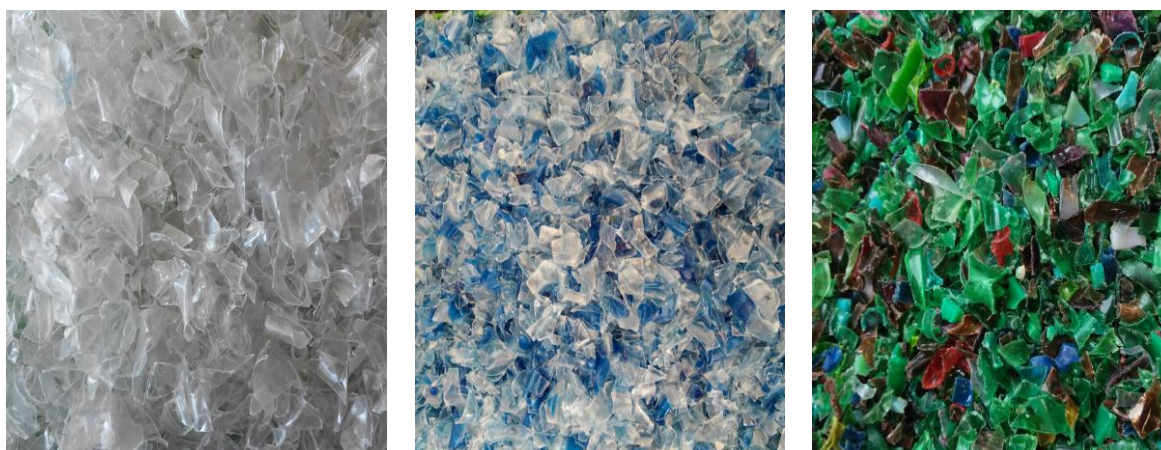
- navážení 100 g PET vloček s přesností 0,01 g do 3 hliníkových misek
- sušení misek po dobu 30–40 minut při 200 °C
- zchlazení 20 minut
- oddělení nečistot (PVC, jiné polymery, papír, hliník a jiné)
- zvážení nečistot a výpočet jejich obsahu v PET vločkách
- určení jakostní třídy dle norem zákazníka.

Třídy jakosti se liší na základě požadavků následného zpracování, ale obecně můžeme stanovit základní parametry, které musí PET vločky splňovat.

V dalších kapitolách jsou zmíněny nejvýznamnější z nich.

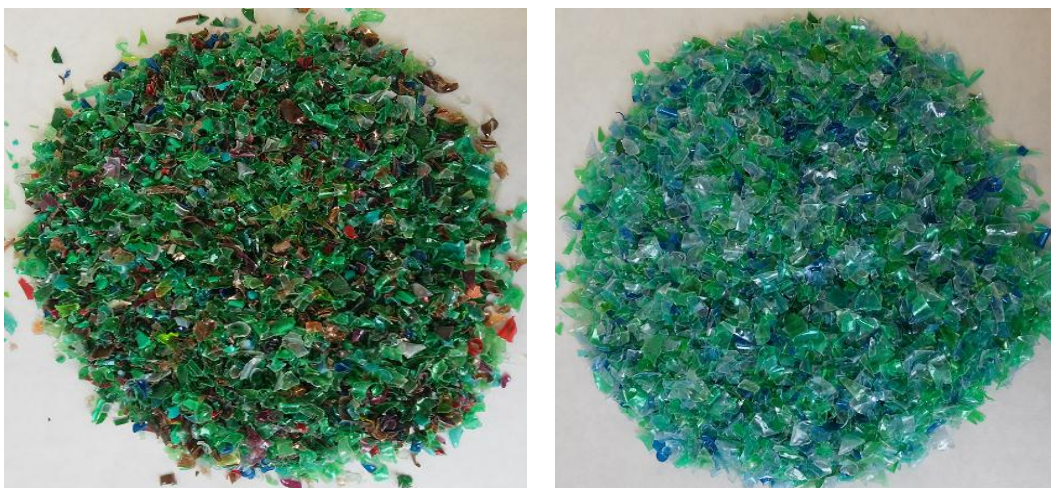
2.3.1 Barva před a po expozici

V současné době rozlišujeme 3 základní druhy barev: mix, čirá a modrá. Barva materiálu určuje možné využití (např. mix – výroba součástek pro automobilový průmysl, čirá – výroba fólií). Přesné barevné složení je závislé na požadavcích zákazníka a obecně určuje cenu výstupního materiálu.



Obrázek 6: Tři základní druhy barev PET vloček

Barevné složení se může lišit dle konkrétního zadání klienta. Pro výrobu pelet se používají převážně vločky barvy čirá, které lze obarvit dle potřeb cílového výrobku. [7]



Obrázek 7: Barva „mix“ pro rozdílné klienty

Barevné složení je obvykle dané normami (přípustnými hodnotami např. hnědé v mixu, nebo světle modré v čiré). Můžeme ale pozorovat barevné změny celého vzorku při nedodržení postupu výroby. Kvalita barvy se hodnotí před i po zahřátí, neboť vzorek díky krystalizaci v průběhu ohřevu ztratí svou průhlednost a hodnocení barvy by tedy mohlo být zavádějící.

U výroby mixu je nekvalita barvy výjimečná. Díky tmavým odstínům materiálu je změna barvy zpozorovatelná obvykle až v krajních situacích.

U výroby čiré lze pozorovat změnu barvy při nedodržení technických norem výroby. Proto je důsledně kontrolováno jejich dodržování a výskyt nejakostní barvy je zcela výjimečný.

Jakostní třída A je čirá, průsvitná a lesklá. Jakostní třída B je nažloutlá, jakostní třída C nazelenalá.



Obrázek 8: vlevo barva A, vpravo barva C

Může se také objevit barva našedivělá, kterou nelze ovlivnit praním. Tuto barvu získají PET láhve, které jsou recyklovány vícekrát. Tento jev je zatím ojedinělý a ve větší míře se s ním můžeme setkat v zemích, které recyklují PET lahve již delší čas.

Změna barvy je především způsobena špatným vypráním PET vložek. Kritické je přesné dávkování chemikálií do frikční pračky.

Barva PET drtě je posuzována před a po expozici a je určena jakostní třída dle etalonu. [7]

2.3.2 Podíl jinobarevných částic a opaků

2.3.2.1 Jinobarevné částice

Podíl jinobarevných částic se řídí požadavky klienta. Obvykle se u čiré stanovují všechny jinobarevné částice, s tím, že světle modrá je žádoucí do určitého procenta. U mixů zelená-modrá se mohou taktéž stanovovat všechny jinobarevné částice. U mixu se obvykle toto kritérium nehodnotí, protože je ze své podstaty barevný. Může se u něj ale hodnotit podíl hnědé do určitého vyhovujícího procenta.

V současné době zaznamenáváme procentuální zvýšení jinobarevných částic. Toto je způsobeno vyšší výrobou lahví, které mají být atraktivnější pro spotřebitele. Jak je vidět na Obrázku 9, například výskyt průsvitných červených, oranžových a fialových barev, který byl dříve spíše výjimkou, se stává běžnou součástí, a je nutné na tyto změny reagovat a upravovat barevné složení vstupního materiálu tak, aby vyhovoval zadaným parametrům. [7]



Obrázek 9: Balíky čistě jinobarevných lahví od dodavatele

2.3.2.2 Opaky

Opaky jsou PET vložky, které jsou vyrobené z neprůhledných materiálů (láhev od mléka, energetické nápoje) a po sušení nezmění barvu a strukturu.

Obvykle bývaly opaky pouze bílé. Dříve ojedinělý výskyt bílých opaků je nyní nutné kontrolovat ve vstupním materiálu, aby nedocházelo k překročení stanovených parametrů. Tento jev je způsoben zvýšeným zájmem spotřebitele o produkty dosud balené v jiných obalech (především mléko).

Zajímavým faktem také je, že zvýšený zájem spotřebitele o zdravý životní styl a sportovní aktivity se promítá i do druhů nápojů, které si pořizuje. Toto má za následek zvýšený počet opaků reflexních barev (oranžová, červená, růžová) a stříbrných lahví, které jsou nejčastěji od energetických nápojů. Tyto lahve jsou obvykle nevhodné k recyklaci díky množství pigmentových barev, a je nutné je na vstupu do zařízení vytřídit. U většiny následných technologií jsou totiž nepřipustné, nebo přípustné v omezeném množství.



Obrázek 10: Příklady opaků. Bílá lahev od mléka.
Růžová, stříbrná a oranžová lahev od energetických nápojů

Opaky a jinobarevné částice se určují jako procentuální podíl v testovaném vzorku. [7]

2.3.3 Podíl blokátorů, polyamidu, částic s lepidlem

2.3.3.1 Polyamid (PA)

Polyamid se používá jako vrstva zabraňující průchodu plynům přes láhev, a proto se může objevovat ve formě tzv. blokátorů. Blokátory se objevují zejména u pivních lahví (zabraňují zvětrávání piva a prodlužují životnost takto skladované tekutiny), nebo u šťáv a octů.

Polyamid je odolný proti teplotám do 100 °C, a proto je s oblibou používán pro kojenecké láhve, kde se jako způsob sterilizace používá vyvařování. Takovéto lahve mají označení mnohovrstvé.

Podle množství použitého polyamidu rozlišujeme:

- Blokátory – vrstva je tak tenká, že je neoddělitelná od PET lahve, po zahřátí dojde k zežloutnutí
- Polyamid – vrstva je tak velká, že se polyamid uvolní a je možné ho vyhodnotit zvlášť



Obrázek 11: Vlevo PET láhev s vrstvou PA před a po zahřátí, uprostřed kojenecká láhev po zahřátí – vrstva PA, vpravo blokátory ve srovnání s čirými vložkami po zahřátí

2.3.3.2 Částice s lepidlem

Částice s lepidlem jsou PET vložky, které na sobě mají vrstvu lepidla. Toto je hlavně problém lahví s papírovou etiketou nebo lahví s etiketou přilepenou celou plochou k lahvi.



Obrázek 12: PET vložky po průchodu linkou, kdy množství lepidla zamezilo jejich oddělení

K odstraňování takovýchto částic dochází ve frikční pračce, která obsahuje hydroxid sodný a saponát. K eliminaci také dochází díky mechanickému tření materiálu o sebe. V současné době zaznamenáváme zvýšený příjem lahví, kdy jsou etikety nalepeny buď celou plochou, nebo větší částí. Takovéto lahve jsou vyhodnoceny jako „PET chemie“ a jsou pečlivě vytříďovány na vstupu do zařízení.



Obrázek 13: Příklady celonalepených lahví

Blokátory a částice s lepidlem se určují jako procentuální podíl v testovaném vzorku.[7] [13]

2.3.4 Vlhkost

Vlhkost je jedním z důležitých kritérií pro další zpracování. Větší množství vody vede ke změně krystalizace a může docházet k chemickým reakcím při následném zpracování PET vložek. Vzhledem k tomu, že všechny následné technologie mají jako první krok výroby dosušení vložek na jimi požadovanou maximální vlhkost (může se lišit dle technologie), je důležité dodržovat maximální povolenou vlhkost stanovenou obecnými normami.

Vlhkost se zpravidla pohybuje do 1 %, při dodržení všech pracovních postupů. Při lehce zvýšené vlhkosti se nechá produkt několik dní vyschnout. Pokud je vlhkost příliš vysoká, musí se vložky znovu odstředit a vysušit.

Vlhkost se stanovuje jako rozdíl navážky před a po tepelné expozici. [7]

2.3.5 Prachové podíly

Prachové částice jsou částice do 1 mm. Přípustná hranice je obvykle do 0,20 %. K odprášení dochází v průběhu recyklace na více místech – odplavení prachu v pracovním procesu a v odstředivce pomocí síta. Zbytkový prach se odstraní pomocí odsávacího zařízení na výstupu linky.



Obrázek 14: Vlevo prachové částice detail, vpravo PET vložky před odstraněním PET prachu

Obsah prachových podílů se stanovuje před tepelnou expozicí. Stanoví se jako procentuální podíl navážky před a po síťové analýze.

PET prach je samostatná frakce, která je dále využitelná. [7]

2.3.6 Sypná hmotnost

Sypná hmotnost se obvykle pohybuje v rozmezí 270–350 kg/m³. Odběratelé mohou mít specifické požadavky na velikost vložek a sypnou hmotnost. Toto záleží na dalším zpracování (firmy zabývající se zvláknováním preferují 13–14 mm, výroba pryskyřic 12 mm).

Sypnou hmotnost ovlivňuje velikost sít v drtiči a ostrost nožů. Čím jsou nože ostřejší, tím rychleji a kvalitněji jsou vložky děleny na požadovanou velikost.

Sypná hmotnost PET drtě se stanovuje vážením materiálu sypaného přes nálevku do odměrného válce stanoveného objemu. Sypná hmotnost PET drtě se udává v kg/m³. Do předem odváženého odměrného válce se pomalu sype PET drť. Válec se naplní po rysku 500 ml. Přebytké množství se opatrně odebere a plný válec se zváží. [7]



Obrázek 15: Nahoře vločky běžných rozměrů velikosti síta 13 mm, dole vločky větších rozměrů

2.3.7 Kontaminanty výroby dle hodnocení jakosti

Při vyhodnocování jakostních tříd se postupuje dle testu (152.3), kdy jsou po zahřátí vybrány nečistoty dle stanovených kategorií (například rozdělení: PVC, jiné polymery, papír, hliník a jiné). Nečistoty jsou zváženy a je určena jakostní třída.

Pokud míra kontaminace dosahuje hodnot C a N, jsou podniknuty kroky k vyčištění materiálu na základě druhu kontaminace. [7]

2.3.7.1 Polyolefiny (PE, PP)

Hlavní stanovovanou složkou nečistot jsou polyolefiny, tedy především polyethylen (PE) a polypropylen (PP). Oddělení těchto nečistot se děje na základě rozdílných hustot. Polyolefiny s hustotou nižší než $1,0 \text{ g/cm}^3$ plavou, těžší zůstanou u dna. Na hladinu tak například vyplavou etikety, víčka a další části lahví, které jsou z LDPE (polyethylen s nízkou hustotou), HDPE (Polyethylen s vysokou hustotou) a PP.

Jejich hustoty jsou:

- LDPE hustota $0,92\text{--}0,94 \text{ g/cm}^3$
- HDPE $0,94\text{--}0,96 \text{ g/cm}^3$
- PP $0,90 \text{ g/cm}^3$

Na dně pak zůstane frakce s vyšší hustotou, než je vody (PET, ale i PVC). Polyolefiny se z výroby odstraní a jsou určeny k dalšímu použití.[7]



Obrázek 16: Ostatní polymery po expozici

Pro výrobu pelet je nutné, aby obsah ostatních polymerů nepřesahoval 60 ppm. Tyto kontaminanty lze odstranit při dodržení postupů v průběhu výroby a výběrem vhodného vstupního materiálu.

2.3.7.2 Polyvinylchlorid (PVC)

PVC je hlavní složkou celopotahovaných etiket. Takovéto PET láhve se musí vyloučit z materiálu před vstupem do linky, protože PVC má velmi podobnou hustotu jako PET ($\text{PVC} = 1,30\text{--}1,45 \text{ g/cm}^3$, $\text{PET} = 1,34\text{--}1,40 \text{ g/cm}^3$). Pokud dojde ke kontaminaci PVC, linka není schopna PVC odstranit běžnými postupy, a musí být přidáno speciální zařízení na vyseparování tohoto druhu nečistoty.



Obrázek 17: PVC po tepelné expozici

2.3.7.3 Ostatní nečistoty

Ostatní nečistoty jsou následkem nesprávného třídění při třídění plastů na separačních zařízeních (např. hliníkové láhve, kusy gumy, ...), či se do materiálu dostanou během transportu k lince (např. dřevěné palety). Tyto nečistoty se objevují spíše výjimečně. [8] [7] [12] [13]



Obrázek 18: Nečistoty objevující se v menší míře

2.4 Stručný přehled kontaminantů a jejich zdrojů při výrobě PET vložek

Eliminace kontaminantů při recyklaci PET lahví je celkově náročné téma a jak již bylo zmíněno výše, výskyt určitých nečistot se v průběhu času mění a vyvíjí. Proto je nezbytně nutné této problematice věnovat každodenní pozornost a stále zkoumat, zda nedošlo ke změnám ať už ve smyslu vstupního materiálu (jak bylo zmíněno v kapitolách 2.3.2.1, 2.3.2.2 a 2.3.3) či jiných parametrech důležitých pro udržení stále stejně kvalitní výroby.

