



**Universidad del Azuay**  
**Facultad de Ciencia y Tecnología**  
**Escuela de Ingeniería en Alimentos**

***Determinación de propiedades térmicas en tubérculos andinos  
mediante calorimetría.***

**Trabajo de graduación previo a la obtención del título de Ingeniero en  
Alimentos**

**Autor:**

**Christian Patricio Lata Reino**

**Director:**

**Piercósimo Tripaldi**

**Cuenca, Ecuador**

**2011**

## DEDICATORIA

A mi esposa Patricia por dar sentido a mi vida, con su ejemplo y amor motivó día a día que este proyecto se cumpla.

A mis hijos Lizbeth, Franklin y Gabriela, quienes son la razón de seguir esforzándome con humildad en el cumplimiento de todos los proyectos de mi vida.

A mis padres Luis, Blanca, por ser mi ejemplo de lucha, sacrificio, honestidad, dedicación y por enseñarme que toda gran recompensa requiere de un gran esfuerzo.

A mis hermanos Richard y Henry por ser mis fieles amigos y apoyarme en los momentos buenos y malos de mi vida.

Gracias a todos ustedes.

Los llevo en mi alma y en mi corazón

Christian Patricio.

## AGRADECIMIENTO

Quiero agradecer a Dios por concederme fortaleza y sabiduría para el alcance de este anhelado logro. A mi esposa por brindarme todo el amor, paciencia y apoyo incondicional. A mis padres por su ejemplo de vida, quienes con cariño supieron guiarme.

De manera sincera a mi director de tesis Doctor Piercósimo Tripaldi, por su paciencia y dedicación en la realización de este trabajo.

Un especial agradecimiento al Ingeniero Cristian Rojas por apoyarme en la realización de este proyecto.

A las autoridades de la Facultad de Ciencia y Tecnología, a todos mis maestros quienes supieron guiarme en la etapa universitaria y a todas aquellas personas que de una manera u otra contribuyeron para la realización de este trabajo.

Christian Patricio.

## INDICE DE CONTENIDOS

|                           |          |
|---------------------------|----------|
| Dedicatoria.....          | II       |
| Agradecimientos.....      | III      |
| Índice de contenidos..... | IV       |
| Índice de figuras.....    | IX       |
| Índice de Tablas.....     | XIV      |
| Resumen.....              | XVI      |
| Abstract.....             | XVII     |
| <br>                      |          |
| <b>INTRODUCCIÓN.....</b>  | <b>1</b> |

### CAPÍTULO I: LOS TUBÉRCULOS

|   |    |
|---|----|
| 1.1. Conceptos y generalidades .....      | 3  |
| 1.2. Tipos.....                           | 4  |
| 1.2.1. El Melloco.....                    | 5  |
| 1.2.1.1. Descripción y generalidades..... | 5  |
| 1.2.1.2. Distribución y cultivo.....      | 6  |
| 1.2.1.3. Morfología.....                  | 7  |
| 1.2.1.4. Composición Química.....         | 8  |
| 1.2.2. La Oca.....                        | 8  |
| 1.2.2.1. Descripción y generalidades..... | 8  |
| 1.2.2.2. Distribución y cultivo.....      | 10 |

|          |                                  |    |
|----------|----------------------------------|----|
| 1.2.2.3. | Morfología.....                  | 10 |
| 1.2.2.4. | Composición Química.....         | 11 |
| 1.2.3.   | El Camote.....                   | 12 |
| 1.2.3.1. | Descripción y generalidades..... | 12 |
| 1.2.3.2. | Distribución y cultivo.....      | 13 |
| 1.2.3.3. | Morfología.....                  | 14 |
| 1.2.3.4. | Composición Química.....         | 15 |
| 1.3.     | Conclusiones.....                | 15 |

## **CAPÍTULO II: ACTIVIDAD DE AGUA**

|        |  |    |
|--------|--|----|
| 2.1.   | Introducción.....  | 16 |
| 2.2.   | Criterios de equilibrio.....                                 | 17 |
| 2.3.   | Soluciones ideales (Ley de Raoult's).....                    | 22 |
| 2.4.   | Ley de Henry.....  | 24 |
| 2.5.   | Propiedades Coligativas.....                                 | 25 |
| 2.5.1. | Punto de Ebullición.....                                     | 25 |
| 2.5.2. | Disminución del punto de congelación.....                    | 30 |
| 2.5.3. | Presión Osmótica.....  | 34 |
| 2.6.   | Actividad de Agua.....                                       | 37 |
| 2.7.   | Métodos para elegir la actividad de agua.....                | 39 |
| 2.7.1. | Métodos basados en las propiedades coligativas del agua..... | 39 |
| 2.7.2. | Métodos Isopiésticos.....                                    | 39 |
| 2.7.3. | Métodos de Intervalos.....                                   | 43 |

|        |   |    |
|--------|---|----|
| 2.7.4. | Método de Interpolación gráfica.....                    | 44 |
| 2.7.5. | Métodos Higrométricos.....                              | 45 |
| 2.7.6. | Métodos basados en la higroscopicidad de las sales..... | 46 |
| 2.8.   | Efectos de la temperatura en la actividad de agua.....  | 46 |
| 2.9.   | Efectos de la presión en la actividad de agua.....      | 47 |

### **CAPÍTULO III: ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL**

|        |   |    |
|--------|---|----|
| 3.1.   | Introducción.....   | 48 |
| 3.2.   | Principios.....   | 49 |
| 3.3.   | Métodos del análisis térmico.....   | 53 |
| 3.3.1. | Características de los métodos del análisis térmico.....  | 55 |
| 3.3.2. | Aplicaciones para el uso del Análisis Térmico Diferencial (DTA)<br>y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)..... | 66 |
| 3.3.3. | Aspectos termodinámicos del análisis térmico.....   | 67 |
| 3.4.   | Instrumentación.....  | 71 |
| 3.4.1. | Los sensores.....   | 71 |
| 3.4.2. | Crisoles y sostenedores de la muestra.....  | 79 |
| 3.4.3. | El horno, sensores de temperatura de calentamiento, enfriamiento,<br>y control atmosférico.....                     | 82 |
| 3.5.   | Medición de la Temperatura.....   | 85 |
| 3.6.   | Control del calentamiento de la temperatura.....  | 85 |
| 3.6.1. | Calibración de la temperatura.....  | 86 |

|        |   |    |
|--------|---|----|
| 3.7.   | Registro de la Señal.....                               | 89 |
| 3.8.   | Condiciones experimentales.....                         | 90 |
| 3.9.   | Cálculos analíticos de una curva DTA o DSC.....         | 91 |
| 3.9.1. | El uso de las ecuaciones de transferencia de calor..... | 93 |
| 3.9.2. | El uso de las ecuaciones de la reacción.....            | 98 |
| 3.9.3. | Construcción de la línea base.....                      | 99 |

## **CAPÍTULO IV: PROPIEDADES TÉRMICAS DE LOS ALIMENTOS**

### **CALOR ESPECÍFICO**

|        |  |     |
|--------|--|-----|
| 4.1.   | Introducción.....                                  | 101 |
| 4.2.   | Método para calcular el calor específico.....      | 102 |
| 4.3.   | Predicción del calor específico en alimentos.....  | 104 |
| 4.4.   | Métodos para la medición del calor específico..... | 107 |
| 4.4.1. | Método de la Mezcla.....                           | 108 |
| 4.4.2. | Método de la Placa Guardada.....                   | 109 |
| 4.4.3. | Método de Comparación Calorimétrica.....           | 110 |
| 4.4.4. | Método del Calorímetro adiabático Agrícola.....    | 113 |
| 4.4.5. | Método Diferencial de Barrido (DSC).....           | 114 |

## **CAPITULO V: DESARROLLO EXPERIMENTAL**

|      |                                  |     |
|------|----------------------------------|-----|
| 5.1. | Preparación de las muestras..... | 117 |
|------|----------------------------------|-----|

|   |     |
|---|-----|
| 5.2. Elaboración de las cámaras de actividad de agua y acondicionamiento de las muestras..... | 118 |
| 5.3. Funcionamiento del equipo Linseis DSC.....   | 119 |
| 5.4. Manejo del programa de análisis térmico tawin.....                                       | 123 |
| 5.5. Ingreso de datos a Excel.....  | 138 |
| 5.6. Cálculo del calor específico en el programa Excel.....                                   | 140 |
| 5.7. Cálculos y resultados del calor específico.....  | 144 |
| <b>CONCLUSIONES</b> .....   | 164 |
| <b>REFERENCIAS</b> .....  | 166 |
| <b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....   | 169 |

## ÍNDICE DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| Figura 1. Procesos de la tuberización.....   | 3  |
| Figura 2. Tipos de mellocos.....   | 5  |
| Figura 3. Tipos de ocas.....   | 9  |
| Figura 4. Tipo de camote.....  | 12 |
| Figura 5. Diagrama de Dühring para soluciones de NaCl.....                             | 30 |
| Figura 6. Osmómetro que muestra las condiciones de equilibrio.....                     | 34 |
| Figura 7. Método de secado.....  | 40 |
| Figura 8. Representación esquemática de los tres sistemas de análisis térmico.....     | 55 |
| Figura 9. Diferencia de dispositivos de termo análisis.....                            | 56 |
| Figura 10. Calorímetro diferencial de barrido con dispositivo de baja temperatura..... | 56 |
| Figura 11. Diseño del Método de potencia compensada DSC.....                           | 58 |
| Figura 12. Tipo DSC en cilindro.....   | 60 |
| Figura 13. Tipo DSC en disco.....  | 60 |
| Figura 14. Diseño del Método de flujo de calor DSC.....                                | 61 |
| Figura 15. Dispositivo de termoanálisis - Termogravimetría simultaneo.....             | 63 |
| Figura 16. Equipo de análisis termo mecánico.....                                      | 64 |
| Figura 17. Equipo de análisis termo dinámico.....                                      | 65 |
| Figura 18. Analizador de gases.....  | 65 |
| Figura 19. Equipo de dilatometría.....   | 66 |

|   |     |
|---|-----|
| Figura 20. Cálculo de las áreas de los picos en las curvas DTA.....   | 69  |
| Figura 21. Cálculo de las áreas de los picos en las curvas DTA.....   | 69  |
| Figura 22. Cálculo de las áreas de los picos en las curvas DTA.....   | 73  |
| Figura 23. El DTA – DSC en serie.....   | 76  |
| Figura 24. Ejemplos comerciales DTA y DSC sensor de ensamblajes.....  | 77  |
| Figura 25. Fotografías de tipos de crisoles.....  | 81  |
| Figura 26. Diseños de crisoles.....   | 82  |
| Figura 27. DSC conjunto con el sistema de enfriamiento.....   | 84  |
| Figura 28. Las temperaturas en una curva DTA o DSC.....   | 87  |
| Figura 29. Forma general de la salida del DTA para la fusión y la congelación de un<br>metal puro en condiciones ideales.....                     | 90  |
| Figura 30. Curvas DTA o DSC.....  | 92  |
| Figura 31. La diferencia de temperatura medida por la curva de termopares<br>en el material cuando hay un cambio en la conductividad térmica..... | 93  |
| Figura 32. Área de medición con el cambio de línea de base.....   | 100 |
| Figura 33: Método de placa guardada.....  | 110 |
| Figura 34. Método de comparación calorimétrica.....   | 111 |
| Figura 35. Curvas de enfriamiento en comparación calorimétrica.....   | 112 |
| Figura 36. Termograma para la determinación del calor específico en un DSC.....   | 114 |
| Figura 37. Preparación de muestras.....   | 117 |
| Figura 38. Cámaras herméticas a diferentes actividades de agua.....   | 118 |
| Figura 39. Encendido de la termobalanza.....  | 119 |

|   |     |
|---|-----|
| Figura 40. Apertura de la balanza.....                                      | 120 |
| Figura 41. Accionamiento de lift para el ascenso del horno.....             | 120 |
| Figura 42. Colocación de las muestras en la termobalanza.....               | 121 |
| Figura 43. Accionamiento de lift para el descenso del horno.....            | 121 |
| Figura 44. Conexión de la bomba de aire.....                                | 122 |
| Figura 45. Cerrado de la balanza.....                                       | 122 |
| Figura 46. Revisión del flujo de agua de refrigeración.....                 | 123 |
| Figura 47. Ingreso al programa tawin.....                                   | 123 |
| Figura 48. Ingreso al TG+DTA.....   | 124 |
| Figura 49. Ingreso a settings.....  | 124 |
| Figura 50. Ingreso de datos de calibración de la termobalanza.....          | 125 |
| Figura 51. Ingreso de datos TG.....   | 125 |
| Figura 52. Ingreso de la muestra formato GPR.....                           | 126 |
| Figura 53. Ingreso de los datos en DTA.....                                 | 126 |
| Figura 54. Ingreso del nombre de la muestra formato TPR.....                | 127 |
| Figura 55. Ingreso a temperatura profile.....                               | 127 |
| Figura 56. Ingreso del incremento, temperatura final y potencia máxima..... | 128 |
| Figura 57. Ingreso a current values.....                                    | 128 |
| Figura 58. Revisión de la temperatura actual.....                           | 129 |
| Figura 59. Calibradores manuales de la termobalanza.....                    | 130 |
| Figura 60. Pantalla indicadora de la calibración de la termobalanza.....    | 130 |
| Figura 61. Calibración automática de la termobalanza.....                   | 131 |
| Figura 62. Inicio del análisis de la termobalanza.....                      | 131 |

|  |     |
|--|-----|
| Figura 63. Curvas dibujadas por la termobalanza.....                           | 132 |
| Figura 64. Ubicación del programa ta.exe.....                                  | 133 |
| Figura 65. Ingreso en new .....  | 133 |
| Figura 66. Ingreso del nombre de la curva.....                                 | 134 |
| Figura 67. Ingreso a Load Data.....  | 134 |
| Figura 68. Ventana de sección de las curvas dibujadas por la termobalanza..... | 135 |
| Figura 69. Parámetros de la curva.....   | 135 |
| Figura 70. Curva de barrido de la muestra.....                                 | 136 |
| Figura 71. Ingreso a ASCII-Export.....   | 136 |
| Figura 72. Selección de archivo.....   | 137 |
| Figura 73. Cambio de formato Ansi de la curva termográfica. ....               | 137 |
| Figura 74. Ingreso a Excel 2003.....   | 138 |
| Figura 75. Archivos de Excel 2003.....   | 138 |
| Figura 76. Ubicación de todos los datos de Excel 2003.....                     | 139 |
| Figura 77. Especificaciones para datos de Excel.....                           | 139 |
| Figura 78. Datos interpretados en formato Excel.....                           | 140 |
| Figura 79. Sección de datos.....   | 140 |
| Figura 80. Sección del tipo de grafico.....                                    | 141 |
| Figura 81. Ingreso de datos de una base.....                                   | 141 |
| Figura 82. Sección de línea de tendencia.....                                  | 141 |
| Figura 83. Sección de la ecuación.....   | 142 |
| Figura 84. Cálculo del mv base.....  | 142 |
| Figura 85. Calor específico del camote.....                                    | 145 |

|  |     |
|--|-----|
| Figura 86. Calor específico no corregido del camote.....                     | 145 |
| Figura 87. Calor específico del camote al 5% de humedad.....                 | 146 |
| Figura 88. Calor específico no corregido del camote al 5% de humedad.....    | 147 |
| Figura 89. Calor específico del camote al 50% de humedad.....                | 148 |
| Figura 90. Calor específico no corregido del camote al 50% de humedad.....   | 148 |
| Figura 91. Calor específico del camote al 75% de humedad.....                | 149 |
| Figura 92. Calor específico no corregido del camote al 50% de humedad.....   | 150 |
| Figura 93. Calor específico de la oca.....                                   | 151 |
| Figura 94. Calor específico corregido de la oca.....                         | 151 |
| Figura 95. Calor específico de la oca al 5% de humedad.....                  | 152 |
| Figura 96. Calor específico no corregido de la oca al 5% de humedad.....     | 153 |
| Figura 97. Calor específico de la oca al 50% de humedad.....                 | 154 |
| Figura 98. Calor específico no corregido de la oca al 50% de humedad.....    | 154 |
| Figura 99. Calor específico de la oca al 75% de humedad.....                 | 155 |
| Figura 100. Calor específico no corregido de la oca al 75% de humedad.....   | 156 |
| Figura 101. Calor específico del melloco en condiciones naturales.....       | 157 |
| Figura 102. Calor específico del melloco no corregido.....                   | 157 |
| Figura 103. Calor específico del melloco al 5% de humedad.....               | 159 |
| Figura 104. Calor específico no corregido del melloco al 5% de humedad.....  | 159 |
| Figura 105. Calor específico del melloco al 50% de humedad.....              | 160 |
| Figura 106. Calor específico no corregido del melloco al 50% de humedad..... | 161 |
| Figura 107. Calor específico del melloco al 75% de humedad.....              | 162 |
| Figura 108. Calor específico no corregido del melloco al 75% de humedad..... | 162 |

**ÍNDICE DE TABLAS**

|  |     |
|--|-----|
| Tabla 1. Composición química del melloco en porcentajes.....   | 8   |
| Tabla 2. Composición química de la oca en porcentajes.....   | 11  |
| Tabla 3. Composición química del camote en porcentajes.....  | 15  |
| Tabla 4. Sustancias y su actividad de agua a diversas temperaturas.....                                  | 42  |
| Tabla 5. Actividad de agua a partir del ácido sulfúrico a diferentes concentraciones y temperaturas..... | 42  |
| Tabla 6. Aplicaciones de los métodos de análisis térmico.....  | 67  |
| Tabla 7. DTA Y DSC respuesta del sensor de temperatura.....  | 73  |
| Tabla 8. Tipos de crisoles: materiales y tipos.....  | 80  |
| Tabla 9. Materiales para la calibración de la temperatura.....   | 88  |
| Tabla 10. Predicción de valores de calor específico de los componentes a 20°C.....                       | 107 |
| Tabla 11. Datos de pesos de los tubérculos en estudio.....   | 119 |
| Tabla 12. Cálculos del calor específico en mg.....   | 143 |
| Tabla 13. Datos del camote en condiciones naturales.....   | 145 |
| Tabla 14. Calor específico del camote corregido.....   | 146 |
| Tabla 15. Datos del camote al 5% de humedad.....   | 146 |
| Tabla 16. Calor específico del camote al 5% de humedad.....  | 147 |
| Tabla 17. Datos del camote al 50% de humedad.....  | 147 |
| Tabla 18. Calor específico corregido del camote al 50% de humedad.....                                   | 149 |
| Tabla 19. Datos del camote al 75% de humedad.....  | 149 |

|  |     |
|--|-----|
| Tabla 20. Calor específico corregido del camote al 75% de humedad.....                                     | 150 |
| Tabla 21. Datos de la oca en condiciones naturales.....  | 150 |
| Tabla 22. Calor específico corregido de la oca.....  | 152 |
| Tabla 23. Datos de la oca al 5% de humedad.....  | 152 |
| Tabla 24. Calor específico corregido de la oca al 5% de humedad.....                                       | 153 |
| Tabla 25. Datos de la oca al 50% de humedad.....   | 153 |
| Tabla 26. Calor específico corregido de la oca al 50% de humedad.....                                      | 155 |
| Tabla 27. Datos de la oca al 75% de humedad.....   | 155 |
| Tabla 28. Calor específico corregido de la oca al 75% de humedad.....                                      | 156 |
| Tabla 29. Datos del melloco en condiciones naturales.....  | 156 |
| Tabla 30. Calor específico corregido del melloco.....  | 158 |
| Tabla 31. Datos del melloco al 5% de humedad.....  | 158 |
| Tabla 32. Calor específico corregido del melloco al 5% de humedad.....                                     | 160 |
| Tabla 33. Datos del melloco al 50% de humedad.....   | 160 |
| Tabla 34. Calor específico corregido del melloco al 50% de humedad.....                                    | 161 |
| Tabla 35. Datos del melloco al 75% de humedad.....   | 161 |
| Tabla 36. Calor específico corregido del melloco al 75% de humedad.....                                    | 163 |
| Tabla 37. Resultados del calor específico de los tubérculos a diferentes niveles de actividad de agua..... | 164 |

## RESUMEN

Para determinar el calor específico de tres tipos de tubérculos: oca, camote y melloco, se utilizó cámaras herméticas de diferente concentración de ácido sulfúrico proporcionando diferentes niveles de actividad de agua. Mediante el equipo LINSEIS DSC se obtuvieron los gráficos que relacionan el flujo de calor que entra en la muestra y la temperatura aplicada, para ser analizadas con el método de Calorimetría Diferencial de Barrido utilizando el programa TAWIN (termo análisis windows) y calculado en tablas de excel. Siendo el resultado de esta investigación un gran aporte de datos experimentales confiables sobre una propiedad térmica en especies alimenticias autóctonas poco estudiadas.

