



Wojciech Ciesielski
Akademia im. Jana Długosza w Częstochowie

ZWIĘKSZANIE BEZPIECZEŃSTWA ŚRODOWISKA DZIĘKI NOWYM SPOSOBOM WYKORZYSTANIA SKROBI I ZBÓŻ W PRZEMYŚLE NIESPOŻYWCZYM

Streszczenie. Wobec limitów na produkcję żywności nałożonych na Polskę przez Unię Europejską, wykorzystanie płodów rolnych do celów inżynierii środowiska może być korzystne dla krajowego rolnictwa i gałęzi przemysłu współpracujących z rolnictwem. Obecny stan techniki i znane technologie pozwalają otrzymać z roślin i materiału roślinnego zawierającego sacharydy i polisacharydy szereg podstawowych materiałów dla przemysłu chemicznego. Cennym surowcem mogą być też hemicelulozy i celuloza oraz rośliny zawierające te polisacharydy. Efektem poznawczym są badania dotyczące wykorzystania słomy różnego pochodzenia botanicznego (jęczmienia, owsa, pszenicy, pszenżyta, żyta) jako źródła biopaliw poprzez degradację do gazu syntezowego i karbonizatu. Zostały przeprowadzone badania przy użyciu analizy termicznej DSC/TG oraz TGA/SDTA/QMS mające na celu dobór najlepszych warunków procesu otrzymywania karbonizatów oraz składu jakościowego wydzielanych gazów, a także badania przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego mające na celu określenie budowy sfery koordynacyjnej wokół dodanego jonu metalu. Produkty otrzymane w wyniku termicznego rozkładu biomasy i ich wykorzystanie jako kolektorów jonów metali, dodatków do płuczek wiertniczych oraz w produkcji biopaliw może spowodować poprawę bezpieczeństwa energetycznego oraz poprawę bezpieczeństwa środowiska naturalnego.

Słowa kluczowe: zboża, kompleks, metal, polisacharydy, gleba

Rozważania ogólne

Unia Europejska planuje ok. 300% wzrost produkcji przemysłu chemicznego do 2040 roku. Wymaga to poszukiwania nowych źródeł surowców i energii, gdyż obecnie istniejące ich zasoby mogą okazać się niewystarczające do zrealizowania tego założenia. Sytuację pogarszają coraz ostrzejsze regulacje ekologiczne oraz dyktat polityczny ze strony krajów zasobnych w surowce mineralne. Wywołało to energiczne poszukiwania nowych źródeł energii i surow-

ców. Wśród nowych źródeł energii bierze się pod uwagę materiały rozszczepialne, promieniowanie słoneczne (baterie słoneczne), źródła termalne, wiatr i płynące wody. Jako surowce dla przemysłu chemicznego bierze się pod uwagę rośliny [1]. Zainteresowanie roślinami jako surowcem wynika z ich natury chemicznej, dostępności, odnawialności – czasami wielokrotnej w ciągu roku, i biodegradowalności. Gromadzą one w biomasie znaczące ilości węglowodanów – cukrów prostych, skrobi, celulozy oraz białka i lipidów. Niektóre z nich znajdują powszechne zastosowanie jako środki spożywcze, a każdy z tych składników znajduje też zastosowania niespożywcze, głównie w inżynierii środowiska, jako źródło biopaliw, kolektorów jonów metali, stabilizatorów gleb oraz dodatków do płuczek wiertniczych i mediów hartowniczych [2].

Polska ze względu na klimat i strukturę gleb jest krajem, który może zbliżyć się do samowystarczalności pod względem zasobów roślinnych do wykorzystania w przemyśle spożywczym i niespożywczym. Użytki rolne stanowią około 60% powierzchni Polski. Zdecydowana większość z nich to grunty orne; kilkanaście procent tej powierzchni zajmują łąki i pastwiska, a 1% przypada na sady [3].

Dostępne krajowe zasoby surowców polisacharydowych można wykorzystywać też bez głębokiego ich przetwarzania, przystosowując je do różnych celów poprzez modyfikacje fizyczne, fizykochemiczne, chemiczne i enzymatyczne. Przykładem takich zastosowań mogą być apretury, środki adhezyjne, mikrokapsułki, sorbenty, dodatki do pulpy celulozowej przy produkcji papieru, tworzywa biodegradowalne i plastyfikatory proszków mikrometrycznych istotne w ceramice nowej generacji [2,4–7].

Cele i zadania

Po określeniu najekonomiczniejszych warunków otrzymywania karbonizatów, wybrane układy (polisacharydów, ziaren zbóż oraz słomy z jonami metali) poddano analizom mającym na celu określenie ich właściwości sorpcyjnych, struktury i powierzchni dla potencjalnego wykorzystania ich jako sorbentów oraz do produkcji biopaliw powstałych w wyniku uwodorniania.

Kolejny aspekt wykorzystania polisacharydów to ich potencjalne możliwości stabilizacji gruntów oraz zdolności roślin (traw) do wzrostu w założonych warunkach glebowych po dodaniu do gleby natywnych oraz skleikowanych polisacharydów, a także karbonizatów z ziaren i słomy zbóż.

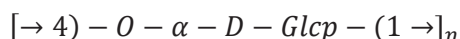
Dotychczasowe badania w tym kierunku są obiecujące i dają możliwości potencjalnego wykorzystania w stabilizowaniu nasypów oraz np. nabrzeży rzek. Warstwa polisacharydu jest na tyle cienka, że nie zaburza procesu kiełkowania zasianych roślin tworzących darń, a równocześnie z ich wzrostem ulega powolnej biodegradacji. Spełnia funkcję ochronną dla wierzchniej warstwy gruntu do czasu wzrostu roślin. Nie powoduje zanieczyszczenia środowiska, dodatkowo

nie wymaga usuwania w trakcie wzrostu roślin, gdyż sama ulega biodegradacji, stając się nawozem organicznym. Do badań wykorzystano także ziarna i słomę zbóż. Ziarna i słoma stanowią głównie źródło węgla, ale także i azotu. Termoliza tych układów powoduje przekształcenie w karbonizaty, które dodane do gleby będą ulegać degradacji i podobnie jak skleikowane polisacharydy staną się nawozem organicznym zawierającym duże ilości łatwo przyswajalnego węgla i azotu.

