



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION

IDENTIFIKACE SLOŽENÍ ETIKET LAHVÍ PET URČENÝCH K RECYKLACI

IDENTIFICATION OF THE LABELS USED ON THE PET BOTTLES FOR RECYCLING

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Anna Zoufalá

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. Ing. Jiří Kučerík, Ph.D.

BRNO 2021

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1581/2020 Akademický rok: 2020/21
Ústav: Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí
Studentka: **Anna Zoufalá**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Chemie a technologie ochrany životního prostředí
Vedoucí práce: **prof. Ing. Jiří Kučerík, Ph.D.**

Název bakalářské práce:

Identifikace složení etiket lahví PET určených k recyklaci

Zadání bakalářské práce:

1. Rešerše na téma použití a složení etiket na PET lahvích, metody jejich identifikace, typy lepidel a oddělování.
2. Testování vhodnosti metody FTIR pro tyto účely.
3. Shrnutí dosažených poznatků a diskuze.

Termín odevzdání bakalářské práce: 30.7.2021:

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

Anna Zoufalá
student(ka)

prof. Ing. Jiří Kučerík, Ph.D.
vedoucí práce

prof. Ing. Jiří Kučerík, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2021

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Jedním z nejvýznamnějších zdrojů kontaminace při recyklaci PET lahví jsou jejich etikety. Na výrobu etikety se využívá velké množství různých materiálů, které na rozdíl od materiálu lahve, výrobce nemá povinnost uvádět. Z hlediska recyklace PET jsou nejvíce problematické PVC a PETG. Tyto dva plasty nelze od PET jednoduše separovat, a i malý obsah může znehodnotit výsledný produkt recyklace. Tato práce se tedy zabývá identifikací složení etiket PET lahví určených k recyklaci. K analýze vzorků etiket byl využit FTIR-ATR spektrometr. Bylo prokázáno použití PVC i PETG jako materiálu etiket. U nezanedbatelného množství etiket byla identifikována pouze použitá aditiva.

ABSTRACT

Among the most significant sources of contamination in PET recycling belong their labels. The labels of PET bottles are composed of various materials, but the manufacturers are not obligated to declare the labels materials. From the point of view of PET recycling, PVC and PETG labels represent the biggest problem, because they cannot easily be separated from PET, and even a small amount can compromise the end-product of recycling. Therefore, this thesis deals with the identification of labels from PET bottles designated for recycling. For their identification was used FTIR-ATR spectrometer. The analysis revealed that PVC and PETG are frequently used as label materials. In many cases the analysis failed and only used additives could be identified.

KLÍČOVÁ SLOVA

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

KEYWORDS

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

ZOUFALÁ, Anna. *Identifikace složení etiket lahví PET určených k recyklaci*. Brno, 2021. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/131500>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí. Vedoucí práce Jiří Kučerík.

PROHLÁŠENÍ

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

.....

podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Ráda bych touto cestou poděkovala vedoucímu bakalářské práce panu prof. Ing. Jiřímu Kučeríkovi, Ph.D. Velké poděkování patří i Ing. Lucii Šudomové za odbornou konzultaci, ochotu a cenné rady. V neposlední řadě bych chtěla poděkovat firmě PETKA CZ, a.s. za poskytnutí vzorků k měření.

OBSAH

1	Úvod.....	7
2	Teoretická část.....	8
2.1	Recyklace plastů	8
2.1.1	Surovinová recyklace	8
2.1.2	Energetická recyklace.....	8
2.1.3	Materiálová recyklace.....	9
2.2	Polyethylentereftalát (PET) – vlastnosti, použití	9
2.3	Recyklace PET lahví.....	10
2.3.1	Třídění lahví	10
2.3.2	Výroba PET vložek	10
2.3.3	Polymer Separation System Purifier (S+S)	11
2.3.4	Skladování PET vložek	11
2.3.5	Analýza nečistot	11
2.4	Materiály využívané na etikety	13
2.4.1	Papír.....	13
2.4.2	Polyethylen (PE).....	14
2.4.3	Polypropylen (PP).....	15
2.4.4	Recyklace a dopad na životní prostředí – PE, PP.....	15
2.4.5	Polyvinylchlorid (PVC).....	17
2.4.6	Polystyren (PS).....	19
2.4.7	Polyethylentereftalát glykol (PETG).....	19
2.5	Způsoby aplikace etiket na lahve	21
2.5.1	Celoobvodové etikety	21
2.5.2	Smršťovací etikety.....	23
2.6	Způsoby třídění etiket od PET lahví	24
2.6.1	Odstraňovač etiket	24
2.6.2	Ruční třídění	24
2.6.3	Třídění pomocí vzduchu.....	24
2.6.4	Flotace	25
2.6.5	NIR spektrometrie	25
2.6.6	Rentgenová fluorescence (XRF)	25
2.6.7	Elektrostatické třídící techniky.....	25

2.7	FTIR-ATR.....	26
3	Experimentální část.....	27
3.1	Vzorky.....	27
3.2	Měření.....	27
3.3	Analýza.....	27
3.4	Výsledky.....	28
3.4.1	Problémy při vyhodnocování.....	28
3.5	Etikety, které ve vodě neplavou.....	29
3.5.1	Skupina A, N, P.....	29
3.6	Etikety, které ve vodě plavou.....	32
3.6.1	Skupina B, C, D, E.....	32
3.6.2	Skupina F, G, H, I, J, K.....	33
3.7	Ostatní etikety.....	34
3.7.1	Skupina M.....	34
3.7.2	Skupina O.....	35
4	Závěr.....	36
5	Seznam použitých zkratk.....	37
6	Bibliografie.....	38

1 ÚVOD

Lidé se odjakživa snažili co nejlépe uchovávat jídlo a nápoje, aby jim vydržely co nejdéle konzumovatelné. Od různých hliněných nádob a dřevěných sudů se lidé postupně dopracovali k lahvím. Lahve byly nejdříve skleněné, ale s objevem a rozšířením výroby plastů byly z velké části nahrazeny lahvemi plastovými. Plastová lahev s sebou nese spoustu výhod – je lehčí a odolnější, pokud se rozbije nejsou z ní ostré střepy. Plastem primárně využívaným na výrobu lahví je polyethylentereftalát (PET). V dnešní době je každá PET lahev opatřena etiketou. Etiketa slouží jako informační prostředek o nápoji uvnitř lahve (složení, datum spotřeby, nutriční hodnoty atd.), o výrobcí, ale zároveň je kladen velký důraz na atraktivitu pro zákazníky.

Před rozmachem plastů a zdokonalením technologií jejich používání se využívaly převážně etikety papírové. Třídící linky proto byly uzpůsobeny především na jejich odstranění. Princip separace papírových etiket je jednoduchý a velmi efektivní – funguje na základě flotace. Papírové etikety se od PET lahví oddělují v nádrži s vodou – etikety plavou, zatímco PET se ponoří ke dnu.

Papírové etikety se ale používají stále méně a méně. Jsou ve velkém měřítku nahrazovány etiketami z plastů. Plastové etikety s sebou nesou řadu výhod. Etikety jsou odolnější, na lahvi vydrží déle a mohou pokrývat celou lahev. Aplikace plastových etiket na lahev může být stejná jako papírových, ale plastové etikety nabízí lepší barevné možnosti. Pro kupující je samozřejmě atraktivnější lahev s etiketou, která je barevnější, na lahvi vydrží déle a nerozmáčí se. Na jejich oddělování od PET lahví však nelze používat jen flotaci, a proto je nutné třídící linky rozšiřovat a modernizovat. Nové metody oddělování etiket jsou finančně náročnější, kladou vyšší požadavky na údržbu a mohou se potýkat s vyšší obtížností odstranění etiket z naprosto odlišných materiálů. Například při ručním třídění je problémem možnost lidského pochybení, při strojním třídění zase pořizovací cena a náklady na údržbu. Momentálně také neexistuje žádný přístroj, který by byl schopný vytrdit všechny druhy etiket od PET.

Výrobci nemají povinnost uvádět, z čeho je etiketa vyrobená, na rozdíl od materiálu lahve, který uvádět musí. Mohou bez regulace používat jakýkoliv materiál vhodný na etiketu. Ovšem ne každý materiál, ze kterého lze udělat etiketu, lze také jednoduše recyklovat. Problémem je také to, že výrobci neustále vyvíjejí nové složení etiket. To klade vysoké požadavky na recyklační linky a jejich schopnost pružně reagovat na nový typ etikety. Právě proto, že neexistují oficiální přehledy složení jednotlivých etiket a používaných materiálů, zabývá se tato bakalářská práce identifikací plastových etiket PET lahví.

V teoretické části jsou popsány jak obecné způsoby recyklace plastů, tak i konkrétně recyklace PET lahví ve firmě Petka CZ, a.s. Hlavním tématem jsou etikety PET lahví – jejich aplikace, odstraňování, recyklace a v neposlední řadě jejich složení. V experimentální části je zkoumáno složení etiket PET lahví pomocí metody FTIR-ATR. Výsledky experimentální části poskytnou ucelené informace o složení různých etiket a také poslouží k identifikaci zdrojů znečištění v procesu recyklace.

2 TEORETICKÁ ČÁST

Vzhledem k tomu, že PET je plast, je zapotřebí ho recyklovat, protože se v přírodě nerozloží. Níže jsou tedy popsány základní způsoby recyklace plastů: surovinová recyklace, energetická recyklace a materiálová recyklace.

2.1 Recyklace plastů

Slovo recyklace pochází z anglického recycling – vrácení zpět do výrobního procesu. V praxi to znamená, že se výrobní a zpracovatelské odpady využívají jako zdroje druhotných surovin. Recyklace napomáhá k úspoře materiálů a energií a také k ochraně životního prostředí. Avšak v porovnání s jinými materiály (sklo, kovy...) je podíl recyklovaného množství u plastových odpadů nižší. To je způsobeno především velkým množstvím druhů plastů, s různými vlastnostmi a také přidáváním různých aditiv pro zlepšení vlastností plastů. Právě díky tomu je plasty třeba před recyklací důsledně třídít, protože i malá kontaminace nekompatibilním polymerem může výrazně zhoršit vlastnosti recyklátu. K separaci plastů nelze využít jedné univerzální metody, většinou je pro úspěšné vytrídění potřeba kombinace více metod [1] [2].

2.1.1 Surovinová recyklace

Surovinovou (chemickou) recyklací se rozumí rozklad vysokomolekulárních polymerů na nízkomolekulární sloučeniny. Tyto nízkomolekulární sloučeniny pak můžeme využít k syntéze polymerů, či jiných výrobků chemického průmyslu. K surovinové recyklaci se využívají redukční, pyrolytické a oxidační metody. Nejvíce se využívá pyrolýza, což je tepelný rozklad za absence zplyňovacích médií. Jako produkt pak získáme různé těkavé látky (například oxid uhličitý nebo methan) a kapalné uhlovodíky s vlastnostmi podobnými petroleji, oleji a koksu. Největší náklady jsou v tomto případě na shromažďování, třídění a úpravu odpadů. Materiál určený na surovinovou recyklaci musí být vytríděn [1].

Zvláštním případem je tzv. depolymerizace, což je rozklad polymeru na monomer. Depolymerizace může být provedena termicky nebo chemicky, je však citlivá na čistotu zpracovávaného polymeru a energeticky náročná. Tento postup je použitelný jen pro úzkou skupinu polymerů, např. polymethylmethakrylát, polyamidy, polyestery a polyurethany [1].