Kontaminace nežádoucími látkami může nastat:

- při sběru materiálu
- použitím PET pro jiné účely, než byly určeny
- přítomností zbytků potravin
- zbytkovou chemií z obsahu lahví
- z obalů z jiného materiálu než PET
- použitím látek a přípravků použitých při recyklaci
- jako důsledek degradace materiálu (chemické a fyzikální změny)

Zdrojem kontaminace výroby PET vložek je bezesporu převážně, a hlavně vstupní materiál. Proto je kladen vysoký důraz na kvalitu přijímaného materiálu a je důsledně kontrolována jeho kvalita (viz.2.2.1).

2.4.1 Vstupní materiál, značení lahví

Nedostatečné vytrídění materiálu je důvodem k reklamaci. Případné nečistoty se vytrídí na vstupu do recyklačního zařízení. Zde by se měly třídit již pouze lahve, které z nějakého důvodu nesplňují požadavky pro recyklaci. Jak je vidět na Obrázku 19, nedostatečně vytríděný vstupní materiál může obsahovat celou škálu jiných materiálů než PET.



Obrázek 19: Příklad kontaminace vstupního materiálu způsobeného nedostatečným vytríděním ostatních plastů.

Zde je třeba uvést, že vytřídění čistého PET je poměrně náročný proces, už je z toho důvodu, že uzávěry lahví a etikety jsou zpravidla z jiného materiálu než lahev, a jsou oddělovány až v procesu recyklace. Další komplikace nastává ve způsobu sběru od spotřebitelů. Existují sběrná místa na „plasty“, kam se umísťují všechny druhy plastů, a k jejich roztřídění dochází až ve speciálních zařízeních.

Jak třeba uvádí firma EKO-KOM, a.s.: „Do kontejnerů na plasty patří fólie, sáčky, plastové tašky, sešlápnuté PET láhve, obaly od pracích, čistících a kosmetických přípravků, kelímky od jogurtů, mléčných výrobků, balící fólie od spotřebního zboží, obaly od CD disků a další výrobky z plastů.“ [14]

Všechny zmíněné položky jsou pro recyklaci PET lahví nevhodné a mohou kontaminovat vstupní materiál. Jak je vidět na Obrázku 20, dochází při takovémto sběru ke kontaminaci lahví. Jedním z důvodů je použití pro jiné účely, než byly zamýšleny (využití jako nádoba na malé částice), nebo se malé kousky materiálu do lahve dostanou během separace. Zařízení VARISORT není schopno takovouto kontaminaci detekovat, a proto je zapotřebí manuálního třídění, kdy pracovník láhev cíleně vyřadí.

Pokud by existovaly sběrné nádoby pouze na PET láhve, mohla by se kontaminace jinými plasty do značné míry omezit.



Obrázek 20: Kontaminace materiálu. Vrchní obrázek: kusy gumy. Střední: plastová slánka. Spodní: nastříhané kusy kabelů od elektroinstalace (vytříděno v PETKA CZ, a.s.)

2.4.1.1 Značení lahví

Značení materiálu, ze kterého je lahev vyrobena, je ošetřeno mnohými nařízeními, ať už v rámci Evropské unie, nebo České republiky. V současné době není ustanoven pouze jeden typ regulace. Ke značení obalů existovala technická norma ČSN 770052-2. Ta byla zrušena 30.9.2014. Většina výrobců ale toto značení zachovává i nadále. Aktuální verze platného značení se řídí rozhodnutím Komise 97/129/ES, přílohy č. I až VII.

V recyklaci PET se ve větší míře setkáváme pouze s několika druhy plastů, protože ostatní jsou do značné míry vytřízeny již dříve.

PET		POLYETYLEÁLN TEREFTALÁT. PET lahve, polyesterové tkaniny, některé obaly od mléčných nápojů, malé elektroniky ...
HDPE		TVRDÝ POLYETYLÉN. Odolný plast. Obaly od čistících prostředků, šamponů, sprchových gelů, kanystry, víčka od PET lahví.
PVC		PVC - POLYVINYLCHLORID. Plastové vodovodní trubky, linoleum ...
LDPE		MĚKKÝ POLYETYLÉN. Měkký plast. Igelitové tašky, fólie, obaly od sušenek, apod.
PP		POLYPROPYLEN. Pružný a odolný plast. Plastové obaly od kečupu, tuby (zubní pasty, krémy).
PS		POLYSTYREN. Bílý pěnový Podtácky od masných výrobků, izolace, ochrana zboží Tmavý tuhý nápojové kelímky, plastové nádobí, misky, obaly od elektroniky.
PS		OSTATNÍ PLASTY. Tato značka se používá pokud není obal vyroben z některých 6 typů uvedených výše, popřípadě pro kombinované obaly.

Obrázek 21: Značení běžně používaných obalových materiálů a výrobky z nich vyrobené

Označování lahví je pro recyklaci zásadně důležité, protože je to nejrychlejší ověření materiálu lahve. Vzhledem k tomu, že se nejen tvary, barvy a složení materiálu neustále vyvíjí, je důležité sledovat každou novou lahev, která vstupuje do recyklačního procesu a zkontrolovat její složení, či další části, které by mohly být nevhodné pro zpracování.

Jak je vidět z Obrázku 22, způsob označování se liší výrobce od výrobce. Jako nejvhodnější se mi jeví označení na obrázku úplně vpravo, kde je rozepsané materiálové složení celé lahve. Spotřebitel se tak na první pohled dozví že:

- Láhev je recyklovatelná
- Lahev má některou část z papíru (etiketa)
- Lahev má některou část z PET (láhev)
- Lahev má některou část z PE-LD a PE-HD (obvykle víčko)

Takovéto označení je pro spotřebitele přehledné a mohlo by vést k vhodnému třídění a zvýšení povědomí o složení obalového materiálu. Pro účely zpracování je zjištění údajů tímto způsobem velmi rychlé a není nutné dělat zdlouhavé analýzy – tedy časově a finančně méně náročné. Pokud by byly lahve opatřeny informacemi jako na této etiketě, kontrola kvality vstupního materiálu by byla do značné míry ulehčena.



Obrázek 22: Různé druhy označování PET lahví

Bohužel, zmiňovaná lahev nebyla vyrobena v České republice. V České republice výrobci preferují stručné a piktografické informování spotřebitele.

2.4.2 Hliník

V poslední době se stává stále více hlídáním znečištěním hliníkem. Jedním z důvodů je opět zvýšení atraktivity výrobku pro uživatele. Láhve jsou opatřovány etiketami, které obsahují stopy hliníku. Tento problém vykazují například etikety pivních lahví. Dalším druhem kontaminace jsou víčka opatřená hliníkovými plíškami.



Obrázek 23: Kontaminace hliníkem – vlevo etikety, vpravo uzávěry lahví

Poměrně novým problémem se staly vinné láhve, u kterých se místo korkového uzávěru začaly používat plastové. Pro zajištění lahve se hrdlo opatřuje hliníkovým potahem (Obrázek 24).



Obrázek 24: Kontaminace hliníkem – vinné láhve – hrdlo

2.4.3 Guma

V poslední době vzrostla také míra kontaminace gumou, a to především díky gumovým těsněním v „pitíčkách“ pro děti. Láhve jsou opatřeny uzávěry s gumou, která zabraňuje vylití tekutiny, což je pro spotřebitele velmi atraktivní, ale pro recyklaci velmi problematické. Guma zabudovaná do víčka může být odstraněna jen při rozdrcení, a její eliminace z výroby je velmi obtížná, neboť stejně jako polyolefiny často plave. Navíc kontaminuje i výstup polyolefinů, které se musí pro další použití čistit.

Tyto lahve jsou proto vyřídovány jako nevhodné k recyklaci. V hmotnostním poměru jde o obrovské materiálové ztráty.

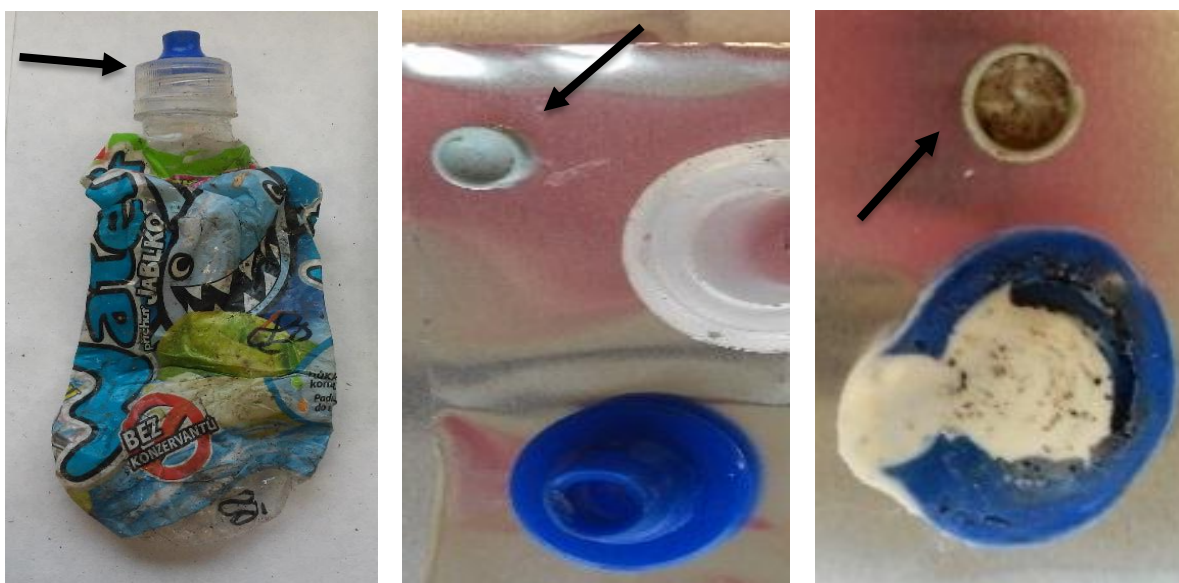
2.4.4 Madla

Poměrně novým trendem jsou také madla na lahvích. Ty jsou obvykle z PP nebo PE a nepředstavují hrozbu kontaminace. Je ale nutné jejich složení kontrolovat a v případě určení jako nevhodné do linky odstranit.



Obrázek 25: Příklady model PET lahví

2.4.5 Mnohočetná kontaminace



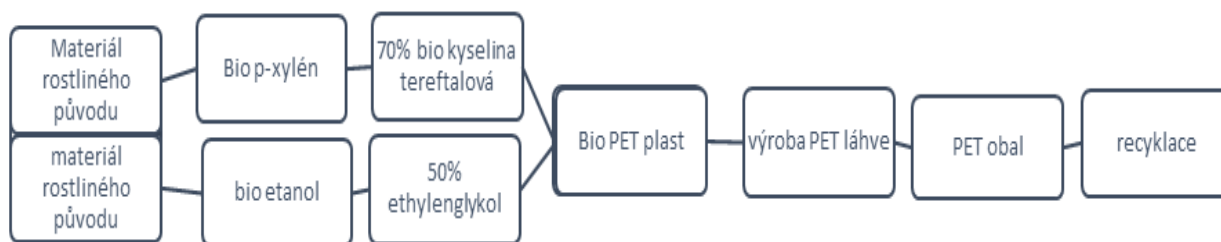
Obrázek 26: Příklad mnohočetné kontaminace – obal PVC, vršek guma (označená šipkou)

Na Obrázku 26 je typický příklad mnohočetné kontaminace. Obal je vyroben z PVC – musí být vytríděn. Vršek se skládá z gumy (vyznačená šipkami) a jiného polymeru. Vzhledem ke struktuře po zahřátí (obrázek vpravo) je vysoce pravděpodobné, že obsahuje i jiné příměsi než čistý PP.

2.5 BioPET

Postupným vývojem dochází k hledání alternativních možností k výrobě PET chemickou cestou. Je nutné posouvat hranice obalových materiálů k udržitelným variantám výroby. Proto některé firmy začaly vyrábět PET lahve z přírodních zdrojů. Jak uvádějí, výroba takovéto láhve využívá technologii, která přeměňuje přírodní cukry nacházející se v rostlinách na látky potřebné pro výrobu PET. Obal vypadá, funguje a je recyklovatelný podobně jako tradiční PET, ale má menší uhlíkovou stopu. Materiál nese označení „BioPET“

Na výrobu se používá ethylenglykol, který se získává přeměnou etanolu. Produkce ethanolu biologickou cestou je již zcela běžná a dostupná. Další potřebnou složkou je para-xylen, který se vyrábí tzv. „bioformingem“. Takovouto výrobou se zabývá například firma VIRENT, která je schopná vytvořit materiál pro výrobu 100 % BioPET láhve. Jako vstupní materiál používá látky obsahující sacharidy, například z cukrové třtiny a odpadů po zpracování kukuřice. [15]



Obrázek 27: Grafické znázornění výroby BioPET firmou VIRENT [15]

První výskyt takto vyrobených lahví v České republice můžeme datovat do roku 2014, kdy firma Karlovarské minerální vody a.s. začala používat lahve s 30% hmotnostním podílem „BioPET“.



Obrázek 28: Láhev Bon-aqua s až 30% podílem BioPET

Výrobce skutečnost, že je lahev vyrobena z obnovitelných zdrojů, využívá také jako prostředek k upoutání pozornosti spotřebitele, a tedy mimo nižšího dopadu na životní prostředí lahev nabývá přidané hodnoty v rámci prodeje. O tuto láhev může mít zájem nejen spotřebitel preferující danou značku, ale i takový, který se zabývá snižováním uhlíkové stopy svou aktivitou.

Co se týče označování lahví z recyklátu, je toto ošetřeno Nařízením komise (ES) č. 282/2008 ze dne 27. března 2008 a tedy:

„Výrobnímu odvětví by mělo být umožněno uvádět, že obaly obsahují recyklované plasty. Spotřebitelé by však neměli být uváděni v omyl označováním, které se týká recyklovaného obsahu. Pravidla pro označování recyklovaných plastů ve vztahu k obsahu recyklovaných plastů jsou stanovena v normě EN ISO 14021. Aby bylo zajištěno přiměřené informování spotřebitele při označování recyklovaných plastů, je nutno dodržovat průhledná pravidla, např. pravidla stanovená v normě EN ISO 14021 nebo rovnocenné normě.“ [16]

Z hlediska recyklace je nutné věnovat pozornost novým druhům lahví a je zcela nezbytné zkoumat, zdali láhev splňuje požadavky vhodnosti k recyklaci danou technologií. Může se totiž stát, že určitý nový způsob výroby bude v kolizi se způsobem recyklace a následného použití suroviny. Vzhledem k tomu, že BioPET ještě není zcela běžnou součástí procesu, uvedeme příklad na vícevrstvých lahvích. Určité přidané složky menšího hmotnostního podílu mohou mít zásadní vliv na zpracování recyklátu. Daná příměs reaguje s materiálem či chemikáliemi používanými ve výrobě z recyklátu a zásadně mění fyzikální či chemické vlastnosti výsledného produktu. Tím se určitý druh recyklátu stává pro některá zpracovatelská odvětví nevhodný a je nutné ustanovovat nová přípustná složení materiálu.

Firma PETKA CZ si nechala vypracovat studii, kde bylo ověřeno, že BioPET má velmi podobné fyzikálně-chemické vlastnosti jako běžný PET, a není nutné jej tedy vyřídlovat. Tato skutečnost byla podpořena i vlastním provozem zařízení, kdy při zpracování lahví obsahujících BioPET nebyly zaznamenány změny kvality oproti běžným standardům. [7]

2.6 Specifikace požadavků na jakost PET vložek pro potravinářské účely (ISO normy, obsahy nečistot, kontaminace).

Hlavními zákony souvisejícími s recyklací jsou:

- Zákon o obalech 477/2001 Sb.,
- Euro novela zákona č. 185/2001 (154/2010)

Pro každý druh odpadu existuje řada zákonů, norem a vyhlášek, a proto další specifikace vycházejí ze způsobu nakládání s odpadem a jeho následného využití. Proto se zde bude brát zřetel jen na ty předpisy, které přímo souvisejí s recyklací plastů pro potravinářské účely.

Hlavním dokumentem pro Evropské státy je Nařízení komise (ES) č. 282/2008 ze dne 27. března 2008 o materiálech a předmětech z recyklovaných plastů určených pro styk s potravinami a o změně nařízení (ES) č. 2023/2006. Toto nařízení ustanovuje obecné zásady odstranění rozdílů mezi právními předpisy členských zemí EU. Hlavním důvodem je vývoz a dovoz plastového materiálu, kde je třeba zajistit, aby bylo dosaženo stejné kvality pro každý výrobek. [16]

Nařízení se dále zabývá způsoby vedoucími ke schválení výroby recyklace PET pro potravinářské účely.