Chemia polisacharydów

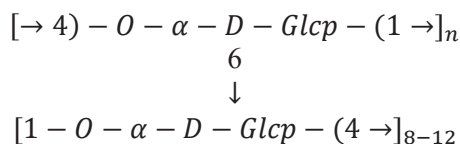
Natywna skrobia ma strukturę ziarnistą bez względu na jej pochodzenie botaniczne. Specyficzną cechą, typową dla poszczególnych odmian botanicznych, jest stosunek zawartości amylozy do amylopektyny, a także zawartość składników trzecich, jak: białka, lipidy, składniki mineralne. Z racji znacznej liczby między- i wewnątrzczasteczkowych wiązań wodorowych, skrobia natywna jest nierozpuszczalna w wodzie. Ziarna skrobi zawieszanej w zimnej wodzie powoli tracą swoją strukturę ziarnistą, tzn. pęcznią. Zdolność do pęcznienia zależy do pochodzenia botanicznego skrobi [8]. Wynika to z wielkości ziarenek skrobi oraz struktury otoczki ziarenek [9]. Podwyższanie temperatury przyspiesza pęcznienie, a w temperaturze od około 60°C zachodzi kleikowanie.

Skrobia jest mieszaniną dwóch polimerów: liniowej amylozy (Rys. 1) i rozgałęzionej amylopektyny (Rys. 2), oba są polimerami α -D-glukozy. Rzadko spotyka się amylozę rozgałęzioną, przy czym odgałęzienia te są krótkie, zazwyczaj zbudowane z dwu jednostek D-glukozowych [10].



Rys. 1. Struktura amylozy

Jednostki glukozowe w amylozie połączone są wiązaniami α -1-4 glikozydowymi. W amylopektynie jednostki D-glukozowe tworzące łańcuchy główne powiązane są podobnie, natomiast rozgałęzienia zawdzięcza się wiązaniom tych jednostek poprzez wiązania α -1-6 glikozydowe [11].



Rys. 2. Struktura amylopektyny

Boczne łańcuchy zbudowane są z 8 do 12 jednostek glukozowych, a rozgałęzienia zdarzają się też przeciętnie w co 8 jednostce glukozowej.

W amylopektynie ziemniaczanej w co 12 do 200 jednostce glukozowej grupa 6-CH₂OH estryfikuje kwas fosforowy. Nadaje to temu polisacharydowi, i w ogóle skrobi ziemniaczanej, charakter anionowy [11].

Właściwości chemiczne skrobi wynikają z jej budowy wielkocząsteczkowej oraz chemicznej reaktywności typowej dla jej monomerów, czyli cząsteczek α -D-glukozy [12, 13]. Do pierwszej grupy należy zaliczyć przede wszystkim reakcje, którym podlegają wiązania glikozydowe. W środowisku kwaśnym, przy udziale protonów lub odpowiednich enzymów (hydrolaz), wiązania te ulegają hydrolizie [14]. Drugiego typu reakcje wynikają z obecności grup hydroksylowych jednostek D-glukozowych, formalnie I i II-rzędowych grup alkoholowych [15]. W innych niż skrobia polisacharydach reaktywność wynika z obecności innych grup funkcyjnych, takich jak: siarczanowa (karageny, furecellaran, heparyna, siarczan chondroityny) [16], karboksylowa (pektyny, guma ksantanowa) [17], fosforanowa (amylopektyna ziemniaczana) [18].

Polisacharydy jako polialkohole można uważać za wielocentrowe ligandy jonów metali. Atomy tlenu grup hydroksylowych, a także atomy tlenu jednostek piranozowych i/lub furanozowych, jak również atomy tlenu wiązań glikozydowych są w świetle teorii Pearsona [19] twardymi, zasadowymi miejscami koordynacji. Atom wodoru w grupach hydroksylowych polisacharydów, podobnie jak w alkoholach, może być zastępowany jonami metali.

Wiązanie jonów metali przez polisacharydy

Zainteresowanie oddziaływaniami między polisacharydami a kationami metali notuje się już od początku XX wieku [20, 21]. W literaturze ukazały się także prace Tomasika i Schillinga [4, 5]. Omawiają one różne rodzaje kompleksów skrobi z metalami.

Zagadnienie oddziaływania kationów metali z poliolami zainteresowało badaczy dopiero w ostatnich 20 latach, a to głównie z powodu możliwej roli takich oddziaływań w procesach biologicznych, np. wiązaniu jonów metali przez ściany komórkowe [22, 24].

Opisano szereg kompleksów sacharydów z kationami metali [19, 22, 23]. Ładunek jonu metalu wpływa wyraźnie na stabilność i strukturę kompleksów węglowodanowych, szczególnie w rozpuszczalnikach polarnych. Efekt ten jest spowodowany różnicami entalpii solwatacji. Występowanie w polisacharydzie grup COOH lub NH₂ zwiększa wielokrotnie zdolność tworzenia kompleksów z jonami metali zarówno w środowisku kwasowym, jak i obojętnym [24]. Badania strukturalne wskazują na koordynację obejmującą atom tlenu piranozy, a także atomy tlenu różnych grup funkcyjnych oraz grupy hydroksylowe [25]. Niepodstawione węglowodany są bardzo słabymi kwasami (pK>12). Ogólnie, takie zachowanie jest typowe dla sacharydów i polisacharydów. W roztworach

wodnych kompleksy są tworzone przez zastąpienie cząsteczek wody z pierwszej sfery koordynacyjnej kationu metalu przez grupy hydroksylowe liganda [26]. Jednakże zdeprotonowane sacharydy i polisacharydy wydajnie wiążą kationy metali. Tworzenie kompleksów w obojętnym i słabo zasadowym środowisku może być wynikiem deprotonacji grup hydroksylowych polioliu przez jon metalu [23]. W przeciwieństwie do soli metali pierwszej i drugiej grupy układu okresowego [27], inne sole metali grup głównych [28] oraz przejściowych [29–37] tworzą kompleksy typu Wernera z różnymi polisacharydami.

Na przebieg reakcji termicznej dekstrynizacji polisacharydów z kationami sodu, potasu oraz magnezu, a więc w procesie zachodzącym w fazie stałej, ma w dużym stopniu wpływ także anion użytej soli [27]. Te okoliczności spowodowały dalsze badania nad efektem oddziaływań kationów Cu(II), Co(II), Fe(III), Mn(II) i Ni(II) na skrobię ziemniaczaną i wpływem na kompleksowanie i rozkład jonów fosforanowych w niej zawartych [32]. Metale ciężkie związane walencyjnie z grupą hydroksylową mogą dodatkowo być koordynowane poprzez atomy tlenu innych grup hydroksylowych zamkniętych w matrycy skrobiowej, tworząc pochodne skrobiowe z jonami Fe(III), Ti(IV) i La [38]. Taka koordynacja znacząco stabilizuje wiązania węgiel-tlen-metal i uodparnia je na hydrolizę [27, 29–31].