2.1.2 Energetická recyklace

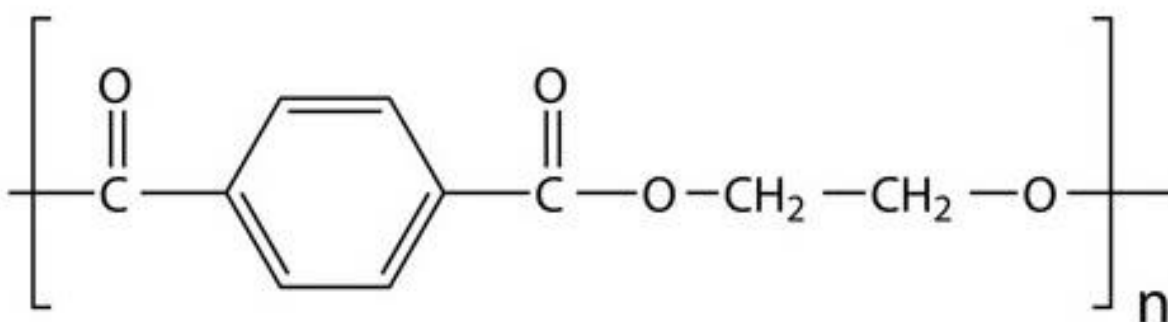
Energetická recyklace je environmentálně akceptovaný proces spalování odpadu, kdy se využívá energie uvolněná spalováním. Tento způsob recyklace je vhodný především pro směsný komunální odpad. Ve směsném komunálním odpadu plasty obvykle tvoří jen 10 % hmotnosti (v roce 2018 to bylo 10,1 %), ale vzhledem ke své vysoké výhřevnosti mohou dodat až 50 % celkové energie vzniklé ze spalovaného materiálu [3]. Energetická recyklace je vhodná pro většinu plastových směsných odpadů, a to mimo jiné díky už zmíněné vysoké výhřevnosti plastů, která u některých může dosahovat až 45 MJ/kg. Používá se tam, kde je plastový odpad tak znečištěn, že není možné jiné zpracování. Nevýhodou je, že při energetické recyklaci dochází k nenávratné ztrátě materiálu [1].

2.1.3 Materiálová recyklace

Při materiálové neboli fyzikální recyklaci se z odpadu vyrábí nový produkt, ale nedochází ke změně chemické struktury. Nejčastějším provedením materiálové recyklace je převedení odpadu na druhově jednotný recyklát. Tento recyklát pak může být zpracován přetavením na jiné výrobky. Přetavování však může zhoršit některé fyzikálně-chemické parametry. U tohoto druhu recyklace je často nezbytné zajistit jednotné složení odpadu, což je způsobeno tím, že rozdílné plasty vyžadují rozdílné podmínky zpracování. Nejvýhodnější využití materiálově recyklovaných plastů je jako aditiva ve stavebnictví nebo jako izolační materiály. Mezi materiálovou recyklaci se řadí i recyklace PET lahví. Fyzikální recyklaci lze realizovat suchou nebo mokrou cestou. V případě recyklace PET lahví jsou při zpracování suchou cestou lahve pouze nadrceny. Při zpracování mokrou cestou jsou lahve navíc ještě vyprány a zbaveny nečistot [1] [4].

2.2 Polyethylentereftalát (PET) – vlastnosti, použití

Polyethylentereftalát (PET) je nejvýznamnější termoplastický polyester, který je tvořen reakcí kyseliny tereftalové s ethylenglykolem. Jedná se o lehký, pevný a čirý polyester s teplotou tání 256 °C. Poprvé byl vyroben malou britskou firmou v roce 1941 pro využití v syntetických vláknech. Až v 70. letech minulého století se začal využívat na obaly. Vlákna jsou zpracovávána na textilie, technické tkaniny a lana. Folie jsou využívány v elektrotechnice. Stále častěji se ale PET využívá na obaly pro nápoje, jídlo, kosmetické přípravky a léky [5] [6].



Obrázek 1 - strukturní vzorec PET [7]

Nejběžnější aplikací v rámci obalů je výroba PET lahví, které jsou z něj vyráběny pomocí vstřikovacího vyfukování [5]. PET pryskyřice ve formě pelet je roztavena a vstříknuta do formy. Vstříknutím získáme preformu (tvarem podobnou zkumavce), která je menší než samotná lahev a také má silnější stěny. Preforma je pak vyfouknuta do požadovaného tvaru lahve. Výsledným produktem je čirá, lehká a odolná lahev. Odolnost lahve je mimořádně důležitá, protože například sycené nápoje mohou vyvinout velký tlak na stěny lahve [8].

Největší výhodou PET je, že je plně recyklovatelný. Recyklovaný PET se využívá na výrobu koberců, textilií nebo vázacích pásek. Také výroba nových lahví z recyklovaného PET je v dnešní době už běžnou praxí [2] [9].

2.3 Recyklace PET lahví

Pro recyklaci PET lahví se ve firmě PETKA CZ, a.s využívá tzv. fyzikální recyklace „mokrou cestou“. Jedná se o proces, při kterém nedochází ke změně fyzikálně-chemické struktury vlastního polymeru. PET lahve jsou nadrceny na menší částice, tzv. PET vločky (flakes), vyprány za vysokých teplot a následně vysušeny na požadovanou vlhkost. PET vločky jsou pak dále využívány jako vstupní materiál pro další výrobu. PETKA CZ, a.s. využívá technologii italské firmy Amut S.p.A. [10] [11].

Samotný proces recyklace začíná přijetím materiálu – PET lahví ve formě slisovaných balíků. Balíky jsou dopravovány už vytríděné podle barvy lahví. Před samotnou recyklací jsou balíky vizuálně zkontrolovány obsluhou. Nevhodné balíky jsou reklamovány, nebo vráceny dodavateli. Schválené balíky jsou rozduženy na jednotlivé PET lahve a ty jsou dopraveny k třídícímu pásu [11].

2.3.1 Třídění lahví

Na třídícím pásu putují rozdužené lahve do zařízení VARISORT. Toto zařízení využívá multispektrální analýzu pro detekci a odstranění větších kusů kontaminantů, jako jsou obaly od potravin, jiné plastové výrobky aj. Díky své konstrukci umožňuje kombinaci až 3 senzorů (senzor barvy a tvaru, senzor na kovy a senzor blízkého infračerveného záření (NIR senzor), který umožňuje rozeznat různé druhy materiálů). VARISORT má tři výstupy, dva z nich shromažďují vytríděné kontaminanty – polyvinylchlorid (PVC), nežádoucí plasty a kovy. Zbývající výstup shromažďuje kladný tok – plasty, které dále pokračují na třídící linku (PET, polypropylen – PP, polyethylen – PE) [11] [12].

Dalším krokem je ruční třídění kontaminantů, které VARISORT nezachytil. Tímto je zajištěno vytrídění většiny kontaminace před vstupem do samotného recyklačního procesu. Vytrídí se nejen očividně cizorodé látky (kovy, papír, plastové fólie atd.), ale i lahve u kterých je známo, že jejich etikety nejsou vhodné k recyklaci společně s PET. Dále jsou na lince umístěny magnety, které zajišťují separaci kovů [11].

2.3.2 Výroba PET vloček

V dalším kroku jsou PET lahve dopravníkovým pásem unášeny do dvou mokrých mlýnů s výkonem 750 kg/hod. Ty obsahují síta s velikostí děr 10–14 mm. Po rozdučení jsou lahve, teď už PET vločky, dopraveny do flotační nádrže, kde jsou na základě rozdílné hustoty separovány materiály s nižší hustotou než voda (PP, PE – etikety a víčka, pěnový polystyren,...) od materiálů s vyšší hustotou než voda (PET, PVC...). Oddělené polyolefiny (PP, PE) jsou transportovány do big bagu a jsou využívány jako jeden z druhotných produktů recyklace [11].

Samotné čištění PET vloček probíhá ve frikční pračce. Při praní dojde k odstranění nečistot a zbytků lepidla a etiket. K čištění se používají chemikálie, které se dávkuje čerpadly ze zásobních nádrží. Dále vločky putují do dopírací nádrže, kde se odstraní poslední nečistoty a chemikálie. Vločky z dopírací nádrže pokračují do odstředivky, která má za úkol snížit obsah vody v PET drti. Samotné sušení na vlhkost pod 1 % je prováděno v sušičce [11].

2.3.3 Polymer Separation System Purifier (S+S)

Toto zařízení je umístěno za sušící částí linky a jeho úkolem je odstranit případné kontaminanty v PET drti. Obsahuje celkem tři senzory. Vločky v něm putují šikmým skluzem na vibrační žlab, který je zrychlí a rozřadí. Pokračují k segmentovému senzoru kovů. Další sensor identifikuje barevné znečištění. Poslední je NIR sensor, který identifikuje druh plastu. Pokud je detekována jakákoliv nečistota, je poloha této nečistoty s nastavitelným zpožděním hlášena řízení ventilů. Pokud některý ze sensorů identifikuje nežádoucí částici, vzduchová lišta ji vychýlí z její letové dráhy, tak aby částice spadla do správné šachty pro vyřazený materiál [11].

2.3.4 Skladování PET vloček

Usušené PET vločky jsou pneumaticky dopraveny do plnicího zařízení, kde se plní do tzv. big bagů o hmotnosti do 1000 kg/big bag. Při tomto procesu dochází k separaci prachových částic (částic menších než 1 mm) a také k setřásání, díky čemuž se sníží objem vloček a zvýší hmotnost big bagu. Odebírání vzorků pro analýzu se realizuje pomocí automaticky řízené klapky, která odebere tři vzorky v různých místech big bagu a jejich smícháním vznikne směsný vzorek. Odběr vzorku lze provést i ručně pomocí napichovací jehly. Podle výsledků analýzy vzorků je pak big bag zařazen do jakostní třídy. Big bagy jsou skladovány na dřevěných paletách ve skladu [11].

2.3.5 Analýza nečistot

Podle obsahu nečistot mohou být vločky v jakostních třídě A, B, C a N. Třídy A a B jsou vyhovující a lze je dále využívat, třídy C a N jsou nevhodné k dalšímu zpracování. Toto rozdělení závisí na požadavcích odběratele, který PET vločky dále zpracovává. Analýza se provádí v laboratoři na směsných vzorcích z každého big bagu. Před samotnou analýzou je potřeba vločky zahřát, protože většina nečistot změní své vizuální a fyzikální vlastnosti až po zahřátí [11].

Samotný postup analýzy kontaminantů:

1. Navážení 100 g vloček s přesností 0,01 g do hliníkových misek.
2. Sušení po dobu 30 až 40 minut při 200 °C a vychladnutí po dobu 20 minut.
3. Oddělení kontaminantů (PVC, ostatní plasty, kovy, jiné nečistoty, částice s lepidlem).
4. Zvážení kontaminantů a výpočet jejich obsahu v PET drti.
5. Zařazení do jakostní třídy podle požadavků odběratele.

Výskyt PVC v PET drti je způsoben především nedostatečným vytríděním a průchodem cizorodého materiálu recyklační linkou. PVC se vyskytuje především ve formě „rukávkových“ etiket. PVC nelze odstranit flotací jako ostatní plasty, proto lahve s PVC etiketami musí být odstraňovány už před vstupem na linku [11].

Výskyt ostatních polymerů, hlavně PP a PE, je také sledován. PP a PE se mohou vyskytovat především ve formě etiket nebo víček PET lahví, ale mohou pocházet i z jiných plastových výrobků v balících s PET lahvemi. Tyto polymery lze separovat běžnými recyklačními technologiemi, při dodržení postupu by neměly činit žádné problémy [11].

Částice s lepidlem jsou další nežádoucí složky recyklátu. Částice s lepidlem jsou tvořeny vločkami, které na sobě mají vrstvu lepidla. Většinou pochází z lahví s papírovými etiketami, nebo z lahví s etiketami přilepenými po celém obvodu [11].

Kromě podílu nečistot jsou sledovány i další parametry, které musí PET vločky splňovat. Jedním z důležitých parametrů je barva před a po expozici. Jsou rozlišovány tři základní druhy barev PET vloček: čirá, modrá a mix. Barva se hodnotí před i po zahřátí, protože vzorek při zahřátí ztrácí svou průhlednost. Barvy jsou dány normami, nejvíce je barva sledována u čiré, nejméně u mixu [11].



Obrázek 2 - čirá vločky vlevo, mix vpravo

Dalším parametrem je podíl jinobarevných částic. U čiré barvy se stanovují všechny jinobarevné částice, u mixu se stanovuje podíl neprůhledných částic, podíl hnědé a všechny ostatní barvy mimo modré a zelené („exotické“). Podíl jinobarevných částic v poslední době roste díky snaze prodejců zaujmout zákazníky barevnými lahvemi. Pro neprůhledné lahve, které po zahřátí nemění barvu, se někdy používá termín opaky. Jedná se například o lahve od mléka, či energetických nápojů. Tyto lahve jsou hlídaným parametrem a v některých případech jsou nevhodné k recyklaci a je nutné je třídit už při vstupu na třídící linku [11].