Zde jsou uvedeny nejdůležitější body tohoto nařízení, týkající se dané problematiky:

2.6.1 NAŘÍZENÍ KOMISE (ES) č. 282/2008

„Plastové obalové odpady obsahují rezidua z předchozího použití, kontaminující látky z nesprávného použití a z nepovolených látek. Je proto nutné stanovit zvláštní požadavky s cílem zajistit, aby materiály a předměty vyrobené z recyklovaných plastů a určené pro styk s potravinami splňovaly požadavky článku 3 nařízení (ES) č. 1935/2004.“

„Směrnice 2002/72/ES stanoví seznamy látek, jejichž použití je povoleno při výrobě materiálů a předmětů z plastů určených pro styk s potravinami. Tyto látky byly vyhodnoceny s ohledem na bezpečnost a pro jejich bezpečné používání byly stanoveny migrační limity. Aby byla zajištěna stejná úroveň bezpečnosti materiálů a předmětů z recyklovaných plastů, měly by se do recyklovaných plastů přidávat pouze povolené monomery a přísady a jejich migrační limity by měly být dodrženy rovněž v případě materiálů z recyklovaných plastů určených pro styk s potravinami.“

„Bezpečnost materiálů a předmětů z recyklovaných plastů zajistí pouze kombinace charakteristik vstupů, účinnosti třídění a efektivnosti procesu ke snížení kontaminace spolu s vymezeným použitím recyklovaných plastů. Tyto jsou specifické pro jednotlivé druhy plastů a použitý proces recyklace. Všechny tyto aspekty lze posoudit společně pouze v individuálních hodnoceních procesů recyklace s následnými individuálními povoleními.“

„Plastový odpad může být kontaminován látkami z předchozího použití nebo náhodným nesprávným použitím plastů nebo látkami pocházejícími z plastů kvality, jež není určena pro styk s potravinami. Jelikož není možné znát všechny možné druhy kontaminace a jelikož jednotlivé druhy plastů mají různou schopnost zadržovat a uvolňovat kontaminující látky, není možné pro konečný produkt stanovit vymezené vlastnosti, které by byly platné pro všechny druhy recyklovaných plastů. Ke kontrole bezpečnosti konečného produktu je proto nezbytná kombinace charakteristik vstupů spolu s odpovídajícím procesem k odstranění možné kontaminace.“

„Při mechanické úpravě, kdy je plastový odpad rozmělněn na malé kusy a vyčištěn, je nutno zvláštní pozornost věnovat odstranění těchto kontaminujících látek. Proces recyklace musí prokázat, že může účinně snížit možnou kontaminaci na úroveň, která nepředstavuje nebezpečí pro lidské zdraví. Kontaminující látky by měly migrovat pouze na úrovních, které jsou srovnatelné nebo značně nižší než úroveň prokázané v provokačních testech tohoto procesu recyklace nebo jinou vhodnou analytickou zkouškou a měly by splňovat požadavky článku 3 nařízení (ES) č. 1935/2004. Posouzení bezpečnosti by mělo ověřit, že proces recyklace splňuje tyto podmínky.“

„Proces recyklace je specifický pro daný podnik, co se týká použité technologie a parametrů procesu. Proto by se měla povolení udělovat pouze pro konkrétní proces.“ [17]

2.6.2 Evropský úřad pro bezpečnost potravin (EFSA)

Posuzování bezpečnosti procesu recyklace by měl provádět Evropský úřad pro bezpečnost potravin (EFSA). Mimo jiné se zabývá zkoumáním rizik spojenými s kontaminací chemickými příměsími při recyklaci a jejich dopadem na lidské zdraví.

Recyklované plastové materiály a předměty z plastů mohou být použity v potravinářském průmyslu pouze pokud obsahují recyklované plasty získané z autorizovaného recyklačního

procesu. Před uvedením na trh je nezbytnou součástí vyjádření EFSA k dané technologii a posouzení zdravotní nezávadnosti.

Tento postup byl ustanoven v článku 5 nařízení (ES) č. 282/20081 ze dne 27. března 2008 o recyklovaných plastech určených pro styk s potravinami a články 8 a 9 nařízení (ES) č.1935/20042 Evropského parlamentu a Rady ze dne 27. října 2004 o materiálech a předmětech určených pro styk s potravinami.

V souladu s článkem 4 nařízení (ES) č 282/2008 EFSA posuzuje, zda je prokázáno v “provokačním testu” nebo jinými vhodnými vědeckými důkazy, že je proces recyklace schopen snížit jakoukoli kontaminaci vstupního materiálu natolik, aby nepředstavovala riziko pro lidské zdraví. Vstupní materiál, jakožto i podmínky použití recyklovaného PET, jsou taktéž součástí hodnocení.

PET vložky pro potravinářské účely musí splňovat stanovené parametry určené pro danou technologii zpracování. V Tabulce 2 je zobrazen příklad konkrétních parametrů. [17] [18]

Tabulka 2: Příklad požadavků na čistotu PET vložek dle EFSA [18]

parametr	jednotky	povolený limit
PVC	ppm	< 30
částice s lepidlem	ppm	< 10
plovoucí nečistoty (PE, PP)	ppm	< 60
kovy	ppm	< 20
sklo	ppm	< 5
jiné nekovové nečistoty	ppm	< 45
zelené PET vložky	ppm	< 500
světlemodré vložky	%	< 10
černý PET a materiály s podobnou hustotou	ppm	< 5
vlhkost	%	< 0,7
pH	-	7 ± 0,5
velikost vložek (min./max.)	mm	6–7
chemické znečištění (mycí residua)	ppm	< 50
Sypná hmotnost	kg/m ³	350–400
IV (vnitřní viskozita)	dl/g	0,75 +/- 0,03

2.6.3 Stanovení účinnosti dekontaminačního procesu recyklace

Pro použití recyklátu v potravinářském průmyslu je zásadní dekontaminace látek, které mohou znečistit materiál, a které tvoří potencionální riziko pro lidské zdraví.

Většina kontaminantů je odstraněna při mechanické recyklaci, tedy například mytím. Pozornost v tzv. „provokačních testech“ je věnována takovým látkám, které nejsou během procesu odstraněny a mohou migrovat do potravin v množstvích, která mohou mít negativní vliv na lidské zdraví. S tím souvisí fyzikální a chemické vlastnosti kontaminujících látek, zejména jejich polarita a molekulová hmotnost.

K prokázání účinnosti dekontaminace se v provokačních testech používají modelové sady kontaminantů. Tyto látky mají různou molekulovou hmotnost i polaritu a jsou zvoleny tak, aby byly zastoupeny všechny druhy kontaminantů.

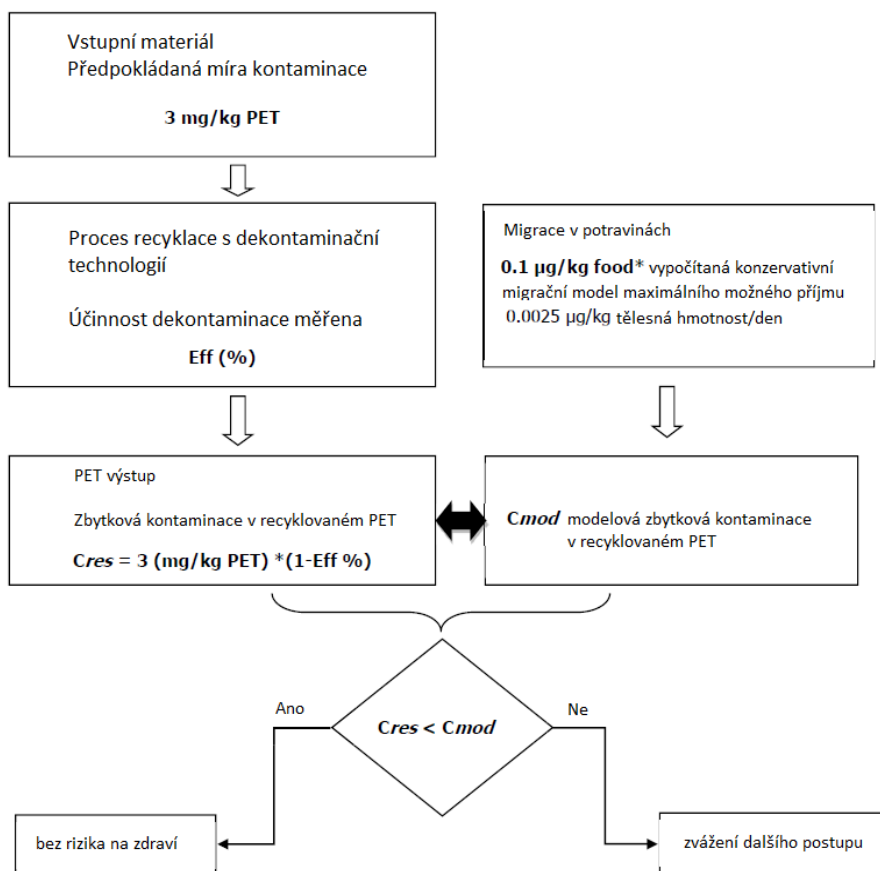
Modelové látky by měly být použity v takových koncentracích, které umožňují jejich snadnou analytickou detekci. Sady modelových látek byly navrženy pro každý polymer v závislosti na jeho zamýšleném použití.

Tabulka 3: Cmod pro nejvíce používané modelové látky

modelové látky	Cmod (mg/kg PET)
toluen	0,09
chlorbenzen	0,09
methylsalicylát	0,13
fenylcyklohexan	0,14
benzofenon	0,16
lindan	0,31
methylstearát	0,32

Pro testování PET se používají látky uvedené v Tabulce 3. Cmod je modelová koncentrace v recyklovaném PET, vypočítaná na základě konzervativních migračních modelů. Výchozí hodnota kontaminace pro každý kontaminant je 3 mg/kg PET. Hodnota zbytkové koncentrace kontaminantů se vypočítává v závislosti na účinnosti dekontaminace a označuje se Cres.

Podle pravidel EFSA nesmí být hodnota Cres vyšší než Cmod. Cmod odpovídá migraci po 1 roce ve 25 °C, a nesmí vést k dietární expozici vyšší než 0,0025 µg/kg tělesné hmotnosti/den (hodnota pro kojence). [19]



Výchozí nastavení pro kojence. Pro dospělé bude kritérium migrace 0.75 µg/kg/potravina

Obrázek 29: Vztah mezi klíčovými parametry pro hodnocení účinnosti dekontaminace

2.7 Informace o technologii na regranulaci PET vložek, přehled přístrojů.

Vzhledem k tomu, že recyklace technologií mokrou cestou neumožňuje splnění všech nutných parametrů pro přímou výrobu produktů z PET, protože čistí PET bez chemických a fyzikálních změn, je nutné rozšířit proces o další zařízení, které spolehlivě odstraní veškerou možnou kontaminaci pod limity ohrožující lidské zdraví.



Obrázek 30: Regranulát firmy NGR [20]

Hlavní přínos nového zařízení by spočíval v dalším stupni čištění výstupního materiálu. Obecně se vločky v takovém zařízení vyčistí díky:

- roztavení
- mechanicky ve vakuu či pod ochrannou atmosférou
- extruzí a filtrací ve vakuu
- krystalizací (granulací) ve vodě

Existuje celá řada firem zabývajících se touto technologií, a proto byly vybrány na popis zařízení dva příklady nejběžněji používaných principů. V Tabulka 4 je uveden přehled několika firem a názvu jejich zařízení na regranulaci.

Tabulka 4: Příklady firem a zařízení zabývajících se danou problematikou

firma	zařízení
Starlinger & Co. Gesellschaft m.b.H.	recoSTAR PET 85 iV+
NGR (Next Generation Recyclingmaschinen GmbH)	F:GRAN 085-20 V LSP UWP
Leistritz Extrusionstechnik GmbH	ZSE 75 MAXXtorque - 36 D
EREMA (Engineering Recycling Maschinen und Anlagen Ges.m.b.H.)	VACUREMA® Prime

Vzhledem k nutnosti vyjádření EFSA o každé technologii zde budou uvedena dle tohoto schématu. Test účinnosti dekontaminace a jeho výsledky budou pro zkrácení uvedeny pouze u jedné technologie.

2.7.1 Starlinger & Co. Gesellschaft m.b.H. dle vyjádření EFSA

Proces recyklace ExtruPET recykluje PET lahve do podoby PET pelet. Recyklované pelety jsou určeny k použití až do 100 % pro výrobu recyklovaných předmětů. Tyto konečné produkty jsou určeny k použití v přímém styku se všemi druhy potravin určených k dlouhodobému skladování při pokojové teplotě.

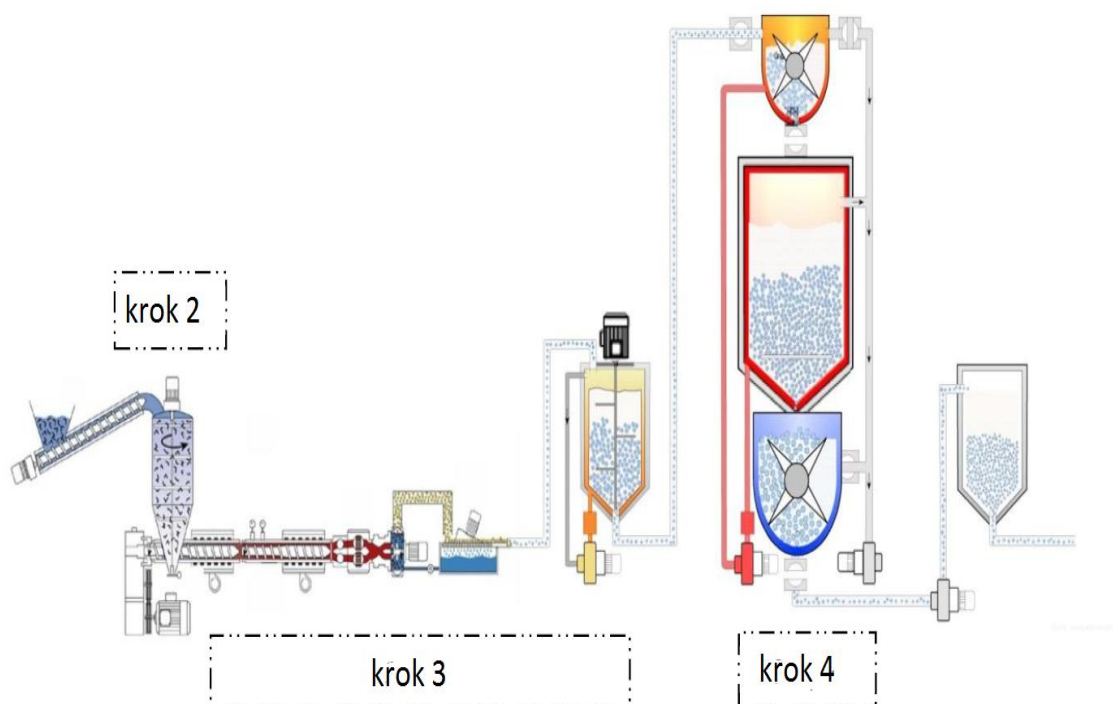
2.7.1.1 Vstupní materiál

Vstupním materiálem jsou PET vložky vyčištěné od kontaminantů do míry stanovené požadavky. Obsah lahví využitých k jiným účelům než potravinářským (mýdla, ústní vody, kuchyňské čističe atd.) je přípustný maximálně do 5 %.

2.7.1.2 Obecný popis technologie

Technologie recykluje PET obaly pocházející ze sběrného systému od spotřebitelů. Zahrnuje 4 kroky:

1. PET lahve jsou vytříděny, promyty horkým louhem, rozdrceny a vysušeny. Vzniklé PET vložky jsou používány jako vstupní materiál pro granulaci
2. Vložky se kontinuálně suší v reaktoru v atmosféře inertního plynu, nebo jsou vysušeny proudem vzduchu při vysoké teplotě.
3. Vložky se dávkuje do extrudéru za sníženého tlaku při vysoké teplotě po předem definovanou dobu zdržení. Následuje krystalizace za vysoké teploty při atmosférickém tlaku.
4. Zkrystalizované pelety jsou přehřátý před vstupem do SSP (solid state polycondensation). SSP pracuje kontinuálně za vysoké teploty, pod vakuem, po předem definovanou dobu zdržení.
5. Kvalita vzniklých pelet je kontrolována na základě vyžadovaných technických parametrů, jako jsou například vnitřní viskozita a barva.



Obrázek 31: Obecné schéma technologie Starlinger IV + ®. Proces pracuje za definovaných provozních parametrů (teplota, tlak, průtok plynu a doba zdržení). [21]

2.7.1.3 Test účinnosti dekontaminace procesu recyklace

- PET vložky byly kontaminovány vybranými chemickými látkami (toluen, chloroform, fenylcyklohexan, benzofenon a lindan). Modelové látky byly vybrány dle pokynů EFSA a FDA.
- Zelené PET vložky s modelovými látkami byly namočeny do roztoku heptan/isopropanol a byly skladovány po dobu 14 dnů při 40 °C.
- Roztok byl dekantován a promyt vodou. Vložky byly usušeny na vzduchu. Byly určeny koncentrace modelových látek.
- Vložky byly vloženy do poloprodučního zařízení přímo do sušící části kroku 2. V každém následujícím kroku byly vložky (následně pelety) odebrány a stanoveny koncentrace modelových látek.
- Byla vypočítána účinnost dekontaminace s ohledem na vyšší koncentrace před sušením.

