

# ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ

ΤΜΗΜΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΓΕΩΡΓΙΚΩΝ  
ΠΡΟΙΟΝΤΩΝ

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΩΝ  
ΔΙΑΧΥΣΗΣ ΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ  
ΑΕΡΙΟΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΚΩΣ

ΡΟΥΣΑΚΗΣ ΣΠΥΡΟΣ Α.Μ. 2002021

# ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ

ΤΜΗΜΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΓΕΩΡΓΙΚΩΝ  
ΠΡΟΙΟΝΤΩΝ

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΩΝ  
ΔΙΑΧΥΣΗΣ ΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ  
ΑΕΡΙΟΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΚΩΣ

ΡΟΥΣΑΚΗΣ ΣΠΥΡΟΣ Α.Μ. 2002021

# Περιεχόμενα

1 Εισαγωγή

2 Η αρωματική ουσία

3 Αεριοχρωματογραφία αναστρεφόμενης ροής

3.1 Εισαγωγή

3.2 Συσκευές - Πειραματική διάταξη

3.3 Διαδικασία

3.4 Πειραματικό μέρος

4. Συμπέρασμα

Βιβλιογραφία

# 1 Εισαγωγή

Η χρωματογραφία σαν φαινόμενο ανακαλύφθηκε στις αρχές του αιώνα από τον Ρώσο βοτανολόγο Tswett και αρχικά χρησιμοποιήθηκε για την απομόνωση φυτικών χρωστικών. Η εργασία αυτή ξεχάστηκε για περίπου 25 χρόνια. Το 1931 η μέθοδος ξανά εισήχθη από τους Kuhn και Lederer και το 1940 περιγράφηκε μαθηματικά από τον Wilson. Η πρώτη αναφορά για φυσικοχημικές μετρήσεις έγινε το 1947, όταν ο Glueckauf μελέτησε ισόθερμο προσρόφησης με την βοήθεια χρωματογραφίας αερίου-υγρού (GLC).

Μέσα σε λίγα χρόνια η αεριοχρωματογραφία άρχισε να χρησιμοποιείται ευρέως σε όλα τα αναλυτικά εργαστήρια δίνοντας απαντήσεις σε πολλά ερωτήματα και λύση σε πολλά προβλήματα άλυτα μέχρι τότε.

Η χρωματογραφία είναι μια φυσική μέθοδος ανάλυσης στην οποία τα συστατικά που πρόκειται να διαχωριστούν κατανέμονται μεταξύ δύο φάσεων από τις οποίες η μία αποτελείται από ένα στατικό στρώμα μεγάλου εμβαδού επιφάνειας η δε άλλη από ένα ρευστό που διέρχεται διάμεσου ή κατά μήκος του στατικού στρώματος. Για την κινητή φάση μπορούν να χρησιμοποιηθούν μόνο υγρά ή αέρια ενώ για στατική φάση μόνο στερεά ή υγρά. Με συνδυασμό των τεσσάρων αυτών καταστάσεων αναπτύσσονται οι εξής χρωματικές μέθοδοι:

1. Χρωματογραφία αερίου-υγρού (Gas-Liquid Chromatography, GLC)
2. Χρωματογραφία αερίου-στερεού (Gas-Solid Chromatography, GSC)
3. Χρωματογραφία υγρού-υγρού (Liquid-Liquid Chromatography, LLC)
4. Χρωματογραφία υγρού -στερεού (Liquid -Solid Chromatography, LSC).

Όλες οι χρωματογραφικές μέθοδοι είναι μέθοδοι διαχωρισμού που υπάγονται σε δύο μεγάλες ανάλογα με το φυσικό περιεχόμενο στο οποίο στηρίζεται ο διαχωρισμός των ουσιών. Αυτές είναι η χρωματογραφία προσρόφησης και η χρωματογραφία κατανομής.

Όπως η κλασματική απόσταξη στηρίζεται σε διαδοχικές εξαερώσεις και συμπυκνώσεις ενός υγρού μείγματος έτσι και η χρωματογραφία κατανομής βασίζεται σε διαδοχικές προσροφήσεις και εκροφήσεις των συστατικών ενός υγρού ή αερίου μείγματος σ' ένα στερεό υπόστρωμα.

Ανάλογα η χρωματογραφία κατανομής βασίζεται σε διαδοχικές κατατανομές των συστατικών ενός μείγματος μεταξύ δυο υγρών φάσεων ή μεταξύ μιας υγρής και μιας αέριας φάσης. Επίσης αν η αποκατάσταση της ισορροπίας κατανομής της ουσίας μεταξύ των δύο φάσεων γίνεται στιγμιαία ή μη, η χρωματογραφία διακρίνεται σε ιδανική ή μη ιδανική.