2.4 Materiály využívané na etikety

Etiketa je nedílnou součástí každé lahve, informuje zákazníka o nápoji uvnitř lahve. Dříve se používaly pouze etikety papírové, recyklační linky byly tedy konstruovány pouze na jejich oddělování. S rozvojem technologií se však na etikety začaly využívat nejrůznější materiály, převážně plastové. Umožňují, aby etiketa byla co nejzajímavější pro spotřebitele (tvar, barva, velikost) a byla odolnější. Používání nových materiálů ale bohužel není regulováno, a tak vzniká tlak na neustálé zdokonalování recyklačního procesu, aby byla zachována kvalita výstupního materiálu. Je proto potřeba neustále zkoumat nové druhy a složení etiket, protože ne všechny materiály používané na etikety lze odstranit stejným způsobem. V následující kapitole je proto uveden přehled nejběžněji využívaných materiálů, jejich výhody a problematika při recyklaci.

2.4.1 Papír

2.4.1.1 Výroba a vlastnosti

Papír je poddajný materiál tvořený buničitými vlákny ze dřeva nebo jiné rostliny. Buničitá vlákna jsou k sobě vázána vodíkovými můstky. Papír se začal vyrábět již ve druhém století našeho letopočtu v Číně. První model přístroje na výrobu papíru byl vytvořen v roce 1796 Louisem Robertem. Vstupním materiálem pro výrobu je tedy dřevo, ze kterého je vyrobena vláknina (buničina). Ta je pak zbavena chemikálií a může být i vybělena. Vlákna jsou upravena tak, aby se co nejvíce rozvláknila a byl zdrsňen povrch vláken. Vlákna jsou v suspenzi se poté naleje na síto, voda protéká pryč. Zbytek vody je odstraněn lisováním. Na výrobu lze využít i vlákna z recyklovaného papíru. Z papíru, který se bude recyklovat je potřeba odstranit všechny nečistoty. K odstranění nečistoty se využívá řada různých procesů podle charakteru nečistot [13].

2.4.1.2 Využití a recyklace

Papír se využívá především na psaní, na různé obaly, nebo právě na etikety PET lahví. Jak už bylo řečeno, použitý papír lze využít na výrobu nového papíru, dokonce je po více stránkách lepším vstupním materiálem. Využití recyklovaného papíru je více ekonomické a na převedení na vlákninu je potřeba méně energie. Ve vyspělých zemích s omezenými zdroji dřeva je recyklovaný papír důležitou surovinou. Recyklace papíru spočívá v rozvláknění papírového odpadu v kontinuálně pracujícím vířivém rozvláknovači a využití vlákniny jako zdroje pro výrobu nového papíru. Papír podřadnější kvality lze využít i ke kompostování nebo jako zdroj energie spalováním [1] [13].

Papírové etikety lze od lahví snadno oddělit flotací. Při flotaci dochází ke ztrátě papíru, ale celulóza je na rozdíl od plastů biologicky odbouratelná. Nevýhodami plastových etiket jsou především jejich malá odolnost, náchylnost k roztržení a omezené možnosti designu. I přes tyto nevýhody jsou papírové etikety jedny z nevhodnějších k použití.



Obrázek 3 - Lahve s papírovými etiketami

2.4.2 Polyethylen (PE)

2.4.2.1 Výroba, vlastnosti

Polyethylen je polymer řadící se mezi polyolefiny. Polyolefiny jsou polymery alkenů (olefinů) – uhlovodíků obsahujících dvojnou vazbu. Dle způsobu výroby mohou vznikat produkty s odlišnými vlastnostmi v závislosti na míře větvení řetězců. To ovlivňuje i obsah krystalické fáze a zapříčiňuje rozdílnou molekulovou hmotnost. Jednotlivé druhy polyethylenu se liší hustotou, a právě podle ní se klasifikují. Základní rozdělení je na LDPE (low density polyethylene) – polyethylen s nízkou hustotou a HDPE (high density polyethylene) – polyethylen s vysokou hustotou [6].

Postup na výrobu LDPE byl objeven chemiky firmy ICI v roce 1933, samotná výroba začala v roce 1938. HDPE je možno vyrábět třemi různými způsoby – roztokovým, suspenzním, nebo postupem v plynné fázi. Jedná se o průhlednou látku, která je v tenkých vrstvách ohebná. Polyethylen má vysokou odolnost proti chemickým činidlům, a také vysokou houževnatost a tažnost. Jeho teplota tání se pohybuje mezi 105 až 136 °C [6].

2.4.2.2 Využití

LDPE se využívá na výrobu fólií a obalů na léčiva, HDPE se využívá hlavně na výrobu trubek a vázacích pásek. V případě PET lahví se HDPE používá především na víčka, právě díky vysoké houževnatosti, z polyethylenu se vyrábí i etikety PET lahví. Výhodami PE jsou jeho nízká cena, snadná zpracovatelnost a zdravotní nezávadnost [6].

2.4.3 Polypropylen (PP)

2.4.3.1 Výroba a vlastnosti

Polypropylen (PP) je další polymer ze skupiny polyolefinů. PP poprvé připravil G. Natta polymerací propylenu pomocí katalyzátoru Zieglerova typu. Je to krystalický polymer (stupeň krystalinity 60 až 75 %), díky čemuž je neprůhledný. PP má hustotu nižší než voda, chemickou odolností je srovnatelný s PE, je však poměrně méně odolný k povětrnostním podmínkám. Jeho bod tání se pohybuje v rozmezí 160 až 170 °C. Ve srovnání s PE má vyšší odolnost a tvrdost při oděru a vyšší tvrdost a pevnost v ohybu [6].

2.4.3.2 Využití

PP má široké využití, výrobky z něj mají dobré elektroizolační vlastnosti, jsou tuhé a mechanicky pevné. Vyrábí se z něj fólie, dílce na součásti automobilů, součásti spotřebičů, hraček a zdravotnického materiálu, trubky aj. U PET lahví je PP využíván na etikety [6].

2.4.4 Recyklace a dopad na životní prostředí – PE, PP

Směs PE a PP (tzv. polyolefiny) je druhotný produkt recyklace PET lahví. Víčka a etikety lze od PET snadno oddělit flotací. Ve společnosti PETKA CZ a.s. jsou uchovávány ve formě drti a jsou prodávány k dalšímu zpracování. HDPE vyčištěný od PP se dále zpracovává stejným způsobem jako nerecyklovaný PE (tzv. virgin PE). PP a PE lze zpracovávat materiálovou, surovinovou i energetickou recyklací. Směs polyolefinů lze také zpracovat tzv. kompaktilizací. Kompaktilizace je proces, při kterém dochází ke tvorbě příčných vazeb mezi makromolekulami. Tyto vazby zajišťují dostatečnou odolnost proti oddělení jednotlivých polymerů při stárnutí materiálu [4].



Obrázek 4 - vlevo: HDPE víčka PET lahví, vpravo: HDPE drť po recyklaci PET připravená na znovupoužití

Recyklované PO lze využít na výrobu WPC (Wood-plastic composite). WPC je kompozit tvořený ze dřeva a plastu se širokou škálou využití, nejčastěji se využívá na výrobu terasových prken, laviček a jiného venkovního nábytku. Dřevěnou část kompozitu tvoří piliny, což je

výhodné, protože piliny jsou vedlejším produktem při zpracování dřeva. Tento kompozit je výbornou alternativou k plastovým materiálům, díky jeho širokým možnostem tvarování [14].

Recyklované polyolefiny lze také využít na výrobu polymerních kompozitních materiálů. Připravují se smícháním recyklovaných práškových PO s jinými termoplasty nebo pryžemi. Jedná se o TPE – termoplastický elastomer, a TPV – vulkanizovaný termoplast [14].

Dalším možným využitím je použití polyolefinů jako paliva, PP i PE mají hodnotu spalného tepla velmi podobnou jako obvykle používaná fosilní paliva. Jako palivo lze použít olej, který vzniká při pyrolýze polyolefinů. Konkrétně při pyrolýze dochází ke vzniku lehkých olefinů a uhlovodíků. Tento způsob zpracování polyolefinů využívá například americká společnost Nexus Fuels, která zpracovává odpadní HDPE, PP, PS a LDPE na palivový olej a suroviny pro výrobu nových polymerů [14].

Na přípravu betonových agregátů na bázi polyolefinů se používají nejmenší namleté vločky tvořené PP nebo PE. Ve stavebnictví se také využívá přísávek polymerů ke snížení hmotnosti malty a asfaltu. Lehčí konstrukční materiály s sebou nesou řadu výhod, například manipulace s nimi není tak náročná, jejich výroba je levnější a přidáním polyolefinů do směsi dochází k zlepšení izolačních vlastností celé budovy [14].

Polyolefiny většinou neobsahují žádné toxické látky, i když na jejich barvení se mohou používat toxické kovy. Největším problémem u nich je tedy jejich inertnost, díky které se mohou hromadit v životním prostředí. Polyolefiny jsou tedy ideálním materiálem na etikety. Splňují požadavek na možnosti zajímavého designu a barevnost, které jsou žádoucí pro kupující. Na druhé straně také splňují požadavky na snadné oddělení při recyklaci. Nespornou výhodou je již zcela běžná recyklace použitého materiálu, a tak nedochází k surovinovým ztrátám jako u následně uvedených plastů [15].



Obrázek 5 – Polyolefiny – směs PE a PP vzniklá při recyklaci PET lahví

2.4.5 Polyvinylchlorid (PVC)

2.4.5.1 Výroba a vlastnosti

Polyvinylchlorid (PVC) je termoplast s širokou škálou využití a množstvím výhodných vlastností. Vyrábí se radikálovou polymerací vinylchloridu. Surový PVC je termoplastický bílý prášek s nízkým stupněm krystalinity. PVC má výbornou odolnost vůči vodě, kyselinám i ostatním chemikáliím, dále má také vysokou tvrdost, odolnost vůči oděru a mechanickou pevnost. Mezi jeho další vlastnosti patří vysoký lesk a čírost a samozhášivost, způsobená vysokým obsahem chloru. Na druhou stranu je v porovnání s ostatními uvedenými plasty těžce zpracovatelný, díky jeho nízké tepelné stabilitě a nevýhodným tokovým vlastnostem termoplastické taveniny. PVC se začíná rozkládat již při zahřátí nad 100 °C. Při jeho rozkladu dochází k uvolňování chlorovodíku, je proto nutné používat tepelné stabilizátory [6].

2.4.5.2 Využití

PVC se rozděluje na měkký a tvrdý. Tvrdý se používá na výrobu trubek, ventilů a kohoutů, různých nádob a zásobníků. Měkký PVC se využívá na výrobu fólií, profilů, desek, podlahovin atd. Folie z PVC jsou využívány na výrobu etiket PET lahví, především smršťovacích etiket tzv. „rukávků“ [6].

2.4.5.3 Recyklace a dopad na životní prostředí

U PVC etiket je problémem, že je nelze oddělit flotací a při tepelném zpracování na rozdíl od PET mění svou barvu. Lahve s PVC etiketami je tedy nutné vyřadit už před vstupem na recyklační linku. Dochází tak k obrovským ztrátám recyklovatelného PET. I relativně malý objem kontaminace drti PVC může zapříčinit znehodnocení velkého objemu výroby. Před vstupem na linku jsou lahve s PVC etiketami vyřazovány zařízením VARISORT a ručně pracovníky linky, na konci linky jsou PVC částičky odstraňovány zařízením Polymer Separation System Purifier [11].



Obrázek 6 - PVC etiketa po tepelné expozici

Při recyklaci PVC můžeme narazit na řadu problémů, především jsou to jeho tepelná nestabilita, různorodost aplikací PVC a obtížná separace. Tepelná nestabilita PVC se řeší přidáváním různých aditiv, která ale mohou při používání vyprchat a recyklovaný PVC má pak horší tepelnou stabilitu. Přidávání nových aditiv do recyklátu může být komplikované a mohou vznikat nehomogenní směsi. Důvodem je, že PVC recyklát není tak porézní jako panenský materiál. PVC je často využíván v kombinaci s jinými polymery. Díky tomu je zapotřebí využívat složitějších metod separace jako jsou například kryogenní drcení, hydrocyklóny, vzduchové třídiče aj. [16].

