

# Valorificarea esterilor de inulină prin compuși posibil biodegradabili

GERLINDE RUSU<sup>1</sup>, GEZA BANDUR<sup>1</sup>, LUCIAN RUSNAC<sup>1</sup>, IONEL MANOVICIU<sup>1</sup>, VASILE PODE<sup>1</sup>, NICOLAS JOLY<sup>2</sup>, PATRICK MARTIN<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Universitatea Politehnică Timișoara, P-ta Victoriei Nr. 2, 300006, Timișoara, România

<sup>2</sup> Laboratoire de la Barrière Hémato-Encéphalique, Antenne de Béthune, IUT de Béthune, Département de Chimie, 1230 rue de l'Université, B.P. 819, 62408 Béthune cedex, France

*This paper presents the synthesis of some new inulin mixed esters were obtained using methacryloil and palmitoyl chloride. These esters were then copolymerized with n-butyl acrylate in order to obtain plastics for everyday use with biodegradable properties. The obtained compounds were characterized using FT-IR spectroscopy, thermogravimetric analysis; also density, tensile and torsion stress were evaluated.*

*Keywords: inulin mixed esters, FT-IR spectrometry, thermogravimetric analysis, tensile and torsion stress*

În zilele noastre, materialele plastice sunt foarte importante, având utilizări în obținerea unor varietăți mari de produse, incluzând ambalaje, textile, țevi, spume, componente auto etc. Este greu de imaginat lumea modernă fără materiale plastice. Acestea, au devenit parte din viața cotidiană datorită multiplelor aplicații de la cele mai comune obiecte, până la articole sofisticate folosite în industrie, cercetare sau medicină [1].

Materialele plastice sunt obținute în principal din resurse petroliere, deși doar 4% din producția totală de țevi este utilizată în acest sens. Principalele motive ale creșterii continue a cererii de materiale plastice sunt: densitatea mică, conductivitatea termică și electrică mică, prelucrabilitatea facilă, rezistența ridicată la coroziune și preț de cost scăzut. Toate aceste avantaje fac ca materialele plastice să fie utilizate în aproape toate domeniile vieții [2].

Impactul asupra mediului al acestor materiale obținute din resurse petroliere, neregenerabile, este atent monitorizat în ultimii ani [3], pe de o parte datorită biodegradabilității reduse, iar pe de altă parte datorită faptului că resursele petroliere sunt în scădere. Ca rezultat, s-au dezvoltat materiale parțial sau total biodegradabile [4], pornind de la polimeri naturali, prin modificarea chimică a acestora. Exemple de polimeri naturali sunt: polizaharidele (celuloza, amidonul, inulina, pectinele, dextranii, guma arabică), proteinele, gelatinele etc. Lucrarea de față are ca scop modificarea polizaharidelor, în speță a inulinei, în vederea obținerii de materiale plastice posibil biodegradabile.

Inulina se formează în mai multe plante ca rezervă de polizaharid și uneori în combinații cu amidonul. Ea este o polizaharidă polidispersă, (fig. 1) constând în principal, dacă nu în totalitate din unități β (2-1) fructozil fructozice (Fn) cu o grupare reducătoare glucopiranozică (prezentă în mod normal, dar nu neapărat) la capătul de lanț (GFn) [5,6]. Grupările fructozice în forma GFn sunt prezente în forma furanozică. Doar în formele Fn gruparea fructozică finală, reducătoare, este în formă piranozică [7]. Studiile ulterioare pe inulină au arătat că aceasta este o polifrucoză ușor ramificată, numărul de ramificații β (2-6) la inulina din Chicory este de 1-2% iar cea din Dahlia este de 4-5% [8].