Επίσης, αν ο νόμος που ελέγχει την εξισορρόπηση της ουσίας μεταξύ των δυο φάσεων είναι γραμμικός, όπως ο νόμος του Henry ή μη γραμμικός, όπως είναι η ισόθερμος προσρόφησης του Langmuir, η χρωματογραφία διακρίνεται σε γραμμική ή μη γραμμική αντίστοιχα.

Σήμερα η αεριοχρωματογραφία βρίσκει ευρεία εφαρμογή σε βασικούς τομείς της έρευνας και της επιστήμης. Σε όλα τα εργαστήρια αναλυτικής χημείας χρησιμοποιείται για την ανάλυση και ταυτοποίηση ουσιών όπως υδρογονάνθρακες, αέρια καύσιμα, καύσιμα αυτοκινήτων κ.λ.π. .

Επίσης χρησιμοποιείται για τον διαχωρισμό και την απομόνωση καθαρών ουσιών, καθώς και στην ταυτοποίηση φυσικών προϊόντων.

Τέλος οι James και Martin έδειξαν ότι η χρωματογραφία αερίου-υγρού μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να δώσει πληροφορίες για τη δομή των μορίων. Από τότε η αεριοχρωματογραφία χρησιμοποιείται για φυσικοχημικές μελέτες.

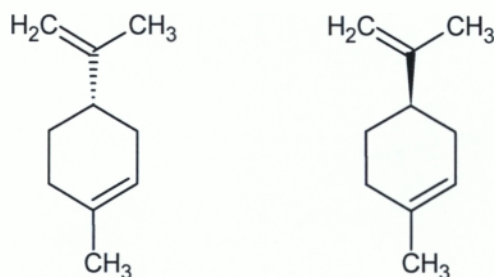
Σε αυτή την εργασία θα δούμε τους δείκτες διάχυσης του λιμονένιου.

## 2 Η αρωματική ουσία

### Λιμονένιο

Είναι ένα άχρωμο υγρό υδρογονανθράκων χαρακτηριστεί ως κυκλικό τερπένιο διαθέτει μάλιστα μια ισχυρή μυρωδιά πορτοκαλιού.

Το λιμονένιο παίρνει το όνομά του από το λεμόνι , η φλούδα του λεμονιού, όπως άλλα εσπεριδοειδή και φρούτα, περιέχει σημαντικές ποσότητες αυτής της ένωσης, η οποία συμβάλλει στην οσμή τους. Το λιμονένιο διατίθεται στο εμπόριο από τα εσπεριδοειδή, μέσω δύο βασικών μεθόδων: με φυγοκεντρικό διαχωρισμό ή με την απόσταξη του ατμού. Το λιμονένιο είναι κοινό σε καλλυντικά προϊόντα. Δεδομένου ότι είναι το κύριο συστατικό οσμής των εσπεριδοειδών, το λεμονένιο χρησιμοποιείται στην παρασκευή των τροφίμων και ορισμένων φαρμάκων, και ως αρωματική ουσία στην αρωματοποιία



Διακρίνεται σε δυο εναντιομερή την D-limonene που δίνει την οσμή πορτοκαλιού και την L-limonene για το άρωμα λεμονιού. Στο παρων πείραμα κάναμε χρήση μείγματος D και L λιμονένιου σε ποσοστό 50% D-limonene και L-limonene. Το σημείο ζέσης του μείγματος φτάνει τους 178<sup>0</sup>C περίπου.

## 3 Αεριοχρωματογραφία αναστρεφόμενης ροής

### 3.1 Εισαγωγή

Όπως έχει αναφερθεί στο πρώτο κεφάλαιο, η αεριοχρωματογραφία στηρίζεται στην ύπαρξη μιας κινούμενης φάσης, δηλαδή του φέροντος αερίου. Επίσης, είναι γνωστό ότι η γραμμική ταχύτητα της αέριας φάσης  $v$  ή η ογκομετρική ταχύτητα ροής της  $V = a \cdot v$  παραμένουν σταθερές κατά τη διάρκεια των πειραματικών μετρήσεων στις περισσότερες αεριοχρωματογραφικές μελέτες ή αναλυτικές εφαρμογές.

Ακόμα, έχει αναφερθεί, ότι, ακολουθώντας τον προγραμματισμό της θερμοκρασίας, έχουμε και προγραμματισμό της ροής του φέροντος αερίου σε χρωματογραφικές αναλύσεις. Όμως, παράπλιση την ανάπτυξη των διαφόρων μοντέλων προγραμματισμού και την ύπαρξη διαφόρων μονάδων, που επιτρέπουν τη χρήση της ανωτέρω τεχνικής, η χρήση της περιορίζεται σε αναλυτικές εφαρμογές.

