

Mgr. Michaela Bařinová

OPTIMALIZACE KONZERVACE SUROVÝCH KŮŽÍ

OPTIMIZATION OF RAW HIDE PRESERVATION

Dizertační práce

Program: P2808 Chemie a technologie materiálů
Obor: 2808V006 Technologie makromolekulárních látek
Školitel: prof. Ing. Karel Kolomazník, DrSc.

Zlín, 2013

Chtěla bych na tomto místě poděkovat všem lidem, kteří mne podporovali v průběhu celého doktorského studia a přípravy mé dizertační práce.

Zvláštní dík pak patří především mému školiteli, prof. Ing. Karlu Kolomazníkovi, DrSc. za odborné vedení, trpělivost, nadšení pro výzkum, cenné rady a připomínky.

Mé poděkování patří také mým kolegům Ing. Jiřímu Pechovi za odborné konzultace a komentáře, doc. Ing. Dagmar Janáčové, CSc. a Ing. Haně Charvátové, Ph.D. za cenné připomínky, dále kolegům, kteří se podíleli na některých analýzách, jmenovitě Karlu Kleinovi, Bc. Vladimíru Dostálovi, Ing. Věře Kymlové, Ing. Veronice Friebrové, Ph.D., a dalším kolegům za morální podporu.

Zároveň ze srdce děkuji mé rodině a manželovi, kteří při mně stáli po celou dobu studia a neochvějně mi věřili i ve chvílích, kdy já sama jsem pochybovala, a své dceři Elišce za čistou radost a dětský pohled na svět, který se kolikrát ukázal být tím nejlepším přístupem i při řešení složitých odborných problémů.

ABSTRAKT

Dizertační práce se zabývá optimalizací procesu konzervace surových kůží nasyceným roztokem chloridu sodného. Tento celosvětově nejrozšířenější způsob konzervace představuje nejen značnou zátěž pro životní prostředí, ale nedostatečné využití teorie souvisejících transportních jevů má také ekonomické dopady v podobě vysoké spotřeby konzervačního činidla, vody i energií.

Klíčovým krokem k optimalizaci bylo určení časové závislosti koncentrace chloridu sodného směrem od povrchu konzervované kůže do jejího vnitřního objemu, tedy nestacionárního koncentračního pole soli v kůži během konzervace. Řešení modelu následně umožnilo výpočet optimálního času potřebného k dostatečné konzervaci.

Hlavním výsledkem mé práce je matematický popis transportu chloridu sodného ve vnitřním objemu surových kůží a jeho využití pro optimalizaci procesu konzervace a námoku. Důležitým krokem bylo navržení a ověření experimentální metody pro stanovení efektivních difúzních koeficientů a vizuální identifikaci difúze soli do vnitřního objemu kůže. V neposlední řadě byla práce zaměřena také na využití získaných poznatků o transportních procesech při odsolování mázdry jako cenné suroviny pro chemický průmysl.

Klíčová slova: surová kůže, konzervace, difúze, chlorid sodný, matematický model, odsolování, mázdra

ABSTRACT

The dissertation deals with the optimization of raw hide curing with a saturated solution of sodium chloride. The most commonly used preservation method not only represents considerable environmental burden. The insufficient application of the theory of the related transport phenomena also has economic impacts, such as high consumption of the preservation agent, of water and electric power.

The key step leading to the optimization was the determination of the time dependence of sodium chloride concentration (from the hide surface towards its internal volume), in other words, a non-stationary concentration field of sodium chloride in the hide during the curing process. Subsequently, the solution of the model allowed the calculation of the optimum time necessary for sufficient preservation.

The main outcome of my dissertation is the mathematical description of sodium chloride transport in the internal volume of raw hide and its application in the optimization of the curing and soaking operations. One of the most important steps was to propose and verify an experimental method for the determination of effective diffusion coefficients and for the visual identification of salt diffusion in the hide internal volume. Last but not least, the dissertation also focused on the application of the acquired knowledge, related to the transport phenomena in the desalting of animal fleshings, as a valuable raw material for the chemical industry.

Keywords: raw hide, preservation, diffusion, sodium chloride, mathematical model, desalting, animal fleshings

OBSAH

SEZNAM OBRÁZKŮ	7
SEZNAM TABULEK	9
SEZNAM PŘÍLOH	10
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ	11
1 ÚVOD	13
2 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY	
(Literární studie)	14
2.1 Zhodnocení literární studie	24
3 CÍL DIZERTAČNÍ PRÁCE	26
4 ZVOLENÉ METODY ZPRACOVÁNÍ	27
5 MATEMATICKÉ MODELOVÁNÍ	28
5.1 Matematický model konzervace surové kůže za konstantní koncentrace NaCl v solné lázni.....	28
5.2 Stanovení efektivního difúzního koeficientu NaCl v surové kůži.....	32
5.3 Matematický model odsolování mázdry	33
5.4 Ekonomické parametry odsolování mázdry	38
6 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	39
6.1 Analytické metody	39
6. 1. 1 Stanovení sušiny v surové kůži	39
6. 1. 2 Analýza složení vstupní suroviny pro odsolování mázdry	39
6. 1. 3 Stanovení obsahu soli v mázdře v popelu ze sušiny	40
6. 1. 4 Stanovení koncentrace NaCl ve vodném roztoku	42
6.2 Vizuální identifikace difúze NaCl v modelovém porézním materiálu	44
6.3 Stanovení efektivního difúzního koeficientu NaCl v modelovém porézním materiálu	47
6.4 Vizuální identifikace difúze NaCl v surové kůži.....	49
6.5 Stanovení efektivního difúzního koeficientu NaCl v surové kůži.....	50
6.6 Stanovení účinnosti odsolování mázdry	54
6.7 Stanovení efektivního difúzního koeficientu NaCl ve vnitřním objemu mázdry.....	59
7 DISKUSE	64
7.1 Konzervace surových kůží.....	64

7.2 Odsolování mázdry.....	69
8 PŘÍNOS PRÁCE PRO VĚDU A PRAXI.....	73
9 ZÁVĚR.....	75
10 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	76
PŘÍLOHY.....	82
SEZNAM PUBLIKACÍ AUTORA.....	107
CURRICULUM VITAE AUTORA.....	110

SEZNAM OBRÁZKŮ

- Obr. 1** Matematický model difúze NaCl do vnitřního objemu surové kůže během konzervace nasyceným roztokem NaCl. 28
- Obr. 2** Bezrozměrné koncentrační pole chloridu sodného v kůži během konzervačního procesu. 30
- Obr. 3** Bezrozměrná časová závislost střední integrální koncentrace NaCl v kůži. 31
- Obr. 4** Grafické vyjádření modelu difúze NaCl v kulové částici do okolní prací lázně při odsolování mázdry. 33
- Obr. 5** Graf bezrozměrné koncentrace soli v peletách mázdry. 36
- Obr. 6** Graf časové závislosti bezrozměrné koncentrace soli v prací lázni na bezrozměrné spotřebě prací kapaliny (Na). 37
- Obr. 7** Graf časové závislosti účinnosti pracího procesu na bezrozměrné spotřebě prací kapaliny (Na). 38
- Obr. 8** Graf závislosti vodivosti vodného roztoku na dávkování 0,1N roztoku AgNO₃, měření 1. 41
- Obr. 9** Graf závislosti vodivosti vodného roztoku v závislosti na koncentraci NaCl. 43
- Obr. 10** Příklad identifikace barevného rozhraní v průběhu sledování difúze NaCl v modelovém porézním materiálu pro počáteční koncentraci NaCl = 26 % (w/v) a v časech a) 15 min, b) 30 min, c) 120 min, d) 240 min, e) 360 min a f) 960 min. 46
- Obr. 11** Graf závislosti vzdálenosti kritické hranice a na druhé odmocnině času τ v celulóze pro počáteční koncentraci NaCl 20 % (w/v). 48
- Obr. 12** Barevná identifikace difúze v surové kůži. Koncentrace NaCl = 26 % (w/v): a), b) - vepřovice, doba solení 24 h; c), d) - hovězina, doba solení 16 h. 49
- Obr. 13** Uspořádání laboratorního pokusu během testování metod barevné identifikace difúze NaCl do surových kůží pro výpočet efektivního difúzního koeficientu. 51
- Obr. 14** Barevná identifikace difúze v surové hovězí kůži. Permanentně nasycený roztok NaCl, vizuální identifikace pomocí kombinace AgNO₃ a Na₂S, čas a) 5 h, b) 8 h, c) 16 h, d) 24 h a e) 48 h. f) Detail jednoho ze vzorků po 48 h. 52
- Obr. 15** Graf závislosti kritické hranice a na druhé odmocnině času v průběhu solení surových kůží. 53

Obr. 16	Graf závislosti vodivosti filtrátu po 1. cyklu dekantačního praní na dávkování 0,1N AgNO ₃ , měření č. 1.	55
Obr. 17	Graf závislosti vodivosti filtrátu po 1. cyklu dekantačního praní na dávkování 0,1N AgNO ₃ , měření č. 2.	57
Obr. 18	Graf závislosti vodivosti prací kapaliny během odsolování mázdry na druhé odmocnině času.	62
Obr. 19	Graf závislosti bezrozměrné koncentrace NaCl v prací kapalině během odsolování mázdry na druhé odmocnině času.	63
Obr. 20	Výsledek předběžných testů vizuální identifikace difúze NaCl na filtračním papíře pomocí roztoku AgNO ₃ a osvitěm pod UV lampou.	65
Obr. 21	Výsledek vizuální identifikace difúze NaCl v surové kůži pomocí roztoku AgNO ₃ a osvitěm pod UV lampou. Vlevo po 6 h od zahájení solení, vpravo po 24 h.	65
Obr. 22	Graf celkové účinnosti odsolování mázdry po 4 cyklech dekantačního praní a účinnosti odsolování v jednotlivých pracích cyklech.	70
Obr. 23	Graf závislosti jednotkových provozních nákladů na spotřebě prací vody při různé účinnosti odsolovací operace.	71

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1	Složení mázdry odebrané z koželužny TAREX, s.r.o.....	39
Tabulka 2	Naměřené hodnoty vodivosti roztoku v závislosti na dávkování 0,1N AgNO ₃ , měření 1.	40
Tabulka 3	Výsledné hodnoty spotřeby a průměrná spotřeba 0,1N AgNO ₃ v bodě ekvivalence při konduktometrické titraci.	41
Tabulka 4	Výsledky měření vodivosti vodného roztoku NaCl v závislosti na jeho koncentraci.....	42
Tabulka 5	Výsledky měření kritické hranice <i>a</i> v závislosti na druhé odmocnině času pro počáteční koncentraci chloridu sodného 20 % (w/v).....	47
Tabulka 6	Experimentální data měření závislosti efektivního difúzního koeficientu NaCl v celulóze počáteční koncentraci NaCl v solném roztoku.	48
Tabulka 7	Výsledky měření závislosti vzdálenosti barevné hranice <i>a</i> od rubového okraje kůže na druhé odmocnině času.....	53
Tabulka 8	Naměřené hodnoty vodivosti filtrátu po 1. cyklu dekantačního praní v závislosti na dávkování 0,1N AgNO ₃ , měření č. 1.	54
Tabulka 9	Naměřené hodnoty vodivosti filtrátu po 1. cyklu dekantačního praní v závislosti na dávkování 0,1N AgNO ₃ , měření č. 2.	56
Tabulka 10	Výsledky odsolování mázdry v průběhu 4 cyklů dekantačního praní.	58
Tabulka 11	Naměřené hodnoty vodivosti prací lázně během odsolování mázdry pro stanovení efektivního difúzního koeficientu: měření 1.	60
Tabulka 12	Výsledky experimentálního stanovení hodnoty efektivního difúzního koeficientu v peletách mázdry.	63
Tabulka 13	Vlastnosti želatiny získané komplexním zpracováním mázdry bez odsolování a se zahrnutím odsolovacího kroku.	69
Tabulka 14	Vstupní data pro simulaci nákladových funkcí pro různé účinnosti odsolování.....	71

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha A Měření obsahu soli v mázdře v popelu ze sušiny.	82
Příloha A1 Měření 2	82
Příloha A2 Měření 3	84
Příloha B Stanovení efektivního difúzního koeficientu NaCl v celulóze.	86
Příloha B1 Počáteční koncentrace NaCl = 1 % (w/v)	86
Příloha B2 Počáteční koncentrace NaCl = 5 % (w/v)	87
Příloha B3 Počáteční koncentrace NaCl = 10 % (w/v)	88
Příloha B4 Počáteční koncentrace NaCl = 15 % (w/v)	89
Příloha B5 Počáteční koncentrace NaCl = 26 % (w/v)	90
Příloha C Odsolování mázdry.	91
Příloha C1 Analýza filtrátu č. 2; Měření 1	91
Příloha C2 Analýza filtrátu č. 2; Měření 2	93
Příloha C3 Analýza filtrátu č. 3	95
Příloha C4 Analýza filtrátu č. 4	96
Příloha D Stanovení efektivního difúzního koeficientu v peletách mázdry.	97
Příloha D1 Měření 2	97
Příloha D2 Měření 3	100
Příloha D3 Měření 4	103

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ

Matematický model konzervace surových kůží		
a	Vzdálenost hranice zasolení od zdroje NaCl	[m]
b	Tloušťka surové kůže	[m]
c	Koncentrace NaCl v surové kůži	[kg·m ⁻³]
c_{min}	Koncentrace NaCl na hranici zasolení	[kg·m ⁻³]
c_i	Počáteční koncentrace NaCl v celulóze	[kg·m ⁻³]
c_s	Koncentrace NaCl v nasyceném solném roztoku	[kg·m ⁻³]
\bar{C}	Střední integrální koncentrace NaCl v kůži	[1]
C	Bezrozměrná koncentrace NaCl v surové kůži	[1]
D	Difúzní koeficient NaCl v surové kůži	[m ² ·s ⁻¹]
D_{ef}	Efektivní difúzní koeficient NaCl v surové kůži	[m ² ·s ⁻¹]
k	Směrnice přímky závislosti vzdálenosti hranice zasolení na druhé odmocnině času	[cm·min ^{-1/2}] [mm·h ^{-1/2}]
S	Plocha kůže, na níž dochází k transportu NaCl	[m ²]
x	Prostorová proměnná	[m]
X	Bezrozměrná prostorová proměnná	[1]
Matematický model odsolování mázdře		
c	Koncentrace NaCl v mázdře	[kg m ⁻³]
C	Bezrozměrná koncentrace NaCl v mázdře	[1]
c_0	Koncentrace NaCl v prací vodě	[kg m ⁻³]
C_0	Bezrozměrná koncentrace NaCl v prací vodě	[1]
C^*	Bezrozměrná koncentrace vypočtená na základě měření vodivosti prací lázně	[1]
c_p	Počáteční koncentrace NaCl v mázdře	[kg m ⁻³]
D	Difúzní koeficient NaCl v mázdře	[m ² s ⁻¹]
D_{ef}	Efektivní difúzní koeficient NaCl v mázdře	[m ² ·s ⁻¹]

K_E	Jednotková cena elektrické energie	$[\text{Kč} \cdot \text{kWh}^{-1}]$
K_V	Jednotková cena vody	$[\text{Kč} \cdot \text{m}^{-3}]$
N	Hlavní provozní náklady	$[\text{Kč} \cdot \text{kg}^{-1}]$
Na	Námokové číslo	[1]
P	Příkon míchadla	[kW]
r	Prostorová proměnná	[m]
R	Bezrozměrná prostorová proměnná	[1]
R_l	Poloměr pelety mázdry	[m]
S	Plocha pelety mázdry	$[\text{m}^2]$
V_0	Objem prací vody	$[\text{m}^3]$
V_S	Objem mázdry	$[\text{m}^3]$
V_V	Spotřeba prací vody	$[\text{m}^3]$
y	Účinnost praní	[1]
λ	Transportní parametr	$[\text{s}^{-1}]$
	Obecné	
D_0	Difúzní koeficient NaCl při nekonečném zředění	$[\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$
Fo	Bezrozměrný čas	[1]
l_+^0, l_-^0	Limitní iontové vodivosti pro kationty a anionty	$[\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}]$
T	Absolutní teplota	[K]
z_+, z_-	Valence kationtů a aniontů	[1]
ε	Pórovitost	[1]
Λ^0	Vodivost elektrolytu při nekonečném zředění	$[\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}]$
τ	Čas	[s]

1 ÚVOD

Koželužský průmysl zpracovává kůže jatečných a lovných zvířat, tedy odpady průmyslu masného, na useň jako základní surovinu pro obuvnický, oděvní a galanterní průmysl. Z historického hlediska je koželužský průmysl prvním, který zpracovává odpady jiného průmyslového odvětví. Koželužský průmysl však také spotřebovává značné množství energie a chemikálií a produkuje velké množství tuhých i kapalných odpadů.

V důsledku koncentrace koželužského průmyslu do velkokapacitních jednotek je nutné dovážet kůže ze vzdálených, často zámořských zdrojů. Vzhledem k biologické povaze surových kůží musejí být tyto konzervovány, aby nedošlo během jejich transportu k jejich poškození, případně znehodnocení. Již v první koželužské operaci - námoku jedné tuny surových kůží se spotřebují 3 tuny prací vody a vyprodukuje stejné množství odpadní vody s obsahem převážně chloridu sodného jako hlavního konzervačního činidla. Podle způsobu konzervace odpadá při námoku na tunu surové kůže až 300 kg soli, která je rozpuštěna v odpadních námokových vodách.

Jsou zde tedy dva úkoly racionalizace, a to konzervaci surových kůží v místě jejich produkce a zároveň jejich odsolování v místě koželužny. Racionalizací a optimalizací obou procesů se pak zabývá moje dizertační práce, přičemž pod uvedenými pojmy se rozumí úspora konzervačního činidla, pracích vod a elektrické energie. V následující literární studii se věnuji v současné době známým způsobům konzervace kůží s detailním zaměřením na konzervaci pomocí chloridu sodného, přístupům k řešení problematiky negativních dopadů tohoto způsobu konzervace na životní prostředí a možnostem využití znalostí transportních procesů chloridu sodného v kůžích v dalších operacích, jako je námok surových kůží či odsolování koželužských odpadů (mázdry) na cenné produkty, zejména bionaftu a glycerin.

2 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY (Literární studie)

Surové kůže musejí být koželužsky zpracovány do 12 hodin po stažení [1], neboť pak dochází k zahájení rozkladných procesů, které se následně negativně projeví ve vlastnostech finálního produktu - usně. V mnoha případech je takto rychlé zpracování nemožné, a kůže je proto nutné před transportem do koželužen konzervovat. Konzervace a odsolování surových kůží jsou heterogenní procesy, při kterých transportní jevy hrají velmi často klíčovou roli. Z hlediska popisu transportních jevů spojených s konzervací je důležitá zejména textura kůže, která má zásadní vliv nejen na vlastnosti výsledných usní, ale také předurčuje požadavky kladené na její konzervaci [1].

Textura kůže je úzce spojená s vnitřním uspořádáním kolagenových vláken. Vnitřní síť kolagenových vláken udává unikátní reologické vlastnosti kůží [2], zejména pak značnou tuhost a pevnost v tahu. Elasticita kůže, tj. dosažení velkých vratných pružných deformací (až 150 %), je naopak dána obsahem elastinu, který se na rozdíl od kolagenu vyznačuje poměrně nízkou tuhostí. Tyto vlastnosti pak ovlivňují mechanický účinek zpracovatelského zařízení (koželužského sudu), což může příznivě ovlivnit operační časy. Výsledné mechanické vlastnosti kožní tkáně jsou pak z velké míry dané poměrem těchto složek a jejich prostorovým uspořádáním [3]. Nezanedbatelný je rovněž vliv ostatní mezibuněčné hmoty, která je reprezentována především kapalinou. Tyto mezibuněčné prostory řadí kůži z hlediska materiálové charakteristiky mezi porézní materiály charakterizované veličinou označovanou jako pórovitost.

Kromě kapaliny (vody) v pórech, tzv. volné, obsahuje kůže také vodu vázanou přímo v nativní struktuře kolagenu. Ta hraje velkou roli ve stabilizaci konformace kolagenové makromolekuly a tím ovlivňuje chemické a fyzikální vlastnosti kůží, tedy i hodnotu efektivního difúzního koeficientu. Voda může být v kolagenu vázána jednak intramolekulově uvnitř trojného helixu kolagenové makromolekuly a také intermolekulově mezi peptidickými řetězci rozdílných makromolekul [4]. Voda v kolagenu není vázána stejně pevně. Při zvýšení tlaku na kůži dojde k odstranění vody nevázané hydratačně, které se projeví snížením objemu kolagenu (tedy i kůže). Tato voda se nazývá botnací, neboť opačným procesem pak dochází k botnání kolagenu. Hydratačně (koloidně) vázaná voda v kolagenu je voda, která zůstane v kolagenu (kůži) i po zvýšení tlaku nad 70 MPa. V této fázi obsahuje kůže 44-47 % vody z původních 60-70 %. Na rozdíl od vody nevázané má některé charakteristické vlastnosti, z nichž lze uvést ztrátu schopnosti rozpouštět elektrolyty, mrznutí až při -20 °C a změnu struktury (rentgenogramu) kolagenu po jejím odstranění [4]. I v rámci hydratačně vázané vody existují rozdíly v pevnosti vazby. Přibližně 2,5 % této vody je vázáno velmi pevně a nelze ji odstranit za vakua ani oxidem fosforečným, pouze

sušením nad 100 °C, což vede ke strukturním změnám v makromolekulách kolagenu [4].

Podle distribuce různě vázaných vod je možné dělit konzervované kůže na „dobré, střední a špatné konzistence“, což zásadním způsobem ovlivňuje námokové procesy [5]. Autoři této práce pozorovali pomalejší odstraňování NaCl z kůží s vysokým obsahem sušiny. Toto pozorování interpretují tak, že přesušením kůží dojde k uzavření většiny pórů vlivem konformačních změn dehydratovaného kolagenu. K pomalejšímu uvolňování NaCl dochází také u kůží se zvýšeným podílem tuku na rubové straně.

Kromě dalších funkcí představuje kůže hlavní bariéru proti vstupu nežádoucích mikroorganismů do těla. Jakmile však dojde k porážce zvířete, mikroorganismy začnou rychle pronikat kůží, množit se a působit tak její nevratné poškození. Jak uvádí Bailey ve své publikaci [1], „pokud mají mikroorganismy k dispozici dobrý zdroj potravy, mohou se množit každých několik hodin, a kůže představuje právě takový dobrý zdroj potravy“. Z tohoto důvodu je nutné surové kůže před činností mikroorganismů chránit – konzervovat.

Obecně existují dva hlavní způsoby konzervace – krátkodobá a dlouhodobá. Mezi krátkodobé způsoby, jejichž trvání se počítá ve dnech až několika málo týdnech, lze zařadit chlazení a některé způsoby chemické konzervace jako je použití antiseptických či biocidních přípravků. K dlouhodobým způsobům patří sušení, konzervace chloridem sodným (NaCl) či zmrazení. Je-li to technicky proveditelné, jsou čerstvě stažené kůže ihned mízdřeny za účelem odstranění tuku a přebytečného podkožního vaziva (tzv. green fleshings). Mízdření umožní výrazné snížení hmotnosti surových kůží, usnadní konzervaci a vzniklý organický odpad neobsahuje chemické přísady, což zvyšuje jeho hodnotu pro případné další zpracování.

Pokud se koželužna nachází v dostupné vzdálenosti od jatek, jsou surové kůže chlazeny, aby se zachovala výhoda jejich čerstvého, chemicky neošetřeného stavu. Ochlazení může proběhnout několika způsoby, ať již tzv. „chilling“ (snížení teploty na 10-15 °C), „refrigeration“ (hluboké ochlazení k bodu mrazu) či „freezing“ (zmrazení na -10 až -30 °C) [6]. Kůže ošetřené prvním způsobem musí být zpracovány max. do 3 dnů, kůže ochlazené k bodu mrazu lze uchovávat do 3 týdnů, a jak již bylo uvedeno výše, zmrazené kůže lze uchovávat dlouhodobě. Nevýhody těchto způsobů konzervace jsou zejména praktického charakteru – kůže musejí být ochlazovány individuálně ihned po stažení a nesmějí být v průběhu transportu vystaveny vyšším teplotám. Krátkodobé ochlazení (kdy ochlazené kůže musely být do 24 hodin přepraveny k dalšímu zpracování do koželužen) navíc vede k problémům s nedostatečným tříděním čerstvých kůží před koželužským zpracováním podle hmotnosti a druhu. Z výše

uvedených důvodů byl vyvinut způsob ochlazování surových kůží pomocí suchého ledu. Tento způsob umožní skladování surových kůží až po dobu několika týdnů (v závislosti na teplotě) a dává tak delší dobu pro jejich roztrídění podle hmotnosti a kategorií před koželužským zpracováním [7]. Dalším způsobem konzervace je sušení. Tento k životnímu prostředí šetrný způsob konzervace je stále prováděn v některých zemích, kde to vhodné klimatické podmínky umožňují. Tuto cestu konzervace lze použít na kůže a kůže menších zvířat (např. koziny), pro hovězí je však nevhodná, což značně omezuje obecné využití této metody. Navíc dochází k problémům spojených s příliš velkou nebo naopak příliš pomalou rychlostí sušení a k možnosti napadení sušených kůží hmyzem [1].

Konzervace kuchyňskou solí (chlorid sodný, NaCl) je nerozšířenějším způsobem dlouhodobé konzervace surových kůží [8]. Při mírných teplotách lze kůže konzervované NaCl uchovávat až 1 rok [1]. V Evropě převládá konzervace tuhým NaCl, zatímco na americkém kontinentu je běžnější tzv. „brine curing“, což je konzervace nasyceným roztokem chloridu sodného [4]. Princip konzervace solením spočívá jednak ve snížení obsahu vody v kůžích, což samo o sobě redukuje příznivé podmínky pro růst bakterií, a jednak ve vytvoření osmoticky nevhodného prostředí, kdy vysoká koncentrace soli odebírá z mikroorganismů vodu a vede k jejich zániku. Konzervace chloridem sodným je výhodná hned z několika hledisek – je relativně snadná, levná, univerzální pro většinu typů kůží a vhodná pro kontinentální i mezikontinentální transport. Nicméně s sebou nese i několik nevýhod.

Jednou z nich je fakt, že kůže konzervované nasyceným roztokem NaCl jsou náchylné k napadení halofilními bakteriemi, tedy bakteriemi adaptovanými na prostředí s vysokou koncentrací soli. Existuje široká škála mikroorganismů schopných růstu v prostředí se zvýšenou koncentrací soli. Tyto organismy lze obecně rozlišit na halotolerantní, které ke svému růstu zvýšenou koncentrací soli přímo nevyžadují, ale jsou schopné snášet mírné koncentrace NaCl, a výše zmíněné halofilní, které naopak NaCl ke svému růstu přímo vyžadují. Tyto pak lze rozlišit podle stupně jejich potřeby NaCl na mírně (mild), středně (moderate) a extrémně (extreme) halofilní. Požadované koncentrační rozmezí soli se u jednotlivých typů pohybuje od 1-6 % (mírně halofilní), přes 6-15 % (středně halofilní) až po hodnoty 15-30 % (extrémně halofilní) [9]. Zástupce ze skupiny halofilních bakterií zvané haloarchaea lze nalézt i v nasycených solných roztocích, které se používají při konzervaci kůží. Tyto bakterie obsahují velké množství karotenoidů a vytvářejí na konzervovaných kůžích červené skvrny nazývané „red heat“. Zatímco dříve se mělo za to, že přítomnost halofilů pouze indikuje přítomnost dalších mikroorganismů způsobujících zhoršení kvality výsledné usně, Bailey a Birbir ve své práci [10] podrobně experimentálně studovali účinky halofilních bakterií a jejich přímou spojitost s reálným

poškozením struktury surových kůží a došli k závěru, že i tyto organismy se mohou přímo podílet na zhoršené kvalitě výsledných usní vyrobených z napadených kůží. Zatímco při mírných podmínkách skladování je toto poškození nízké až zanedbatelné, se zvyšující se dobou skladování (již po sedmi týdnech a déle) a při vyšších teplotách může být toto poškození významné.

Výskyt „red heat“ může být ovlivněn také původem soli použité ke konzervaci - mořská sůl a sůl ze solných jezer obecně obsahuje vyšší množství halofilních bakterií ve srovnání s kamennou solí. Birbir a Eryilmaz [11] uvádějí, že surová sůl ze solných jezer obsahuje až 10^5 - 10^6 cfu/g extrémně halofilních bakterií (kde cfu znamená „colony forming units“ a uvádí se zpravidla na gram či ml), v publikaci [12] je popsáno okolo 82 kmenů halofilních bakterií vyskytujících se v přírodních zdrojích soli, např. v solných jezerech, což znemožňuje přímé použití soli z těchto zdrojů ke konzervaci kůží. Naopak mořská sůl sušená v sušící peci halofilní bakterie neobsahuje prakticky vůbec [13]. Dalším problémem spojeným s používáním soli ze solných jezer obecně je vyšší koncentrace zejména vápenatých a hořečnatých iontů, kdy v případě vápenaté soli vedou její vyšší koncentrace ke vzniku tzv. solných skvrn („salt stains“), hořečnatá sůl potom může vést ke vzniku tzv. „salt stippen“, což jsou hvězdicovité vyvýšeniny patrné po odstranění chlupu [14].

V neposlední řadě je výskyt halofilních bakterií ovlivněn způsobem konzervace - kůže solené pevným NaCl jsou méně náchylné k výskytu „red heat“ a obsahují řádově méně halofilních bakterií než kůže konzervované v koncentrovaném roztoku soli, např. v [15] je uvedeno, že kůže konzervované pevným NaCl obsahují řádově 10^3 až 10^4 cfu/g, zatímco kůže konzervované v lázni s koncentrovaným roztokem NaCl až 10^6 - 10^7 cfu/g. Tento rozdíl je dán především tím, že při solení pevným NaCl se použije čistá a čerstvá sůl, kdežto jediným solným roztokem projde mnoho kůží. Solný roztok tak funguje jako rezervoár bakterií a „inokuluje“ každou další kůži, která jím projde. S rostoucím „zašpiněním“ solné lázně a při zvýšení teploty může být nárůst množství bakterií až dramatický.

Výskytu „red heat“ lze zamezit přidáním speciálních látek působících adresně na halofilní kmeny bakterií. Např. Orlita [16] uvádí přídavek 2 % sody a 2 % naftalenu, příp. 2 % diethyldithiokarbamátu zinečnatého (na hmotnost konzervační soli), Vreeland et al. [17] použili pro inhibici růstu halofilních bakterií žlučové soli aplikované přímo na solené kůže, nebo přidané do solného roztoku, a Birbir a Eryilmaz [11] popisují možnost využití přírodních antibakteriálních látek nazývaných halociny produkovaných přímo některými halofilními bakteriemi k likvidaci konkurenčních halobakterií ve stejném ekosystému.

Další nevýhodou konzervace solí je také koroze na transportních zařízeních a obecně prakticky veškerém strojním zařízení používaném v procesu konzervování NaCl [1]. Nicméně největším a nejdiskutovanějším problémem spojeným s konzervací chloridem sodným je negativní vliv na životní prostředí, které je zatěžováno vysokým množstvím celkového množství rozpuštěných tuhých látek (TDS – Total Dissolved Solids) [18]. Zejména tento poslední důvod vedl k intenzivnímu výzkumu alternativních způsobů konzervace surových kůží, které by vedly k výraznému snížení množství použitého NaCl, případně k jeho úplné absenci.

Jedním z těchto alternativních způsobů je konzervace chemickými prostředky s antimikrobiálními a fungicidními vlastnostmi, které zároveň splňují požadované hygienické, ekonomické a ekologické parametry. Na antibakteriální účinek je kladen důraz zejména pro ošetření surových kůží, neboť ty jsou nejvíce náchylné na poškození v důsledku bakteriální činnosti, zatímco již zpracované kůže (např. po začínění do polotovaru wet blue) podléhají snáze napadení plísněmi [19]. Důležitým ekologickým parametrem zejména baktericidních látek je také to, zda negativně neovlivňují aktivovaný kal v čistírnách odpadních vod. Životnost takového způsobu konzervace bývá počítána na týdny. Některé z těchto metod jsou komerčně využívány, nicméně žádná nedošla výrazného rozšíření. V bývalém Československu byla vyvinuta bakteriostatická substance s obchodním názvem Silostan [20], v Jihoafrické republice to byl práškový přípravek Liricure obsahující konkrétní poměr kyseliny ethylendiamintetraoctové, NaCl a dřevěných pilin [21], který se původně používal ke konzervaci ovčín, posléze bylo jeho využití rozšířeno i na hovězí. Nevýhodou použití tohoto přípravku byly vysoké provozní náklady, nicméně byl prokázán výrazně nižší negativní dopad na životní prostředí, než tomu je v případě NaCl.

Mitchell [22] vyvinul biocidní přípravek Proxel X v kombinaci s kyselinou boritou, což představuje podle Baileyho [1] nejlepší způsob krátkodobé konzervace surových kůží. Dalšími komerčně využívanými produkty jsou např. didecyldimethylammonium chlorid [19], přípravky na bázi dimethyldithiokarbamátu [23] či 2-thiokyanomethylthiobenzothiazolu, [24], zejména díky jejich minimálním dopadům na životní prostředí a nízkým zdravotním rizikům. Obvykle se používají v množství 0,02-0,1 % na hmotnost surových kůží. Při uvedeném dávkování a při obvyklém naředění odpadních koželužských vod je koncentrace těchto látek zpravidla pod hranicí, která by mohla negativně ovlivnit aktivované kaly v čistírnách, a jejich residua jsou zpravidla v odpadních vodách odbourána ještě před jejich biologickým čištěním [19]. Tyto přípravky lze použít ke konzervaci surových kůží, během námoku, piklování, i začíněného polotovaru wet-blue. Ve všech výše uvedených případech vykazují přípravky jak antibakteriální, tak fungicidní vlastnosti.

Hughes [25] popisuje konzervaci surové kůže v lázni obsahující nasycený roztok kyseliny borité. Bailey a Hopkins [26] aplikovali sulfid sodný v kombinaci s kyselinou octovou a testovali tuto metodu úspěšně v praxi na kůžích z malých jatek v Illinois. Vankar a Dwivedi [27] uvádějí jako slibnou alternativu k chloridu sodnému ošetření surových kůží síranem sodným. Svou studii dokládají úspěšnými experimenty na kozích a také buvolích kůžích, které představují jednu z hlavních surovin indického kožedělného průmyslu. Tato metoda je popisována jako výhledově udržitelná i v novějších zdrojích, např. v knize [28].

Další chemickou alternativou je nahrazení NaCl chloridem draselným (KCl) [29]. Kůže konzervovaná tímto způsobem má obdobné vlastnosti jako v případě NaCl a zbytkový KCl z lázně může být využit jako draselné hnojivo. Navíc se u takto konzervovaných kůží neobjevuje problém s halofilními bakteriemi. Nevýhodou je relativně vysoká cena oproti NaCl a závislost rozpustnosti KCl na teplotě.

Jako velmi slibná a z ekologického hlediska velmi šetrná metoda se jeví konzervace radiací. Z radiačních metod lze uvést konzervaci gama zářením [30] a ozáření svazkem elektronů [31]. Nevýhodou metody využívající gama záření je omezená dostupnost zdrojů záření, a z tohoto důvodu nenašla širšího využití. Konzervace elektronovými paprsky je využívána komerčně, nicméně vzhledem k vysokým investičním nákladům pro její použití (kůže musejí být navíc také ošetřeny chemicky biocidním přípravkem) je její použití rovněž limitováno. Poslední uvedená metoda je nicméně uvedená v referenčním dokumentu Evropské komise [23] jako jedna z „best available techniques“ (BAT).