## **ABSTRACT**

To determine the specific heat of the three types of tubers like sweet potato, melloco and oca. We had used some hermetic rooms with different proportion of sulfuric acid and they had supplied different levels of water. Thanks to the use of linseis equipment we could obtain several charts which have provided the relation between the heat flux and the calometria of the tawin program. Also its calculation can be done by excel. As an outcome there is a great support of experimental and trustful information, about this termica property in feeding species and their less studies.

Lata Reino Christian Patricio

Trabajo de graduación

Dr. Piercósimo Tripaldi

Junio del 2011

## **DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES TÉRMICAS EN TUBÉRCULOS ANDINOS MEDIANTE CALORIMETRÍA**

### **INTRODUCCIÓN**

Los tubérculos son ampliamente difundidos en nuestro país, no obstante, hay ciertas variedades, tales como: Melloco, Oca y Camote; de los cuales no existe suficiente información técnica agrícola, ni tampoco datos físico-químicos de utilidad para cálculos en Ingeniería de Alimentos. Bajo este contexto la aplicación de diferentes métodos para determinar sus propiedades físicas y químicas serían de gran ayuda en el estudio de estas variedades.

Partiendo de que los tubérculos están compuestos de una considerable cantidad de agua, esta información es de gran importancia ya que determinan en buena parte las características propias de cada tubérculo, por lo que al conocer su actividad de agua, se puede interpretar aspectos como: ganancia o pérdida de humedad, crecimiento de microorganismos, cinética de las reacciones de deterioro, cambios de sabor, aroma, textura, estabilidad y conservación en general.

Al relacionar estos diferentes niveles de actividad de agua con los métodos de análisis térmico se puede determinar el calor específico que es de gran utilidad para el estudio de muchos procesos y la medición de importantes propiedades físicas y químicas que se producen cuando un material se somete a calentamiento, mediante utilización del método de calorimetría diferencial de barrido (DSC) donde la muestra y la referencia se calientan independientemente, se puede medir directamente la diferencia en flujo de calor para mantener una temperatura igual en ambas.

Los datos se obtienen en forma de entradas diferenciales de calor en función de la temperatura. Con estos datos se pueden obtener temperaturas y entalpías de transición o de reacción y la caracterización de sus propiedades térmicas, con la finalidad de buscar datos experimentales para el cálculo del calor específico en estos tubérculos.

Por consiguiente, el trabajo realizado presenta una aplicación del método de calorimetría diferencial de barrido para obtener el calor específico en diferentes tipos de tubérculos, acondicionados en cámaras de ácido sulfúrico de diferente concentración.

## CAPITULO 1 LOS TUBÉRCULOS

### 1.1 Concepto y Generalidades

Los tubérculos son tipos de tallos subterráneos engrosados modificados, su engrosamiento se origina en el extremo distal de los rizomas; lo que da inicio al proceso de la tuberización que se produce de 3 a 5 semanas, durante esta etapa se puede formar un gran número de tubérculos, siendo generalmente dos a cuatro por cada tallo en donde almacenan sus nutrientes que están formados principalmente de almidón, mientras que la parte externa de la planta a medida que produce energía para la elaboración de estos tubérculos se va agotando y muere, quedando los tubérculos como reserva bajo tierra.



**Figura 1.** Proceso de la tuberización

**Fuente:** DEBOUK, D [1]. 1995. Origen de las Raíces Andinas, Tubérculos andinos. 1era Edición. Universidad Nacional de Cajamarca. Perú. 9 Páginas.

Los tubérculos se encuentran altamente desarrollados en las tierras bajas, cálido-húmedas, su agricultura es más antigua que la agricultura de semillas, y en su mayor parte pueden ser cosechados y plantados a la vez en el mismo sitio y no requieren cuidados especiales; se plantan enterrando un tallo, trozos del mismo con nudos (ojos) o tubérculos de cuatro a cinco centímetros de diámetro. La cosecha se realiza cuando la hoja esté lacia. El tubérculo se extrae del suelo a mano o mediante un arado.

## 1.2 Tipos

Existen más de mil cuatrocientas variedades de tubérculos, de cuyas especies puras se consiguen híbridos. Los suelos más adecuados para su cultivo son los francos, ligeramente arenosos y ricos en mantillo. Necesita gran cantidad de abono orgánico, de treinta mil a cincuenta mil kilogramos de estiércol por hectárea. Los tubérculos tienen forma cilíndrica, ovalada, falcada, fusiforme apical y fusiforme a ambos extremos. En lo que se refiere a colores existen tubérculos blancos, amarillos, rosados, rojos, púrpuras y algunos jaspeados a dos colores, pero los colores más frecuentes son los blancos y amarillos.

Los tubérculos son ampliamente difundidos en nuestro país, no obstante, existen ciertas variedades, tales como: Melloco, Oca y Camote; de los cuales no existe suficiente información técnica agrícola, ni tampoco datos físico-químicos de utilidad para cálculos en Ingeniería de Alimentos. Bajo este contexto se pretende estudiar estas variedades con la finalidad de buscar datos para fomentar el uso y consumo que va a depender en gran medida del conocimiento que se disponga sobre sus principales componentes químicos y de las características físicas, nutricionales y funcionales que se atribuyen para orientar posibles usos y aplicaciones.

### 1.2.1 El melloco

El melloco es un tubérculo de mucha importancia en nuestro país por su consumo y porque es una especie que resiste a las heladas a comparación de otros tubérculos andinos por lo que se le puede sembrar en diversidad de sitios.

#### 1.2.1.1 Descripción y generalidades.

**Clase:** Dicotiledóneas

**Orden:** Centrospermas

**Familia:** Basellaceae

**Género:** Ullucus

**Especie:** Tuberosus



**Figura 2.** Tipos de mellocos

**Fuente:** NARANJO, P [2].1994. Plantas alimenticias del Ecuador. Borgoft Pedersen Editorial. 283 pág. Quito.

El lugar de origen del melloco, aún no está definido se han observado plantas consideradas como silvestres en el Departamento del Cusco, Perú, donde se conocen

con los nombres de: *Kitalisas*, *atoclisas* y *Kipa ullucus*, y son tubérculos amargos no comestibles.

El melloco pertenece a la familia Basellaceae y consta de 4 géneros diferenciados morfológicamente. El género *Anredera*, que se encuentra desde el sur de los Estados Unidos hasta Argentina y Brasil, cuyo mayor número de especies se ubican en la Región Andina Central. *Tournoméa*, que es mono típico (que tiene una sola especie) y, se encuentra en el sur de Colombia y norte de Ecuador. *Bassella*, género con cinco especies, es nativo del Centro y Sur de África y Madagascar, dentro de este género sobre-sale la especie *Basella alba* que se cultiva por sus hojas comestibles, conocidas como espinaca de Nueva Zelandia y el género *Ullucus* que está relacionado lejanamente con los tres anteriores y es el único que produce estolones tuberosus, y tiene una sola especie que puede ser dividida en dos subespecies.

#### **1.2.1.2 Distribución y cultivo**

Es nativa del Altiplano, donde se cultiva por su tubérculo y hojas comestibles. Se cultiva a más de 2.800 msnm en Bolivia, Colombia, Ecuador y Perú, pudiéndose también encontrar en Argentina y Chile.

El melloco crece desde el nivel del mar hasta los 4.000 metros. Prefiere los climas frescos, húmedos, y es resistente a las heladas; el clima cálido fomenta su desarrollo, pero minimiza la producción de tubérculos. Tolerancia bien suelos poco nutritivos, así como ácidos o arenosos, prefiriendo sin embargo el humus denso, bien drenado, con un pH entre 5.5 y 6.5. Soporta las sequías, pero en época de crecimiento requiere unos 800 a 1400 mm de precipitaciones. El sol abundante es imprescindible para las variedades más difundidas, con entre 10 y 14 horas de período diurno, aunque las variedades más australes de Chile y Argentina parecen no tener los mismos requisitos.

El medio de difusión más frecuente es el replante de tubérculos; del mismo modo pueden utilizarse los esquejes de tallo o incluso el tubérculo fraccionado. Mientras la temperatura esté por encima de los 18°C, los brotes aparecen rápidamente; al acortarse el período diurno, la planta produce más estolones y los engrosa, formando nuevos tubérculos. Los agricultores suelen elevar el nivel de la tierra alrededor del tallo a medida que aparecen tubérculos para fomentar el crecimiento de otros. Su madurez insume entre 5 y 9 meses, y es más lenta a mayores altitudes.

### **1.2.1.3 Morfología**

**Tallo:** El melloco contiene de 3 a 6 tallos aéreos, cuya altura varía de 30 a 80 cm., son carnosos, con 3 a 5 aristas, generalmente retorcidos y de coloración verde, rosada o púrpura. Sus hábitos de crecimiento más comunes son erectos, rastreros y semirastreros.

**Hoja:** Son simples, alternas de pecíolos largos y láminas gruesas y succulentas de color verde oscuro en el haz y más claro y a veces pigmentado de púrpura en el envés. Su tamaño varía de 4 a 8 cm de largo por 4 a 7 cm de ancho y presenta diferentes formas.

**Flores:** Las flores tienen forma de estrella y se componen de un perigonio de 5 pétalos de color amarillo y a veces pigmentado de púrpura hacia el ápice. Los pétalos los son largos agudos y retorcidos, opuestos a cada tépalo existe un estambre pequeño y al centro de la flor sobresale un ovario súpero ovoide y globoso que termina en un estigma redondeado, tiene además dos sépalos de color rosa.

#### 1.2.1.4 Composición química.

El contenido de materia seca oscila entre 14 y 20%, para este estudio el melloco se encuentra en estado fresco y tiene el siguiente contenido:

**Tabla 1.** Composición química del melloco en porcentajes.

| <b>Tubérculo</b> | <b>%<br/>Humedad</b> | <b>% Cenizas</b> | <b>%<br/>Proteínas</b> | <b>% Grasa</b> | <b>% Fibra</b> | <b>%<br/>Carbohidratos</b> |
|------------------|----------------------|------------------|------------------------|----------------|----------------|----------------------------|
| <b>Melloco</b>   | 81.08                | 1.18             | 3.78                   | 10.88          | 11.64          | 72.53                      |

Dentro de los minerales, varios autores resaltan los contenidos de fósforo, lo que sería una ventaja muy particular del melloco en la alimentación humana.

#### 1.2.2 La oca

##### 1.2.2.1 Descripción y generalidades.

**Clase:** Magnoliopsida

**Orden:** Geraniales

**Familia:** Oxalidaceae

**Género:** Oxalis

**Especie:** Tuberosa



**Figura 3.** Tipos de oca

**Fuente:** HERNÁNDEZ, J.E [3]. 1992. REA, J. 1992. Cultivos, Raíces Andinas. Editorial. 163 Pág. Roma.

La Oca es el nombre quechua de una planta oriunda de los Andes, que es uno de los cultivos más antiguos de dicha región con casi 8,000 años de antigüedad. Se han encontrado restos de sus tubérculos comestibles en tumbas de la costa, lejos de sus lugares de cultivo originales.

En los Altos Andes sólo el cultivo de la papa es más importante que el de la Oca. Su agradable sabor y diversos colores brillantes resultan interesantes para impulsar su producción a gran escala con fines de exportación. Existen al menos 50 variedades. Las mayores colecciones de germoplasma de Oca se encuentran en Perú, en Cusco, donde se registran 400 accesos, también en Puno y Huancayo; y en Ecuador en Quito.

Las variedades de Oca más comunes en nuestro país son las siguientes:

1. *Zapallo oca*, de tubérculos amarillos.
2. *Chachapea oca*, de tubérculos grises y dulces.
3. *Paucar oca*, de tubérculos rojos y dulces.
4. *Mestiza oca*, de tubérculos blancos.

5. *Nigro oca*, de tubérculos negruzcos.
6. *Lunchcho oca*, de tubérculos blancos y amargos, usados en la preparación de chuño.
7. *Huari chuchu*, de tubérculos rojos muy alargados.
8. *Khella sunti*, de tubérculos blanquecinos muy desteñidos.
9. *Chair achacana*, de tubérculos amarillos con listones negros.
10. *Lluchu gorra*, de tubérculos rosados que al cocinarse desprenden su hollejo.
11. *Kheni harinosa*, de tubérculos amarillos muy intenso, casi anaranjados.
12. *Uma huaculla*, de tubérculos rojos con yemas negras y gran tamaño.

#### **1.2.2.2 Distribución y cultivo.**

La Oca crece principalmente en los Andes, entre los 2,800 y 4,000 msnm, sin embargo su cultivo se ha extendido a otros países como Nueva Zelanda, que se ha convertido en el principal exportador de este cultivo a los mercados de Europa.

La reproducción de la Oca es por tubérculos y tallos, mas no por semillas. Su cultivo es muy parecido al de la papa. En condiciones normales produce 5 t/ha, en condiciones mejoradas rinde 7 t/ha y de manera experimental se han alcanzado las 40 t/ha.

#### **1.2.2.3 Morfología**

Altura: La Oca es una herbácea compacta de tipo perenne y mide entre 20 y 30 cm de alto.

Tallo: Sus tallos tienen forma cilíndrica y su color varía entre amarillo, verde, violeta y rojizo.

Hojas: La Oca posee hojas alternas y trifoliadas, parecidas al trébol. Su tipo de crecimiento, forma, ángulo y grosor, las hacen muy eficientes para realizar la fotosíntesis.

Inflorescencia: Se forman en las axilas superiores de los tallos y presentan de 4 a 5 flores. Cada flor tiene 5 pétalos amarillos con rayas moradas, 10 estambres y un pistilo de tamaño variable, la estructura floral facilita la polinización cruzada.

Tubérculos: Los tubérculos de la Oca tienen forma elipsoidal, claviforme o cilíndrica, cuyo sabor puede ser dulce o amargo. Presentan numerosas yemas u "ojos" en toda su superficie, y colores muy variados como el blanco, amarillo, rosado, anaranjado, rojo y morado.

#### 1.2.2.4 Composición química.

Es muy variable, pero igual o mejor que la papa. Su contenido de proteína es muy voluble, pero generalmente está cerca del 9% y además tiene buena proporción de aminoácidos esenciales. La Oca en estado fresco tiene la siguiente composición química cuyo contenido lo describe la siguiente tabla:

**Tabla 2.** Composición química de la oca en porcentajes.

| <b>Tubérculo</b> | <b>%<br/>Humedad</b> | <b>% Cenizas</b> | <b>%<br/>Proteínas</b> | <b>% Grasa</b> | <b>% Fibra</b> | <b>%<br/>Carbohidratos</b> |
|------------------|----------------------|------------------|------------------------|----------------|----------------|----------------------------|
| <b>Oca</b>       | 81.76                | 3.54             | 1.46                   | 2.83           | 21.35          | 70.83                      |

### 1.2.3 El camote

El Camote es una planta alimenticia de la cual se aprovechan todas sus partes raíces reservantes y hojas, es cultivada anualmente, pertenece a la familia de convolvuláceas (*Convolvulaceae*). A diferencia de la papa que es un tubérculo, ó esqueje engrosado, el camote es una raíz reservante, que se cosechan cuando las plantas comienzan su madurez obteniendo el 85 al 90% de sus raíces comerciales y el resto de baja calidad.

#### 1.2.3.1 Descripción y generalidades.

**Clase:** Dicotiledonea

**Orden:** Tubifloras

**Familia:** Convolvulaceae

**Género:** Ipomoea

**Especie:** batata



**Figura 4.** Tipo de camote

**Fuente:** LEON, J [4].1964. Plantas Alimenticias Andinas, Zona Andina. Instituto interamericano de Ciencias Andinas. 112 pág. Lima.

El camote es uno de los 3 cultivos tuberosos más importantes a nivel mundial y es uno de los más consumidos en los países en vías de desarrollo.

Esta raíz originaria de los trópicos de América Central, Sudamérica y la Selva departamento de Ayacucho, habiéndose hallado representaciones de camote en numerosos ceramios precolombinos y restos de las raíces tuberosas en algunas tumbas.

El cultivo del camote presenta una buena alternativa de diversificación alimenticia para los pequeños productores, tiene pocos enemigos naturales lo cual implica que usa pocos pesticidas y crece en suelos con pocos fertilizantes, podría llegar a producirse a gran escala para explotar su potencial de industrialización.

Esta especie se adapta desde el nivel del mar hasta los 2.500 metros de altura, pero para establecer plantaciones comerciales con buenos rendimientos, se cultiva entre los 0 y 900 metros sobre el nivel del mar, en donde se presentan temperaturas de 20 a 30°C, que aceleran su metabolismo. Requiere de 12 a 13 horas diarias de luz. Se adapta a suelos con buena aireación, buen drenaje, que sean livianos y con alto contenido de materia orgánica, tipo franco arenosos hasta franco arcillosos, con pH entre 5.2 y 7.7. Si el suelo es muy fértil, pesado y humedad. El desarrollo de hojas y tallo es muy vigoroso pero su rendimiento de raíces es muy bajo al igual que su calidad, las raíces de mejor calidad se obtienen en suelos arenosos y pobres, aunque los rendimientos son bajos.

#### **1.2.3.2 Distribución y cultivo.**

El camote se distribuye por todo el Perú, en costa, sierra y selva, prefiriendo los climas tropicales y templados, en altitudes que van desde el nivel del mar hasta los 2.500 metros.

El camote desarrolla en suelos sueltos, profundos y con regular cantidad de materia orgánica; y su propagación se puede realizar por tallos aéreos, pedazos de las raíces tuberosas y también a través de sus semillas.

### 1.2.3.3 Morfología

Tallo: De hábito rastrero, un color que oscila entre el verde, verde bronceado y púrpura, con una longitud de hasta 1 m y una superficie pubescente.

Hojas: Las hojas del camote tienen formas y colores variables, incluso en una misma planta. Son simples, tienen una longitud de 4 a 20 cm, tienen forma ovalada con un borde entero, dentado, lobulado o partido, y sus colores varían del verde pálido hasta el verde oscuro con pigmentaciones moradas.

Flores: Flores similares a copas o campanillas, agrupadas en inflorescencias de tipo racimo, y con variedad de colores que van del verde pálido hasta el púrpura oscuro.

Fruto: Tiene forma capsular, mide entre 3 y 7 mm de diámetro, y contiene de 1 a 4 semillas

Semillas: Miden entre 2 y 4 mm de diámetro y tienen forma redondeada levemente achatadas. Están cubiertas por una piel impermeable de color castaño a negro.

Raíz tuberosa: Es la parte comestible del camote y posee un sabor dulce muy agradable. El color de la cáscara de blanquecino a amarillo y la pulpa oscila entre el amarillo, anaranjado y morado.

### 1.2.3.4 Composición química.

El follaje contiene carbohidratos, proteínas y celulosa, mientras que las raíces poseen altos índices de calcio, fósforo, carbohidratos y vitamina A, entre otros elementos. La vitamina A presente en el camote contribuye a mejorar la visión, el estado de la piel, el cabello y las mucosas, además previene algunas enfermedades infecciosas, especialmente las del aparato respiratorio, y retarda el envejecimiento celular por ser un antioxidante natural.

**Tabla 3.** Composición química del camote en porcentajes.

| <b>Tubérculo</b> | <b>%<br/>Humedad</b> | <b>% Cenizas</b> | <b>%<br/>Proteínas</b> | <b>% Grasa</b> | <b>% Fibra</b> | <b>%<br/>Carbohidratos</b> |
|------------------|----------------------|------------------|------------------------|----------------|----------------|----------------------------|
| <b>Camote</b>    | 66.67                | 3.52             | 1.75                   | 10.05          | 25.56          | 59.12                      |

### 1.3 Conclusiones

Los tubérculos andinos son importantes en la actualidad no solo por las cualidades que presentan sino por su valor de opción, es decir por las futuras demandas que pueden ofrecerse en base a la tendencia de buscar materiales nativos para desarrollar productos naturales de amplia demanda en el mercado. El valor nutritivo de estos tubérculos constituye un complemento muy apreciado en la dieta andina, estas muestran una gran diversidad de otras características como es el alto contenido de carbohidratos, importantes propiedades medicinales, caracterización física, química, nutricional de estas especies para orientar sus posibles usos y aplicaciones.