Tabulka 5: Efektivita dekontaminaci techniky Starlinger IV + ® v chalange testu.

modelové látky	koncentrace modelových látek před krokem 2 (mg/kg PET)	koncentrace modelových látek po kroku 4 (mg/kg PET)	efektivita dekontaminace (%)
toluen	563	< 0.8(a)	> 99.9
chloroform	1 900	< 0.5(a)	> 99.9
fenylcyklohexan	538	< 0.3(a)	> 99.9
benzofenon	694	10.8	98.4
lindan	373	33.9	90.9

Jak je vidět v Tabulce 5, účinnost dekontaminace se pohybovala v rozmezí od 90,9 % pro lindan do více než 99,9 % pro ostatní modelové látky.

S ohledem na vysoké teploty a mnohočetné kroky čištění materiálu může být možná kontaminace mikroorganismy vyloučena a není vyžadována v kontrolních testech.

Klíčovým krokem je krok 4, tedy SSP, nicméně ostatní kroky 2 a 3 (krystalizace, sušení a extruze) jsou také rozhodujícími kroky pro účinnost dekontaminace. Je nutné zaručit výkon dekontaminace také dodržováním teploty, tlaku, průtoku plynů, dobou sušení a zdržení v SSP.

Vzhledem k tomu, že recyklovaný PET je určen k výrobě produktů až ze 100 % recyklátu, jsou použity nejkonzervativnější hodnoty pro kojence.

Tabulka 6: Účinnost dekontaminace “provokačního testu”, zbytková koncentrace modelových látek v recyklovaných PET (C_{res}) a vypočítaná koncentrace modelových látek v PET (C_{mod}) odpovídající modelové migraci 0,1 $\mu\text{g/kg}$ jídla po 1 roce při teplotě 25°C.

modelové látky	efektivita dekontaminace (%)	C_{res} (mg/kg PET)	C_{mod} (mg/kg PET)
toluene	> 99.9	< 0.003	0.09
chloroform	> 99.9	< 0.003	0.10
fenylcyklohexan	> 99.9	< 0.003	0.14
benzofenon	98.4	0.048	0.16
lindan	90.9	0.273	0.31

Testy prokázaly, že hodnota Cres je ve všech případech nižší než Cmod. Bylo prokázáno, že tato technologie je schopna odstranit nepředvídatelnou kontaminaci kvůli neobvyklému využití spotřebitelem na úroveň neohrožující lidské zdraví pokud:

- Jsou dodrženy všechny provozní podmínky alespoň tak přísné, jako byly použity u dekontaminačních testů.
- Vstupní materiál splňuje požadované parametry v souladu s právními předpisy EU.

2.7.1.4 Závěrečné vyjádření

Tato technologie je vhodná pro recyklaci pro potravinářské účely. Vzniklý produkt je určen pro použití až do 100 % pro výrobu materiálů a předmětů pro styk se všemi typy potravin pro dlouhodobé skladování při pokojové teplotě a není považován za zdravotní riziko.

Předměty z takto recyklovaného PET nejsou určeny k použití v mikrovlnné troubě ani v konvenční troubě. [21]

2.7.1.5 Polymerace v pevném stavu (SSP)

Ve vyjádření EFSA není rozvedeno, co je to SSP, a proto je zde uveden stručný popis:

SSP je proces, při kterém jsou PET vločky/pelety ohřívány nad teplotu skelného přechodu, ale pod teplotu bodu tání. Ke kondenzační reakci dochází při teplotě 200–240 °C, což je nižší teplota, než teplota zpracování taveniny (280 °C). Degradací reakce mají malý účinek při dané teplotě zpracování, která ale vede ke zvýšení vnitřní viskozity. Vedlejší produkty SSP jsou průběžně odstraňovány pod tlakem nebo proudem inertního plynu. [22]

2.7.2 Engineering Recycling Maschinen und Anlagen Ges.m.b.H. (EREMA) dle vyjádření EFSA

Podle žadatele jsou recyklační procesy určeny k recyklaci PET výrobků pro výrobu PET pelet s využitím technologie EREMA Basic. Podle žadatele jsou pelety určeny k použití až do:

- i. 75 % ve směsi s novým materiálem na výrobu lahví určených pro styk se všemi typy potravin
- ii. 100 % pro výrobu tepelně lisovaných nádob na potraviny, určených pro styk se všemi druhy potravin s výjimkou balené vody.

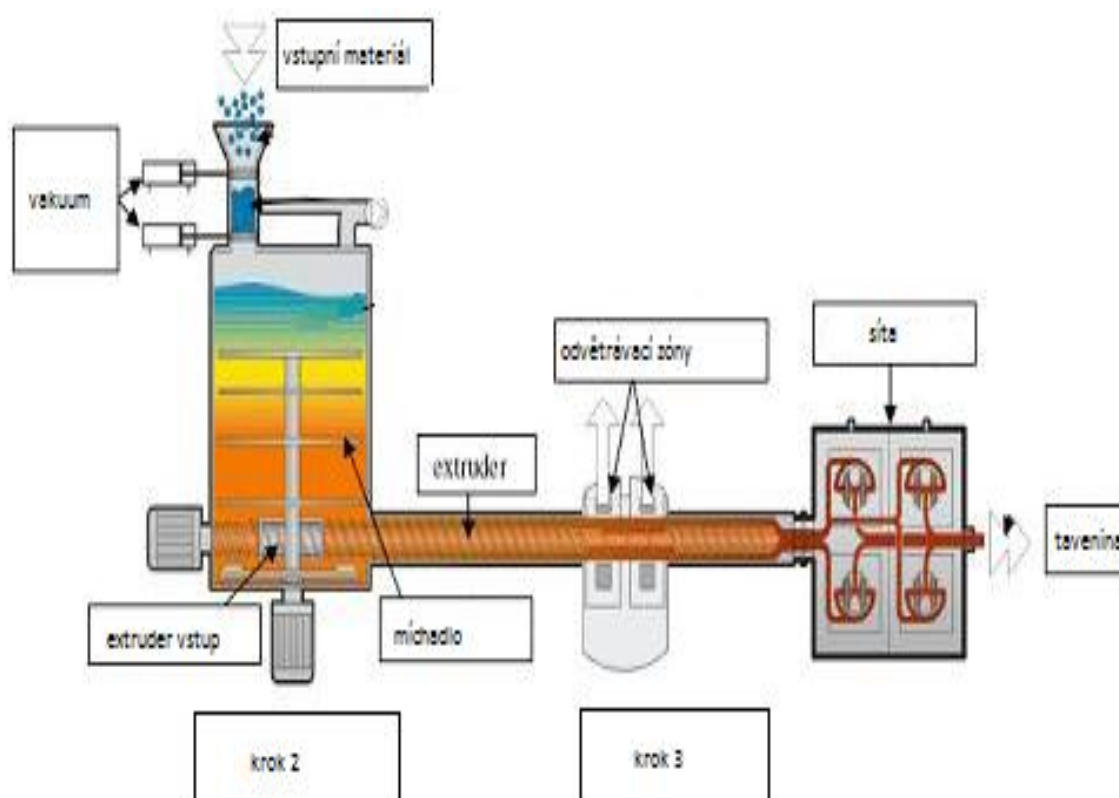
2.7.2.1 Obecný popis technologie (EREMA Basic):

1. PET vločky jsou vyčištěny louhem a jsou zbaveny nečistot. Jsou vysušeny.
2. Krystalizace a dekontaminace v kontinuálním reaktoru:

V tomto kroku jsou vločky přivedeny do kontinuálního reaktoru, vybaveného rotačním míchadlem. Vločky jsou promíchávány pod tlakem, při předem definované teplotě a času zdržení. Zde dochází k odpařování případných nečistot a krystalizaci PET vloček.

3. Extruze

Vločky jsou kontinuálně taveny v extrudéru pod vakuem. Zbytkové pevné částice (např. papír, hliník, atd.) jsou odfiltrovány z extrudovaného plastu před výrobou finálního produktu – pelet.



Obrázek 32: Obecné schéma technologie „EREMA Basic“ [23]

Výroba probíhá za definovaných provozních parametrů (teplota, tlak, doba zdržení), v závislosti na typu aplikace, spolu s procentem možného použití recyklovaného materiálu pro kontakt s potravinami (75 %/100 %).

2.7.2.2 Test účinnosti dekontaminace procesu recyklace

Testy prokázaly, že hodnota Cres je ve všech případech nižší než Cmod. Bylo prokázáno, že tato technologie je schopna odstranit nepředvídatelnou kontaminaci kvůli neobvyklému využití spotřebitelem na úroveň neohrožující lidské zdraví pokud:

- Jsou dodrženy všechny provozní podmínky alespoň tak přísné jako byly použity u dekontaminačních testů.
- Vstupní materiál splňuje požadované parametry v souladu s právními předpisy EU.

2.7.2.3 Závěrečné vyjádření

Tato technologie je vhodná pro recyklaci pro potravinářské účely. Vzniklý produkt je určen pro použití až do 75/100 % pro výrobu materiálů a předmětů pro styk se všemi typy potravin pro dlouhodobé skladování při pokojové teplotě a není považován za zdravotní riziko. Předměty z takto recyklovaného PET nejsou určeny k použití v mikrovlnné troubě ani v konvenční troubě. [23]

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Posouzení rozdílu kvality PET regranulátu k potravinářským účelům

Pro posouzení rozdílů produktů technologií konkrétních firem byly vybrány následující vzorky:

- Vzorek vloček firmy PETKA CZ, a.s.
- Nově vyrobené pelety (virgin PET)
- Regranulát z vloček firmy PETKA CZ, a.s. nepotravinářské kvality (non food grade)
- 2 x vzorek regranulátu vloček firmy PETKA CZ, a.s. potravinářské kvality (food grade)

Tyto vzorky byly vybrány tak, aby bylo možno získat širší obraz o dané problematice. Vzhledem k tomu, že všechny vzorky získané z technologických zkoušek firem byly zpracovány procesy schválenými EFSA, není zde předmětem zkoumání, zdali jsou vhodné, ale jestli existují rozdíly, a který nejlépe splňuje požadavky pro možné rozšíření výroby PETKA CZ, a.s.. Dále vzhledem k tomu, že se jedná pouze o technologické zkoušky, nelze vyvodit jasné závěry, protože v provozních podmínkách se mohou projevit nepředvídatelné skutečnosti. Je zde na místě zmínit také fakt, že konečná technologie bude vybrána i na základě interních pravidel, a proto zde nebude uvedena konkrétní jedna vybraná technologie, ale spíše zde budou nastíněny možnosti dalšího postupu.

3.1.1 Výroba vzorků

Byly vyrobeny vločky čiré barvy v zařízení PETKA CZ, a.s. dle platných norem (2.2). Byly vyhodnoceny dle principů popsaných v kapitole 2.3. Byly vyhodnoceny jako splňující parametry míry maximální kontaminace dle EFSA. Byly zaslány několika vybraným firmám.

PET vločky byly zpracovány na vybraných zařízeních, která vyrábí PET pelety splňující parametry pro použití pro potravinářské použití, zde pod zkratkami FG 1,2 a 3.

Jako srovnávací vzorky byly použity PET vločky vyrobené v PETKA CZ (PET_F), nově vyrobené pelety (PET_V) a pelety pro nepotravinářské účely (PET_NFG).

Tabulka 7: přehled použitých zkratk označující vzorky

zkratka	popis
PET_F	PET vločky
PET_V	nově vyrobené pelety
PET_NFG	regranulát nepotravinářské kvality
PET_FG1,2	regranulát potravinářské kvality
PET_FG3	regranulát potravinářské kvality

3.1.2 Výsledky technologických zkoušek firem na PET vločkách

PET vločky byly analyzovány dle běžných norem v rámci firmy PETKA CZ, a.s. Jako srovnávací analýza byly použity nezávislé testy firem, které konkrétní Big Bagy vloček zpracovaly a analyzovaly v rámci technologické zkoušky výroby pelet.

Jak je vidět z Tabulky 8, výsledky nezávislých zkoušek potvrdily vhodnost konkrétních vyrobených Big Bagů vloček pro regranulaci k potravinářským účelům. Můžeme také říci,

že vybrané technologie byly shledány vhodnými pro regranulaci těchto vloček, protože došlo k jejich zpracování bez možných komplikací.

Tabulka 8: Posouzení vhodnosti PET vloček vybraných Big Bagů firmy PETKA CZ, a.s. pro výrobu granulátu k potravinářským účelům dle firem na regranulaci

vzorek: 100 g; teplota: 210 °C; čas: 30 min, vločky číré			
parametry:	PETKA CZ		povolené limity
PVC	20 ppm	OK	30 ppm
částice s lepidlem	450 ppm	OK	4000 ppm
etikety	0 ppm	OK	20 ppm
polyolefiny	0 ppm	OK	60 ppm
polyamid	0 ppm	OK	50 ppm
kov	0 ppm	OK	20 ppm
barevné PET vločky	0 ppm	OK	30 ppm
vícevrstvé vločky	0 %	OK	10 %
jiné znečištění (organické, guma, ...)	0 ppm	OK	10 ppm
vlhkost	0,30 %	OK	0,60 %
PET prach	0,05 %	OK	0,10 %
velikost vloček (min./max.)	8-10 mm	OK	8-10 mm
Sypná hmotnost	315 g/l	OK	290 g/l
IV (inherentní viskozita)	0,801 dl/g	OK	0,75–0,85 dl/g

3.1.3 Viditelná kontaminace, změny po zahřátí

Vzorky byly vizuálně zkontrolovány a byly zaznamenány viditelné kontaminace, nebo jakékoli jiné odlišnosti od standardu.

- Bylo naváženo 100 g vzorku s přesností na desetinu gramu na analytických vahách do hliníkových krabiček.
- Vzorky byly sušeny po dobu 30 minut při teplotě 200 °C a poté chlazeny při laboratorní teplotě po dobu 40 minut.
- Následně byly zváženy a zkontrolovány viditelné změny v barevnosti a struktuře.
- Byla vypočítána procentuální změna vlhkosti.



Obrázek 33: PET_F před (vlevo) a po tepelné expozici (vpravo)

PET_F po tepelné expozici částečně zkrystalizovaly do mléčné barvy, také se zvýraznily žluté vločky – blokátory. Bez další viditelné kontaminace. Dle očekávání PET_F obsahují blokátory, které by se měly v krocích regranulace odstranit.



Obrázek 34: PET_V před (vlevo) a po tepelné expozici (střed), kontaminace (vpravo)

PET_V obsahoval 1 kus černé pelety. Po expozici se část vzorku slepila do větších celků, které ovšem šlo rozdělit do původních jednotlivých pelet. Toto může být zapříčiněno aditivou, která se v průběhu výroby produktu odstraní. Trochu překvapivé je, že i v PET_V jsou pozorovány cizorodé částice. Toto může být způsobeno dodatečnou kontaminací v konkrétním vzorku.



Obrázek 35: PET_NFG před (vlevo) a po tepelné expozici (střed), kontaminace (vpravo)

PET_NGR před zahřátím obsahoval viditelně jinak barevné pelety. Byly patrné „černé tečky“ na několika peletách. Vzorek dále obsahoval různé velké pelety (průměr od 0,5–1 cm).

PET_NFG viditelně obsahuje i jiné příměsi než jen čistý PET. Toto je ovšem zcela očekávatelný výsledek vzhledem k nižším požadavkům na kvalitu vstupního materiálu a míru vyčištění v průběhu výroby pelet.



Obrázek 36: PET_FG1,2 před (vlevo) a po tepelné expozici (střed), kontaminace (vpravo)

PET_FG1,2 neobsahoval viditelnou kontaminaci. Lze ho ovšem rozdělit dle barvy na „bílou“ frakci a „průhlednou“. Po expozici se obě frakce staly bílými.

Poněkud zarážející je nehomogenita PET_FG1,2, která se ale ztrácí při vyšší teplotě. Toto může naznačovat různý stupeň krystalizace ve vzorku v rámci použité technologie. Vzorek byl proto rozdělen na dva samostatné a byl dále zkoumán důvod rozdílné barvy.



Obrázek 37: PET_FG3 před (vlevo) a po tepelné expozici (střed), kontaminace (vpravo)

PET_FG3 obsahoval světle modrou peletu. Před i po expozici si zachovával stejnou barvu a nebyla pozorována viditelná kontaminace. Toto je pravděpodobně způsobeno vstupním materiálem, kdy nelze zaručit 100 % nepřítomnost světle modrých vloček.