Dalším ze způsobů dlouhodobé konzervace kůží je piklování [1, 4]. Piklováním se docílí částečného odstranění nevláknitých bílkovin, které nejnáze podléhají rozkladným procesům. Kůže se obvykle piklují v 10 % roztoku NaCl a 1 % kyseliny sírové. Tuto metodu lze aplikovat na lehké kožky, jehnětiny a skopovice. Relativně nízké pH (přibližně 3,5) chrání tyto kůže před poškozením vlivem bakteriální činnosti a kůže takto mohou být skladovány až několik měsíců. V americkém patentu [32] je popsána jiná „nesolná“ metoda, a to ošetření kůží likrováním ještě před vlastním činěním, s následujícími kroky jako je odvápnění, moření a piklování. Výsledkem jsou suché flexibilní kůže určené k transportu do koželužen k vlastnímu činění.

Rozšířenou a slibnou metodou konzervace může být podle Baileyho [1] chromočinění, které lze použít zejména na hověziny a další těžké kůže. Tato metoda vede ke snížení solné zátěže odpadních vod a jejím produktem je polotovar tzv. wet-blue, který může být dále ošetřen fungicidy či jinými konzervačními přípravky na bázi dimethyldithiokarbamátu. V této své obsáhlé práci [1] Bailey také zmiňuje možnost bio-konzervace surových kůží s využitím

antibakteriálních peptidů (tzv. bacitracinů), které jsou produkty mikroorganismů. Poprvé byly izolovány v r. 1945 z bakterií *Bacillus subtilis* var Tracy [33]. Vzhledem k jejich silné toxicitě je jejich použití např. v lékařství značně omezeno, nicméně vykazují účinek i na bakteriální kmeny rezistentní vůči většině známých antibiotik, mimo jiné na kmeny extrémně halofilních bakterií (např. v kombinaci s novobiocinem [12]). Práce na tomto způsobu konzervace však byly pozastaveny a výsledky nebyly nikdy publikovány. Ve své přednášce při příležitosti „The 44th John Arthur Wilson Memorial Lecture“, 99th Annual Convention of the American Leather Chemists Association tuto skutečnost Bailey vysvětluje tak, že ačkoli v průběhu výzkumu bacitracinů dosáhl se svými spolupracovníky skvělých výsledků, tyto výsledky nesměly být publikovány, neboť obsahovaly potenciálně patentovatelné informace s výhledem finančního zisku v případě úspěšné komercializace. K tomu však podle Baileyho slov dosud nedošlo.

Souběžně s vývojem alternativních metod konzervace surových kůží je velká pozornost věnována samozřejmě také samotné konzervaci NaCl, neboť se stále jedná o nejdostupnější a nejrozšířenější způsob dlouhodobé konzervace. Společným cílem výzkumu je snížení spotřeby NaCl během konzervačního procesu nejen z hlediska nákladů, ale také z hlediska ochrany životního prostředí. Jako jedna z možností se jeví částečné nahrazení NaCl jinými konzervanty jako jsou superabsorbční (ko)polymery (SAP) [34] (např. síťované polyakrylamidy), dále kombinace NaCl s p-chloro-meta-kresolem po předchozí dehydrataci kůží, nebo s disířičitanem (pyrosířičitanem) sodným $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ [35, 36]. V americkém patentu [37] je popsáno používání konzervačních aditiv jako např. esenciálních olejů s antibakteriálními vlastnostmi v kombinaci s neionickými surfaktanty, které podporují difúzi NaCl do kůže a činí tak konzervační proces efektivnějším. Kanagaraj a kol. [38] testovali kromě konzervace 5 % kyselinou boritou také systém složený z 2 % kyseliny borité a 5 % NaCl. V referenčním dokumentu Evropské komise [23] je popsána metoda zvaná „flo-ice“, která je hojně využívána v rybářském průmyslu pro konzervaci ryb. „Flo-ice“ je vytvářen chladírenským zařízením s obsahem 3-5 % solného roztoku k udržení kapalného stavu i při teplotách 0 až -10 °C. Takto ošetřené kůže je možné skladovat ve vodotěsných kontejnerech až po dobu 3 dnů, kdy se teplota udrží pod 10 °C. Změnou koncentrace soli lze tuto dobu prodloužit. Pro využití této technologie je nutná počáteční investice do zařízení generujícího „flo-ice“.

V odborné literatuře jsou také popsány snahy regenerovat sůl z odpadních vod po námoku a opětovně tuto sůl využít v konzervačním procesu [např. 18, 39]. Podle [40] je však obecně získávání soli z použitých solných roztoků či odpadních vod z ekonomického hlediska sporné. Opětovné využití této soli je vzhledem k organickému znečištění značně omezené, ekologické skládkování

prakticky nemožné, a čerstvá sůl je široce dostupná za relativně nízké ceny. Až 10% soli z kůží konzervovaných pevným NaCl lze odstranit mechanickým vytřepáním např. ve vhodných sudech. Po odstranění pevných nečistot lze tuto sůl opětovně využít v piklovacím procesu, ale nesmí být přímo použita pro konzervaci vzhledem k její kontaminaci halofilními bakteriemi. Autoři publikace [18] uvádějí postup regenerace NaCl ze solných roztoků k opětovnému využití této soli pro konzervaci kozin, nicméně proces je popsán pouze v laboratorním měřítku a není provedena podrobnější analýza přítomnosti halofilních bakterií.

Dalším přístupem v oblasti optimalizace zpracování surových kůží na usně je aplikace teoretických nástrojů chemického inženýrství, tedy matematické modelování chemicko-fyzikálních procesů. V případě konzervace surových kůží to konkrétně znamená optimalizaci provozních nákladů konzervačního procesu, což je spojeno s časem potřebným pro dostatečnou konzervaci a spotřebou vody, soli a energií. Konzervace kůží, jak bylo řečeno, je fyzikální heterogenní proces spojený s transportem konzervačního činidla ve vnitřním objemu kůže. V oblasti koželužských procesů byl z hlediska matematického modelování transportních jevů spojených s difúzí NaCl popsán námok, který je zjednodušeně řečeno opakem konzervace, neboť před vlastním koželužským zpracováním je třeba sůl z kůží opět odstranit.

První matematický popis námoku hovězích kůží jako jednorozměrné nestacionární difúze NaCl publikoval O'Brien [41]. Detailním matematickým popisem námokové operace probíhající v reálném průmyslovém zařízení (sudu nebo míchačce) při opakovaném praní a relativně malém poměru objemu kapalné a tuhé fáze se zabývali zejména autoři publikace [5]. Vzhledem k odlišnému charakteru počáteční a konečné fáze vypírání soli z kůže byly tyto dva mechanismy popsány individuálně. Autoři porovnávali hodnoty transportního parametru λ získané z experimentálních měření u mizdřené a nemizdřené kůže. Ve svých závěrech mimo jiné uvádějí, že lze ve výpočtech zanedbat sorpci chloridu sodného na kožní hmotu, difúze probíhá podél skutečné délky pórů, která není v průběhu námokové operace významně ovlivněna botnáním, a poukazují jednak na značnou nehomogenitu vstupní suroviny, a také na výrazně pomalejší vypírání NaCl u kůží s vysokým obsahem sušiny. Poznatky z této práce byly posléze využity pro optimalizaci a řízení námokové operace [42]. Kolomazník a kol. [43] modelovali námok v koželužském sudu jako neisotermním a nediabatickým reaktoru pomocí modelu kontinuální reakce [44]. Ve své práci poukázali na důležitost matematického modelování pro racionalizaci koželužských operací na příkladu prevence tzv. koncentračního šoku, tj. kolapsu vnitřní textury kůže v důsledku příliš velkých koncentračních změn při odstraňování NaCl z vnitřního objemu konzervované kůže. Zatímco v dřívějších pracích se soudilo, že způsob

rozpuštění soli nemá vliv na vlastnosti výsledné usně [45], tato práce předkládá důkaz o tom, že vlastní technologické provedení námokové operace může značně snížit až eliminovat riziko poškození vnitřní textury kůží a předejít tak pozdějším ekonomickým ztrátám. Autoři [43] navrhuji použít metodu průtočného praní, kdy je po rozpuštění povrchové soli do systému pomalu přiváděna čistá námoková kapalina a stejnou rychlostí je ze systému odváděn vzniklý solný roztok. Povrchová vrstva kůže tak není vystavena prudkým změnám koncentrace, a zabrání se tak případným komplikacím během dalšího zpracování.

Převážně od 90. let se v literatuře objevují matematické modely difúze chloridu sodného během solení potravin, zejména sýrů [46], a stanovení hodnot difúzních koeficientů, které se podle [47] pohybují bez ohledu na typ sýru a jeho složení mezi $1,0-5,3 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ při teplotách 10–15 °C. Od 50. let minulého století se objevují matematické popisy difúze NaCl v mase a masných výrobcích [např. 48-50]. Numerickým řešením modelu difúze soli v bramborách s popisem koncentračních polí v různém čase od zahájení solení se zabývali Dehkordi et al. [51].

V oblasti modelování konzervace surových kůží podle dostupných pramenů existuje pouze jediná publikace, konkrétně [8], která matematicky popisuje koncentrační pole a časovou závislost koncentrace NaCl v homogenním roztoku soli v závislosti na poměru objemu tohoto roztoku k objemu surové kůže (tzv. námokové číslo – Na). Minimální čas potřebný pro dostatečné prosolení ošetřované kůže je dán vysokými hodnotami koncentračního gradientu NaCl na povrchu kůže, kterých se dosáhne právě při vysokém Na . Udržování vysokého koncentračního gradientu vede ke snížení času potřebného na dostatečné prosolení a tím i ke snížení spotřeby energií, na druhou stranu však vede ke značné spotřebě soli i vody. Vysoké hodnoty koncentračního gradientu na povrchu kůže lze nicméně dosáhnout také s použitím přídavku pevného NaCl do nasyceného roztoku této soli. Po skončení konzervačního procesu nám zůstane nasycený roztok NaCl, jinými slovy veškerý pevný NaCl je spotřebován na konzervaci.

Problematika soli v koželužském průmyslu není omezena pouze na výše uvedené operace jako je konzervace a námok, ale objevuje se také v otázce řešení odpadů tímto průmyslem produkováných. Jak bylo uvedeno výše, jedním z řešených problémů je regenerace soli z odpadních vod po vlastní konzervaci nebo námoku. V současné době však nabývá na významu problematika využití koželužských odpadů, zejména pak primárních, vzniklých v prvních fázích opracování surových kůží, pro výrobu biopaliv a dalších produktů s vysokou užitnou hodnotou. K těmto odpadům se řadí zejména koželužská mázdra, která představuje 50-60 % z celkových odpadů kožedělného průmyslu [52] a zároveň

je hlavním typem pevného proteinového odpadu tohoto průmyslu [53]. Mázdra vzniká v průběhu operace zvané mízdrění, kdy dojde k mechanickému odstranění podkožního vaziva a zbytků svaloviny z rubové části kůže. Mízdrění se provádí na mízdrících strojích, jejichž konstrukce se liší podle typu zpracovávaných kůží. Podle fáze koželužského zpracování, ve které je mázdra odstraněna, ji rozdělujeme na mázdru získanou před vápněním (v literatuře označována jako tzv. green fleshings nebo pre-fleshings) a po vápnění (limed fleshings) [13].

Mázdra obecně obsahuje vysoký podíl vody a vyvážený poměr tuků, bílkovin a sacharidů [52]. Mázdra získaná před vápněním (green fleshings) navíc obsahuje nezanedbatelné procento konzervační soli, chloridu sodného [54]. Vápněním pak dochází ke změnám podílu zejména tuků a proteinů. Právě proteinový podíl značně znesnadňuje další průmyslové využití takových odpadů, neboť rychle podléhá rozkladu a rozkladné produkty navíc nepříjemně zapáchají. Z tohoto důvodu je velká část těchto odpadů spalována nebo tavena. Obě uvedené operace jsou však časově i energeticky náročné a jejich výsledkem jsou z ekonomického hlediska nezajímavé produkty. Spalování je navíc často zatíženo likvidačními poplatky a v důsledku tvorby toxických dioxinů v produktech spalování je tento způsob také diskutabilní z hlediska ochrany lidského zdraví a životního prostředí.

Z výše uvedených důvodů došlo k vývoji metod, které by umožnily nejen bezpečnější a k životnímu prostředí šetrnější způsob zpracování mázdry, ale také výhodnější z hlediska ekonomických přínosů z produktů tohoto zpracování. Z literatury lze jako příklady takového zpracování uvést zpracování s využitím pankreatických enzymů [55], kombinaci enzymového zpracování a ultrazvuku [56], či kyselou hydrolýzu s využitím kyselin mravenčí a propionové [57]. Zajímavou alternativou k chemickému zpracování mázdry, použitelnou jak na „green“ tak „limed fleshings“, je využití mikroorganismů. Například autoři práce [58] použili mázdru jako substrát pro bakterie druhu *Pseudomonas aeruginosa* pro produkci alkalické proteázy a Kumar et al. [59] testovali mikrobiální zpracování pevného proteinového odpadu kožedělného průmyslu pro výrobu mesofilní proteázy. Podle výše uvedených citací jsou nejčastějšími způsoby využití produktů zpracování mázdry hnojiva či přísady do krmiv pro hospodářská zvířata, případně pak výroba aminokyselin či enzymů. Velká pozornost byla také věnována využití tukového podílu mázdry jako alternativního zdroje energie (např. [60, 61]). Ekonomicky nejslibnější [62] a v současné době nejvíce studovanou oblastí využití odpadní mázdry pro výrobu bionafty, jako alternativní způsob k současným konvenčním cestám výroby bionafty z rostlinných olejů.

2.1 Zhodnocení literární studie

Z literární studie vyplývá, že ačkoli konzervace surových kůží chloridem sodným představuje široce využívaný způsob jejich dlouhodobého uchování, detailní hodnocení vlivu tohoto způsobu konzervace na životní prostředí je problematika relativně nová. Snahou je optimalizovat konzervační proces tak, aby k dostatečnému prosolení došlo v co nejkratším čase a za minimální spotřeby konzervačního prostředku, vody a energií. Novým přístupem k této problematice je aplikace teoretických nástrojů chemického inženýrství, tj. matematický popis transportních jevů, ke kterým dochází během konzervace.

Jak bylo řečeno v literární rešerši, v průběhu difúze chloridu sodného do vnitřního objemu kůže hraje velkou roli textura konzervované kůže. Z tohoto pohledu nám klasické způsoby experimentálního (chemického nebo konduktometrického) stanovení koncentrace NaCl (ať již jejího úbytku v solné lázni během konzervace nebo nárůstu během námoku) nedávají žádný obraz o prostorovém rozložení NaCl v kůži, tedy o postupu difúze NaCl do vnitřního objemu kůže v různých časech od začátku konzervace. Na tuto problematiku poukazují v posledních letech současně autoři článků z oblasti konzervace masa a sýrů v potravinářském průmyslu [47, 53], a v oblasti konzervace surových kůží autoři publikace [8].

Mezi navrhované a testované analytické metody patří u sýrů podle rozsáhlého přehledu [47] např. SL-NVRK (solid liquid non-volatile release kinetic method), nukleární magnetická rezonance (NMR), případně NMR s využitím „pulsed field gradients“. Nukleární magnetická rezonance (^{23}Na magnetic resonance imaging (MRI) and ^{23}Na NMR relaxometry) byla využita na vizualizaci rozložení NaCl během konzervace masa [50]. Jedinou publikací, která se tímto problémem zabývá u surových kůží, je [8]. Autoři v uvedené publikaci sledovali postup NaCl vnitřním objemem kůže během konzervace pomocí epifluorescenčního mikroskopu za použití fluorescenčního barviva CoroNaTM Green Sodium Indicator. Všechny výše uvedené metody jsou relativně časově i finančně náročné a z hlediska rychlé kontroly průběhu konzervace tedy obtížně využitelné.

Z dostupné literatury o ekologicky šetrnějších a ekonomicky zajímavých způsobech využití odpadní koželužské mázdry je patrné, že je zpravidla využita jen jedna z hlavních složek mázdry, tedy buď pouze tukový, nebo proteinový podíl. Pro efektivní využití komerčního potenciálu této suroviny je však výhodné zpracovat současně obě tyto složky. S pokusy o řešení této problematiky se v literatuře setkáme jen velmi sporadicky, výjimku tvoří práce [63, 64], případně stručná zpráva brazilské společnosti Coming dostupná na internetu [65]. Důvodem jsou technologické překážky, které musejí technologie komplexního zpracování mázdry překonávat. Jedním z významných problémů je

obsah chloridu sodného v mázdře, zejména v případech, kdy proteinová složka má být využita na komerčně zajímavé produkty, např. želatinu. Kvalita želatiny (a tím její cena) je závislá na hodnotě pevnosti gelu (Bloom hodnota). Tato hodnota klesá s vyšším obsahem popela, tedy v našem případě především NaCl. K dosažení maximálního zisku z komplexního zpracování mázdry je tedy její odsolení jedním z klíčových kroků celé technologie.

Závěrem lze shrnout, že převážná část publikovaných prací pojednává o vlastnostech konkrétního konzervačního činidla. Nejvíce používaným činidlem je v důsledku relativně nízké ceny a dlouhodobých zkušeností chlorid sodný. Relativně málo prací se zabývá inženýrským popisem vlastního konzervačního procesu, zejména aplikací teoretických nástrojů chemického inženýrství pro popis nestacionárních koncentračních polí a časové závislosti koncentrace soli v solném roztoku. Kvantitativní vztahy výše uvedených závislostí lze pak využít při praktické optimalizaci za konkrétních provozních podmínek. V citovaných pracích není zdůrazněno obecné využití kvantitativního popisu pro alternativní operace, jejichž základní matematický popis je stejný a liší se pouze v okrajových a počátečních podmínkách.

3 CÍLE PRÁCE

- 1) Vypracování literární studie způsobů konzervace kůží s detailním zaměřením na konzervaci chloridem sodným a možnosti využití teoretických nástrojů chemického inženýrství pro kvantitativní popis transportních procesů chloridu sodného v kůžích a primárních odpadech jejich zpracování.
- 2) Návrh matematicko-fyzikálních modelů popisujících transport chloridu sodného ve vnitřním objemu surových kůží a mázdry.
- 3) Volba transportních limitních – lineárních modelů a jejich analytická řešení.
- 4) Vypracování experimentální metody vizuální identifikace difúze NaCl do vnitřního objemu surové kůže a stanovení efektivního difúzního koeficientu soli v kůži.
- 5) Optimalizace procesu konzervace a námoku surových kůží z hlediska minimalizace spotřeby vody, chloridu sodného a elektrické energie.
- 6) Využití získaných poznatků o transportních procesech pro stanovení optimálních podmínek odsolování mázdry jako cenné suroviny pro chemický průmysl.

4 ZVOLENÉ METODY ZPRACOVÁNÍ

Jako hlavní metodu pro zpracování řešené problematiky jsem ve své dizertační práci použila metodu nepřímého modelování založenou na využití teoretických nástrojů chemického inženýrství, zejména kvantitativních vztahů z teorie transportních procesů ve vhodné kombinaci s přímým modelováním souvisejícím s experimentálním naměřením potřebných kinetických dat, pro racionalizaci a optimalizaci technologických postupů spojených s první fází zpracování surových kůží.

Technologické operace modelované v mé práci, tedy konzervace surových kůží a odsolování koželužské mázdry jako primárního odpadu kožedělného průmyslu, jsou spojené s transportem konzervační soli. Pro sestavení matematických modelů jsem proto vycházela z teorie transportních procesů, zejména difúze popsané prvním a druhým Fickovým zákonem, za počátečních a okrajových podmínek definovaných podle povahy reálného problému.

Z hlediska modelování se jedná o systémy s rozloženými parametry, jejichž veličiny jsou funkcemi nejen času, ale také minimálně jedné prostorové proměnné, jsou tedy tyto systémy popsány soustavou parciálních diferenciálních rovnic a je třeba pro ně zavést takovou souřadnicovou soustavu, která odpovídá skutečné povaze systému a která je zároveň co nejjednodušší.

Účelem experimentální části práce bylo ověření sestavených matematických modelů a stanovení difúzních parametrů reprezentovaných hodnotou efektivních difúzních koeficientů.

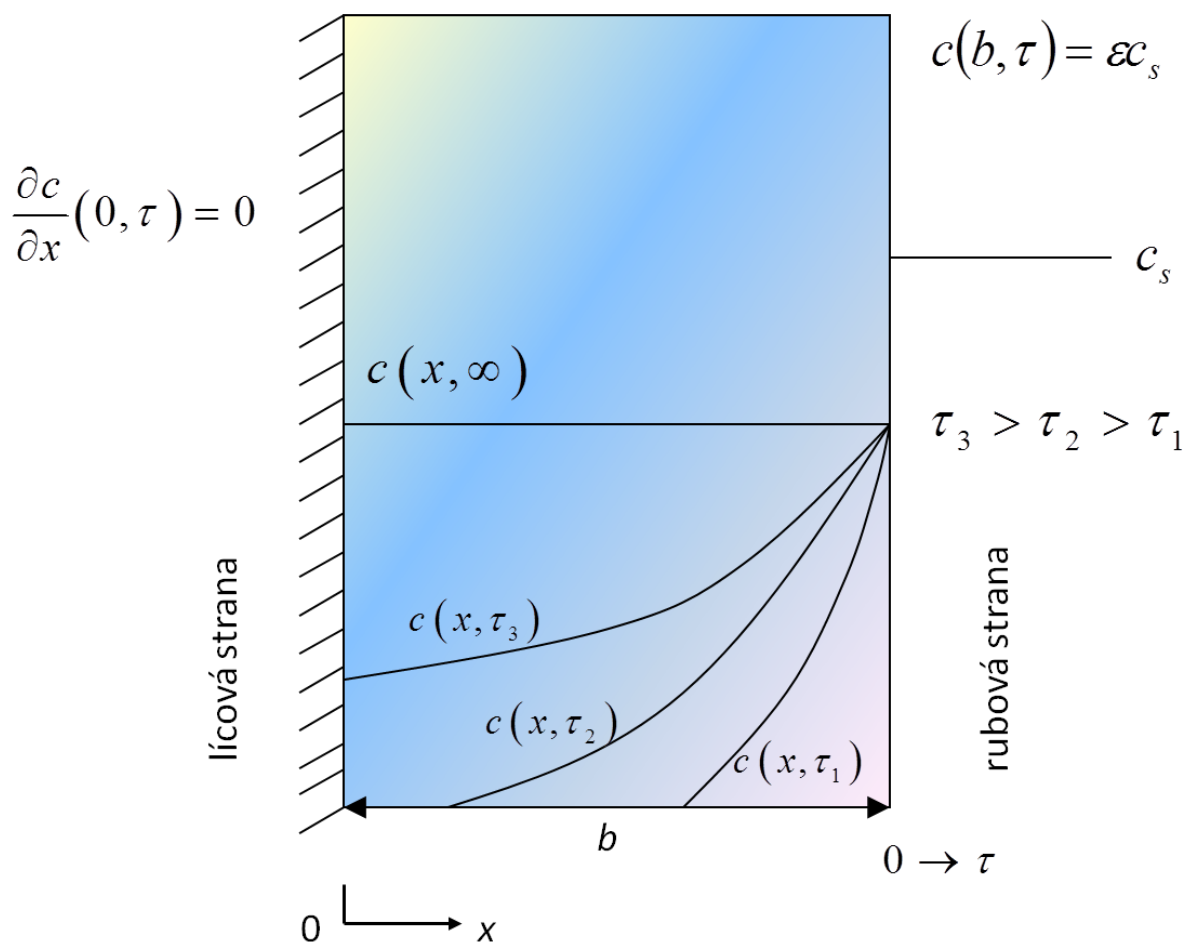
Pro stanovení efektivního difúzního koeficientu soli v surové kůži jsem vycházela z modelu nezreagovaného jádra, kdy hranice, kde je koncentrace soli nulová, se s časem mění, a vizuální identifikace časového posunu této hranice umožní výpočet efektivního difúzního koeficientu podle navrženého vztahu. K barevné identifikaci posunu hranice jsem využila znalosti hodnot součinnů rozpustnosti dusičnanu stříbrného, chromanu sodného a sulfidu sodného.

V další fázi experimentální práce jsem se věnovala stanovení účinnosti odsolování mázdry a rovněž stanovení efektivního difúzního koeficientu ve vnitřním objemu mázdry. Zde jsem pro zjištění obsahu soli vypraného do okolní lázně využila metodu argentometrické titrace s výpočtem bodu ekvivalence z konduktometrické titrační křivky.

5 MATEMATICKÉ MODELOVÁNÍ

5.1 Matematický model konzervace surové kůže za konstantní koncentrace NaCl v solné lázni

Matematický model konzervace surových kůží je založen na modelu kontinuální reakce [44]. Stejně jako tomu je v práci [8], předpokládám asymetrickou postupnou difúzi soli směrem do vnitřního objemu kůže, kdy dojde k vytvoření nestacionárního koncentračního pole (Obr. 1).



Obr. 1: Matematický model difúze NaCl do vnitřního objemu surové kůže během konzervace nasyceným roztokem NaCl.

Model je reprezentován parciální rovnicí parabolického typu (druhý Fickův zákon) za specifických počátečních a okrajových podmínek. Složitost reálného transportního procesu je zahrnuta v hodnotě efektivního difúzního koeficientu (D_{ef}) iontů NaCl do vnitřního objemu konzervované kůže. Hodnota efektivního difúzního koeficientu může být závislá na koncentraci a stejně také na čase. Pro první přiblížení jsem vycházela z předpokladu, že hodnota D_{ef} se s koncentrací

NaCl signifikantně nemění. Za výše uvedeného omezení lze kvantitativní model konzervace surových kůží popsat následovně:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau}(x, \tau) = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}(x, \tau) \quad 0 < x < b \quad \tau > 0 \quad (5.1)$$

$$\frac{\partial c}{\partial x}(0, \tau) = 0 \quad (5.1a)$$

$$c(b, \tau) = \varepsilon c_s \quad (5.1b)$$

$$c(x, 0) = 0 \quad (5.1c)$$

Okrajová podmínka (5.1a) značí, že problém není řešen symetricky, tj. difúze probíhá pouze z rubové části kůže (flesh side) směrem k lícové (grain side). Podmínka (5.1b) vyjadřuje dokonalý přestup hmoty mezi lázní a povrchem kůže (intenzivní míchání, kdy koncentrace NaCl v lázni je shodná s koncentrací NaCl v kanálcích na povrchu kůže), a navíc jde o otevřený systém, kdy koncentrace v okolí se nemění s časem a představuje nasycený roztok, který je zajištěn přítomností tuhého NaCl v solné lázni. Počáteční podmínka (5.1c) (tj. při $\tau = 0$) označuje, že na počátku konzervačního procesu je koncentrace NaCl v kůži nulová. Pro řešení výše uvedeného matematického modelu je výhodné zavést následující bezrozměrné proměnné a parametry:

$$C = \frac{c}{\varepsilon c_s} \quad (5.2a)$$

$$X = \frac{x}{b} \quad (5.2b)$$

$$Fo = \frac{D \tau}{b^2} \quad (5.2c)$$

Matematický model v bezrozměrném tvaru je vyjádřen následující rovnicí (5.3) spolu s okrajovými a počátečními podmínkami 5.3a-c):

$$\frac{\partial C}{\partial Fo}(X, Fo) = \frac{\partial^2 C}{\partial X^2}(X, Fo) \quad 0 < X < 1 \quad Fo > 0 \quad (5.3)$$

$$\frac{\partial C}{\partial X}(0, Fo) = 0 \quad (5.3a)$$

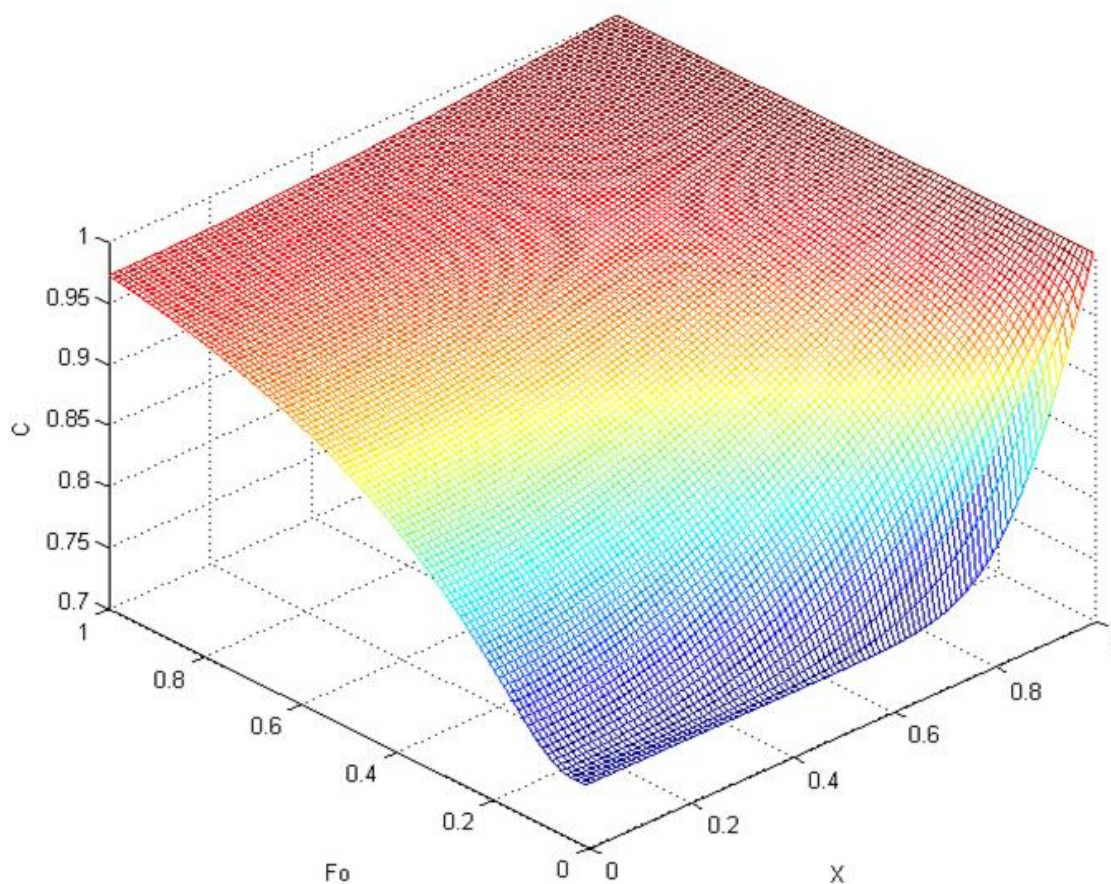
$$C(1, Fo) = 1 \quad (5.3b)$$

$$C(X, 0) = 0 \quad (5.3c)$$

Vzhledem ke skutečnosti, že uvedený matematický model je lineární, je možné k řešení této parciální diferenciální rovnice použít Laplaceovu transformaci, jejímž výsledkem je vztah popisující bezrozměrné nestacionární koncentrační pole NaCl v kůži (5.4):

$$C = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cos\left[X(2n-1)\frac{\pi}{2}\right] e^{-\frac{Fo(2n-1)^2\pi^2}{4}}}{(2n-1)\pi(-1)^{n+1}} \quad (5.4)$$

Bezrozměrné koncentrační pole NaCl v kůži je znázorněno na Obr. 2:



Obr. 2: Bezrozměrné koncentrační pole chloridu sodného v kůži během konzervačního procesu.

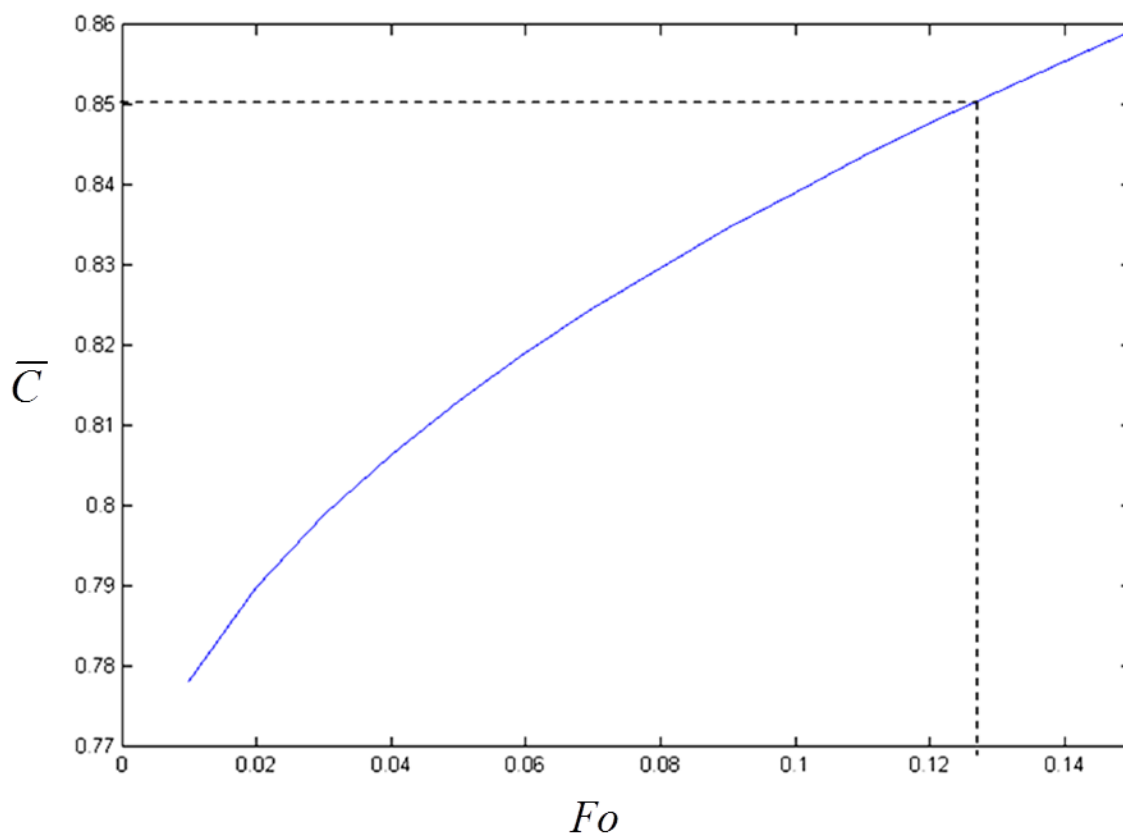
Střední integrální koncentrace je popsána rovnicí (5.5):

$$\bar{C} = \int_0^{\infty} C(X, Fo) dX \quad (5.5)$$

Po integraci s využitím rovnice (5.5) získám následující vztah (5.6):

$$\bar{C} = 1 - 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{2n+3} e^{-\frac{Fo(2n-1)^2 \pi^2}{4}}}{(2n-1)^2 \pi^2} \quad (5.6)$$

Časová závislost střední integrální koncentrace je vyobrazena na Obr. 3:



Obr. 3: Bezrozměrná časová závislost střední integrální koncentrace NaCl v kůži.