Εκτός από τον προγραμματισμό της ροής, υπάρχουν και δύο άλλες τεχνικές διαταραχής της ροής του φέροντος αερίου. Αυτές είναι, η χρωματογραφία διακοπτόμενης ροής και η χρωματογραφία αναστρεφόμενης ροής. Οι δύο αυτές τεχνικές είναι απλές στην εφαρμογή και συνίστανται, η μεν πρώτη στη διακοπή της ροής του φέροντος αερίου για μικρά χρονικά διαστήματα, ενώ η δεύτερη στην αναστροφή της διεύθυνσης της ροής του φέροντος αερίου από καιρό σε καιρό.

Οι πρώτοι, που χρησιμοποίησαν τη διακοπή της ροής του φέροντος αερίου, ήταν οι Knox και McLaren . Σκοπός τους ήταν η δημιουργία διευρυμένων χρωματογραφικών κορυφών, για τη μέτρηση συντελεστών διάχυσης αερίων. Όμως, η τεχνική διακοπτόμενης ροής εισήχθη ουσιαστικά το 1967 από τον Phillips και τους συνεργάτες του, όχι με σκοπό τη διεύρυνση ήδη υπάρχόντων χρωματογραφικών κορυφών, αλλά για τη δημιουργία νέων στενών και συμμετρικών κορυφών επάνω σε μια ασύμμετρη καμπύλη έκλυσης, η οποία δημιουργείται λόγω χημικής αντίδρασης που συμβαίνει στη χρωματογραφικής στήλη.

Η τεχνική της αναστρεφόμενης ροής ανακαλύφθηκε από τον Κατσάνο και τους συνεργάτες του το 1980 στο Εργαστήριο Φυσικοχημείας του Πανεπιστημίου Πατρών. Είναι μια μέθοδος που επιτρέπει τον προσδιορισμό φυσικοχημικών μεγεθών και συνίσταται στην απλή ή διπλή αναστροφή της διεύθυνσης της ροής του φέροντος αερίου, σε διάφορες χρονικές στιγμές. Αυτό επιτυγχάνεται με τη βοήθεια μιας βαλβίδας τεσσάρων ή έξι θυρών και δύο θέσεων.

Όταν το φέρον αέριο περιέχει και άλλες ουσίες, που καταγράφονται από τον ανιχνευτή του χρωματογράφου, η αναστροφή της ροής δημιουργεί διαταραχές στην καμπύλη έκλουσης, που έχουν τη μορφή χρωματογραφικών κορυφών και τις ονομάζουμε κορυφές δειγματοληψίας. Η κορυφή που σημειώνεται με Α, οφείλεται σε απλή αναστροφή της ροής, ενώ αυτή που σημειώνεται με Β οφείλεται σε διπλή αναστροφή της ροής για μικρό χρόνο  $t'$  και στη συνέχεια επαναφορά στην αρχική διεύθυνση ροής.

Αν οι ουσίες στο φέρον αέριο προέρχονται από ένα βραδύ φαινόμενο, που γίνεται στη χρωματογραφική στήλη, π.χ βραδεία χημική αντίδραση, τότε το ύψος ή το εμβαδόν των κορυφών δειγματοληψίας αντιστοιχεί στη συγκέντρωση ουσίας και έτσι μπορούμε να παρακολουθήσουμε την πορεία του φαινομένου