Využívání PVC má negativní vliv na životní prostředí a lidské zdraví. Je to způsobeno chemikáliemi, které se používají na jeho výrobu, různými aditivami na zlepšení vlastností a také obsahem chloru v molekulách PVC. Na výrobu PVC se primárně používají dva procesy – suspenzní polymerace vinylchlorid monomeru (VCM) a emulzní polymerace. Monomer vinylchloridu, který je výchozí látkou při polymeraci, se vyrábí z chloru nebo chlorovodíku a ethylenu [6]. Všechny tyto látky s výjimkou ethylenu jsou známy pro své vlastnosti škodlivé pro lidské zdraví. Chlor a chlorovodík jsou toxické při vdechování a monomerní vinylchlorid je rakovinotvorný – způsobuje rakovinu jater [17]. Vzhledem k tomu jsou ve výrobě, ať už VCM nebo samotného PVC, přísné limity maximálních přípustných koncentrací těchto látek [6] [17].

Dalším problémem s PVC je přidávání různých aditiv pro zlepšení jeho vlastností. Aditiv se používá celá řada, ale největší vliv na životní prostředí mají stabilizátory a změkčovadla (plastifikátory). Stabilizátory mají za úkol bránit světelné a tepelné degradaci. Nejčastěji se jako stabilizátory využívají organocínitité sloučeniny, tekuté stabilizátory a stabilizátory na bázi vápníku. Dříve se využívaly i stabilizátory s obsahem olova a kadmia. Vzhledem k tomu, že většina sloučenin kadmia i olova je klasifikována jako toxická a škodlivá pro životní prostředí, bylo od jejich používání upuštěno. Některé další používané organocínitité sloučeniny mají vliv na lidské zdraví a životní prostředí, proto je jejich používání regulováno [17] [18].

Změkčovadla jsou nezbytná pro výrobu ohebného PVC. Jako změkčovadla se používají estery kyseliny ftalové, adipáty a sebakáty a estery kyseliny fosforečné. Některé z ftalátů, například DEHP (bis(2-ethylhexyl)-ftalát) a DINP (di-isononyl-ftalát), mají škodlivé účinky na životní prostředí a lidské zdraví. V Evropě se již DEHP nevyužívá. Stále však tvoří velkou část celosvětové produkce, díky produkci v Číně, Indii a v jiných částech světa [17] [19].

Dalším problémem s PVC je, že při jeho spalování se z jeho molekuly uvolňuje chlor a mohou vznikat škodlivé dioxiny a furany. Skládkování PVC také není optimálním řešením, mohou se při něm uvolňovat změkčovadla do skládkových vod. Pokud by došlo k požáru skládky, do ovzduší se uvolní chlorovodík a dioxiny [17] [20].

Z výše uvedeného je tedy patrné, že využívání PVC je značně problematické a v současné době není uspokojivě vyřešena jeho recyklace ani likvidace. Nejvýrazněji se tento problém odráží ve srovnání s recyklací PET, kdy dochází k obrovským materiálovým ztrátám.

2.4.6 Polystyren (PS)

2.4.6.1 Výroba a vlastnosti

Polystyren se vyrábí pomocí radikálového mechanismu, a to blokovou a suspenzní polymerací ze styrenu. Je odolný vůči tepelné degradaci a oxidaci, účinku vody, alkoholu a minerálních olejů. Jeho teplota tání je 220 až 230 °C pro krystalickou formu, amorfni forma má teplotu tání 90 až 130 °C. Zároveň má ale sklony ke vzniku trhlin a korozi za napětí a také žloutne a křehne fotooxidací. Houževnatý polystyren (HIPS) se vyrábí kopolymerací s akrylonitrilem, methylmethakrylátem a butadienem, nebo mísením s kaučuky. Tento druh polystyrenu není tak křehký a má vyšší rázovou houževnatost [6].

2.4.6.2 Využití

Používá se v potravinářství na výrobu kelímků, misek atd. Zpěňovatelná forma se využívá převážně ve stavebnictví. Houževnatý polystyren se využívá na výrobu obalové techniky, fototechniky, hraček atd. Využívá se také na výrobu etiket PET lahví [6].

2.4.6.3 Recyklace a dopad na životní prostředí

Pěnový polystyren se může objevit jako kontaminant polyolefinů při recyklaci PET. Obvykle není shromažďován na další recyklaci. Recyklují se pouze velké, čisté kusy PS, protože je velmi náchylný na již malé množství kontaminace jinými látkami. PS využívaný na výrobu etiket zapříčiňuje jejich nerecyklovatelnost a tím by se měl zařadit do kategorie nevyužívaných materiálů.

U polystyrenu se jako největší problém jeví zbytkový obsah volného styrenu a jeho dimerů a trimerů. Jejich obsah v polystyrenu se musí udržovat na nízké úrovni, protože jsou těkavé a mohou migrovat z polystyrenu. Samotný styren je škodlivý při vdechnutí a při prodloužené nebo opakované expozici způsobuje poškození orgánů. Polystyren je také díky své struktuře odolný k biodegradaci [15].

2.4.7 Polyethyltereftalát glykol (PETG)

2.4.7.1 Výroba a vlastnosti

PETG je vlastně PET obohacený o glykol. PETG není jediný název tohoto kopolymeru, existuje mnoho synonymních názvů. Jedním z nejdůležitějších je polyethylen cyklohexandimethanol dimethylterephthalát glykol (PCTG) [21]. Chemicky se PET a PETG liší především obsahem cyklohexan dimethanolu, který nahrazuje ethylenglykol. Přičemž aby byl polymer klasifikován jako PET musí obsahovat 50 % nebo méně cyklohexan dimethanolu. Vše s obsahem cyklohexan dimethanolu nad 50 % je klasifikováno jako PCTG. Označení PET může tedy nést i výrobek, který má výrazně odlišné vlastnosti než klasický PET vhodný k recyklaci. Díky tomu vzniká zmatenost v pojmenování samotného produktu [22].

PETG se vyrábí z kyseliny tereftalové, ethylenglykolu a cyklohexan dimethanolu. PETG je v porovnání s PET méně křehký a více pružný. Tento polymer má také vysokou odolnost proti poškození a je křišťálově průhledný. Teplota tání PETG není konstantní, záleží na „druhu“

použitého PETG. Při tepelném zpracování se taví při předem těžko odhadnutelné teplotě [22] [23].

2.4.7.2 Využití

Využívá se na výrobu lahví a jiných nádob na jídlo. Také je to výborný materiál pro 3D tisk, díky tomu, že má malou tepelnou roztažnost a je houževnatý. Používá se také jako alternativa PVC na výrobu smršťovacích etiket. Etikety z PETG mohou být používány na lahvích od nápojů a kosmetiky. Lze jej využít například i na výrobu štítků k elektronice [23] [24].

2.4.7.3 Recyklace a dopad na životní prostředí

PETG bývá výrobci často uváděn jako materiál plně recyklovatelný společně s PET. Bohužel tomu tak nemusí být, protože některé typy PETG mají mnohem menší teplotu tání než PET. Při jejich společném zpracování se PETG roztaví, obalí PET vločky a vzniká lepkavá nezpracovatelná hmota. PETG je také obtížně oddělitelný v procesu recyklace – stejně jako PVC ho nelze oddělit flotací. Navíc smršťovací etikety z PETG není možné odlišit od těch z PVC. Nejsou toho schopni ani pracovníci linky ani moderní přístroje na vstupu do linky, a tak jsou všechny smršťovací etikety vytríděny před vstupem do recyklačního zařízení. Takže i kdyby byl konkrétní druh PETG etikety recyklovatelný, stejně nebude rozpoznán. Nelze jej oddělit ani pomocí NIR detektoru, protože je jeho spektrum příliš podobné PET a přístroje nejsou vybaveny tak citlivými detektory [25].

Díky těmto problémům je PETG vnímán jako významný kontaminant při recyklaci, i když výrobci často uvádějí, že lahve s PETG etiketou jsou plně recyklovatelné. PETG byl proto v některých oblastech vyloučen z RIC 1 (resin international code), označujícího PET a zařazen do RIC 7 – ostatní plasty [25].



Obrázek 7 - příklady PETG etiket [26]

2.5 Způsoby aplikace etiket na lahve

Jedním z důležitých faktorů ovlivňujících recyklaci PET lahví jsou etikety a jejich aplikace. Pro výrobce jsou většinou prioritami co nejnižší náklady na výrobu a to, aby jejich produkty mezi ostatními vynikly. Díky neustále se zvyšujícím požadavkům na odolnost a design etikety je potřeba využívat nové moderní způsoby aplikace. V současné době se nejčastěji využívají metody, kdy mohou být etikety na lahev buď přilepeny, nebo smršťeny, aby na lahev přesně pasovaly. Ne všechny využívané aplikační způsoby jsou však ideální pro následnou recyklaci lahve [27].

2.5.1 Celobvodové etikety

Tento druh etiket je nejčastěji používaný, jedná se o tenký film z polyolefinů, který je po celém obvodu lahve. Často je potisk etikety realizován tak, že se tiskne na povrch jednoho filmu a druhým filmem je zalaminován. Díky tomu pak inkoust použitý na potisk etikety nemůže obarvit vodu používanou při praní PET vložek. Další výhodou je, že díky využití polyolefinů má etiketa nižší hustotu než voda a lze ji proto snadno separovat od PET flotací [27].

Etiketa může být k lahvi upevněna buď tenkým proužkem lepidla, nebo může být přilepena po celém obvodu. V prvním případě je na lahev nastříknuta vrstva horkého lepidla. Při styku této vrstvy s etiketou je etiketa vytažena ze zásobníku díky vysoké adhezi lepidla. Následně je etiketa uchycena pomocí vyhlazovacího kartáčku. Tyto etikety jsou při recyklaci odstraněny mechanicky, pomocí tření, a vysoké teploty vody [28].



Obrázek 8 - Lahve s etiketami upevněnými pouze proužkem lepidla

Při lepení etikety po celém obvodu je na celou zadní stranu etikety nanášena adhezivní vrstva, aby etiketa pevně držela na lahvi. Tento druh etiket je tvořen třemi vrstvami. Prostřední vrstva je tvořena materiálem, na kterém je potisk etikety, svrchní vrstva má za úkol krytí, z druhé strany je pak vrstva adheziva. Při tomto způsobu aplikace etikety není třeba použití tepla, rozpouštědel či vody k aktivaci lepidla. Právě jednoduchá aplikace tohoto druhu etiket je jejich nespornou výhodou. Lze také použít různé druhy lepidel podle toho, jak dlouho má etiketa vydržet [27] [28].



Obrázek 9 – příklad lahve s celonalepenou etiketou

U etiket nalepených celým povrchem k lahvi nemusí dojít k plnému odstranění díky vysoké adhezi lepidla. Vločky s vrstvou lepidla, nebo přímo s etiketou, jsou brány jako kontaminanty. Vysoké množství lepidla nezpůsobuje jen kontaminaci výsledného recyklátu, ale i zanášení recyklační linky.



Obrázek 10 - PET vločky s kontaminací etiketou/lepidlem

2.5.2 Smršťovací etikety

Tyto etikety pokrývají celý povrch lahve, jedná se o tzv. rukávové etikety, a na jejich aplikaci není potřeba použití lepidla. Aplikace probíhá tak, že rukáv je umístěn na lahev a horkým vzduchem nebo párou je smrštěn, aby přesně pasoval na lahev. Velkou výhodou tohoto druhu etiket je právě to, že etiketa pokrývá celou lahev, a tím pádem je zde větší možnost zaujmout zákazníka designem lahve. Tyto etikety můžeme často vidět na různých dětských pitích, kdy barevná lahev s obrázkem zaujme dítě více než lahev s obyčejnou etiketou [27] [28].

Smršťovací etikety s sebou ale bohužel nesou také řadu nevýhod, zejména při recyklaci. Materiálem používaným na etikety je buď PVC, PS nebo PETG. Všechny tyto materiály mají hustotu vyšší než voda, a tím pádem je od PET nelze separovat běžným flotačním procesem. Celopotahované PET lahve jsou vytrídovány už před vstupem na recyklační linku kvůli možné kontaminaci. Dochází tak k obrovským materiálovým ztrátám. Další problém je s inkoustem využívaným na potisk folií, kdy se tento inkoust může uvolňovat do vody při čištění vložek [27].



Obrázek 11 - příklad lahvi se smršťovací etiketou

2.6 Způsoby třídění etiket od PET lahví

Spolehlivě oddělit etikety od lahví je velice důležité, především proto, že některé etikety v PET drti vystupují jako kontaminanty. Polyolefinové etikety jsou zase shromažďovány jako samostatný produkt recyklace. Bohužel neexistuje jedna univerzální metoda, jak odstranit všechny typy etikety od lahví naráz. Techniky třídění je proto potřeba kombinovat, aby bylo dosaženo požadovaných výsledků.