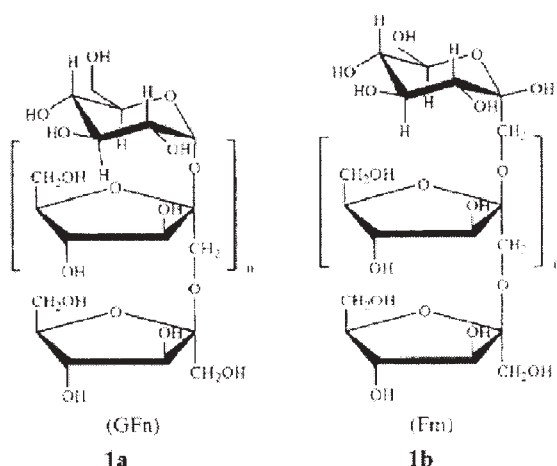


Fig. 1. Structura inulinei

Gradul de polimerizare *n* variază de la 2 la 70, și depinde în principal de tipul plantei din care a fost izolată, condițiile meteo din timpul creșterii și de vârsta plantei [9]. Cele mai importante surse de inulină sunt: *Cichorium intybus*, *Dahlia pinuata*, *Helianthus tuberosus*. Aceste plante conțin inulină cu gradul de polimerizare 10-14, 20 și respectiv 6 [10].

În această lucrare s-a urmărit obținerea de noi esteri de inulină, utilizând clorura de metacrilol și cea de palmitoil, în prima etapă, urmată de copolimerizarea acestor esteri cu acrilat de *n*-butil (AB) în cea de-a doua. Compușii obținuți au fost caracterizați prin spectrometrie FTIR, analize termogravimetrice (TG) și analize mecanice (determinarea densității, rezistența la rupere și torsiune).

## Partea experimentală

### Materiale utilizate

Inulina (Aldrich, grad de polimerizare mediu *n* = 10), N,N-dimetilacetamida (DMAc) (Merck), N,N-dimetil-4-aminopiridina (DMAP) (Merck), clorura de metacrilol (MCl), (Fluka), clorura de palmitoil (PCL) (Merck), tetraclorură de carbon (Merck), acrilat de *n*-butil (AB) (Merck), peroxid de benzoil (POB) (Fluka). Toate materialele au fost folosite ca atare fără alte purificări.

**Tabelul 1**  
ESTERII SINTETIZAȚI PORȚIND DE LA INULINĂ

Esterul	Inulină [g]	DMAP [g]	DMAc [ml]	MCl [Eg] *	PCl [Eg] *	η
EMP1	3	6,8	20 ml	1 Eg	1.0 Eg	78,5%
EMP2	3	6,8	25 ml	1 Eg	1.5 Eg	84,5%
EMP3	3	6,8	30 ml	1 Eg	2.0 Eg	88,6%

\* Eg/unitate de fructoză, η - randament

### Sinteza esterilor de inulină și copolimerizarea acestora cu AB

Esterii mici de inulină au fost obținuți prin reacția inulinei dizolvate în DMAc - în prezență de DMAP - cu MCl, în primă fază, timp de o oră și cu PCl în cea de-a doua fază pentru încă o oră. Procesul a fost realizat în două etape pentru a avea siguranța legării MCl. La final, au fost adăugate 60 mL apă distilată pentru a dizolva excesul posibil al clorurilor acide. Izolarea esterilor s-a realizat prin separări succesive cu CCl<sub>4</sub> și apă, urmată de uscarea acestora inițial în atmosferă, apoi în vid.

Utilizând modul de lucru descris anterior, s-au sintetizat trei esteri mici ai inulinei prin păstrarea constantă a cantității de MCl și creșterea progresivă a cantității de PCl (tabelul 1). Identificarea în continuare a esterilor sintetizați se va face pe baza notațiilor din tabelul 1.

A fost necesară obținerea de esteri mici de inulină deoarece esterul inulinei obținut doar cu PCl (palmitatul de inulină), nu prezintă importanță practică ca și material plastic datorită masei molare prea scăzute, iar metacrilatul de inulină, în schimb prezintă dezavantajul solubilității în apă. Esterii mici sintetizați cu MCl și PCl elimină aceste dezavantaje, ei fiind solubili doar în solvenți organici și posedă legătura dublă care va putea fi valorificată în etapa următoare de copolimerizare cu AB. Mai mult, creșterea progresivă a cantității de PCl utilizată determină obținerea de produse cu grade diferite de plastifiere internă.