Z racji swej podatności na ligowanie, polisacharydy mogą służyć jako selektywnie działające depresanty we flotacji mieszanych rud metali [39]. Wielu autorów obserwowało, że mechaniczne właściwości żeli skrobiowych w dużym stopniu zależą od twardości wody i siły jonowej roztworu [4]. Ma to znaczenie dla potencjalnego zastosowania tej pochodnej skrobi w terapii, kosmetyce, ceramice i katalizie heterogenicznej [40]. Zsyntetyzowano szereg metalicznych pochodnych skrobi, w których atomy metalu związane były walencyjnie i koordynacyjnie. Skrobię tytanowaną zsyntetyzowano jako potencjalny katalizator heterogeniczny. Kompleksy, które tworzą się między skrobią a organicznymi związkami tytanu(IV), są używane do usztywniania żeli skrobiowych [4].

Stwierdzono, że skrobie utlenione, sulfonowane, alkilowane i fosforylowane, czyli skrobie anionowe, łatwo tworzą sole sodowe, a trudniej sole innych metali. Opatentowano wiele reakcji dotyczących polisacharydowych wymienia-czy jonowych służących do usuwania jonów metali ciężkich z wody. Np. sól sodowa skrobi karboksymetylowej jest używana do oddzielania jonów wapnia(II). Niska rozpuszczalność układów z solami metali promuje sedymentację pochodnych skrobiowych z roztworów wodnych, i jak to przedstawiono [4] w przypadku skrobi fosforanowanej, najłatwiej wychwytywane są jony cynku. Zaobserwowano, że dodatek miedzi(II), cynku(II) i innych soli do skrobi wpływa na skład i jakość gazowych produktów rozkładu. Zależą one od termolizowanej skrobi, jak też od temperatury termolizy. Tym samym, powstające w wyniku termolizy dekstryny muszą mieć różne właściwości [41].

W ostatnim dziesięcioleciu ukazała się seria prac opisujących tego rodzaju kompleksy skrobi z Fe(III) [38], Al i As(III) [42], Tl(I) [34], La [4], Mg, V(III), Cr(III), Mo(V), W(V) [4, 27]. Atomy metali tworzą wiązania walencyjne, zastępując atomy wodoru w grupach hydroksylowych jednostek glukozowych skrobi i równocześnie koordynując znajdujące się w sąsiedztwie atomy tlenu grup hydroksylowych. Dochodzi do tworzenia klatratów i/lub sieciowania.

Skrobie różnego pochodzenia botanicznego, tworząc związki koordynacyjne werterowskie, nadają się jako kolektory jonów metali ciężkich, a zdolność do takiego wiązania jonów może mieć wpływ na rozmieszczenie jonów metali w środowisku, w tym też w żywych organizmach. Skoro polisacharydy, znane ze swej biodegradowalności, koordynują do jonów metali, unieruchamiają one okresowo jony metali w glebie, co może mieć pewne znaczenie przy zapobieganiu bioakumulacji jonów metali w roślinach w okresie ich wegetacji [44]. Gdy jon metalu jest koordynowany wewnątrz cząsteczki, to tworzy się twór o kształcie kłębka. Powoduje to większe nieuporządkowanie struktury roztworu. Jony metali dramatycznie zmieniają strukturę polisacharydu. Początkowo tworzą się kłębki, a następnie pomiędzy tymi kłębkami zaczynają się tworzyć dodatkowe wiązania koordynacyjne lub na powierzchni kłębka tworzą się dodatkowe wiązania [45].

Zastosowanie zaawansowanych metod modelowania molekularnego przy rozpatrywaniu efektów przestrzennego rozkładu gęstości elektronowej elektronów *d*, *p* i *s* wokół centralnego kationu metalu pozwoliło dokładnie określić geometrię oraz rodzaj występujących wiązań i ich moc [46]. W oparciu o dane można stwierdzić, że stabilność układów rośnie wraz ze zwiększaniem się liczby ligandów glukozowych wokół jonu centralnego [47]. Badania wskazują na odporność skrobi i zdolność wydzielania wody podczas pracy płuczki wiertniczej. Poprzez dodawanie do roztworów skrobi jonów metali i tworzenie kompleksów ze skrobią można sterować wieloma parametrami otrzymywanych płuczek wiertniczych [47]. Dodatek sklejonych polisacharydów skompleksowanych z jonami stanowić może podstawowy składnik strukturotwórczy takiej płuczki [48].

Dotychczasowe zadania badawcze w tym kierunku skoncentrowały się na zagadnieniach związanych z możliwościami wykorzystania polisacharydów i zbóż różnego pochodzenia botanicznego w różnych aspektach inżynierii środowiska:

- a) polisacharydy jako kolektory metali ciężkich,
- b) polisacharydy jako składniki płuczek wiertniczych,
- c) polisacharydy jako stabilizatory gruntu,
- d) polisacharydy w produkcji biopaliw,
- e) zboża w produkcji biopaliw.

Otrzymano kompleksy skrobi różnego pochodzenia botanicznego (ziemniaczanej, tapiokowej i amarantusowej) oraz ziaren zbóż i słomy (jęczmienia, owsa, pszenicy, pszenżyta, żyta) z wybranymi metalami. Określono ich strukturę oraz budowę sfery koordynacyjnej centralnych atomów [Spektrometr EPR (Politechnika Wrocławska)] i wyznaczono mapy rozkładu gęstości elektronowej oraz ciepła tworzenia dla szeregu badanych układów [SCF LCAO MO ZINDO1 – pakiet programów CACHe 7.5]. Określono zdolności pochłaniania wybranych jonów metali grup przejściowych przez polisacharydy (polisacharydy jako kolektory metali ciężkich) [konduktometr inoLAB cond level2 (Pol-Eko-Aparatura)] [27, 29–33] oraz wpływ tych jonów metali na właściwości pseudoplastyczne wodnych roztworów polisacharydów (polisacharydy jako składniki płuczek wiertniczych) [reometr Rheostress RS1 (Gebrueder Haake, GmbH, Karlsruhe, Niemcy)] [39, 41, 47]. Przeprowadzono także wstępne badania dotyczące stabilizacji gruntów przy wykorzystaniu skrobi natywnych i skleikowanych oraz zdolności wzrostu roślin w tych warunkach (polisacharydy jako stabilizatory gruntu) [hala wegetacyjna] [45, 47, 49]. Jednym z najważniejszych postawionych zadań było określenie trwałości termodynamicznej i termicznej (TG/DTG/DSC) układów skrobi oraz ziaren i słomy zbóż z jonami metali, a także określenie wydajności i jakości produktów gazowych lub karbonizatu otrzymanego podczas termolizy (polisacharydy i zboża w produkcji biopaliw) [(Symultaniczny Analizator do Badań DSC-TG model STA 409C firmy NETZSCH (Niemcy); mikrotermograwimetr TGA/SDTA 851^e firmy Mettler Toledo sprzężony z kwadropolowym spektrometrem masowym Thermstar GSD 300 T Balzers; wysokorozdzielcza skaningowa mikroskopia elektronowa z analizą chemiczną w mikroobszarach (EDS)] [27, 29–37, 4, 47, 50].