## CAPITULO 2

### ACTIVIDAD DE AGUA

#### 2.1 Introducción

En este planeta se piensa que la vida se originó con el agua, líquido indispensable sin el cual no podrían llevarse a cabo las diferentes reacciones bioquímicas que sustentan la vida. Las principales funciones biológicas del agua se fundamentan en su capacidad para transportar diferentes sustancias a través del cuerpo y de disolver otras para mantenerlas tanto en solución como en suspensión coloidal. Esto se logra gracias a sus propiedades como disolvente, además que permanece líquida dentro de un intervalo de temperatura relativamente amplio. La gran mayoría de macromoléculas de interés biológico desarrollan su actividad solamente al asociarse con moléculas de agua, como es el caso de ácidos nucleicos, enzimas, proteínas; los que se activan al adquirir sus correspondientes estructuras terciarias en presencia de agua (VELEZ, 2001)[5].

La actividad de agua y las propiedades de absorción de los alimentos han sido consideradas como propiedades físicas importantes en la formulación y procesamiento de alimentos. Muchas de las reacciones bioquímicas y microbiológicas son controladas por la actividad de agua del sistema, que es por consiguiente un parámetro útil para predecir la estabilidad y tiempo de vida de los alimentos. La proporción de humedad transferida en el proceso de secado a través del empaquetado en films durante el almacenamiento puede ser estimada como un resultado de las condiciones de secado, empaquetado, o materiales cubiertos pueden ser seleccionados utilizando las propiedades de actividad de agua y absorción del alimento. Adicionalmente, estas propiedades deben ser consideradas en el desarrollo de productos.

Hay muchos métodos para medir la actividad de agua de los alimentos. La actividad de agua puede ser medida utilizando métodos basados en las propiedades coligativas, transferencia isopiética e higroscopicidad de sales usando higrómetros. Isoterma de absorción de humedad describe la relación entre la actividad de agua y el contenido de humedad de equilibrio de un producto alimenticio a temperatura constante. Un método simple para preparar isotermas de absorción de alimentos es almacenando una muestra pesada en un recipiente cerrado mantenido a una cierta humedad relativa a temperatura constante y volviendo a pesar hasta obtener un equilibrio. La humedad relativa de los ambientes se la obtiene usando soluciones saturadas de sal, ácido sulfúrico y glicerol.

## 2.2 Criterios de equilibrio

El criterio de equilibrio térmico es la igualdad de temperaturas, mientras el criterio de equilibrio mecánico es la igualdad de presiones. El equilibrio físico-químico se caracteriza por la igualdad del potencial químico ( $\mu$ ) de cada componente. El potencial químico determina si una sustancia sufrirá una reacción química o difusión de una parte del sistema a otro.

El potencial químico de un componente en la fase líquida (L) es igual a la fase de vapor (V) si el vapor y líquido están en equilibrio:

$$u_i^L = u_i^V \quad (2.1)$$

El potencial químico es la energía libre molar parcial y puede ser expresada como:

$$u_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (2.2)$$

Donde  $G$  es la energía libre de Gibbs y  $n_i$  son los moles del componente  $i$ . La definición muestra que el potencial químico de un componente de una mezcla homogénea es igual a la proporción del incremento en la energía libre de Gibbs en adición de una cantidad infinitesimal de la sustancia.

La energía libre de Gibbs se define como una combinación de la entalpía ( $H$ ), temperatura ( $T$ ) y entropía ( $S$ ):

$$G = H - TS \quad (2.3)$$

La entalpía puede ser expresada en términos de energía interna ( $U$ ), presión ( $P$ ) y volumen ( $V$ ):

$$H = U + PV \quad (2.4)$$

Por reemplazo, se tiene:

$$G = U + PV - TS \quad (2.5)$$

Por diferenciación, se obtiene:

$$dG = dU + pdV + VdP - TdS - SdT \quad (2.6)$$

Para un proceso reversible en un sistema cerrado de composición constante, la primera y segunda ley de la termodinámica puede ser combinada para dar:

$$dU = TdS - PdV \quad (2.7)$$

Introduciendo la ecuación 2.7 en la ecuación 2.6, resulta:

$$dG = VdP - SdT \quad (2.8)$$

Si el sistema es de una composición constante, la ecuación 2.9 y 2.10 se las puede obtener a partir de la ecuación 2.8:

$$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} = -S \quad (2.9)$$

Por lo tanto la entropía del sistema es siempre positiva, la energía libre de Gibbs decrece se incrementa la temperatura a presión constante.

$$\left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} = V \quad (2.10)$$

Consecuentemente, el volumen de un sistema es siempre positivo, la energía libre de Gibbs incrementa con el incremento de presión a temperatura constante. Para un sistema abierto en el que hay un intercambio de materia con su ambiente, la energía libre total de Gibbs puede ser expresada como una función del número de moles de cada especie química presente en el sistema, además de la temperatura y presión.

$$G = f(T, P, n_1, n_2, \dots, n_i)$$

La derivada total de la energía libre de Gibbs es:

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum_{i=1}^k \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} dn_i \quad (2.11)$$

Donde  $n_i$  significa que las cantidades de todas las sustancias se mantienen constantes y  $n_j$  significa que las cantidades de todas las sustancias permanecen constantes excepto la que está siendo variada ( $j \neq i$ ).

Reemplazando la primera y segunda derivada parcial de la ecuación 2.11 por las ecuaciones 2.9 y 2.10, respectivamente, se observa:

$$dG = VdP - SdT + \sum_{i=1}^k \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} dn_i \quad (2.12)$$

A temperatura y presión constantes, la ecuación 2.12 se simplifica a:

$$dG = \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad (2.13)$$

Esta ecuación muestra que la energía libre de Gibbs de un sistema es la suma de las contribuciones de varios componentes.

El criterio general para un sistema que está en equilibrio es que:

$$(dG)_{T,P} = 0 \quad (2.14)$$

$$(dG)_{T,P} = \sum_{i=1}^k (\mu_i^L dn_i^L) + \sum_{i=1}^k (\mu_i^V dn_i^V) = 0 \quad (2.15)$$

Si el sistema es cerrado:

$$dn_i^V = -dn_i^L \quad (2.16)$$

Entonces, la ecuación 2.15 se convierte de la siguiente manera:

$$\sum_{i=1}^k (\mu_i^L dn_i^L) + \sum_{i=1}^k (-\mu_i^V dn_i^L) = 0 \quad (2.17)$$

$$\sum_{i=1}^k (\mu_i^L - \mu_i^V) dn_i^L = 0 \quad (2.18)$$

La única vía en la que la ecuación 2.18 puede ser utilizada es:

$$\mu_i^L = \mu_i^V$$

A la misma temperatura y presión, la condición de equilibrio se satisface cuando los potenciales químicos de cada especie las fases de líquido y vapor son las mismas.

### 2.3 Soluciones ideales (Ley de Raoult's)

Una solución puede ser definida como ideal si las fuerzas cohesivas dentro de la solución son uniformes. Esto significa que en la presencia de dos componentes  $A$  y  $B$ , las fuerzas entre  $A$  y  $B$ ,  $A$  y  $A$ , y  $B$  y  $B$  son todas las mismas.

La ecuación 2.19 se la puede reescribir en términos de cantidades molares parciales y a partir de la energía libre molar parcial, que es el potencial químico para el componente  $A$  en la solución:

$$\left( \frac{\partial \bar{G}}{\partial P_A} \right)_T = \bar{V}_A = \left( \frac{\partial \mu_A}{\partial P_A} \right)_T \quad (2.19)$$

Donde  $\bar{V}_A$  es el volumen molar del componente  $A$  en solución que es el volumen dividido para el número de moles del componente  $A$ .

Utilizando la ley de los gases ideales y la ecuación 2.19,  $\mu_A$  puede ser relacionado con la presión parcial de vapor por:

$$d\mu_A = \bar{V}_A dP_A = RT \frac{dP_A}{P_A} \quad (2.20)$$

Si  $\mu_A^0$  es el valor del potencial químico cuando la presión es una atmósfera; integrando la ecuación anterior, se tiene:

$$\int_{\mu_A^0}^{\mu_A} d\mu_A = \int_1^{P_A} RT \frac{dP_A}{P_A} \quad (2.21)$$

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln P_A \quad (2.22)$$

La presión parcial de vapor de un componente, que es una medida de la tendencia que tiene el componente a escapar de la solución en fase de vapor, es una propiedad importante de las soluciones. Para una solución en equilibrio con su vapor:

$$\mu_A^{solu} = \mu_A^{vapor} = \mu_A^0 + RT \ln P_A \quad (2.23)$$

Así, el potencial químico del componente  $A$  en solución es relacionado con la presión parcial de vapor de  $A$  sobre la solución. La ecuación 2.23 es verdadera solo cuando el vapor se comporta como un gas ideal.

Una solución es ideal si la tendencia de escape de cada elemento es proporcional a la fracción molar de cada componente en la solución. La tendencia de escape del componente  $A$  de una solución ideal, como medida de su presión parcial de vapor, es proporcional a la presión de vapor del líquido puro  $A$  y la fracción molar de  $A$  moléculas en la solución. Se puede expresar mediante la ley de Raoult's como:

$$P_A = X_A P_A^0 \quad (2.24)$$

Donde  $P_A$  es la presión parcial de vapor de  $A$ ,  $X_A$  es su fracción molar y  $P_A^0$  es la presión de vapor del líquido puro  $A$ , a la misma temperatura. Si se adiciona el componente  $B$  al componente puro  $A$ , la presión de vapor se reduce a medida:

$$P_A = (1 - X_B) P_A^0 \quad (2.25)$$

$$X_B = \frac{P_A^0 - P_A}{P_A^0} \quad (2.26)$$

La ecuación 2.25 es muy útil para soluciones de una no volatilidad relativa del soluto en un solvente volátil. Introduciendo la ecuación 2.24 en la ecuación 2.23, se obtiene:

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln P_A^0 + RT \ln X_A \quad (2.27)$$

## 2.4 Ley de Henry

Considere una solución que contiene un soluto  $B$  en un solvente  $A$ . Si la solución es muy diluida, una condición es alcanzada en que cada molécula de  $B$  es completamente rodeada por el componente  $A$ . El soluto  $B$  esta entonces en un ambiente uniforme sin considerar el hecho que  $A$  y  $B$  puedan formar soluciones que no son ideales a concentraciones altas. En tal caso, la tendencia de escapar de  $B$  de su ambiente es proporcional a su fracción molar, que puede ser expresada por la ley de Henry como:

$$P_B = kX_B \quad (2.28)$$

Donde  $k$  es la constante de la ley de Henry.

La ley de Henry no está restringida a sistemas líquido-gas. Esta ley es válida justamente para soluciones extremadamente diluidas.

## 2.5 Propiedades coligativas

Las propiedades coligativas dependen del número de moléculas de soluto o iones adicionados al solvente. Presiones de vapor bajas, elevados puntos de ebullición, descenso del punto de congelación y presión osmótica son propiedades coligativas. Estas propiedades son útiles para determinar el peso molecular y la medida de actividad de agua.

### 2.5.1 Punto de ebullición

Si una cantidad pequeña de soluto no volátil se disuelve en un solvente volátil y la solución es muy diluida al comportamiento ideal, el descenso de la presión de vapor puede ser calculado con la ecuación 2.25. Como resultado del descenso de la presión de vapor, el punto de ebullición de la solución es mayor que la del solvente puro.

Como se vio anteriormente, los potenciales químicos de la sustancia volátil  $A$  para las fases de líquido y vapor son iguales entre sí al equilibrio como en la ecuación 2.25 el potencial químico de  $A$  en la fase líquida se expresa mediante la ecuación 2.27.

A temperatura constante los dos primeros términos son constantes independientemente de la composición. Por lo tanto, se pueden combinar para simplificar la ecuación:

$$\mu_A^L = \mu_A^{0L'} + RT \ln X_A \quad (2.29)$$

Donde  $\mu_A^{0L'}$  es el potencial químico del líquido puro A.

En el punto de ebullición a una atmósfera,  $\mu_A^V = \mu_A^{0V'}$ . Así la ecuación anterior se convierte:

$$\mu_A^{0V'} = \mu_A^{0L'} + RT \ln X_A \quad (2.30)$$

Para el componente puro A, los potenciales químicos son idénticos con la energía libre molar, Así:

$$\bar{G}_A^{0V} - \bar{G}_A^{0L} = RT \ln X_A \quad (2.31)$$

Recordando las ecuaciones 2.8 y 2.3 y escribiéndolas en términos de cambio en propiedades termodinámicas:

$$\left[ \frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_P = -\Delta S = \frac{\Delta G - \Delta H}{T} \quad (2.32)$$

Esta ecuación involucra la energía libre de Gibbs y la derivada de la temperatura de la energía libre de Gibbs y es más conveniente para transformarla de manera que solo aparezca una derivada de la temperatura. Esto se logra por la primera derivada ( $\Delta G/T$ ) respecto a la temperatura a presión constante:

$$\left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\Delta G}{T} \right) \right]_P = -\frac{\Delta G}{T^2} + \frac{1}{T} \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P \quad (2.33)$$

Usando las ecuaciones 2.32 y 2.33, se obtiene la ecuación de Gibbs-Helmholtz:

$$\left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\Delta G}{T} \right) \right]_P = -\frac{\Delta H}{T^2} \quad (2.34)$$

Sustituyendo la ecuación 2.31 en la ecuación anterior y diferenciando, se tiene:

$$\overline{H}_A^{0V} + \overline{H}_A^{0L} = -RT^2 \frac{d \ln X_A}{dT} \quad (2.35)$$

Donde  $\left( \overline{H}_A^{0V} + \overline{H}_A^{0L} \right)$  es el calor molar latente de vaporización ( $\lambda_v$ ), así:

$$-d \ln X_A = \frac{\lambda_v}{RT^2} dT \quad (2.36)$$

La ecuación 2.36 se puede integrar usando los límites del solvente puro ( $X_A=1$ ) a la temperatura  $T_0$  y cualquier valor arbitrario  $X_A$  y  $T$ .

$$-\int_1^{X_A} d \ln X_A = \frac{\lambda_v}{R} \int_{T_0}^T \frac{dT}{T^2} \quad (2.37)$$

$$-\ln X_A = \frac{\lambda_v}{R} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) = \frac{\lambda_v}{R} \left( \frac{T - T_0}{TT_0} \right) \quad (2.38)$$

El aumento del punto de ebullición ( $T - T_0$ ) se puede expresar como  $\Delta T_B$ . Donde el aumento del punto de ebullición no es demasiado grande, el producto de  $TT_0$  se puede reemplazar por  $T_0^2$ .

Considerando la fracción molar del soluto como  $X_B$ , la fracción molar del solvente es  $X_A = (1 - X_B) \ln(1 - X_B)$  pudiendo desarrollarse en serie de potencias como:

$$\frac{\lambda_v \Delta T_B}{RT_0^2} = X_B + \frac{1}{2} X_B^2 + \frac{1}{3} X_B^3 + \dots \quad (2.39)$$

Para soluciones diluidas donde  $X_B$  es una fracción muy pequeña, los términos de orden superior en la ecuación 2.39 pueden ser despreciables. Como resultado:

$$\Delta T_B = \frac{RT_0^2}{\lambda_v} X_B \quad (2.40)$$

Donde:

$$X_B = \frac{w_B M_A}{w_A M_B} \quad (2.41)$$

En la cual  $w_B$  y  $w_A$  son las masas de soluto y solvente, respectivamente, y  $M_B$  y  $M_A$  son los pesos moleculares del soluto y solvente, respectivamente. Sustituyendo la ecuación 2.41 en la ecuación 2.40:

$$\Delta T_B = \frac{RT_0^2}{\lambda_v} \frac{w_B M_A}{w_A M_B} = \frac{RT_0^2}{l_v} \frac{w_B}{w_A M_B} \quad (2.42)$$

Donde  $l_v$  es el calor latente de vaporización por unidad de masa.

El término  $(w_B/w_A M_B)$  se expresa en términos de molalidad como  $(m/1000)$ , entonces:

$$\Delta T_B = \frac{RT_0^2}{l_v} \frac{m}{1000} = K_B m \quad (2.43)$$

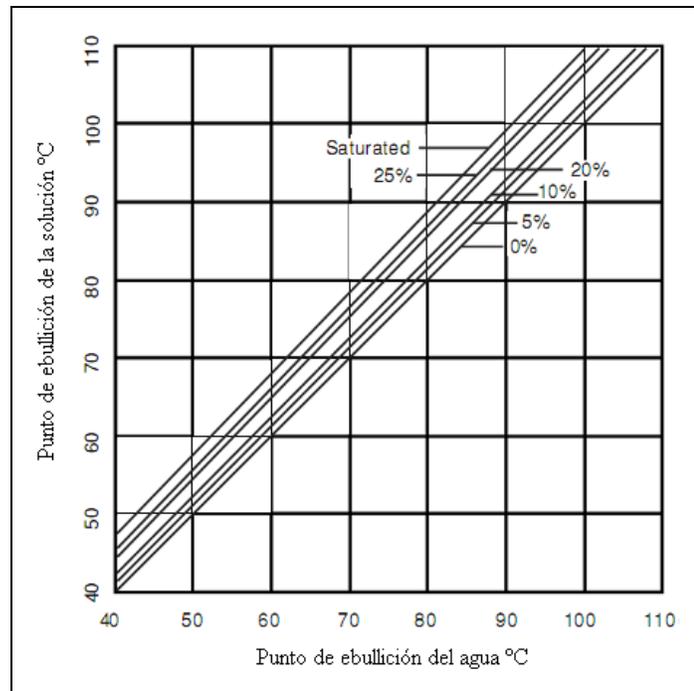
Donde  $K_B$  es la elevación permanente del punto de ebullición molal.

Esta ecuación es válida para todos los no-electrolitos en el que igual número de moles están involucrados antes y después que se forma la solución. Para electrolitos, la ecuación 2.43 se la puede expresar como en la ecuación 2.44:

$$\Delta T_B = i \frac{RT_0^2}{l_v} \frac{m}{1000} = i K_B m \quad (2.44)$$

Donde el factor  $i$  es la relación del número total de moles después de la solución y el número de moles antes de la solución. Para no-electrolitos  $i=1$ .

Para predecir el aumento del punto de ebullición que aumenta debido al soluto en solución, se puede usar una forma empírica conocida como regla de Dühring. En esta regla, una línea recta se obtiene si el punto de ebullición de la solución se grafica contra el punto de ebullición del agua pura a la misma presión para una determinada concentración. Para cada concentración y presión se obtiene una línea diferente.



**Figura 5.** Diagrama de Dühring para soluciones de NaCl.

**Fuente:** SAHIN, Serpil [6], 2005. Water Activity, Physical Properties of Foods. 210 pág. Turquía.

### 2.5.2 Disminución del punto de congelación

Cuando existe equilibrio entre un sólido *A* y su solución, los potenciales químicos de *A* deben ser los mismos en ambas fases:

$$\mu_A^S = \mu_A^L \quad (2.45)$$

Usando las ecuaciones 2.29 y 2.45, se tiene:

$$\mu_A^S = \mu_A^L = \mu_A^{0L'} + RT \ln X_A \quad (2.46)$$

Donde  $\mu_A^S$  y  $\mu_A^{0L'}$  son los potenciales químicos del sólido puro y del líquido puro A. donde el potencial químico es la energía libre molar:

$$\frac{\bar{G}_A^{0S} - \bar{G}_A^{0L}}{T} = R \ln X_A \quad (2.47)$$

Diferenciando la ecuación anterior respecto a la temperatura a presión constante:

$$\left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\Delta \bar{G}}{T} \right) \right]_P = R \frac{\partial \ln X_A}{\partial T} \quad (2.48)$$

Sustituyendo la ecuación de Gibbs-Melmholtz (ecuación 2.34) en la ecuación 2.48:

$$-\left( \frac{\bar{H}_A^S - \bar{H}_A^{0L}}{RT^2} \right) = \frac{\partial \ln X_A}{\partial T} = \frac{\Delta H_{fus}}{RT^2} \quad (2.49)$$

Donde  $\Delta H_{fus}$  es el calor latente de fusión. Integrando la ecuación anterior, utilizando los límites de la fracción molar  $X_A$  a la temperatura  $T$  y  $X_A=1$  al punto de congelación del componente,  $T_0$ :

$$\int_{X_A}^1 d \ln X_A = \int_T^{T_0} \frac{\Delta H_{fus}}{RT^2} dT \quad (2.50)$$

Asumiendo que  $\Delta H_{fus}$  es independiente de  $T$ :

$$-\ln X_A = \frac{\Delta H_{fus} (T_0 - T)}{RT_0^2} \quad (2.51)$$

Para descensos pequeños del punto de congelamiento:

$$-\ln X_A = \frac{\Delta H_{fus} \Delta T_f}{RT_0^2} \quad (2.52)$$

Donde  $\Delta T_f$  es el descenso del punto de congelación.