În continuare, 0,5 g ester sunt dizolvați în 1 g AB, după care se adaugă POB 1% față de masa de reacție. După dizolvarea totală a esterului și a POB, soluția obținută este agitată la 60°C timp de 40 min, apoi amestecul de reacție este transferat în tuburi de sticlă unde are loc desăvârșirea procesului de polimerizare. S-a ales acest mod de lucru - sinteza prealabilă a prepolimerilor - pentru a preîntâmpina evaporarea monomerului (AB), datorită căldurii rezultate din efectul exoterm al procesului de polimerizare. În continuare, produsele obținute în urma procesului de polimerizare dintre EMP<sub>x</sub> și AB vor fi notate cu PMP<sub>x</sub>, unde x = 1, 2 sau 3. În aceleași condiții a fost realizată polimerizarea AB în vederea obținerii poli(acrilatului de *n*-butil (p-AB) care va fi folosit ca etalon.

### Metode de analiză utilizate

Spectrometria în infraroșu a fost utilizată pentru caracterizarea esterilor de inulină, precum și a compușilor polimerizați. S-a folosit un aparat FT-IR Jasco 430.

În vederea determinării stabilității termice a compușilor polimerizați și a esterilor de inulină, s-au efectuat analize TG în atmosferă inertă de azot, într-un domeniu de temperatură de la 20 la 500 °C, utilizând echipamentul TG 209 al firmei Netzsch.

Determinarea densității s-a realizat cu un aparat KERN PRJ 620-3M, lichidul în care au fost imersate probele fiind alcoolul etilic absolut, a cărui densitate a fost determinată

cu ajutorul unui etalon cu volum cunoscut. Condițiile în care s-au efectuat determinările au fost: temperatura 23 °C, presiunea 762 mmHg, și umiditatea de 42%.

Rezistența la tracțiune a fost evaluată utilizând standul de încercări mecanice MultoTest 5-i, la o viteză de încărcare de 5 mm/min, iar pentru determinarea rezistenței la torsiune s-a utilizat echipamentul Vortex-i la o încărcare de o revoluție / min.

Astfel s-a determinat densitatea alcoolului etilic ca fiind 0,790 g/cm<sup>3</sup>. Determinarea densității s-a realizat în condiții normale, adică la 23°C, 762 mmHg și 42% umiditate.

### Rezultate și discuții

#### Spectrometria FT-IR

Spectrele FT-IR au fost înregistrate atât pentru inulină cât și pentru esteri și compuși polimerizați (fig. 2). Din figura 2 se observă o scădere în intensitate a benzii de la 3400 cm<sup>-1</sup>, bandă corespunzătoare grupării hidroxilice, în cazul compusului EMP1 cât și PMP1. Această scădere în intensitate are loc simultan cu apariția benzii de la aproximativ 1735 cm<sup>-1</sup>, caracteristică grupării esterice. Mai mult, se observă o intensificare a benzilor de la 2914 și 2850 cm<sup>-1</sup>, domeniu în care absorbă gruparea CH<sub>2</sub>, atât din lanțul inulinic, cât și din lanțului acidului gras.

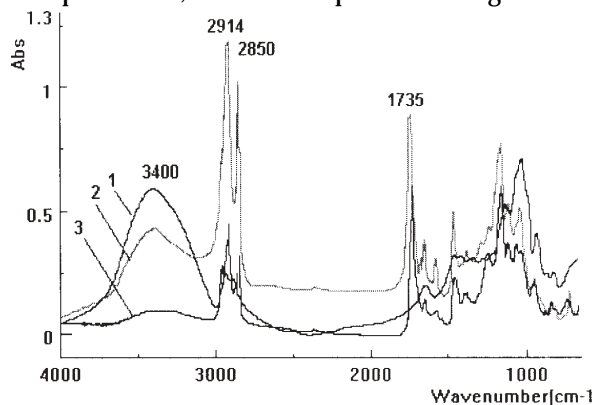


Fig. 2. Spectrele FTIR pentru inulină (1), esterul de inulină EMP (2) și al compusului polimerizat dintre EMP1 și acrilat de *n*-butil-PMP1 (3)