5.2 Stanovení efektivního difúzního koeficientu NaCl v surové kůži

Hodnotu difúzního koeficientu při nekonečném zředění lze vypočítat podle následujícího Nernstova vztahu (5.7) [66] (tento vztah bývá v literatuře uváděn také jako Nernst - Haskellova rovnice [67], kdy hodnota $8,9 \times 10^{-10}$ je vyjádřena jako podíl univerzální plynové konstanty a druhé mocniny Faradayovy konstanty, a výraz Λ^0 je rozepsán jako $l_+^0 + l_-^0$):

$$D_0 = 8,931 \cdot 10^{-10} \cdot T \cdot \left(\frac{l_+^0 l_-^0}{\Lambda^0} \right) \left(\frac{z_+ + z_-}{z_+ z_-} \right) \quad (5.7)$$

kde D_0 [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$] je difúzní koeficient NaCl při nekonečném zředění, T [K] je absolutní teplota, l_+^0, l_-^0 [$\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$] značí limitní iontové vodivosti pro kationty a anionty, Λ^0 [$\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$] označuje vodivost elektrolytu při nekonečném zředění a z_+, z_- [1] je označení valencí kationtů a aniontů.

Hodnota difúzního koeficientu NaCl při nekonečném zředění a teplotě 20 °C je podle výše uvedeného vztahu $1,58 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Hodnotu efektivního difúzního koeficientu NaCl v konzervované kůži jsem stanovila na základě experimentálně naměřených dat. Pro výpočet D_{ef} jsem vycházela ze skutečnosti, že hodnota koncentrace NaCl v tuhé fázi během konzervace klesá ve směru od svého zdroje (tj. solného roztoku u povrchu konzervované kůže) o počáteční koncentraci c_i směrem do vnitřního objemu konzervované kůže. Zároveň předpokládám zanedbatelnou závislost c_i na čase. V určité vzdálenosti od tohoto zdroje je koncentrace NaCl v kůži prakticky nulová. Tato kritická hranice (a) se s časem pohybuje dále směrem do vnitřního objemu kůže a rychlost tohoto posunu je úměrná difúznímu toku NaCl na uvažované hranici.

Fyzikální interpretace tohoto procesu vychází z modelu nezreagovaného jádra [44], který pro kvazistacionární podmínky lze přepsat na následující rovnici (5.8):

$$S c_i \frac{da}{d\tau} = S D_{ef} \frac{(c_i - c_{min})}{a} \quad (5.8)$$

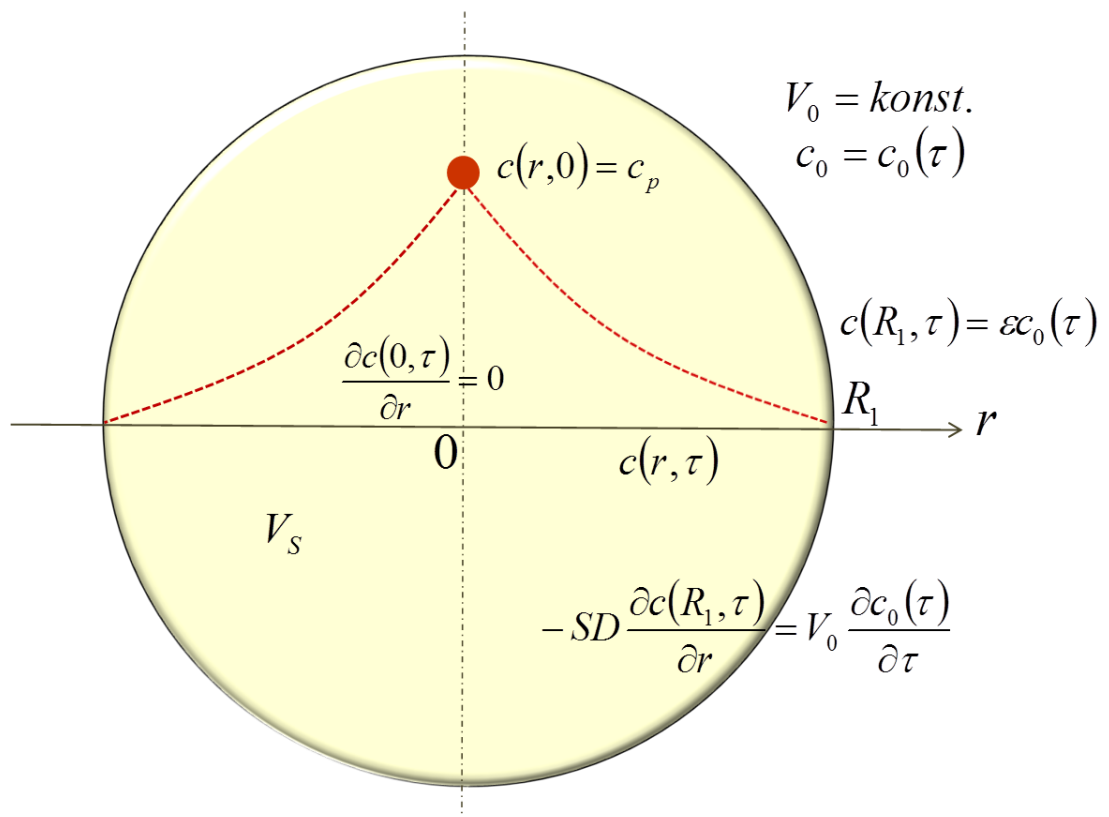
Ve většině případů platí ($c_{min} \ll c_i$), a pak lze rovnici (5.8) upravit následovně:

$$\frac{da}{d\tau} = \frac{D_{ef}}{a} \quad (5.9)$$

kde D_{ef} je efektivní difúzní koeficient NaCl [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$], τ označuje čas [s] a a značí vzdálenost hranice zasolení od zdroje o počáteční koncentraci chloridu sodného c_i .

5.3 Matematický model odsolování mázdry

Odsolení je první z operací předúpravy koželužské mázdry pro efektivní průmyslové využití zejména její proteinové složky. Mázdra je míchána ve studené vodě a dochází k vytvoření drobných kuliček - pelet. Matematický model odsolování popisuje difúzi NaCl z vnitřního objemu pelet do okolního vodného prostředí (Obr. 4, rovnice 5.10):



Obr. 4: Grafické vyjádření modelu difúze NaCl v kulové částici do okolní prací lázně při odsolování mázdry.

$$\frac{\partial c(r, \tau)}{\partial \tau} = D \left[\frac{\partial^2 c(r, \tau)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c(r, \tau)}{\partial r} \right] \quad \tau > 0 \quad 0 < r < R_1 \quad (5.10)$$

Uvedený model byl řešen za okrajových podmínek popsaných vztahy (5.10a-e). Podmínka osové symetrie (5.10a) označuje skutečnost, že koncentrace NaCl je maximální ve středu pelety.

$$\frac{\partial c(0, \tau)}{\partial r} = 0 \quad (5.10a)$$

Dále předpokládám, že koncentrace NaCl na začátku odsolovacího procesu, tj. v nulovém čase, je pro jakýkoli bod v pevné fázi konstantní. Tento předpoklad je vyjádřen okrajovou podmínkou (5.10b).

$$c(r, 0) = c_p \quad (5.10b)$$

Následující podmínka (5.10c) vyjadřuje, že na začátku odsolovacího procesu je koncentrace NaCl ve vodní lázni nulová.

$$c_0(0) = 0 \quad (5.10c)$$

Podmínka (5.10d) vyjadřuje předpoklad dokonalého přestupu hmoty, tj. v tomto případě dokonalé míchání. Jinými slovy, koncentrace NaCl v okolní vodní lázni a na povrchu tuhé fáze se rovnají.

$$c(R_1, \tau) = \varepsilon c_0(\tau) \quad (5.10d)$$

Vztah (5.10e) je bilanční okrajová podmínka, která vyjadřuje, že difúzní tok NaCl na okraji kulové částice je rovný akumulaci této látky v objemu okolní prací kapaliny (V_0).

$$-SD \frac{\partial c(R_1, \tau)}{\partial r} = V_0 \frac{\partial c_0(\tau)}{\partial \tau} \quad (5.10e)$$

Pro řešení matematického modelu byly zavedeny následující bezrozměrné proměnné a parametry (5.11a – d).

$$C = \frac{c_p - c}{c_p} \quad (5.11a)$$

$$C_0 = \frac{\varepsilon c_0}{c_p} \quad (5.11b)$$

$$Fo = \frac{D\tau}{R_1^2} \quad (5.11c)$$

$$R = \frac{r}{R_1} \quad (5.11d)$$

Matematický model v bezrozměrném tvaru je vyjádřen následující rovnicí (5.12) spolu s okrajovými a počátečními podmínkami (5.12a-e):

$$\frac{\partial C(R, Fo)}{\partial Fo} = \frac{\partial^2 C(R, Fo)}{\partial R^2} + \frac{2}{R} \cdot \frac{\partial C(R, Fo)}{\partial R} \quad 0 < R < 1 \quad Fo > 0 \quad (5.12)$$

$$\frac{\partial C(0, Fo)}{\partial R} = 0 \quad (5.12a)$$

$$C(R, 0) = 0 \quad (5.12b)$$

$$C_0(0) = 0 \quad (5.12c)$$

$$C(1, Fo) = 1 - C_0 \quad (5.12d)$$

$$\frac{\partial C}{\partial R}(1, Fo) = \frac{Na}{3\varepsilon} \cdot \frac{\partial C_0(Fo)}{\partial Fo} \quad \text{kde } Na = \frac{V_0}{V_s}, \quad V_s = \frac{4}{3}\pi R_1^3, \quad S = 4\pi R_1^2 \quad (5.12e)$$

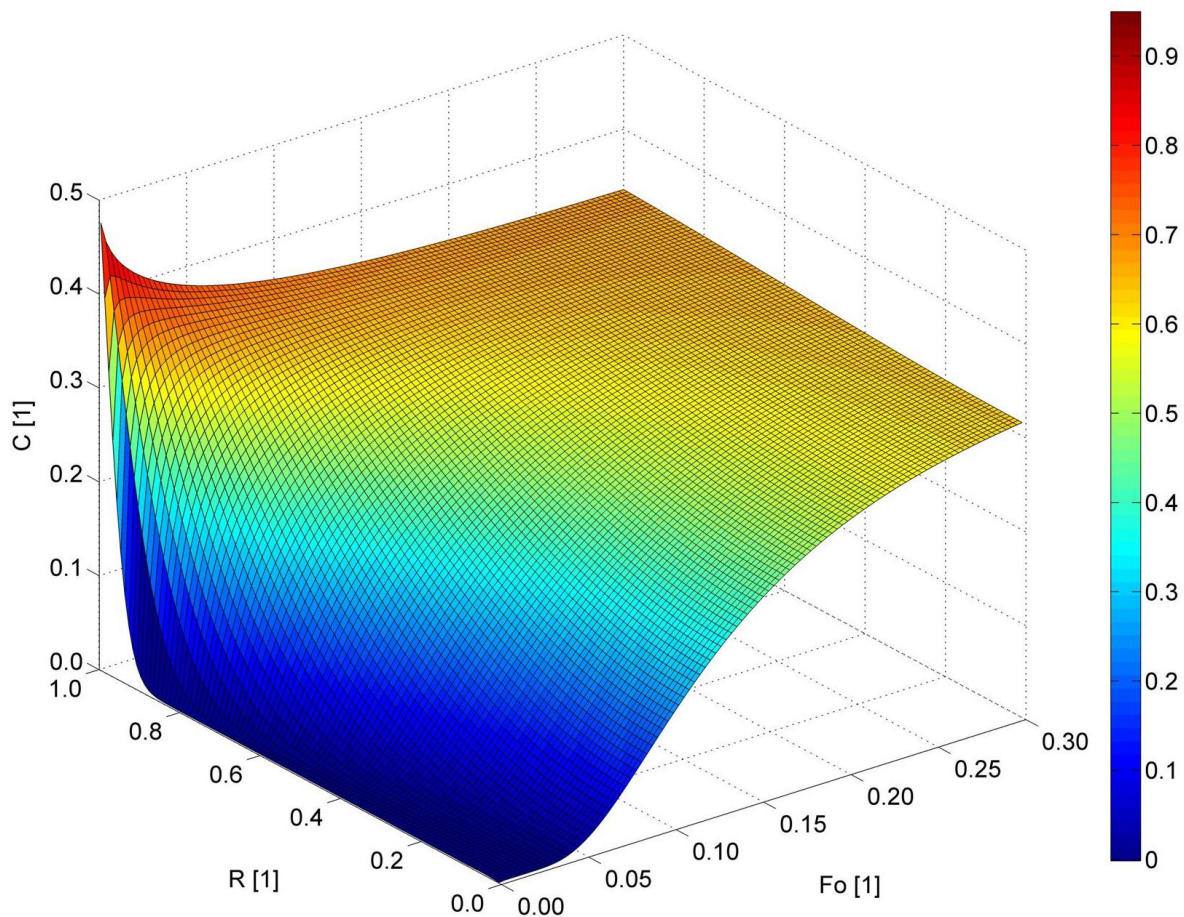
Integrací rovnice (5.12) se zahrnutím uvedených bezrozměrných okrajových podmínek získám následující řešení (5.13-5.16). Rovnice (5.13) představuje bezrozměrné koncentrační pole chloridu sodného v peletách mázdry:

$$C = \frac{Na}{\varepsilon + Na} + \frac{2Na}{3\varepsilon} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\frac{\sin(R \cdot q_n)}{R \cdot q_n} \exp(-Fo \cdot q_n^2)}{\sin(q_n) \left[\frac{Na}{3q_n + \varepsilon} + \frac{1}{q_n} - \frac{1}{q_n^3} \right] \cos(q_n) \left[\frac{1}{q_n^2} + \frac{Na}{3\varepsilon} \right]} \quad (5.13)$$

kde q_n jsou kořeny transcendentní rovnice (5.14):

$$\cotg(q_n) = \frac{Na q_n}{3\varepsilon} + \frac{1}{q_n} \quad (5.14)$$

Grafické znázornění řešení (5.13) je na Obr. 5.

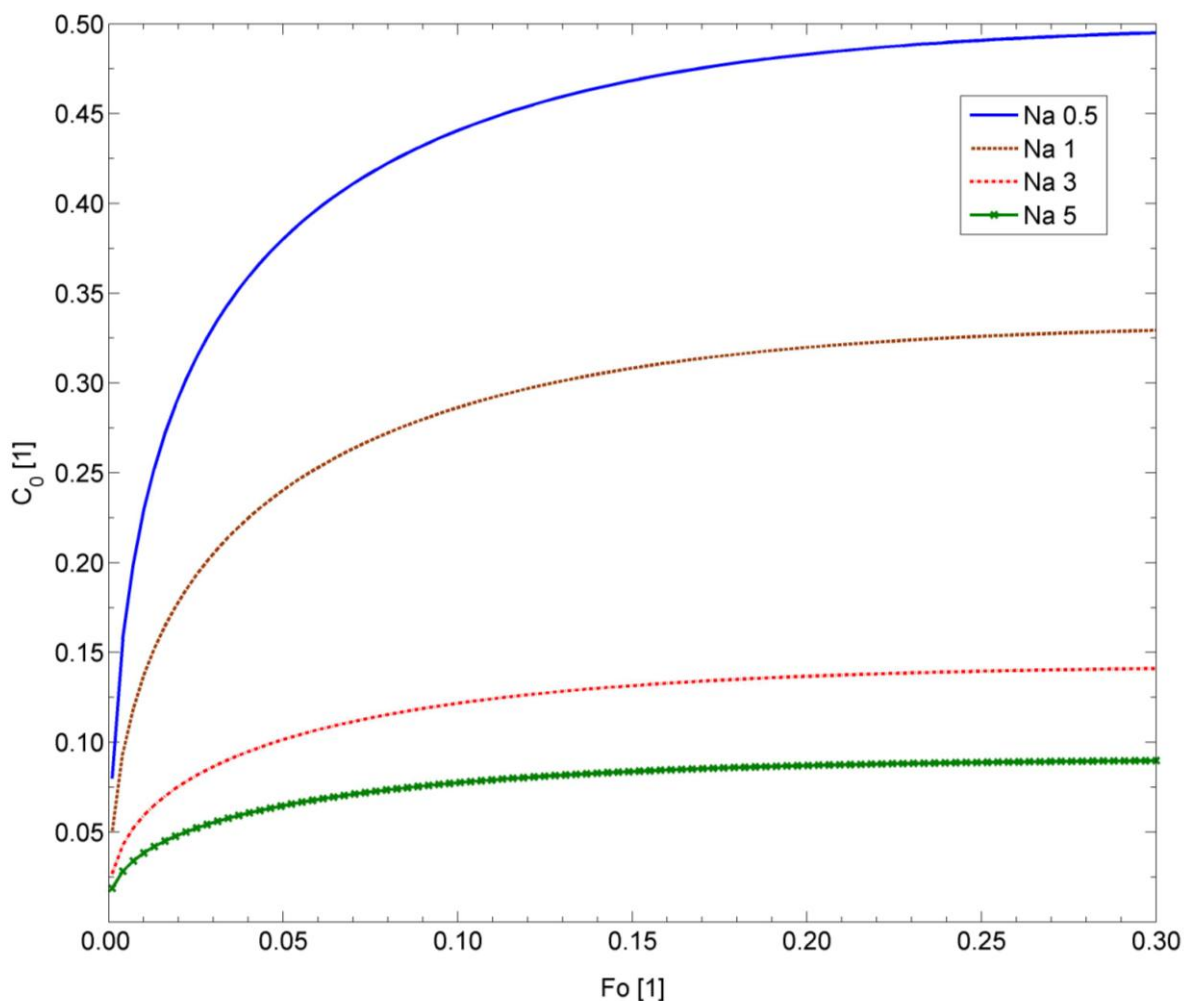


Obr. 5 Graf bezrozměrné koncentrace soli v peletách mázdry.

Vztah (5.15) popisuje bezrozměrnou koncentraci NaCl v okolní prací lázni.

$$C_0 = \frac{\varepsilon}{\varepsilon + Na} - \frac{2Na}{3\varepsilon} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-Fo \cdot q_n^2)}{1 + \frac{Na}{\varepsilon} + \frac{Na^2 q_n^2}{9\varepsilon^2}} \quad (5.15)$$

Grafické znázornění řešení (5.15) je na Obr. 6.



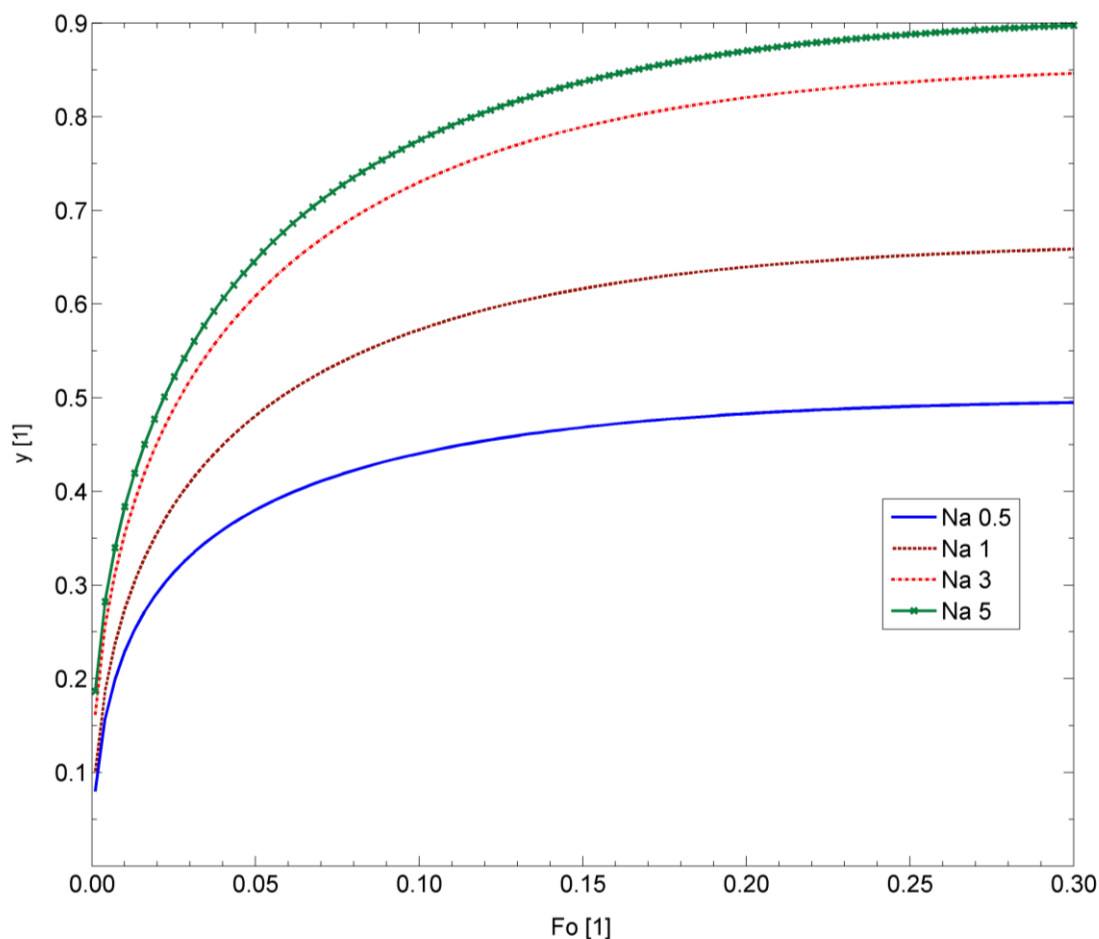
Obr. 6 Graf časové závislosti bezrozměrné koncentrace soli v prací lázni na bezrozměrné spotřebě prací kapaliny (Na).

Účinnost pracího procesu lze pak vypočítat podle rovnice (5.16):

$$y = \frac{V_0 C_0}{C_p V_s} = \frac{Na C_0}{\varepsilon} = \frac{Na}{\varepsilon + Na} - \frac{2Na^2}{3\varepsilon^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-Fo \cdot q_n^2)}{1 + \frac{Na}{\varepsilon} + \frac{Na^2 q_n^2}{9\varepsilon^2}} \quad (5.16)$$

Grafické znázornění řešení (5.16) je na Obr. 7.

Symbol q_n opět označuje kořeny transcendentní rovnice (5.14) a Na značí poměr mezi objemem prací kapaliny a pevné fáze (mázdry), označovaný také jako námokové číslo.



Obr. 7 Graf časové závislosti účinnosti pracího procesu na bezrozměrné spotřebě prací kapaliny (Na).

5.4 Ekonomické parametry odsolování mázdry

Hlavní provozní náklady odsolovacího procesu zahrnují součet jednotkové spotřeby elektrické energie potřebné pro míchání a celkové spotřeby prací vody:

$$N = K_E P \tau + K_V V_V(\tau) \quad (5.17)$$

Spotřeba prací vody (V_V) [m^3] je implicitní funkcí času (τ) [h], který se vypočítá podle rovnice (5.16) pro požadovanou účinnost pracího procesu (y). Symbol K_E [$K\check{c} \cdot kWh^{-1}$] značí jednotkovou cenu elektrické energie, P [kW] je příkon elektromotoru pro míchadlo a K_V [$K\check{c} \cdot m^{-3}$] představuje jednotkovou cenu prací vody. Byl vypracován počítačový program, pomocí kterého lze vypočítat průsečíky pro požadovanou účinnost pracího procesu y a pro různá Na . Tyto průsečíky se následně dosazují do rovnice (5.17), kdy výsledná funkce vykazuje minimum. Účelem racionalizace je řídit odsolovací operaci v tomto minimu.

6 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

6.1 Analytické metody

6.1.1 Stanovení sušiny v surové kůži

Před dalšími pokusy jsem stanovila sušinu vzorku kůže získané od společnosti VIPO a.s., Partizánske. Celkem jsem provedla 3 měření. Hmotnost vzorků kůží jsem stanovila na automatické sušící váze Radwag Max 60/NP. Vzorky jsem sušila při teplotě 105 °C a měření jsem ukončila vždy při poklesu hmotnosti menším než 1 mg/min. Průměrná sušina 3 vzorků kůže byla 29,62 % (w/w), směrodatná odchylka 1,84 %.

6.1.2 Analýza složení vstupní suroviny pro odsolování mázdry

Mázdra pocházela z koželužny TAREX, s.r.o. v Otrokovcích. Ve všech pokusech jsem použila demineralizovanou vodu. Ke stanovení obsahu vody volumetrickou titrací podle Karl Fischera [68] jsem použila HYDRANAL[®]-Solver (Crude) Oil a HYDRANAL Composite 5 od firmy Sigma-Aldrich. Chlorid sodný a dusičnan stříbrný použité pro argentometrickou titraci byly získány od IPL, s.r.o. a měly analytickou čistotu, stejně jako další látky použité při analýzách.

Obsah sušiny jsem stanovila podle normy EN ISO 662, číslo kyselosti podle EN ISO 660, obsah popela podle ČSN 58 8760, celkový obsah dusíku (Total Kjeldahl Nitrogen - TKN) podle ISO 1871, hodnotu pevnosti gelu (Bloom value) podle AOAC 948.21. Pro obsah vody volumetrickou titrací dle Karl Fischera jsem použila volumetrický titrátor Mettler-Toledo V30. Vzorky byly před analýzou extrahovány petroleum etherem v Soxhletově extraktoru.

Složení mázdry použité pro odsolování je shrnuto v následující Tabulce 1:

Tabulka 1. Složení mázdry odebrané z koželužny TAREX, s.r.o.

Sledovaný parametr	Hodnota	Jednotka
Obsah sušiny	49,30	[% w/w]
Obsah popela	5,80	[% w/w]
Obsah NaCl v popelu	85	[% w/w]
Číslo kyselosti	1,56	[mg KOH/g]

6. 1. 3 Stanovení obsahu soli v mázdře v popelu ze sušiny

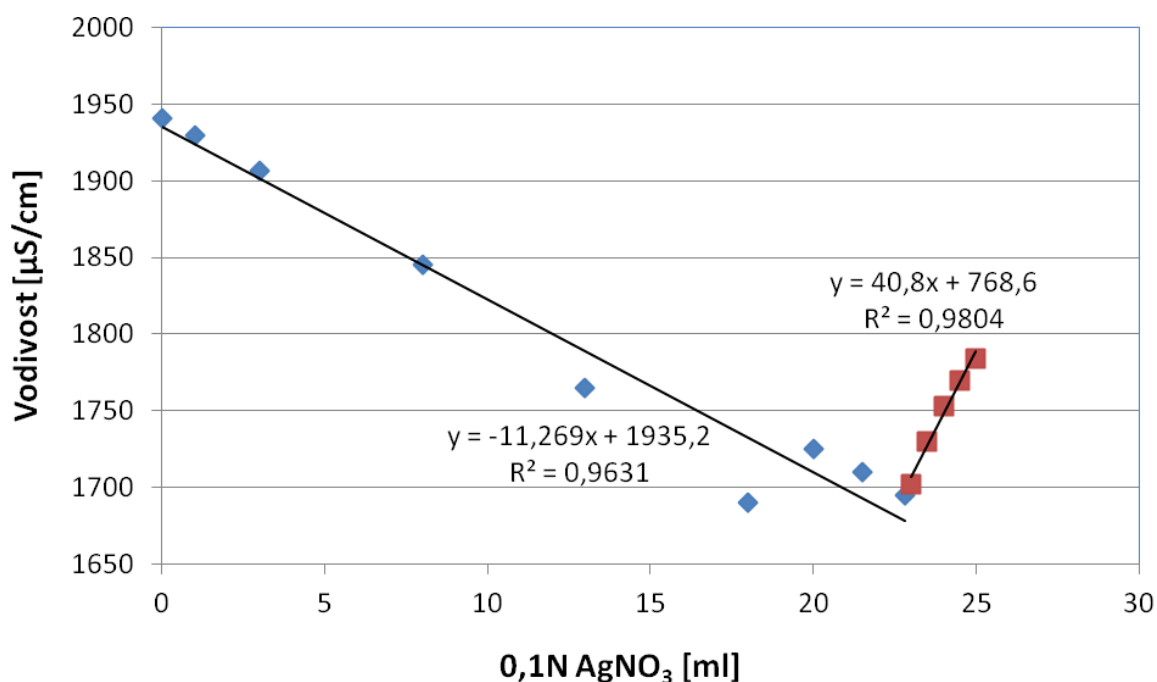
K měření obsahu soli v popelu ze sušiny mázdry jsem použila následující materiál a chemikálie:

- vzorek popela o hmotnosti $m = 0,7908\text{g}$ ze sušiny mázdry získané z koželužny TAREX, s.r.o.
- destilovaná voda
- 2 % (w/v) roztok $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
- 0,1N roztok AgNO_3 ($f = 1,045$)

Vzorek popela jsem nasypala do odměrné baňky, doplnila do 100 ml destilovanou vodou a rozpustila. Z tohoto vzorku jsem odebrala 20 ml, přidala 190 ml destilované vody, 300 μl 2 % roztoku $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ a titrovala 0,1N AgNO_3 . Sledovala jsem vodivost roztoku v závislosti na spotřebě odměrného roztoku. Měření jsem provedla celkem třikrát. Jako příklad naměřených dat a jejich zpracování uvádím Tabulku 2 a graf na Obr. 8, výsledky dalších měření jsou uvedeny v Příloze A1-2.

Tabulka 2. Naměřené hodnoty vodivosti roztoku v závislosti na dávkování 0,1N AgNO_3 , měření 1.

0,1N AgNO_3 [ml]	Vodivost [$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$]
0,0	1941
1,0	1930
3,0	1907
8,0	1845
13,0	1765
18,0	1690
20,0	1725
21,5	1710
22,8	1695
23,0	1702
23,5	1730
24,0	1753
24,5	1770
25,0	1784



Obr. 8 Graf závislosti vodivosti vodného roztoku na dávkování 0,1N roztoku AgNO₃, měření 1.

Spotřebu roztoku 0,1N AgNO₃ v bodě ekvivalence jsem spočítala pro každé měření z výše uvedených grafů z rovnic regrese obou přímek, kdy hodnota na ose y je rovna 0. Výsledné hodnoty spotřeby a průměrná spotřeba 0,1N AgNO₃ v bodě ekvivalence jsou uvedeny v následující Tabulce 3:

Tabulka 3. Výsledné hodnoty spotřeby a průměrná spotřeba 0,1N AgNO₃ v bodě ekvivalence při konduktometrické titraci.

	Měření 1 [ml]	Měření 2 [ml]	Měření 3 [ml]	Průměrná spotřeba [ml]
Spotřeba 0,1N AgNO ₃	21,13	22,40	22,40	22,05

Výpočet obsahu NaCl v popelu ze sušiny:

$$m[\text{NaCl}] = 22,05 \text{ ml} \cdot 0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot 1,045 \cdot 58,443 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 0,001 \cdot \frac{100}{20} = 0,67 \text{ g},$$

kde:

$0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ značí koncentraci odměrného roztoku AgNO_3

1,045 je faktor odměrného roztoku AgNO_3

$58,443 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ je molární hmotnost NaCl

100/20 je poměr mezi množstvím vzorku v zásobním roztoku a množstvím odebraným pro titraci.

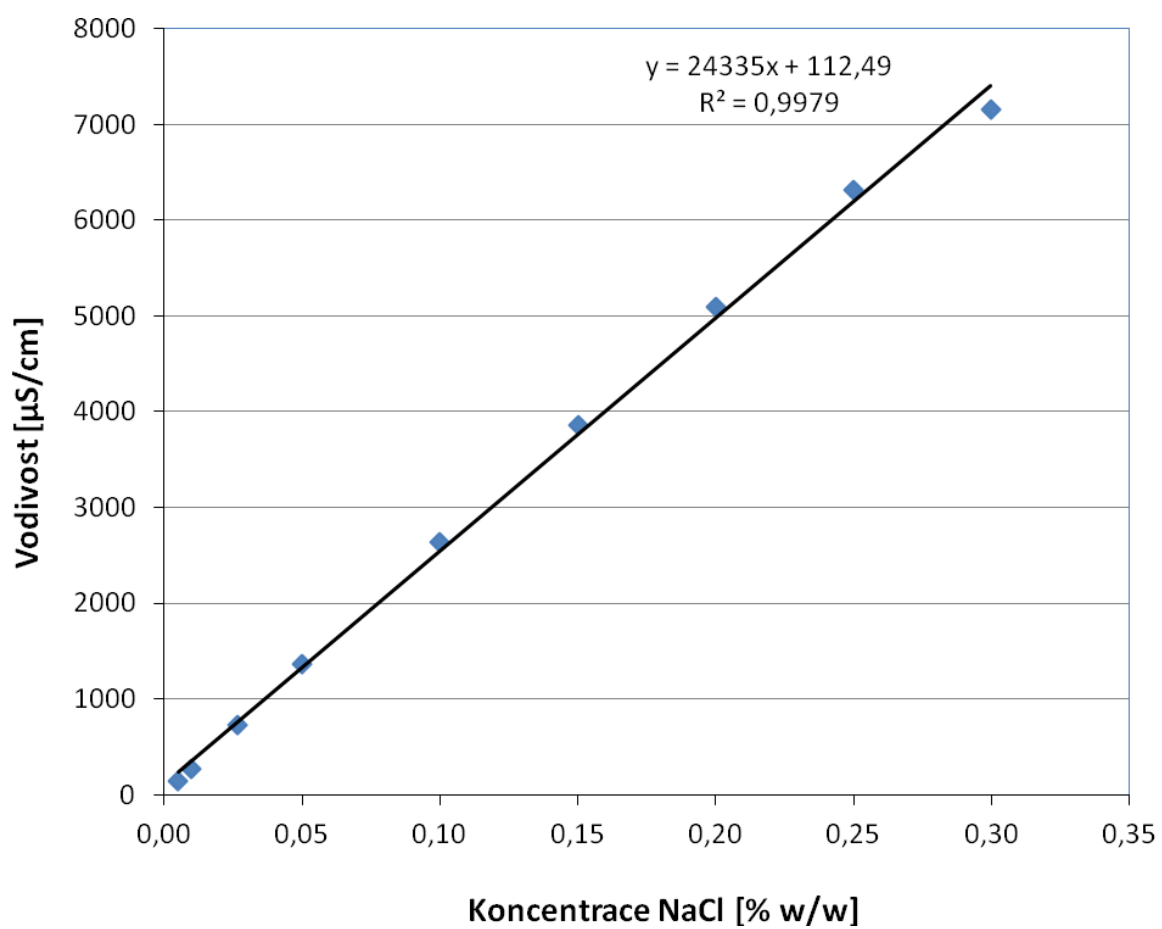
Obsah NaCl v popelu ze sušiny vyjádřený v hmotnostních procentech [% w/w] = 85.

6. 1. 4 Stanovení koncentrace NaCl ve vodném roztoku

Princip měření koncentrace NaCl spočíval ve stanovení elektrické vodivosti vodného roztoku NaCl (Tabulka 4), přičemž se předpokládá lineární závislost vodivosti na koncentraci NaCl (graf na Obr. 9). Modifikací této metody je konduktometrická titrace.

Tabulka 4. Výsledky měření vodivosti vodného roztoku NaCl v závislosti na jeho koncentraci.