Polisacharydy jako kolektory metali ciężkich

Skrobie różnego pochodzenia botanicznego tworząc związki koordynacyjne werterowskie, nadają się jako kolektory jonów metali ciężkich, a zdolność do takiego wiązania jonów może mieć wpływ na rozmieszczenie jonów metali w środowisku, w tym też w żywych organizmach [47].

Metale ciężkie znajdujące się w osadzie czynnym są wynikiem ich adsorpcji oraz wytrącania z oczyszczanych ścieków. Ich dopuszczalna norma często jest przekroczona kilka tysięcy razy. Obecność metali ciężkich w takich osadach powoduje duże zagrożenie przy ich wykorzystywaniu w rolnictwie. Sytuacja taka może spowodować, że metale te mogą doprowadzić do skażenia gleby, a następnie mogą ulec kumulacji w zbożach, co stwarza duże niebezpieczeństwo dla ludzi i zwierząt [51].

Skoro polisacharydy, znane ze swej biodegradowalności, koordynują do jonów metali, unieruchamiają one okresowo jony metali w glebie, co może ma

znaczenie przy zapobieganiu bioakumulacji jonów metali w roślinach w okresie ich wegetacji oraz ich usuwaniu z obszarów skażonych [52].

Na podstawie pomiarów magnetycznych określono struktury wewnętrznej sfery koordynacyjnej szeregu kompleksów metali grup przejściowych ze skrobią ziemniaczaną [32], kukurydzianą i kukurydzianą woskową [27], amarantusową [29], tapiokową [30], oraz amylozą i amylopektynami ziemniaczaną i kukurydzianą [31]. Badania te miały charakter jakościowy i dotąd nie było wiadomo, ile jonów metali mogą z wiązać te polisacharydy. Ilościowa analiza zdolności pochłaniania przez skrobię jonów metali pokazuje, że najskuteczniejszym ligandem jonów Cu(II) jest skrobia amarantusowa, natomiast najmniej skuteczną skrobia kukurydziana woskowa oraz amyloza ziemniaczana. Ponadto, najlepiej w sensie ilościowym ligowane są jony Cu(II) w obecności anionów chlorkowych, albowiem w ich obecności osiąga się stan nasycenia po największej objętości dodanego roztworu soli [45]. Przedstawione powyżej wyniki mogą mieć praktyczne znaczenie np. w wytrącaniu jonów metali ciężkich z wody i użyciu skleikowanej lub/i natywnej skrobi jako kolektorów metali w oczyszczalniach ścieków [50].

Polisacharydy jako składnik płuczek wiertniczych

Poprzez dodawanie do roztworów skrobi jonów metali i tworzenie kompleksów ze skrobią można także sterować wieloma parametrami otrzymywanych płuczek wiertniczych. Po dodaniu do płuczki wiertniczej skleikowanego polisacharydu zmieniają się jej właściwości reologiczne, zmienia jej lepkość oraz współczynnik przenoszenia ciepła, zdolność filtracji i właściwości smarne. W ten sposób otrzymane płuczki wiertnicze mogą służyć np. uszczelnianiu odwiertu i ułatwianiu wydobywania urobku z otworu wiertniczego (płuczki bardziej lepkie) lub np. lepszemu odprowadzaniu ciepła (płuczki mniej lepkie) [53]. Ma to istotne znaczenie np. przy wierceniu otworów z poziomym odcinkiem. W stosunku do płuczki wybranej do wiercenia otworów poziomych stawiane są wysokie wymagania w zakresie m.in. wytworzenia odpowiedniego ciśnienia w otworze, efektywnego wynoszenia zwiercin z otworu i utrzymywania ich w zawieszeniu podczas przerw w krążeniu płuczki, utrzymywaniu stateczności ścian otworu i zapobiegania zawałom, ograniczenia szkodliwego wpływu na przepuszczalność warstwy produktywnej, smarowania rur płuczkowych w celu zmniejszenia momentu obrotowego i sił tarcia podczas wyciągania i zapuszczania przewodu wiertniczego oraz zapobiegania przychwyceniom przewodu wiertniczego [54]. Dodatek skleikowanych polisacharydów skompleksowanych z jonami stanowić może podstawowy składnik strukturotwórczy takiej płuczki. Struktura żelowa płuczki tworzyć może tzw. strefę nieruchomej płuczki, która przyczynia się do zmniejszenia filtracji dynamicznej oraz chroni skały słaboz-

więzle przed erozją. W świetle przedstawionych wyników badań rodzaj skrobi oraz koordynujący ją metal oraz towarzyszący mu anion nie ma większego znaczenia. Jako ligowany polisacharyd minimalnie lepsza wydaje się skrobia ziemniaczana [45, 47].

Kompleksy polisacharydów z jonami metali grup przejściowych dają się zastosować w płuczkach wiertniczych. Pożądaną właściwością płuczek wiertniczych jest ich biodegradowalność i wysoka lepkość. Takie właśnie właściwości posiadają skrobie. Lepkość zapewnia skuteczne oczyszczanie otworu i jego stabilizację oraz zwiększa stopień odzyskiwania zanieczyszczeń. Podniesiona granica płynięcia i wytrzymałość strukturalna skutecznie transportuje urobek, utrzymując go długo w stanie zawieszenia [48]. Dodatkowo jednocześnie polisacharydy mogą służyć jako selektywnie działające depresanty we flotacji mieszanych rud metali, np. złożonych siarczkowych rud miedziowo-ołowiowych [39].

Badania dały odpowiedź na zagadnienia związane z odpornością skrobi i zdolnością wydzielania wody podczas pracy płuczki wiertniczej. Jednym z zadań płuczki wiertniczej jest odprowadzanie ciepła z odwiertu. Proces ten jest związany ze wzrostem temperatury. Zwiększone wydzielanie wody z takiej płuczki w czasie odwiertu może powodować zmianę lub utratę właściwości reologicznych, takich jak lepkość, oraz właściwości pseudoplastycznych układu. Może to dyskwalifikować taki układ jako płuczkę, a dodatek polisacharydów ma dodatni wpływ, powodując poprawę stateczności ścian otworu, smarowania otworu oraz niweluje zaburzenia pracy wiertła [45, 48].

Polisacharydy jako stabilizatory gruntu

Już od lat pięćdziesiątych ubiegłego wieku stosowano w rolnictwie do stabilizacji struktury gleby rozliczne środki kondycjonujące. W ten sposób zapobiegano erozji gleby, podnoszono jej żyzność i zapobiegano jej dehydratacji. Polisacharydy mogą też nadawać glebie plastyczność i zmieniać jej właściwości mechaniczne. Polisacharydowe środki kondycjonujące, takie jak skrobia i jej kopolimery, czy guma guaranowa, stosowano już w latach siedemdziesiątych ubiegłego wieku. Spełniały one swą rolę przy niższych nakładach kosztów w porównaniu z także stosowanymi kopolimerami syntetycznymi, takimi jak alkohol poli(winyłowy), poli(akryloamid), hydrolizowany poli(akrylonitryl). Tego rodzaju zabiegi są skuteczne także w przypadku gleb piaszczystych [58].