Esta ecuación se ha derivado para soluciones ideales pero no se aplica para soluciones no ideales si la fracción molecular del solvente está muy cerca a la unidad.

Como se discutió, para soluciones diluidas ( $-\ln X_A$ ) se puede representar por serie de potencias en  $X_B$ , la fracción molar de soluto como se muestra en la ecuación 2.39 para concentraciones suficientemente pequeñas de soluto, el segundo término y los términos superiores de la serie pueden ser despreciables. Entonces, la ecuación 2.52 se puede escribir como:

$$\Delta T_f = \frac{RT^{0^2}}{\Delta H_{fus}} X_B \quad (2.53)$$

Donde  $X_B$  es el mismo como se definió en la parte de la elevación del punto de ebullición (ecuación 2.41).

En el descenso del punto de congelación, el término  $(w_B/w_A M_B)$  se expresa en términos de molalidad como  $(m/1000)$ . Entonces la ecuación 2.53 se convierte:

$$\Delta T_f = \frac{RT^{0^2} M_A m}{1000 \Delta H_{fus}} = K_f m \quad (2.54)$$

Donde  $k_f$  es el descenso constante del punto de congelamiento molal.

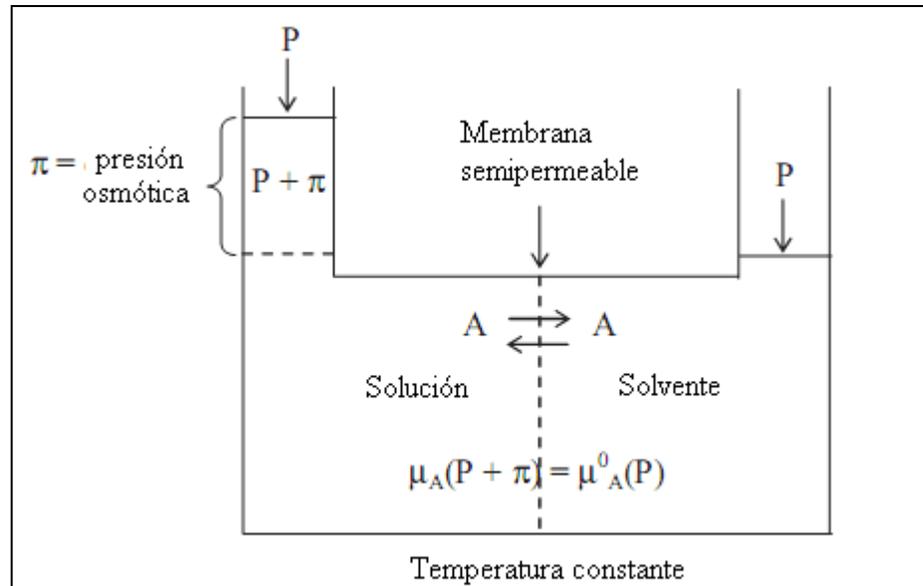
El descenso del punto de congelamiento es muy útil para determinar la masa molar de los solutos. Estas relaciones aplican para soluciones ideales. Para electrolitos la ecuación 2.54 se puede expresar como:

$$\Delta T_f = i \frac{RT^{0^2} M_A m}{1000 \Delta H_{fus}} = i K_f m \quad (2.55)$$

Donde  $i$  es la proporción de número de moles totales después de la solución y el número de moles antes de la solución. Para no electrolitos,  $i=1$ .

### 2.5.3 Presión osmótica

La presión osmótica es una propiedad coligativa que está estrechamente relacionada con la presión de vapor, punto de congelación y punto de ebullición. La actividad del solvente afecta en su mayoría la presión osmótica.



**Figura 6.** Osmómetro que muestra las condiciones de equilibrio

**Fuente:** SAHIN, Serpil [6], 2005. Water Activity, Physical Properties of Foods. 213 páginas. Turquía.

Una presión osmótica surge cuando dos soluciones de diferentes concentraciones se separan mediante una membrana semipermeable. En la figura anterior el osmómetro muestra las condiciones de equilibrio. La solución y el solvente se separan por medio de una membrana semipermeable que permite solo el paso del solvente. El flujo osmótico continúa hasta que los potenciales químicos de los componentes es el mismo en ambos lugares de la barrera. El equilibrio ocurre en un osmómetro en el cual la presión extra  $\pi$  necesario para el equilibrio se produce por la presión hidrostática de la columna de agua en el lado de la solución.

En el equilibrio no habrá un flujo neto de solvente a través de la membrana, así el potencial químico del solvente puro a la presión  $P$  debe ser igual al potencial químico del solvente en solución a la presión  $P + \pi$ .

$$\mu_A(\text{solución}, P + \pi) = \mu_A(\text{solvente}, P) \quad (2.56)$$

A temperatura constante y una atmósfera de presión:

$$\mu_A(\text{solución}, 1 + \pi) = \mu_A^0(\text{solvente}) \quad (2.57)$$

El potencial químico de  $A$  a una atmósfera decrece debido a la presencia de soluto en solución y que puede ser calculado como:

$$\Delta\mu_{\text{osmosis}} = \mu_A(\text{solución}, 1) - \mu_A^0(\text{solvente}) \quad (2.58)$$

Recordando la ecuación 2.20:

$$d\mu_A = \bar{V}_A dP_A = RT \frac{dP_A}{P_A}$$

Integrando se tiene:

$$\Delta\mu_{\text{osmosis}} = \int_{1+\pi}^1 \bar{V}_A dP = \int_{P_A}^{P_A^0} RT \frac{dP_A}{P_A} \quad (2.59)$$

$$\Delta\mu_{osmosis} = \bar{V}_A \pi = RT \ln \left( \frac{P_A^0}{P_A} \right) \quad (2.60)$$

Generalmente, el volumen molar del solvente en solución,  $\bar{V}_A$ , se puede aproximar por medio del volumen molar del líquido puro,  $\bar{V}_A^0$ . Para soluciones ideales, la ecuación anterior se transforma:

$$\bar{V}_A^0 \pi = -RT \ln X_A \quad (2.61)$$

Para soluciones diluidas  $\ln X_A$  se puede aproximar como:

$$\ln X_A = \ln(1 - X_B) \cong -X_B = -\frac{n_B}{n_A + n_B} \cong -\frac{n_B}{n_A} \quad (2.62)$$

Sustituyendo la ecuación 2.62 en la ecuación 2.61, se tiene:

$$\pi = \frac{RT}{n_A \bar{V}_A^0} n_B \quad (2.63)$$

Donde  $\pi$  es la presión osmótica (Pa),  $V$  es el volumen de la solución ( $m^3$ ) y  $n_B$  es el número de moles de soluto en solución.

En soluciones diluidas  $n_A \bar{V}_A^0$  es igual al volumen de la solución ya que el volumen del soluto es despreciable. Por lo tanto

$$\pi V = n_B RT \quad (2.64)$$

$$\pi V = \pi = cRT \quad (2.65)$$

Donde  $R$  es la constante de los gases ( $8314.34 \text{ m}^3 \cdot \text{Pa} / \text{Kg} \cdot \text{mol} \cdot \text{K}$ ) y  $c$  es la concentración de soluto ( $\text{Kg} \cdot \text{mol} / \text{m}^3$ ).

## 2.6 Actividad de agua

Considerando un alimentos cerrado dentro de un contenedor. Todos los componentes en el alimentos están en equilibrio termodinámico con cada componente, en la fase de vapor y adsorbida a temperatura constante. Considerando el sistema alimenticio sin humedad y el vapor en el espacio de cabeza, sus potenciales químicos son iguales entre sí:

$$\mu_w^{\text{alimento}} = \mu_w^{\text{vapor}} \quad (2.66)$$

La actividad de agua en los alimentos puede ser expresada como en la ecuación:

$$a_w = \frac{f_w}{f_w^0}$$

Si la actividad de agua se expresa en términos de presiones, se obtiene la siguiente ecuación:

$$a_w = \gamma f_w \frac{P_w}{P_w^0} \quad (2.67)$$

Los coeficientes de fugacidad del vapor de agua en equilibrio con el líquido saturado están por encima de 0.9 a temperaturas entre 0.01°C y 210°C, y valores de presión entre 611 Pa y 19.1x10<sup>5</sup> Pa (SAHIN, Serpil [6], 2005). Por lo tanto, se puede aproximar a 1, lo que significa una desviación despreciable de la ideal. Así, la actividad de agua en los alimentos se puede expresar:

$$a_w = \frac{P_w}{P_w^0} \quad (2.68)$$

Entonces, la actividad de agua se puede definir como la razón entre la presión de vapor del agua en el sistema y la presión de vapor del agua pura a la misma temperatura. También puede ser expresada como el equilibrio relativo de humedad (ERH) del aire circundante al alimento a la misma temperatura.

La actividad de agua es una propiedad importante en los sistemas alimenticios. Muchas de las reacciones químicas y actividad microbiológica están controladas directamente por la actividad de agua. En la ciencia de los alimentos, esto es muy útil como una medida del potencial de reactividad de las moléculas de agua con los solutos.

La actividad de agua se desvía de la ley de Raoult's para altas concentraciones de soluto. Existen muchas razones para esta desviación. La variación del tamaño de las moléculas de soluto y solvente resulta en un cambio de fuerzas intermoleculares entre las moléculas, interacciones soluto-soluto y soluto-solvente y efectos de solvatación causan que la solución se comporte como no ideal. Si el soluto se disocia

completamente en iones cuando se dispersa en el solvente, esto causa no idealidad. La presencia de sólidos insolubles o medio porosos a la acción capilar que decrece la presión de vapor y muestra una desviación del comportamiento ideal.

## **2.7 Métodos para medir la actividad de agua**

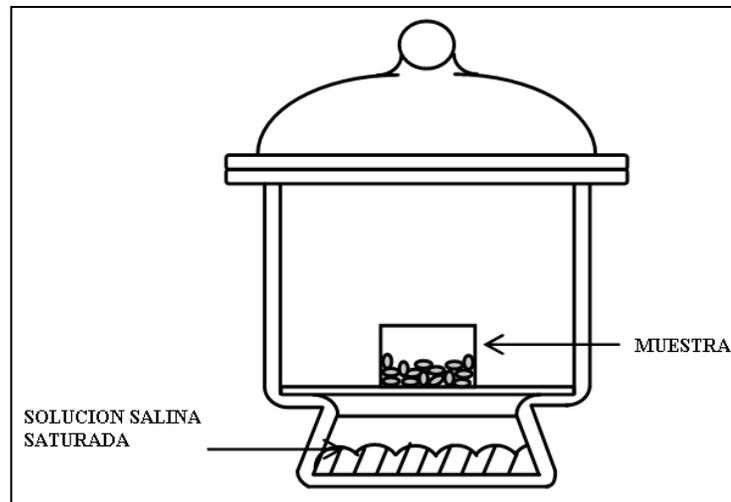
Existe una gran variedad de métodos para medir la actividad de agua, los cuales han sido usados y reportados en la literatura (SAHIN, Serpil, 2005) [6]. De manera general, para medir la actividad de función de los alimentos, se utiliza métodos basados en las propiedades coligativas, transferencia isopiética, higroscopicidad de sales, girómetros, etc.

### **2.7.1 Métodos basados en las propiedades coligativas del agua**

Estos métodos se clasifican según estén basados en la determinación de la presión de vapor, en la depresión del punto de congelación, en el incremento del punto de ebullición o en el aumento de la presión osmótica.

### **2.7.2 Métodos isopiéticos**

Los métodos isopiéticos (VELEZ, 2001) [5] se basan en el equilibrio que alcanza el alimento con cierto material de referencia en un sistema cerrado, lo cual puede requerir varios días o incluso semanas.



**Figura 7.** Método de secado.

**Fuente:** VELEZ [5]. 2001. Methods of water activity, Physical Properties of Foods. 225 pág. Turquía.

La transferencia de humedad puede realizarse ya sea de manera directa o separando los dos materiales y requiere de las curvas de calibración para los materiales de referencia. Entre estos métodos se puede citar:

- a) Método de Fett: desarrollado por Fett en el año 1973. utilizó como proteína (caseinato de sodio o aislado de soya) y soluciones de ácido sulfúrico como referencia.
- b) Método de Fett modificado: por Vos y Labuza en el año 1974, en el que la proteína fue sustituida por celulosa microcristalina como material de referencia.
- c) Método de interpolación gráfica: descrito por Jayaraman y colaboradores en el año 1977.
- d) Prueba de licuefacción de cristales de sal.

- e) Método de aproximación de la celda al equilibrio a base de papel filtro: fue desarrollado por McCune y colaboradores en 1981, el cual puede reducir el tiempo de equilibrio de 30 a 7 días. Este método fue modificado por Lenart y Flink en 1983.

Con las variantes propias de cada método, el procedimiento general es el siguiente:

1. Preparación de la muestra, reduciendo el tamaño lo más fina posible, para lograr una mayor superficie de intercambio de humedad y reducir el tiempo de estabilidad.
2. Colocar una cantidad de muestra conocida dentro de pesa-filtros que se han puesto a peso constante.
3. Los pesa-filtros con la muestra se colocan dentro de recipientes herméticos que contienen las soluciones saturadas de diferentes sales que poseen actividades de agua conocidas, a una temperatura constante.
4. Los pesa-filtros se pesan periódicamente en una balanza analítica, hasta que no haya variación entre las pesadas.
5. Los datos promedios de al menos tres determinaciones se informan como actividad de agua.
6. Si complementariamente se determina la humedad de equilibrio de la muestra y se presentan datos de  $a_w$  versus humedad en base seca, se tiene un punto de la isoterma de sorción.

**Tabla 4.** Sustancias y su actividad de agua a diversas temperaturas.

| <i>Salts</i>        | <i>Water Activity</i> |       |       |       |       |       |       |
|---------------------|-----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                     | 5°C                   | 10°C  | 20°C  | 25°C  | 30°C  | 40°C  | 50°C  |
| Potassium hydroxide | 0.143                 | 0.123 | 0.093 | 0.082 | 0.074 | 0.063 | 0.057 |
| Sodium hydroxide    | —                     | —     | 0.089 | 0.082 | 0.076 | 0.063 | 0.049 |
| Lithium chloride    | 0.113                 | 0.113 | 0.113 | 0.113 | 0.113 | 0.112 | 0.111 |
| Potassium acetate   | —                     | 0.234 | 0.231 | 0.225 | 0.216 | —     | —     |
| Magnesium chloride  | 0.336                 | 0.335 | 0.331 | 0.328 | 0.324 | 0.316 | 0.305 |
| Sodium iodide       | 0.424                 | 0.418 | 0.397 | 0.382 | 0.362 | 0.329 | 0.292 |
| Potassium carbonate | 0.431                 | 0.431 | 0.432 | 0.432 | 0.432 | —     | —     |
| Magnesium nitrate   | 0.589                 | 0.574 | 0.544 | 0.529 | 0.514 | 0.484 | 0.454 |
| Potassium iodide    | 0.733                 | 0.721 | 0.699 | 0.689 | 0.679 | 0.661 | 0.645 |
| Sodium nitrate      | 0.786                 | 0.757 | 0.725 | 0.709 | 0.691 | 0.661 | 0.645 |
| Sodium chloride     | 0.757                 | 0.757 | 0.755 | 0.753 | 0.751 | 0.747 | 0.744 |
| Ammonium chloride   | —                     | 0.806 | 0.792 | 0.786 | 0.779 | —     | —     |
| Potassium bromide   | 0.851                 | 0.838 | 0.817 | 0.809 | 0.803 | 0.794 | 0.790 |
| Ammonium sulfate    | 0.824                 | 0.821 | 0.813 | 0.810 | 0.806 | 0.799 | 0.792 |
| Potassium chloride  | 0.877                 | 0.868 | 0.851 | 0.843 | 0.836 | 0.823 | 0.812 |
| Potassium nitrate   | 0.963                 | 0.960 | 0.946 | 0.936 | 0.923 | 0.891 | 0.848 |
| Potassium sulfate   | 0.985                 | 0.982 | 0.976 | 0.973 | 0.970 | 0.964 | 0.958 |

**Fuente:** SAHIN, Serpil [6]. 2005. Water Activity, Physical Properties of Foods. 210 pág. Turquía.

**Tabla 5.** Actividad de agua a partir del ácido sulfúrico a diferentes concentraciones y temperaturas.

| $H_2SO_4$<br>(%) | <i>Density at<br/>25°C (g/cm<sup>3</sup>)</i> | <i>Water Activity</i> |        |        |        |        |        |        |
|------------------|---|-----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                  |   | 5°C                   | 10°C   | 20°C   | 25°C   | 30°C   | 40°C   | 50°C   |
| 5                | 1.0300  | 0.9803                | 0.9804 | 0.9806 | 0.9807 | 0.9808 | 0.9811 | 0.9814 |
| 10               | 1.0640  | 0.9554                | 0.9555 | 0.9558 | 0.9560 | 0.9562 | 0.9565 | 0.9570 |
| 15               | 1.0994  | 0.9227                | 0.9230 | 0.9237 | 0.9241 | 0.9245 | 0.9253 | 0.9261 |
| 20               | 1.1365  | 0.8771                | 0.8779 | 0.8796 | 0.8805 | 0.8814 | 0.8831 | 0.8848 |
| 25               | 1.1750  | 0.8165                | 0.8183 | 0.8218 | 0.8235 | 0.8252 | 0.8285 | 0.8317 |
| 30               | 1.2150  | 0.7396                | 0.7429 | 0.7491 | 0.7521 | 0.7549 | 0.7604 | 0.7655 |
| 35               | 1.2563  | 0.6464                | 0.6514 | 0.6607 | 0.6651 | 0.6693 | 0.6773 | 0.6846 |
| 40               | 1.2991  | 0.5417                | 0.5480 | 0.5599 | 0.5656 | 0.5711 | 0.5816 | 0.5914 |
| 45               | 1.3437  | 0.4319                | 0.4389 | 0.4524 | 0.4589 | 0.4653 | 0.4775 | 0.4891 |
| 50               | 1.3911  | 0.3238                | 0.3307 | 0.3442 | 0.3509 | 0.3574 | 0.3702 | 0.3827 |
| 55               | 1.4412  | 0.2255                | 0.2317 | 0.2440 | 0.2502 | 0.2563 | 0.2685 | 0.2807 |
| 60               | 1.4940  | 0.1420                | 0.1471 | 0.1573 | 0.1625 | 0.1677 | 0.1781 | 0.1887 |
| 65               | 1.5490  | 0.0785                | 0.0821 | 0.0895 | 0.0933 | 0.0972 | 0.1052 | 0.1135 |
| 70               | 1.6059  | 0.0355                | 0.0377 | 0.0422 | 0.0445 | 0.0470 | 0.0521 | 0.0575 |
| 75               | 1.6644  | 0.0131                | 0.0142 | 0.0165 | 0.0177 | 0.0190 | 0.0218 | 0.0249 |
| 80               | 1.7221  | 0.0035                | 0.0039 | 0.0048 | 0.0053 | 0.0059 | 0.0071 | 0.0085 |

**Fuente:** SAHIN, Serpil [6]. 2005. Water Activity, Physical Properties of Foods. 224 pág. Turquía.

### 2.7.3 Métodos de intervalos

Está basado en la transferencia de humedad entre sales saturadas y alimento que se da dentro de una cámara. Se pueden utilizar dos variantes:

**a) *Técnica del papel filtro:*** se utilizan tiras de papel filtro, a las cuales se le coloca cinta adhesiva. Las tiras se manejan siempre con pinzas.

Dos tiras se humedecen completamente con la solución correspondiente y se colocan en las tapas de cajas Petri, evitando que se toquen unas con otras.

Secar las tiras a temperatura ambiente o en una estufa si se desea acelerar el secado.

Una vez secas, el alimento se coloca en la base de las cajas Petri, se cierran las cajas y se sellan; el alimento y las tiras no deben tener contacto.

Observar las tiras después de 24 horas para determinar cuales están humedad, en función de las sales utilizadas y la temperatura se puede obtener la  $a_w$  aproximada, que normalmente se expresa como intervalos. Ej.  $0.753 < a_w \text{ mayonesa} < 0.843$ .