Navážka destilované vody	Navážka zásobního roztoku	Celková hmotnost roztoku	Skutečná navážka vody	Skutečná navážka zásobního roztoku	Skutečná koncentrace	Zjištěná vodivost
[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[% w/w]	$[\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}]$
84,00	36	120,00	84,10	36,00	0,29975	7160
90,00	30	120,00	90,04	30,02	0,25004	6310
96,00	24	120,00	96,07	24,01	0,19995	5090
102,00	18	120,00	102,09	18,01	0,14996	3860
108,00	12	120,00	108,00	12,01	0,10007	2640
114,00	6	120,00	114,05	6,01	0,05006	1360
117,00	3	120,00	117,03	3,200	0,02662	732
118,80	1,2	120,00	118,86	1,173	0,00977	268
119,40	0,6	120,00	119,40	0,597	0,00498	146,5



Obr. 9 Graf závislosti vodivosti vodného roztoku v závislosti na koncentraci NaCl.

6.2 Vizualní identifikace difúze NaCl v modelovém porézním materiálu

První částí experimentální práce bylo studium možnosti identifikace difúze roztoku NaCl v porézním prostředí pro následné stanovení hodnoty efektivního difúzního koeficientu. Pro získání experimentálních zkušeností jsem zvolila filtrační papír (celulózu) jako příklad porézní tuhé fáze. Hlavní otázkou této části experimentální práce bylo, jakým způsobem identifikovat hraniční koncentraci reagujících složek a tím rovnovážnou koncentraci iontů disociovaných sloučenin na kritické hranici a definované v rovnicích (5.8) a (5.9).

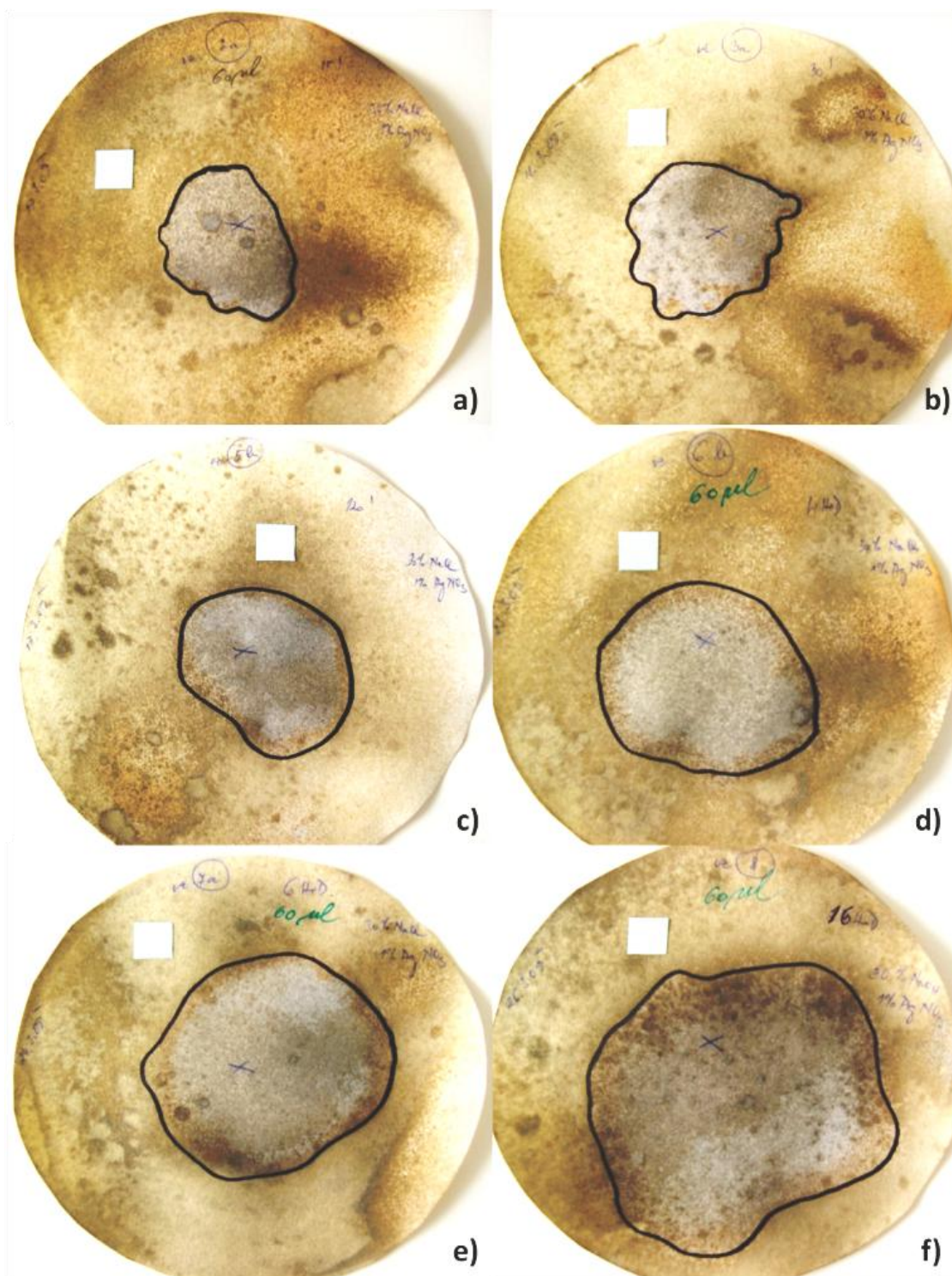
V prvním případě jsem vycházela ze stanovení chloridových iontů Mohrovou metodou. Určení ekvivalentního množství dusičnanu stříbrného (AgNO_3) je dáno rozdílnými hodnotami součinu rozpustnosti a tím rovnovážnou koncentrací sraženiny. V bodu ekvivalence je příslušná koncentrace nasyceného roztoku chloridu stříbrného AgCl (součin rozpustnosti $1,8 \times 10^{-10}$) $1,34 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Jestliže se použije jako barevný indikátor chroman sodný (Na_2CrO_4), vytvoří se sražením stříbrných iontů chroman stříbrný (Ag_2CrO_4), jehož součin rozpustnosti je 9×10^{-12} , což odpovídá rovnovážné koncentraci nasyceného roztoku Ag_2CrO_4 $1,31 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Jakmile je tato koncentrace AgNO_3 překročena, začne se objevovat červená sraženina Ag_2CrO_4 . V praxi to potom znamená, že oblasti bez NaCl jsou zbarveny červenohnědě (v případě použití chromanu či dvojchromanu sodného, případně draselného), zatímco oblasti s obsahem NaCl jsou bílé (což je dáno bílou sraženinou AgCl). Tato barevná hranice se s postupujícím časem mění (zvětšuje) a slouží k vizualní identifikaci minimální koncentrace NaCl a tím k získání dat pro výpočet efektivního difúzního koeficientu.

Další možností vizualní identifikace je použití sulfidu sodného (Na_2S). Zde je situace odlišná od předchozího případu. Vzhledem k tomu, že součin rozpustnosti sulfidu stříbrného (Ag_2S) je $6,31 \times 10^{-50}$, což odpovídá rovnovážné nasycené koncentraci Ag_2S $2,92 \times 10^{-17} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, se v tomto případě přednostně vytváří sraženina Ag_2S vzniklá reakcí nasyceného roztoku AgCl s Na_2S . Výsledné zbarvení oblastí s NaCl je šedé a oblastí neobsahujících NaCl tmavě hnědé až černé. Několik předběžných pokusů na filtračním papíře ukázalo, že také toto barevné rozhraní lze vizualně identifikovat. Vzhledem k toxicitě a karcinogenitě sloučenin šestimocného chromu, zejména sodných a draselných solí (chromanů, dichromanů) jsem na základě výsledků předběžných pokusů vizualní identifikace dále pokračovala s testováním pouze druhé metody, tj. s využitím Na_2S , který se ukázal být pro tyto účely stejně vyhovujícím.

Na navlhčený filtrační papír jsem mikropipetou aplikovala 0,05 ml vodného roztoku NaCl postupně o následujících počátečních koncentracích: 1 %, 5 %, 10

%, 15 %, 20 %, 26 % (w/v) (pozn.: údaje značí množství soli v [g] ve 100 ml výsledného roztoku). Filtrační papír byl umístěn do Büchnerovy nálevky, jejíž spodní část byla vložena do odsávací baňky z poloviny naplněné vodou, aby byl filtrační papír udržován stále vlhký a nedošlo k ovlivnění difúzního procesu způsobenému vysušením. Difúze NaCl porézním prostředím filtračního papíru byla sledována pro každou z výše uvedených koncentrací v následujících časech (uvedených v minutách): 5, 15, 30, 60, 90, 120, 240, 360, 600, 960 a 1140. Každý filtrační papír byl označen datem, příslušnou počáteční koncentrací NaCl a příslušným časem. Po uplynutí daného časového úseku byl filtrační papír jemně přesprejován 1 % roztokem (w/v) AgNO₃. Reakcí byla získána bílá sraženina AgCl, která byla bezprostředně přesprejována 1 % roztokem (w/v) Na₂S. Vzniklé barevné rozhraní bylo vizuálně identifikováno a označeno fixem. Po usušení byly pořízeny digitální snímky každého vzorku s referenční ploškou z milimetrového papíru pro pozdější výpočet ohraničené plochy. Jako příklad výsledných fotografií uvádím Obr. 10.

Získané fotografie jsem převedla do počítače a velikosti ohraničených ploch (tj. ploch s obsahem chloridu sodného) jsem vypočítala pomocí Adobe Photoshop CS3 Extended 10.0 vybaveného nástrojem technické analýzy obrazu. Vycházela jsem z předpokladu, že každá z ploch má kruhový tvar, hledané poloměry a jsem tudíž vypočítala ze získaných ploch podle vzorce pro obsah kruhu.



Obr. 10 Příklad identifikace barevného rozhraní v průběhu sledování difúze NaCl v modelovém porézním materiálu pro počáteční koncentraci NaCl = 26 % (w/v) a v časech a) 15 min, b) 30 min, c) 120 min, d) 240 min, e) 360 min a f) 960 min.

6.3 Stanovení efektivního difúzního koeficientu NaCl v modelovém porézním materiálu

V rovnici (5.9) byla definována časová závislost rozhraní chloridu stříbrného, které odpovídá kritické minimální koncentraci chloridu sodného na této hranici. Uvedený vztah (5.9) pak umožňuje výpočet efektivního difúzního koeficientu z naměřených experimentálních dat o počáteční koncentraci c_i . Po integraci a úpravě rovnice (5.9) získám následující rovnici (6.1):

$$a = \sqrt{2D_{ef}\tau} \quad (6.1)$$

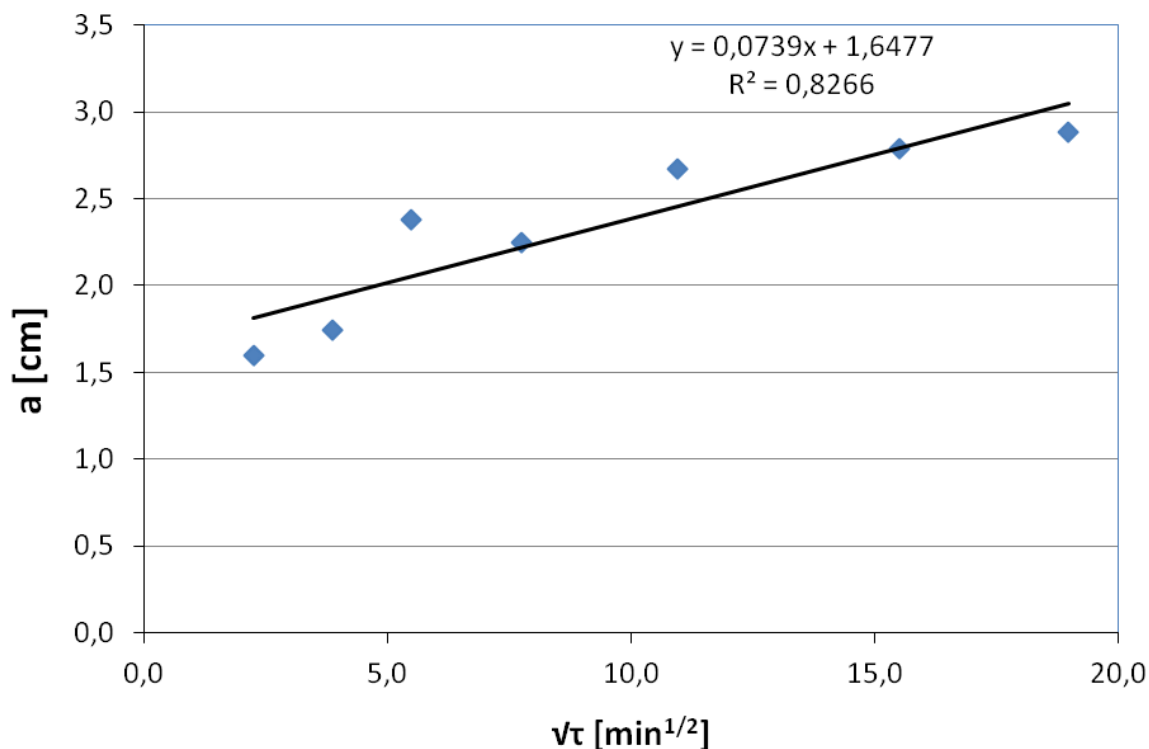
kde $\sqrt{2D_{ef}} = k$ a k označuje směrnici přímky v grafu závislosti a na druhé odmocnině času $\sqrt{\tau}$. Difúzní koeficient lze pak následně vypočítat ze vztahu:

$$D_{ef} = \frac{k^2}{2} \quad (6.2)$$

V prvním kroku jsem vynesla závislosti poloměrů a získaných výše uvedeným postupem na druhé odmocnině času. Tyto závislosti jsem stanovila pro každou výše uvedenou koncentraci. Výsledné přímky jsem získala pomocí metody lineární regrese, aby bylo možné zjistit směrnici potřebnou k dalšímu výpočtu. Jako příklad získaných dat uvádím tabulku 5 a Obr. 11, výsledky měření pro další počáteční koncentrace jsou uvedeny v Příloze B 1-4:

Tabulka 5. Výsledky měření kritické hranice a v celulóze v závislosti na druhé odmocnině času pro počáteční koncentraci chloridu sodného 20 % (w/v).

Čas [min]	Odmocnina času [min ^{1/2}]	Hranice a [cm]
5	2,24	1,60
15	3,87	1,74
30	5,48	2,38
60	7,75	2,25
120	10,95	2,67
240	15,49	2,79
360	18,97	2,89



Obr. 11 Graf závislosti vzdálenosti kritické hranice a na druhé odmocnině času τ v celulóze pro počáteční koncentraci NaCl 20 % (w/v).

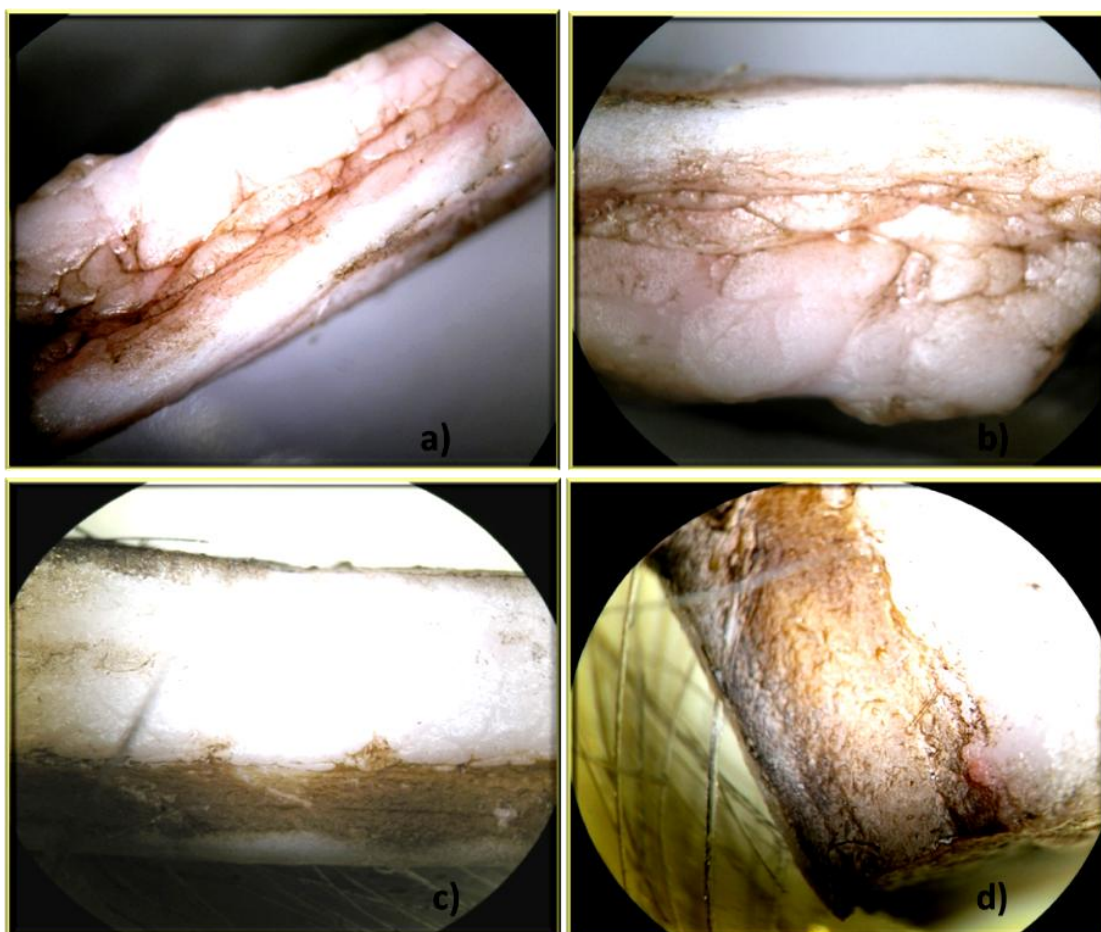
Výsledné hodnoty efektivního difúzního koeficientu NaCl v celulóze vypočítané podle rovnice (4.9) jsou uvedeny v následující Tabulce 6:

Tabulka 6. Experimentální data měření závislosti efektivního difúzního koeficientu NaCl v celulóze počáteční koncentraci NaCl v solném roztoku.

Počáteční koncentrace NaCl (c_i) [% w/v]	Efektivní difúzní koeficient (D_{ef}) [$\times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]
1	1,56
5	2,73
10	5,81
15	6,04
20	4,55
26	6,54

6.4 Vizuální identifikace difúze NaCl v surové kůži

Metoda vizuální identifikace difúze chloridu sodného s použitím AgNO_3 a Na_2S byla testována na surových kůžích. Surové nesolené hovězí a vepřové kůže byly poskytnuty společností Jacom, spol. s r.o. v Holešově. Čerstvé kůže jsem ihned nařezala na pokusné vzorky o rozměrech přibližně 5×5 cm a ponořila do nasyceného roztoku NaCl (35,86 g NaCl/100 ml vody) po různě dlouhou dobu odpovídající časům uvedeným v kapitole 5.1. Po vyjmutí z lázně jsem vzorky opláchla v čisté vodě a manuálně rozřízla nožem s trapézovou čepelí směrem od rubové strany k lícové. Získaný řez jsem přesprejovala 1 % roztokem (w/v) AgNO_3 a následně 1 % roztokem (w/v) Na_2S . Získanou barevnou hranici jsem vyfotografovala pomocí stereomikroskopu Olympus SZX7 vybaveném světelným zařízením Olympus KL 1500 LCD a digitálním fotoaparátem Olympus C-5060. Jako příklad získaných výsledků uvádím následující Obr. 12.



Obr. 12 Barevná identifikace difúze v surové kůži. Koncentrace NaCl = 26 % (w/v). a), b) - vepřovice, doba solení 24 h; c), d) - hovězina, doba solení 16 h.

6.5 Stanovení efektivního difúzního koeficientu NaCl v surové kůži

Surové nahrubo omízdřené hovězí kůže jsem získala od společnosti VIPO a.s., Partizánske. Pro identifikaci barevného rozhraní a následné stanovení efektivního difúzního koeficientu NaCl v surové kůži jsem simultánně testovala dvě metody.

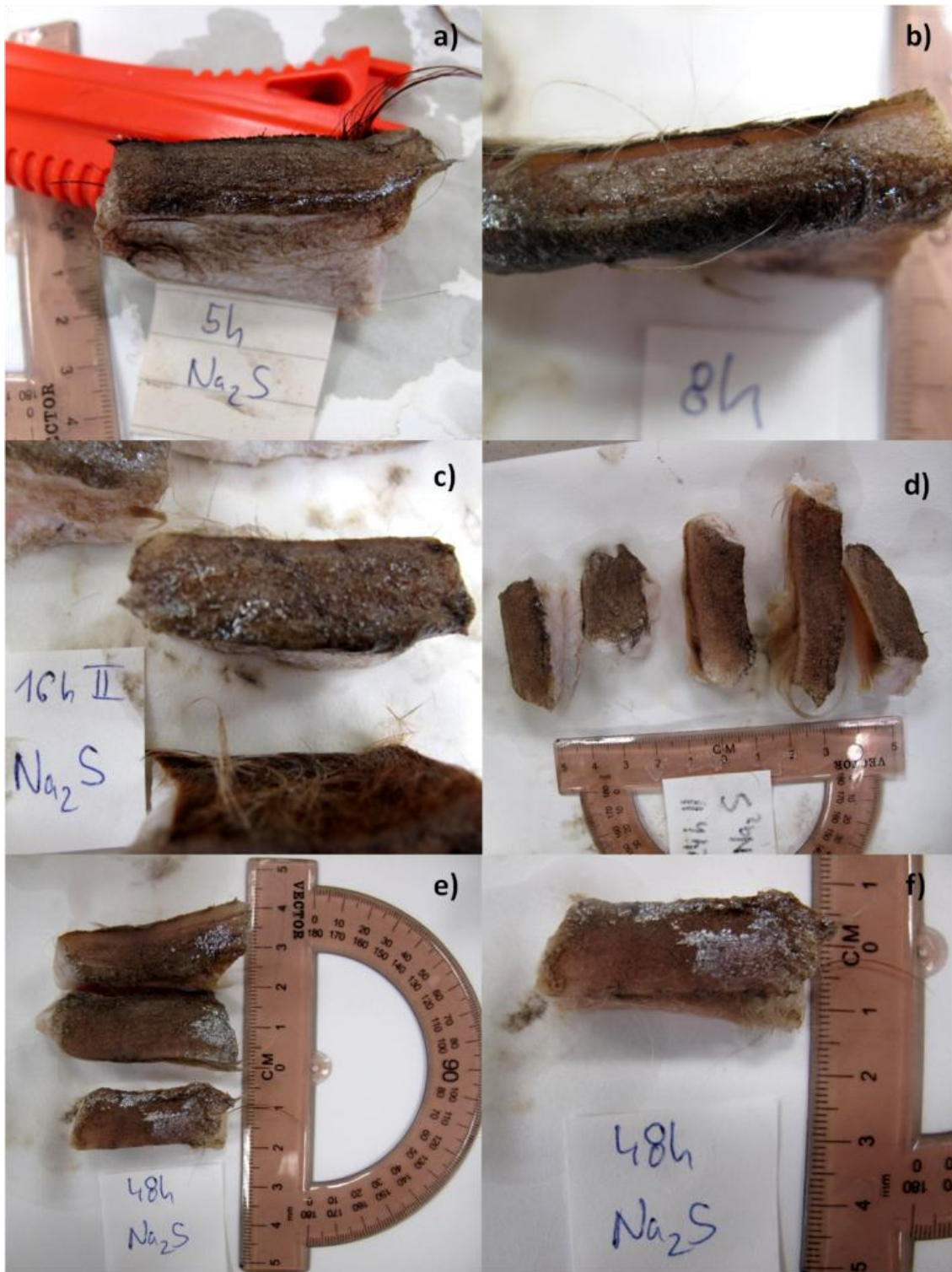
Principem první metody bylo ošetření řezu konzervované kůže 1 %-ním roztokem (w/v) AgNO_3 a následné ozáření pod UV lampou, druhá metoda spočívala v ošetření řezu 1 % (w/v) AgNO_3 a následně 1 %-ním roztokem (w/v) Na_2S ve spreji. Pro každou metodu jsem připravila sadu kádinek, které jsem označila příslušnými časy konzervace. Tyto časy byly stejné pro obě řady vzorků [hod]: 0,5; 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 10; 12; 16; 24. Do každé kádinky jsem odvážila množství chloridu sodného odpovídající nasycenému roztoku (26,39 g NaCl doplněno obyčejnou vodou na 100 ml, případně 52,79 g NaCl doplněno vodou na 200 ml). Po rozpuštění soli jsem do každé kádinky ještě přidala polévkovou lžici soli, abych dostala podmínkám matematického modelu, tj. udržení permanentně nasyceného roztoku po celou dobu pokusu. Kůži jsem omyla pod tekoucí vodou, rozřezala na pokusné vzorky, lehce osušila gázou a vložila do připravených roztoků. Jednotlivé lázně jsem v pravidelných intervalech manuálně promíchávala.

Po uplynutí nastaveného časového úseku jsem vzorky pinzetou vyjmula a s nejvyšší možnou opatrností, aby došlo k co nejmenší deformaci, rozřezala na menší díly nožem s trapézovitou čepelí. Získané řezy jsem ošetřila v prvním případě nejprve 1 % (w/v) roztokem AgNO_3 a poté ozářila pod UV lampou. Ve druhém případě jsem řezy nejprve lehce osušila gázou, případně gázou namočenou v dimethylkarbonátu, a poté přesprejovala nejprve 1 %-ním roztokem (w/v) AgNO_3 a ihned poté 1 %-ním roztokem (w/v) Na_2S . V obou případech jsem sledovala případné barevné rozhraní a řezy jsem spolu s referenčním měřítkem (pravítko) vyfotografovala digitálním fotoaparátem. Praktické uspořádání části pokusů v laboratoři dokládá Obr. 13, na Obr. 14 jsou vybrané fotografie využité pro stanovení efektivního difúzního koeficientu.

Vzdálenost barevného rozhraní (kritická hranice a) od rubového okraje kůže následně počítačovým zpracováním změřila a stejně tak jsem změřila tloušťku každého vzorku kůže. Výsledné hodnoty kritické hranice a jsem následně pro zpřesnění přepočítala na jednotnou průměrnou tloušťku kůže. Získaná data jsem použila pro výpočet efektivního difúzního koeficientu NaCl v surové kůži. Výsledky po aplikaci barevné metody s využitím AgNO_3 a Na_2S jsou uvedeny v následující tabulce 7 a Obr. 15. Po linearizaci dat jsem efektivní difúzní koeficient následně vypočítala ze směrnice přímky podle vztahu (5.2).



Obr. 13 Uspořádání laboratorního pokusu během testování metod barevné identifikace difúze NaCl do surových kůží pro výpočet efektivního difúzního koeficientu.

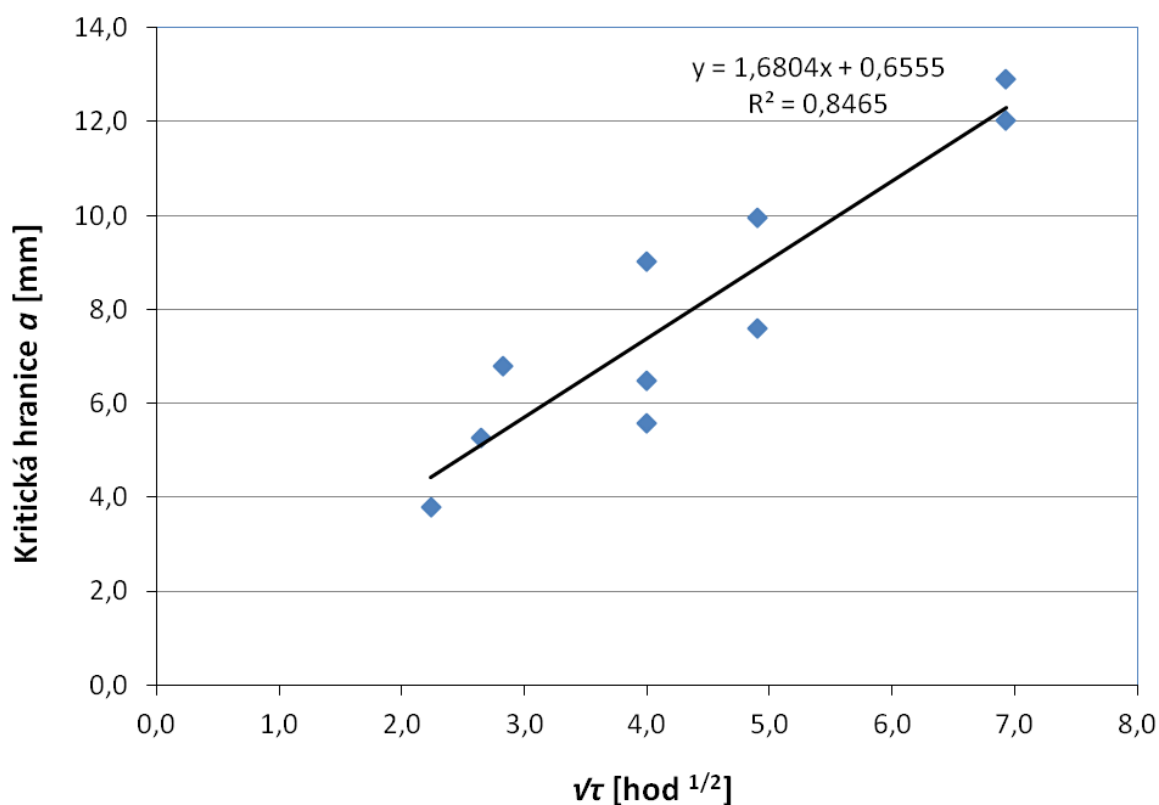


Obr. 14 Barevná identifikace difúze v surové hovězí kůži. Permanentně nasycený roztok NaCl, vizuální identifikace pomocí kombinace AgNO_3 a Na_2S , čas a) 5 h, b) 8 h, c) 16 h, d) 24 h a e) 48 h. f) Detail jednoho ze vzorků po 48 h.

Tabulka 7. Výsledky měření závislosti vzdálenosti barevné hranice a od rubového okraje kůže na druhé odmocnině času.

Čas [h]	Odmocnina času [hod ^{1/2}]	Tloušťka kůže [mm]	Kritická hranice a [mm]	Hranice a přepočtená* [mm]
5	2,24	15,00	4,0	3,79
7	2,65	13,50	5,0	5,27
8	2,83	11,50	5,5	6,80
16	4,00	14,25	6,5	6,49
16	4,00	14,00	5,5	5,59
16	4,00	15,00	9,5	9,01
24	4,90	15,00	8,0	7,59
24	4,90	15,00	10,5	9,96
48	6,93	13,00	11,0	12,04
48	6,93	16,00	14,5	12,89

*Průměrná tloušťka kůže pro přepočet byla 14,225 mm.



Obr. 15 Graf závislosti kritické hranice a na druhé odmocnině času v průběhu solení surových kůží.

6.6 Stanovení účinnosti odsolování mázdry

Mázdru o hmotnosti 3 kg a složení uvedeném v Tabulce 1 (kapitola 6.1) jsem vložila do pračky spolu s 12 kg vody a směs jsem nechala prát při laboratorní teplotě po dobu 1 hodiny. Po skončení praní jsem obsah pračky přes plachetku zfiltrovala. Obě fáze, filtrační koláč i filtrát, jsem zvažila a stanovila obsah sušiny filtrátu. Z filtrátu jsem odebrala dva vzorky ke stanovení obsahu NaCl. Obsah NaCl jsem stanovila argentometrickou titrací. Bod ekvivalence jsem vypočítala z konduktometrické titrační křivky, kdy vodivost roztoku v závislosti na dávkování 0,1N AgNO₃ jsem měřila pomocí konduktometru Schott handylab LF12. K filtračnímu koláči jsem následně přidala 12 kg vody a zopakovala práci cyklus popsany výše. Celkem proběhly 4 cykly dekantačního praní. Jako příklad získaných dat (Tabulky 8 a 9), jejich zpracování (Obr. 16 a 17) a výpočtu obsahu NaCl ve filtrátu uvádím data získaná po prvním cyklu dekantačního praní. Tabulky, grafy, analýzy a výpočty obsahu NaCl ve filtrátu pro další dekantační cykly jsou uvedeny v Příloze C1-C3.

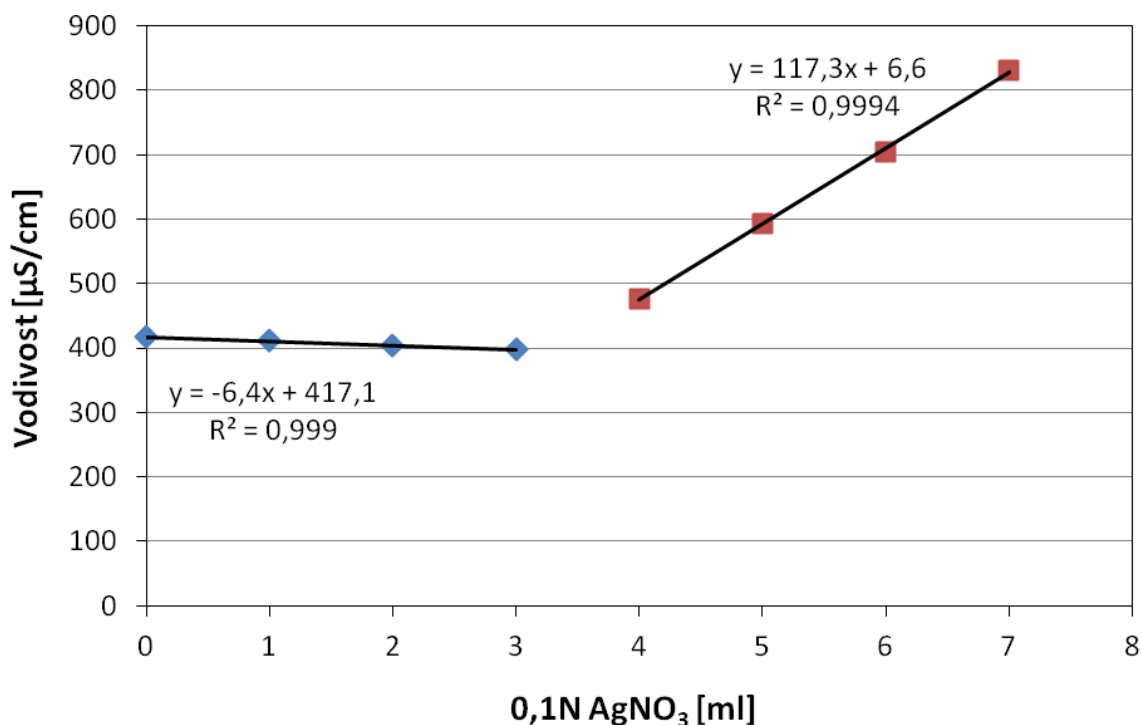
Analýza filtrátu č. 1

Z filtrátu jsem odebrala 100 ml do odměrné baňky a zředila vodou na 500 ml.

Měření 1) Z odměrné baňky jsem odpipetovala 20 ml do titrační kádinky, doplnila 50 ml vody a titrovala 0,1N roztokem AgNO₃.

Tabulka 8. Naměřené hodnoty vodivosti filtrátu po 1. cyklu dekantačního praní v závislosti na dávkování 0,1N AgNO₃, měření č. 1.

0,1N AgNO ₃ [ml]	Vodivost [μS·cm ⁻¹]
0	417
1	411
2	404
3	398
4	477
5	594
6	705
7	831



Obr. 16 Graf závislosti vodivosti filtrátu po 1. cyklu dekantáčního praní na dávkování 0,1N AgNO₃, měření č. 1.