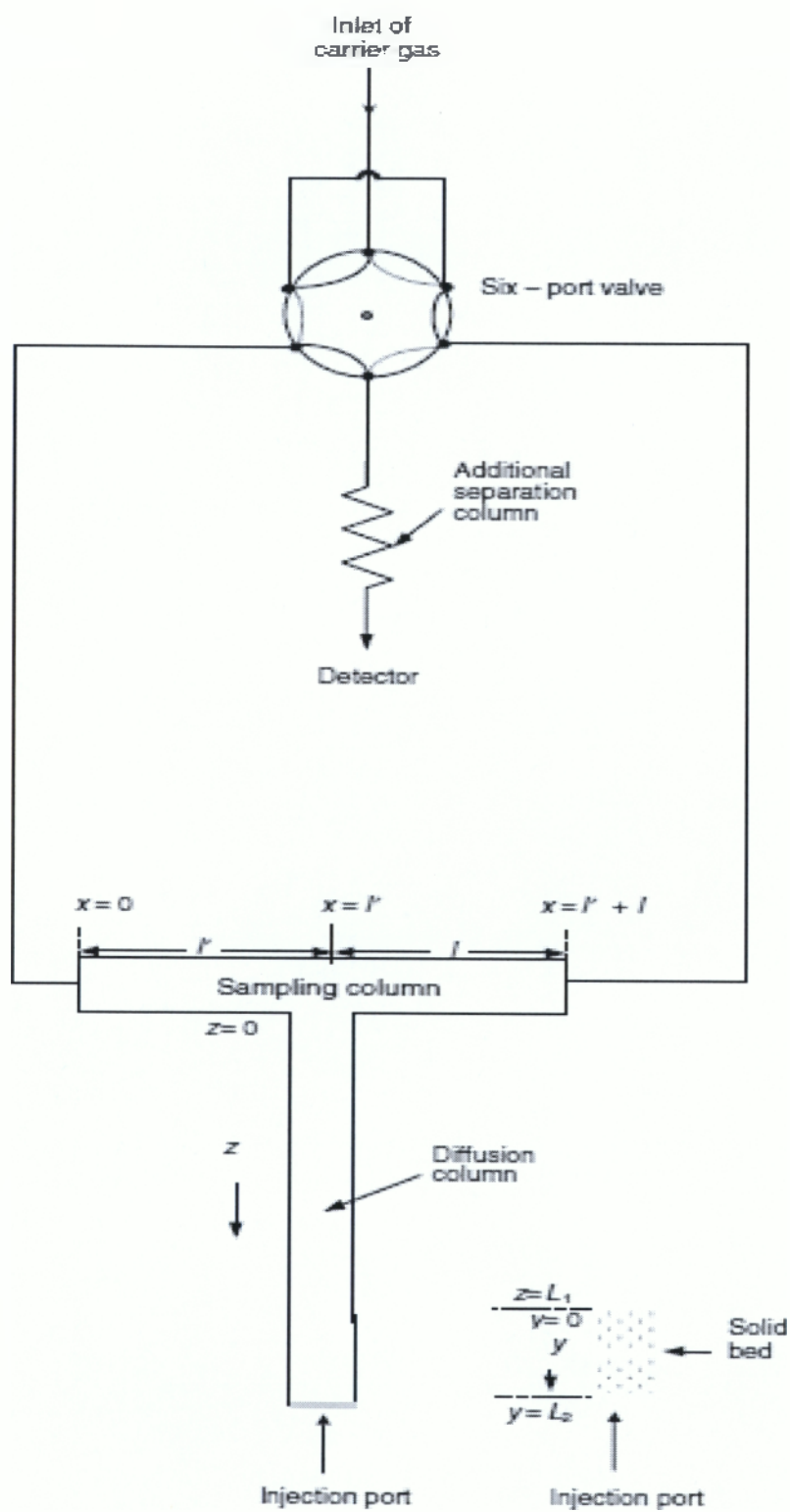
Η τεχνική της αναστρεφόμενης ροής έχει εφαρμοσθεί με επιτυχία στη μελέτη της ετερογενούς κατάλυσης, συντελεστών διάχυσης και συντελεστών μεταφοράς μάζας, ομογενούς κατάλυσης, σταθερών προσρόφησης, αλληλεπίδραση μεταξύ των συστατικών σε τροποποιημένους προσροφητές, κινητική ξήρανσης καταλυτών, σχετικών μοριακών αποκρίσεων, μοριακών διαμέτρων και κρισίμων όγκων αερίων, παραμέτρων Lennard-Jones, συντελεστών ταχύτητας εξαέρωσης καθαρών υγρών, συντελεστών ενεργότητας καθαρών υγρών, παραμέτρων σε δυαδικά υγρά μίγματα, διαλυμάτων πολυμερών, του πορώδους, της αλληλεπίδρασης μαρμάρου διοξειδίου του θείου και διοξειδίου του αζώτου, μελέτη της αλκοολικής ζύμωσης.



### 3.2 Συσκευές - Πειραματική διάταξη

Η πειραματική διάταξη της τεχνικής της αναστροφόμενης ροής είναι πολύ απλή και αποτελείται γενικά από τα ακόλουθα μέρη.

1. Μια στήλη δειγματοληψίας (sampling column), κατασκευασμένη από γυαλί, ανοξειδωτο χάλυβα ή άλλο υλικό οποιασδήποτε διαμέτρου (συνήθως 1/4 in) και συνολικού μήκους 0,8-2,5 β, ανάλογα με την εφαρμογή. Αυτή η στήλη είναι κενή ή γεμάτη από χρωματογραφικό υλικό ή καταλύτη ή και τα δύο μαζί. Η στήλη δειγματοληψίας είναι τοποθετημένη μέσα στον κλίβανο του χρωματογράφου.
2. Η στήλη διάχυσης (diffusion column), η οποία κατασκευάζεται από τα ίδια υλικά όπως και η στήλη δειγματοληψίας και συνδέεται κάθετα προς αυτήν, συνήθως στο μέσον της. Το άλλο άκρο της στήλης διάχυσης είναι κλειστό και από εκεί εισάγεται στο σύστημα το προς μελέτη συστατικό. Μπορεί να είναι κενή ή γεμάτη με προσροφητικό υλικό και το μήκος της είναι σχετικά μικρό (30-100 cm). Η στήλη διάχυσης μπορεί να είναι ευθεία ή κεκαμμένη, μέσα ή έξω από τον κλίβανο του χρωματογράφου.
3. Η στήλη δειγματοληψίας και η στήλη διάχυσης συνιστούν το κελί δειγματοληψίας (sampling cell). Αυτό, συνδέεται με την είσοδο του φέροντος αερίου και με τον ανιχνευτή με τέτοιο τρόπο, ώστε να επιτυγχάνεται η αναστροφή της ροής του φέροντος αερίου. Αυτό επιτυγχάνεται με τη βοήθεια μιας τετράθυρης ή εξάθυρης βαλβίδας, η οποία συνδέει τα δύο άκρα D1 και D2 της στήλης δειγματοληψίας με την είσοδο του φέροντος αερίου και τον ανιχνευτή όπως φαίνεται στο Σχ