**b) *Técnica de los cristales***

Se utiliza un portaobjetos sobre el que se extiende una capa de grasa de silicona, el reverso del portaobjetos se divide en pequeños cuadrados, identificando los mismos.

Se colocan cristales de las diferentes sales, ubicando claramente la posición de cada sal. Posteriormente se introduce el portaobjetos dentro de la cámara donde se encuentra el alimento.

Después de 24 horas se observan los portaobjetos, para determinar que sales están húmedas. En función de las sales utilizadas se puede obtener la  $a_w$  de manera aproximada, entre un intervalo de  $a_w$ , de manera semejante al método anterior.

#### **2.7.4 Método de interpolación gráfica**

En este caso la ganancia o pérdida de humedad se representa gráficamente, para que el punto donde no hay ganancia corresponda a la humedad relativa de equilibrio del alimento.

- a) Se utilizan celdas de equilibrio o recipientes con la solución saturada, dentro de la que se coloca la muestra; no debe haber contacto entre muestra y solución.
- b) Registrar el peso del recipiente y el peso total (recipiente mas muestra).
- c) Colocar las celdas dentro de una incubadora o baño a temperatura constante.
- d) Se pesan las celdas con la muestra cada 2 horas durante 6 horas, registrando el peso de los recipientes.
- e) Se procede a construir una gráfica de ganancia o pérdida de peso por gramo de muestra versus la  $a_w$  de las soluciones salinas respectivas para cada tiempo de exposición.
- f) Finalmente se traza una línea que una todos los puntos, y se determina la  $a_w$  del alimento por interpolación grafica, considerando aquel punto donde no hubo pérdida o ganancia de humedad.

### 2.7.5 Métodos higrométricos

Semejantes a los métodos anteriores y constituyen una serie de instrumentos desarrollados comercialmente, incluyendo:

- a) Higrómetros eléctricos: en su gran mayoría consisten en un higosensor de alambre eléctrico recubierto de cloruro de litio o un gel de poliestireno sulfonado, así la actividad acuosa es determinada indirectamente al existir una relación entre el cambio de conductividad eléctrica o capacitancia del sensor y la cantidad de agua absorbida.

Estos medidores presentan desventajas a altas  $a_w$ , por lo que requieren constante calibración. El procedimiento a seguir es:

1. Calibrar el higrómetro utilizando sales sobresaturadas por triplicado.
2. Calcular la relación del higrómetro; con las  $a_w$  leídas y publicadas se aplica regresión lineal.
3. La muestra se coloca en el contenedor plástico cuidando de que no se exceda un tercio de la capacidad.
4. Girar la perilla de lectura y esperar a que el equipo indique que se ha alcanzado el equilibrio. La  $a_w$  se lee directamente.

- b) Higrómetros mecánicos: están basados en la respuesta tensional de una fibra sintética como la poliamida o un cabello. De la misma manera que los eléctricos, tiene problemas de contaminación con agentes volátiles. Para estos higrómetros, se sigue:

1. Obtener las curvas de calibración del higrómetro, utilizando soluciones salinas sobresaturadas.
2. Colocar el alimento en el portaobjetos, cerrar el higrómetro y esperar 4 horas.
3. Hacer la lectura de  $a_w$  y corregir el valor con la curva de calibración.

### 2.7.6 Métodos basados en la higroscopicidad de las sales.

Cada sal tiene sus propias características o puntos de transición de humedad relativa crítica. Se mantendrá seca si la humedad del aire circundante es baja que el del crítico. Mostrará una pequeña línea mojada que puede verse bajo un lente si la humedad relativa del aire es más alta que la crítica. Usando esta propiedad de la sal, es posible observar el cambio en el color de la sal encerrada encima de la muestra tal como la sílica gel, que cambia de color de azul a humedad baja pasando por lila hasta rosado a humedad elevada.

### 2.8 Efectos de la temperatura en la actividad de agua

La dependencia de la temperatura de actividad de agua puede ser descrito por la ecuación de Clausius-Clapeyron si el calor isostérico y los valores de la actividad de agua a una temperatura conocida (SAHIN, Serpil. 2005) [7].

$$\ln \frac{a_{w2}}{a_{w1}} = \frac{q_{st}}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (2.69)$$

Donde  $q_{st}$  es el calor neto isostérico de sorción o calor de exceso de sorción, y  $a_{w1}$  y  $a_{w2}$  son los valores de actividad de agua a la temperatura  $T_1$  y  $T_2$ . en la ecuación 2.69, se

asume que el contenido de humedad permanece constante y el calor isostérico de sorción no cambia con la temperatura.

## 2.9 Efectos de la presión en la actividad de agua

Los efectos de la presión en la isoterma de absorción son relativamente pequeños y despreciables a niveles razonables de presión. La variación de la actividad de agua con la presión a actividades acuosas constantes se debe a Okos, Narsimhan, Singh y Weitnauer (SAHIN, Serpil. 2005) [6] como:

$$\ln \frac{a_{w2}}{a_{w1}} = \frac{MW_w}{\rho RT} (P_2 - P_1) \quad (2.70)$$

Donde  $a_{w1}$  y  $a_{w2}$  son las actividades de agua a las presiones totales  $P_1$  y  $P_2$ ,  $R$  es la constante de los gases y  $T$  es la temperatura absoluta.

## CAPITULO 3

### ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL

#### 3.1 Introducción

El interés en el Análisis Térmico ha crecido enormemente durante la última mitad del siglo XX. Existen muchos criterios sobre los conceptos de Análisis Térmico por lo que una base importante para las definiciones y nomenclatura lo realiza el Comité de Nomenclatura de la Confederación Internacional para el Análisis Térmico y Calorimetría (ICTAC) que define al Análisis Térmico como un grupo de técnicas en las que se controla una característica de la muestra contra el tiempo-temperatura, mientras que la temperatura de la muestra se programa en un ambiente determinado, siendo de gran utilidad para el estudio de muchos procesos y la medición de importantes propiedades físicas y químicas que se producen cuando un material se somete a calentamiento.

Son numerosos los métodos y equipos útiles para medir el calor específico en los alimentos, siendo de gran importancia el Análisis Térmico Diferencial (DTA) que denota una gran variedad de métodos de medición, implicando un cambio en la temperatura de la muestra a ser investigada. Estos métodos incluyen la medición de la dependencia temporal de la temperatura de la muestra, cuando la muestra sigue una variación de la temperatura-tiempo que se le impuso.

Muchos instrumentos de análisis térmico se puede utilizar para la medición de métodos isotérmicos, los que permiten que el experimento que se realiza determine las propiedades de un material (por ejemplo, el calor específico, el calor de la transición, la capacidad calorífica, coeficiente de dilatación térmica, etc.) o cambios en las propiedades de la muestra (composición química, estructura cristalina, etc.) estos

procesos están relacionados con la generación y el consumo de calor, muchos de estos cambios en las variables de las propiedades estatales y materiales son recogidos por los sensores específicos y se transforman en señales eléctricas.

Mediante la combinación del Análisis Térmico Diferencial (DTA) con una técnica complementaria como termo gravimetría (TG), se puede obtener una amplia gama de información tales como los cambios simultáneos de masa, reacciones calóricas como el calor específico de una muestra, la entalpía, etc. Por lo que para el análisis térmico de los tubérculos en estudio el equipo LINSEIS STA (análisis térmico simultáneo) del laboratorio de química física y tecnología de alimentos de la Universidad del Azuay; es el más indicado para determinar el calor específico, mediante calorimetría diferencial de barrido que es un método por el cual las diferencias en el flujo de calor entre una muestra se miden durante un programa de temperatura controlada a tiempo y flujo de calor.

### **3.2 Principios**

La elaboración de una escala de temperatura en los termómetros de la escuela florentina del siglo 17 y el trabajo de FAHRENHEIT, fue lo que inicio el análisis térmico, ya que las formas de termometría fueron la base para este análisis. (MARTINE, 1739) [7] fue el primero en demostrar los beneficios de la termometría diferencial mediante la comparación de las tasas de calentamiento de la igualdad de volúmenes de mercurio y de agua. La observación de que el mercurio calienta más rápidamente que el agua, y que, en un experimento de enfriamiento el mercurio se enfría más rápidamente es tal vez el primer ejemplo de las posibilidades de comparación de las capacidades de calor por análisis térmico.

(LE CHATELIER, 1884) [8] demostró que los eventos físicos y químicos que se producen cuando un material se calienta pueden ser registrados por la medición de la temperatura de la muestra en función del tiempo. Una gran mejora en esta técnica fue proporcionada por (AUSTEN, Roberts, 1899) [9] quien construyó un dispositivo para dar un registro continuo de la salida de un platino / termopar de platino-rodio, lo que

permitió que por primera vez publicara registros de las curvas de enfriamiento continuo. Más tarde, con su asistente Stanfield mejoró la sensibilidad del instrumento al medir la diferencia de temperatura  $\Delta T_{SR}$  cuando:

$$\Delta T_{SR} = (T_S - T_R)$$

Entre una muestra S y un material de referencia R colocados lado a lado en el mismo ambiente térmico, publicando la primera curva de DTA, que mostro con una sensibilidad extraordinaria a las transiciones de hierro durante el enfriamiento. El desarrollo y aplicaciones de la temperatura-tiempo y del diferencial de curvas de temperatura y tiempo fueron revisados por (BURGESS, G.K. 1908) [10]. La naturaleza termoquímica de los acontecimientos que ocurren durante el calentamiento o el régimen de refrigeración era reconocible a partir de experimentos de (LE CHATELIER, 1884) [8] de temperatura y tiempo. Por ejemplo, en el calentamiento de la arcilla, una débil endotermia se caracterizó por la disminución en el aumento de la temperatura con el tiempo entre 150 y 200 °C y una reacción exotérmica seguido en 1000°C representado por un mayor aumento de la temperatura en función del tiempo. Esto sugiere que es posible relacionar termométrico y diferenciado mediciones termométricas a la determinación de los calores de transición y de reacción.

(JOULE, 1845) [11] fue el primero en emplear un calorímetro de gemelos, comparando el calorímetro de la muestra con un calorímetro de referencia casi la misma como sea posible. También hizo muchas investigaciones sobre el calentamiento de efectos de la corriente eléctrica, podría decirse que ha sido el "abuelo" de DSC. Claramente, un termopar calibrado correctamente indicará la temperatura de un evento térmico.

(BURGESS, G K. 1908)[10] reconoció que hubo también una relación entre la superficie del pico DTA y el cambio de entalpia que participan en el evento térmico se tiene la impresión de que los autores fueron generalmente conscientes de la potencialidades cuantitativa de DTA, aunque no lo digan específicamente.

(BERG y ANOSOV)[11] fueron los primeros en proponer desde una teoría general que donde una masa m que tiene un cambio de entalpia específica M-/gives un pico

cuya área es el valor de la integral entre el tiempo de inicio  $t_{\sim}$  y al final el tiempo  $t_f$   $K$  es un constante.

(SPEIL y KULP) [12] también derivan las relaciones entre el área del pico y el cambio de entalpia y llamó la atención sobre los efectos de las propiedades térmicas de la muestra y de las suposiciones que se hicieron en las teorías. (BOERSMA) [13] proporcionan una base teórica para el calor de flujo DSC. En la aplicación de la teoría para explicar cómo la cinética de la reacción térmica puede cambiar las características de un pico del DTA, el trabajo de (KISSINGER y BORCHARDT) [14] fue muy importante.

(SALADINO) [5] para el registro de la temperatura diferencial fotográficamente hizo un uso extensivo del pirómetro de Kurnakov. El uso de DTA para la estimación de las cantidades calorimétrica era muy dependiente de un control adecuado de calibración, y el funcionamiento de un instrumento diseñado para el trabajo cuantitativo.

(BOERSMA) [13] podría tener un coeficiente de calibración que altera por un factor de más de tres en el rango de 100 a 700°C, esto cambió por completo cuando (WATSON et al, 1964) [16] realizó una investigación "del análisis térmico diferencial para calorímetros cuantitativos, aunque los primeros trabajos de este tipo fueron realizados por (SYKESSE) quien refiere a su técnica como "análisis diferencial entálpico" y él midió la diferencia de poder en función de la temperatura. (MITCHELL y OCCIDENTE) [17] describen un aparato para medir la energía almacenada de una muestra deformada por el uso de dos elementos de calefacción pequeños, uno situado en el interior de la especie, el otro reside una muestra de igual masa. Durante el calentamiento de las muestras se mantienen a la misma temperatura y rodeado de un escudo debe ajustarse continuamente a esta temperatura. La energía almacenada se calcula a partir de mediciones de la diferencia de energía suministrada a los modelos por un vatímetro diferencial. La exploración comercial del calorímetro diferencial descrita por (Watson et al) [6] y analizado teóricamente por(O'NEILL) han separado de

la muestra y los titulares de referencia, su propio platino y el sensor de resistencia a la temperatura y el calentador estrechamente integrado en los titulares.

La temperatura media es controlada por el programador, que luego se ajusta la potencia que alimenta a los calentadores de la muestra y de referencia. Un diferencial de temperatura controla la diferencia entre la muestra de referencia y suministros para poder corregir este problema se debe tener en cuenta la dirección y la magnitud

La señal de esta parte del instrumento proporciona directamente la ordenada señal como diferencia de poder, de AP, en contra de la temperatura programada T. Las ventajas de este nuevo concepto, que más tarde sería distinguido como "poder de compensación DSC", era que cualquier factor de calibración utilizado fue una constante eléctrica de los factores y que no cambió con la muestra, la masa de la muestra, velocidad de calentamiento o con la temperatura.

Un análisis de los principios de la utilización de analizadores térmicos como calorímetros fue presentado por (BLAINEI) [18]. Donde señala que el transductor primario es en todos los casos, un sensor de temperatura y que estos sensores deben estar ubicados externos de la muestra para un mejor rendimiento calorimétrico. La distinción se plantea entre instrumentos que utilizan la diferencia de temperatura para conducir un sistema servo y las que se deriven directamente de los datos térmicos de la temperatura medida. Sugiere que, si el instrumento tiene una salida proporcional al flujo de calor (potencia), entonces puede ser llamado un DSC. Afirma que es deseable, pero no una condición necesaria para un instrumento DSC tener una constante sensibilidad calorimétrica. Más tarde, comenta que los resultados de instrumentos del tipo servo temperatura y los instrumentos de la diferente tipo de temperatura son indistinguibles unos de otros. Cualquier instrumento calorimétrico del tipo de diferencial de temperatura que ahora se conoce como "flujo de calor DSC" y el término "cuantitativo DTA" es redundante.

La capacidad de adaptación de los DTA y DSC permite mediciones simultáneas, dado que las mediciones de flujo de calor, pueden aplicar estas técnicas para estudiar la

capacidad de calor, conductividad térmica, difusividad, la emisividad, calores de transición, la mezcla de reacción, así como la cinética de la reacción y los mecanismos. Sin embargo, esta colección muy amplia de eventos térmicos puede ocurrir a veces juntos sin la certeza de que el pico se debe a la reacción, la transición, los cambios en las características térmicas o en la conducta instrumental.

Mediante la combinación de la DTA o DSC con una técnica complementaria, como TG, por varias fases superpuestas se puede obtener una amplia información tales como un cambio en la capacidad calorífica y una reacción. Sin embargo, la ocurrencia simultánea de dos eventos térmicos puede ser difícil para separarlos analíticamente.

Relacionados, aunque distintos, se han desarrollado nuevas técnicas desde el más simple DTA a la más reciente y sofisticada DSC, las mejoras se pueden hacer mediante la vinculación a un ordenador. El control del programa de temperatura, el suavizado de los datos experimentales y el cálculo de las diferencias de las curvas, o las integrales de los picos se llevan de mejor manera utilizando un módem en la computadora.

Los términos, símbolos y unidades utilizadas en relación con el análisis térmico y calorimetría se presentan de acuerdo con las recomendaciones de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC)

### **3.3 Métodos del análisis térmico**

Cuando un material experimenta un cambio de estado físico o una reacción química, absorbe o desprende calor. Estos procesos se corresponden con cambios endotérmicos o exotérmicos, tal como se ha indicado anteriormente. Entre los procesos endotérmicos se incluyen, entre otros, la fusión; mientras que la solidificación es un proceso exotérmico. Se ha indicado también que las transiciones cristalinas pueden ser tanto endotérmicas como exotérmicas y lo mismo sucede con las reacciones de descomposición. Es importante recordar que los efectos térmicos pueden ser originados tanto por transformaciones físicas como químicas.

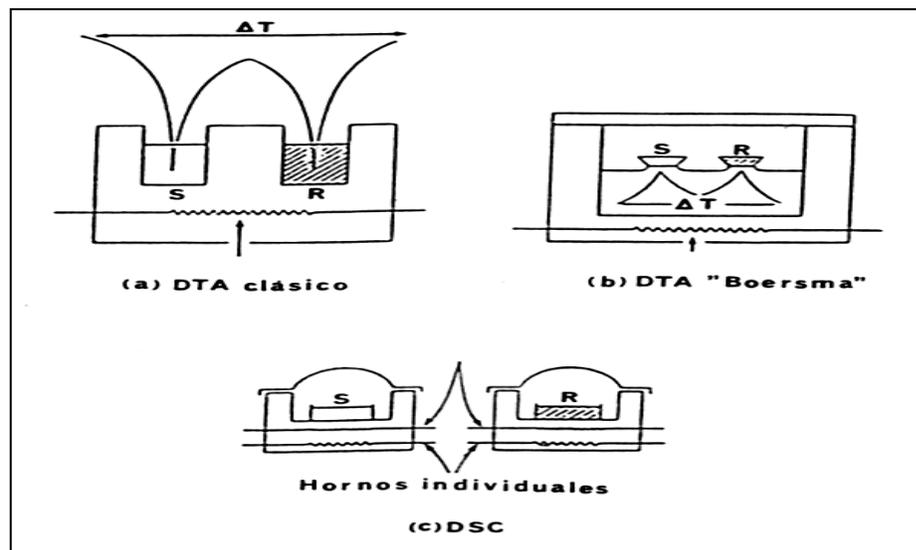
Existen muchos métodos de Análisis Térmico, en este caso se utilizarán dos métodos para investigar cambios de energía térmica, estos métodos son el Análisis Térmico Diferencial (DTA) y la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). Los métodos DTA y DSC detectan los cambios de entalpía que tienen lugar en una muestra cuando es calentada o enfriada en unas determinadas condiciones. En el DTA los cambios que experimenta el material se controlan midiendo la diferencia de temperatura ( $\Delta T$ ) entre una muestra (S) y una referencia (R). En el DSC el instrumento mantiene S y R a la misma temperatura. La cantidad de calor que hay que suministrar a S o a R para mantener idénticas sus temperaturas se mide de forma continua en todo el intervalo de temperaturas. Este registro de flujo de calor suministra una medida de la cantidad de energía absorbida o desprendida en una determinada transición, y por lo tanto suministra una medida calorimétrica directa. Por tanto las técnicas DTA y DSC no son sinónimas, aunque sus campos de aplicación son prácticamente los mismos. Se trata de técnicas similares de aplicación más amplia que la Termo gravimetría, puesto que el uso de esta última se encuentra limitado a reacciones en las que exista variación de peso ya que la Termogravimetría (TG) está basada en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando se la somete a un cambio de temperatura en una atmósfera controlada. Esta variación puede ser una pérdida o una ganancia de masa. El registro de estos cambios nos dará información sobre si la muestra se descompone o reacciona con otros componentes. La Termogravimetría puede utilizarse conjuntamente con otras técnicas, como por ejemplo ATD o DSC, ya que permiten obtener información complementaria sobre el comportamiento térmico de una muestra.

Consideremos a continuación las diferencias esenciales entre un Analizador Térmico Diferencial y un Calorímetro Diferencial de Barrido. En realidad es necesario considerar tres sistemas, que aparecen indicados de forma esquemática en la Figura 8.

En el sistema DTA clásico y en el sistema denominado de Boersma DTA, los porta muestras tanto de la muestra como de la referencia son calentados por un mismo dispositivo. En el sistema clásico los sensores de temperatura se sitúan directamente en el interior de la muestra S y del material de referencia R, mientras que el sistema Boersma DTA están en contacto con los porta muestras y no con el material.

La diferencia de temperatura entre S y R se registra en función de la temperatura (T) o del tiempo (t).

Mientras que en el sistema DSC la muestra y el material de referencia tienen sistemas de calentamiento y sensores independientes. Donde S y R se mantienen a idéntica temperatura controlando eléctricamente la velocidad a la cual se transfiere el calor.