Z grafu jsem způsobem uvedeným v kapitole 5.1 vypočítala spotřebu dusičnanu stříbrného v bodě ekvivalence 3,32 ml a následně množství NaCl, které se praním odstranilo z pevné fáze.

$$m_{\text{NaCl}} = 3,32 \cdot 0,1 \cdot 0,986 \cdot 58,443 \cdot 0,001 \cdot \frac{500}{20} \cdot \frac{11440}{100} = 54,72 \text{ g NaCl,}$$

kde:

3,32 ml = spotřeba titrantu AgNO₃

0,1 mol·dm⁻³ = koncentrace roztoku AgNO₃

0,986 = faktor titrantu AgNO₃

58,443 g·mol⁻¹ = molární hmotnost NaCl

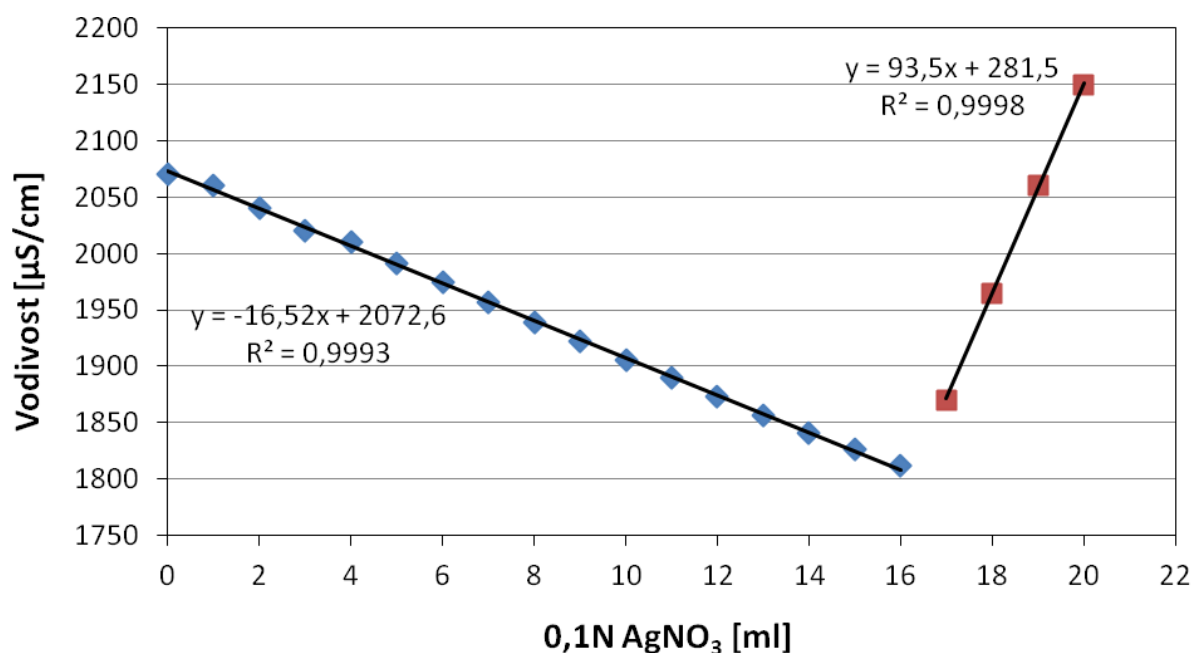
500/20 = poměr ředění filtrátu a pipetovaného množství

11 440/100 = poměr hmotnosti filtrátu a odebraného množství filtrátu na titraci

Měření 2) Z odměrné baňky jsem odpipetovala 100 ml do titrační kádinky, doplnila 25 ml vody a titrovala 0,1N roztokem AgNO₃.

Tabulka 9. Naměřené hodnoty vodivosti filtrátu po 1. cyklu dekantačního praní v závislosti na dávkování 0,1N AgNO₃, měření č. 2.

0,1N AgNO ₃ [ml]	Vodivost [μS·cm ⁻¹]
0	2070
1	2060
2	2040
3	2020
4	2010
5	1991
6	1975
7	1957
8	1939
9	1922
10	1906
11	1890
12	1873
13	1856
14	1841
15	1826
16	1812
17	1870
18	1965
19	2060
20	2150



Obr. 17 Graf závislosti vodivosti filtrátu po 1. cyklu dekantačního praní na dávkování 0,1N AgNO₃, měření č. 2.

Z grafu jsem vypočítala spotřebu dusičnanu stříbrného v bodě ekvivalence 16,28 ml a následně množství NaCl, které se praním odstranilo z pevné fáze.

$$m_{\text{NaCl}} = 16,28 \cdot 0,1 \cdot 0,986 \cdot 58,443 \cdot 0,001 \cdot \frac{500}{100} \cdot \frac{11400}{100} = 53,66 \text{ g NaCl,}$$

kde:

16,28 ml = spotřeba titrantu AgNO₃

0,1 mol·dm⁻³ = koncentrace roztoku AgNO₃

0,986 = faktor titrantu AgNO₃

58,443 g·mol⁻¹ = molární hmotnost NaCl

500/100 = poměr ředění filtrátu a pipetovaného množství

11 440/100 = poměr hmotnosti filtrátu a odebraného množství filtrátu na titraci

Množství soli odstraněné do filtrátu po prvním cyklu dekantačního praní jsem vypočítala jako aritmetický průměr hodnot získaných z měření 1 a 2.

Výsledné hodnoty hmotnosti a obsahu sušiny filtrátů, hmotnosti filtračních koláčů a obsahu chloridu sodného ve filtrátech po jednotlivých pracích cyklech jsou uvedeny v následující Tabulce 10:

Tabulka 10. Výsledky odsolování mázdry v průběhu 4 cyklů dekantačního praní.

Dekantační cyklus	Hmotnost filtračního koláče [kg]	Hmotnost filtrátu [kg]	Obsah sušiny ve filtrátu [% w/w]	Obsah NaCl ve filtrátu [g]
1	2,64	11,44	0,530	54,19
2	2,42	11,86	0,214	7,65
3	2,34	11,32	0,079	1,54
4	2,10	12,20	0,034	0,68

Celkovou účinnost praní y po 4 cyklech byla 87,86 % a vypočítala jsem ji jako podíl součtu množství NaCl odstraněného praním v jednotlivých cyklech a původního obsahu NaCl v mázdě:

$$y = \frac{54,19 + 7,65 + 1,54 + 0,68}{72,91} \cdot 100 = 87,86\%$$

6.7 Stanovení efektivního difúzního koeficientu NaCl ve vnitřním objemu mázdry

Pro velmi malé hodnoty efektivního difúzního koeficientu a relativně velké částice tuhé fáze je možné po kritickou dobu (krátký čas) považovat z hlediska matematického modelu tuhou fázi za poloohraničený masív. Koncentrační pole v tomto případě je dáno doplňkem chybové funkce (*erfc* function), jejímž rozvinutím do Taylorovy řady a zanedbáním členů vyšších řádů jsem získala vztah vhodný pro určení hodnoty efektivního difúzního koeficientu [69].

$$C_0(\tau) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{1 + Na}{Na} \sqrt{\lambda \tau} \quad (6.3)$$

Vynesením bezrozměrné koncentrace proti druhé odmocnině času jsem získala přímku, pomocí jejíž směrnice jsem odhadla hodnotu transportního parametru λ , který je definován jako podíl difúzního koeficientu při nízkých koncentracích a druhé mocniny poloviční délky pórů. V případě mé práce lze nahradit hodnotu difúzního koeficientu při nízkých koncentracích hodnotou efektivního difúzního koeficientu a poloviční délku pórů ekvivalentní poloviční tloušťkou pelet mázdry. Hodnotu efektivního difúzního koeficientu D_{ef} lze následně vypočítat podle vztahu:

$$D_{ef} = \lambda \cdot R_m^2, \quad (6.4)$$

kde R_m značí ekvivalentní poloviční tloušťku pelet mázdry, která vycházela ze skutečných rozměrů pelet mázdry v lázni. Ke stanovení efektivního difúzního koeficientu soli ve vnitřním objemu mázdry bylo třeba nejprve naměřit elektrickou vodivost v závislosti na druhé odmocnině času (Obr. 18). Z naměřených dat jsem dále po přepočtu vynesla do grafu závislost bezrozměrné koncentrace na druhé odmocnině času (Obr. 19). Po lineární regresi dat jsem ze získané přímky odečetla hodnotu směrnice k , potřebnou pro výpočet transportního parametru (λ) pomocí výše uvedené rovnice (6.3).

Elektrickou vodivost jsem měřila ve směsi mázdry a destilované vody o hmotnostech uvedených v příkladu níže a Příloze D1-3. Heterogenní směs byla intenzivně míchána k eliminaci brzdícího vlivu vnější difúze. Vodivost jsem měřila pomocí sondy, jež byla připojena na digitální altimetr, k měření času jsem použila stopky. Měření celého pracovního procesu trvalo 1 hodinu, hodnoty elektrické vodivosti jsem zapisovala po 1 minutě. Ke stanovení závislosti vodivosti na bezrozměrné koncentraci jsem použila lineární oblast grafu, kdy se ve všech případech jednalo o časové intervaly od začátku měření do cca 15-30 min, po delších časových úsecích již závislost přestala vykazovat linearitu. Jako

příklad experimentálního stanovení efektivního difúzního koeficientu uvádím vstupní data z měření 1, Tabulku 11 a Obr. 18 a 19, další měření jsou uvedena v Příloze D1-D3.

Měření 1

Hmotnost mázdry: 202 g

Hustota mázdry: $0,900 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

R_m : 0,0125 dm

Objem prací lázně: 600 ml

Námokové číslo: 2,67

Koncentrace lázně počáteční - odpovídající vodivost $2 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$

Koncentrace lázně rovnovážná - odpovídající vodivost $160 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$

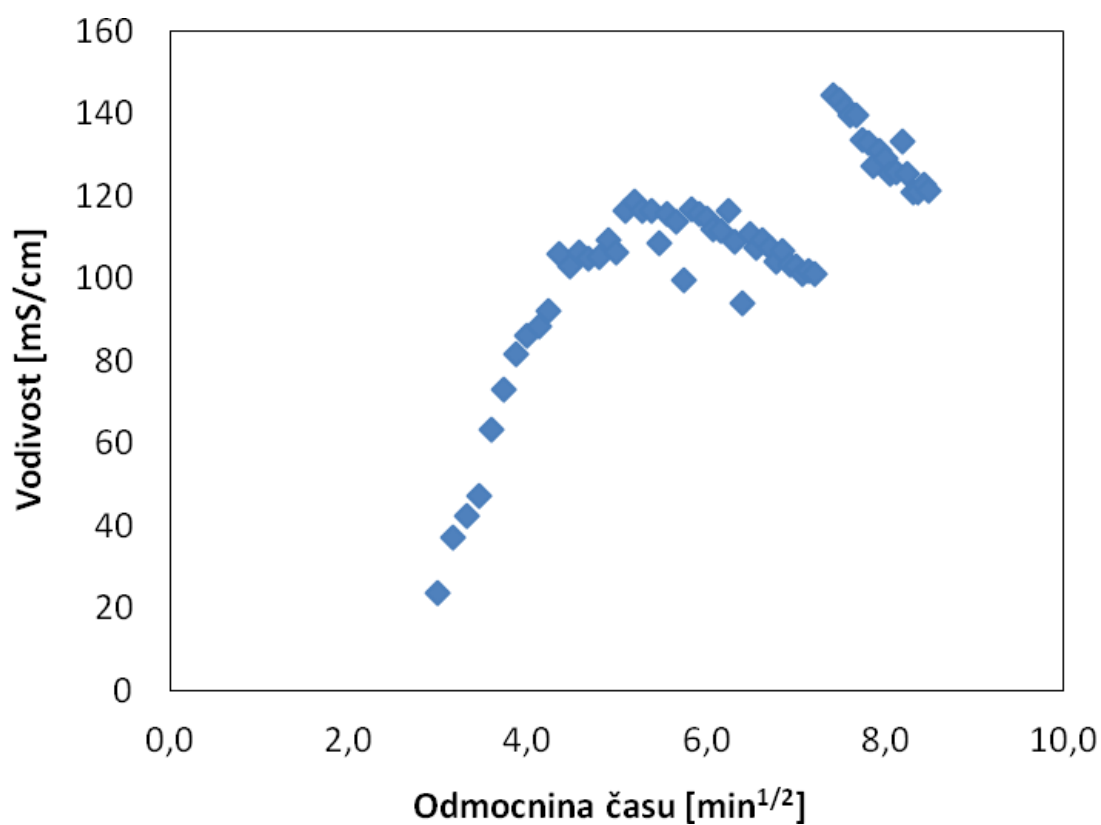
Bezrozměrná koncentrace C^* byla vypočítána z podílu naměřené vodivosti a vodivosti při rovnovážné koncentraci, kdy od každého z členů byla odečtena hodnota vodivosti odpovídající počáteční koncentraci lázně.

Tabulka 11. Naměřené hodnoty vodivosti prací lázně během odsolování mázdry pro stanovení efektivního difúzního koeficientu: měření 1.

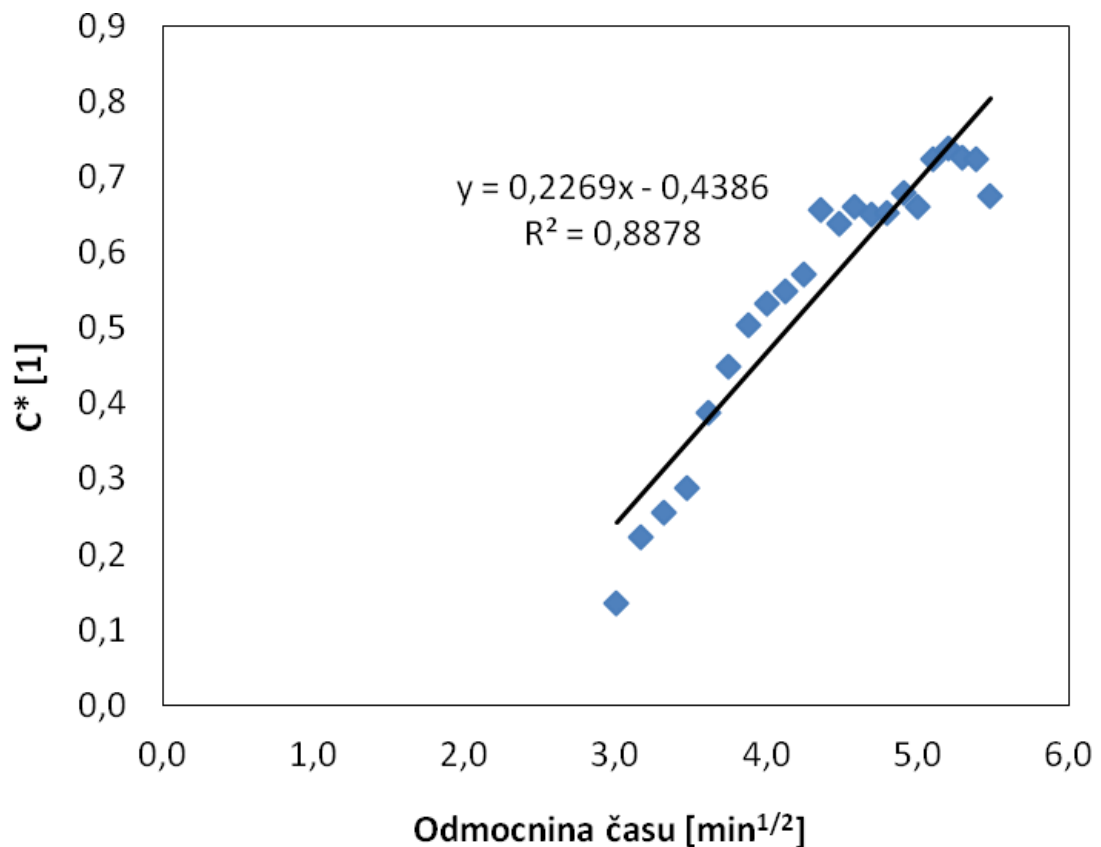
Čas [min]	Čas ^{1/2} [min ^{1/2}]	Vodivost [$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$]	Bezrozměrná koncentrace C^* [1]
9	3,00	23,5	0,136075949
10	3,16	37,1	0,222151899
11	3,32	42,4	0,255696203
12	3,46	47,4	0,287341772
13	3,61	63,4	0,388607595
14	3,74	73,0	0,449367089
15	3,87	81,6	0,503797468
16	4,00	86,3	0,533544304
17	4,12	88,6	0,548101266
18	4,24	92,3	0,571518987
19	4,36	105,9	0,657594937
20	4,47	103,0	0,639240506
21	4,58	106,4	0,660759494
22	4,69	104,7	0,650000000
23	4,80	105,3	0,653797468
24	4,90	109,4	0,679746835
25	5,00	106,5	0,661392405

Čas [min]	Čas1/2 [min^{1/2}]	Vodivost [μS·cm⁻¹]	Bezrozměrná koncetrace C*[1]
26	5,10	116,5	0,724683544
27	5,20	118,7	0,738607595
28	5,29	116,6	0,725316456
29	5,39	116,4	0,724050633
30	5,48	108,8	0,675949367
31	5,57	115,8	0,720253165
32	5,66	113,7	0,706962025
33	5,74	99,7	0,618354430
34	5,83	116,7	0,725949367
35	5,92	115,9	0,720886076
36	6,00	114,7	0,713291139
37	6,08	111,8	0,694936709
38	6,16	111,6	0,693670886
39	6,24	116,5	0,724683544
40	6,32	109,1	0,677848101
41	6,40	94,1	0,582911392
42	6,48	110,7	0,687974684
43	6,56	107,4	0,667088608
44	6,63	109,2	0,678481013
45	6,71	107,5	0,667721519
46	6,78	104,3	0,647468354
47	6,86	106,7	0,662658228
48	6,93	103,4	0,641772152
49	7,00	103,0	0,639240506
50	7,07	101,1	0,627215190
51	7,14	101,7	0,631012658
52	7,21	101,2	0,627848101
55	7,42	144,5	0,901898734
56	7,48	143,4	0,894936709
57	7,55	141,6	0,883544304
58	7,62	139,5	0,870253165
59	7,68	139,8	0,872151899
60	7,75	133,6	0,832911392
61	7,81	133,0	0,829113924
62	7,87	127,4	0,793670886
63	7,94	130,9	0,815822785
64	8,00	129,1	0,804430380
65	8,06	125,6	0,782278481
66	8,12	125,7	0,782911392

Čas [min]	Čas ^{1/2} [min ^{1/2}]	Vodivost [μS·cm ⁻¹]	Bezrozměrná koncetrace C*[1]
67	8,19	133,3	0,831012658
68	8,25	125,4	0,781012658
69	8,31	120,9	0,752531646
70	8,37	121,1	0,753797468
71	8,43	123,0	0,765822785
72	8,49	121,4	0,755696203



Obr. 18 Graf závislosti vodivosti prací kapaliny během odsolování mázdry na druhé odmocnině času.



Obr. 19 Graf závislosti bezrozměrné koncentrace NaCl v prací kapalině během odsolování mázdry na druhé odmocnině času.

Výsledné hodnoty efektivního difúzního koeficientu NaCl v peletách mázdry, vypočtené podle vztahu (5.4), jsou uvedeny v Tabulce 12.

Tabulka 12. Výsledky experimentálního stanovení hodnoty efektivního difúzního koeficientu v peletách mázdry.

	Měření 1	Měření 2	Měření 3	Měření 4
Efektivní difúzní koeficient [m ² ·s ⁻¹]	5,582×10 ⁻¹⁰	2,504×10 ⁻¹⁰	5,954×10 ⁻¹¹	3,215×10 ⁻¹⁰

7 DISKUSE

7.1 Konzervace surových kůží

Jak ukazuje Tabulka 6, získané hodnoty efektivních difúzních koeficientů NaCl v celulóze v rozmezí počáteční koncentrace NaCl 5-26 % (w/v) se pohybovaly od $1,56 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ do $6,54 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Z tabulky vyplývá, že čím je počáteční koncentrace NaCl nižší, tím se hodnota D_{ef} přibližuje hodnotě difúzního koeficientu NaCl při nekonečném zředění vypočítaná podle (5.7).

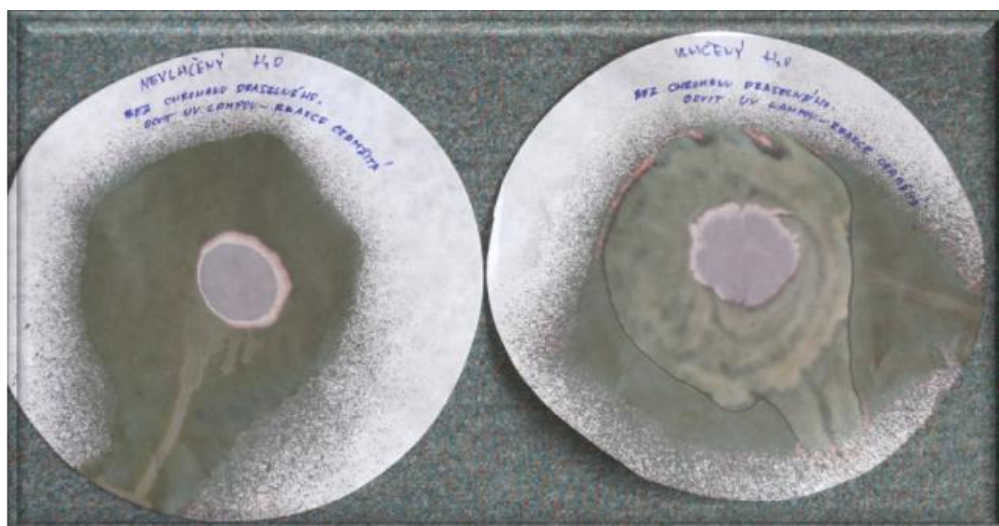
$$D_0 = 8,931 \cdot 10^{-10} \cdot T \cdot \left(\frac{l_+^0 l_-^0}{\Lambda_0} \right) \left(\frac{z_+ + z_-}{z_+ z_-} \right) \quad (5.7)$$

Výsledek potvrdil, že navrženou experimentální metodu lze použít ke stanovení efektivního difúzního koeficientu v porézním materiálu.

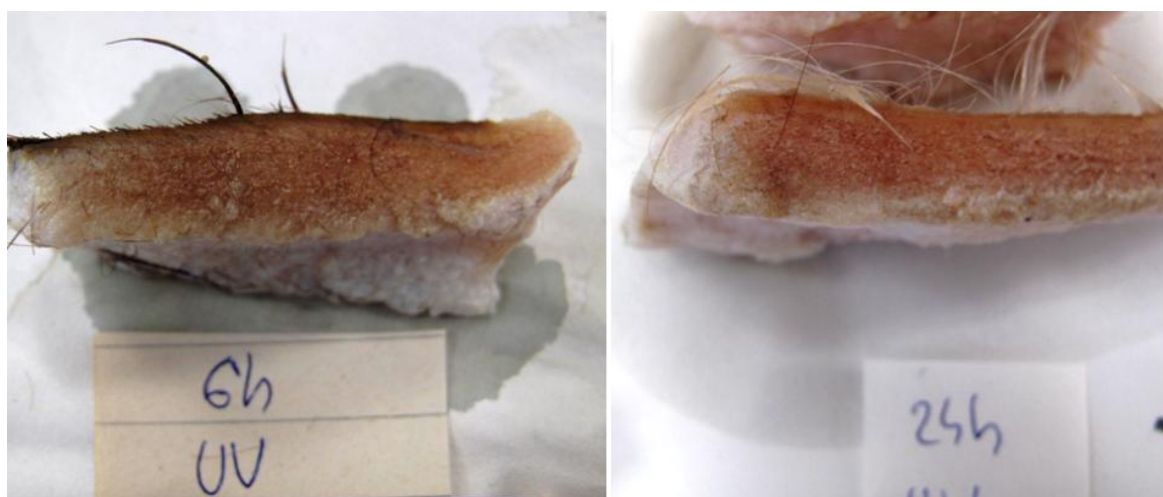
V literatuře se nepodařilo nalézt práci, která by popisovala vizuální identifikaci postupu difúze NaCl v surových kůžích s výjimkou práce [8], ve které autoři použili k detekci difúze sodných iontů na řezu kůže epifluorescenční mikroskop. Velmi důležitým cílem experimentální části mé práce tedy bylo navrhnout rychlou a finančně dostupnou metodu, pomocí které by bylo možné vizuálně sledovat postup difúze soli do surové kůže. Metodu, kterou jsem navrhla ve své dizertační práci a která je založená na barevné reakci AgNO_3 s NaCl a následnou reakcí s Na_2S (příp. Na_2CrO_4), jsem nejprve testovala na filtračním papíře (celulóze) a následně pak přímo na surových kůžích. Výsledky předběžných testů s celulózou ukázaly, že jak Na_2S tak Na_2CrO_4 lze k identifikaci postupu difúze použít. V případě surových kůží bylo barevné rozhraní po použití chromanu velmi nezřetelné, proto jsem následně přistoupila k vlastním experimentům pro stanovení efektivního difúzního koeficientu NaCl pouze za použití sulfidu sodného. Použití sulfidu sodného je výhodnější i z hlediska bezpečnosti a ochrany lidského zdraví, neboť chromany a dichromany se řadí mezi sloučeniny toxické a karcinogenní.

Přestože barevná indikace touto metodou na surových kůžích je zatížena specifickými metodickými problémy vycházející z materiálové povahy surových kůží (hydrofobní vlastnosti, značná pružnost a tím obtížné provedení řezu), předběžné fotografie pořízené pod stereomikroskopem (Obr. 12) potvrdily, že principiálně je tato metoda pro surové kůže vhodná, a bylo tak možné přistoupit k dalším měřením vedoucím k určení efektivního difúzního koeficientu NaCl v surových kůžích. Ačkoli na některých fotografiích po delší době solení lze zaznamenat difúzi také z lícové strany kůží, je tento proces výrazně pomalejší a z praktického hlediska je možné jej zanedbat. Tento poznatek je v souladu s prací [8] a také s návrhem matematického modelu v kapitole 5.1.

Pro stanovení efektivního difúzního koeficientu v surové kůži během konzervace jsem kromě výše uvedené kombinace AgNO_3 a Na_2S testovala také metodu, kdy byl řez kůži ošetřen pouze roztokem AgNO_3 a následně krátce vystaven působení UV záření. Tato metoda využívá fotosenzitivní vlastnosti vzniklého chloridu stříbrného AgCl , který po ozáření černá. Podle předběžných pokusů provedených na filtračním papíře tato metoda vykazovala velmi dobré výsledky (Obr. 20), které se však nepodařilo zopakovat při následné aplikaci této metody na surových kůžích, jak dokládá Obr. 21.



Obr. 20 Výsledek předběžných testů vizuální identifikace difúze NaCl na filtračním papíře pomocí roztoku AgNO_3 a osvitem pod UV lampou.



Obr. 21 Výsledek vizuální identifikace difúze NaCl v surové kůži pomocí roztoku AgNO_3 a osvitem pod UV lampou. Vlevo po 6 h od zahájení solení, vpravo po 24 h.

Jedním z možných vysvětlení je značná intenzita použité UV lampy, kdy mohlo i v důsledku krátké vzdálenosti expozice dojít prakticky ke „spálení“ povrchu řezu. Řešením pro tuto možnost může být osvit pod méně intenzivním zdrojem UV záření a z větší vzdálenosti. Dalším důvodem může být změna textury kůže působením UV záření. UV záření obecně má na kolagen dvojí vliv - jednak může docházet k jeho síťování, a na druhou stranu ke změnám kolagenové struktury, přičemž oba typy odpovědi lze ovlivnit řízenými změnami podmínek ozařování [70]. Autoři prací, které se věnovaly vlivu působení UV záření na kolagen, uvádějí strukturní změny v kolagenu na všech úrovních, a to zejména při působení UV záření o vlnové délce 254 nm [71], přičemž nejprve dochází k přerušení intermolekulových vodíkových vazeb, dále intramolekulových, až následně dojde ke zborcení celé trojitě šroubovice. Autoři [70] sledovali vliv působení UV záření na texturu a vybrané vlastnosti kozích kůží. Snímky textury kůží z elektronového mikroskopu nicméně ukázaly, že ačkoli již po 64 h došlo k úplné změně textury, při kratší době (0-4 h) ozáření nedocházelo k viditelným strukturním změnám.

V průběhu pokusů se mi podařilo z velké části vyřešit problém s hydrofobním povrchem řezu prostým osušením povrchu řezu, případně otřením gázou namočenou v butylalkoholu či dimethylkarbonátu. Velkým problémem nadále zůstává metodika vlastního řezu. Z různých testovaných nástrojů (skalpel, žiletka, různé typy nožů) se doposud nejlépe osvědčil nůž s trapézovou čepelí, ale i zde dochází k nežádoucím deformacím ovlivňujícím transport NaCl uvnitř objemu solené kůže. Je zde analogie mechanického účinku koželužského sudu na efektivitu vnitřní difúze aktivních složek. Řez s minimální deformací by koncentrační pole NaCl homogenizoval, a výsledky by tak měly vyšší vypovídající hodnotu (přesnější stanovení D_{ef}).

Ke zjištění optimálního času konzervace jsem vycházela z grafu na Obr. 3, který znázorňuje závislost střední integrální hodnoty bezrozměrné koncentrace NaCl ve vnitřním objemu konzervované kůže na bezrozměrném čase, tj. Fourierově kritériu, Fo . Z grafu vyplývá, že při 85 % nasycení kůže (přesněji pak vody, která v kůži zůstala v pórech) chloridem sodným, což je podle [72] minimální hodnota, kdy je kůže dostatečně konzervována, je odpovídající hodnota $Fo = 0,125$. Z rovnice (5.2c) popisující vzájemný vztah mezi Fourierovým kritériem, difúzním koeficientem, časem a tloušťkou kůže lze pak vypočítat časy potřebné ke konzervaci pro kůže různé tloušťky. Při experimentálně získané hodnotě efektivního difúzního koeficientu $D_{ef} = 3,92 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ a pro hodnoty tloušťky kůže $b = 5, 10$ a 15 mm jsou příslušné časy potřebné k dostatečné konzervaci 2,2; 8,9 a 19,9 h (v uvedeném pořadí). Běžná praxe je přitom podle [8] taková, že se kůže konzervují v prakticky koncentrovaném solném roztoku nejméně 18 h při námokovém čísle $Na = 5$.

Výsledky mé práce tak umožní nejen ušetřit čas, během kterého musí být kůže v konzervačním zařízení, ale skutečnost, že pro dostatečnou konzervaci stačí mít v kůži nasycení NaCl 85 % a v tuto chvíli konzervaci přerušit, značným způsobem šetří nejen náklady na konzervační prostředek a elektrickou energii, ale také životní prostředí, neboť při následném námoku jako první operaci v koželužnách při zpracování surové kůže se do odpadních vod uvolní méně soli než by tomu bylo při vyšším nasycení. Diskutovanou otázkou nadále zůstává skutečná nutnost dosáhnout uváděné hodnoty 85 % nasycení, nicméně tato problematika vyžaduje další poměrně náročný výzkum.

Uvedené výsledky platí za předpokladu, že jsem pro udržení maximálního koncentračního gradientu NaCl u povrchu konzervované kůže použila permanentně nasycený roztok NaCl (tedy směs nasyceného solného roztoku a pevného NaCl). Běžně se tento vysoký koncentrační gradient udržuje pomocí vyšších námokových čísel. V práci [8] se uvádí, že konzervace obvykle probíhá při námokových číslech 4-5, ačkoli pro dostatečné prosolení (85 %) se doporučuje námokové číslo 5 a vyšší, což potvrzují i výsledky matematického modelu podle [8]. Nicméně vliv na rychlost difúze u Na vyšších než 5 již není tak výrazný v porovnání s vysokou spotřebou vody a souvisejícími náklady. Podle výsledků práce [8] by při počáteční koncentraci NaCl blízké nasycení bylo potřeba námokové číslo nejméně 4,4 k dosažení požadovaného stupně konzervace, a to ještě při dlouhém konzervačním čase. Ačkoli práce [8] dále uvádí, že při použití nasyceného roztoku NaCl minimální hodnota Na klesá, a požadované konzervace lze dosáhnout i v kratších časech, neobsahuje tato práce údaj o tloušťce kůže, pro kterou byly tyto časy počítány, nelze tedy tyto výsledky s našimi přímo porovnat. Pokud bych však použila Obr. 3 z [8], pak čas potřebný pro dostatečnou konzervaci při $Na = 5$ tloušťkách kůže 5 mm a 10 mm a při experimentálně stanovené hodnotě $D_{ef} = 3,92 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ by činil 13 h a 54 h v uvedeném pořadí. Kromě výrazného zkrácení doby konzervace dochází při způsobu konzervace pomocí směsi solného roztoku a pevné soli také k významné úspoře vody. Toto je jeden z významných praktických výsledků předkládané práce.

Experimentálně zjištěná hodnota efektivního difúzního koeficientu NaCl v surové kůži $3,92 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ je o řád nižší než teoretická hodnota při nekonečném zředění vypočítaná podle vztahu (5.7), nicméně v souladu s experimentálními hodnotami počítanými pro námok konzervovaných kůží [5, 45]. Rychlost difúze může být ovlivněna mnoha faktory, z nichž jako jeden z nejvýznamnějších se jeví samotná povaha porézního materiálu, tedy vnitřní uspořádání (textura) a homogenita sledovaného materiálu. Přímou v mé práci jsem pozorovala řádový rozdíl hodnoty efektivního difúzního koeficientu v relativně homogenním materiálu jako je celulóza ve formě filtračního papíru a v surové kůži. Z literatury lze pak uvést změřené hodnoty efektivního difúzního

koeficientu v mase a masných výrobcích, tedy materiálů složených převážně z vysoce uspořádaných molekul myosinu, které se pohybovaly řádově v hodnotách $10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [48], zatímco v bramborách (tvořených zejména polypeptidem - škrobem) byly v závislosti na koncentraci soli v lázni naměřeny difúzní koeficienty $3,45 - 4,39 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [51]. Dalšími faktory, které mohou ovlivňovat rychlost difúze soli, jsou např.: špatné mízdření, aglutinace bílkovinných vláken a dále také obsah sušiny v kůži [5, 8]. Poslední zmiňovaný faktor však zřejmě u konzervace nehraje tak významnou roli jako u námoku, neboť je poměrně malá pravděpodobnost, že by kůže před konzervací přeschly.

Dále může být hodnota efektivního difúzního koeficientu v tomtéž materiálu závislá na vnějších podmínkách, zejména na teplotě a koncentraci. Crank [69] uvádí různé druhy závislosti difúzního koeficientu na koncentraci, a to lineární a exponenciální. Exponenciální závislost D_{ef} na koncentraci NaCl byla sledována např. v [73], kdy difúzní koeficient v mase exponenciálně klesal s rostoucí koncentrací NaCl ve vnitřním objemu soleného masa. Rovněž Bertram et al. [50] pozorovali výrazné snížení hodnoty efektivního difúzního koeficientu v mase směrem od kratších k delším časům konzervace. Tento poznatek je vysvětlován depolymerizací myosinových řetězců indukovanou přítomností chloridových a sodných iontů a současnými změnami v mikrostruktuře masa. Hernandez-Balada et al. [8] naznačili možnost zkreslení výsledků vizualizace difúze NaCl do surových kůží vlivem smrštění v důsledku ztráty vody v průběhu prvních hodin solení, nicméně podle výsledků práce [5] probíhá difúze podél skutečné délky pórů, která není těmito objemovými změnami ovlivněna.