În continuare, dacă se compară spectrele FTIR dintre EMP1, PMP1 și MCl și se examinează domeniul dintre 2000-1000 cm<sup>-1</sup> (fig. 3) se poate observa că banda de la 1676 cm<sup>-1</sup> este prezentă doar în cazul esterului de inulină și la clorura de metacrilat ea lipsind în cazul compusului polimerizat PMP1. Această bandă este caracteristică vibrației de valență a legăturii duble C=C. Banda de la 1651 cm<sup>-1</sup> este prezentă pentru inulină (fig. 2), esterul de inulină și compusul polimerizat corespunzător acestuia (fig. 3) și este specifică vibrației de legătură din afara planului a grupării CH<sub>2</sub> din molecula inulinei, a esterului, respectiv din molecula p-AB. Această comportare este valabilă și pentru ceilalți compuși polimerizați, respectiv

**Tabelul 2**  
VALORILE NUMĂRULUI DE UNDĂ PENTRU GRUPĂRILE CARACTERISTICE (cm<sup>-1</sup>)

	CH <sub>2</sub>			COO	C=C	COC
Inulina	-	2933	2883	-	-	1645
EMP1	-	2919	2851	1743	1677	1652
EMP2	-	2919	2851	1744	1678	1652
EMP3	-	2919	2850	1744	1680	1652
p-AB	2957	2932	2871	1730	-	1646
PMP1	2957	2917	2849	1730	-	1652
PMP2	2956	2916	2849	1730	-	1652
PMP3	2953	2913	2847	1729	-	1652

nepolimerizați. În tabelul 2 sunt prezentate valorile numărului de undă pentru grupările caracteristice. Se observă că în cazul esterilor <sup>o</sup>i a compu<sup>o</sup>ilor polimerizați valorile numărului de undă caracteristic aceleia<sup>o</sup>i grupări suferă foarte mici modificări.

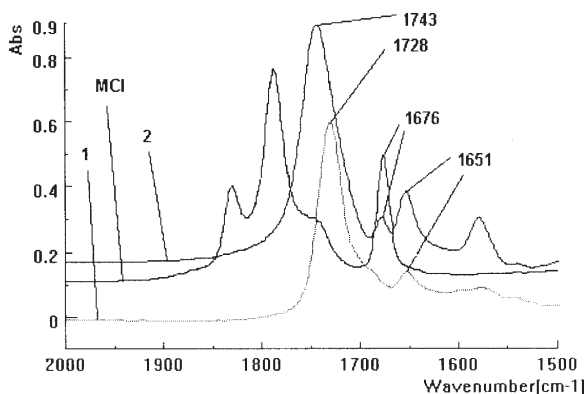


Fig. 3. Spectrele FTIR pentru esterul de inulină EMP1 (2), compusul PMP2 (1) și clorura de metacrilat (MCI) în domeniul 2000-1000 cm<sup>-1</sup>

#### Analize termogravimetrice

În vederea evaluării stabilității termice a compu<sup>o</sup>ilor obținuți în urma polimerizării esterilor de inulină cu acrilatul de *n*-butil, s-au efectuat analize termogravimetrice în atmosferă de azot, în condiții dinamice, cu o viteză de

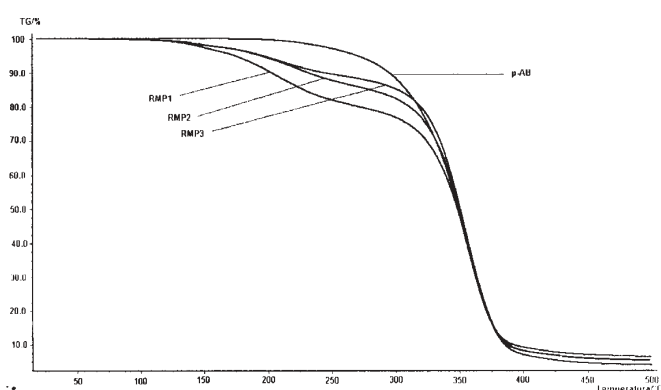


Fig. 4. Termogramele TG pentru PMP1, PMP2, PMP3 și pentru p-AB

încălzire de 5 K/min, domeniul de temperatură fiind de la 20 la 500°C.