Gleba jest złożonym układem związków organicznych i nieorganicznych, których charakter chemiczny i proporcje współdecydują o jej architekturze. Układ taki jest w naturze ośrodkiem, w którym pod wpływem drobnoustrojów i wyższych żywych organizmów, flory i fauny, zachodzą wielokierunkowe procesy, które mogą być zarówno pozytywne, jak i negatywne [55], w zależności od roli, jaką w danym przypadku ma spełniać gleba. Jednym z ważniejszych

czynników określających wartość gleby jest stopień jej agregacji. Mimo że strukturotwórczy wpływ węglowodanów w glebie był kwestionowany, panuje obecnie dobrze udokumentowana opinia, że właściwości gleby są regulowane nie tylko zawartością składników mineralnych, ale też i organicznych, wśród których istotną rolę odgrywają polisacharydy [56]. Wpływ polisacharydów na strukturę gleby, a w szczególności na stopień jej agregacji, ma zróżnicowany charakter. Polisacharydy mogą tworzyć bardziej skomplikowane systemy z innymi składnikami gleby poprzez fizyczną adsorpcję na składnikach mineralnych, jak ma to miejsce w przypadku montmorylonitów [57]. Składniki huminowe zawierają w swej budowie i w stanie zaadsorbowanym liczne fragmenty polisacharydowe. Gdy w glebie pojawiają się warunki umożliwiające żelowanie polisacharydów, tworzące się żele wspólnie z jonami metali wywołują nie tylko mikro-, ale też makroagregację [55].

Jony metali – obecne w glebie, jak i w miarę potencjalnych potrzeb domieszkowane do gleby – są koordynowane przez polisacharydy, co może w zasadniczy sposób zmienić strukturę polisacharydów, a tym samym charakter oddziaływań powstających kompleksów z otaczającym je środowiskiem. W grę może wchodzić uprzywilejowanie oddziaływań o charakterze jonowym lub polarnym, co niewątpliwie znajdzie swoje odbicie we właściwościach fizykochemicznych i mechanicznych gleby [52]. Pod uwagę można brać również suplementację gleby wytworzonymi w laboratoriach kompleksami polisacharydów z jonami metali. Ponieważ szereg jonów metali grup przejściowych należy do rodziny mikroelementów, taka suplementacja może mieć dodatkowe znaczenie praktyczne. Dodatkowym skutkiem koordynacji jonów metali przez polisacharydy może być czasowa immobilizacja jonów metali w glebie, a taki efekt wpływałby na bioakumulację metali w roślinach [47, 52].

Koordynacja polisacharydów do jonów metali, bez względu na ich rodzaj, natychmiast znosi pseudoplastyczność żeli i niweluje ich właściwości tiksotropowe. Dlatego też wydaje się, że taki efekt byłby korzystny w przypadku cementowania gruntów. Po domieszkowaniu polisacharydów konstrukcje ziemne powinny ulegać kontrakcji objętości, przez co uzyskiwałoby się zwiększoną wytrzymałość tych konstrukcji [45]. Dotychczasowe badania i analiza otrzymanych danych dotyczących wzrostu roślin w badanych warunkach pokazują, że zastosowanie zawiesiny skrobi pozwala na uzyskanie krótkotrwałej warstwy ochronnej, odpornej na zmywanie i erozyjne działanie wody opadowej. Jest to szczególnie istotne w przypadku powierzchni o dużym kącie nachylenia, np. przy różnego rodzaju skarpach [49, 52].

Polisacharydy w produkcji biopaliw

Różnorodne zastosowania skrobi i możliwości wykorzystania w inżynierii środowiska opierają się w dużej mierze na jej termicznym przekształcaniu w dekstryny (tzw. gumy brytyjskie albo dekstryny żółtopodobne). Dekstrynizacja termiczna (termoliza) jest procesem o przebiegu przede wszystkim wolnorodnikowym, co pozostaje nie bez wpływu na selektywność procesu oraz właściwości dekstryn. Dużego znaczenia nabiera piroliza dekstryn, a głównym produktem jest karbonizat, z którego otrzymuje się potem tlenek węgla, bądź produkty uwodornienia [59]. Rośliny zielone pochłaniają energię słoneczną i wykorzystują ją w procesie fotosyntezy do tworzenia wysokoenergetycznej materii organicznej. Energię tą można odzyskać, stosując odpowiednie technologie jej przetwarzania. Jednym ze sposobów jest tworzenie biomasy, którą przetwarza się za pomocą różnych technologii na paliwa, tzw. biopaliwa [60].

Często stosowaną metodą otrzymywania produktów gazowych jest proces zgazowania. Jest to niekompletne spalanie biomasy z udziałem powietrza i pary wodnej. W wyniku procesu zgazowania powstaje mieszanina gazów palnych: CO, H₂ i niewielkie ilości CH₄ i azotu. Ważną i znaczącą metodą otrzymywania paliw jest synteza Fischera-Tropscha. Jedną z zalet tej syntezy jest możliwość wytwarzania paliwa wolnego od związków siarki i azotu, a przez to czystsze dla środowiska naturalnego [61]. Proces niskotemperaturowego zgazowania biomasy cechuje niska efektywność zgazowania, niezadowalająca wydajność wodoru oraz obecność w produktach procesu frakcji oraz substancji smolistych. Poprawa efektywności hydrotermalnego zgazowania biomasy jest możliwa w wyniku jej wysokotemperaturowego przetworzenia, ponieważ w wyższych temperaturach proces przebiega wg mechanizmu wolnorodnikowego, sprzyjającego otrzymaniu większej ilości produktów gazowych i zapobiegającego wydzielaniu się produktów niepożądanych [63].

Dotychczasowe badania [27, 29–37, 39] skupiały się na otrzymaniu kompleksów skrobi z metalami i badaniach rodzajów wiązań występujących w tych układach z strukturze elektronowej oraz otoczenia wokół atomu centralnego. Badania te pokazały też, że koordynacja skrobi różnego pochodzenia botanicznego wpływa na przebieg termicznego rozkładu skrobi. Rozkład kompleksu zachodzi z różną szybkością i zaczyna się w różnych temperaturach w zależności od użytej do koordynacji soli, inne są też ilości produktów gazowych i pozostałości (karbonizatu). Są to wielkości istotne z punktu widzenia potencjalnego zastosowania skrobi i ich kompleksów do otrzymywania paliw II generacji. Koordynowanie polisacharydów do centralnych jonów metali zmienia trwałość termiczną polisacharydów, sposób ich termolizy oraz jej końcowy wynik (ilość wydzielonych produktów gazowych i karbonizatu) [41].