### 3.3 Διαδικασία

Όταν μια μικρή ποσότητα του δείγματος εισάγεται στο κελί δειγματοληψίας τότε το δείγμα διαχέεται σιγά σιγά στο κελί με αποτέλεσμα να συμπαρασέρνεται από το φέρον αέριο(N) και να καταγραφεται απο τον ανιχνευτή. Αν δέν είχαν γίνει οι αντιστροφές της ροής, θα μπορούσε κανείς να αποκτήσει μια ασύμμετρη καμπύλη που μας εμποδίζει να δούμε την ακριβή ποσότητα που φτάνει στον ανιχνευτή, αλλά και τα διάφορα φυσικοχημικά φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα μεταξύ των φάσεων. Για να έχουμε αξιόπιστα μαθηματικούς τύπους για τους υπολογισμούς των διαφόρων παραμέτρων, μία σύντομη αναστροφή ροής εφαρμόζεται στη συνέχεια. Παράγει στενές, αρκετά συμμετρικά κορυφές, που ονομάζονται κορυφές του δείγματος, οι οποίες υπερτίθενται στην συνεχή ταινία χρωματογραφίας. Η ροή αντιστροφή καταγράφει τη συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας στη διασταύρωση των δύο στηλών ( $\chi = L'$ ), κατά τη στιγμή της αντιστροφής. Το πλάτος στο μισό ύψος είναι ίσο με τη διάρκεια της αναστροφής ροής. Προφανώς, ο χρόνος ροής αναστροφής (5-60 s) δεν διαρκεί αρκετά για να επιτρέψει το ποσό του δείγματος φθάνει στον ανιχνευτή από τον αντίστροφο τρόπο.



Εικ: Παράδειγμα κορυφών δειγματοληψίας στην αναστρεφόμενη ροή

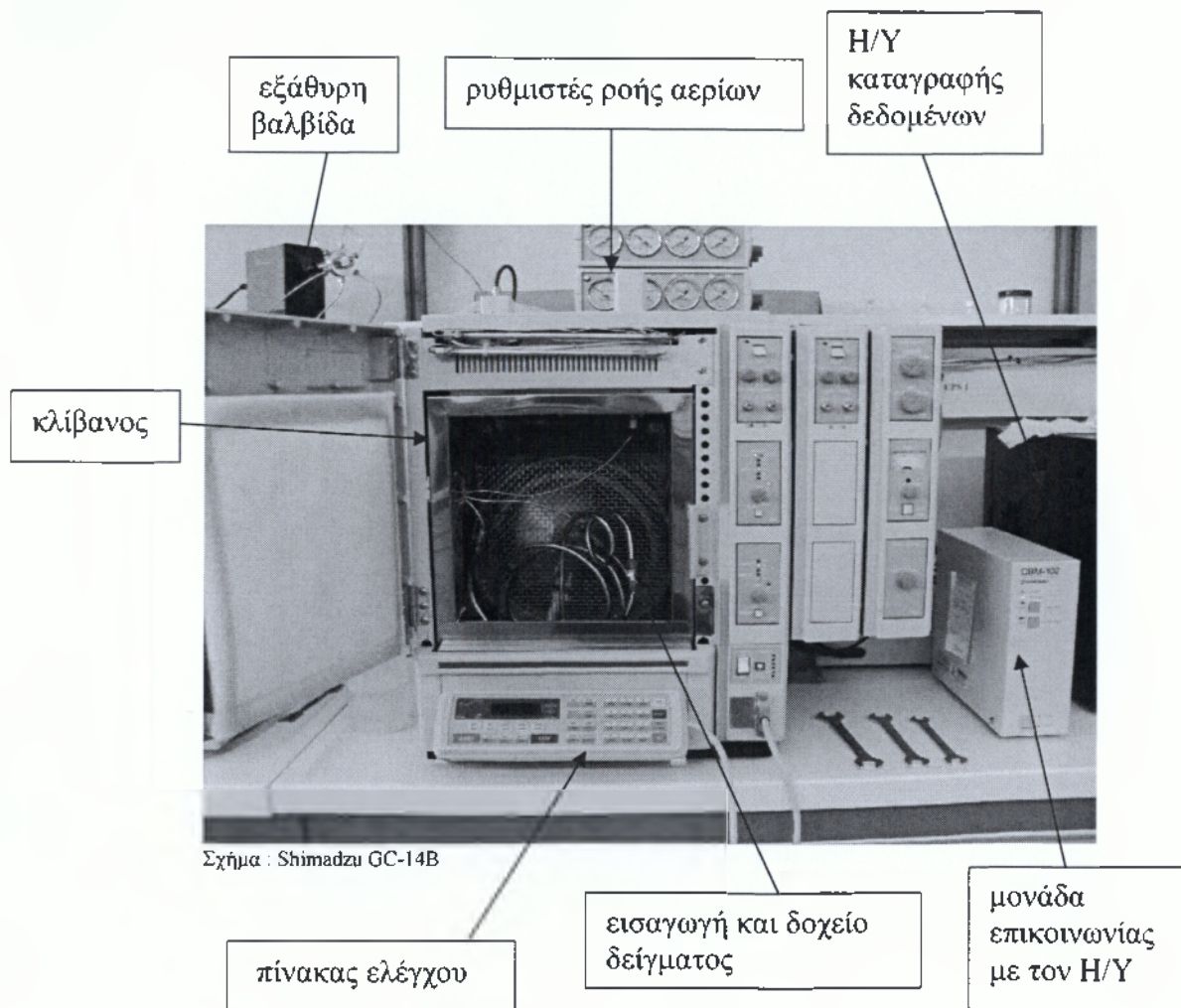
Έτσι το μόνο χρειαζόμαστε είναι το ύψος των κορυφών και ο χρόνος μεταξύ των διαφόρων κορυφών του δείγματος.