Figura 4 prezintă termogramele TG pentru compu<sup>o</sup>ii PMPx. Se observă că degradarea acestora are loc în două etape, pe când degradarea p-AB are loc într-o singură etapă. Prima etapă de degradare a esterilor polimerizați cu AB are loc între 160-270°C, pe când cea de-a doua etapă are loc între 280-410°C. P-AB se descompune între 260-405°C. Se presupune ca în prima etapă de degradare a compu<sup>o</sup>ilor PMPx are loc distrugerea lanțului inulinic iar în cea de-a doua etapă se degradează punțile de acrilat de *n*-butil care au legat inițial lanțurile rigide ale esterilor de inulină.

Nume probă	Pierdere de masă (%) până la			
	100 °C	200 °C	300 °C	400 °C
p-AB	0,10	0,30	11,60	93,04
EMP1	1,40	20,02	70,51	97,92
PMP1	0,32	9,43	23,14	90,83
EMP2	1,50	19,35	69,62	96,85
PMP2	0,29	5,66	17,58	91,85
EMP3	1,86	16,09	67,84	96,65
PMP3	0,25	5,43	14,76	91,91

**Tabelul 3**  
PIERDERILE DE MASĂ SUFERITE DE CĂTRE p-AB, ESTERII DE INULINĂ ȘI COMPU<sup>o</sup>II POLIMERIZAȚI CORESPUNZĂTORI

**Tabelul 4**  
DENSITĂȚILE PENTRU EMPx, PMPx și p-AB

Proba	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]
EMP1	1,129
EMP2	1,064
EMP2	1,048
PMP1	1,052
PMP2	1,044
PMP3	1,037
AB	1,032

În continuare, în tabelul 3 sunt prezentate pierderile de masă înregistrate pentru esteri, compușii polimerizați și p-AB. La 100°C, pierderea de masă are valori neglijabile de 0,1% pentru p-AB, aproximativ 0,3% pentru PMPx și puțin peste 1% pentru EMPx. Se observă că în intervalul 100 – 300°C pierderea de masă crește pe măsură ce gradul de acilare al esterului de inulină crește. Între 100 și 200°C p-AB are pierderea de masă mult mai mică decât în cazul esterilor polimerizați (0,3% pentru p-AB și între 5-9% pentru esterii polimerizați). Această diferență a valorii pierderii de masă dintre p-AB și esterii polimerizați nu mai este atât de mare în intervalul 200-300 °C (11% pentru p-AB și între 14-23% pentru esterii polimerizați), iar la 400°C practic atât p-AB cât și PMPx sunt total degradați, ei având o pierdere de masă de peste 90%. Dacă se compară pierderile de masă dintre esterii de inulină simpli și cei polimerizați cu AB se observă că pierderea de masă în cazul esterilor este la 200°C în jur de 20% iar la 300°C de aproximativ 70%, valori care sunt mult mai mari decât în cazul compușilor PMPx – între 5-9% la 200 °C și între 14-23% la 300°C.

Din datele prezentate se poate trage concluzia că esterii de inulină polimerizați cu AB au o stabilitate termică mai bună decât de cei nepolimerizați, însă mai slabă decât p-AB.

#### Determinarea densității

Valorile obținute pentru esterii de inulină și pentru compușii polimerizați corespunzători sunt prezentate în tabelul 4.