Z przeprowadzonych badań wynika jednoznacznie, że niewiele układów skleikowanych polisacharydów z jonami metali grup przejściowych może słu-

żyć otrzymywaniu dużej ilości karbonizatu. I tak na przykład, w przypadku użycia skrobi ziemniaczanej najlepszym rozwiązaniem jest użycie octanu Cu(II), natomiast wszystkie kompleksy skrobi amarantusowej z jonami metali charakteryzują się ujemną wydajnością karbonizatu w stosunku do karbonizatu otrzymanego ze skleikowanej skrobi. W przypadku skrobi tapiokowej najbardziej wskazane jest użycie azotanu Cu(II). Z kolei największą wydajnością gazowych produktów termolizy charakteryzują się kompleksy ze skrobią amarantusową. Ich termoliza powoduje powstawanie największej ilości CO. Dużą zawartością CO w gazowych produktach termolizy charakteryzują się kompleksy ze skrobią ziemniaczaną. Użycie kompleksów skrobi amarantusowej powoduje powstanie dużej ilości CO (ok. 40%). Podobna sytuacja jest w przypadku użycia skrobi tapiokowej, jednakże CO powstaje w tym przypadku znacznie mniej (ok. 20%) [29, 30, 32].

Zboża w produkcji biopaliw

Obecność soli wpływa także na przebieg termolizy ziaren skrobiowych i końcowy wynik tego procesu [27, 41]. Podobnie jak w przypadku użycia polisacharydów, poprzez dobór odpowiedniej soli można sterować termolizą tak, aby uzyskać maksymalną wydajność CO lub karbonizatu, przy najmniejszym nakładzie energii, tj. przy ogrzewaniu do możliwie najniższej temperatury [63].

Wobec limitów na produkcję żywności nałożonych na Polskę przez Unię Europejską, wykorzystanie płodów rolnych do celów inżynierii środowiska może być korzystne dla krajowego rolnictwa i gałęzi przemysłu współpracujących z rolnictwem. Obecny stan techniki i znane technologie pozwalają otrzymać z roślin i materiału roślinnego zawierającego sacharydy i polisacharydy szereg podstawowych materiałów dla przemysłu chemicznego [7]. Cennym surowcem mogą być też hemicelulozy i celuloza oraz rośliny zawierające te polisacharydy. Sytuacja ta stwarza możliwość wykorzystania pod uprawy roślin obszarów skażonych do tego stopnia, że żadne plony zebrane z tych terenów nie nadawałyby się do spożycia [1].

Przyjęta technologia produkcji paliw II generacji może preferować procesy termicznego rozkładu ziarna dające jak najwięcej karbonizatu, z którego można otrzymać CO przez spalanie w niedomiarze tlenu, albo który można uwodornić do frakcji węglowodorowej [7]. Można też wyobrazić sobie technologię, która byłaby zainteresowana maksymalną wydajnością CO i możliwie najmniejszą wydajnością karbonizatu, zwłaszcza gdy CO miałby być głównym produktem. Czynnikiem istotnym jest też odporność ziarna na termolizę, która może być kontrolowana przez naniesioną na ziarno sól metalu. Ze względów energetycznych, najkorzystniejsze byłoby obniżenie temperatury termicznego rozkładu polisacharydów w ziarnie.

Analiza składu pierwiastkowego powierzchni ziaren wykonana metodą analizy chemicznej w mikroobszarach (EDS) pokazuje, że ilość osadzonej na powierzchni ziaren soli zależy najwyraźniej od innych czynników niż zawartość białka w ziarnie [41, 50]. Z przeprowadzonych dotychczas badań wynika jednoznacznie, że wiele układów ziaren zbóż z jonami metali grup przejściowych może służyć otrzymywaniu dużej ilości karbonizatu, jak i też dużej ilości produktów gazowych [41]. Przykładowo, termicznie rozkładane układy kompleksów ziarna żyta z jonami metali dają karbonizaty, których wydajność jest mniejsza niż w przypadku jęczmienia. Najbardziej odpowiednimi układami dla użytych zbóż, spełniającymi powyższe wymagania, są układy z solami Zn. Cynk jest tym metalem, który wykorzystuje się jako katalizator podczas uwodorniania karbonizatów, a użycie układu otrzymanego w ten sposób poprzez koordynację jonu Zn z polisacharydem pozwoliłoby na lepsze wykorzystanie go jako katalizator [41, 50, 64]. Z kolei, punktu widzenia produkcji substancji lotnych (głównie CO, rzadziej metanu), układy zbóż z jonami metali sprawdzają się bardzo dobrze. Większość układów charakteryzuje się wysoką wydajnością tego procesu. Spośród układów z jęczmieniem najbardziej obiecujące jest użycie jonów Zn. W przypadku termolizy owsa mogą tutaj dodatkowo dochodzić procesy utleniania polisacharydów, tłuszczów i białek, powodując powstawanie także innych frakcji gazów, np. metanu [41]. W porównaniu ze skleikowanymi skrobiami i ich kompleksami z jonami metali dużo bardziej ekonomiczne i wydajne, zarówno pod względem produkcji karbonizatu oraz produktów gazowych i ich różnorodności, użycie ziaren zbóż i ich kompleksowanie z jonami metali jest dużo bardziej obiecujące. W oparciu o wyniki badań zostały określone najbardziej korzystne rozwiązania w przypadku otrzymywania produktów lotnych i karbonizatu [41, 64].

Skąpe dane literaturowe dotyczące natury interpretowalnych oddziaływań polisacharydów oraz zbóż z kationami metali grup przejściowych, brak teorii tłumaczącej obserwowane zależności od warunków przeprowadzania eksperymentu, brak dobrego modelu kwantowo-mechanicznego, opisującego właściwości, strukturę i charakter powstających kompleksów i ściśle z nimi związaną trwałość powstających układów – były przyczyną niniejszych badań podstawowych.

Wnioski końcowe

Odnawialne źródła energii, w tym przede wszystkim biomasa, będą odgrywać coraz większą rolę w zaspakajaniu potrzeb energetycznych. Przeprowadzone badania pokazują, że płody rolne mają olbrzymią szansę zastąpienia mineralnych źródeł energii i materiałów konstrukcyjnych w życiu codziennym.

Zastosowanie plodów rolnych w tych przypadkach może się korzystnie odbić na ekonomii i stanie środowiska naturalnego oraz stosunkach społecznych, ze szczególnym uwzględnieniem środowisk wiejskich.

Projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki NN 313 789240

Literatura

- [1] Tomasik P., Polisacharydy a ekologia, *Chem. Inz. Ekol.*, 6, 831–838, 1999.
- [2] Tomasik P., Fiedorowicz M., Para A., *Novelties in chemical modification of starch. Starch: Progress in structural studies, modifications and applications*, eds: P. Tomasik, V.P. Yuryev, E. Bertoft, Polish Society of Food Technologists, Ch. 24, Cracow 2004.
- [3] Klepacki B., *Wybrane pojęcia z zakresu organizacji gospodarstw, produkcji i pracy w rolnictwie*, Wydawnictwo SGGW, Warszawa 1998.
- [4] Tomasik P., Schilling C., Starch complexes. Part I. Complexes with inorganic guests, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, 53, 263, 1998.
- [5] Tomasik P., Schilling C., Starch complexes. Part II. Complexes with organic guests., *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, 53, 346, 1998.
- [6] Sikora M., Schilling C., Tomasik P., Li C.Y., Dextrin plasticizers for aqueous colloidal processing of alumina, *J. Eur. Ceramic Soc.*, 22, 625, 2002.
- [7] Stańko S., Bojańczyk E., *Rynek zbożowy*, [w:] *Strategiczne opcje dla polskiego sektora agrobiznesu w świetle analiz ekonomicznych*, red. E. Majewski, G. Dalton. SGGW, Warszawa 2000.
- [8] Lii C.Y., Tomasik P., Hung W.L., Yen M.T., Lai V., Granular starches as dietary fibers and natural microcapsules, *Int. J. Food Chem. Technol.*, 38, 677, 2003.
- [9] Tomasik P., Schilling C.H., Shepardson S., *Starch and Starch Derivatives*, (Eds, V.P. Yuryev, P. Tomasik, H. Ruck), Nova Science Publ., New York 2003.
- [10] Muetgeert J., The fractionation of starch, *Adv. Carbohydr. Chem.*, 16, 299, 1962.
- [11] Waigh T., Donald A., Heidelberg F., Riekel C., Gidley M., Analysis of the native structure of starch granules with small angle x-ray microfocus scattering, *Biopolym.*, 49, 91, 1999.
- [12] Gyuresik B., Nagy L., Carbohydrates as ligands: coordination equilibria and structure of metal complexes, *Coord. Chem. Rev.*, 203, 81, 2000.

- [13] Nagy L., Burger K., Kürti J., Mostafa M.A., Korecz L., Kiricsi I., Iron(III) complexes of sugar-type ligands, *Inorg. Chim. Acta*, 124, 55, 1986.
- [14] Preiss J., From glycogen to amylopectin, *Carbohydr. Eur.*, 15, 11, 1996.
- [15] Gyurcsik B., Gajda T., Nagay L., Burger K., Rockenbauer A., Korecz L., Proton, copper(II) and nickel(II) complexes of some Amadori rearrangement products of D-glucose and amino acids, *Inorg. Chim. Acta*, 57, 214, 1993.
- [16] Debon S.J.J., Taster R.T., In vitro binding of calcium, iron and zinc by non-starch polysaccharides, *Food Chem.*, 73, 401, 2001.
- [17] Hippleheuser A., Landberg L., Turnak F., A system approach to formulating a low-fat muffin, *Food Technol.*, 3, 92, 1995.
- [18] Jenkins P., Donald A., Application of small-angle neutron scattering to the study of the structure of starch granules, *Polymer.*, 37, 5559, 1996.
- [19] Yang L., Tian W., Zhao Y., Jin X., Weng S., Wu J., Xu G., Sugar interaction with metal ions., *J. Inorg. Biochem.*, 83, 161, 2001.
- [20] Bandwar R., C. Rao, Transition-metal-saccharide chemistry: synthesis and characterisation of D-galactose, D-fructose, D-glucose, D-xylose, D-ribose and maltose complexes of Mn(II), *Carbohydr. Res.*, 287, 157, 1996.
- [21] Bandwar R., Rao Ch., Transition-metal saccharide chemistry: synthesis and characterization of d-glucose, D-fructose, D-galactose, D-xylose, D-ribose, and maltose complexes of Ni(II), *Carbohydr. Res.*, 297, 341, 1996.
- [22] Gajda T., Gyurcsik B., Jakush T., Burger K., Henry B., Delpuech J., Coordination chemistry of polyhydroxy acids: role of hydroxy groups, *Inorg. Chim. Acta*, 275, 130, 1998.
- [23] Burger K., Nagy L., *Biocoordination chemistry: coordination equilibria in biologically active systems*, Ellis Horwood, London, 236 (1990)
- [24] Pellerito L., Nagy L., Organotin(IV) n^+ complexes formed with biologically active ligands: equilibrium and structural studies, and some biological aspects, *Coord. Chem. Rev.*, 224, 111, 2002.
- [25] Saladini M., Menabue L., Ferrari E., Sugar complexes with metal 2^+ ions: thermodynamic parameters of associations of Ca^{2+} , Mg^{2+} and Zn^{2+} with galactaric acid, *Carbohydr. Res.*, 336, 55, 2001.
- [26] Hegetschweiler K., Schmalle H., Streit H., Schneider W., Synthesis and structure of a novel hexanuclear iron(III) complex containing six terminal and twelve bridging alkoxo groups and one μ_6 -oxo bridge, *Inorg. Chem.*, 29, 3625, 1990.
- [27] Ciesielski W., Koziol J.J., Tomasik P., Effect of mineral salts on thermal homolytic decomposition of starch, *Pol J. Food Nutr. Sci.*, 10, 37, 2001.