2.6.1 Odstraňovač etiket

Tento přístroj odstraňuje etikety přímo z lahví určených k recyklaci, je proto používán na začátku recyklačních linek. Výrobě se věnují například italská firma AMUT s.p.a. nebo německá firma Herbold Meckesheim GmbH. Princip odstranění etiket je u obou firem stejný, etikety jsou uvnitř zařízení rozřezány a na základě tření mezi etiketami a odstraňovacími prvky odstraněny. Samotné lahve by při této metodě neměly být poškozeny. Jak lze ale vidět na obrázku 12, metoda není vždy zcela spolehlivá a nemusí dojít k úplnému odstranění „rukávkových“ etiket [29] [30].



Obrázek 12 – výstup z odstraňovače etiket

2.6.2 Ruční třídění

Při ručním třídění pracovníci třídí PET lahve pohybující se na dopravníkovém páse. Výhodou je, že lze třídít podle více různých parametrů – barvy, tvaru, složení lahve nebo etikety atd. kdy se vytrídí určitý typ lahví, které strojové separátory nevyhodnotí jako kontaminaci. Stále se ale jedná o namáhavou a bez řádného zaškolení pracovníků neefektivní metodu třídění (možnost lidského pochybení). S ručním tříděním jsou také spojeny vyšší náklady na platy pracovníků. Manuální třídění je nejvýhodnější využít při třídění větších kusů plastu (celých lahví atd.), právě kvůli časové náročnosti a namáhavosti. Tato metoda je stále nejvíce rozšířena díky své jednoduchosti a při řádném zaškolení pracovníků i účinnosti [16].

2.6.3 Třídění pomocí vzduchu

Při třídění vzduchem je nejprve potřeba lahve s etiketami rozdrtit na malé vločky. Tyto vločky putují do vzduchového tříděče, kde padají do sloupce stoupajícího vzduchu. Proud vzduchu odstraní lehčí částice, zatímco těžší částice padají dolů do flotační nádrže. Některé etikety mohou mít ale hmotnost stejnou jako PET částičky a pro tyto etikety není metoda vhodná [31].

2.6.4 Flotace

Flotace je dělení založené na rozdílné hustotě. Etikety z polyolefinů mají nižší hustotu než voda, tím pádem v nádrži s vodou plavou, zatímco PET vločky mají hustotu vyšší než voda a klesají ke dnu. Flotace je levná metoda třídění (je k ní potřeba jen nádrž s vodou) a vysoce účinná. Nevýhodou této metody je, že ne všechny v současné době používané etikety jsou z materiálů s menší hustotou než vody. Flotací tak není možné odstranit etikety z PVC, PS a PETG [31].

2.6.5 NIR spektrometrie

NIR spektrometrie je metoda založená na interakci infračerveného záření s hmotou, v našem případě s plasty. Při kontaktu s infračerveným zářením každý polymer odráží charakteristické spektrum. Touto metodou je možné identifikovat většinu obvykle používaných plastů a je také velmi rychlá. Nevýhodou je pořizovací cena přístrojů s NIR detektorem, metoda také není vhodná na analýzu tmavých objektů a nezaznamená malé částice [16].

Ve firmě PETKA CZ, a.s. jsou využívány hned dva přístroje s NIR detekcí: VARISORT a Polymer Separation System Purifier (S+S). VARISORT je využíván u vstupu na linku, kde vytrídí lahve s PVC etiketami a jiné cizorodé kontaminanty. Tento přístroj ale není schopný vytrídit zmáčkuté lahve a menší kusy plastu. Pracovníci třídící linky tak dotřídí zbylé lahve, které nebyly přístrojem rozeznány. Polymer Separation System Purifier (S+S) je na výstupu z linky, kde vytrídí případné nečistoty v PET drti. U všech přístrojů je ale nutné počítat s určitým procentem účinnosti, které nikdy není 100 %. U obou přístrojů je negativem také jejich pořizovací cena a náklady spojené s údržbou [11].

2.6.6 Rentgenová fluorescence (XRF)

Tato metoda je vhodná pouze pro třídění etiket z PVC. Atomy chloru v PVC způsobují charakteristický pík v rentgenovém spektru PVC, díky kterému je možné ho odlišit od ostatních materiálů. Tato metoda má ale i spoustu nevýhod. Jednou z nich je vysoká pořizovací cena přístroje pro rentgenovou fluorescenci. Řada systémů na XRF také nedokáže separovat vločky [16].

2.6.7 Elektrostatické třídící techniky

Tato technika využívá třídění na základě různých elektrostatických nábojů plastů. Plasty volně padají mezi dvěma opačně nabitými elektrodami a jsou shromažďovány na základě jejich elektrostatického náboje. Lze takto separovat i polymery s podobnou hustotou, např. PP a PE. Problémem při použití této metody je, že není možné regulovat gravitační sílu působící na plastové částice, nelze tedy regulovat rychlost průchodu částice separátorem. Obvykle je touto metodou možné separovat jen dva různé materiály. Proto se při recyklaci PET, kde je kontaminace různorodá, běžně nevyužívá [16].

2.7 FTIR-ATR

Složení etiket v této práci je zkoumáno proto, aby vznikl ucelený přehled materiálů využívaných výrobcí etiket. Metoda FTIR-ATR byla zvolena proto, že se jedná o nedestruktivní metodu stanovení složení, není potřeba složitá předpříprava vzorku a samotné měření je rychlé a nikterak složité.

Metoda FTIR-ATR je založena na průchodu infračerveného záření vzorkem, kdy je část záření absorbována. Spektrální informaci poskytuje interferenční obrazec zprostředkovaný interferometrem. Výstupem je pak spektrum, charakteristické pro molekuly ve vzorku, které záření absorbovaly. Ve FTIR spektrometrii se využívají různé absorpční i transmisní techniky, pro měření etiket je nejvhodnější metoda ATR – metoda zeslabené totální reflektance (attenuated total reflectance). FTIR-ATR spektrometr neobsahuje disperzní prvek a měří všechny vlnové délky zároveň. Namísto monochromátoru je zde použit interferometr, který produkuje interferenční obrazce poskytující spektrální informaci. Používaný interferometr se nazývá Michelsonův interferometr [32] [33].

Metoda ATR je založená na měření změn při totální vnitřní reflexi infračerveného paprsku při průchodu světla vzorkem. Infračervený paprsek prochází přes krystal s vysokým indexem lomu. ATR krystaly mohou být například diamantové, křemíkové nebo germaniové. Při této reflexi vzniká evanescentní vlna, která prochází přes krystal do vzorku. V oblasti infračerveného spektra, kde vzorek absorbuje energii, bude tato vlna zeslabena. Zeslabený paprsek se pak vrací zpět ke krystalu, pokračuje přes opačný konec krystalu k detektoru. Detektor paprsek zaznamená jako signál interferogramu, který pak lze použít k vygenerování infračerveného spektra [32] [33].

Metoda ATR je vhodná pro silně absorbující vzorky nebo pro silnou vrstvu vzorku. Důvodem je, že intenzita evanescentní vlny klesá exponenciálně se vzdáleností od ATR krystalu. Metoda je také vhodná pro pevné vzorky, především pro lamináty, plasty, gumové vzorky a různé prášky. Výhodami ATR je, že vzorek není třeba předem upravovat, a tak nedochází k zdlouhavým a obtížným předpřípravám spojeným například s přípravou tablet pro transmisní FTIR [32] [33].

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Experimentální část se věnuje analýze vzorků etiket PET lahví poskytnutých společností PETKA CZ, a.s. Vzorky byly analyzovány pomocí FTIR-ATR spektrometru a následně vyhodnoceny pomocí softwaru OPUS. Jsou zde popsány výsledky pro jednotlivé skupiny etiket.

3.1 Vzorky

Vzorky jednotlivých etiket byly získány při sběru lahví určených k recyklaci. Etikety získané z různých láhví byly poté rozděleny dle následujících parametrů:

- do dvou skupin podle toho, jestli etiketa ve vodě plave, nebo se ponoří
- do dalších podskupin podle toho, jak se chovaly po zahřátí nad 200 °C
- podle průhlednosti

Skupiny byly označeny podle abecedy od A po P.

- Etikety se ve vodě ponoří: A, M, N, P
- Etikety ve vodě plavou a jsou neprůhledné: B, C, D, E, O
- Etikety ve vodě plavou a obsahují průhledné části: F, G, H, I, J, K, M

3.2 Měření

Změřeno bylo celkem 101 vzorků etiket. Vybrané etikety byly měřeny vícekrát (z obou stran, barevná a transparentní část). Pro měření byla zvolena metoda FTIR-ATR, především díky možnosti měřit vzorky přímo bez nutnosti předúpravy a možnosti měřit i tmavé vzorky.

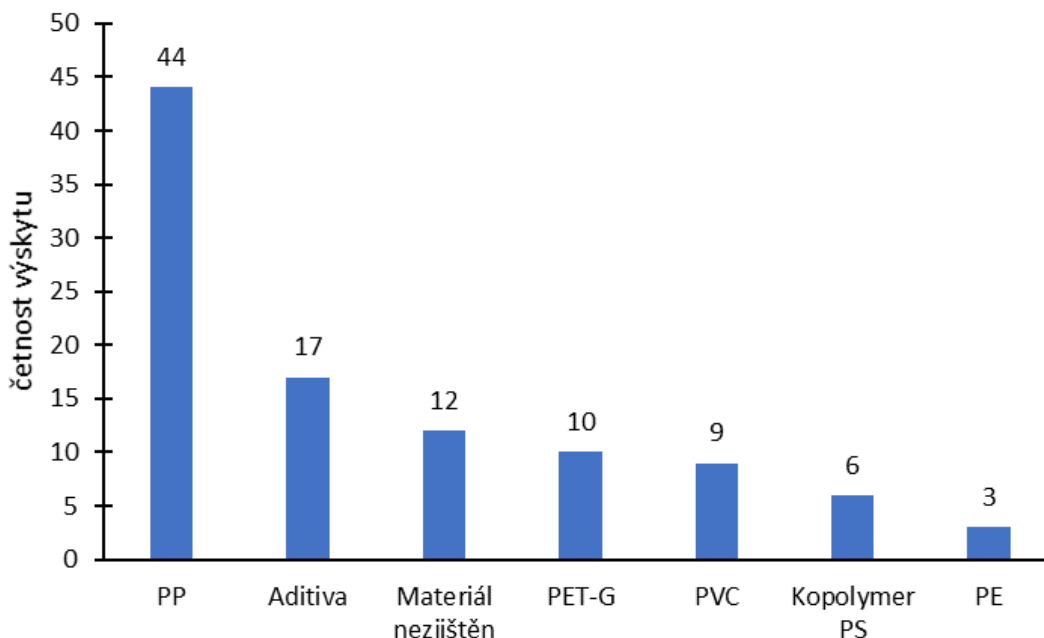
- Všechna spektra byla změřena pomocí spektrometru ALPHA II od firmy BRUKER.
- K měření byl využit jeho ATR modul s diamantovým měřícím krystalem.
- Měření bylo provedeno v rozsahu od 400 do 4000 cm^{-1} .
- Počet scanů vzorků i pozadí byl 32.
- Byla měřena absorpční spektra.
- Vzorky byly měřeny přímo – bez předúpravy.
- Měření probíhalo v softwaru OPUS, kde byla přímo kontrolována kvalita změřených spekter.
- Pokud bylo spektrum změřeno špatně, bylo měření provedeno znovu.
- V průběhu měření bylo několikrát přeměřeno pozadí, aby nedošlo k chybám.

3.3 Analýza

K vyhodnocení změřených spekter byl využit program OPUS. Změřená spektra byla porovnána se spektry z komerčně dostupných spektrálních knihoven a námi vytvořených knihoven PET a PETG. K určení míry shody byla využita funkce Spectrum search. Spektra byla vyhodnocována podle charakteristických píků a podle míry shody. Vzhledem k obtížnému vyhodnocování jednotlivých spekter byla podobná spektra sloučena do skupin. Spektra v jedné skupině byla poté vyhodnocována společně.

3.4 Výsledky

I přes obtížné vyhodnocování změřený spekter se u většiny etiket podařilo identifikovat jejich materiál. Mezi výsledky se objevily všechny polymery popsané v teoretické části. Níže je graf (Graf 1) počtů výskytů materiálů etiket.