**Figura 8.** Representación esquemática de los tres sistemas de análisis térmico.

**Fuente:** SEDGHI, A [20]. Thermal properties of Materials. Basic principles of thermal analysis. 4 Pág.

### 3.3.1 Características de los métodos de análisis térmico

#### Análisis térmico diferencial (DTA)

Es un método por el cual se mide la diferencia de temperatura entre una muestra y una muestra de referencia (normalmente inertes) colocado en un horno que controla la temperatura.

Las condiciones de operación incluyen rampas programadas isotérmicas o la temperatura de velocidad. Rango de temperatura:  $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $2400\text{ }^{\circ}\text{C}$



**Figura 9.** Diferencia de dispositivos de termo análisis.

**Fuente:** WOLFGANG, Bensch [21]. Modern Analytical Methods in Solid State Chemistry. Thermo analytical Methods. Institute of Inorganic Chemistry. 9 Pág.

#### Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Es un método que mide la diferencia en el flujo de calor entre una muestra y una referencia (normalmente inertes) colocados en dos hornos que la temperatura se controla Las condiciones de operación incluyen rampas programadas isotérmicas o temperatura de velocidad.

Rango de temperatura:  $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$



**Figura 10.** Calorímetro diferencial de barrido con dispositivo de baja temperatura

**Fuente:** WOLFGANG, Bensch [21]. Modern Analytical Methods in Solid State Chemistry. Thermo analytical Methods. Institute of Inorganic Chemistry. 13 Páginas.

Hay dos métodos comunes de DSC

Potencia compensada DSC:

La temperatura de la muestra y de referencias se mantienen iguales, mientras que las temperaturas se incrementan linealmente.

Flujo de calor DSC:

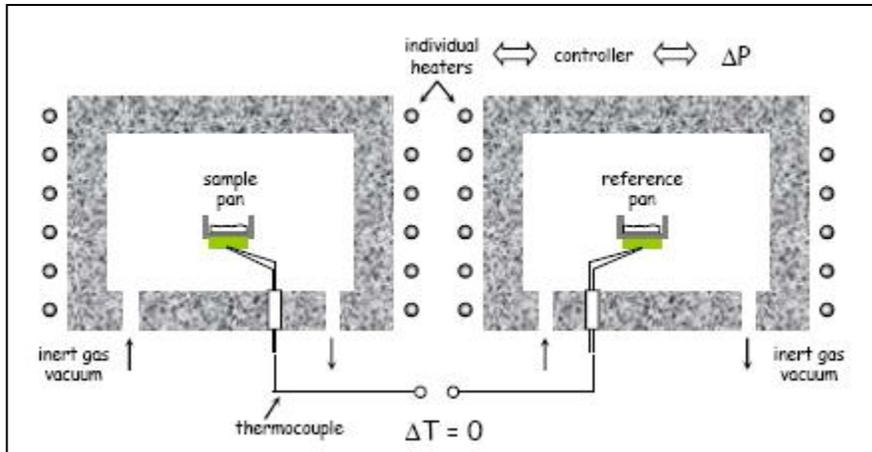
La diferencia en el flujo de calor en la muestra / referencia se mide, mientras que la temperatura de la muestra se cambia a una velocidad constante.

### **Metodo de potencia compensada DSC**

Cuando ocurre un evento en el material de la muestra, sensibles termómetros de resistencia de platino (PRT) detectan el cambio en la muestra, y el poder (energía) se aplica o se quita del horno de la muestra para compensar el cambio en el flujo de calor hacia o desde la muestra. Como resultado, el sistema se mantiene en un nulo térmico estado en todo momento. La cantidad de energía requerida para mantener el equilibrio del sistema es directamente proporcional a los cambios de energía que ocurren en la muestra.

n ecuaciones complejas del flujo de calor son necesarios con una potencia de compensación, porque el sistema DSC mide directamente el flujo de energía y de la muestra

Además, los beneficios de compensación de capacidad DSC incluyen un aumento en la temperatura modulada DSC, la técnica y la exploración rápida DSC y una mayor sensibilidad.



**Figura 11.** Diseño del Método de potencia compensada DSC

**Fuente:** SEDGHI, A [20]. Thermal properties of Materials. Basic principles of thermal analysis. 42 Pág.

Partes de un equipo de potencia compensada DSC

1. Muestra de titular

Cacerola de Al ó Pt

2. Sensores

Resistencia Pt termopares

Los sensores por separado y calentadores para la muestra y referencia

3. Horno

Bloques separados para las células de la muestra y de referencia

4. Regulador de temperatura

Poder diferencial térmico se suministra a los calentadores para mantener la temperatura de la muestra y de referencia en el valor del programa

### **Método del flujo de calor DSC**

En un flujo de calor DSC, la diferencia de temperatura entre la muestra y la muestra de referencia se registra como una medida directa de la diferencia en las tasas de flujo de

calor a la muestra y la muestra de referencia. El flujo de calor diferencia de tasas es asignado por la calibración calorimétrico.

Existen dos tipos de instrumentos disponibles:

1. DSC de tipo cilindros.
2. DSC de tipo disco.

En un cilindro de tipo DSC

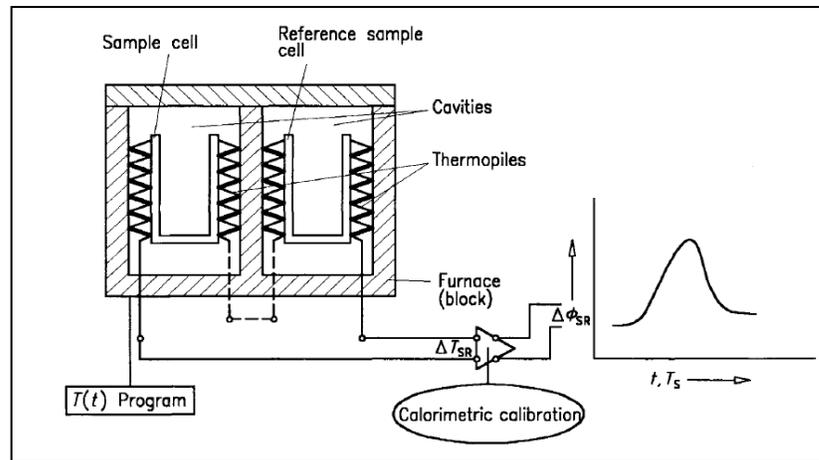
El horno (tipo bloque) cuenta con dos (o más) cavidades cilíndricas. Ocupan cilindros huecos cuyos fondos están cerrados (las células) y en el que las muestras se colocan directamente o en crisoles adecuados.

Termopilas o sensores termoeléctricas semiconductores se arreglan entre los cilindros huecos y el horno, que mide la diferencia de temperatura entre el cilindro hueco y el horno (medición integral).

Una conexión diferencial de las termopilas proporciona la diferencia de temperatura entre los dos cilindros huecos, que se coloca como la diferencia de temperatura entre la muestra y la muestra de referencia.

Variantes del diseño:

Los dos cilindros huecos están dispuestos uno junto al otro en el horno y están directamente conectados a través de una o varias termopilas.

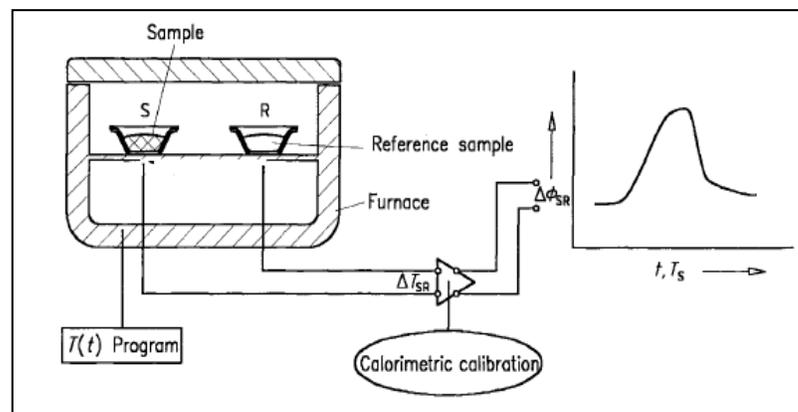


**Figura 12.** Tipo DSC en cilindro.

**Fuente:** BROWN, Michael [22]. Manual de Análisis Térmico. Análisis térmico diferencial y calorimetría diferencial de barrido. 17 Pág. Sudáfrica.

En el disco de tipo DSC

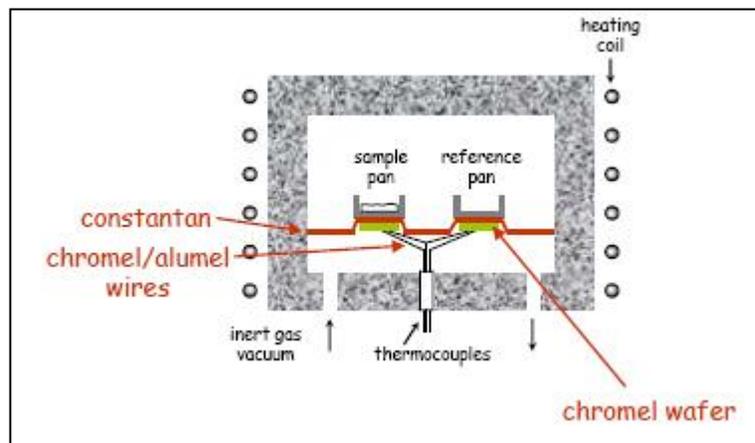
Los crisoles con las muestras se colocan en un disco (de metal, cerámica o similar). La diferencia de temperatura entre las muestras se mide con los sensores de temperatura integrada en el disco o ponerse en contacto con la superficie del disco



**Figura 13.** Tipo DSC en disco.

**Fuente:** BROWN, Michael [22]. Manual de Análisis Térmico. Análisis térmico diferencial y calorimetría diferencial de barrido. 18 Pág. Sudáfrica.

En este diseño, tanto en las cacerolas de la muestra y de referencia son calentadas por un solo horno, que es mucho mayor en la masa de los hornos utilizados en una potencia de compensación DSC. El perfil de temperatura en función del tiempo a través de una transición de fase en un instrumento de flujo de calor no es lineal. En una transición de fase, hay un gran cambio en la capacidad calorífica de la muestra, y esto conduce a una diferencia de temperaturas entre la muestra y la bandeja de referencia. Con ecuaciones matemáticas se convierte la señal en la de flujo de calor.



**Figura 14.** Diseño del Método de flujo de calor DSC

**Fuente:** SEDGHI, A [20]. Thermal properties of Materials. Principios básicos del termo análisis. 43 Pág.

Partes del equipo de flujo de calor DSC

Principio de medida: el intercambio de calor.

Modo de operación: la exploración de los alrededores.

Principio de la construcción: sistema de medición individuales (de tipo disco o un cilindro de tipo).

Dos contenedores o soportes con la muestra y la muestra de referencia se proporcionan con sensores de temperatura que miden la diferencia de temperatura entre las muestras.

Esta diferencia de temperatura es proporcional a la diferencia en las tasas de flujo de calor que fluye de los alrededores (horno) para ambas muestras. Debido a la construcción de dobles, una medida directa de la diferencia de temperatura entre la muestra y el entorno no es necesaria, el flujo de calor principal no debe ser registrado, sólo el diferencial

#### Regulador de temperatura

La diferencia de temperatura entre la muestra y de referencia se convierte en energía térmica diferencial,  $d \Delta q / dt$ , que se suministra a los calentadores para mantener la temperatura de la muestra y de referencia en el valor del programa.

Un cambio definido de calor tiene lugar entre la muestra y sus alrededores, la cantidad de calor que fluye (tasa de flujo de calor) se determina sobre la base de la diferencia de temperatura a lo largo de una resistencia térmica entre la muestra y sus alrededores.

Un horno exterior se calienta o enfría el sistema, y la diferencia de temperatura entre los dos platillo se registra por medio de termopares debajo de los crisoles. Normalmente hay una diferencia mínima en la temperatura de los platos, pero cuando se produce una transición en la muestra esta diferencia aumenta. Es posible alcanzar temperaturas más altas (hasta 1500°C) con este equipo.

#### Análisis termogravimétrico (TG)

Es un método que mide la variación de la masa de una muestra de la aplicación de un programa de temperatura-tiempo en un ambiente bien definido.

Las condiciones de operación incluyen rampas programadas isotérmicas o la temperatura de velocidad en la presencia de gases reactivos o inertes

Rango de temperatura: -150 ° C y 2500 ° C



**Figura 15.** Dispositivo de termoanálisis-Termogravimetría simultaneo.

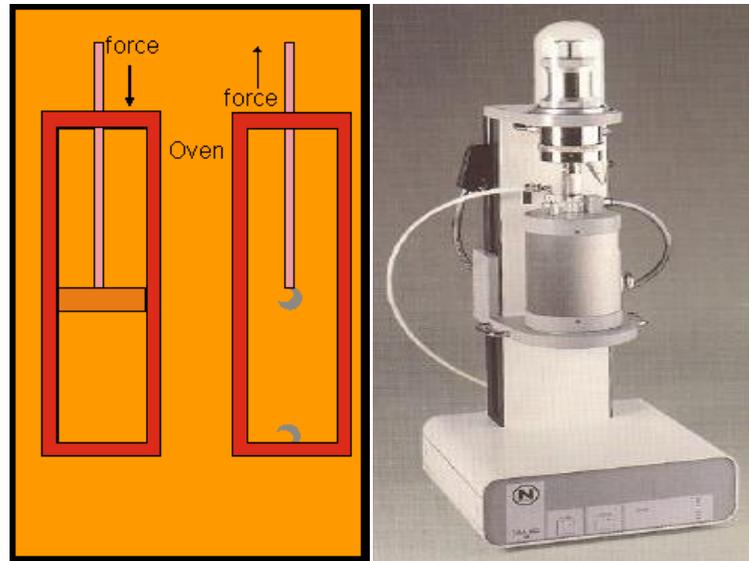
**Fuente:** Laboratorio de Ciencia y tecnología de la Universidad del Azuay.

#### Análisis Termomecánico (TMA)

Es un método por el que las propiedades mecánicas de una muestra son medidas en función de la temperatura, mientras que la muestra se somete a una fuerza constante.

El equipo mide la variación de una dimensión de una muestra sólida en una estufa. Las condiciones de operación incluyen rampas programadas isotérmicas o la temperatura de velocidad.

Rango de temperatura:  $-150^{\circ}\text{C}$  y  $1500^{\circ}\text{C}$



**Figura 16.** Equipo de análisis termo mecánico.

**Fuente:** WOLFGANG, Bensch [21]. Modern Analytical Methods in Solid State Chemistry. Thermo analytical Methods. Institute of Inorganic Chemistry. 15 Pág.

#### Análisis mecánico dinámico (DMA)

Es un método por el que las propiedades mecánicas de una muestra son en función de la temperatura, mientras se somete una fuerza dependiente del tiempo.

Este equipo mide los cambios en el módulo elástico y viscoso pérdidas en lugar diferente en un horno.

Las condiciones de operación incluyen rampas programadas isotérmicas ó la temperatura de velocidad.

Rango de temperatura:  $-150^{\circ}\text{C}$  y  $600^{\circ}\text{C}$



**Figura 17.** Equipo de análisis termo dinámico

**Fuente:** WOLFGANG, Bensch [21]. Modern Analytical Methods in Solid State Chemistry. Thermo analytical Methods. Institute of Inorganic Chemistry. 15 Pág.

### Análisis Estimulado de Gas (EGA)

Es una técnica que se utiliza para investigar el intercambio de gases con la muestra, mientras que la muestra se somete a una alteración de la temperatura.

El equipo facilita la identificación de los vapores emitidos y la comprensión de los mecanismos de transformación.

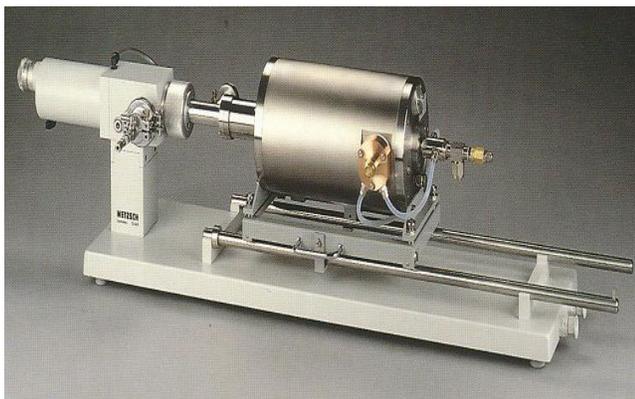


**Figura 18.** Analizador de gases

**Fuente:** WOLFGANG, Bensch [21]. Modern Analytical Methods in Solid State Chemistry. Thermo analytical Methods. Institute of Inorganic Chemistry. 28 Pág.

## Dilatometría (TDA)

Es un método por el cual se mide la expansión térmica de una muestra durante un programa de temperatura controlada a tiempo



**Figura 19.** Equipo de dilatometría

**Fuente:** WOLFGANG, Bensch [21]. Modern Analytical Methods in Solid State Chemistry. Thermo analytical Methods. Institute of Inorganic Chemistry. 17 Pág.

### 3.3.2 Aplicaciones para el uso del Análisis Térmico Diferencial (DTA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Estos métodos de análisis térmico son utilizados para:

1. Investigaciones en todas las reacciones en las que el calor se intercambia.
2. Determinación de los puntos de fusión, entalpías de transición, calor específico.
3. Determinación de la pureza de los compuestos.
4. Comportamiento térmico de nuevos compuestos.
5. Temperaturas de transiciones vítreas.
6. Transiciones de fase en cristales líquidos.
7. Caracterización del comportamiento térmico de los polímeros.
8. Determinación de los diagramas de fase.

En relación con los métodos de análisis térmico, se plantea la siguiente tabla con su variable y aplicaciones.

**Tabla 6.** Aplicaciones de los métodos de análisis térmico.

| TECNICA                                   | VARIABLE MEDIDA  | APLICACIONES   |
|---|--|--|
| Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) | Calor y temperatura de transiciones y reacciones                         | Cinéticas de reacción, análisis de purezas, curado de polímeros... |
| Análisis Térmico Diferencial (DTA)        | Temperaturas de transiciones y reacciones.                               | Diagramas de fase, estabilidad térmica                             |
| Análisis Termogravimétrico (TG)           | Cambios de masa.   | Estabilidad térmica, análisis cualitativo                          |
| Análisis Termomecánico (TMA)              | Cambios de viscosidad y de dimensiones                                   | Temperaturas de reblandecimiento, coeficientes de expansión.       |
| Análisis Mecánico Dinámico (DMA)          | Módulos, humedad y comportamiento viscoelástico.                         | Resistencia al impacto, estabilidad mecánica.                      |
| Análisis de gases desprendidos (EGA)      | Cantidad de gases producidos en reacciones inducidas por la temperatura. | Análisis de componentes orgánicos volátiles                        |
| Dilatometría (TDA)                        | Cambios de dimensión   | Estabilidad térmica, diagramas de fase, cinéticas de reacción...   |

**Fuente:** BROWN, M [22]. Manual de Análisis Térmico. Análisis térmico diferencial y calorimetría diferencial de barrido. 9 Pág. Sudáfrica.

### 3.3.3 Aspectos termodinámicos del análisis térmico.

La entalpía de una muestra se refiere a su contenido de calor. Los cambios endotérmicos o exotérmicos en una muestra dan lugar a cambios de su entalpía. En condiciones de presión constante que son las que normalmente se utilizan en Análisis Térmico, los cambios de entalpía se pueden considerar como un calor de reacción  $\Delta H$ . Se debe tener en cuenta que los cambios en una propiedad termodinámica de un

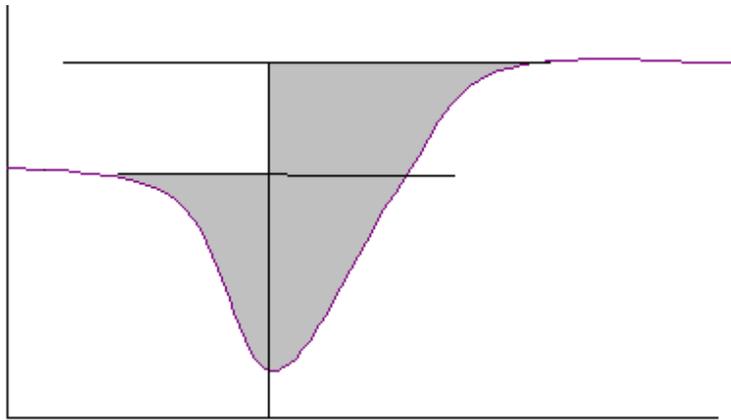
sistema (o de una muestra) se expresan por el valor final de tal propiedad menos el valor inicial, esto es, en una reacción química por el valor de los productos formados

menos el valor de los reactivos.