Jak bylo předpokládáno, PET vločky obsahují částice, které se mají v průběhu regranulace odstranit. PET_V má stále stejnou, jasně bílou barvu. PET_FG1,2,3 vykazují vysokou vizuální čistotu s drobnými odchylkami. U PET_NFG bylo pozorováno znečištění příměsemi. Můžeme tedy říci, že technologie pro potravinářské účely vykazuje lepší schopnost čištění materiálu než nepotravinářská.

3.1.4 Vlhkost, sypná hmotnost

Jak bylo zmíněno v předchozím bodě, byla změřena procentuální vlhkost vzorku a byla stanovena sypná hmotnost.

- Byl navážen 1 g vzorku s přesností na desetinu gramu. Byl spočítán počet pelet na 1 gram vzorku.
- Byla stanovena sypná hmotnost jako u standardních vzorků výroby (viz.:2.3.6).
- Výsledky byly zaznamenány do tabulky.

Tabulka 9: Vlhkost, počet kusů a sypná hmotnost vzorků.

zkratka	vlhkost (%)	počet kusů (ks/g)	sypná hmotnost (kg/m ³)
PET_F	0,3	-	315
PET_V	0,29	29	813
PET_NFG	0,15	37	847
PET_FG1,2	0,18	37	847
PET_FG3	0,14	37	834

Jak je vidět z Tabulky 9, vlhkost vzorků byla nestandardně nízká. Tuto hodnotu ale nemůžeme brát zcela vážně, protože po obdržení přepracovaného materiálu byly odebrány vzorky, které byly uskladněny v laboratoři za stálé teploty. Tato teplota je výrazně vyšší než při skladování v technických budovách. Vlhkost silně závisí na konkrétním místě a způsobu skladování celé výroby. Navíc ve většině technologií je jako první krok zařazeno dosušování vstupního materiálu na konstantní vlhkost, aby nedocházelo k neočekávaným reakcím s nadbytečnou vodou. Můžeme ale říci, že žádný ze vzorků nepřekročil povolenou míru vlhkosti.

PET_NFG a PET_FG1,2 měly stejnou nejvyšší sypnou hmotnost. PET_V má oproti regranulátům výrazně nižší sypnou hmotnost. Když vezmeme v úvahu i počty kusů na gram, můžeme říci, že nejlepších výsledků v rámci poměru objem/hmotnost dosahovaly vzorky PET_NFG a PET_FG1,2. U PET_F nebylo možno stanovit počet kusů, protože velikost vloček je značně větší než u pelet, a nejsou všechny stejné velikosti.

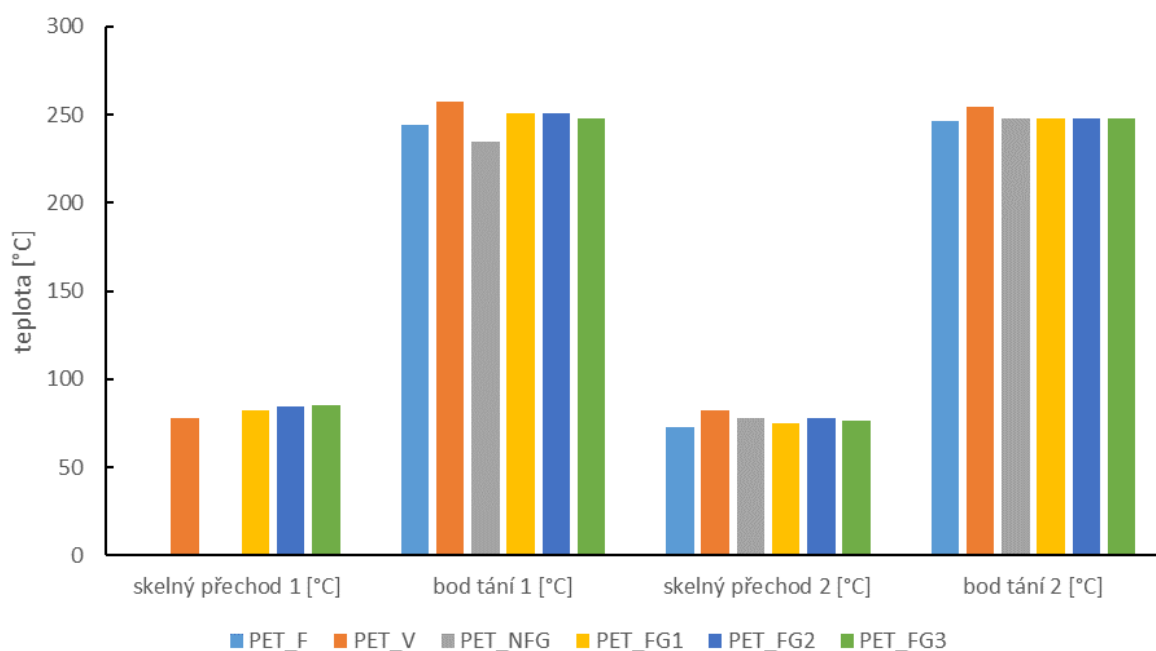
V závislosti na sypné hmotnosti je třeba uvést jednu z nesporných výhod pelet, a to jejich vysoká hmotnost v poměru k objemu. Při přepracování vloček na pelety získáme objemově o 2/3 menší Big Bag, než byl původní, což značně usnadňuje manipulaci a bezpečnost práce. Takový Big Bag má nižší těžiště a je celkově menší, tudíž lépe manipulovatelný s nižším rizikem převrácení.

Co je vhodné zde zmínit je také výhodnost tvaru pelet. Vločky jsou poměrně nestálého tvaru a je třeba je do Big Bagu udusávat a jinak snižovat jejich objem. Pelety mají všechny stejný, definovaný tvar. Využití do budoucna spatřuji hlavně v přepravě v tancích místo skládání na kamiony. Hlavní výhodou je, že do jednoho tanku lze naložit až čtyřnásobně více materiálu než na jeden kamion s vločkami, čímž se značně snižují náklady na přepravu materiálu. Také následná manipulace, kdy se takto dovezený materiál „přesaje“ do velkých skladovacích sil, a dále je šnekovými dopravníky kontinuálním procesem dopraven přímo na vstup výrobního zařízení, je výrazně snazší. [7] [9]

3.1.5 Diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC)

Pro bližší zkoumání chování vzorků v tavenině byla použita metoda DSC. Pozornost byla věnována teplotní historii vzorků v prvním cyklu ohřevu a v druhém cyklu byla studována čistota materiálu.

- Byly naváženy vzorky o hmotnosti 2–5 mg, byly vloženy na hliníkovou pánvičku typu HA a hermeticky uzavřeny. Jako referenční vzorek byla použita prázdná pánvička.
- Měření proběhlo na zařízení DSC T140908, Tzero Hermetick Lids.
- Vzorky byly zahřívány a ochlazovány rychlostí 20 °C/min v teplotním rozsahu měření 40–320 °C. U vzorků byly změřeny dva cykly.
- Z DSC záznamů byla vyhodnocena teplota a teplo tání a teplota skelného přechodu.



Graf 1: Teplota skelného přechodu a bodu tání v cyklu 1 a 2

Jak je vidět z Grafu 1, skelný přechod v cyklu 1 nastal u většiny vzorků okolo teploty 82°C. PET_V vykazoval o 5 °C nižší teplotu. U PET_F a PET_NFG se nepodařilo spolehlivě určit, při jaké teplotě dochází ke skelnému přechodu.

Teplota tání v prvním cyklu se pohybovala u vzorků kolem teploty 249°C. U vzorku PET_NFG došlo k tání o 15 °C níže než u ostatních.

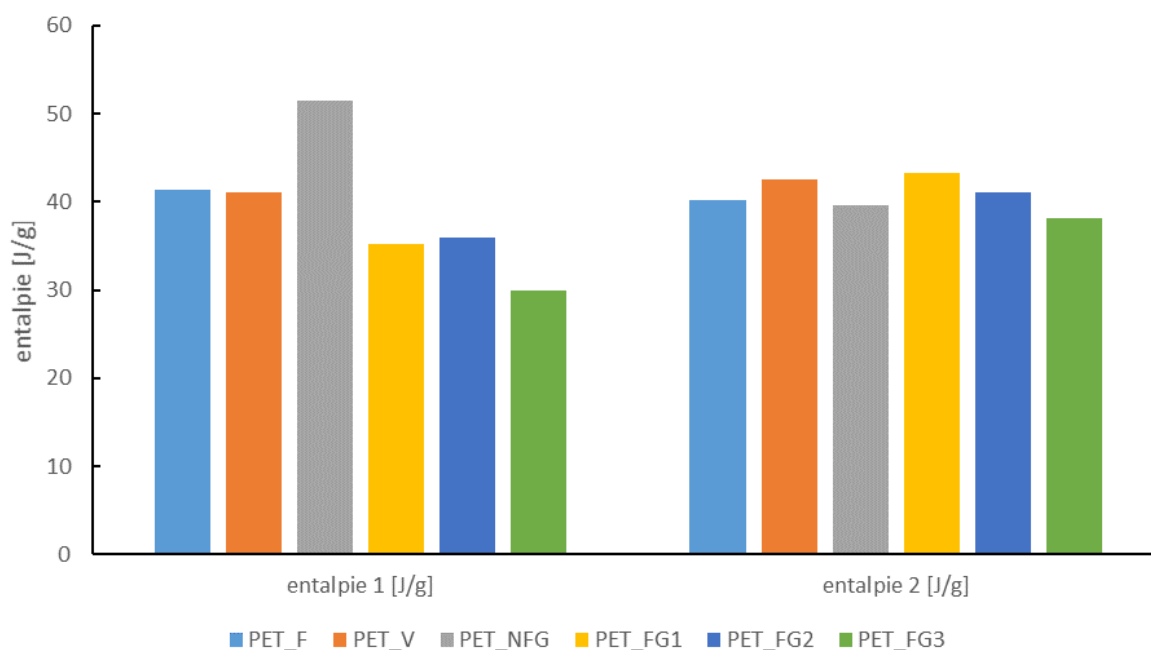
V cyklu 2 proběhl skelný přechod u většiny vzorků okolo teploty 76°C. Pouze PET_V vykazoval vyšší teplotu a to o 5°C.

Bod tání v cyklu 2 u všech vzorků proběhl okolo teploty 248°C. Pouze u PET_V 5 °C výše.

Jak si lze na první pohled všimnout v Grafu 2, při prvním cyklu byla hodnota entalpie PET_NFG o 10 J/g vyšší než u PET_F a PET_V, které dosahovaly zhruba hodnoty 41 J/g. Vzorky PET_FG1 a FG2 dosahovaly hodnoty zhruba 35 J/g. PET_FG3 měl nejnížší hodnotu entalpie, a to 30 J/g.

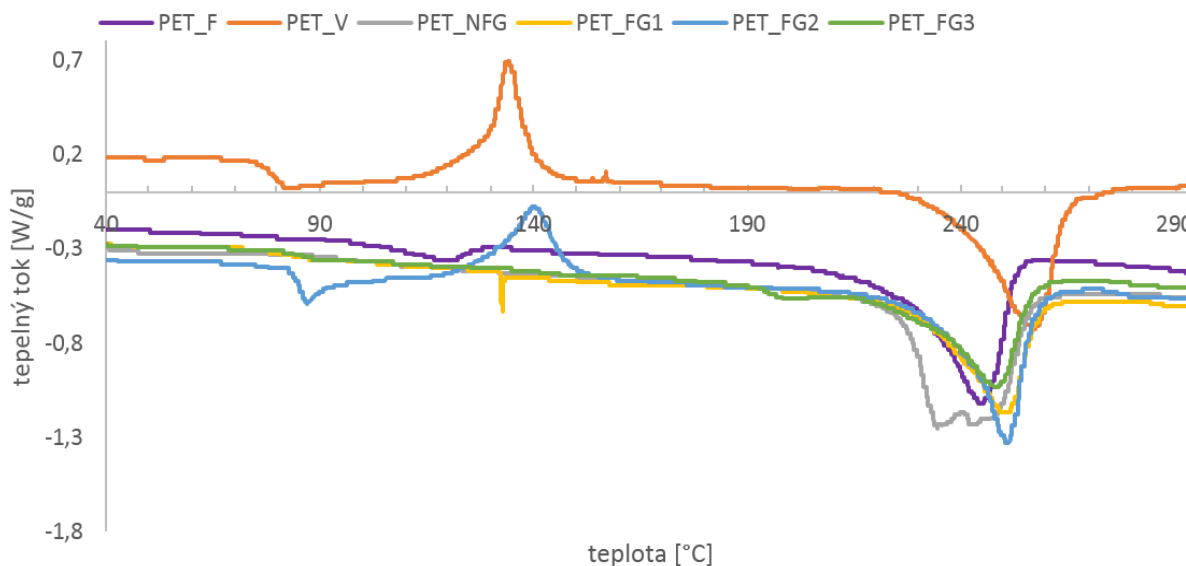
V druhém cyklu dosahovaly vzorky PET_F, PET_NFG a PET_FG3 entalpie 40 J/g. PET_V a PET_FG1 dosahovaly hodnoty 43 J/g.

U PET_FG3 je nejvýraznější nízká hodnota entalpie oproti ostatním vzorkům. Toto může být způsobeno nízkou krystalinitou nebo přítomností většího množství amorfního PET.



Graf 2: Entalpie bodu tání v cyklu 1 a 2

Jak je vidět z Grafu 3, vzorky PET_NFG, FG1 a FG3 vykazují podobnou tepelnou historii i přes různé technologie zpracování. U PET_V by zvýšení tepelného toku při teplotě 130 °C mohlo znamenat, že docházelo ke chladné krystalizaci – tedy vzorek byl při výrobě rychle zchladen, totéž platí i u vzorku PET_FG2 při teplotě 140 °C. U vzorku PET_FG1 je při teplotě 130 °C je patrný pokles, který mohl být způsobený změnou tvaru vzorku při zahřívání.



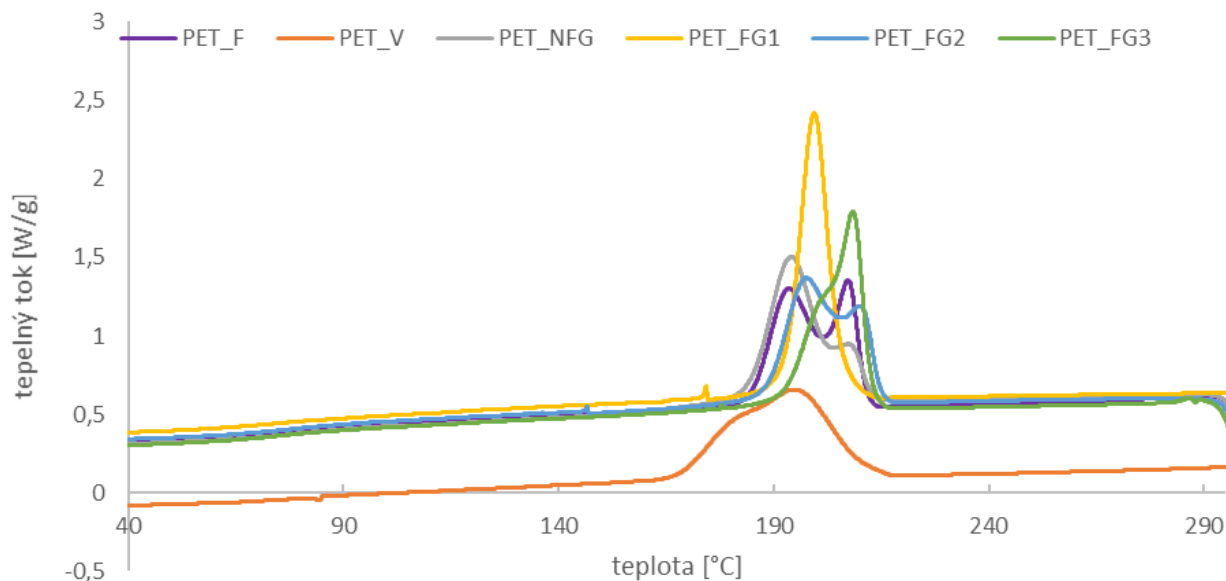
Graf 3: Oohřev 1 pro všechny vzorky

U PET_V a PET_FG2 je kolem teploty 90 °C jasně vidět skelný přechod. U ostatních vzorků je tento přechod spíše pozvolný a probíhá v delším teplotním intervalu.

U PET_F je patrný pokles okolo teploty 120 °C, což by mohlo znamenat, že vzorek obsahuje povrchové nečistoty. Toto se ale neprojevilo v druhém cyklu, takže mohlo dojít k promíchání se vzorkem a začlenění do struktury bez dalších projevených změn.