### 3.4 Πειραματικό μέρος

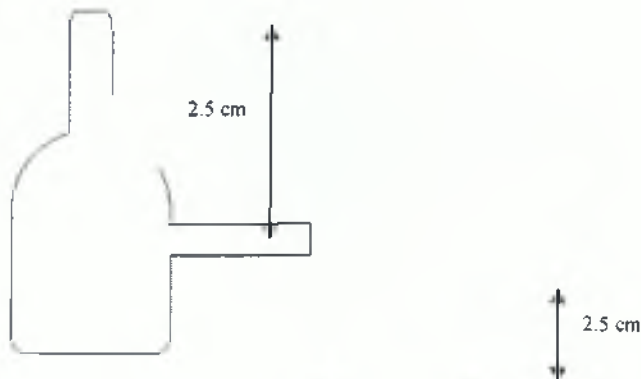
#### Α) Όργανα

Αέριος Χρωματογράφος:

Η πειραματική διαδικασία έγινε με τον αέριο χρωματογράφο GC-14B της εταιρίας Shimadzu χρησιμοποιώντας ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID).



Σχήμα : Shimadzu GC-14B



Σχήμα : σχηματική παράσταση γαλβανίου δοχείου που χρησιμοποιήθηκε στο πείραμα

## B) Μέθοδος

Τα πειράματα έγιναν σε τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες 313,15 , 323,15 , 333,15 και 343,15 K. Αυτές οι θερμοκρασίες έχουν επιλεγεί λόγω της κοινής τους που χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία τροφίμων και το μαγείρεμα .

Το χρονικό εύρος για τα πειράματα ήταν 250 λεπτά , αρκετός χρόνος για να έχουμε 29-30 κορυφές του δείγματος . Το δείγμα ήταν ένεση ενός μl λιμονενίου κάθε φορά με μικροσύριγγα στο κελίο δειγματοληψίας .