7.2 Odsolování mázdry

Odstranění konzervační soli z mázdry představuje jeden z klíčových kroků komplexní technologie zpracování mázdry na produkty s vysokou užitnou hodnotou, neboť obsah anorganických nečistot je nežádoucí jak z hlediska využití tukové složky mázdry pro výrobu bionafty, tak z hlediska využití proteinové frakce např. k získání kvalitní želatiny.

Pozitivní vliv odsolovacího kroku na vlastnosti výsledné želatiny je zřejmý z následující Tabulky 13, kdy želatina byla připravena komplexním zpracováním koželužské mázdry podle patentovaného postupu [74].

Tabulka 13. Vlastnosti želatiny získané komplexním zpracováním mázdry bez odsolování a se zahrnutím odsolovacího kroku.

Vlastnosti želatiny získané různými separačními postupy					
		Bez odsolení		Po odsolení	
Parametr	Jednotka	Hodnota	S.D.	Hodnota	S.D.
Obsah popela ^a	[% w/w]	46,42	0,13	3,36	0,07
TKN ^a	[% w/w]	5,48	0,34	14,47	0,12
Pevnost gelu ^b	[g Bloom]	32,00	3,00	158	2,00
Obsah tuku ^a	[% w/w]	10,90	0,80	12,1	1,40

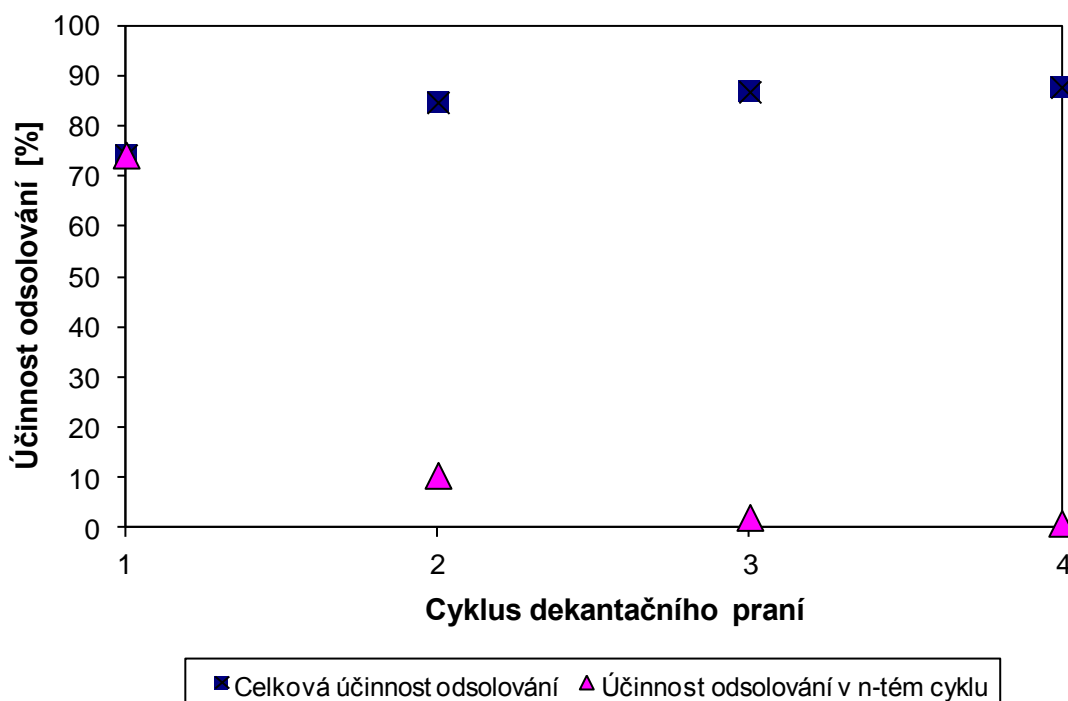
Hodnoty byly získány alespoň trojím proměřením vzorku

^a hodnoty vztažené na sušinu

^b pevnost gelu byla měřena po odseparování tuku

Na první pohled je zřejmé, že želatina získaná bez odsolení má řádově vyšší obsah popela, což se projeví ve velmi nízké Bloom hodnotě. Naopak Bloom hodnota želatiny po zahrnutí odsolovacího kroku dosahuje 158, což představuje nejen kvalitu komerčně zhodnotitelnou (od hodnoty Bloom 50 a výše), ale rovněž kvalitu využitelnou již v některých potravinářských odvětvích [75].

Experimentální stanovení účinnosti odsolování dekantačním praním ukázalo, že celková účinnost po 4 cyklech praní dosáhla téměř 88%. Na Obr. 22 je vyobrazena celková účinnost praní a účinnost v jednotlivých pracích cyklech.



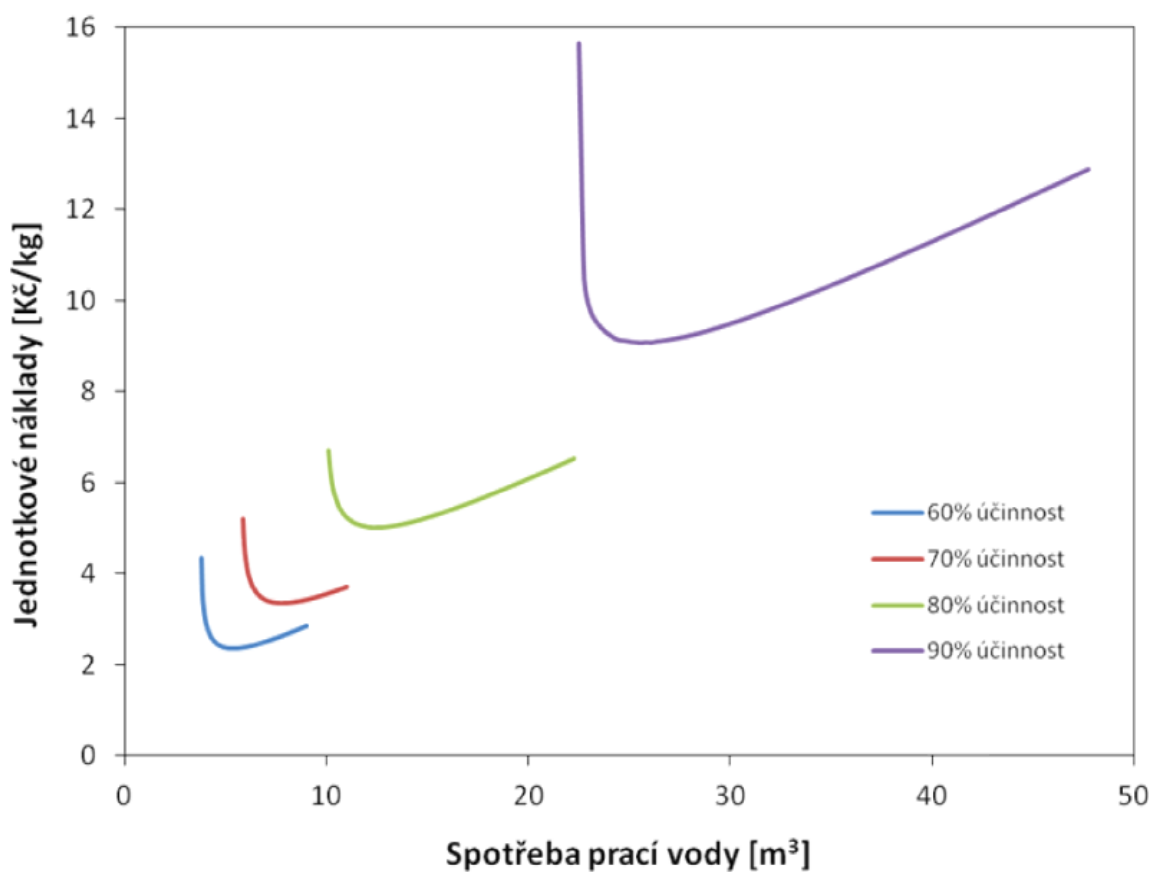
Obr. 22 Graf celkové účinnosti odsolování mázdry po 4 cyklech dekantačního praní a účinnosti odsolování v jednotlivých pracích cyklech.

Z Obr. 22 lze vidět, že nejúčinnější byl první krok dekantačního praní, během kterého se odstranilo více jak 70 % soli, a po druhém pracím cyklu vzrostla celková účinnost na téměř 85 %. Ve zbylých dvou krocích již byla účinnost pouze 2,1 a 1,3 %. Je tedy zřejmé, že z hlediska ekonomického je výhodné provést pouze první dvě praní. Z měření obsahu sušiny ve filtrátech po jednotlivých pracích cyklech navíc vyplývá, že během praní se odstraňuje prakticky pouze NaCl, dochází tedy k minimálním ztrátám cenných frakcí.

Jako praktický příklad pro průmyslovou praxi je racionalizace odsolovacího procesu v operaci námoku surových kůží. Jednotkové provozní náklady na odsolování se liší v závislosti na způsobu technologického provedení této operace. Vztah mezi spotřebou elektrické energie a prací vody je uveden v rovnici (5.17). Závislost jednotkových provozních nákladů (tj. celkových provozních nákladů vztažených na jednotkové množství zpracovávané suroviny) na spotřebě prací kapaliny a různou celkovou účinností praní vypočítanou podle matematického modelu je vyobrazena na Obr. 23, vstupní parametry pro výpočet příslušných nákladových funkcí jsou shrnuty v Tabulce 14.

Tabulka 14. Vstupní data pro simulaci nákladových funkcí pro různé účinnosti odsolování.

Parametr	Hodnota	Jednotka
ε	0,5	[1]
V	5	[m ³]
D	10 ⁻⁹	[m ² ·s ⁻¹]
K_E	1,4	[Kč·kWh ⁻¹]
K_V	10	[Kč·m ³]
P	40	[kW]
R_I	5	[mm]



Obr. 23 Graf závislosti jednotkových provozních nákladů na spotřebě prací vody při různé účinnosti odsolovací operace.

Z Obr. 23 je zřejmé, že každá z nákladových funkcí vykazuje minimum, které je závislé zejména na požadované účinnosti odsolování. Navržený matematický model je tak možné využít pro návrh technologického postupu odsolování za vypočtených optimálních podmínek.

Experimentálně zjištěné hodnoty efektivního difúzního koeficientu se pohybovaly s výjimkou jedné hodnoty v rozmezí $2,50-5,58 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Jak Blaha a Kolomazník [5], tak Hernandez Balada et al. [8] poukazují na to, že hodnoty transportního parametru λ při odsolování a tím pádem efektivního difúzního koeficientu se mohou velmi lišit. Jedním z hlavních faktorů, které ovlivňují hodnotu D_{ef} , je obsah sušiny. Dále z prací [5, 69] a grafů naměřených v mé práci vyplývá, že lineární závislost bezrozměrné koncentrace na druhé odmocnině času platí přibližně do hodnoty $C_o(\tau) = 0,6$. Dalšími z možných vysvětlení pro nesoulad některých naměřených dat s modelem může být např. vyprání mastnoty či jiných látek do prací lázně, případně mohlo rovněž dojít k zanesení měřicí sondy.

8 PŘÍNOS PRÁCE PRO VĚDU A PRAXI

Výzkum zpracovatelských procesů přírodních materiálů je převážně založen na "přímém" modelování konkrétních technologických operací. Pod pojmem "přímé" modelování se rozumí převážně experimentální měření bez abstrakce experimentů s cílem nalezení reálného zpracovatelského mechanismu popsaného kvantitativními vztahy. Návrh zpracovatelského zařízení pak spočívá v opatrné extrapolaci experimentální zkušenosti na provozní podmínky a reálná průmyslová zařízení. Uvedená metoda výzkumu se aplikovala zejména v minulosti a hlavní důvod byl v komplikované struktuře a textuře přírodního polymerního materiálu, které se časově měnilo.

V posledních době v důsledku masové aplikace výpočetní techniky a pokroku kvantitativního popisu vlastností přírodních polymerů se objevují v literatuře zprávy, které se pokoušejí o aplikace nepřímého modelování při racionalizaci zpracovatelských procesů. Jde tedy o takové zpracování naměřených experimentálních dat, které vedou k návrhu vlastního mechanismu zpracovatelského procesu s cílem návrhu zpracovatelských zařízení a racionalizačních opatření.

V celé řadě procesů zpracování kolagenní suroviny, zejména surové kůže, je velmi důležitý způsob její konzervace. Hlavní přínos mé práce spočívá ve využití nepřímého modelování, konkrétně teorie transportních jevů pro popis konzervování surových kůží chloridem sodným s cílem racionalizace konzervační operace, která spočívá v úspoře spotřeby konzervačního činidla a tím snížení množství odpadních vod.

Konkrétně v mém případě je přínosem mé práce pro vědu aplikace matematického modelu difúze chloridu sodného v surové kůži během konzervace v nehomogenním solném roztoku, tj. směsi nasyceného roztoku NaCl a pevné soli. Dalším vědeckým a praktickým přínosem je časově i instrumentálně relativně snadná experimentální metoda sledování difúze chloridu sodného v porézních polymerních materiálech přírodního původu. Metoda je založená na srážecích reakcích, konkrétně rozdílných hodnotách součinů rozpustnosti a tím rovnovážných koncentrací disociovaných iontů sraženin. Rozdílná barva pro oblasti obsahující NaCl a oblasti s absencí této látky následně umožnila vizuální sledování a kvantifikaci časové závislosti hraniční koncentrace reagujících složek a tím k odhadu efektivního difúzního koeficientu konzervačního činidla. K tomuto účelu sloužil kvazistacionární model, kdy předpokládám, že koncentrační profil chloridu sodného lze nahradit lineární závislostí. Ze směrnice závislosti rozhraní na druhé odmocnině času je následně možné odhadnout hodnotu efektivního difúzního koeficientu chloridu sodného ve sledovaném materiálu.

Praktickým využitím této metody je pak nejen rychlý odhad stupně konzervace surových kůží přímo v provozech, ale s použitím získané hodnoty efektivního difúzního koeficientu a řešením matematického modelu konzervace surových kůží se zavedením hodnoty střední integrální koncentrace je možné stanovit minimální čas pro dostatečnou konzervaci kůží různé tloušťky, a tedy ukončení konzervačního procesu, aby dále nedocházelo k ekonomicky neefektivnímu využívání konzervačního prostředku, vody a energií. Dalším praktickým přínosem mé práce je aplikace znalostí o transportních jevech na problematiku odsolování koželužské mázdry, kdy vypracovaný matematický model lze využít pro návrh technologického postupu odsolování za vypočtených optimálních podmínek.

Kromě celosvětových snah o snížení zasolování vod dokládá potřebnost mé práce také přetrvávající zájem Regionálního výzkumného centra Ministerstva zemědělství federální vlády USA (U.S. Department of Agriculture, Eastern Regional Research Center, Philadelphia – USDA-ERRC), se kterým naše pracoviště dlouhodobě spolupracuje a kde otázky spojené s optimalizací konzervačního procesu a efektivním využitím odpadní mázdry na cenné produkty představují dlouhodobě jedny z hlavních výzkumných úkolů.

9 ZÁVĚR

Navzdory intenzivnímu výzkumu alternativních metod zůstává konzervace surových kůží chloridem sodným stále celosvětově nejvyužívanějším způsobem dlouhodobé konzervace surových kůží. Racionalizací procesu solení lze dosáhnout významného zkrácení doby potřebné pro dostatečnou konzervaci a tím snížení spotřeby soli, vody i energií.

Ve své práci jsem k racionalizaci konzervačního procesu zvolila matematické modelování, konkrétně se jednalo o matematicko-fyzikální model popisující transport chloridu sodného ze solné lázně do vnitřního objemu kůže.

V další části práce jsem se věnovala vývoji metody vizuální identifikace difúze NaCl do kůže během konzervace, aby bylo možné rychle a relativně snadno odhadnout fázi konzervačního procesu. Na modelovém porézním materiálu (celulóze) jsem úspěšně odzkoušela metodu s využitím kombinace dusičnanu stříbrného a sulfidu sodného, kterou jsem následně aplikovala na surové kůže.

Vyvinutou metodu jsem použila pro stanovení hodnot efektivních difúzních koeficientů NaCl v celulóze a surových kůžích, přičemž zjištěné hodnoty byly řádově v souladu s odhadem vypočteným na základě Nernstova vztahu. Řešením matematického modelu spolu s experimentálně zjištěnou hodnotou efektivního difúzního koeficientu NaCl v surové kůži jsem odhadla minimální časy potřebné pro dostatečnou konzervaci kůží o různé tloušťce.

Získané poznatky lze využít k racionalizaci dalších operací v kožedělném průmyslu, jimiž se surová kůže mění na useň a které jsou spojeny s transportem soli, např. praní před námokem, námoku a praní po námoku; v mém případě pak odsolování odpadní mázdry během jejího zpracování na cenné produkty.

10 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] BAILEY, D. G. The 44th John Arthur Wilson memorial lecture: Preservation of hides and skins. *J. Am. Leather Chem. As.* 98, 308-319, 2003. ISSN 0002-9726.
- [2] JEYAPALINA, Sujeevini. Studies on the hydro-thermal and viscoelastic properties of leather. *PhD thesis*, University of Leicester, Great Britain, 2004.
- [3] LOPOT, František. Reologie a biomechanika. Aplikace modelů. Praha: Katedra anatomie a biomechaniky FTVS UK.
- [4] BLAŽEJ, A., GALATÍK, A., GALATÍK, J., MLÁDEK, M: Technologie kůže a kožešin. SNTL Praha, ALFA Bratislava, 1984, 451 pp.
- [5] BLAHA, A., KOLOMAZNÍK, K. Mathematical model of soaking. Part I. *J. Soc. Leath. Tech. Ch.* 1989, vol. 73, p. 136-140. ISSN 0144-0322.
- [6] ADZET, J. M. Short term preservation of raw hides and skins. *World Leather* 1997, vol. 10, No. 3, p. 59-60.
- [7] ENDLWEBER, Hans. Preserving animal hides. United States Patent 4985039, 1991-01-15. Dostupné online přes United States Patent and Trademark Office: <http://patft.uspto.gov/>.
- [8] HERNANDEZ BALADA, E., MARMER, W. N., KOLOMAZNÍK, K., COOKE, P. H., DUDLEY, R. L. Mathematical model of raw hide curing with brine. *J. Am. Leather Chem. As.* 2008, vol. 103, p. 167-173. ISSN 0002-9726.
- [9] TODAR, K. Todar`s Online Textbook of Bacteriology. University of Wisconsin, 2009. Dostupné z: www.textbookofbacteriology.net.
- [10] BAILEY, D. G., BIRBIR, M. The impact of halophilic organisms on the grain quality of brine-cured cattle hides. *J. Amer. Leather Chem. Ass.* 1998, vol. 93, p. 121-131. ISSN 0002-9726.
- [11] BIRBIR, M., ERYILMAZ, S. Prevention of halobacterial damage on hide caused by lipolytic halophylic archaea with halocins, 2006. Dostupné z: www.aaqtic.org.ar/congresos/istanbul2006/
- [12] BIRBIR, M., SESAL, C. Extremely halophilic bacterial communities in Sereflikochisar salt lake in Turkey. *Turk. J. Biol.* 2003, vol. 27, p. 7-22.
- [13] International Union of Leather Technologists and Chemists Societies (IULTCS). Dostupné z: www.iultcs.org/leather_terms/r.asp.
- [14] CSIRO Division of Food Research, Meat Research Laboratory. Salt for hide preservation: The preventiv of salt stains and salt stippen. *Meat Research News Letter* 1974, vol. 74, no. 2. Dostupné online z: http://www.meatupdate.csiro.au/data/MEAT_RESEARCH_NEWS_LETTER_74-2.pdf

- [15] The American Leather Chemists Association, Leather Discussion (online diskusní forum). Dostupné z: www.leatherchemists.org/forum/, September 30, 2007. Search: "halophilic bacteria".
- [16] ORLITA A. Microbial biodeterioration of leather and its control: a review. *Int. Biodeterior. Biodegradation* 2004, vol. 53, p. 157-163 ISSN: 0964-8305.
- [17] VREELAND R. H., BAILEY D. G., CLAUNCH R. W. Method of using bile salts to inhibit red heat in stored brine-cured hides and skins. United States Patent No. 5,945,027, 1999-08-31. Dostupné z: United States Patent and Trademark Office. <http://patft.uspto.gov/>.
- [18] PREETHI V., RAMESH R., CHANDRA BABU N. K., SEHGAL P. K. Efficient salt recovery and total dissolved solids reduction in leather processing. *J. Am. Leather Chem. As.* 2006, vol. 101., no. 4, p. 117-122. ISSN 0002-9726.
- [19] Hauber, C. Microbicide applications in the leather industry. *Directory of Microbicides for the Protection of Materials: A Handbook*. Paulus, W. (Editor), 2005, p. 317-324, online ISBN: 978-1-4020-2818-2.
- [20] ORLITA, A., LUDVÍK, J., NAVRÁTIL, V: Krátkodobá konzervace vepřovic. *Kožářství* 1986, vol. 36, p. 78.
- [21] RUSSELL, A. E., TANDT, H., KOHL, R: Liricure – Powder biocide composition for hide and skin preservation. *J. Soc. Leath. Tech. Ch.* 1987, vol. 81, p. 137-142. ISSN 0144-0322.
- [22] MITCHELL, J. W. Prevention of bacterial damage on brine cured and fresh cattlehides. *J. Am. Leather Chem. As.* 1987, vol. 82, no. 12, 372-382. ISSN 0002-9726.
- [23] Integrated Pollution, Prevention and Control (IPPC). Reference Document on Best Available Techniques (BAT) for the Tanning of Hides and Skins. European Commission, February 2003.
- [24] GATTNER, H., LINDNER, W., NEUBER, H. U: Mikrobieller Befall bei der Lederherstellung und seine Kontrolle mit modernen Konservierungsmitteln. *Das Leder* 1988, vol. 39, no. 4, p. 66-73. ISSN 0024-0176.
- [25] HUGHES, I. R. Temporary preservation of hides using boric acid. *J. Soc. Leath. Tech. Ch.* 1974, vol. 78, p. 18-53. ISSN 0144-0322.
- [26] BAILEY, D. G., HOPKINS, W. J. Cattle hide preservation with sodium sulphite and acetic acid. *J. Am. Leather Chem. As.* 1977, vol. 72, p. 334. ISSN 0002-9726.
- [27] VANKAR, P. S., DWIVEDI, A. K. Sulphates for skin preservation - A novel approach to reduce tannery effluent salinity hazards. *J. Haz. Mater.* 2009, vol. 163, no. 1, p. 207-212. ISSN: 0304-3894.

- [28] GOREMS, A. *Reduction of Total Dissolved Solids from Tannery Effluent by Optimum Substitution of Common Salts with Sodium Sulphate for Hide/skin preservation*. LAP LAMBERT Academic Publishing 2012. 120 p. ISBN 978-3-8473-3387-6.
- [29] BAILEY D. G., GOSSELIN, J. The preservation of animal hides with potassium chloride. *J. Am. Leather Chem. As.* 1996, vol. 91, p. 317-333. ISSN 0002-9726.
- [30] BAILEY, D. G. Gamma radiation preservation of cattle hides. A new twist on an old story. *J. Am. Leather Chem. As.* 1999, vol. 94, no.7, p. 259-267. ISSN 0002-9726.
- [31] BAILEY, D. G., DIMAIO, G. L., GEHRING, A. G., ROSS G. D. Electron beam irradiation preservation of cattle hides in a commercial scale demonstration. *J. Am. Leather Chem. As.* 2001, vol. 96, no. 10, p. 382-392. ISSN 0002-9726.
- [32] HOLICZA, P. J. Method of preserving hides and skins. United States Patent US 2011/0135951 A1, 2011-06-09. Dostupné online např. z: <http://www.freshpatents.com/-dt20110609ptan20110135951.php>
- [33] JOHNSON, B., ANKER, H., MELENEY, F. Bacitracin: a new antibiotic produced by a member of the *B. subtilis* group. *Science* 1945, vol. 102, p. 376-377. ISSN 0036-8075.
- [34] BROSSE, J., SABATIER, B. Use of superabsorbent polymers for treating raw skins, corresponding compositions and methods and resulting treated skins. United States Patent 6964745, 2005-11-15. Dostupné online z: <http://www.freepatentsonline.com/6964745.html>.
- [35] KANAGARAJ, J., CHANDRA BABU, N. K., SADULLA, S., SUSEELA RAJKUMAR, G., VISALAKSHI, V., CHANDRAKUMAR, N. A new approach to less-salt preservation of raw skin/hide. *J. Am. Leather Chem. As.* 2000, vol. 95, no. 11, p. 368-374. ISSN 0002-9726.
- [36] KANAGARAJ, J., SASTRY, T. P., ROSE, C. Effective preservation of raw goat skins for the reduction of total dissolved solids. *J. Clean. Prod.* 2005, vol. 13, no. 9, p. 959-964. ISSN: 0959-6526.
- [37] JOHNSON, D. J., McANINCH, T. L., HOLZHAUER, F. W. Hide-curing additive. United States Patent 6451062, 2002-09-17. Dostupné online z: <http://www.patentstorm.us/patents/6451062/fulltext.html>
- [38] KANAGARAJ, J., SUNDAR, V. J., MURALIDHARAN, C., SADULLA, S. Alternatives to sodium chloride in prevention of skin protein degradation - a case study. *J. Clean. Prod.* 2005, vol. 13, no. 8, p. 825-831. ISSN: 0959-6526.
- [39] GAUTAM, S. P. Recovery of better quality reusable salt from soak liquor of tanneries in solar evaporation pans. *Control of Urban Pollution Series:*

- Cups/ 2009-10*. India, Central Pollution Control Board Ministry of Environment & Forests, January, 2009.
- [40] International Union of Leather Technologists and Chemists Societies (IULTCS). IUE-1: Recommendations on cleaner technologies for leather production, 2008. Dostupné z: www.iultcs.org/IUE1_2008.pdf.
- [41] O'BRIEN, D. J. A mathematical model for unsteady state salt diffusion from brine-cured cattlehides. *J. Am. Leather Chem. As.* 1983, vol. 78, p. 286-299. ISSN 0002-9726.
- [42] KOLOMAZNÍK, K., PROKOPOVÁ, Z., VAŠEK, V., BAILEY, D. Development of a Control Algorithm for the Optimized Soaking of Cured Hides. *J. Am. Leather Chem. As.* 2006, vol. 101, no. 9, p. 309-316. ISSN 0002-9726.
- [43] KOLOMAZNÍK, K., FÜRST, T., UHLÍŘOVÁ, M. Relationship between mass transport and the quality of cured hide. *Can. J. Chem. Eng.* 2009, vol. 87, no. 1, p. 60-68. ISSN 0008-4034.
- [44] LEVENSPIEL, O. Chemical Reaction Engineering, 3rd Ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1999. 578 pp. ISBN 978-0-4712-5424-9.
- [45] JANÁČOVÁ, D. Nepřímé modelování námoku surových kůží. Kandidátská disertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Zlín, 1993. 115 p.
- [46] TURHAN, M., KALETUNÇ, G. Modeling of salt diffusion in white cheese during long term brining. *J. Food Sci.* 1992, vol. 57, no. 5, p. 1082-1085. ISSN 1750-3841.
- [47] FLOURY, J., JEANSON, S., ALY, S., LORTAL, S. Determination of the diffusion coefficients of small solutes in cheese: A review. *Dairy Sci. Technol.* 2010, vol. 90, no. 5, p. 477-508. ISSN 1958-5586.
- [48] GRAVIER, N., PINOTTI, A., CALIFANO, A., ZARITZKY, N. Mathematical modeling of the uptake of curing salts in pork meat. *J. Food Eng.* 2009, vol. 95, no. 4, p. 533-540. ISSN 0260-8774.
- [49] BARAT J. M., BAIGTS, D., ALIÑO, M., FERNÁNDEZ, F. J., PÉREZ-GARCÍA, V. M. Kinetics studies during NaCl and KCl pork meat brining. *J. Food Eng.* 2011, vol. 106, p. 102-110. ISSN 0260-8774.
- [50] BERTRAM, H. C., HOLDSWORTH, S. J., WHITTAKER, A. K., ANDERSEN, H. J. Salt diffusion and distribution in meat studied by ²³Na nuclear magnetic resonance imaging and relaxometry. *J. Agric. Food Chem.* 2005, vol. 53, p. 7814-7818. ISSN 1520-5118.
- [51] DEHKORDI, B. M., HASHEMI, F., MOSTAFAZADEH, R. Numerical solution of the equations of salt diffusion into the potato tissues. *International Journal of Chemical and Biological Engineering* 2010, vol. 3, no. 2, p. 78-81. ISSN 2010-3867. Dostupné také z: <http://www.waset.org/journals/ijcbe/v3/v3-2-15.pdf>

- [52] KANAGARAJ, J., VELAPPAN, K., CHANDRA BABU, N. K., SADULLA, S. Solid wastes generation in the leather industry and its utilization for cleaner environment-A review. *J. Sci. Ind. Res.* 2006, vol. 65, p. 541-548. ISSN 0975-1084.
- [53] SUNDAR, V. J., GNANAMANI, A., MURALIDHARAN, C., CHANDRA BABU, N. K., MANDAL, A. B. Recovery and utilization of proteinous wastes of leather making: A review. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 2011, vol. 10, p. 151–163. ISSN 1572-9826.
- [54] DALEV, P. G., SIMEONOVA, L. S. An enzyme biotechnology for the total utilization of leather wastes. *Biotechnol. Lett.* 1992, vol. 14, p. 531-534.
- [55] KUMARAGURU, S., SASTRY, T. P., ROSE, C. Hydrolysis of tannery fleshings using pancreatic enzymes: a biotechnological tool for solid waste management. *J. Am. Leather Chem. As.* 1998, vol. 93, p. 32–39. ISSN 0002-9726.
- [56] JIAN, S., WENYI, T., WUYONG, C. Ultrasound-accelerated enzymatic hydrolysis of solid leather waste. *J. Clean. Prod.* 2008, vol. 16, p. 591-597. ISSN 0959-6526.
- [57] RAI, A.K., NIVED, C., SAKHARE, P.Z., SURESH, P.V., BHASKAR, N., MAHENDRAKAR, N.S. Optimization of acid hydrolysis conditions of delimed tannery fleshings by response surface method. *J. Sci. Ind. Res.* 2009, vol. 68, p. 967-974.
- [58] KUMAR, G. A., SWARNALATHA, S., SAIRAM, B., SEKARAN, G. Production of alkaline protease by *Pseudomonas aeruginosa* using proteinaceous solid waste generated from leather manufacturing industries. *Bioresour. Technol.* 2008, vol. 99, p. 1939–1944. ISSN 0960-8524.
- [59] KUMAR, G. A., VENKATESAN, R., RAO, B. P., SWARNALATHA, S., SEKARAN, G. Utilization of tannery solid waste for protease production by *Synergistes* sp. In solid-state fermentation and partial protease characterization. *Eng. Life Sci.* 2009, vol. 9, p. 66–73. ISSN 1618-2863.
- [60] ALOY, M. Methane gas from tannery effluent. *Leather* 1987, vol. 189, p. 53–54. ISSN 0023-9739.
- [61] SHANMUGHAM, P., HORAN, N. J. Optimising the biogas production from leather fleshing waste by co-digestion with MSW. *Bioresour. Technol.* 2009, vol. 100, p. 4117–4120. ISSN 0960-8524.
- [62] KOLOMAZNÍK, K., PECHA, J., BAŘINOVÁ, M., ŠÁNEK, L. Economic aspects of biodiesel production from tannery waste fats. *J. Am. Leather Chem. As.* 2010, vol. 105, p. 327-333. ISSN 0002-9726.
- [63] TAYLOR, M. M., DIEFENDORF, E. J., FOGLIA, T. A., BAILEY, D. G., FEAIRHELLER, S. H. Enzymatic treatment of offal from fleshings

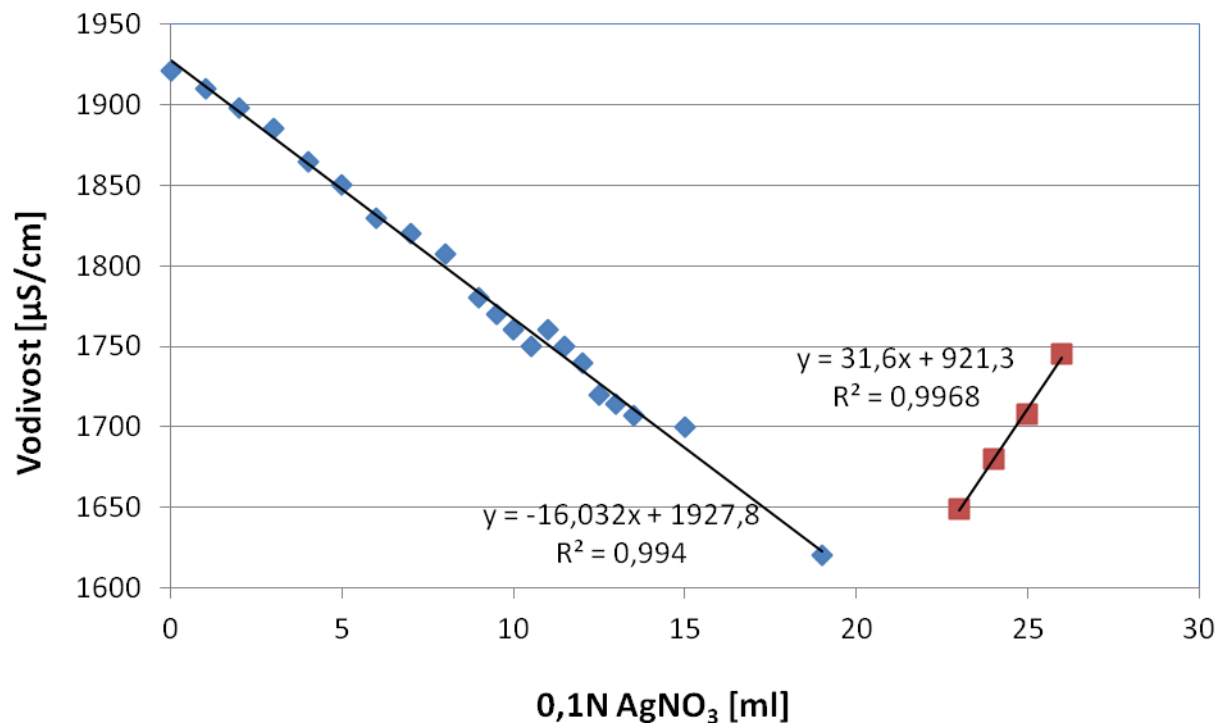
- machines. *J. Am. Leather Chem. As.* 1989, vol. 84, p. 71-77. ISSN 0002-9726.
- [64] NAUMANN, F.; Acid thermal hydrolysis of fleshings. *J. Soc. Leath. Tech. Ch.* 1979, vol. 63, p. 35. ISSN 0144-0322.
- [65] Innovation: Part 2: Co-products and solids management. World Leather December 2011/ January 2012, p. 24-25. Dostupné online z: <http://www.multisiteline.com/data/30/eazines/wldec2011jan2012v4/HTML/files/assets/seo/page33.html>
- [66] CHILTON C. H., PERRY R. H. (Eds.). *Chemical Engineers Handbook*, 5th ed., USA, 1973, McGraw-Hill, Inc., New York. 1920 pp. ISBN 978-0-0704-9478-9.
- [67] REID, R. C., PRAUSNITZ, J. M., SHERWOOD, T. K. *The Properties of Gases and Liquids*, 3rd ed., USA, 1977, McGraw-Hill, New-York. 688 pp. ISBN 978-0-0705-1790-5.
- [68] FISCHER, K. "Neues Verfahren zur maßanalytischen Bestimmung des Wassergehaltes von Flüssigkeiten und festen Körpern". *Angew. Chem.*, 1935, vol. 48, no. 26, p. 394-396. ISSN: 1521-3757.
- [69] CRANK, J. *Mathematics of Diffusion*, 2nd ed., USA, 1975, Oxford University Press, Inc., New York. 414 pp. ISBN 0-19-853411-6.
- [70] WANG, K., ZHENG, X., LIU, J., QIN, S., TANG, K. Influence of UV irradiation on the properties of goatskin collagen matrices. 2009. Dostupné z: www.aaqtic.org.ar/congressos/china2009/download/2-1/2-21.pdf.
- [71] RABOTYAGOVA, O. S., CEBE, P., KAPLAN, D. L. Collagen structural hierarchy and susceptibility to degradation by ultraviolet radiation. *Mater. Sci. Eng.: C.* 2008, vol. 28, p. 1420-1429. ISSN 0928-4931.
- [72] Trade Practices for Proper Packer Cattlehide Delivery, 3rd Ed., Leather Industries of America and U. S. Hide, Skin & Leather Association, pp. 12-19, 1993.
- [73] GUIHENEUF, T., GIBBS, S. J., HALL, L. D. Measurement of the inter-diffusion of sodium ions during pork brining by one-dimensional ²³Na magnetic resonance imaging (MRI). *J. Food Eng.* 1997, vol. 31, p. 457-471. ISSN 0260-8774.
- [74] KOLOMAZNÍK, K., PECHA, J., VAŠEK, V., FRIEBROVÁ, V., PODZIMEK, P. Způsob deproteinizace odpadních tuků a olejů. Patentový spis, CZ303310B6. 2012-07-25. Dostupné také z: <http://spisy.upv.cz/Patents/FullDocuments/303/303310.pdf>.
- [75] GMIA Gelatin Handbook. Gelatin Manufacturers Institute of America, 2012. Dostupné z: www.gelatin-gmia.com/images/GMIA_Gelatin_Manual_2012.pdf.