Graf 1 - Graf materiálů etiket a počtu jejich výskytů

Jak lze v grafu vidět, nejčastěji se mezi materiály vyskytoval PP a to v 44 případech. Dále se mezi výsledky vyskytovaly PVC, PETG, kopolymery PS. Podrobné výsledky pro jednotlivé skupiny jsou popsány níže.

3.4.1 Problémy při vyhodnocování

Velké množství změřených spekter bylo příliš komplexních a pouhým porovnáním se spektrálními knihovnami nešlo získat jednoznačný výsledek. Složitost spekter byla způsobena tím, že na výrobu etiket se často využívají různé kopolymery anebo etikety mají na sobě silnou vrstvu potisku a aditiv. Dalším limitujícím faktorem je hloubka měření. Hloubka penetrace záření do vzorku při měření FTIR-ATR spektrometrem je řádově několik mikrometrů. Pokud je tedy na etiketě vrstva nějakého aditiva či lepidla nepodaří se identifikovat samotný materiál, protože vrstva může být moc silná. Dalším problémem je, že většina komerčně dostupných spekter knihoven končí v oblasti 700 cm^{-1} , ale změřená spektra obsahovala řadu píků i pod touto hranicí. Tím pádem nebylo možné určit sloučeniny, které mají píky pod touto hranicí.

3.4.1.1 Aditiva

U velkého množství etiket se nepodařilo identifikovat materiál, ale pouze aditiva. Celkový počet vzorků vycházejících jako aditiva byl 17. Důvodem může být silný potisk etikety, nebo vrstva lepidla na etiketě. U některých etiket vycházela aditiva jako výsledek měření jen jedné strany etikety. Aditiva se obecně využívají ke zlepšení vlastností etikety, např. odolnosti vůči

slunečnímu záření, vlhkosti, nebo jako adhesiva. Většina námi identifikovaných aditiv byla na bázi akrylátové pryskyřice.

Jedním z aditiv, které se vyskytovalo mezi výsledky nejčastěji je PARAPLEX G-54. Jedná se o polyester adipát, který se využívá jako plastifikátor [34]. Další aditivum bylo MACRYNAL SM 510N, jedná se o akrylovou pryskyřici, která se využívá na zvýšení odolnosti produktu, zlepšení vzhledu a jako čirý ochranný nátěr [35]. TONE M 100 je akrylát, který má dobré adhesivní vlastnosti, poskytuje dobrou ohebnost a odolnost produktu [36]. Acronal 4 F je akrylová pryskyřice, která se přidává pro zlepšení adheze [37]. Desmocoll 176 je lineární polyurethan, který se využívá jako adhesivum [38].

3.5 Etikety, které ve vodě neplavou

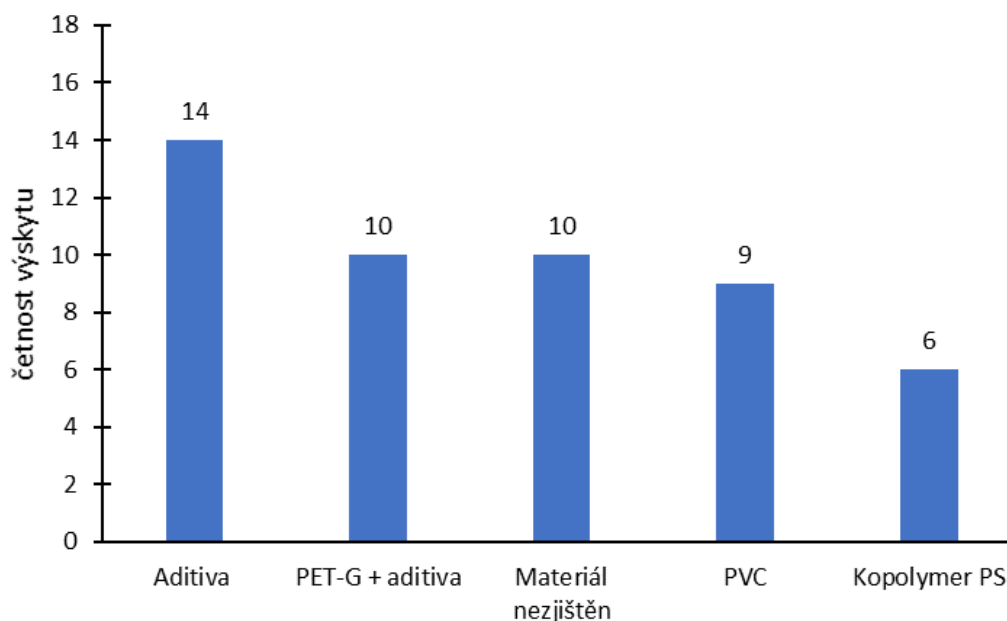
3.5.1 Skupina A, N, P

Do těchto skupin byly zařazeny tzv. rukávkové etikety. V tomto případě tedy etiketa pokrývá celý povrch lahve. Bylo změřeno 49 vzorků etiket.



Obrázek 13 - příklady etiket (vlevo skup. A, uprostřed skup. N, vpravo skup. P)

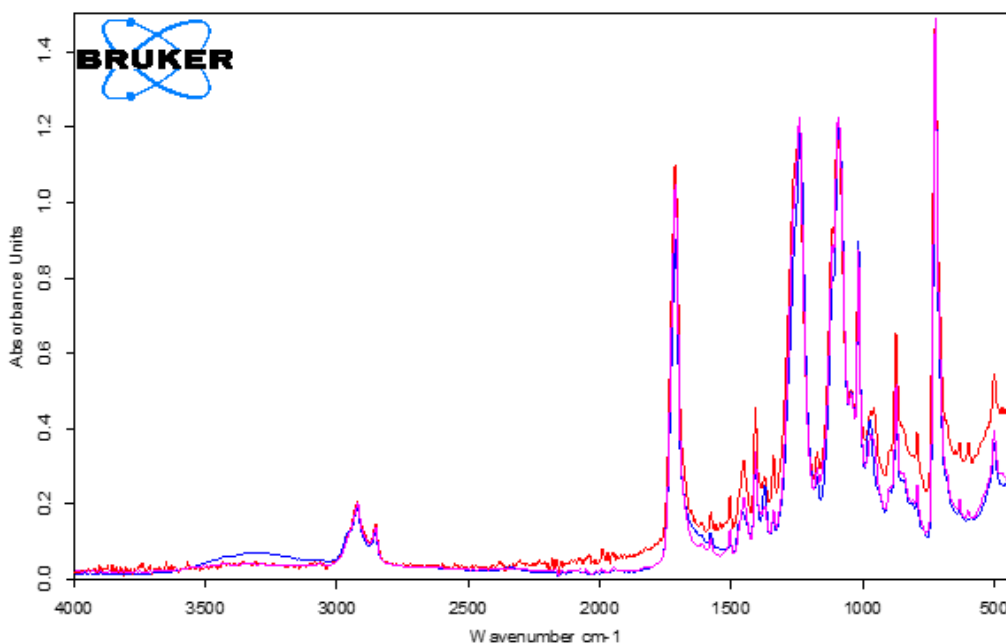
Jak lze vidět v grafu (Graf 2), materiálem 10 etiket byl PETG a PVC byl materiálem 9 etiket. Dalším identifikovaným materiálem byly různé kopolymery polystyrenu, a to styren-akrylonitrilová pryskyřice (SAN) a akrylonitril-styren-akrylát (ASA). Tyto kopolymery byly materiálem 6 etiket. SAN i ASA jsou plasty s vlastnostmi podobnými polystyrenu, ale mají vyšší odolnost proti povětrnostním vlivům, UV záření a chemikáliím [6].



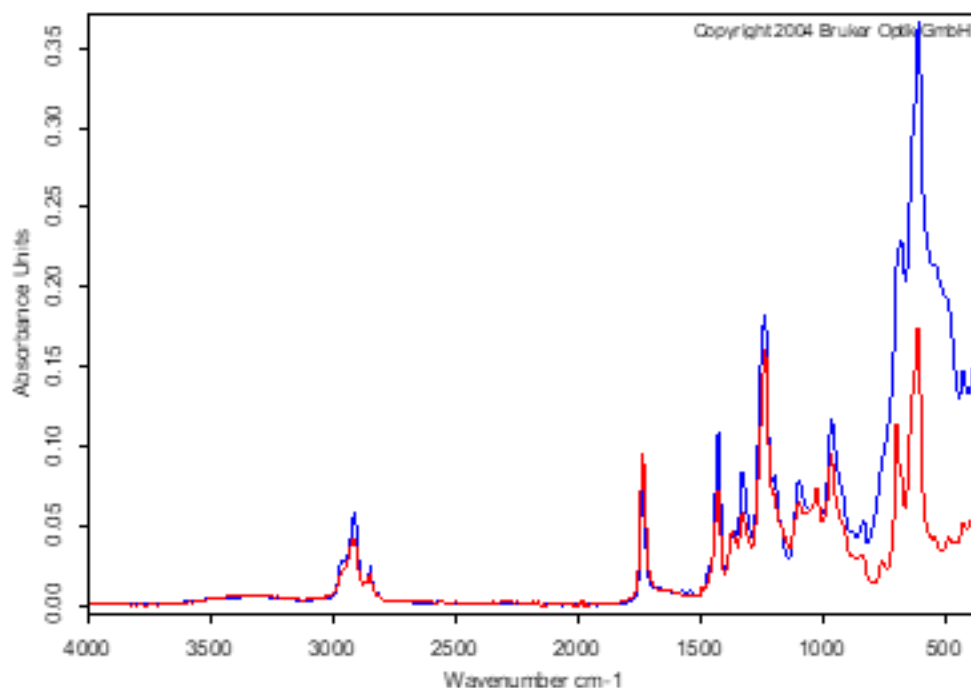
Graf 2 - graf materiálů etiket ve skupinách A, N a P

U 14 etiket se podařilo identifikovat pouze aditiva, např. PARAPLEX G-54. U 10 etiket se materiál nepodařilo identifikovat. Pravděpodobně to bylo způsobeno velkou barevností etiket a silným potiskem.

Na obrázku níže lze vidět porovnání spektra PETG a spekter etiket u nichž byl PETG určen jako materiál. Červené je spektrum PETG, růžové a modré jsou spektra etiket. Spektra se téměř shodují, můžeme tedy s jistotou říct, že materiálem je PETG. U porovnání spekter PVC lze vidět, že spektra se shodují až na oblast mezi 800 a 500 cm^{-1} , kde jsou píky spektra etiket (červená) výrazně menší než píky PVC (modrá). I přesto byla míra shody spekter velmi vysoká a můžeme říct, že etikety jsou z PVC.



Obrázek 14 – porovnání spektra PETG a spekter etiket, u kterých byl PETG určen jako materiál



Obrázek 15 - srovnání spektra PVC a spektra etikety, u které byl PVC určen jako materiál

3.5.1.1 Skupina A

- Jednalo se o největší skupinu etiket. Celkem tato skupina obsahovala 35 vzorků.
- Do této skupiny byly zařazeny barevné rukávkové etikety.
- Celkem 9 vzorků bylo z PVC, u dvou vzorků byl materiálem PETG, 5 vzorků bylo z kopolymerů PS.
- U 14 etiket se podařilo identifikovat pouze aditiva, u 5 se materiál nepodařilo určit.
- 15 vzorků bylo měřeno z obou stran: 2 etikety měly jako výsledek aditiva z obou stran, u dalších 2 byla přední strana z PETG a zadní strana z aditiv, 8 etikety mělo přední stranu z PVC a zadní stranu z aditiv, zbylé 3 byly z obou stran kopolymery styrenu.

3.5.1.2 Skupina N

- Tato skupina obsahovala celkem 6 vzorků, tři vzorky byly z PETG, jeden z kopolymeru polystyrenu a dva se nepodařilo identifikovat.
- V této skupině se vyskytovaly mimo jiné i etikety od nápoje Aloe King, což je nápoj ze zahraničí. U těchto etiket bylo zjištěno, že jejich materiálem je PETG.
- Tři etikety byly měřeny z obou stran, u všech byla přední strana z PETG, zadní strana aditiva.

3.5.1.3 Skupina P

- V této skupině se nacházelo 8 vzorků.
- 5 vzorků je z PETG, u tří vzorků se nepodařilo identifikovat materiál.