-
- [28] Lii C.Y., Tomasik P., Yen M.T., Lai V.M.-F., Re-examination of the interactions between starch and salts of metals from the non-transition groups, *Int. J. Food. Sci. Technol.*, 36, 321, 2001.
- [29] Ciesielski W., Koziół J.J., Tomasik P., Complexes of amaranthus starch with selected metal salts and their thermolysis, *Thermochim. Acta*, 403, 161, 2003.
- [30] Ciesielski W., Tomasik P., Coordination of cassava starch to metal ions and thermolysis of resulting complexes, *Bull. Chem. Soc. Ethiopia*, 17, 155, 2003.
- [31] Ciesielski W., Tomasik P., Complexes of amylose and amylopectins with transition metal salts and their thermal properties, *J. Inorg. Biochem.*, 98, 2039, 2004.
- [32] Ciesielski W., Tomasik P., Werner – type metal complexes of potato starch, *Int. J. Food Sci. Technol.*, 39, 691, 2004.
- [33] Ciesielski W., Tomasik P., Lii C.Y., Yen M.T., Interactions of starch with salts of metals from the transition groups, *Carbohydr. Polym.*, 51, 47, 2003.
- [34] Ciesielski W., Tomasik P., Metal complexes of xanthan gum, *EJPAU*, 11, 25, 2008.
- [35] Ciesielski W., Complexes of anionic polysaccharides with metal salts. Part II: Kappa carrageenan, *J. Food, Agr. Env.*, 2(1), 17, 2004.
- [36] Ciesielski W., Complexes of anionic polysaccharides with metal salts. Part III: Iota carrageenan, *J. Food, Agr. Env.*, 2(1), 26, 2004.
- [37] Ciesielski W., Complexes of anionic polysaccharides with metal salts. Part IV: Lambda carrageenan, *J. Food, Agr. Env.*, 2(1), 33, 2004.
- [38] Leszczyński W., Properties of potato starch saturated with ferric salts, *Acta Aliment. Pol.*, 11, 21, 1985.
- [39] Kapuśniak J., Ciesielski W., Koziół J.J., Tomasik P., Starch based depressors for selective flotation of metal sulfide ores, *Starch/Stärke*, 51, 416, 1999.
- [40] Sikora M., Schilling C., Tomasik P., Li C.Y., Dextrin plasticizers for aqueous colloidal processing of alumina, *J. Eur. Ceramic Soc.*, 22, 625, 2002.
- [41] Ciesielski W., Cereal grains as source for syngas, *EJPAU*, 12(2), #14, 2009.
- [42] Marusza K., Tomasik P., Aluminium and arsenic(III) starchates, *Starch/Stärke*, 46, 13, 1994.
- [43] Baran W., Tomasik P., Sikora M., Anderegg J., Thallium(I) starchate, *Carbohydr. Polym.*, 32, 209, 1997.

-
- [44] Carter M.R., Stewart B.A. (Eds.), *Structure and Organic Matter Storage in Agricultural Soils*. Lewis/CRC Press, Baco Raton, FL, 477 pp. 55, 1996.
- [45] Ciesielski W., Krystyjan M., Starch – metal complexes and their rheology, *E-Polymers*, 137, 2009.
- [46] Ciesielski W., Quantum-mechanical simulation of the structure and stability of starch – metal cation complexes, *E-Polymers*, 092, 2009.
- [47] Ciesielski W., Sikora M., Krystyjan M., Tomasik P., Quantitative studies on coordination of starches and their polysaccharides to the transition metal atoms and its consequences, *Starch. Recent Progress in Biopolymer and Enzyme Technology*, Ed. Tomasik P., Yuryev V. P., Bertoft E., 183, 2008.
- [48] Wojnar K., *Wiertnictwo – Technika i Technologia*, Wyd. Naukowe PWN, Warszawa–Kraków 1997.
- [49] Zgłoszenie patentowe, Sposób krótkoterminowej stabilizacji gruntów, Bieganowski A., Ryżak M., Ciesielski W. (2009).
- [50] Ciesielski W., Study of polysaccharides thermal stability in the aspect of their future applications, w: *Macrocyclic Chemistry: New Research Developments*, Ed. Dániel W. Fitzpatrick and Henry J. Ulrich, Nova Science Publishers, zaakceptowane do druku (2010), ISBN: 978-1-60876-896-7
- [51] Jasiewicz C., Buczek J., Zawartość metali ciężkich w glebie i pszenicy narażonej na wpływ zanieczyszczeń komunikacyjnych. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.*, 2000, (472), 341–347.
- [52] Ciesielski W., Bieganowski A., Soil stabilization by polisaccharides, *Eur. J. Soil Sci.*, praca wysłana (2010).
- [53] Herczak M., Sawicka-Żukowska R., Jędrychowska B., Płuczki do wiercenia otworów hydrogeologicznych, *Tech. Poszuk. Geol.*, 3, 33, 1989.
- [54] Bielewicz D., Światowe tendencje w zakresie wykorzystania syntetycznych związków wielkocząsteczkowych do płuczek wiertniczych, *Zesz. Nauk. AGH Wiertnictwo, Nafta, Gaz*, 7, 137, 1990.
- [55] Carter M. R., Stewart B. A. (Eds.), *Structure and Organic Matter Storage in Agricultural Soils*. Lewis/CRC Press, Baco Raton, FL, 477 pp. 55, 1996.
- [56] Bronick C., Lal R., Soil structure and management: a review, *Geoderma*, 124, 3, 2005.
- [57] Greenland D.J., The adsorption of sugars by montmorillonite. II. Chemical studies, *J. Soil Sci.*, 7, 329, 1956.
- [58] Öztürk H.S., Türkmen C., Erdogan E., Baskan O., Dengiz O., Parlak M., Effects of a soil conditioner on some physical and biological features of soils: results from a greenhouse study, *Biores. Techn.*, 96, 1950, 2005.
- [59] Tomasik P., Wiejak S., Palasinski M., The Thermal Decomposition of Carbohydrates. Part II., *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, 47, 279, 1989.

- [60] Kobylecki R., Bis Z., Nowak W., Paliwo z biomasy i paliw alternatywnych- konwersja energii, *Czysta Energia* 3/2005.
- [61] Wandrasz J.W., Paliwa formowane – biopaliwa I paliwa z odpadów w procesach termicznych, Wydawnictwo Seiled – Przywiecki, Warszawa 2006.
- [62] Kalina J., Wytwarzanie ciepła i energii elektrycznej w skojarzeniu w układach rozproszonych małej mocy, zintegrowanych ze zgazowaniem biomasy, *Gosp. Paliw. Energ.*, 11–12, 2004.
- [63] Ruck H., *Starch: From starch containing sources to isolation of starches and their applications*, Nova Science Publ., New York 2003.
- [64] Ciesielski W., *The use of cereal straws in the production of biofuels*, praca w przygotowaniu do druku (2010).

Wojciech Ciesielski
Akademia im. Jana Długosza w Częstochowie

NEW WAYS OF NON-FOOD USING OF STARCH AND GRAINS IN THE IN INCREASING THE ENVIRONMENT SAFETY

Abstract

The interaction of polysaccharides and cereal grains with transition metal ions is of a biochemical importance, mostly due to the presence of those complexes in biological systems. Metal polysaccharide chemistry plays a crucial role in crosslinking of various biomolecules, and formed polysaccharide/metal complexes are promising for various application, e.g. as drilling muds, heavy metal collectors and material for production of carbonizate and gaseous substances allowing preparation of second generation biofuels. In the study of cereal/metal complexes, the thermogravimetric measurements were also made in order to explain the influence of metal salts on thermal decomposition of barley, oat, rye, triticale, and wheat grains in aspect of their applications for biofuels production. In investigation of polysaccharide/metal complexes, mainly concerning their conductivity as well as thermal stability and rheological properties, a special attention was paid to interactions of transition metal salts with potato, amarantus and cassava starch, potato amylose and potato as well as corn amylopectin.

Keywords: cereals, complex, metal, polysaccharides, soil