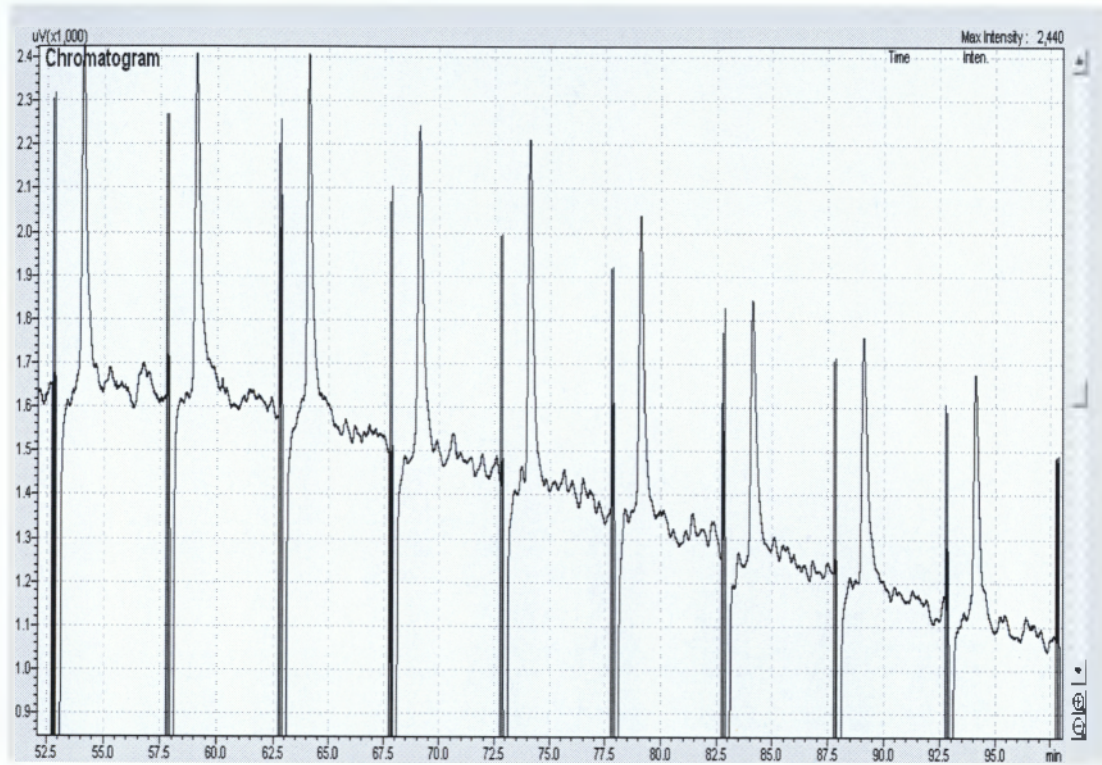
Χρησιμοποιήθηκε ήλιο ως φέρον αέριο , και χρησιμοποιήθηκε ένα μίγμα H<sub>2</sub> και καθαρού αέρα σε ίση αναλογία για να παρέχει φλόγα στον ανιχνευτή FID .

Για να έχουμε αξιόπιστα αποτελέσματα και στατιστικά στοιχεία σχετικά με την ακρίβεια των επαναλήψεων , κάθε πείραμα έχει γίνει τρεις φορές . Μερικά πειράματα έχουν γίνει περισσότερες από 3 φορές, επειδή τα αποτελέσματα δεν ήταν ικανοποιητικά , δηλαδή τα αποτελέσματα ήταν αρνητικά , εξαιτίας πιθανότατα καποιας βλάβης .

Η θεωρητική ανάπτυξη της RF - GC προβλέπεται συνήθως για τα αέρια . Ως εκ τούτου , με σημείο βρασμού στους 178 ° C , λιμονένιο δεν είναι στην αέρια κατάστασή του για τις θερμοκρασίες που χρησιμοποιούνται . Αυτό μπορεί να εξηγήσει τα αρνητικά αποτελέσματα που ελήφθησαν . Για την ακρίβεια , όλα τα αρνητικά αποτελέσματα που ελήφθησαν είναι για τη θερμοκρασία κάτω από 60 ° C.

Πρέπει να διευκρινιστεί ότι οι κορυφές του δείγματος εντάχθηκαν το χέρι . Σε ορισμένες χρωματογραφήματα , το σήμα βασικής γραμμής ήταν ασταθής ( εικ. ) και έτσι μπορεί να έχει προκληθεί σφάλμα για την μέτρηση του ύψους . Η προέλευση του θορύβου δεν έχει ακόμη προσδιοριστεί , αλλά είναι βέβαιο ότι οφείλεται σε αστάθεια ηλεκτρικού σήματος , διαρροή στο σύστημα , ελάττωμα ανιχνευτή , κλπ.





## 1. 4. Συμπεράσματα

### Αεριοχρωματογραφίας αναστρεφόμενης ροής

Έχουμε πειραματιστεί την τεχνική RF-GC που εφαρμόζεται για τα υλικά που βρίσκονται συνήθως στη βιομηχανία τροφίμων για πρώτη φορά. Λόγω του ότι, δεν ήμασταν σε θέση στην παρούσα εργασία για να δώσει τη σύγκριση των δεδομένων των αποτελεσμάτων μας με αξιόπιστες αναφορές. Παρ'όλα αυτά, τα δεδομένα έχουν χρησιμοποιηθεί με επιτυχία για τις ερμηνείες των φυσικοχημικών φαινομένων που συμβαίνουν στο λιμονένιο.

Φαίνεται ότι η χρήση αυτής της τεχνικής περιορίζεται από την παραδοχή ότι λιμονενίου συμπεριφέρεται σαν ένα αέριο, το οποίο είναι αληθές εν μέρει για τους ατμούς του, αλλά έχει μάλλον προκάλεσε τις αρνητικές τιμές μετά τον υπολογισμό των αποτελεσμάτων .

Λαμβάνοντας υπόψη τις μεγάλες τροποποιήσιμο παραμέτρους, μία βελτίωση στη διάταξη θα μπορούσε να γίνει από την μέση του άλλου σκάφους, με απλές διαστάσεις (π.χ. κυλινδρικού σχήματος), τα οποία θα μπορούσαν να επιτρέπονται ευκολότερο χειρισμό.