- 5 vzorků bylo měřeno z obou stran, u všech byla přední strana z PETG a zadní strana byla tvořena buď aditivou, nebo směsí PET a polyamidu (polyamid má vysokou odolnost proti vysokým teplotám a mechanickou odolnost) [6].

V těchto třech skupinách vychází jako materiál různé varianty PVC, PETG a PS, což jsou materiály, které se obvykle využívají na výrobu rukávkových etiket. Tyto materiály jsou ale z hlediska recyklace PET velice problematické, jak už bylo řečeno v teoretické části. Etikety z PETG a PVC výrazně ztěžují proces recyklace proto, že ve vodě neplavou a nelze je oddělit flotací. Jsou také špatně oddělitelné od lahve. Aditiva se mezi výsledky objevovaly kvůli výraznému potisku a barevnosti etiket. Z výsledků lze také vyčíst, že u většiny etiket měřených z obou stran se povedlo identifikovat jejich materiál.

3.6 Etikety, které ve vodě plavou

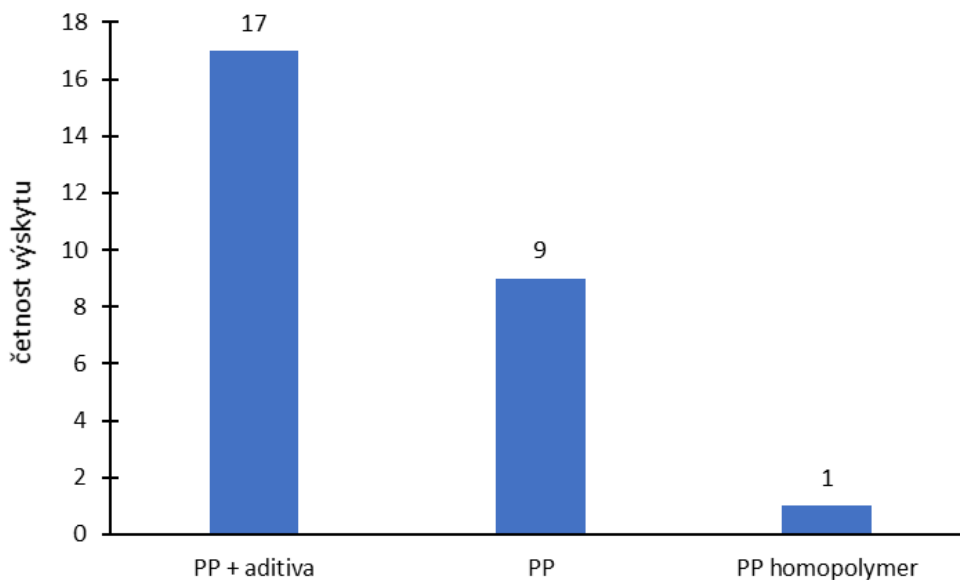
3.6.1 Skupina B, C, D, E

Do této skupiny byly zařazeny neprůhledné etikety s bílou zadní stranou a potiskem na přední straně etikety. Na obrázku níže lze vidět příklady těchto etiket.



Obrázek 16 - příklady etiket zařazených do skupin B, C, D a E

Bylo změřeno 27 vzorků. Jak lze vidět v grafu (Graf 3) 9 etiket bylo ze samotného PP, 17 bylo z PP s aditivou, jedna etiketa byla z homopolymeru PP. Homopolymer se využívá pro svou tuhost a tvrdost, ale má malou pevnost při nízkých teplotách. Tyto etikety jsou tedy dobře recyklovatelné a v rámci kontaminace PET nepředstavují větší riziko [39].



Graf 3 - graf materiálů etiket ve skupinách B, C, D a E

3.6.2 Skupina F, G, H, I, J, K

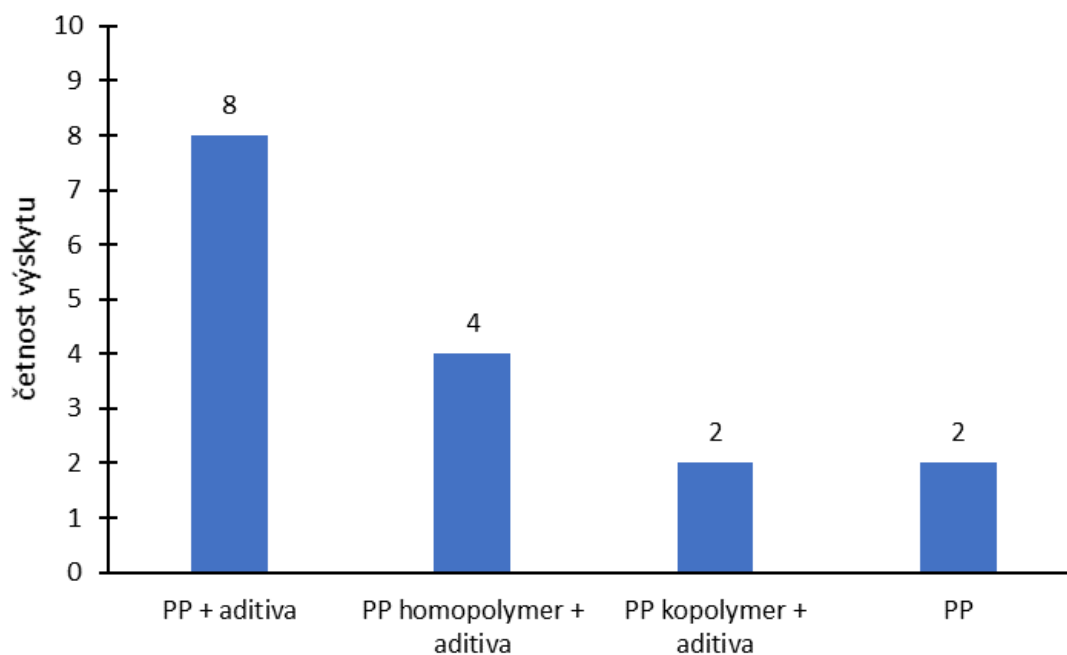
V této skupině jsou zařazené částečně průhledné etikety. Průhlednost se využívá jako designová možnost, etiketa na lahvi tolik nevystupuje, působí jako by potisk byl přímo na lahvi. Na obrázku níže lze vidět příklady etiket zařazených do skupin F až K.



Obrázek 17 - příklady etiket zařazených do skupin F až K

Bylo změřeno celkem 16 vzorků, výsledky lze vidět v grafu níže (Graf 4). Dvě etikety byly ze samotného PP, dvě z kopolymeru PP s aditivou. Největší množství etiket bylo z PP s aditivou, a to celkem 8 etiket. Zbýlé 4 etikety byly z homopolymeru PP s aditivou. Z aditiv se mezi

výsledky objevil PARAPLEX G-54, který se objevil i ve skupině A. Tyto etikety nezpůsobují žádné komplikace při recyklaci. U kopolymerů se využívá přídavku ethylenu pro zlepšení určitých vlastností, například čirosti, nebo pevnosti při nižších teplotách [39].



Graf 4 - graf materiálů ve skupinách F až K

Celkem 15 etiket bylo měřeno vícekrát. Čtyři etikety byly měřeny třikrát: obě strany neprůhledné části a průhledná část. U dvou z nich byla zadní neprůhledná strana tvořena aditivou, přední neprůhledná byla z PP a průhledná část byla z kopolymeru PP. Jedna etiketa měla zadní stranu tvořenou aditivou, přední PP a průhlednou homopolymerem PP. U poslední měřené etikety byly obě neprůhledné strany z aditiv a průhledná část z PP. Jedenáct etiket bylo měřeno z obou stran, u všech byla zadní strana tvořená aditivou a přední byla z PP. Tyto etikety obecně nezpůsobují žádné komplikace při recyklaci, problémy by ale mohly nastat, pokud by část etikety, která je přilepená k lahvi, nešla oddělit a zůstala na PET vložce.

3.7 Ostatní etikety

3.7.1 Skupina M

Do této skupiny byly zařazeny etikety přilepené po celém obvodu, celkem bylo změřeno 6 etiket. Tyto etikety ve vodě neplavou, a proto se obtížně recyklují. U dvou z etiket byl jako materiál určen PVC s aditivou, u jedné PP s aditivou. U zbylých se podařilo identifikovat jen aditiva, ale ne samotný materiál etikety. Identifikovaným aditivem byl Tegopren zfs 460. Jedná se o aditivum na bázi polyakrylu, které se využívá k zajištění hladkého a jednotného povrchu a také poskytuje tepelnou stabilitu [40].

Jedná se tedy o velmi problematickou skupinu, které by se měla věnovat zvýšená pozornost, protože se skutečně jedná o významný zdroj kontaminace. Tyto etikety nelze od lahve

jednoduše oddělit kvůli vrstvě silného lepidla po celém povrchu etikety. Zbytky etikety či lepidla tak často zůstávají na PET vložkách.



Obrázek 18 - příklady etiket ve skupině M

3.7.2 Skupina O

Do této skupiny byly zařazeny etikety lahví od mléka. Vzorky byly pouze tři a výsledným materiálem je PE - tyto etikety se tedy dobře recyklují. Pod 600 cm^{-1} vychází jako shoda i oxid zirkoničitý, který se přidává pro zlepšení vlastností samotného polyethylenu, například pevnosti [41]. Na výrobu etiket se obvykle využívá PP, ale využití PE je také možné, jak lze vidět z výsledků analýzy. PE stejně jako PP nezpůsobuje žádné problémy při recyklaci. PE je tedy vhodnou alternativou.



Obrázek 19 - příklady etiket ve skupině O

4 ZÁVĚR

Cílem této práce bylo identifikovat složení etiket PET lahví určených k recyklaci. V teoretické části byly popsány jak obecné možnosti recyklace plastů, tak i konkrétní postup recyklace PET lahví ve firmě PETKA CZ, a.s., od třídění PET lahví, drcení na vločky až po analýzu nečistot ve výsledných PET vločkách. Dále zde byl uveden stručný popis PET jako materiálu a také popis všech materiálů, které se obvykle využívají na výrobu etiket a jejich dopad na životní prostředí a recyklaci společně s PET. Nejvíce prostoru bylo věnováno PVC a PETG, protože tyto dva materiály působí největší problémy při recyklaci. Také zde byly popsány různé způsoby aplikace etiket na lahev. Byly zde popsány i způsoby třídění etiket od lahví. V neposlední řadě byl popsán princip FTIR-ATR spektroskopie.

Shromážděné vzorky etiket byly rozděleny do skupin podle stanovených parametrů – hustota, barevnost, průhlednost a chování při 200 °C. Měření bylo provedeno metodou FTIR-ATR. Výsledná spektra byla vyhodnocena pomocí programu OPUS. Řada spekter byla však příliš komplexní a nepovedlo se jednoznačně identifikovat výsledný materiál, ale pouze použitá aditiva. Tento výsledek byl pravděpodobně způsoben barevností některých etiket a zbytky lepidla na etiketách.

Etikety, které ve vodě neplavou výrazně ztěžují proces recyklace, protože je nelze oddělit flotací. Ve vodě neplavou hlavně rukávkové etikety, které navíc nelze od lahve lehce oddělit. Těchto etiket bylo celkem 49. Materiálem 10 z těchto etiket byl PETG. PVC byl materiálem 9 etiket. Dalším identifikovaným materiálem byly různé kopolymery polystyrenu, a to u 6 etiket. U 14 etiket se podařilo identifikovat pouze aditiva, u 10 se materiál nepodařilo identifikovat. Tyto materiály se obvykle využívají na výrobu rukávkových etiket. Všechny vystupují jako kontaminanty při recyklaci PET, PVC je navíc znám pro své nepříznivé účinky na životní prostředí.

Další velkou skupinou analýzy byly etikety, které ve vodě plavou. Tyto etikety většinou nezpůsobují žádné problémy při recyklaci. Jako materiál zde vychází kopolymery a homopolymery PP s přídavkem aditiv. Dále byla změřena skupina etiket přilepených k lahvi po celém obvodu. Tyto etikety nejsou příliš vhodné pro recyklaci, protože je nelze jednoduše oddělit od lahve. V této skupině se podařilo identifikovat materiál jen u tří etiket, dvě z nich byly z PVC, jedna z PP. U zbytku se povedlo identifikovat jen aditiva, pravděpodobně kvůli silné vrstvě lepidla na etiketě. Poslední skupinou byly etikety lahví od mléka, u těchto etiket je materiálem polyethylen. Tyto etikety nezpůsobují žádné komplikace při recyklaci.