Las curvas DTA/DSC pueden ser consideradas, hasta cierto punto, como la “huella dactilar” de un material. Sin embargo, la forma de estas curvas se ven muy influidas por las condiciones experimentales a las que se obtienen. El área del pico en una curva DTA depende de la masa de muestra utilizada ( $m$ ), de la entalpía de la reacción ( $\Delta H$ ), así como de otros factores adicionales tales como geometría y conductividad térmica de la muestra. Estos dos últimos factores dan lugar a una constante empírica  $K$ , que es una constante que depende de la temperatura, lo cual significa que no es posible convertir directamente áreas de picos en unidades de masa o de energía a menos que se conozca el valor de  $K$  para una determinada temperatura, de lo que se deduce la importancia de un buen calibrado en DTA.

$$(A) = \pm K \cdot \Delta H \cdot m \quad (3.1)$$

Con mucha frecuencia, la línea base antes y después de un pico DTA no tienen el mismo valor de la ordenada  $\Delta T$  debido a que el calor de la sustancia antes y después de la transformación ha variado. En la figura 19 se indica la forma en que puede ser calculada el área del pico. Por otra parte, la desviación de la línea base permite estimar el calor de la muestra.



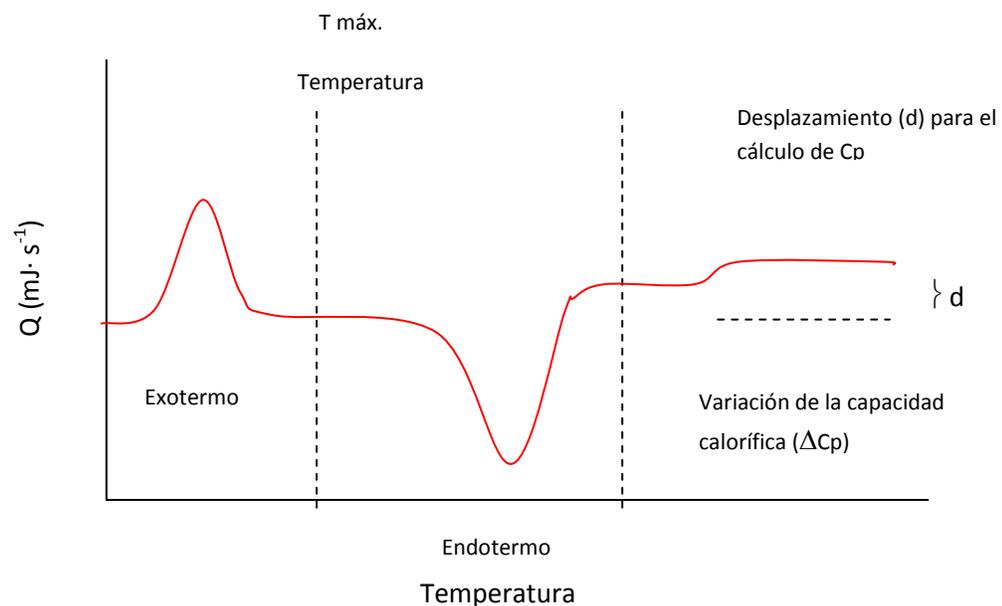
La zona sombreada representa el área estimada del pico.

**Figura 20.** Cálculo de las áreas de los picos en las curvas DTA.

**Fuente:** SEDGHI, A [20]. Thermal properties of Materials. Principios básicos del termo análisis. 15 Pág.

Las curvas DSC:

Estas curvas se representan en ordenadas el flujo de calor  $dH/dt$  expresado en  $\text{mJ}\cdot\text{s}^{-1}$  ó  $\text{mcal}\cdot\text{s}^{-1}$ , frente a la Temperatura (T) o tiempo (t) en abscisas. Una representación ideal de los tres procesos más importantes que pueden ser observados por DSC aparecen indicados en la Figura 20.



**Figura 21.** Cálculo de las áreas de los picos en las curvas DTA.

**Fuente:** SEDGHI, A [20]. Thermal properties of Materials. Basic principles of thermal analysis. 6 Pág.

Las áreas de los picos DSC son proporcionales a los efectos térmicos que experimenta la muestra sometida a un programa de temperatura. Aunque también es necesario considerar una constante K (como en DTA), en este caso es un factor de conversión eléctrico más que un término que dependa de las características de la muestra, tal como sucedía en DTA.

Existe además otro concepto que es importante considerar, el calor específico  $C_p$ ; que expresada en términos molares representa la energía que es necesario suministrar a un mol de sustancia para elevar un grado K su temperatura. Mediante DSC es muy sencillo detectar y medir los cambios  $C_p$  en un material.

En un equipo DSC bien diseñado, se supone que el valor de K es independiente de la temperatura, lo cual explica el atractivo de esta técnica para determinaciones calorimétricas cuantitativas. En este caso,  $\Delta H$  representa el cambio de entalpía,  $m$  la masa de la muestra y mediante la ecuación  $A = \pm K \cdot \Delta H \cdot m$ , es posible determinar directamente los cambios de entalpía de una reacción a partir del área del pico, si se conoce el valor de K, que puede ser determinado de manera independiente.

Una vez calculado su valor, basta comprobarlo de forma regular, cuando una muestra se calienta a una velocidad programada, tanto en DSC como en DTA, la velocidad de flujo de calor en la muestra es proporcional a su capacidad calorífica  $C_p$ . Generalmente, cualquier proceso físico o químico supone un cambio en el valor de  $C_p$  de la muestra.

La técnica DSC es particularmente sensible a estos cambios, que se detectan fácilmente por el desplazamiento de la línea base, el valor de  $C_p$  se puede calcular por una determinada temperatura midiendo el desplazamiento  $d$ , ya que:

$$C_p = d / \text{velocidad de calentamiento} \times 1/m$$

Entonces:

$$C_p = (dH / dT) / (dT / dt) \times 1 / m \quad (3.2)$$

### 3.4 Instrumentación

Los componentes principales de cualquier DTA o DSC son comunes a la mayoría de instrumentos de análisis térmico, por lo general constan de 4 partes:

- 1) sensores para detectar medir una característica de la muestra y la temperatura
- 2) crisoles/ sostenedor de la muestra
- 3) Controlador para el programa de la temperatura y la atmósfera del horno
- 4) un equipo para controlar la recolección y procesamiento de datos

#### 3.4.1 Los sensores

Los sensores de temperatura más utilizados en la instrumentación térmica son los termopares y termómetros de resistencia de platino. La Tabla 7 muestra una comparación aproximada de sus características. Por un par de termopares con la junta fría a 0°C y la salida de otro a una temperatura Celsius,  $\theta$ , la relación entre la e.m.f y la temperatura requiere de una ecuación polinómica para la máxima precisión, pero se puede expresar aproximadamente por una ecuación cúbica:

$$M^E R = a\theta + 1/2b\theta^2 + 1/3c\theta^3 \quad (3.3)$$

$$M^Q R = dE / d\theta = a + b\theta + c\theta^2 \quad (3.4)$$

Donde  $M^E R$  es el termopar e.m.f, en la dirección de M a R, y  $M^Q R$  es la derivada con respecto a la temperatura y se denomina "energía termoeléctrica".

Para un termómetro de resistencia, una ecuación se puede escribir sobre la relación entre la resistencia a una temperatura superior a  $\theta$  que a 0°C,  $R_\theta / R_0$  a la temperatura:

$$R_{\theta} / R_0 = 1 + \alpha\theta + \beta\theta^2 + \gamma\theta^3(\theta - 100) \quad (3.5)$$

Mientras que para una resistencia de semiconductores, y termistor que tiene una temperatura negativa coeficiente de la relación aproximada es de:

$$\ln(R_{\theta} / R_0) = \{E_g / 2k\}(1/(\theta + 273) - 1/273) \quad (3.6)$$

Donde  $E_g$  es la diferencia de energía de los semiconductores.

$k$  es la constante de Boltzmann, y los demás símbolos tienen su importancia anterior.

En todos los casos, especialmente los sensores de termométrica deben ser calibrados, ya sea utilizando los puntos fijos bien definidos de la Escala Internacional de Temperatura.

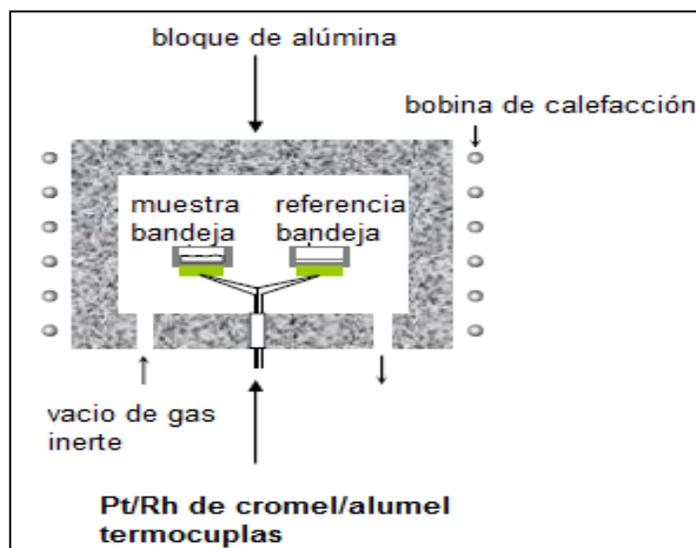
La sensibilidad de los sensores de termopar está representada por su poder termométrico,  $Q$ , que es la tasa de cambio de e.m.f., con respecto a la temperatura

En la tabla 7(a)  $Q$  se cita a aproximadamente las temperaturas alrededor de 200°C. Se puede observar en la tabla que un sensor tipo  $K$  es cuatro veces más sensible a esta temperatura que un sensor de tipo  $R$ , lo que puede permitir un sensor más sensible a realizar. También hay que señalar que la salida del termopar puede cambiar con el tiempo debido a los ataques químicos, los cambios físicos y difusión a través de la interfaz.

#### Termopar uniones frío

Los factores indicados anteriormente se refieren a una unión fría realizada a 0°C; pero un circuito equivalente para la compensación de unión fría se utiliza a veces. Esto puede implicar el mantenimiento de un termopar a una temperatura suficientemente baja con refrigeración, o el uso de un bloque manteniendo alta, la temperatura constante, por ejemplo  $50.0 \pm 0.1$  °C, o un circuito electrónico de compensación.

La elección de un sensor de temperatura depende de las necesidades del experimentador; la resistencia al ataque químico, el rango de temperatura y la estabilidad mecánica se deben considerar, además de la sensibilidad termométrica.



**Figura 22.** Cálculo de las áreas de los picos en las curvas DTA.

**Fuente:** SEDGHI, A [20]. Thermal properties of Materials. Principios básicos del termo análisis. 29 Pág.

**Tabla 7.** DTA Y DSC respuesta del sensor de temperatura:

**(a) Termopares**

| SENSOR         | CODIGO | RANGO/°C   | $a$  | $10^3 b$ | $10^6 c$ | $Q/(\mu V / K)$ |
|----------------|--------|------------|------|----------|----------|-----------------|
| Cu-Constantan  | T      | -100 a 400 | 38.6 | 89.1     | -79.1    | 53              |
| Chromel-Alumel | K      | 0 a 1000   | 39.4 | 11.7     | -12.0    | 40              |
| Pt-10%Rh,Pt    | S      | 0 a 1500   | 6.77 | 7.38     | -2.57    | 8.5             |
| Pt-13%Rh,Pt    | R      | 0 a 1500   | 6.68 | 9.88     | -3.29    | 9.0             |
| W-26%Re,W      | W      | 0 a 2300   | 5.23 | 22.3     | -8.65    | 9.3             |

**Nota 1:** Los factores de termopares se citan para una e.m.f en  $\mu$  V.

**Nota 2:** Q es la tasa de cambio de e.m.f con respecto a la temperatura.

Esto cambia con la temperatura y se cita para las temperaturas con alrededor a 200°C.

**(b) Sensor de resistencia de platino**

| MATERIAL | TIPO | RANGO/°C | $10^3 \alpha$ | $10^6 \beta$ | $10^{12} \gamma$ | SENSIBILIDAD |
|----------|------|----------|---------------|--------------|------------------|--------------|
| PLATINO  | RTD  | 0 a 1600 | 3.96          | -0.56        | -0.012           | 0.00374      |

**NOTA 3:** Para el sensor de resistencia de platino, el valor de sensibilidad es  $d(R/R_0)/dT$  a 200°C.

**(c) Coeficiente de temperatura negativo termistor.**

| MATERIAL          | TIPO | RANGO/°C   | $E_g / eV$ | $R_0 / \Omega$ | SENSIBILIDAD |
|-------------------|------|------------|------------|----------------|--------------|
| Semiconductor(Ge) | NTC  | -100 a 200 | 0.5        | 10000          | -0.021       |

**Fuente:** BROWN, Michael [22]. Manual de Análisis Térmico. Análisis térmico diferencial y calorimetría diferencial de barrido. 302 pág. Sudáfrica.

**NOTA 4:** Los termistores son más útiles a temperaturas más bajas. No suelen ser intercambiables, por lo que los valores citados son sólo típicos.

**NOTA 5:** La sensibilidad  $d(R/R_0)/dT$  varía enormemente con la temperatura y se cita aquí para temperaturas de alrededor de 100°C.

Sensor de Asambleas.

Hay una medición desde las más simples cualitativas DTA hasta el más complicado, cuantitativa DSC, pero pueden ser clasificados en el régimen que se muestra en la Figura 23, e ilustrado por los ejemplos en la Figura 24.

Las unidades del sensor DTA más simples tienen termopares químicamente resistentes directamente inmersos en el material de muestra y referencia apoyado en

un bloque sólido con agujeros simétricamente colocados. Esto se muestra esquemáticamente en la figura 23 (a) y en un ejemplo real en 24 (a).

Los productos químicos se pueden poner directamente en los agujeros, siempre y cuando el bloque es lo suficientemente inerte, y siempre que la muestra puede ser fácilmente removido después de calentar. Este método se utilizó con bloques de cerámica para los minerales y metales.

Por otra parte, la muestra y de referencia pueden ser colocados en tubos o crisoles de vidrio, cerámica o de metal inerte. Estos tubos son de dimensiones adecuadas para que encaje perfectamente en los agujeros en el bloque y lo suficientemente grandes para permitir que los termopares que se halla en posición central en cada uno de ellos.

Este tipo de sensor ofrece la mejor sensibilidad a la medición de las temperaturas de la muestra y de la referencia, ya que está en contacto directo con ellos, y por lo tanto, debe ser el mejor también para  $\Delta T$ . Aunque este acuerdo es bueno para el control de la temperatura, que es pobre para las mediciones cuantitativas debido a la dependencia de las propiedades térmicas de las muestras.

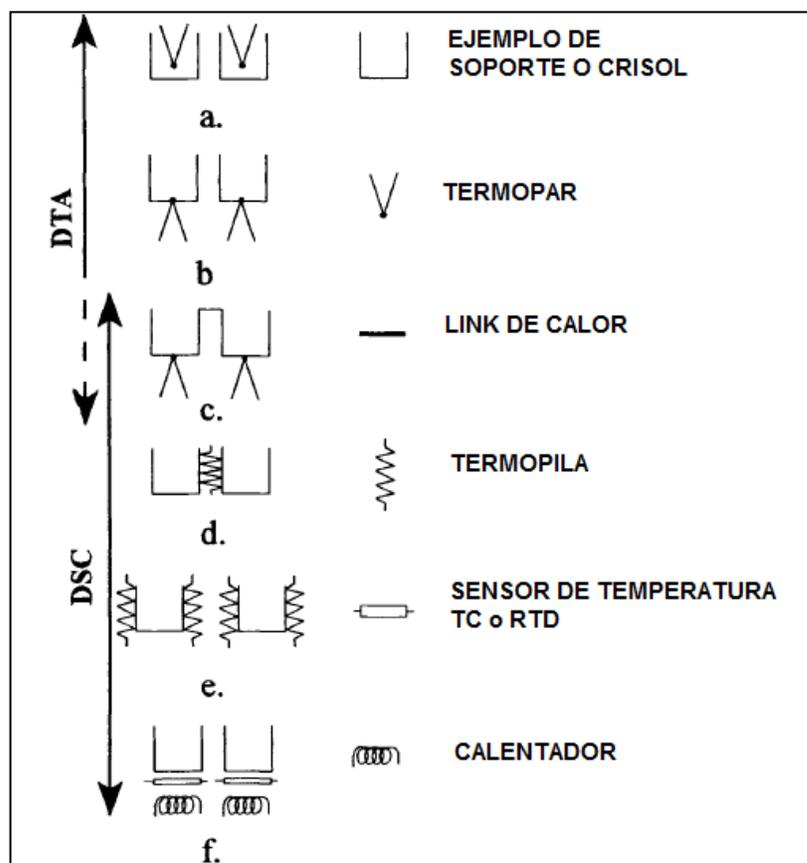
Tal vez la última extensión de este tipo de sistema de sensores fue sugerido por (MAZIÉRES, 1964) [23] que utilizaron termopares hueco en el que se llenaron la muestra y la referencia directa. Puesto que no había muy buen contacto y sensibilidad, muy pequeñas muestras de unos pocos microgramos pueden ser estudiados con una temperatura excelente la resolución de las transiciones de la misma energía o de muy diferentes de energía.

La forma de los termopares ha sido variada. Mientras masivos termopares, robustos - gruesos hilos se han utilizado en las grandes ensamblajes, los efectos del grosor del

cable del termopar y los termopares de película fina han demostrado también ser eficaces.

Una modificación útil fue realizada por Miller, Sommer para el sistema de platina del microscopio caliente de Welch donde los termopares actúan simultáneamente como soporte de la muestra, los termómetros y la muestra se pueden ver a través de un microscopio. La muestra está hecha para adherirse al bucle en la unión del termopar y una referencia inerte adecuada (e.g. borax hasta 1100°C) fundida en otro termopar.

Los termopares se calientan al pasar corriente a través de ellos, sólo durante medios-ciclos, alternos en la fuente de corriente alterna, mientras que las mediciones de temperatura se hacen en los medios -ciclos intermedios.

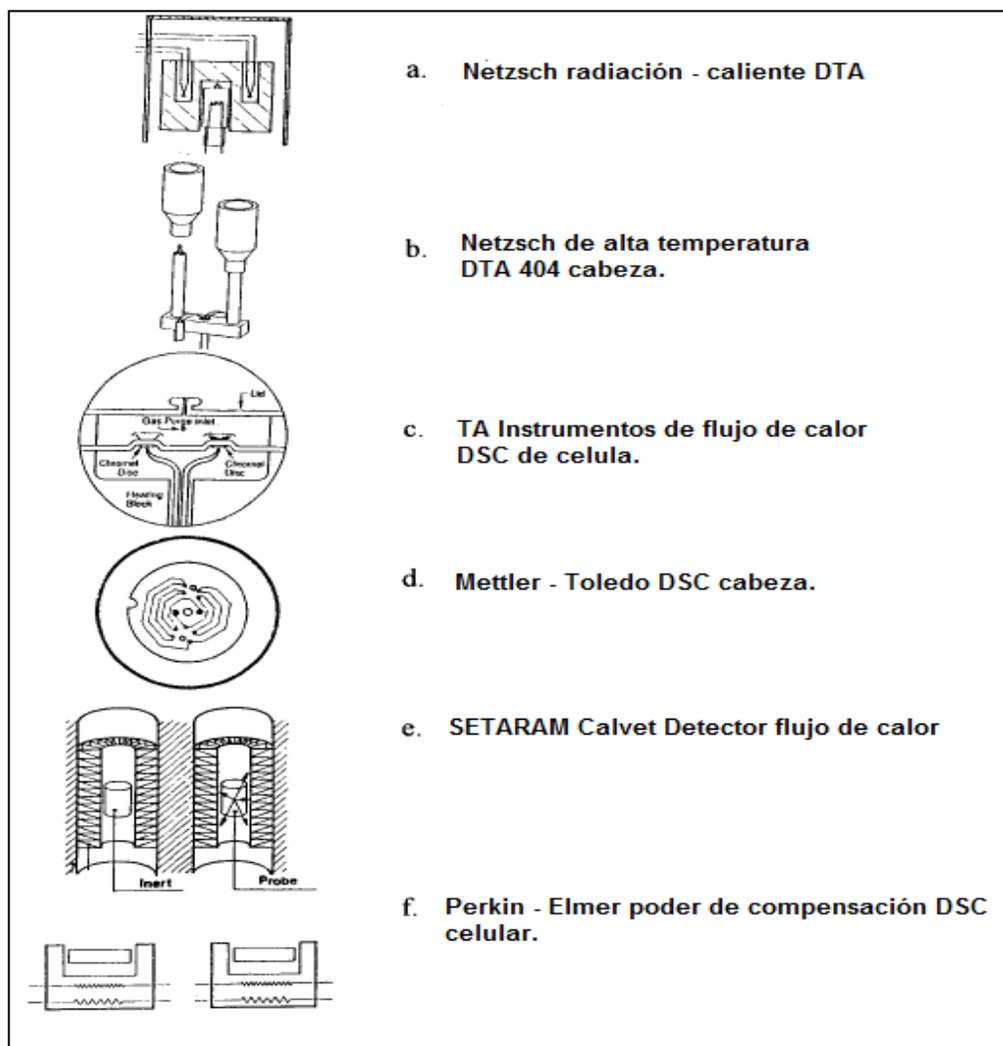


**Figura 23.** El DTA – DSC en serie.

**Fuente:** BROWN, Michael [22]. Manual de Análisis Térmico. Análisis térmico diferencial y calorimetría diferencial de barrido. 304 pág. Sudáfrica.

a. Cualitativa DTA.