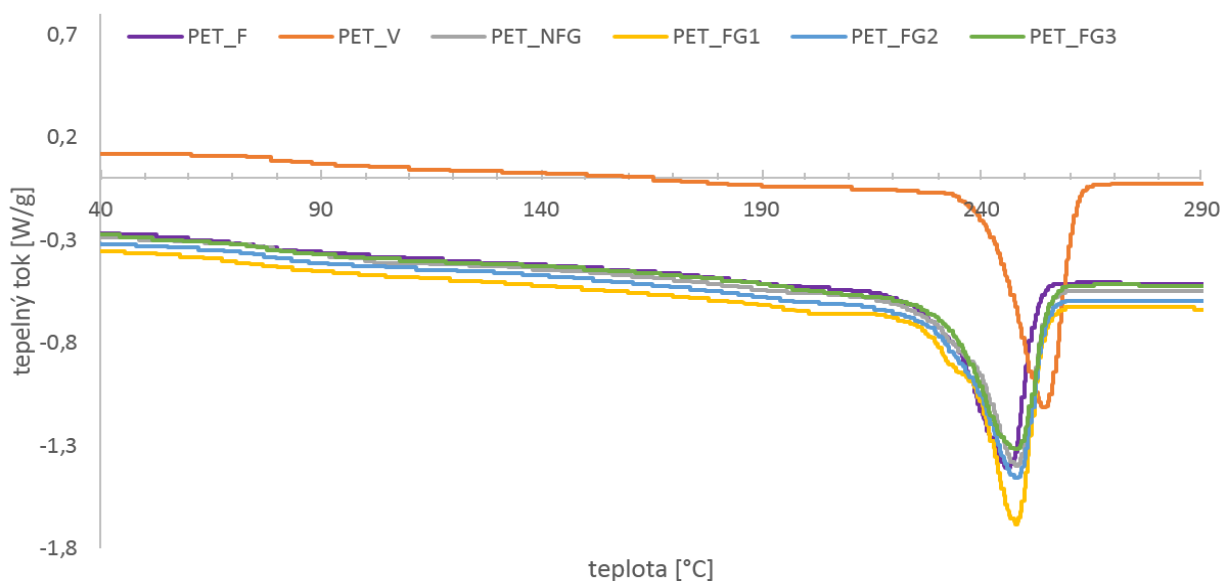
U PET_NFG není zcela zřetelné, kdy nastal skelný přechod. Toto může být zapříčiněno různě dlouhými řetězci PET, nebo například tím, že je vzorek značně zkrystalizovaný.

Můžeme tedy říci, že i přes různé technologie výroby se při prvním ohřevu vzorky regranulátu od sebe výrazně nelišily. Výjimkou je zde PET_V a PET_FG2, které se výrazně odlišují od ostatních, ale jsou si podobné. To by mohl znamenat, že rozdílná vizuální barevnost ve vzorku PET_FG1,2 je způsobena rozdílným stupněm krystalizace při výrobě.



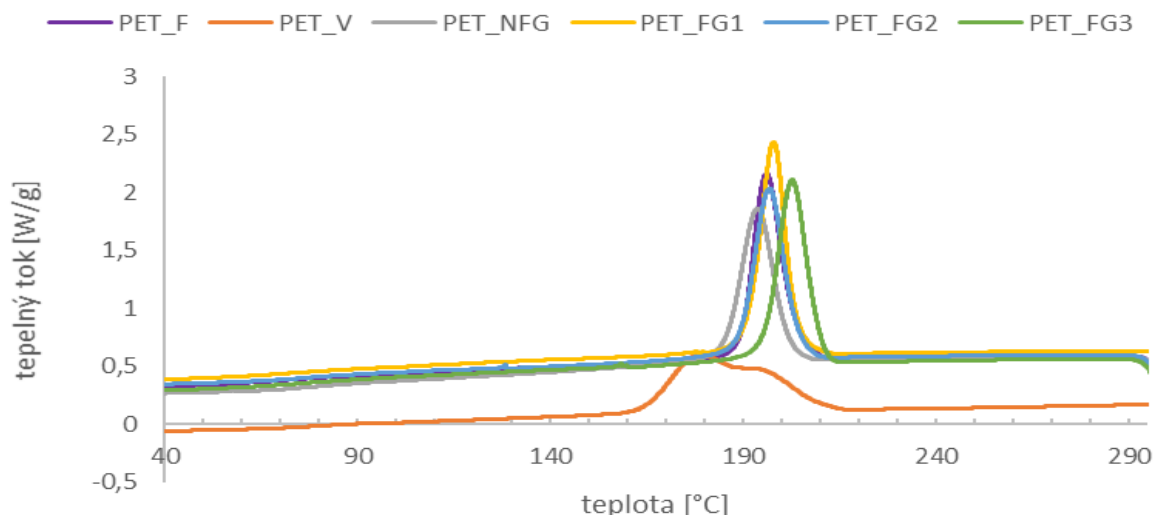
Graf 4: Chlazení 1 pro všechny vzorky

Z Grafu 4 vyplývá, že všechny vzorky vykazovaly podobné chování při chladnutí. Jedinou výjimkou je zde opět PET_V, který dosahoval výrazně jiných hodnot.



Graf 5: Ohřev 2 pro všechny vzorky

Prvním cyklem byla smazána teplotní historie vzorků a v druhém cyklu byla zkoumána míra vyskytujících se nečistot a jejich vliv. Jak vidíme v Grafu 5, všechny vzorky vykazovaly stejné chování při druhém ohřevu. Jedinou výjimkou je zde opět PET_V, který dosahoval jiných hodnot. Dá se tedy říci, že vzorky neobsahují vysoké množství nečistot měnících parametry, nebo se ve všech vyskytují v podobném množství.



Graf 6: Chlazení 2 pro všechny vzorky

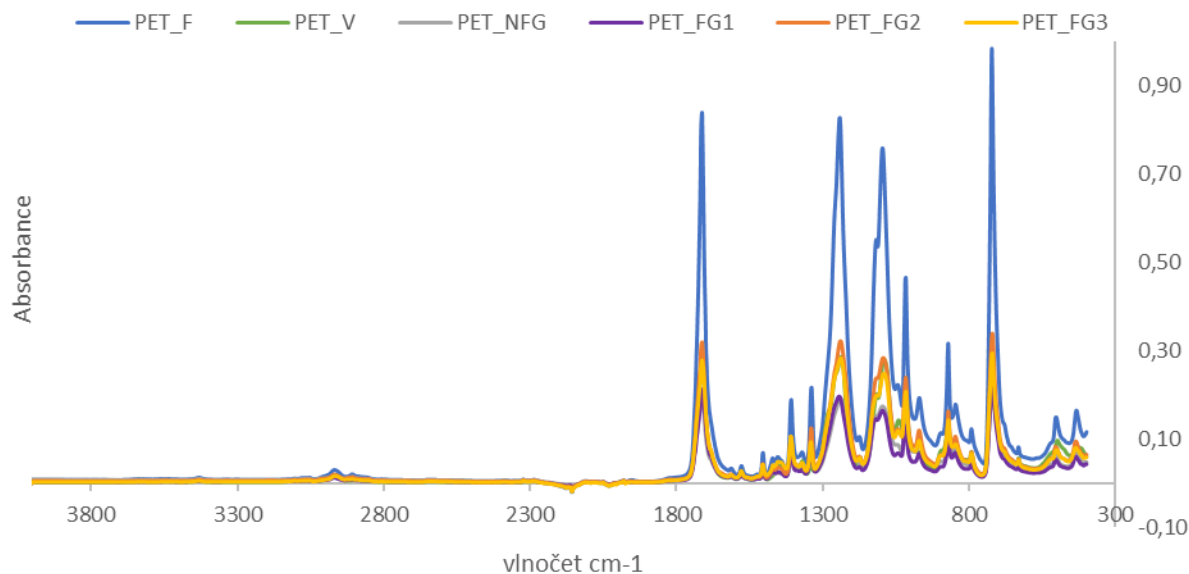
Z celkového hlediska můžeme tedy říci, že mezi vzorky existují rozdíly v rámci teplotní historie. Největší míry rozdílnosti dosahuje vzorek PET_V, který se chová rozdílně od všech ostatních. Zbylé vzorky můžeme nazvat podobnými. Pozorované rozdíly a jejich klady a zápory je nutno ale porovnat na základě parametrů a požadavků při řešení konkrétní technologie.

Vzhledem k tomu, že toto měření mělo za cíl zjistit, jestli existují nějaké zásadní rozdíly mezi vzorky pro potravinářské použití, které se nepotvrdilo, bylo opakování měření za účelem zpřesnění konkrétních hodnot vyhodnoceno jako nadbytečné. Stanovení přesných hodnot se jeví jako smysluplné u jedné konkrétní technologie, která bude vybrána na základě dalších parametrů.

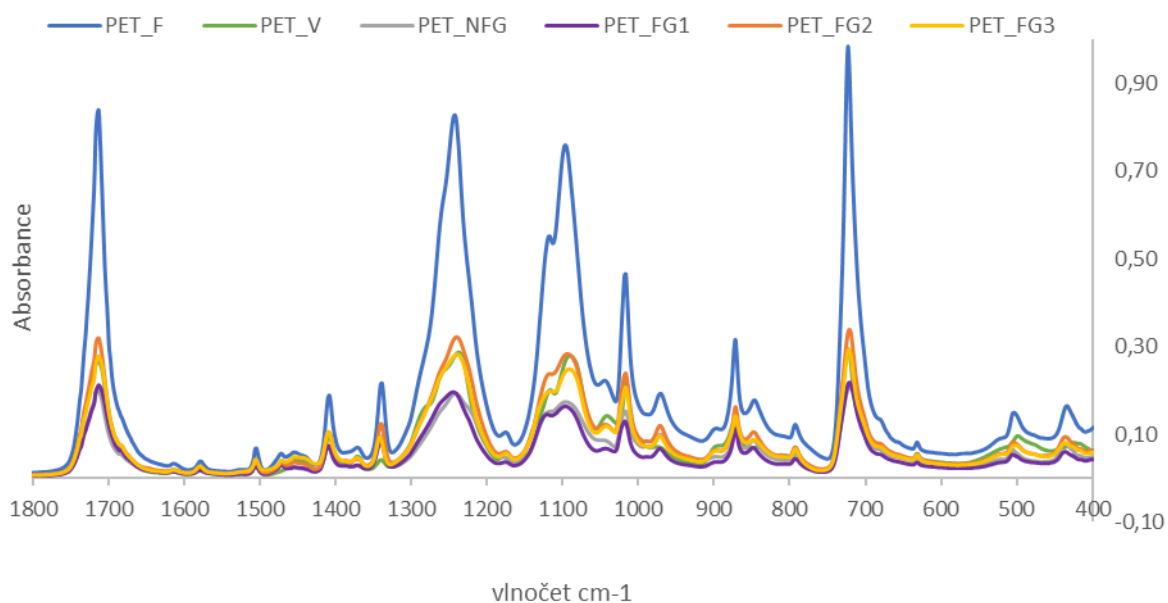
3.1.6 Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací (FT-IR)

Pro zkoumání strukturní charakterizace materiálu byla zvolena metoda FT-IR.

- Byla změřena spektra všech vzorků pomocí přístroje Nicolet iS50 FT-IR.
- Metoda analýzy: ATR reflexní spektra, počet scanů 128, rozlišení 4 cm^{-1} .
- Záznamy spekter byly vloženy do jednoho grafu a byla porovnávána jejich podobnost.
- Výsledná spektra byla porovnána s databázemi a jinými měřeními recyklovaného PET[7]



Graf 7: Spektra vzorků pomocí FT-IR



Graf 8: Spektra vzorků pomocí FT-IR, výřez

Jak je vidět z grafů, žádný ze vzorků nevykazuje lišící se tendence polohy píků, pouze v míře intenzity. Největší rozdíly intenzity byly pozorovány u vzorku PET_F, což může být způsobeno rozdílem formou vzorku PET vloček a PET granulí u ostatních vzorků. [24]

3.1.7 Zhodnocení rozdílu kvality PET granulátu

Máme-li posoudit všechny zjištěné vlastnosti kvality PET granulátu, musíme dospět k závěru, že rozdíly mezi granulátem potravinářské kvality jsou zanedbatelné, nebo jsou příhodným vodítkem k vybrání nejvhodnější technologie pro konkrétní výrobu.

Dále byla prokázána vhodnost technologií pro regranulaci PET vloček konkrétních Big Bagů k potravinářským účelům, za předpokladu dodržení všech parametrů dle ustanovení EFSA.

3.2 Vlastní testy na PET lahvích a PET vločkách

3.2.1 Etikety a jejich analýza složení

Jedním z největších zdrojů kontaminace se stávají etikety. Jsou neoddělitelnou součástí zvýšení zájmu spotřebitele o produkt. Čím je etiketa zajímavější, barevnější a větší, tím více upoutá spotřebitelovo oko a donutí ho zamyslet se nad koupí. Toto ovšem sebou přináší nové způsoby výroby etiket, a především měnění již běžně používaných materiálů. Například je již všední součástí recyklace pečlivé třídění celopotahovaných PET lahví, jejichž etiketa je často tvořena PVC a nelze ji odseparovat v průběhu recyklace. Proto je nezbytné se o tuto oblast stále zajímat a rozšiřovat znalosti o materiálu, který vstupuje do zařízení. Nejde jen o samotnou kvalitu PET (například BioPET 2.5), ale i o konkrétní druhy etiket. V průběhu let se mění složení materiálu přicházejícího do zařízení a je nutné na tyto změny efektivně, ale hlavně rychle, reagovat.

Jedním z mnoha kroků k udržení stálé kvality je pořízení VARISORTU (viz. 2.2.2) na vstupu do zařízení. Dle průběžných hodnocení můžeme říci, že toto zařízení výrazně přispívá k odstranění lahví nevhodných k recyklaci a nepřehlédnutelně přispívá k ulehčení práce pracovníkům.

Díky této technologii je fáze „ruční třídění“ již z větší části kontrolou vstupního materiálu a dává tímto prostor na to, aby se pracovníci zaměřili na konkrétní problematické aspekty (například kontaminaci uvnitř lahví, lahve nesplňující parametry pro třídění jen z části, atd....)

Zatím ale neexistuje ucelený, jasně definovaný přehled lahví, které jsou vhodné k recyklaci mokrou cestou, a které ne. Pracovníci se řídí víceméně zkušeností a zaužívanými postupy.

Proto jedním z cílů této práce bylo prozkoumat diverzitu přichozího materiálu a vytvořit seznam, který by mimo jiné uváděl analýzu etikety láhve.

3.2.1.1 Přehled PET lahví

V průběhu několika měsíců byly sbírány lahve vyskytující se v materiálu vstupujícím do zařízení. Bylo analyzováno více než 200 různých kusů lahví. Ze získaných dat byla vytvořena databáze. Lahve byly rozděleny do 16 skupin dle vizuálních charakteristik a byla vypracována „brožura“ s přehledem lahví a jasným určením, které jsou nevhodné k recyklaci.

U lahví bylo zkoumáno:

- Je-li lahev z PET
- Plave-li etiketa
- Jak se změní barva, tvar a struktura etikety i lahve po zahřátí na 200 °C po dobu 30 minut (obsahuje-li lahev blokátory, nebo je viditelně vícevrstvá)
- Obsahuje-li lahev části, které jsou nevhodné k recyklaci touto technologií
- Z jakého materiálu je etiketa a jestli je platné obecné ustanovení, že všechny etikety jsou z PP, PE, PVC, anebo z papíru
- Je-li platné obecné přesvědčení, že lahve od stejného výrobce mají etiketu ze stejného materiálu

Dle všech výše zmíněných parametrů byl vypracován „Přehled PET lahví a posouzení jejich vhodnosti pro recyklaci technologií mokrého praní v zařízení PETKA CZ, a.s.“

3.2.1.2 Skupiny analýzy

Analyzované lahve byly rozděleny do 16 skupin dle vizuální změny etikety (změny barvy, tvaru, velikosti a struktury) před a po tepelné expozici. Pro jednodušší orientaci byly lahve z podobných skupin seskupeny do 5 logických celků na základě nejvýraznější charakteristiky. Některé skupiny se od sebe liší pouze barevnou změnou, ale ostatními parametry jsou si navzájem velmi podobné. Tyto rozdíly jsou důležité při přesné analýze, ale pro použití v provozních podmínkách jsou zbytečně detailní a mohly by být zavádějící.

11 skupin bylo určeno jako vhodných ke zpracování (označení „ANO“). 4 skupiny byly vyhodnoceny jako nevhodné (označení „NE“).