V experimentální části byla skutečně prokázána přítomnost PETG a PVC, což je obrovský problém, na který je třeba upozornit a řešit jej. Silné vrstvy lepidla na etiketách jsou dalším problémem, na který je třeba se zaměřit. Díky této práci by tedy mělo dojít k lepšímu zmapování materiálů využívaných na etikety.

5 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

ASA	Akrylonitril-styren-akrylát
DEHP	Bis(2-ethylhexyl)-ftalát
DINP	Di-isononyl-ftalát
FTIR	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
HDPE	Polyethylen s vysokou hustotou
HIPS	Houževnatý polystyren
LDPE	Polyethylen s nízkou hustotou
NIR	Blízké infračervené záření
PCTG	Polyethylen cyklohexandimethanol dimethylterephthalát glykol
PET	Polyethylentereftalát
PETG	Polyethylentereftalát glykol
PP	Polypropylen
PS	Polystyren
PVC	Polyvinylchlorid
RIC	Resin international code
SAN	Styren-akrylonitril
TPE	Termoplastický elastomer
TPV	Vulkanizovaný termoplast
VCM	Vinylchlorid monomer
WPC	Wood-plastic composite
XRF	Rentgenová fluorescence

6 BIBLIOGRAFIE

- [1] BOŽEK, František, Rudolf URBAN a Zdeněk ZEMÁNEK. *Recyklace*. 1. vyd. Vyškov: Moravia Tisk Vyškov, spol. s r.o, 2003, 202 s. ISBN 80-238-9919-8.
- [2] SHEN, Li a Ernst WORRELL. Plastic Recycling. In: WORRELL, Ernst a Markus A. REUTER, ed. *Handbook of Recycling*. Waltham, Massachusetts: Elsevier, 2014, s. 179-190. ISBN 9780123964595. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-396459-5.00013-1
- [3] Skladba směsného komunálního odpadu z domácností ČR. *Ekokom* [online]. Praha: EKO-KOM, a.s., c2011-2020 [cit. 2020-10-15]. Dostupné z: <https://www.ekokom.cz/news/715/212/skladba-smesneho-komunalniho-odpadu-z-domacnosti-cr>
- [4] RAGAERT, Kim, Laurens DELVA a Kevin VAN GEEM. Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste. *Waste Management* [online]. 2017, **69**, 24-58 [cit. 2021-07-15]. ISSN 0956053X. Dostupné z: doi:10.1016/j.wasman.2017.07.044
- [5] DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006. ISBN 80-708-0617-6.
- [6] MLEZIVA, Josef a Jaromír ŠŇUPÁREK. *Polymery - výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přepr. vyd. Praha: Sobotáles, 2000, 537 s. ISBN 80-85920-72-7.
- [7] Polyethylene Terephthalate (PET): A Comprehensive Review. *Omnexus* [online]. SpecialChem, 2020 [cit. 2020-12-10]. Dostupné z: <https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polyethylene-terephthalate-pet-plastic>
- [8] IRWIN, Christopher. Blow molding. In: YAM, Kit L., ed. *The Wiley Encyclopedia of Packaging Technology*. 3rd Edition. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2009, s. 137-153. ISBN 978-0-470-08704-6.
- [9] WELLE, Frank. Twenty years of PET bottle to bottle recycling—An overview. *Resources, Conservation and Recycling* [online]. 2011, **55**(11), 865-875 [cit. 2021-07-15]. ISSN 09213449. Dostupné z: doi:10.1016/j.resconrec.2011.04.009
- [10] Fyzikální recyklace. *PETKA CZ, a.s.* [online]. Modřice: PETKA CZ, a.s., 2015 [cit. 2020-10-25]. Dostupné z: <http://www.petkacz.cz/petkacz.cz/co-delame/fyzikalni-recyklace/index.html>
- [11] KABELÍKOVÁ, Lucie. *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 stran : ilustrace. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně.
- [12] Recycling sorting systems with conveyor belt. *Sesotec* [online]. Schönberg: Sesotec GmbH, c2008-2020 [cit. 2020-10-27]. Dostupné z:

<https://www.sesotec.com/emea/en/products/groups/recycling-sorting-systems-with-conveyor-belt>

- [13]BIERMANN, Christopher J. *Handbook of Pulping and Papermaking*. 2nd ed. San Diego, California: Academic Press, 1996. ISBN 978-0-12-097362-0.
- [14]JUBINVILLE, Dylan, Elnaz ESMIZADEH, Sainiwetha SAIKRISHNAN, Costas TZOGANAKIS a Tizazu MEKONNEN. A comprehensive review of global production and recycling methods of polyolefin (PO) based products and their post-recycling applications. *Sustainable Materials and Technologies* [online]. 2020, **25** [cit. 2020-11-15]. ISSN 22149937. Dostupné z: doi:10.1016/j.susmat.2020.e00188
- [15]OJEDA, Telmo. Polymers and the Environment. In: YILMAZ, Faris, ed. *Polymer Science* [online]. London: IntechOpen, 2013 [cit. 2020-11-06]. ISBN 978-953-51-0941-9. Dostupné z: <https://www.intechopen.com/books/polymer-science/polymers-and-the-environment>
- [16]SCHEIRS, John. *Polymer recycling: science, technology and applications*. Chichester: Wiley, 1998. Wiley series in polymer science. ISBN 0-471-97054.
- [17]THORNTON, Joe. *Environmental Impacts of Polyvinyl Chloride Building Materials* [online]. Washington, D.C.: Healthy Buiding Network, 2002 [cit. 2021-07-12]. ISBN 0-9724632-0-8. Dostupné z: <https://s3.amazonaws.com/hbnweb.dev/uploads/files/environmental-impacts-of-polyvinyl-chloride-building-materials.pdf>
- [18]PVC STABILISERS. *ESPA: European Stabiliser Producers Association* [online]. ESPA [cit. 2020-11-01]. Dostupné z: <https://www.stabilisers.eu/stabilisers/>
- [19]ORTHO-PHTALATES. *PLASTICISERS* [online]. Brussels: European Plasticisers, 2018 [cit. 2020-11-01]. Dostupné z: <https://www.plasticisers.org/plasticiser/ortho-phthalates/>
- [20]COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES. Green Paper - Environmental issues of PVC. In: *EUR-Lex* [online]. Brussels, Belgium [cit. 2021-07-14]. Dostupné z: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=celex:52000DC0469>
- [21]Substance Details: CAS Registry Number: 25640-14-6. *Common Chemistry* [online]. 2021 [cit. 2021-01-27]. Dostupné z: <https://www.commonchemistry.org/ChemicalDetail.aspx?ref=25640-14-6>
- [22]ADAMS, Valerie Sue, James Earl HATAWAY a Kenneth Alan ROBERTS. *Process for preparing copolyesters of terephthalic acid ethylene glycol and 1,4-cyclohexanedimethanol exhibiting a neutral hue high clarity and increased brightness*. USA. IPC: C08G 63/199, C08G 63/20, C08G 63/85 2006.1. Uděleno 28.10.1997.
- [23]PASZKIEWICZ, Sandra, Anna SZYMCZYK, Daria PAWLIKOWSKA et al. Synthesis and characterization of poly(ethylene terephthalate-co-1,4-cyclohexanedimethylene terephthalate)-block-poly(tetramethylene oxide) copolymers. *RSC Advances* [online].

- 2017, 7(66), 41745-41754 [cit. 2021-07-11]. ISSN 2046-2069. Dostupné z: doi:10.1039/C7RA07172H
- [24] PETG heat shrink film, PETG shrink film. *CN* [online]. c2008-2018 [cit. 2021-01-27]. Dostupné z: <http://chinabopetfilm.com/petg-shink-film.html>
- [25] STAUB, Colin. PETG excluded from No. 1 resin code in California. *Plastics Recycling Update* [online]. Resource Recycling [cit. 2021-01-27]. Dostupné z: <https://resource-recycling.com/plastics/2017/10/18/petg-excluded-no-1-resin-code-california/>
- [26] PABEN, Jared. PET bottle label innovations achieve APR recognition. *Plastics Recycling Update* [online]. Resource Recycling, Inc, 2021 [cit. 2021-06-28]. Dostupné z: <https://resource-recycling.com/plastics/2020/03/25/pet-bottle-label-innovations-achieve-apr-recognition/>
- [27] STANDISH, John. WILLING & LABEL. *Plastics Engineering* [online]. 2015, 71(1), 22-26 [cit. 2020-11-07]. ISSN 00919578. Dostupné z: doi:10.1002/j.1941-9635.2015.tb01283.x
- [28] KAYE, D. Application of labels and sleeves. In: GILES, Geoff A., ed. *Design and Technology of Packaging Decoration for the Consumer Market*. Sheffield, England: Sheffield Academic Press Ltd, 2000, s. 96-121. ISBN 978-1-841-27106-4.
- [29] De-labeller. *AMUT* [online]. Novara, Italy: AMUT S.P.A., 2020 [cit. 2020-11-20]. Dostupné z: <https://www.amutgroup.com/amutrecycling/en/de-labeller>
- [30] Herbold Label Remover. In: *Herbold Meckesheim* [online]. Meckesheim: Herbold Meckesheim GmbH, 2019 [cit. 2020-11-20]. Dostupné z: https://www.herbold.com/wp-content/uploads/pdf/information/57_information-en.pdf
- [31] ALBINSSON, Mattias a Anton LIOVIN. Plastic sorting - An evaluation of the methods used in today's recycling business. In: *Epr-italia* [online]. Bergamo [cit. 2020-11-20]. Dostupné z: http://www.epr-italia.com/documents/File_pdf/sorting.pdf
- [32] ZÁRUBA, Kamil. *Analytická chemie*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2016. ISBN 978-80-7080-951-8.
- [33] SKOOG, Douglas A., Donald M. WEST, F. James HOLLER a Stanley R. CROUCH. *Analytická chemie*. Vydání: první. Přeložil Karel NESMĚRÁK, přeložil Václav ČERVENÝ, přeložil Tomáš KŘÍŽEK, přeložil Eliška NOVÁKOVÁ. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2019. ISBN 978-80-7592-043-0.
- [34] NAPOLEON, Eugenia R. Improving the receptivity of PVC articles toward water-based inks, coatings, or adhesives. *Journal of Vinyl and Additive Technology* [online]. 1997, 3(2), 145-150 [cit. 2021-07-14]. ISSN 1083-5601. Dostupné z: doi:10.1002/vnl.10181
- [35] MACRYNAL® SM 510n/60LG. *Allnex* [online]. ALLNEX GMBH, 2018 [cit. 2021-06-02]. Dostupné z: <https://allnex.com/en/product/dc358713-5e86-402f-bc11-de538d29f3d4/macrynal-sm-510n-60lg>

- [36] TONE™ M-100 Monomer. *SpecialChem* [online]. SpecialChem, 2021 [cit. 2021-06-02]. Dostupné z: <https://coatings.specialchem.com/product/m-dow-tone-m-100-monomer>
- [37] Acronal® 4 F. *BASF - Lab Assistant* [online]. Ludwigshafen: BASF [cit. 2021-06-02]. Dostupné z: <https://www.lab-assistant.basf.com/europe-africa-middle-east/construction/en/products/details/30040234/basic-information>
- [38] Desmocoll® 176. *SpecialChem* [online]. 2021 [cit. 2021-06-02]. Dostupné z: <https://adhesives.specialchem.com/product/p-covestro-desmocoll-176>
- [39] MAIER, Clive a Theresa CALAFUT. Commercial forms of polypropylene. *Polypropylene: The definitive user's guide and databook*. Norwich: Plastics Design Library, 1998, s. 19-25. ISBN 1-884207-58-8.
- [40] Tego® Flow ZFS 460. *SpecialChem* [online]. SpecialChem, 2021 [cit. 2021-06-03]. Dostupné z: <https://coatings.specialchem.com/product/a-evonik-tego-flow-zfs-460>
- [41] NABIYEV, A.A., A. OLEJNICZAK, A. PAWLUKOJC et al. Nano-ZrO₂ filled high-density polyethylene composites: Structure, thermal properties, and the influence γ -irradiation. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2020, **171** [cit. 2021-07-11]. ISSN 01413910. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymdegradstab.2019.109042