Příloha A1

Měření obsahu soli v mázdře v popelu ze sušiny

Měření 2

0,1N AgNO₃ [ml]	Vodivost [μS·cm⁻¹]
0,0	1921
1,0	1910
2,0	1898
3,0	1885
4,0	1865
5,0	1850
6,0	1830
7,0	1820
8,0	1807
9,0	1780
9,5	1770
10,0	1760
10,5	1750
11,0	1760
11,5	1750
12,0	1740
12,5	1720
13,0	1714
13,5	1707
15,0	1700
19,0	1620
23,0	1649
24,0	1680
25,0	1708
26,0	1745

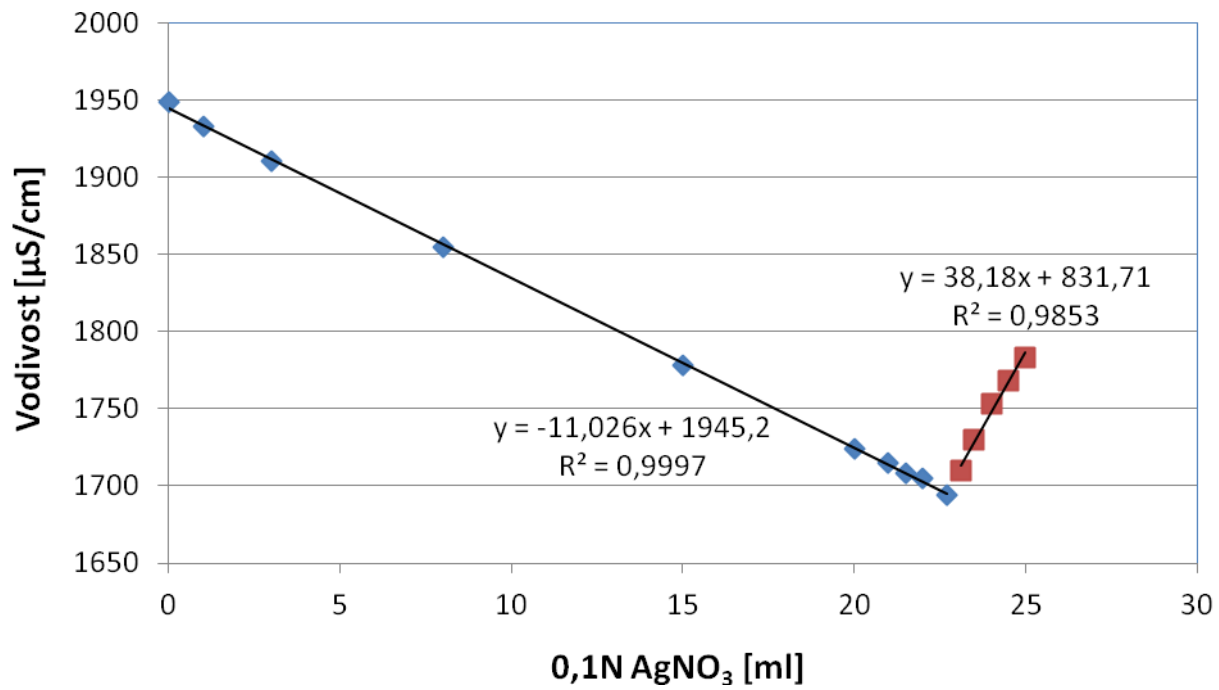


Příloha A2

Měření obsahu soli v mázdře v popelu ze sušiny

Měření 3

0,1N AgNO₃ [ml]	Vodivost [$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$]
0,0	1949
1,0	1933
3,0	1911
8,0	1855
15,0	1778
20,0	1724
21,0	1715
21,5	1708
22,0	1705
22,7	1694
23,1	1710
23,5	1730
24,0	1753
24,5	1768
25,0	1783

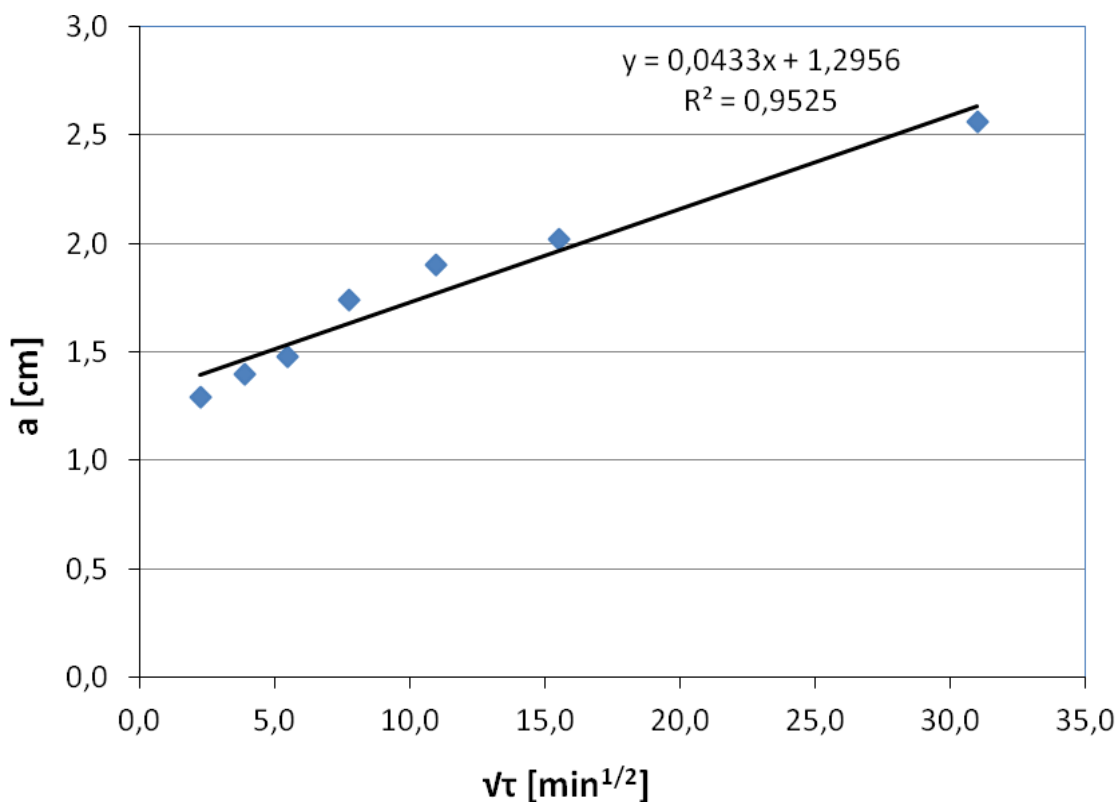


Příloha B1

Stanovení efektivního difúzního koeficientu NaCl v celulóze

Počáteční koncentrace NaCl = 1 % (w/v)

Čas [min]	Odmocnina času [min ^{1/2}]	Hranice <i>a</i> [cm]
5	2,24	1,29
15	3,87	1,40
30	5,48	1,48
60	7,75	1,74
120	10,95	1,90
240	15,49	2,02
960	30,98	2,56

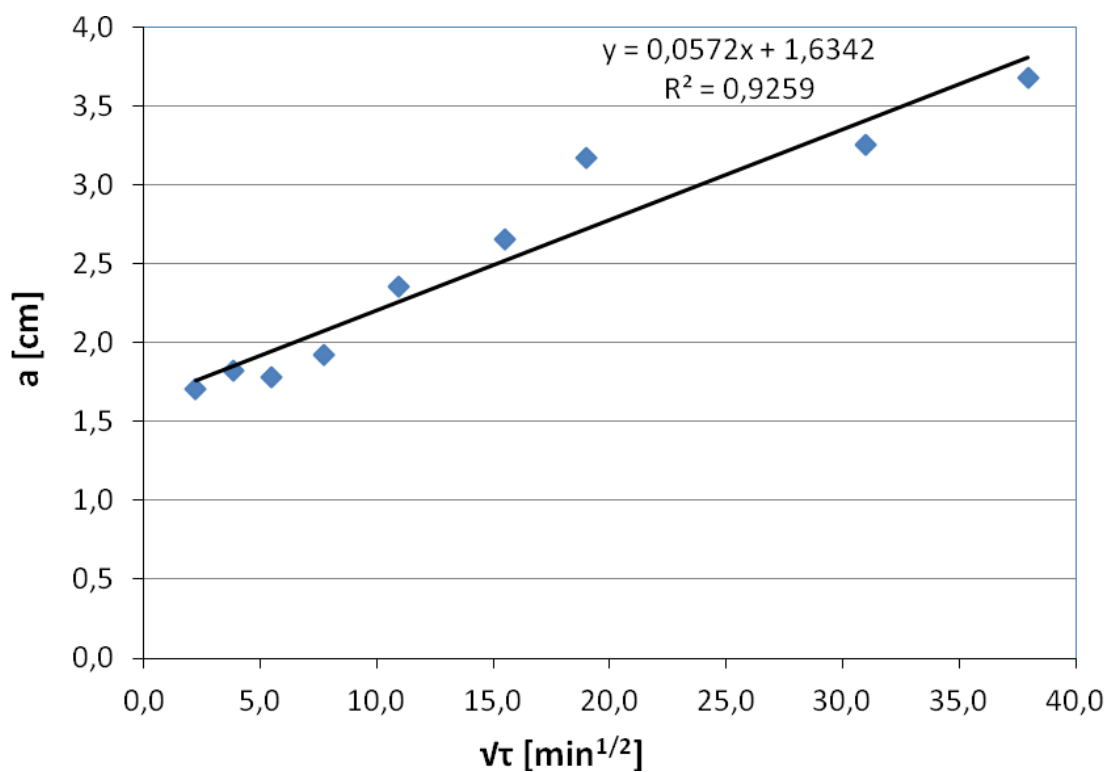


Příloha B2

Stanovení efektivního difúzního koeficientu NaCl v celulóze

Počáteční koncentrace NaCl = 5 % (w/v)

Čas [min]	Odmocnina času [min ^{1/2}]	Hranice <i>a</i> [cm]
5	2,24	1,71
15	3,87	1,82
30	5,48	1,78
60	7,75	1,92
120	10,95	2,36
240	15,49	2,66
360	18,97	3,17
960	30,98	3,26
1440	37,95	3,68

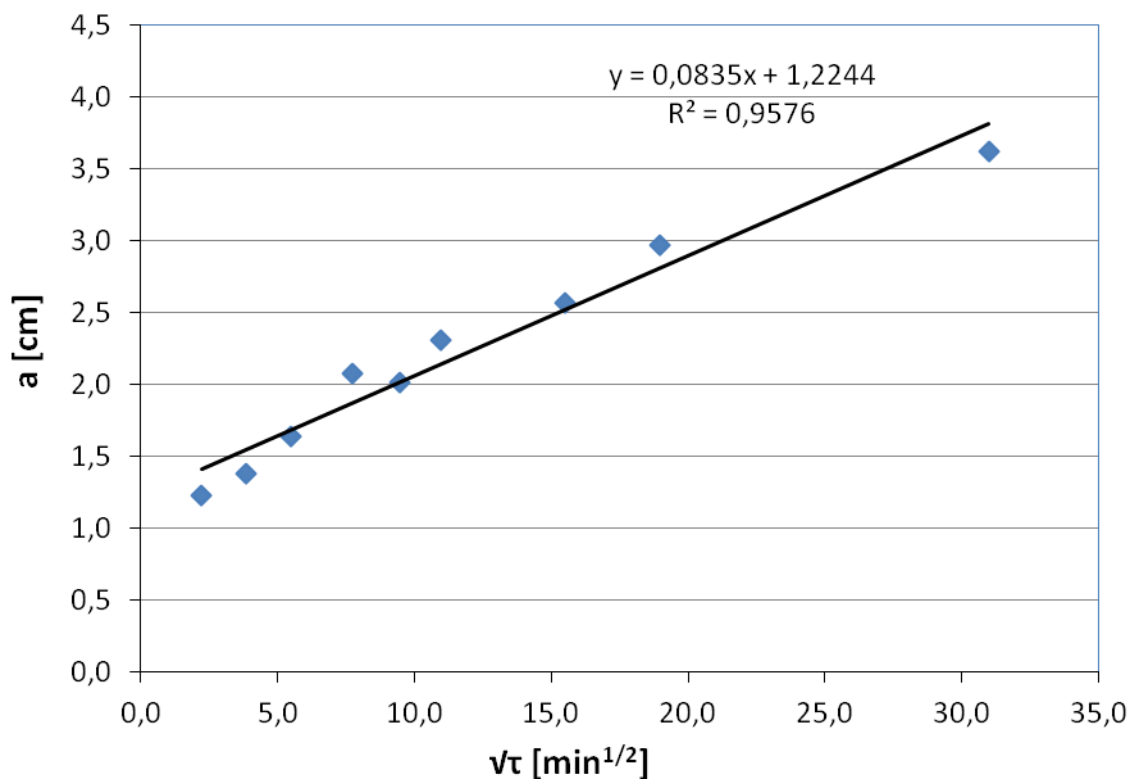


Příloha B3

Stanovení efektivního difúzního koeficientu NaCl v celulóze

Počáteční koncentrace NaCl = 10 % (w/v)

Čas [min]	Odmocnina času [min ^{1/2}]	Hranice <i>a</i> [cm]
5	2,24	1,23
15	3,87	1,38
30	5,48	1,64
60	7,75	2,08
90	9,49	2,01
120	10,95	2,31
240	15,49	2,57
360	18,97	2,97
960	30,98	3,62

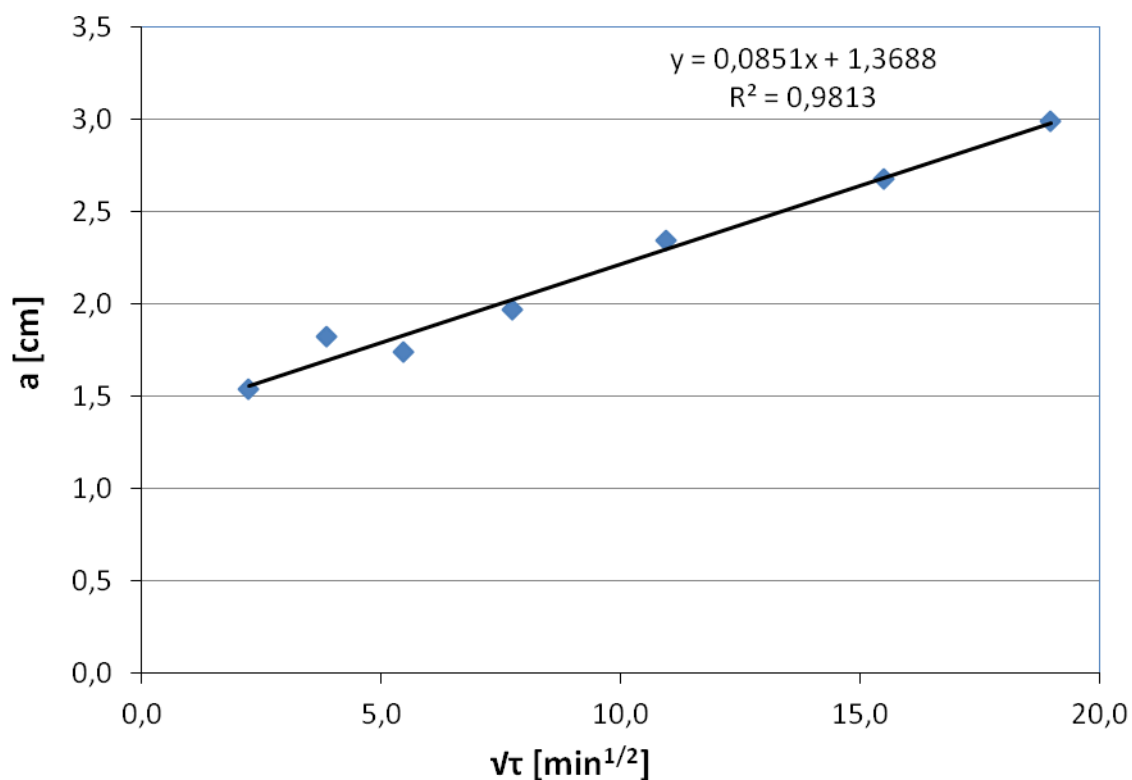


Příloha B4

Stanovení efektivního difúzního koeficientu NaCl v celulóze

Počáteční koncentrace NaCl = 15 % (w/v)

Čas [min]	Odmocnina času [min ^{1/2}]	Hranice <i>a</i> [cm]
5	2,24	1,54
15	3,87	1,83
30	5,48	1,74
60	7,75	1,97
120	10,95	2,35
240	15,49	2,68
360	18,97	2,99

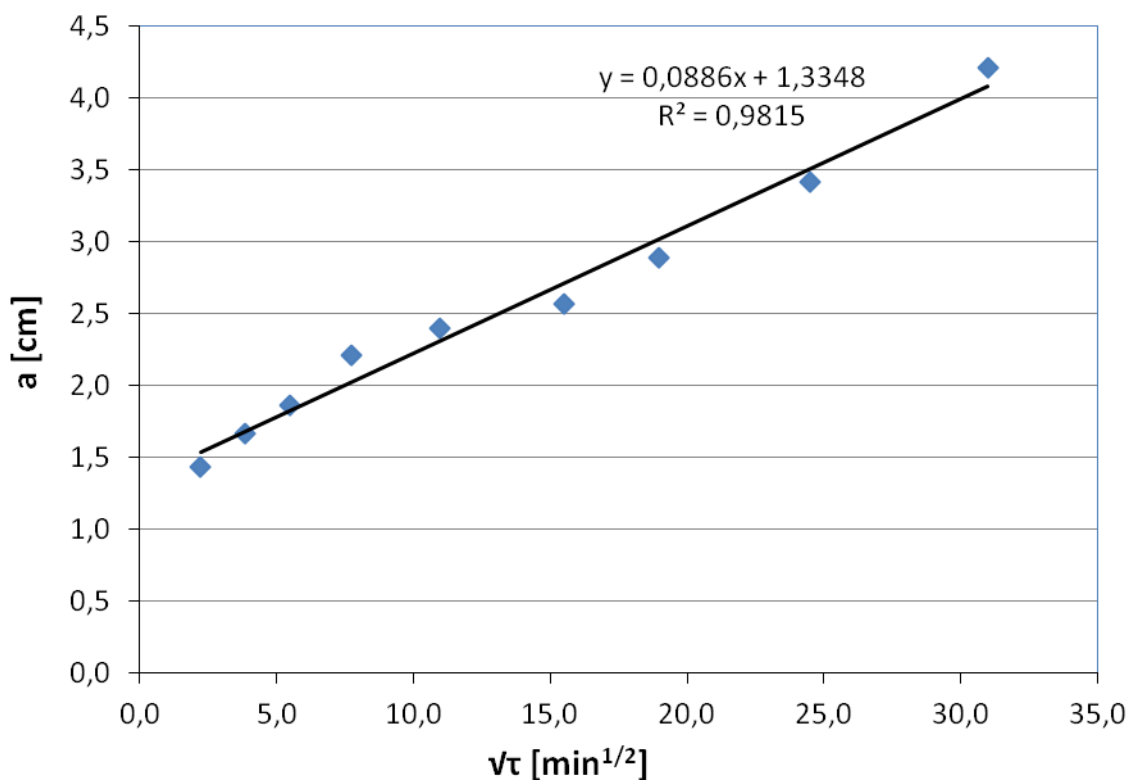


Příloha B5

Stanovení efektivního difúzního koeficientu NaCl v celulóze

Počáteční koncentrace NaCl = 26 % (w/v)

Čas [min]	Odmocnina času [min ^{1/2}]	Hranice <i>a</i> [cm]
5	2,24	1,43
15	3,87	1,67
30	5,48	1,86
60	7,75	2,21
120	10,95	2,40
240	15,49	2,57
360	18,97	2,89
600	24,49	3,42
960	30,98	4,21



Příloha C1

Odsolování mázdry

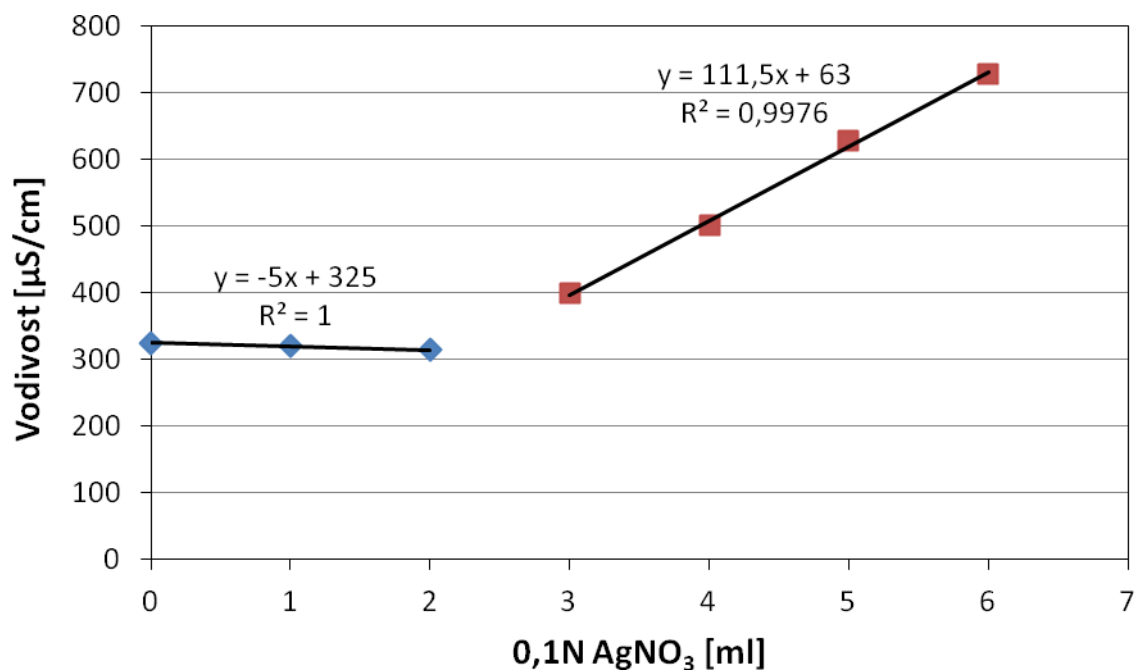
Analýza filtrátu č. 2

Z filtrátu bylo odebráno 200 ml do odměrné baňky.

Měření 1

Z odměrné baňky bylo odpipetováno 20 ml do titrační kádinky, doplněno 110 ml vody a titrováno 0,1N roztokem AgNO_3 .

0,1N AgNO_3 [ml]	Vodivost [$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$]
0	325
1	320
2	315
3	400
4	501
5	629
6	729



Spotřeba 0,1N AgNO₃ v bodě ekvivalence je 2,25 ml. Množství NaCl, které se praním odstranilo, je:

$$m_{\text{NaCl}} = 2,25 \cdot 0,1 \cdot 0,986 \cdot 58,443 \cdot 0,001 \cdot \frac{200}{20} \cdot \frac{11860}{200} = 7,69 \text{ g NaCl}$$

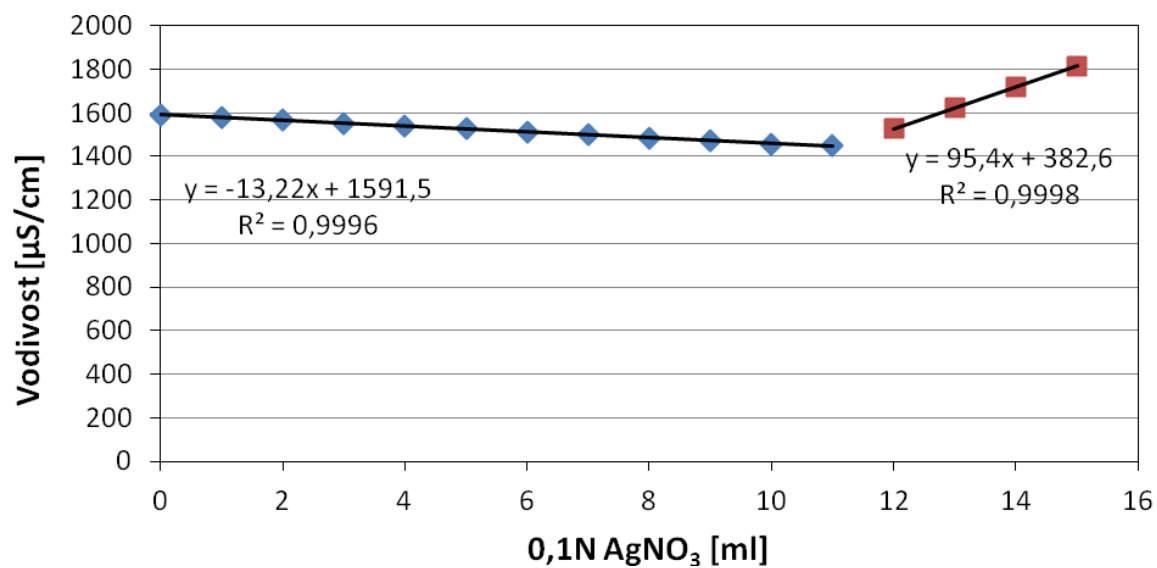
Příloha C2

Analýza filtrátu č. 2

Měření 2

Z odměrné baňky bylo odpipetováno 100 ml do titrační kádinky, doplněno 30 ml vody a titrováno 0,1N roztokem AgNO_3 .

0,1N AgNO_3 [ml]	Vodivost [$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$]
0	1590
1	1578
2	1565
3	1553
4	1540
5	1526
6	1512
7	1499
8	1485
9	1472
10	1458
11	1447
12	1528
13	1621
14	1720
15	1813



Spotřeba 0,1N AgNO₃ v bodě ekvivalence je 11,13 ml. Množství NaCl, které se praním odstranilo, je:

$$m_{\text{NaCl}} = 11,13 \cdot 0,1 \cdot 0,986 \cdot 58,443 \cdot 0,001 \cdot \frac{200}{100} \cdot \frac{11860}{200} = 7,61 \text{ g NaCl}$$

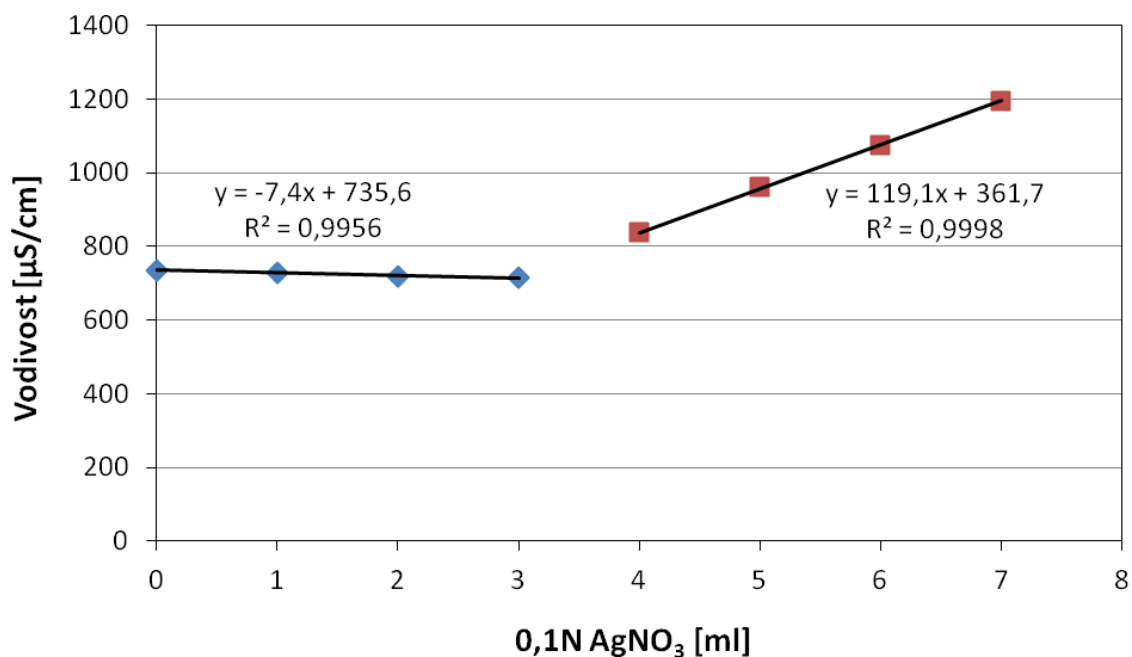
Příloha C3

Odsolování mázdry

Analyza filtrátu č. 3

Z filtrátu bylo odebráno 200 ml do odměrné baňky. Z odměrné baňky bylo odpipetováno 125 ml do titrační kádinky a titrováno 0,1N roztokem AgNO_3 .

0,1N AgNO_3 [ml]	Vodivost [$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$]
0	736
1	728
2	720
3	714
4	837
5	960
6	1074
7	1196



Spotřeba 0,1N AgNO_3 v bodě ekvivalence je 2,96 ml. Množství NaCl , které se praním odstranilo, je:

$$m_{\text{NaCl}} = 2,96 \cdot 0,1 \cdot 0,986 \cdot 58,443 \cdot 0,001 \cdot \frac{200}{125} \cdot \frac{11320}{200} = 7,61 \text{ g NaCl}$$

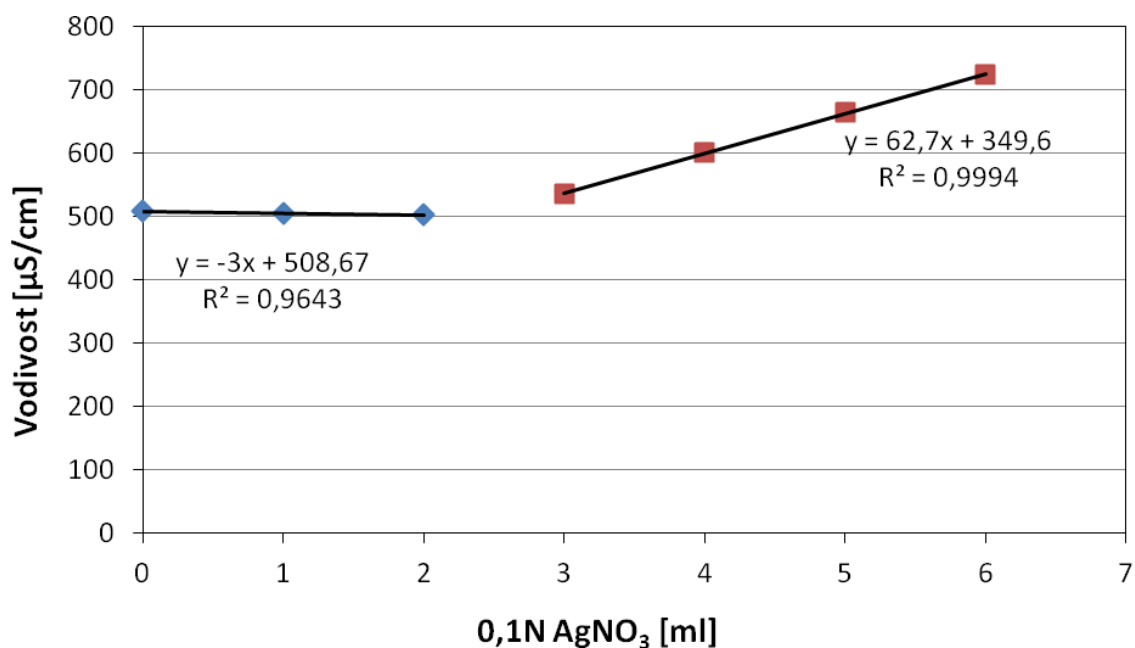
Příloha C4

Odsolování mázdry

Analýza filtrátu č. 4

Z filtrátu bylo odebráno 250 ml do odměrné baňky. Z odměrné baňky bylo odpipetováno 250 ml do titrační kádinky a titrováno 0,1N roztokem AgNO_3 .