Dle výsledků analýzy můžeme tedy láhve rozdělit na skupiny:

- Láhev je celopotahovaná a etiketa po oddělení od lahve zachovává tvar → skupina analýzy a, n, p.
- Etiketa je celonalepená a nejde oddělit od láhve → skupina m.
- Etiketa láhve je papírová → skupina L.
- Etiketa je z vnitřní strany bílá a lehce oddělitelná od láhve → skupina b, c, d, e.
- Etiketa je v některých částech průhledná a lehce oddělitelná od láhve → skupina f, g, h, i, j, k.
- Láhev není označena skupinou → existuje bližší specifikace, která ji ze zavedených skupin vyřazuje. [13]

Tabulka 10: Přehled skupin analýzy a jejich hlavní charakteristiky [13]

charakteristika:	skupina:	vhodná k recyklaci
celopotahovaná	a, n, p	NE
celonalepená	m	NE
papírová etiketa	L	ANO
bílá etiketa	b, c, d, e	ANO
průhledná etiketa	f, g, h, i, j, k	ANO

3.2.1.1 Skupiny vhodné pro recyklaci

Dále jsou zde uvedeny skupiny, které byly vyhodnoceny jako vhodné pro recyklaci technologií mokrého praní. Je zde vždy uvedena skupina, stručná charakterizace etikety (případně i lahve, pokud má specifické znaky). Je také vždy zobrazen stav etikety před zahřátím na 200 °C a po zchladnutí.

Vzhledem k množství lahví vhodných pro recyklaci zde bude uvedeno jen několik vybraných skupin, u kterých jsou změny po zahřátí nejvíce rozdílné a byla u nich prokázána shoda s kontaminanty zůstávajícími v PET drti i po čištění přes S+S (viz.3.2.2).

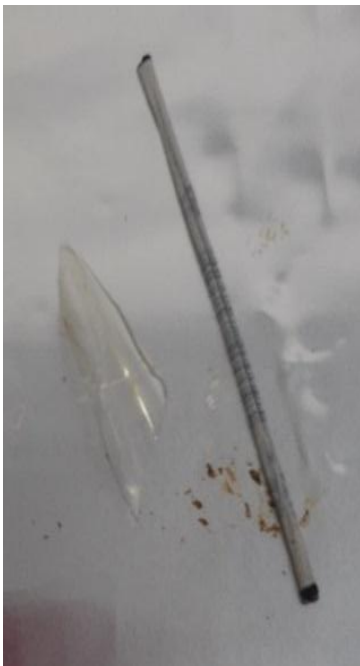
Tabulka 11: Skupiny analýzy vhodné pro recyklaci

Skupina analýzy:	c	
Charakterizace etikety: Lehce oddělitelné etikety, které se vyznačují vnější stranou výrazně stříbrnou. Vnitřní strana je buď bílá, nebo také stříbrná. Po analýze se změní v křehký roztřepený útvar.	Před zahřátím 	Po zahřátí 
Skupina analýzy:	d	
Charakterizace etikety: Etikety z vnější strany barevné, z vnitřní strany bílé. Snadno se oddělují od láhve. Po zahřátí si zachovávají původní barvy, jen se mění v křehký roztřepený útvar.	Před zahřátím 	Po zahřátí 
Skupina analýzy:	h	
Charakterizace etikety: Průhledné etikety s výrazným barevným tiskem. Lehce oddělitelné. Po zahřátí vzniknou dvě rozdílné části. První část ztmavne do zvrásněné struktury. Druhou tvoří „lepidlová část“, která se obvykle rozteče kolem části první.	Před zahřátím 	Po zahřátí 

3.2.1.1 Skupiny nevhodné pro recyklaci

Dále jsou zde uvedeny skupiny, které byly vyhodnoceny jako nevhodné pro recyklaci technologií mokrého praní. Je zde vždy uvedena skupina, stručná charakterizace etikety (případně i lahve, pokud má specifické znaky). Je také vždy zobrazen stav etikety před zahřátím na 200 °C a po zchladnutí.

Tabulka 12: Skupiny analýzy nevhodné pro recyklaci

Skupina analýzy:	a	
Charakterizace etikety: Etiketa pevně obepíná láhev. Po oddělení od láhve zachovává tvar láhve. Často do této skupiny patří celopotahované láhve. Charakteristické jsou průhledné okraje. Po zahřátí se obvykle stočí do úzkého válečku, který má tmavě hnědou barvu uvnitř, našedivělou zvrásněnou strukturu na povrchu.	Před zahřátím 	Po zahřátí 
Skupina analýzy:	m	
Charakterizace etikety: Do této skupiny patří všechny lahve, které nelze oddělit od etikety bez vyvinutí velké síly. Každá se liší jak barevností před, tak i způsobem reakce na zvýšení teploty. Etikety nelze od lahve oddělit, a to často ani v procesu recyklace.	Před zahřátím 	Po zahřátí 

Skupina analýzy:	n	
Charakterizace etikety: Tato skupina je příznačná hlavně specifickými lahvemi – hranatými, zelenými, ale ne výhradně. Často obsahují nápoje z Aloe Vera. Jako skupina jsou obvykle celopotahované s náročně oddělitelnou etiketou, která zachovává tvar lahve i po oddělení. Po zahřátí jedna strana zhnědne a druhá zesvětlá, nebo celá etiketa nezmění podobu, pouze lehce ztmavne. Jsou pozorovány i jiné varianty – stočení se do ruličky bez změny barvy. Struktura lahve zůstává nezměněna.	Před zahřátím	Po zahřátí
		

Skupina analýzy:	p	
Charakterizace etikety: Obvykle celopotahované lahve. Po oddělení etikety zůstává tvar láhve. Jako u skupiny a se smrští do „válečku“ ovšem nezmění svou barvu. Na rozdíl od skupiny n dochází k výraznému zvrásnění povrchu.	Před zahřátím	Po zahřátí
		

3.2.1.2 Specifické skupiny

Výše zmíněné rozdělení má obecnou platnost. Vyskytují se ale i lahve, které sice splňují požadavky na materiálové složení etikety, ale nesplňují další z parametrů, nebo je jejich výskyt v materiálu limitován.

Takovými lahvemi jsou například:

- které jsou vícevrstvé
- které obsahují ve víčku gumovou část
- které obsahují hliníkové části
- jsou pigmentované (opaky)
- díky podobnosti etikety by mohlo dojít k záměně za jinou lahev ze skupin „NE“ (například skupina „o“, jejíž etikety jsou příliš podobné etiketám ze skupiny „a“).

V rámci testování materiálu bylo prokázáno, že etikety nejsou pouze z PP, PE a papíru (což jsou látky, které lze odstranit v rámci technologie), ale že se vyskytují etikety i z PVC, PS (polystyren) a PET, které se musí vytřídit před vstupem do zařízení.

Bylo také prokázáno, že lahve od stejného výrobce nápoje nejsou ze stejného materiálu a nejde tedy vytvořit obecný přehled na základě výrobce. Je proto nutné analyzovat každou lahev zvlášť.

3.2.1.3 Určení materiálu etikety dle S+S

V rámci určení materiálu skupin bylo použito zařízení S+S. Byly prohazovány opakovaně kusy etiket dané skupiny a byly zaznamenávány výsledky vyhodnocené zařízením S+S. Vzhledem k tomu, že toto zařízení slouží pro provozní analýzu, nepředpokládá se stoprocentní spolehlivost výsledků. Této metody bylo použito zvláště proto, aby bylo zjištěno, jak S+S dané etikety určuje, a bylo možno je porovnat s výsledky ze zkoušek kapitoly 3.2.2.1.

Tabulka 13: Výsledky analýzy dle S+S etikety

skupina	dle výsledků S+S
a	PVC
b	PP s příměsemi PVC a PE
c	PP s příměsemi
d	PP s příměsemi
e	PP s příměsemi
f	PP
g	PP
h	PP
i	PP s příměsemi
j	PP s příměsemi
k	PP s příměsemi
L	papír
m	nalepené etikety různé druhy
n	PS+PET s příměsemi
o	PE s příměsemi
p	PET s příměsemi

3.2.2 Analýza nečistot zhoršujících kvalitu PET vložek

Při recyklaci PET zůstávají jisté kontaminanty stále v PET drti i přes všechny kroky čištění. Cílem bylo shromáždit tyto kontaminanty, určit materiál a zdroj kontaminace. Následně dle těchto informací zařadit opatření na jejich eliminaci.

3.2.2.1 Kontaminanty zůstávající v PET drti i po čištění přes S+S

Po dobu několika měsíců byly shromažďovány nečistoty po analýze jakosti PET vložek (viz. 2.3), tedy po zahřátí na 200 °C po dobu 30 minut. Z celkového objemu byly vybrány částice větší než 1 mm. Tento krok byl zařazen proto, aby byly vzorky dostatečně velké pro následné analýzy.

Kontaminanty byly roztrženy podle tvaru, barvy a dalších fyzikálních vlastností. Na základě těchto parametrů byly rozděleny do 45 vzorků.

Vzorky byly dále rozděleny podle testu „plave/neplave“. Tento test je nejjednodušším způsobem určení, které kontaminanty lze odstranit v procesu čištění, a které ne. I přes jeho jednoduchost je tento druh určení vysoce spolehlivý.

Kontaminanty které neplavou se obecně vyskytují v menším měřítku a jsou z větší části důsledkem průchodu cizorodé látky, která by měla být vytržena již na vstupu do zařízení. Jakmile projdou do zařízení, není možno je odstranit, protože jsou zpracovány společně s PET frakcí. Jedním ze zdrojů takovéto kontaminace jsou částice vložené do lahví, nebo malé úlomky z nekvalitně vytržitého vstupního materiálu. Tuto kontaminaci lze úspěšně odstranit:

- Přísným kontrolováním kvality vstupního materiálu od dodavatelů
- Vytržením pomocí zařízení VARISORT
- Ručním tříděním pracovníky
- Dodatečným pročištěním na S+S

Kontaminanty které plavou by se ve výstupu neměly objevovat, protože technologie čištění je uzpůsobena tak, aby je v průběhu praní odstraňovala. Protože ale ve výstupu stále určité procento takovýchto cizorodých látek zůstává, byly zkoumány hlavně příčiny výskytu těchto částic a možnost jejich odstranění.

V rámci určení materiálu bylo použito zařízení S+S. Kusy nečistot každého vzorku byly opakovaně prohazovány a hodnoty vyhodnocené zařízením S+S byly zaznamenávány. Vzhledem k tomu, že toto zařízení slouží pro provozní analýzu, nepředpokládá se stoprocentní spolehlivost výsledků. Této metody bylo použito zvláště proto, aby bylo zjištěno, jak S+S dané nečistoty určuje. Dle zjištěných údajů by mohlo být případně upraveno nastavení zařízení, nebo by se mohlo začít uvažovat o rozšíření o další senzory (viz. 2.2.4).

Tabulka 14: Výsledky analýzy dle S+S kontaminanty

číslo vzorku	plave?	dle výsledků S+S
34	ANO	PE
36	ANO	PP/PE/PS s příměsí
37	ANO	PP
39	ANO	PE/PET s příměsí
40	ANO	PC/PE
43	ANO	PP/PE s příměsí

Tabulka 15: Kontaminanty vyskytující se i po S+S, skupina „plave“

Č. 34	analýza	plave	Č. 36	analýza	plave
Barva: žlutá matná			Barva: barevná matná		
Č.37	analýza	plave	Č.39	analýza	plave
Barva: průhledná matná			Barva: průhledná barevná		
Č.40	analýza	plave	Č.43	analýza	plave
Barva: průhledná žlutá			Barva: bílá matná		

Prohlédneme-li si Tabulku 15, je zde patrná souvislost s etiketami ze skupin „ANO“ (viz.3.2.1.1). Zaměříme-li se na konkrétní vzorky, můžeme si všimnout schémat:

- kontaminanty jsou velmi lehké, až subtilní (č.34,39,40,43)
- jsou hutné „lepidlové“ podoby (č. 37)
- je zcela zřejmé, že částice pochází z etikety, ať už v rámci struktury nebo čitelného nápisu (č. 36, 39)

V rámci tohoto měření byla zjištěna shoda kontaminantů s některými skupinami etiket, tudíž je nutné zvažovat další opatření k jejich odstranění.

3.2.2.2 Příčiny kontaminace plovoucími částicemi

Vzhledem k tomu, že se kontaminanty vyskytují ve skupinách schválených pro recyklaci, je obtížné tyto nečistoty vytržít ve vstupní části. Je proto nutné zaměřit se na fázi praní a výstupu.

Jako jednu z hlavních příčin zvýšeného průchodu těchto nečistot vidím hlavně ve velikosti etiketové části. Některými etiketami ze skupin „ANO“ jsou lahve obaleny téměř celé a jejich hmotnostní procento z celkového množství materiálu se tedy stále navyšuje. Je proto nutné

častěji čistit a kontrolovat celkový průběh oddělení plovoucí části od frakce PET ve všech krocích výroby.

Jedním z dalších problémů je, že etikety nejsou ze 100 % z jednoho materiálu, ale jsou složeny z několika (poznámky u analýzy „s příměsemi“) a často obsahují větší množství tiskařských barev. Toto může snižovat jejich hustotu, a tedy i jejich schopnost vznosu. Větší množství etiket vyžaduje také důkladnější promývání, aby docházelo k úplnému oddělení frakcí a etikety nezůstávaly zaklíněny v PET vložkách.

Další výraznou změnou je množství používaných lepidel k uchycení etikety na láhev. Pomineme-li celonalepené (skupina „m“), které se v podstatě řadí do skupiny „PET chemie“, zvyšuje se plocha etikety, na které je nanášeno lepidlo. Stává se, že i PP/PE etikety zůstanou na PET vložkách a prochází zařízením (viz.2.3.3.2).

3.2.2.3 Opatření k odstranění plovoucích částic

V rámci kontinuálního procesu výroby jsou změny pozorovatelné až z dlouhodobějšího hlediska. Ale už teď můžeme říci, že některá opatření úspěšně snižují míru kontaminace.

Příklady možných způsobů snížení pravděpodobnosti kontaminace:

- Častější výměna vody v systému z důvodu odstranění lepidlových částic
- Zvýšení teploty v prací části
- Celková kontrola systému a správného nastavení
- Zvažování výkonnějších mycích prostředků (nutné dlouhodobé zkoušky)
- Zvýšení tlaku ve fázi odprašení, aby se lehké částice dostaly do vznosu, a častější čištění této části

Jsou tu samozřejmě i technologická řešení, která ovšem zahrnují instalace nových částí linky. Jedna z variant je rozšíření odprašovací části a nainstalování cyklonového zařízení, kdy by docházelo k většímu vznosu lehkých částic.

Nejjednodušší varianta je samozřejmě snížení množství etiket vstupujících do procesu.

3.2.2.4 Odstraňovač etiket – technologická zkouška

Právě v rámci zkoumání možností snížit toto množství, byly provedeny technologické zkoušky různých zařízení na odstraňování etiket.

Příklady firem zabývajících se danou problematikou:

- Zhangjiagang Lianda Machinery Co., Ltd
- AMUT S.P.A.
- Herbold Meckesheim GmbH

Očekávané přínosy:

- Snížení množství etiket vstupujících do mycí části linky. Snížení množství zpracovávaného materiálu a tím snížení zátěže linky. Zvýšení kvality díky odstranění etiket, které nejsou z běžně používaných materiálů (PE+PP+HDPE)
- Odstranění PVC celopotahovaných etiket z PET lahví. PVC se při vyšších teplotách ve fázi předmytí může smršťovat a jeho odstranění je technologicky náročné.
- Odstranění kontaminace, která se zachytila na PET lahvích v průběhu třídění, lisování či dopravy (zemina, sáčky, dřevo atd.)
- Odstranění vršků lahví před drcením
- Rozdružení balíků na jednotlivé lahve a tím usnadnění kontroly vstupního materiálu.

Princip odstraňovače etiket:

Principy technologií se různí a každá firma nabízí speciální řešení. Můžeme zde ovšem najít společné body. Buď láhve vstupují do bubnového zařízení, nebo se posunují po pásu s válcovitými útvary. Tyto plochy jsou vždy opatřeny různými typy výběžků, které řezou a odírají etikety z lahví. [25], [26]



Obrázek 38: Fotografie odstraňovače etiket různých firem. [25], [26]

Očekávaný výsledek technologické zkoušky:

Dle podkladů firem by měly být získány čisté lahve bez přítomnosti etiket a víček.



Obrázek 39: Jednoznačné oddělení etiket a víček od PET lahví. [26]

Výsledky technologických zkoušek:



Obrázek 40: Výsledek technologické zkoušky. Vlevo frakce etikety, vpravo frakce lahve

Odpadní složka – odstraněné etikety.

Frakce s odstraněnými etiketami obsahuje i PET lahve. Toto je zbytečná ztráta materiálu a bylo by nutné tuto frakci dotříďovat manuálně. Zařízení ale úspěšně odstraňuje i nečistoty, jako například igelitové sáčky.

Vyčištěná frakce do linky

Frakce „láhve“ by dle předpokladů měla obsahovat pouze lahve. Jak je ale vidět na Obrázku 40, stále obsahuje ve velké míře etikety. Tento problém by se dal vyřešit vibračním pásem za zařízením (které nebylo součástí testů), kde se tyto nečistoty odstraní.