Din tabelul 4 se observă că densitatea scade atât pentru esteri cât și pentru materialele reticulate corespunzătoare

odată cu creșterea gradului de acilare, respectiv pe măsură ce crește gradul de substituție a esterului de inulină cu acid gras utilizat în sinteza esterilor. De asemenea, se observă că densitățile compușilor PMPx au valori apropiate de densitatea p-AB, iar valorile densităților esterilor de inulină sunt mai mari decât valorile compușilor polimerizați corespunzători.

#### Determinare rezistenței la tracțiune

Determinarea rezistenței la tracțiune a fost evaluată pe probe cu formă cilindrică, cu diametrul de aproximativ 6 mm, viteza de încărcare fiind de 5 mm/min.

Din tabelul 5 se observă că efortul de rupere scade pe măsură ce esterul de inulină utilizat prezintă un grad de acilare mai mare și în felul acesta o plastifiere internă mai pronunțată. De asemenea, se poate observa că p-AB are valoarea cea mai scăzută a rezistenței la rupere. Din tabel se observă că valoarea efortului de rupere scade pe măsură ce gradul de acilare al esterului de inulină crește. Acest lucru se explică prin faptul că gradul de împachetare a compușilor PMPx scade datorită creșterii gradului de substituție a esterului cu acid gras; lanțurile rigide de inulină fiind îndepărtate unele față de altele de către lanțul acidului gras, având ca rezultat o comportare la tracțiune mai slabă a produsului final.

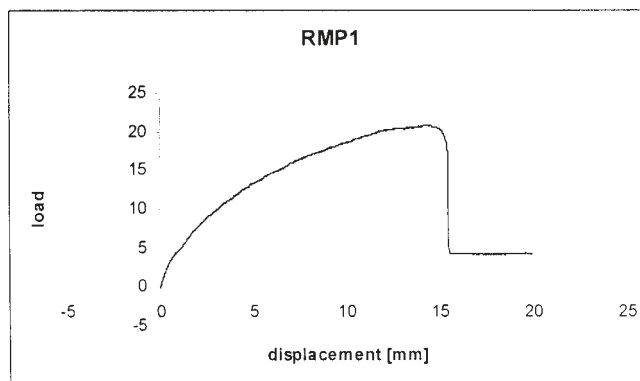


Fig. 5. Reprezentarea grafică a forței de încărcare în funcție de alungire pentru PMP1

Reprezentarea grafică a forței de încărcare în funcție de alungire este prezentată pentru proba PMP1 în figura 5. Din grafic se observă că forța de încărcare crește până la un maxim, când are loc ruperea materialului.

La aceeași valoare a încărcării, de exemplu 3 N (fig. 6) alungirea crește odată cu creșterea gradului de acilare a esterului de bază, însă aceste valori sunt mult inferioare față de valoarea alungirii la aceeași încărcare în cazul

**Tabelul 5**  
FORȚA DE RUPERE, EFORTUL DE RUPERE PENTRU MATERIALELE POLIMERIZATE

Proba	Forța de rupere [N]	Efortul de rupere $\sigma = \frac{F}{A}$ [kPa]	Diametrul epruvetei [mm]
PMP1	20,9	562,0	6,8
PMP2	17,9	556,7	6,4
PMP3	7,5	240,7	6,3
p-AB	3,5	93,6	6,9

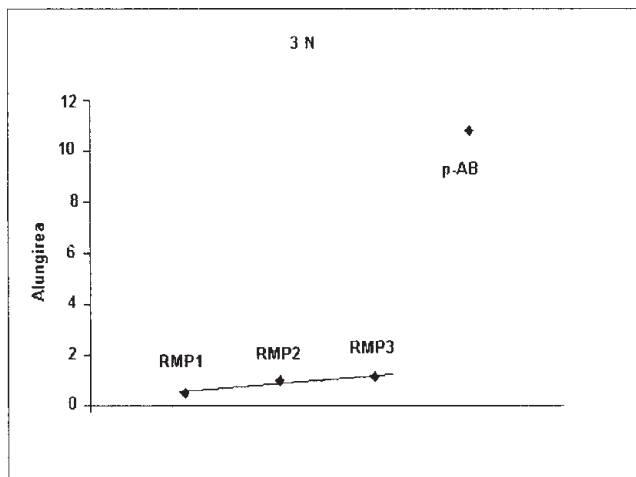


Fig. 6. Reprezentarea grafică a alungirii compușilor PMPx și p-AB la o încărcare de 3 N