## Βιβλιογραφία

- (1) Poole, C. F., 2003. *The essence of Chromatography*, Amsterdam, Elsevier Science B.V, p. 2
- (2) Katsanos, N.A. and I. Georgiadou, 1980. Reversed—flow gas chromatography for studying heterogeneous catalysis. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 5, pp. 242–243.
- (3) Gavril, D., V. Loukopoulos, A. Georgaka, A. Gabriel and George Karaiskakis, 2005. Inverse gas chromatographic investigation of the effect of hydrogen in carbon monoxide adsorption over silica supported Rh and Pt–Rh alloy catalysts, under hydrogen-rich conditions. *Journal of Chromatography A* 1087, pp. 158-168
- (4) Georgaka, A., D. Gavril, V. Loukopoulos, G. Karaiskakis and B.E. Nieuwenhuys, 2008. H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> coadsorption effects in CO adsorption over nanosized Au/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Journal of Chromatography A* 1205, pp. 128-136
- (5) Bakaoukas, N., J. Kapolos, A. Koliadima and G. Karaiskakis, 2005. New gas chromatographic instrumentation for studying the action of sulfur dioxide on marbles. *Journal of Chromatography A* 1087, pp. 169-176
- (6) Shannon, J. C., D. L. Garwood and C. D. Boyer, 2009. Genetics and physiology of starch development in “Starch: Chemistry and Technology” (Whistler, R. and J. BeMiller. eds., 3<sup>rd</sup> ed.), Elsevier Academic Press, pp. 23–82
- (7) French, D., 1984. Organization of starch granules in “Starch: Chemistry and Technology”. (Whistler, R.L. et al. eds., 2<sup>nd</sup> ed.), Orlando, FL, Academic Press, pp. 184 – 247.
- (8) Sanchez-Rivera, M. M., E. Agama-Acevedo, L. A. Bello-Perez and S. L. Rodriguez-Ambriz, 2010. Starch Macromolecular Structure in “ Starches; Characterization, Properties and Applications” ( Bertolini, A. C., ed.), Boca Raton, FL, CRC Press, p. 37
- (9) Dollimore, D., P. Spooner and A. Turner, 1976. Review paper; The BET method of analysis of gas adsorption and its relevance to the calculation of surface area. *Surface Technology* 4, pp. 121-160
- (10) Branauer, S., Emmett, P. H. and E. Teller, 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society* 60, pp. 309–319



- (11) Farmakis, L., G. Karaiskakis and A. Koliadima, 2002. Investigation of the variation of the mass ration for large and small starch granules with the pH and ionic strength of the dispersing medium by sedimentation/Steric Field-Flow Fractionation. *Journal of Liquid Chromatography & related technologies* **25**, pp. 2135-2152
- (12) Science Photo Library, s.d. Wheat Starch Granules. [ online : <[http://www.sciencephoto.com/images/download\\_lo\\_res.html?id=661000059](http://www.sciencephoto.com/images/download_lo_res.html?id=661000059)> accessed March 21, 2011]
- (13) Lindeboom, N., P. R. Chang and R. T. Tyler, 2004. Analytical, Biochemical and Physicochemical Aspects of Starch Granule Size, with Emphasis on Small Granule Starches: A Review. *Starch/Starke* **56**, pp. 89–99
- (14) Evers, A. D., 1973. The size distribution among starch granules in wheat endosperm. *Starke*. **25**, pp. 303–304
- (15) Farmakis, L., G. Karaiskakis and A. Koliadima, 2002. Study of the influence of ionic strength and pH of the suspending medium on the size of wheat starch granules, measured by sedimentation/Steric field-flow fractionation. *Journal of Liquid Chromatography & related technologies* **25(2)**, pp. 167-183
- (16) Zheng, G. H. and F. W. Sosulski, 1997. Physicochemical properties of small granule starches. *AACC Annual Meeting*, San Diego.
- (17) Hoover, R., 2001. Composition, molecular structure and physiochemical properties of tuber and root starches: a review. *Carbohydrate Polymers* **45**, pp. 253-267
- (18) Gunaratne, A. and H. Corke, 2004. Analysis of Quality in “ Encyclopedia in Grain Science” ( Wrigley, C. W., H. Corke and C. Walker eds.), Amsterdam, Elsevier Academic Press, pp. 202-212
- (19) Schoch, T. J. and E. C. Maywald, 1956. Microscopic Examination of Modified Starches. *Analytical Chemistry* **28 (3)**, pp. 382-387
- (20) Colonna, P. and A. Buleon, 2010. Thermal transition of starch in “ Starches; Characterization, Properties and Applications” ( Bertolini, A. C., ed.), Boca Raton, Fl, CRC Press, p. 37