Dle předpokladů se měly ale všechny etikety oddělit od lahví, což se ve velkém množství případů nestalo. Můžeme zaznamenat rozřezání etikety, ale nikoli její odstranění, nebo zachycení etikety na části lahve. Dále při deformaci lahve zůstává etiketa na lahvi. U celonalepených etiket nedošlo k odstranění, a to převážně u papírových etiket.

Dalším zaznamenaným problémem je ve frakci „láhve“ větší množství rozdrčených částí lahví. Separace těchto částí a zbytkových etiket je prakticky nemožná, vezmeme-li v úvahu etikety z PVC s velmi podobnými vlastnostmi jako PET.

Vzhledem k ne úplně uspokojivým výsledkům zkoušek se dá říci, že tato technologie by musela projít jistými úpravami, než by mohla být použita jako řešení výše zmíněných problémů.

Hlavní problém ale je, že toto zařízení by mělo být umístěno před mechanickou separací kontaminantů. Vzhledem k tomu, že některé druhy lahví i bez etiket nejsou vhodné

pro recyklaci touto cestou, je nutné je vytřídit. Etikety jsou vhodným způsobem jejich rozlišování od ostatních, a tak by jejich částečné odstranění omezilo možnosti rozlišení.

Související problém je nedostatečné odstranění etiket. Například VARISORT by mohl vykazovat sníženou účinnost, protože etiketa by byla pouze na spodní straně lahve, nebo by byla zachycena na jiné. Tím by se samozřejmě zvyšovala odpadovost a takto vytříděné lahve by musely být opět manuálně tříděny.

Jako zajímavou variantou se mi jeví umístění tohoto zařízení za třídící linku, kde by napomáhalo odstraňování etiket a snižovalo zátěž linky. Toto řešení ale není u stávající linky možné a úplně nesplňuje předpokládané uplatnění.

Další možné využití by také bylo použít toto zařízení jako samostatnou jednotku na odstraňování etiket z celopotahovaných lahví, které by se vytřídily ve vstupní části linky (VARISORT, ruční třídění) a které by až poté vstupovaly do procesu recyklace. Tato možnost by ale měla smysl až ve chvíli, kdy by se výrazně zvýšilo procentuální zastoupení celopotahovaných lahví ve výrobě.

3.2.3 Zhodnocení dosažených cílů v rámci vlastních testů na PET lahvích a PET vložkách

V rámci zkoumané problematiky kontaminace byl vytvořen přehled PET lahví, ve kterém byla posouzena jejich vhodnost k recyklaci v rámci dané technologie. Bylo dosaženo přesného určení konkrétních lahví, které je nutno vytřídit na vstupu do zařízení, aby se udržela nízká míra kontaminace výroby. Tento přehled bude také sloužit jako způsob rychlé analýzy neznámých lahví na základě rozdělení lahví do charakteristických skupin.

Dále bylo určeno složení etiket na základě měření S+S a výsledky byly porovnány s kontaminanty, vyskytujícími se na výstupu zařízení. Byly definovány kontaminanty, které zůstávají v materiálu i přes veškerá opatření. Byl vytvořen seznam těchto kontaminantů a byl porovnán s výsledky analýzy etiket. V některých případech byla nalezena shoda a byla navrhována vhodná řešení k jejich odstranění.

4 ZÁVĚR

Tato diplomová práce se zabývá vhodností PET drtě pro výrobu granulátu k potravinářským účelům. Byl zde uveden popis výroby PET vloček s důrazem na možnosti odstranění kontaminace pomocí zařízení, která zvyšují míru čistoty vstupního materiálu. Bylo podrobně popsáno hodnocení jakosti PET vloček. Hlavní pozornost byla věnována změnám ve vstupním materiálu, jako jsou například změny barevného složení, výskyt nových druhů opaků, nebo zvýšený počet částic s lepidlem.

Byly zde uvedeny druhy kontaminace vstupního materiálu, ať už v rámci neobvyklého použití spotřebitelem, nebo kontaminace jinými plasty v průběhu zpracování.

Byla také rozebrána otázka značení druhu lahví a nastíněna problematika třídění plastů v rámci informovanosti spotřebitele.

Byly zde určeny kontaminanty výroby, které s sebou přináší nový způsob využívání, nebo ztraktivnění lahve pro spotřebitele. Například zvýšený výskyt hliníku díky používání plastových lahví na víno místo tradičních skleněných, nebo výskyt gumových částí v rámci rozšiřování obliby plastových lahví uzpůsobených potřebám dětí.

Byla zde nastíněna problematika výroby BioPET a jeho vhodnosti k recyklaci.

Byly uvedeny specifikace požadavků na jakost PET vloček pro potravinářské účely v rámci platné legislativy České republiky a Evropské unie. V rámci této kapitoly bylo popsáno stanovení účinnosti dekontaminačního procesu recyklace.

Byly zde uvedeny informace o technologii regranulace pro potravinářské účely. Princip byl popsán na dvou základních technologiích zpracování. Byly zde uvedeny i výsledky testů dekontaminace v rámci analýzy EFSA.

Experimentální část byla rozdělena na část zkoumání rozdílů PET regranulátu a část věnovanou vlastním testům na PET lahvích a nečistot.

Byly vyrobeny vločky číré barvy dle platných norem, a byly zaslány na technologické zkoušky do jednotlivých zařízení. V rámci technologických zkoušek byly provedeny testy jakosti PET drtě. Byla potvrzena vhodnost konkrétních vzorků vloček pro regranulaci k potravinářským účelům.

Byla zhodnocena viditelná kontaminace a barevné změny po zahřátí na 200 °C. Jak bylo předpokládáno, PET vločky obsahují částice, které se mají v průběhu regranulace odstranit. PET_V má stále stejnou, jasně bílou barvu. PET_FG1,2,3 vykazují vysokou vizuální čistotu s drobnými odchylkami. U PET_NFG bylo pozorováno znečištění příměsemi. Můžeme tedy říci, že technologie pro potravinářské účely vykazuje lepší schopnost čištění materiálu než nepotravinářská.

Pro posouzení rozdílů technologií regranulace byly vybrány vzorky PET vloček (PET_F), nového materiálu (PET_V), regranulátu pro nepotravinářské použití (PET_NFG) a 2 vzorky regranulátu potravinářské kvality (PET_FG1,2, FG3).

Byla stanovena vlhkost a sypná hmotnost materiálu. Byla zde diskutována výhodnost regranulátu pro jeho vysokou hustotu oproti PET vločkám. Toto bylo zhodnoceno jako vysoce žádoucí vlastnost, zvláště v rámci manipulace a způsobu dopravy.

Pomocí DSC metody byly u vzorků stanoveny teploty a teplo tání a teplota skelného přechodu. Byly také zkoumány průběhy dvou cyklů ohřevů a chladnutí. Můžeme říci, že mezi vzorky existují rozdíly v rámci teplotní historie. Největší míry rozdílnosti dosahuje vzorek

PET_V, který se chová rozdílně od všech ostatních. Zbylé vzorky můžeme nazvat podobnými. Pozorované drobné rozdíly a jejich klady a zápory je ale nutno porovnat na základě parametrů a požadavků při řešení konkrétní technologie.

Byla změřena infračervená spektra všech vzorků. Záznamy spekter byly vloženy do jednoho grafu a byla porovnávána jejich podobnost. Výsledná spektra byla porovnána s databázemi a jinými měřeními recyklovaného PET. Žádný ze vzorků nevykazoval lišící se tendence polohy píků, rozdíly byly pouze v intenzitě. Největší rozdíly intenzity byly pozorovány u vzorku PET_F, což může být způsobeno rozdílnou formou vzorku PET vloček a PET granulí u ostatních vzorků

Máme-li posoudit všechny zjištěné vlastnosti kvality PET granulátu, musíme dospět k závěru, že rozdíly mezi granulátem potravinářské kvality jsou zanedbatelné, nebo jsou příhodným vodítkem k vybrání nejvhodnější technologie pro konkrétní výrobu. Na základě analýz byla prokázána vhodnost technologií pro regranulaci PET vloček konkrétních Big Bagů k potravinářským účelům, za předpokladu dodržení všech parametrů dle ustanovení EFSA.

V rámci zkoumané problematiky kontaminace byl vytvořen přehled PET lahví, ve kterém byla posouzena jejich vhodnost k recyklaci v rámci technologie mokrého praní. Bylo dosaženo přesného určení konkrétních lahví, které je nutno vytřídit na vstupu do zařízení, aby se udržela nízká míra kontaminace výroby. Tento přehled bude také sloužit jako způsob rychlé analýzy neznámých lahví díky rozdělení lahví do charakteristických skupin.

Dále bylo určeno složení etiket na základě měření S+S a výsledky byly porovnány s kontaminanty, vyskytujícími se na výstupu zařízení.

Byly jasné definovány kontaminanty, které zůstávají v materiálu i přes veškerá opatření. Byl vytvořen seznam těchto kontaminantů a byl porovnán s výsledky analýzy etiket. V některých případech byla nalezena shoda a byla navržena vhodná řešení k jejich odstranění.

5 BIBLIOGRAFIE

- [1] ŠTĚPEK, Jiří, Antonín KUTA a Jiří ZELINGER. *Technologie zpracování a vlastnosti plastů*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1989, 637 s.
- [2] ŠTĚPEK, Jiří. *Zpracování plastických hmot*. Vyd. 1. Praha : Bratislava: Státní nakladatelství technické literatury ; Slovenské vydavateľstvo technickej literatúry, 1966, 197 s. : il. ; 25 cm.
- [3] EHRIG, R.J. *Plastics Recycling: Products and Processes*. Munich: Hanser Publishers, 1992, 289 s. ISBN 3446158820.
- [4] EHRENSTEIN, Gottfried W. *Polymeric materials: structure, properties, applications*. Munich: Carl Hanser Verlag, 2001. ISBN 3446214615.
- [5] HILTNER, Anne. *Structure-property relationships of polymeric solids*. New York: Plenum Press, 1983. ISBN 0306414619.
- [6] FAKIROV, Stoyko. *Handbook of thermoplastic polyesters: homopolymers, copolymers, blends, and composites*. Weinheim: Wiley-VCH, 2002. ISBN 3527301135.
- [7] *Dokumentace k územnímu řízení. Modřice (CZ):. PETKA CZ, a.s., 2010.*
- [8] DULIKOVÁ, Michaela. *Problematika recyklace PET lahví: současný stav a perspektivy*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011, 39 s. : il.
- [9] *Provozní řád zařízení k recyklaci PET lahví PETKA CZ, a.s. Brno, 2015.*
- [10] Sesotec. [Http://www.sesotec.co.uk](http://www.sesotec.co.uk) [online]. Sesotec GmbH, D-94513 Schönberg, Deutschland, 2015 [cit. 2017-04-17]. Dostupné z: <http://www.sesotec.co.uk/en/profiler/recycling/plastics-recycling/PET-recycling/varisort-n/>
- [11] *Originální návod k provozu multisenzorového separačního systému PURIFIER-mn- 1024: S+S Separation and Sorting Technology GmbH. 2013.*
- [12] DULIKOVÁ, Michaela. *Stanovení účinnosti zařízení Polymer Separation System Purifier N 1024*. Brno: Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická, 2014, 73 l. : il.
- [13] KABELÍKOVÁ, Lucie. *Přehled PET lahví a jejich posouzení vhodnosti pro recyklaci technologií mokrého praní v zařízení PETKA CZ, a.s.* PETKA CZ, a.s., Brno, 2017.
- [14] Krátce o třídění. EKO-KOM, a.s [online]. b.r. [cit. 2017-04-26]. Dostupné z: <http://www.ekokom.cz/cz/ostatni/pro-verejnost/kratce-o-trideni-odpadu>
- [15] Completing the Puzzle: 100% Plant-Derived PET. [Www.virent.com](http://www.virent.com) [online]. b.r. [cit. 2017-04-17]. Dostupné z: <http://www.virent.com/wordpress/wp-content/uploads/2011/08/Virent-Article-in-Bioplastics-Magazine.pdf>
- [16] *Stručný průvodce podnikatele labyrintem zákona č. 477/2001 Sb., o obalech a o změně některých zákonů, ve znění zákona č. 94/2004 Sb., zákona č. 66/2006 Sb., zákona č. 25/2008 Sb., zákona č. 77/2001 Sb., zákona č. 167/2012 Sb. a zákona č. 62/2014 Sb. (zákon o obalech)* [online]. b.r. [cit. 2017-04-17]. Dostupné z: <http://www.mzp.cz/www/platnalegislativa.nsf>

- [17] *NAŘÍZENÍ KOMISE (ES) č. 282/2008 ze dne 27. března 2008 o materiálech a předmětech z recyklovaných plastů určených pro styk s potravinami a o změně nařízení (ES) č. 2023/2006.* In: . b.r. Dostupné také z: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:086:0009:0018:CS:PDF>
- [18] Scientific Opinion on the criteria to be used for safety evaluation of a mechanical recycling process to produce recycled PET intended to be used for manufacture of materials and articles in contact with food. *EFSA Journal* [online]. 1107, **9**(7), - [cit. 2017-04-17]. DOI: 10.2903/j.efsa.2011.2184. ISSN 18314732. Dostupné z: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.2903/j.efsa.2011.2184/epdf>
- [19] Guidelines on submission of a dossier for safety evaluation by the EFSA of a recycling process to produce recycled plastics intended to be used for manufacture of materials and articles in contact with food - Opinion of the Scientific Panel on food additives, flavourings, processing aids and materials in contact with food (AFC. *EFSA Journal* [online]. 2008, **6**(7), - [cit. 2017-04-17]. DOI: 10.2903/j.efsa.2008.717. ISSN 18314732. Dostupné z: <http://www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/pub/717>
- [20] F:GRAN FEEDER-EXTRUDER COMBINATION. [Http://www.ngr.at](http://www.ngr.at) [online]. b.r. [cit. 2017-04-22]. Dostupné z: <http://www.ngr.at/en/solutions/f-gran/>
- [21] *EFSA CEF Panel (EFSA Panel on Food Contact Materials, Enzymes, Flavourings and Processing Aids), 2015. Scientific opinion - Safety assessment of the process “ExtruPET”, based on Starlinger IV+® technology, used to recycle post-consumer PET into food contact materials. EFSA Journal 2015;13(7):4169, 13 pp. doi:10.2903/j.efsa.2015.4169.* [online]. b.r. [cit. 2017-04-22]. Dostupné z: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.2903/j.efsa.2015.4169/pdf>
- [22] GAO Q, NAN-XUN H, Zhi-Lian T, Gerking L. Modeling of solid state polycondensation of poly(ethylene terephthalate). *Chem Eng Sci* 1997;52(3):371–6. b.r.
- [23] *EFSA CEF Panel (EFSA Panel on Food Contact Materials, Enzymes, Flavourings and Processing Aids), 2013. Scientific Opinion on the safety evaluation of the following processes based on EREMA Basic technology used to recycle post-consumer PET into food contact materials “Octal”, “Pregis”, “Sabert”, “Linpac”, “ExtruPET”, “Evertis”, “Holfeld”, “Huhtamaki”, “Snelcore”, and “Re-PET”. EFSA Journal 2013;11(11):3462, 26 pp. doi:10.2903/j.efsa.2013.3462* [online]. b.r. [cit. 2017-04-22]. Dostupné z: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.2903/j.efsa.2013.3462>
- [24] CRISTINA BACH, Xavier Dauchy, Serge Etienne. Characterization of poly(ethylene terephthalate) used in commercial bottled water. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, IOP Publishing, 2009, 5 (1), 5 p. . [online]. b.r. [cit. 2017-04-26]. Dostupné z: <https://hal-anses.archives-ouvertes.fr/hal-00430583>
- [25] De-Labeler. AMUT S.P.A. [online]. b.r. [cit. 2017-04-23]. Dostupné z: <http://www.amutgroup.com/amut/en/de-labeler>
- [26] Individual components for washing lines Laber remover. *Herbold Meckesheim GmbH* [online]. b.r. [cit. 2017-04-23]. Dostupné z: <http://www.herbold.com/en/machines/washing-separating-drying/individual-components/#1445587318571-076eb9f2-6643>

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

zkratka	název
Big Bag	pytel na přepravu vložek
BioPET	PET vyrobený z obnovitelných zdrojů
Cmod	modelová koncentrace kontaminantů v recyklovaném PET
Cres	vypočítaná zbytková koncentrace kontaminace
DSC	diferenční kompenzační kalorimetrie
EFSA	Evropský úřad pro bezpečnost potravin
FDA	Úřad pro kontrolu potravin a léčiv, USA
FT-IR	infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací
GC-MS	plynová chromatografie s hmotnostním spektrometrem
HDPE	polyethylen s vysokou hustotou
IV	vnitřní viskozita
LDPE	polyethylen s nízkou hustotou
PA	polyamid
PC	polykarbonát
PE	polyetylén
PET	polyethylentereftalát
PP	polypropylén
PS	polystyren
PVC	polyvinylchlorid
S+S	zařízení Polymer Separation System Purifier
SSP	polymerace v pevném stavu