p-AB. Acest lucru se explică prin faptul că esterii conțin în moleculă resturile lanșurilor de inulină, care sunt rigide și asigură în același timp reticularea materialului, ceea ce va face ca alungirea compușilor PMPx să fie inferioară față de p-AB care conține lanșuri macromoleculare mai puțin rigide, și care permit într-o anumită măsură alunecarea unele față de altele a segmentelor și astfel o comportare elastică superioară.

Din figură se observă efectul de plastifiere a acidului gras folosit la obținerea esterilor, astfel alungirea crește pe măsură ce gradul de acilare a esterului de inulină crește, alungirea cea mai mare prezentând-o compusul obținut de la esterul care are gradul de substituție cel mai mare, adică compusul PMP3. Deoarece variația este liniară, această diagramă poate fi utilizată pentru a prezice comportarea compusului obținut dintr-un ester de inulină care are un grad de substituție intermediar celor studiate.

#### Determinarea rezistenței la torsiune

Rezistența la torsiune a fost determinată pentru probe de formă cilindrică cu un diametru de aproximativ 6 mm viteză de rotație fiind o revoluție/minut. Tabelul 6 prezintă valorile momentului la care proba se rupe.

Din tabelul 6 se observă că momentul de torsiune maxim pentru compușii PMPx scade pe măsură ce gradul de acilare al esterului crește. și în acest caz explicația acestui fenomen este legată de gradul de împachetare al compușilor, astfel compusul PMP1 care are gradul de împachetare cel mai mare (deoarece este cel mai puțin plastifiat) are rezistența la torsiune cea mai mare; la capătul celălalt se găsește compusul PMP3, care este cel mai plastifiat, adică are gradul de împachetare cel mai mic, și în consecință rezistența la torsiune cea mai mică. Din aceleași motive deformația unghiulară scade de la 424° pentru compusul PMP1, la 328° pentru PMP2 și apoi la 243° pentru PMP3. În schimb, oricare dintre compușii PMPx prezintă o comportare la torsiune superioară față de p-AB, valorile momentului de torsiune maxim și ale deformației unghiulare sunt mai mari decât valorile obținute pentru p-AB.

#### Concluzii

Au fost sintetizați noi esteri de inulină și astfel s-a reușit transformarea inulinei, un material hidrofil într-un material hidrofob. Randamentul de obținere a acestor esteri este de aproximativ 80% sau mai mare. Deoarece inulina utilizată are un grad de polimerizare mediu  $n = 10$ , masa molară a esterilor obținuți este prea mică în consecință nu

Tabelul 6

MOMENTUL DE TORSIUNE MAXIM și DE DEFORMAȚIA UNGHIULARĂ PENTRU PMPx și p-AB

Proba	Momentul de torsiune maxim [Nm]	Deformația unghiulară [grade]
PMP1	0,030	424
PMP2	0,025	328
PMP3	0,017	243
p-AB	0,001	221

pot fi utilizați ca atare în domeniul maselor plastice. Pentru a mări masa molară a esterilor, aceștia sunt supuși unui proces de copolimerizare pe baza legăturilor duble din molecula acestora și cea din molecula acrilatului de *n*-butil. Compușii obținuți au fost caracterizați din punct de vedere al stabilității termice, al rezistenței la tracțiune și torsiune. De asemenea au fost înregistrate și spectrele FT-IR pentru esterii de inulină și pentru compușii polimerizați.