0,1N AgNO_3 [ml]	Vodivost [$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$]
0	509
1	505
2	503
3	536
4	602
5	665
6	724



Spotřeba 0,1N AgNO_3 v bodě ekvivalence je 2,42 ml. Množství NaCl , které se práním odstranilo, je:

$$m_{\text{NaCl}} = 2,42 \cdot 0,1 \cdot 0,986 \cdot 58,443 \cdot 0,001 \cdot \frac{12200}{250} = 7,61 \text{ g NaCl}$$

Příloha D1

Stanovení efektivního difúzního koeficientu v peletách mázdry

Měření 2

Hmotnost mázdry: 272 g

Hustota mázdry: 0,900 g·cm⁻³

R_m : 0,0125 dm

Objem prací lázně: 1200 ml

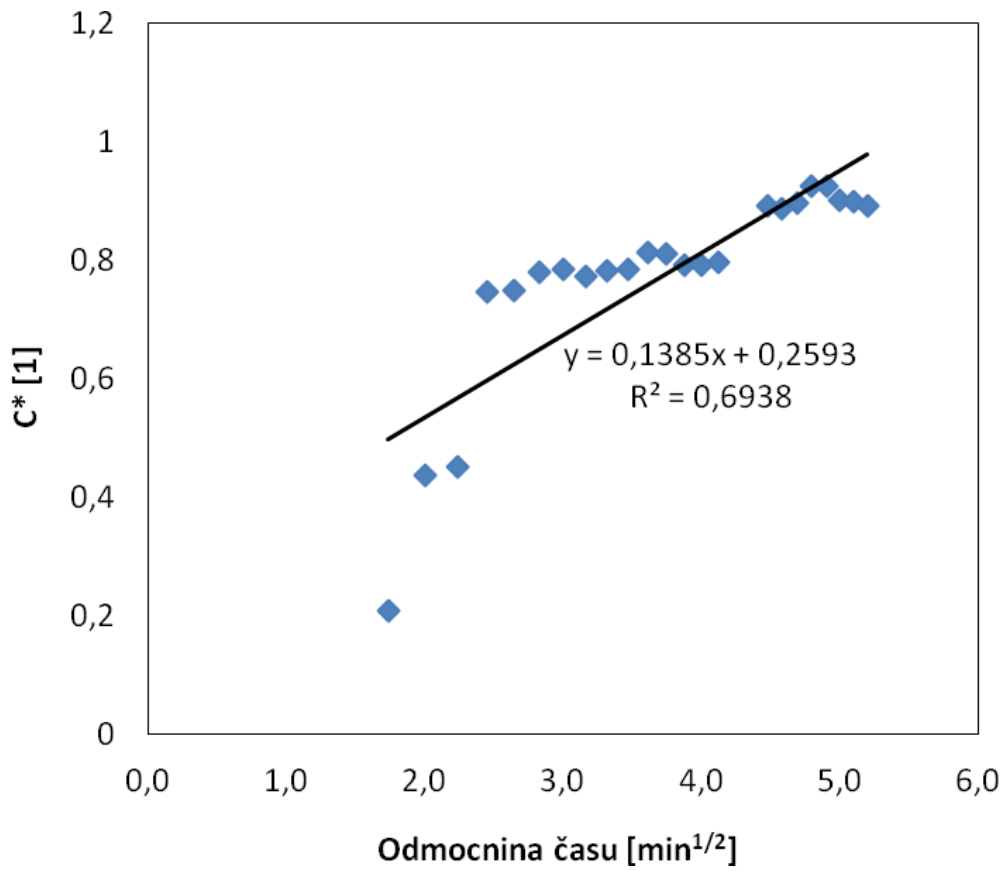
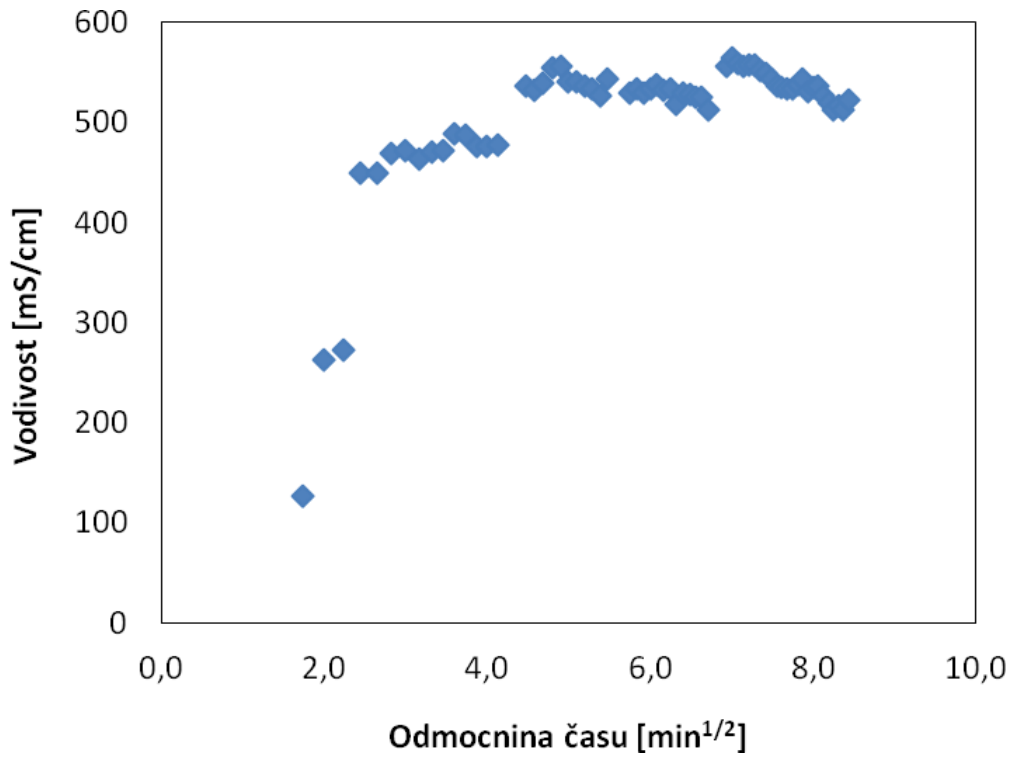
Námokové číslo: 3,97

Koncentrace lázně počáteční - odpovídající vodivost 2 μS·cm⁻¹

Koncentrace lázně rovnovážná - odpovídající vodivost 600 μS·cm⁻¹

Čas [min]	Čas ^{1/2} [min ^{1/2}]	Vodivost [μS·cm ⁻¹]	Bezrozměrná koncentrace C*[1]
3	1,73	126,4	0,208026756
4	2,00	263	0,436454849
5	2,24	272	0,451505017
6	2,45	449	0,747491639
7	2,65	450	0,749163880
8	2,83	469	0,780936455
9	3,00	472	0,785953177
10	3,16	464	0,772575251
11	3,32	470	0,782608696
12	3,46	472	0,785953177
13	3,61	488	0,812709030
14	3,74	487	0,811036789
15	3,87	476	0,792642140
16	4,00	476	0,792642140
17	4,12	478	0,795986622
20	4,47	536	0,892976589
21	4,58	532	0,886287625
22	4,69	539	0,897993311
23	4,80	555	0,924749164
24	4,90	556	0,926421405
25	5,00	541	0,901337793
26	5,10	540	0,899665552
27	5,20	536	0,892976589
28	5,29	534	0,889632107
29	5,39	527	0,877926421

Čas [min]	Čas1/2 [min^{1/2}]	Vodivost [μS·cm⁻¹]	Bezrozměrná koncetrace C*[1]
30	5,48	543	0,904682274
33	5,74	529	0,881270903
34	5,83	533	0,887959866
35	5,92	529	0,881270903
36	6,00	534	0,889632107
37	6,08	538	0,896321070
38	6,16	532	0,886287625
39	6,24	533	0,887959866
40	6,32	518	0,862876254
41	6,40	530	0,882943144
42	6,48	528	0,879598662
43	6,56	525	0,874581940
44	6,63	525	0,874581940
45	6,71	513	0,854515050
48	6,93	556	0,926421405
49	7,00	564	0,939799331
50	7,07	559	0,931438127
51	7,14	556	0,926421405
52	7,21	557	0,928093645
53	7,28	558	0,929765886
54	7,35	552	0,919732441
55	7,42	549	0,914715719
56	7,48	543	0,904682274
57	7,55	536	0,892976589
58	7,62	535	0,891304348
59	7,68	534	0,889632107
60	7,75	533	0,887959866
61	7,81	538	0,896321070
62	7,87	543	0,904682274
63	7,94	531	0,884615385
64	8,00	535	0,891304348
65	8,06	536	0,892976589
66	8,12	526	0,876254181
67	8,19	519	0,864548495
68	8,25	512	0,852842809
69	8,31	517	0,861204013
70	8,37	512	0,852842809
71	8,43	522	0,869565217



Příloha D2

Stanovení efektivního difúzního koeficientu v peletách mázdry

Měření 3

Hmotnost mázdry: 242 g

Hustota mázdry: $0,900 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

R_m : 0,0125 dm

Objem prací lázně: 750 ml

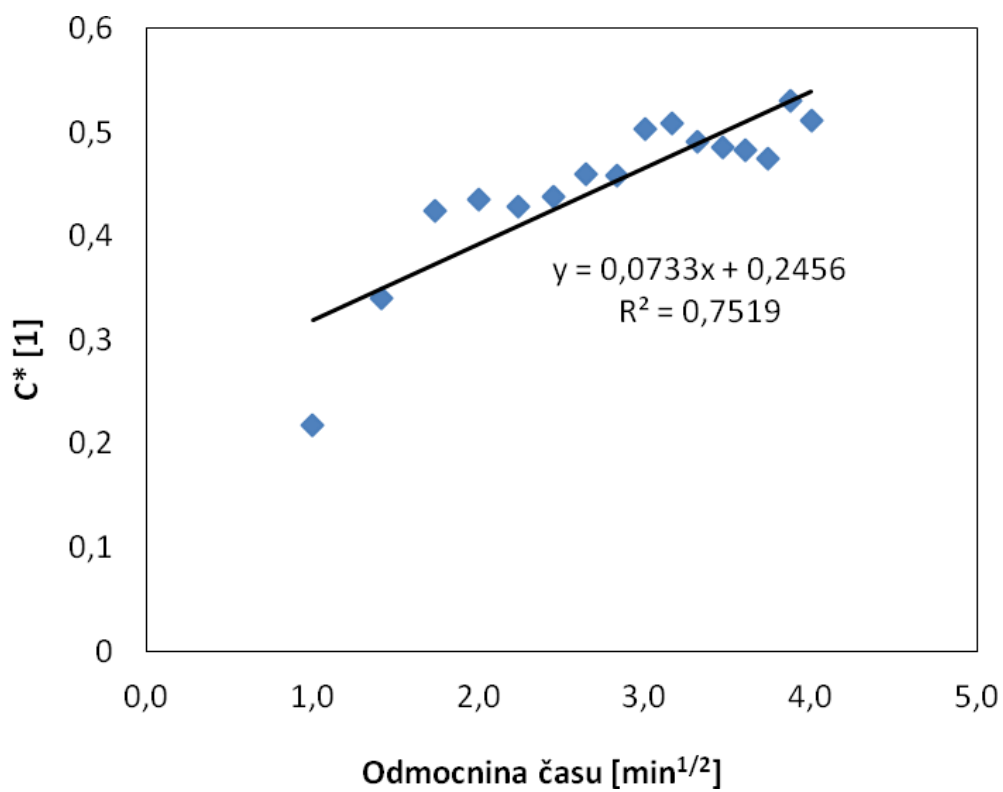
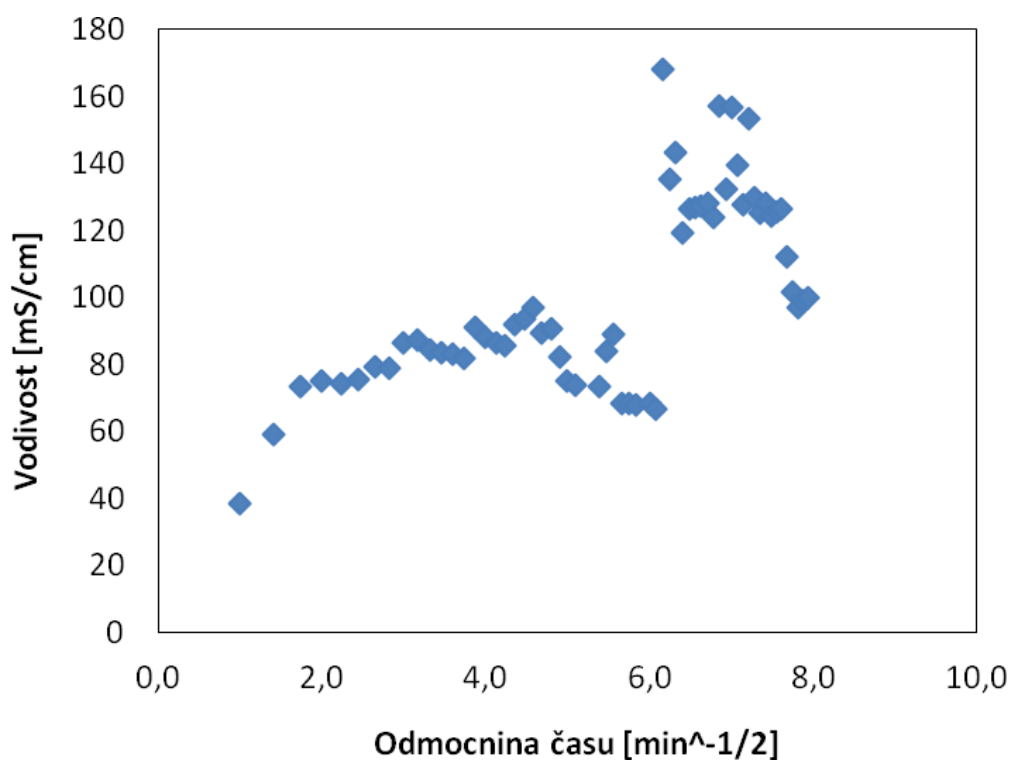
Námokové číslo: 2,79

Koncentrace lázně počáteční - odpovídající vodivost $2 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$

Koncentrace lázně rovnovážná - odpovídající vodivost $170 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$

Čas [min]	Čas ^{1/2} [min ^{1/2}]	Vodivost [$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$]	Bezrozměrná koncetrace C*[1]
1	1,00	38,6	0,217857143
2	1,41	59,2	0,34047619
3	1,73	73,4	0,425
4	2,00	75,1	0,435119048
5	2,24	74,0	0,428571429
6	2,45	75,5	0,4375
7	2,65	79,2	0,45952381
8	2,83	78,9	0,457738095
9	3,00	86,6	0,503571429
10	3,16	87,4	0,508333333
11	3,32	84,4	0,49047619
12	3,46	83,6	0,485714286
13	3,61	83,0	0,482142857
14	3,74	81,7	0,474404762
15	3,87	91,1	0,530357143
16	4,00	88,0	0,511904762
17	4,12	86,5	0,50297619
18	4,24	85,7	0,498214286
19	4,36	91,9	0,535119048
20	4,47	93,5	0,544642857
21	4,58	96,8	0,564285714
22	4,69	89,5	0,520833333
23	4,80	90,7	0,52797619
24	4,90	82,1	0,476785714
25	5,00	75,2	0,435714286

Čas [min]	Čas1/2 [min^{1/2}]	Vodivost [μS·cm⁻¹]	Bezrozměrná koncetrace C*[1]
26	5,10	73,7	0,426785714
29	5,39	73,4	0,425
30	5,48	84,1	0,488690476
31	5,57	89,0	0,517857143
32	5,66	68,3	0,394642857
33	5,74	68,4	0,395238095
34	5,83	68,1	0,393452381
36	6,00	68,4	0,395238095
37	6,08	66,6	0,38452381
38	6,16	168,2	0,989285714
39	6,24	135,1	0,792261905
40	6,32	143,2	0,84047619
41	6,40	119,2	0,697619048
42	6,48	126,2	0,739285714
43	6,56	127,0	0,744047619
44	6,63	127,2	0,745238095
45	6,71	128,1	0,750595238
46	6,78	123,9	0,725595238
47	6,86	157,3	0,924404762
48	6,93	132,2	0,775
49	7,00	156,8	0,921428571
50	7,07	139,6	0,819047619
51	7,14	127,8	0,748809524
52	7,21	153,2	0,9
53	7,28	129,9	0,761309524
54	7,35	125,1	0,732738095
55	7,42	128,2	0,751190476
56	7,48	124,4	0,728571429
57	7,55	125,6	0,735714286
58	7,62	126,3	0,739880952
59	7,68	112,1	0,655357143
60	7,75	101,6	0,592857143
61	7,81	97,1	0,566071429
62	7,87	99,0	0,577380952
63	7,94	100,0	0,583333333



Příloha D3

Stanovení efektivního difúzního koeficientu v peletách mázdry

Měření 4

Hmotnost mázdry: 400 g

Hustota mázdry: $0,900 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

R_m : 0,0125 dm

Objem prací lázně: 1200 ml

Námokové číslo: 2,7

Koncentrace lázně počáteční - odpovídající vodivost $2 \text{ }\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$

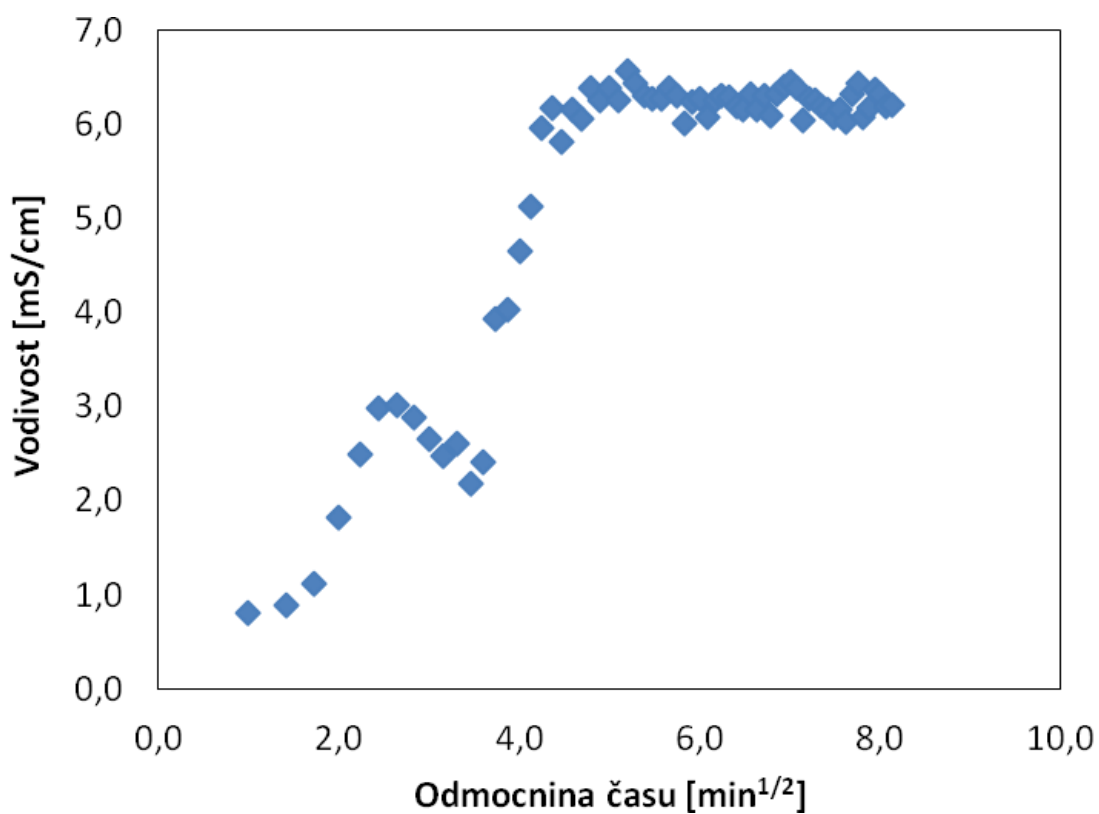
Koncentrace lázně rovnovážná - odpovídající vodivost $6400 \text{ }\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$

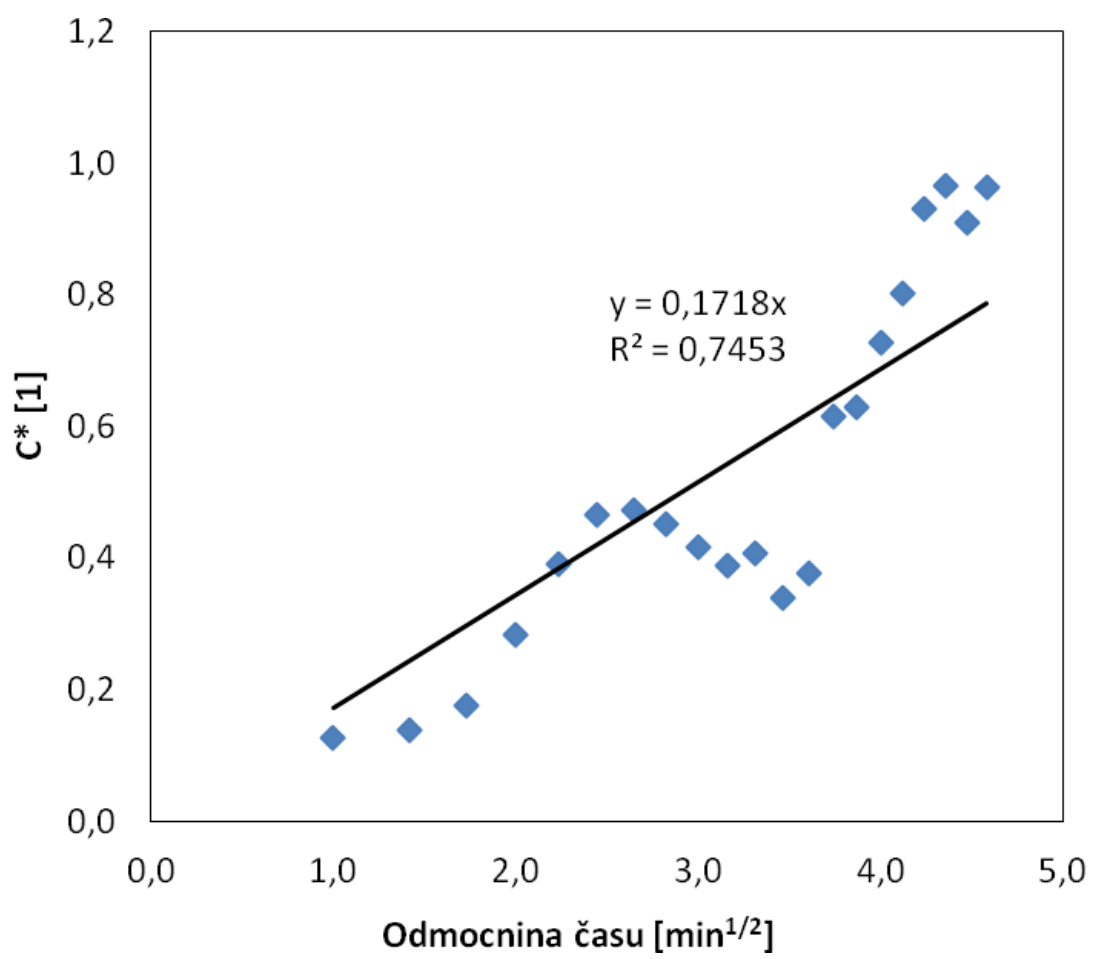
Tabulka 11. Výsledky měření vodivosti prací kapaliny během odsolování mázdry v závislosti na čase.

Čas [min]	Čas ^{1/2} [min ^{1/2}]	Vodivost [$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$]	Bezrozměrná koncentrace C*[1]
1	1,00	0,81	0,125976868
2	1,41	0,89	0,138949672
3	1,73	1,13	0,175523601
4	2,00	1,82	0,284151297
5	2,24	2,50	0,390434511
6	2,45	2,98	0,465457956
7	2,65	3,02	0,471709909
8	2,83	2,89	0,45139106
9	3,00	2,66	0,415442326
10	3,16	2,48	0,387308534
11	3,32	2,61	0,407627384
12	3,46	2,18	0,340418881
13	3,61	2,41	0,376367615
14	3,74	3,94	0,615504845
15	3,87	4,03	0,629571741
16	4,00	4,65	0,726477024
17	4,12	5,13	0,801500469
18	4,24	5,96	0,931228509
19	4,36	6,18	0,965614254
20	4,47	5,82	0,909346671
21	4,58	6,16	0,962488278
22	4,69	6,06	0,946858393

Čas [min]	Čas^{1/2} [min^{1/2}]	Vodivost [μS·cm⁻¹]	Bezrozměrná koncetrace C*[1]
23	4,80	6,39	0,998437012
24	4,90	6,26	0,978118162
25	5,00	6,39	0,998437012
26	5,10	6,25	0,976555173
27	5,20	6,57	1,026570803
28	5,29	6,43	1,004688965
29	5,39	6,30	0,984370116
30	5,48	6,28	0,981244139
31	5,57	6,27	0,979681150
32	5,66	6,39	0,998437012
33	5,74	6,31	0,985933104
34	5,83	6,02	0,940606440
35	5,92	6,24	0,974992185
36	6,00	6,28	0,981244139
37	6,08	6,07	0,948421382
38	6,16	6,26	0,978118162
39	6,24	6,30	0,984370116
40	6,32	6,29	0,982807127
41	6,40	6,20	0,968740231
42	6,48	6,16	0,962488278
43	6,56	6,33	0,989059081
44	6,63	6,16	0,962488278
45	6,71	6,30	0,984370116
46	6,78	6,10	0,953110347
47	6,86	6,33	0,989059081
48	6,93	6,40	1,000000000
49	7,00	6,46	1,009377931
50	7,07	6,39	0,998437012
51	7,14	6,04	0,943732416
52	7,21	6,28	0,981244139
53	7,28	6,26	0,978118162
54	7,35	6,20	0,968740231
55	7,42	6,16	0,962488278
56	7,48	6,08	0,949984370
57	7,55	6,16	0,962488278
58	7,62	6,03	0,942169428
59	7,68	6,32	0,987496093
60	7,75	6,44	1,006251954
61	7,81	6,07	0,948421382

Čas [min]	Čas ^{1/2} [min ^{1/2}]	Vodivost [$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$]	Bezrozměrná koncentrace C*[1]
62	7,87	6,18	0,965614254
63	7,94	6,37	0,995311035
64	8,00	6,33	0,989059081
65	8,06	6,19	0,967177243
66	8,12	6,21	0,970303220





SEZNAM PUBLIKACÍ AUTORA

Publikace v mezinárodních impaktovaných časopisech

BAŘINOVÁ, M., KOLOMAZNÍK, K., VAŠEK, V., MATYAŠOVSKÝ, J., JURKOVIČ, P. Optimization of raw hide curing using two-component counter-current diffusion model. *J. Am. Leather Chem. As.* 2009, vol. 104, no. 12, p. 397-404. ISSN 0002-9726.

PECHA, J., KOLOMAZNÍK, K., BAŘINOVÁ, M., ŠÁNEK, L. High Quality Biodiesel and Glycerin from Fleshings. *J. Am. Leather Chem. As.* 2012, vol. 107, no. 10, p. 312-322. ISSN 0002-9726.

KOLOMAZNÍK, K., FÜRST, T., BAŘINOVÁ, M. Non-linear diffusion model for optimization of leather manufacturing processes: lime extraction from calcimine. *Chem. Eng. Sci.* 2010, vol. 65, no. 2, p. 780-785. ISSN 0009-2509.

KOLOMAZNÍK, K., PECHA, J., BAŘINOVÁ, M., ŠÁNEK, L. Economic aspects of biodiesel production from tannery waste fats. *J. Am. Leather Chem. As.* 2010, vol. 105, no. 10, p. 327-333. ISSN 0002-9726.

KOLOMAZNÍK, K., FÜRST, T., BAŘINOVÁ, M. Mathematical Simulation of Calcimine Deliming in the Production of Gelatin. *AICHE J.* 2010, vol. 56, no. 7, p. 1716-1725. ISSN 0001-1541.

KOLOMAZNÍK, K., FÜRST, T., UHLÍŘOVÁ, M. Relationship between mass transport and the quality of cured hide. *Can. J. Chem. Eng.* 2009, vol. 87, no. 1, p. 60-68. ISSN 0008-4034.

KOLOMAZNÍK, K., BAŘINOVÁ, M., FÜRST, T. Possibility of using tannery waste for biodiesel production. *J. Am. Leather Chem. As.* 2009, vol. 104, no. 5, p. 177-182. ISSN 0002-9726.

KOLOMAZNÍK, K., ADÁMEK, M., ANDĚL, I., BAŘINOVÁ, M. Leather waste - Potential threat to human health, and a new technology of its treatment. *J. Hazard. Mater.* 2008, vol. 160, no. 2-3, p. 514-520. ISSN 0304-3894.

Publikace v recenzovaných neimpaktovaných časopisech ve světovém jazyce

KOLOMAZNÍK, K., PECHA, J., BAŘINOVÁ, M., ŠÁNEK, L., FÜRST, T., JANÁČOVÁ, D. Potential of Tannery Fleshings in Biodiesel Production and Mathematical Modeling of the Fleshings Pre-Treatment. *International Journal of Mathematics and Computers in Simulation* 2012, vol. 6, no. 5, p. 456-464. ISSN 1998-0159.

KOLOMAZNÍK, K., BAŘINOVÁ, M., VAŠKOVÁ, H. Chromium VI Issue in Leather Waste – A Technology for the Processing of Used Leather Goods and Potential of Raman Spectroscopy in Chromium Traces Detection. *International Journal of Mathematics and Computers in Simulation* 2012, vol. 6, no. 5., p. 447-455. ISSN 1998-0159.

KOLOMAZNÍK, K., FÜRST, T., JANÁČOVÁ, D., UHLÍŘOVÁ, M., VAŠEK, V. Three dimensional transport model using in soaking process. *WSEAS Transactions on Computer Research*, 2007, vol. 2, no. 1, p. 57-60. ISSN 1109-2750.

KOLOMAZNÍK, K., JANÁČOVÁ, D., VAŠEK, V., UHLÍŘOVÁ, M. Control algorithms in a minimum of main processing costs for production amaranth hydrolyzates. *WSEAS Transactions on Information Science and Applications*. 2006, vol. 11, no. 3, p. 2114-2117. ISSN 1790-0832.

Příspěvky ve sbornících z konferencí ve světovém jazyce

KOLOMAZNÍK, K., PECHA, J., BAŘINOVÁ, M., VAŠEK, V., HALAMKA, P. Modeling of Sodium Chloride Transport in the Hides and Its Application in the Desalting of Fleshings. In: Liu, G., Zabala, D. (eds.): *Recent Researches in Mechanical Engineering*, Milan, Italy, January 9-11, 2013, p. 173-177. WSEAS Press, ISBN 978-1-61804-153-1.

ŠOLC, J., BAŘINOVÁ, M., CHARVÁTOVÁ, H., KOLOMAZNÍK, K. Mathematical Model of the Transport of Reacting Components in Gelatin Production. In: Liu, G., Zabala, D. (eds.): *Recent Researches in Mechanical Engineering*, Milan, Italy, January 9-11, 2013, p. 178-181. WSEAS Press, ISBN 978-1-61804-153-1.

KOLOMAZNÍK, K., BAŘINOVÁ, M., VAŠKOVÁ, H. Processing of Used Leather Goods Containing Chromium VI and the Possibility of Detection of Chromium Traces by Raman Spectroscopy. *Mathematical Models and Methods in Modern Science: Proceedings of the 14th WSEAS International Conference on Mathematical Methods, Computational Techniques and Intelligent Systems (MAMECTIS'12)*, 2009, p. 260-264, ISBN: 978-1-61804-106-7.

KOLOMAZNÍK, K., PECHA, J., BAŘINOVÁ, M., JANÁČOVÁ, D. Mathematical Modeling of Waste Fat Pre-Treatment for Biodiesel Production. *Mathematical Models and Methods in Modern Science: Proceedings of the 14th WSEAS International Conference on Mathematical Methods, Computational Techniques and Intelligent Systems (MAMECTIS'12)*, 2009, p. 256-260, ISBN: 978-1-61804-106-7.

ADÁMEK, M., MARTINEC, P., UHLÍŘOVÁ, M. Remote control of electrical appliances via power line 203V. *Proceedings of the XIX IMEKO World Congress*. Lisbon: International Measurement Confederation (IMEKO), 2009, p. 2289-2291. ISBN 978-963-88410-0-1.

KOLOMAZNÍK, K., FÜRST, T., UHLÍŘOVÁ, M., ŠOLC, J. Mathematical simulation of calcimine delimiting in the production of gelatin. *CHISA 2008*. Praha: Česká společnost chemického inženýrství, ©2008. CD-ROM. ISBN: 978-80-02-02052-3.

KOLOMAZNÍK, K., UHLÍŘOVÁ, M., VAŠEK, V., JANÁČOVÁ, D., ŠOLC, J. Mathematical simulation for optimization of tanning process - delimiting of white hide. *Proceedings of the 8th WSEAS International Conference on Applied Informatics and Communications. Pts I and II*, Rhodes: WSEAS Press, ©2008, p. 63-68. [cit. 2012-08-08]. ISBN-ISSN 978-960-6766-31-2. Dostupné z: <http://www.wseas.us/e-library/conferences/2008/rhodes/istasc/istasc08.pdf>.

KOLOMAZNÍK, K., FÜRST, T., JANÁČOVÁ, D., UHLÍŘOVÁ, M., VAŠEK, V. Three dimensional transport model using in soaking process. *The 4th WSEAS International Conference on Heat and Mass Transfer (HMT'07)*. Queensland: World Scientific and Engineering Academy and Society (WSEAS), ©2007, p. 61-66. ISBN 978-960-8457-58-4.

KOLOMAZNÍK, K., ADÁMEK, M., UHLÍŘOVÁ, M. Potential danger of chromium tanned waste. *HTE'07: Proceedings of the 5th IASME/WSEAS International Conference on Heat Transfer, Thermal Engineering and Environment*. Athens: World Scientific and Engineering Academy and Society (WSEAS), ©2007, p. 137-141. ISBN 978-960-6766-00-8. Dostupné také z: <http://www.wseas.us/e-library/conferences/2007athensmech/papers/565-187.pdf>

Patentové spisy

KOLOMAZNÍK, K., KLEIN, K., VAŠEK, V., UHLÍŘOVÁ, M., MYNAŘÍK, A. Způsob předúpravy odpadních olejů a tuků s obsahem volných mastných kyselin pro alkoholickou výrobu bionafty. Patentový spis, CZ303071B6. 2012-03-21. Dostupné také z: <http://spisy.upv.cz/Patents/FullDocuments/303/303071.pdf>

CURRICULUM VITAE AUTORA

Jméno, příjmení, titul. **Michaela Bařinová (roz. Uhlířová), Mgr.**
Datum a místo narození: 14. 11. 1979, Praha
Adresa: Pekárenská 206, 760 01, Zlín
E-mail: barinova@fai.utb.cz

Vzdělání

- 2006 - trvá Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická. Doktorské studium, kombinovaná forma, obor Technologie makromolekulárních látek. Téma dizertace: Optimalizace konzervace surových kůží.
- 2002 - 2005 2002-2005: Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích, Biologická fakulta. Magisterské studium, obor Parazitologie. Téma diplomové práce: Srovnávací studie oxyuroidních hlístic (Nematoda: Oxyuroidea) plazů z Ázerbajdžánu a vybraných oblastí Blízkého východu.
- 1998 - 2002 1998 – 2002: Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích, Biologická fakulta. Bakalářské studium, obor Biologie. Téma bakalářské práce: Helmintofauna koček Laosu jako indikátor výskytu původců lidských onemocnění.

Řešené projekty

ED2.1.00/03.0089 - Centrum bezpečnostních, informačních a pokročilých technologií (CEBIA-Tech) (2011-2014, MSM/ED), Výzkumný program 3 - Alternativní zdroje energie. Junior researcher.

7D09004 - Využití tukových odpadů při výrobě bionafty (2009-2012, MSM/7D). Člen výzkumného týmu.

QH72117 - Biostimulátory a induktory rezistence biologického původu u obilovin a olejnin. (2007-2011, MZE/QH). Člen výzkumného týmu.

MSM7088352102 - Modelování a řízení zpracovatelských procesů přírodních a syntetických polymerů (2005-2011, MSM). Člen dílčího výzkumného týmu.

Jazykové znalosti

Angličtina - úroveň C1, držitelka Certificate in Advanced English – CAE

Španělština – aktivně slovem i písmem, úroveň středně pokročilá