Spectrele FR-IR demonstrează, în cazul esterilor, faptul că procesul de esterificare a avut loc, dovezi în acest sens fiind diminuarea intensității benzii specifice grupării OH ( $3400 \text{ cm}^{-1}$ ), concomitent cu apariția benzii specifice grupării esterice ( $1730-1740 \text{ cm}^{-1}$ ), intensificarea benzilor specifice grupării  $\text{CH}_2$  ( $2950, 2920, 2850 \text{ cm}^{-1}$ ), respectiv apariția benzii de la aproximativ  $1680 \text{ cm}^{-1}$ , specifică legăturii duble C=C. Spectrele FT-IR în cazul esterilor polimerizați, PMPx, confirmă dispariția benzii de la aproximativ  $1680 \text{ cm}^{-1}$ , adică dispariția legăturii duble din sistem și în concluzie faptul că procesul de polimerizare a avut loc. Acest lucru este demonstrat în continuare și de analizele termogravimetrice, care relevă faptul că stabilitatea termică a compușilor polimerizați este superioară față de cei nepolimerizați, dovezi în acest sens fiind pierderile de masă de la o anumită temperatură a esterilor mult mai mari decât în cazul esterilor polimerizați.

S-a observat, de asemenea, că stabilitatea termică a compușilor PMPx este mai scăzută decât a homopolimerului (p-AB), fiind în concordanță cu datele din literatura de specialitate în care se precizează că polizaharidele suferă un proces de degradare la aproximativ  $200^\circ\text{C}$ . Însă comportarea la tracțiune și la torsiune a compușilor PMPx este superioară homopolimerului, ei având valori ale tensiunii de rupere, a momentului de torsiune maxim și a deformației unghiulare superioare față de cele ale homopolimerului.

Dacă se compară stabilitatea termică, comportarea la tracțiune și torsiune se poate trage concluzia că pentru esterii copolimerizați cu AB caracteristicile scad în ordinea PMP1, PMP2 și PMP3.

În concluzie esterii polimerizați ai inulinei reprezintă o clasă nouă de materiale plastice care prezintă caracteristici mecanice bune și care pot fi folosiți pentru obținerea de produse de larg consum. Aceste caracteristici pot fi modificate, după necesitate, în funcție de tipul monomerului cu care se realizează copolimerizarea, lărgindu-se astfel foarte mult domeniul de aplicabilitate a acestora. Mai mult, prezența în moleculă a lanșului inulinic va determina probabil o degradare mai rapidă a produselor ajunse în stadiu de deșeu, contribuind astfel la eliminarea poluării mediului prin acumulare.

## Bibliografie

1. CRAWFORD, R.G. *Plastics Engineering*, **7**, Pergamon Press, Oxford, 1983, p. 7
2. AGUADO, J., SERRANO, D., CLARK, J. H. *Feedstock Recycling of Plastic Wastes*, Royal Society of Chemistry, 1999, p.1
3. EDGARD, K.J., BUCHANAN, C.M., DEBENHAM, J.S., RUNDQUIST, P.A., SEILER, B.D., SHELTON, M.C., TINDALL, D., *Prog. Polym. Sci.*, **26**, **9**, 2001, p. 1605
4. MATZIONS, P., TSERKI V., GIANIKOURIS C., PAVLIDOU E., PANAYIOTOU C., *Eur. Polym. J.*, **38**, **9**, 2002, p. 1713
5. HIRST E.L., MCGIVRAY, D.I., PERCIVAL E.G.V., *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 1297
6. SUZIKY, M., CHATTERTON, N.J., *Science and Technology of Fructans*, Eds. CRC Press, Boca Raton Fl., 1993, p.21
7. DE BRUYN, A., ALVAREZ A., P., SANDRA, P., DE LEENHEER, L., *Carbohydr. Res.*, **235** 1992, p. 303
8. DE LEENHEER, L., HOEBREGS, H., *Starch*, **46** 1994, p.193
9. DE LEENHEER, L., VAN BEKKUM, H., ROPER, H., VORAGEN, A.L., In *Carbohydrates as Organic Row Materials III*, J. Eds. VCH Weinheim, 1996, p. 67
10. STEVENS, C.V., MERIGGI, A., BOOTEN, K., *Biomacromol.*, **2**, no. 1, 2001, p. 1

---

Intrat în redacție: 5.04.2007