- b. Cuantitativa DTA.
- c. "Boersma" DTA o calor de flujo DSC.
- d. Calor de flujo DSC con termopila.
- e. Clavet – principio DSC.
- f. Poder de compensación DSC.



**Figura 24.** Ejemplos comerciales DTA y DSC sensor de ensamblajes.

**Fuente:** BROWN, Michael [22]. Manual de Análisis Térmico. Análisis térmico diferencial y calorimetría diferencial de barrido. 305 Pág. Sudáfrica.

El uso de sensores pirométricos infrarrojos TA, se ha demostrado que trabajan a temperaturas muy altas, hasta 2200°C.

La señal diferencial se genera entre un sensor de infrarrojos de medición de la cavidad del cuerpo negro (BBC) de radiación centrada en una longitud de onda  $\lambda_0$ , y un segundo sensor se centró en la muestra incluida dentro de la cavidad. Las leyes de la radiación muestran que las temperaturas están dadas por:

$$\frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_S} = \frac{\lambda_0}{C_2} (\ln[\epsilon_s]) \quad (3.7)$$

Donde  $T_B$  es la temperatura de la BBC

$T_S$  es la temperatura de la muestra.

$C_2$  es la segunda radiación constante y  $\epsilon_s$  es la emisividad de la muestra.

Dado que la emisividad es una propiedad termoquímica de la materia, que se modifica en magnitud que la muestra pasa por un cambio de fase. El deshielo de aluminatos en la tierra es poco frecuente, alrededor de  $2000^\circ \text{C}$  y se ha estudiado con este aparato, denominado Análisis Térmico Diferencial Óptico ó ODTA.

Wilburn ha demostrado que la disposición óptima de los sensores y los titulares para el trabajo cuantitativo consiste en contenedores de metal cerrados por separado en un espacio de aire y sentado en las uniones del termopar. Esto se representa en la figura 23 (b) y se ejemplifica en la figura 24 (b). Boersma propuso la introducción de una fuga controlada de calor entre los titulares de la muestra y de referencia que le dio la base para el calor de flujo DSC, representada en la figura 23 (c) y se ejemplifica en la figura 24 (c). Este tipo de cabeza se ha adaptado para realizar mediciones de forma simultánea en dos muestras. El flujo de calor DSC es un sistema pasivo.

El uso de varias uniones del termopar (o una termopila) para medir la diferencia de temperatura entre la muestra y de referencia dará una señal más grande y se indica en la Figura 23 (d), y estos han sido diseñados tanto para sistemas de cilindros y de disco

una versión del disco se muestra en la Figura 24 (d). Un principio muy diferente se aplica para el sistema que se muestra en las figuras 23 (e) y 24 (e).

La muestra y de referencia se encuentra en un bloque calorimétrico que rodea la zona de experimentación y que consiste en un gran número de termopares conectados como un detector de termopila como en el calorímetro de Tian-Calvet. La termopila tiene una alta conductividad térmica y la sensibilidad y el calor medida intercambiados entre el horno y la célula de la muestra. El poder de compensación DSC se muestra en las figuras 23 (f) y 24 (f). La muestra y referencia tienen sus propios sensores independientes y los calentadores y cualquier diferencia de temperatura detectada entre ellos se alimenta en un circuito de control que determina la potencia que debe suministrar a la muestra y referencia. Aunque este sistema se seguimiento de una diferencia de temperatura, es la diferencia de energía eléctrica que proporciona la señal analítica. Los sensores pueden ser de platino resistencias o termopares.

#### Materiales de referencia

Los materiales de referencia más utilizados en el DTA de minerales y sustancias inorgánicas son alúmina,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en la forma de corindón (que debe ser calentado a alrededor de  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  para eliminar el agua adsorbida), dióxido de titanio,  $\text{TiO}_2$ , carburo de silicio. Estos tienen una conductividad térmica en el rango de  $3$  a  $40\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$  en el rango de temperatura hasta  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ .

Para las muestras orgánicas y polímeros se utiliza el aceite de silicona y dioctilftalato con una conductividad térmica de entre  $0,1$  y  $0,2\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$  puede ser utilizado como material de referencia. En ocasiones, el disolvente puro se puede utilizar como referencia para las muestras puesto que la señal DSC debe ser independiente de las propiedades térmicas de la muestra, puede ser posible utilizar un recipiente vacío como referencia y esto se hace a menudo con ambos tipos de DSC

#### **3.4.2 Crisoles y sostenedores de la muestra.**

Los crisoles pueden ser abiertos o cerrados, o con salida controlada a la atmósfera.

**Tabla 8.** Tipos de crisoles: materiales y tipos.

| Materiales       | Rango °C   | Propósitos                 |
|------------------|------------|----------------------------|
| Aluminio         | -180 a 600 | T general baja             |
| Plata            | -100 a 800 | Generales                  |
| Oro              | -100 a 900 | T general alta             |
| Platino          | 0 a 1500   | General, t inerte, de alta |
| Alúmina cerámica | 0 a 1500   | Metales en general         |
| Zafiro           | 0 a 1000   | Observación                |
| Vidrio           | 0 a 500    | Tubos, inerte              |
| Grafito          | 0 a 900    | Especial, reducción        |
| Acero inoxidable | 0 a 500    | Presión                    |

| Tipos  | Materiales                 | Propósitos   |
|--|----------------------------|--|
| Abierto Pan<br>a. Superficial<br>b. Profunda | Al, Ag, Au, Pt, cerámica   | generales:<br>a. difusión libre<br>b. difusión restringida |
| Tubo   | vidrio, silicona, cerámica | General  |
| Con tapa, no están obturados                 | Al                         | General  |
| Con tapa, sellado con agujero de alfiler     | Al                         | punto de ebullición  |
| Con tapa, la presión de sellado, bajo        | Al, Ag, Au                 | vaporización restringida                                   |
| Con tapa, la presión de sellado, de alta     | Al, acero                  | eventos de alta presión                                    |
| Tubos sellados                               | Vidrio, silicona           | Reacciones líquidos volátiles                              |

**Fuente:** BROWN, Michael [22]. Manual de Análisis Térmico. Análisis térmico diferencial y calorimetría diferencial de barrido. 310 Pág. Sudáfrica.

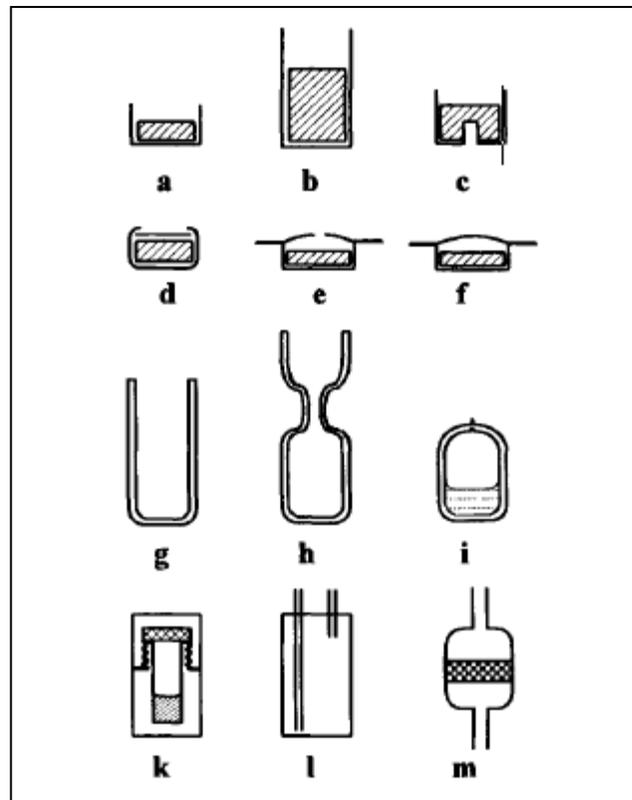


**Figura 25.** Fotografías de tipos de crisoles.

**Fuente:** SEDGHI, A. [20] Thermal properties of Materials. Basic principles of thermal analysis. 50 Pág.

También hay muchos diseños de crisoles especiales disponibles y son:

- a) Abierto
- b) profundamente abierto
- c) dimped para adaptarse a la termocupla
- d) con tapa
- e) tapa sellada con agujero de alfiler
- f) tapa sellada
- g) tubo de vidrio
- h, i) ampolla de vidrio antes y después del sellado.
- k) roscada, de alta presión
- l) control dinámico
- m) flujo a través de



**Figura 26.** Diseños de crisoles.

**Fuente:** BROWN, Michael [22]. Manual de Análisis Térmico. Análisis térmico diferencial y calorimetría diferencial de barrido. 309 Pág. Sudáfrica.

### 3.4.3 El horno, sensores de temperatura de calentamiento, enfriamiento, y control atmosférico.

La evaluación de la calidad de los conjuntos del sensor requiere de calibración y pruebas. Un buen sistema debe mostrar una línea de base reproducibles con el mínimo ruido, y la pendiente. La sensibilidad de la asamblea puede ser probado utilizando una pequeña muestra, o mediante la dilución de la muestra de referencia, o utilizando una muestra con un pequeño cambio en la transición, por ejemplo, la  $\alpha$   $\beta$  transición de cuarzo en 573 °C.

**Calefacción:** La temperatura del horno, ya sea un bloque o un tubo, se mide por los sensores del mismo tipo que los utilizados para la temperatura de la muestra, es decir, termopares o sensores de resistencia.

Hornos de grafito para altas temperaturas se mantienen en una atmósfera inerte y se calientan directamente por pasar una corriente a través del grafito conductores de la electricidad. A temperaturas por debajo de unos 1700 °C puede ser un tubo de revestimiento de aluminio insertado para permitir atmósferas controladas.

El uso de hornos independientes para la muestra y de referencia también se emplea en algunos sistemas TG-DSC simultáneos.

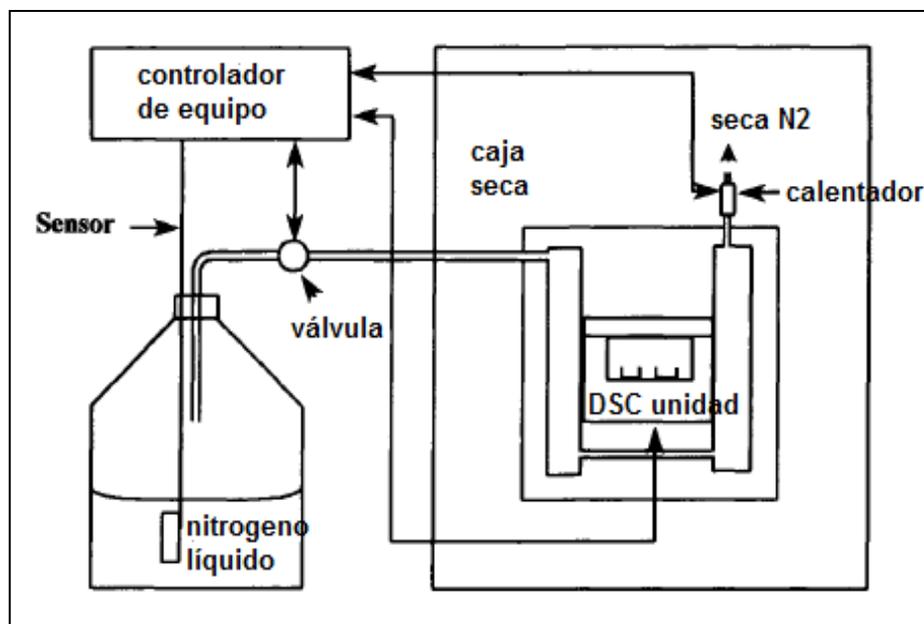
Enfriamiento: Si el comportamiento de la muestra sólo se estudió bajo condiciones de aumento de la temperatura, mucha información útil se puede perder. El comportamiento de las fases de algunos compuestos orgánicos, por ejemplo, cristales líquidos, puede implicar estados metas estables que sólo se encuentran durante el enfriamiento. Los fenómenos de transición vítrea son muy dependientes de los sistemas de calefacción y enfriamiento. Es importante que cualquier DTA o DSC instrumento tenga un enfriamiento controlado también.

El enfriamiento puede ser mejorado mediante el ajuste de un ventilador para soplar aire sobre la asamblea. Esto sólo es adecuado a alrededor de 40 °C varios sistemas de refrigeración se han utilizado para permitir DTA o DSC mediciones a temperaturas debajo de ambiente.

Un refrigerante que circula alrededor de la cubierta del horno tiene varias ventajas puede ser incorporado en el sistema de control para dar un mejor control de la temperatura baja, o puede ser utilizado para bajar la temperatura horno con más rapidez para lograr una más rápida rotación de los ejemplos.

Una unidad de refrigeración incorporada en el instrumento puede ser útil para las operaciones continuas en el rango de -70°C a 350 °C. La circulación de un fluido refrigerante a través del arreglo que se refresca del analizador da muy buen control de la calefacción y la refrigeración.

En el gráfico se presenta un sistema de refrigeración llenado con nitrógeno líquido y conectado a la caja del sensor.



**Figura 27.** DSC conjunto con el sistema de enfriamiento

**Fuente:** BROWN, Michael [22]. Manual de Análisis Térmico. Análisis térmico diferencial y calorimetría diferencial de barrido. 313 Pág. Sudáfrica.

Control atmosférico: La atmósfera que rodea la muestra afecta a la curva de análisis térmico obtenido. La mayoría de instrumentos DTA y DSC cuentan con instalaciones para el establecimiento de una atmósfera de un gas elegido en todo el conjunto del sensor. La conductividad térmica de los gases utilizados afectará a la respuesta de los sensores.

El uso de gases inertes como el nitrógeno, el argón o el helio, y los gases reactivos, en particular el aire y el oxígeno, es posible con la mayoría de los instrumentos. Los caudales están generalmente en la región de 10 a 100 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>. Algunos sistemas permiten la operación bajo presión de gas reducido, o permiso específico de mezcla de gases. Rápida conmutación de inertes en la atmósfera oxidante (o al revés) también es importante para algunos experimentos, como las pruebas de estabilidad a la oxidación.

### 3.5 Medición de la temperatura

Un requisito esencial para un buen experimento DTA y DSC es que la temperatura se puede controlar con la mayor precisión posible. La regulación de la temperatura establecida para el trabajo isotérmico debe ser muy buena, mientras que una amplia gama de velocidades de calentamiento deben estar disponibles y bien controladas. Instrumentos modernos que ofrecen velocidades de calentamiento entre 0,1 y 100 K min<sup>-1</sup>, mientras que los sistemas especialmente diseñados pueden ofrecer tasas mucho más altas de hasta 500 K min<sup>-1</sup>. El enfriamiento es más difícil, especialmente debajo de ambiente, pero las tasas de enfriamiento de -10 a -20 K min<sup>-1</sup> a menudo están disponibles.

### 3.6 Control del calentamiento de la temperatura

El control informático de la programación y de las instalaciones de refrigeración es más útil. El primer control fue por el ajuste manual de la alimentación eléctrica del horno. Este fue adaptado posteriormente para el control mecánico, por ejemplo, la manipulación de una resistencia o de control del transformador por un mecanismo de relojería. Ninguno de estos métodos dio un control adecuado de la calefacción, ni es asimilable para una variedad de diferentes tipos de calefacción. Es mejor emplear algún tipo de PID de control. Esto le da control a través de:

- Acción proporcional en función de la diferencia entre las temperaturas medidas y programas.
- Control integral en función del valor integrado.
- Control de derivados en función de la tasa de cambio de la diferencia.

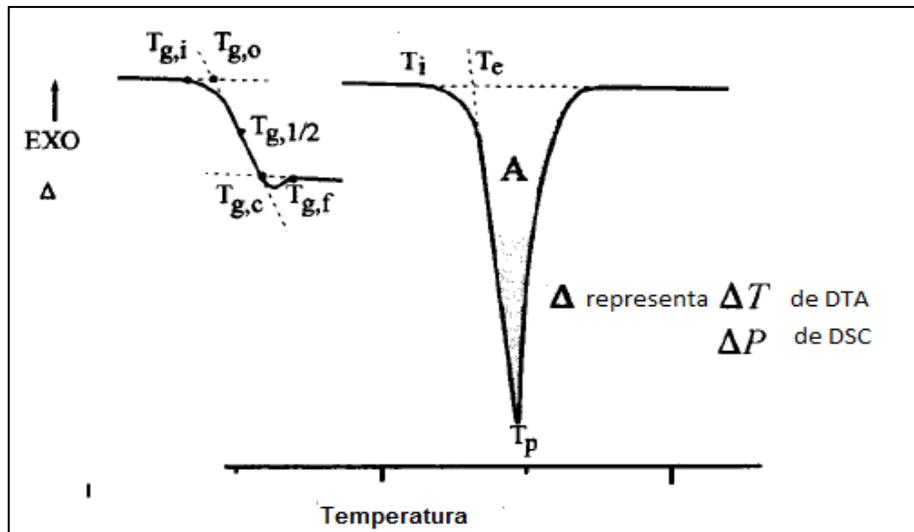
Este tipo de control regula mejor la temperatura del horno a seguir el programa deseado. Programadores electrónicos y de control de computadora permiten programar regímenes muy sofisticados de temperatura que se desea configurar.

### 3.6.1 Calibración de temperatura.

Para calibrar un instrumento para la temperatura, los materiales de referencia requiere que sean puros, estables a la descomposición y oxidación, preferiblemente de baja volatilidad y que tienen transiciones bruscas, reproducible que ha sido medida con precisión. Dado que algunas de las muestras, puede dar picos que son amplias y que pueden depender de las condiciones experimentales, tales como el diseño de placa o de la atmósfera, es esencial disponer de calibradores que han sido probados de forma independiente, y que han sido investiguen a fondo las normas de métodos térmicos y que son casi invariables en sus propiedades como sea posible.

Sin embargo, es importante darse cuenta de que cada material de referencia propuesto en esta sección, tendrá una fuente definida y especificaciones únicas. A menudo es difícil de evaluar críticamente el verdadero valor de la temperatura de transición de una norma, para conocer el valor exacto de la entalpía o cambio de la capacidad de calor, muy pocos materiales disponibles que se han estudiado con suficiente precisión, incluso para especificar sus puntos de fusión a 0.1 K. Por ejemplo, el NIST / ICTAC temperatura bajo estándar de 1,2 - dicloroetano, que se especifica que tiene una temperatura pico de fusión de 241,2 K [161,162], dio valores corregidos a una velocidad de calentamiento de 10 K / min entre 238,5 y 237,3 K en comparación con un valor de la literatura de 237,5 K [163], pero señaló que aunque la reproducibilidad de esta orden (unas centésimas de un grado) se puede conseguir en las repeticiones inmediatas, para las muestras frescas, o de un día para otro, las diferencias de unas pocas décimas de un grado se observan.

Las temperaturas que caracterizan a un pico o un paso en una curva DTA o DSC tal como se define en los informes ICTAC se muestran en la siguiente figura.



**Figura 28.** Las temperaturas en una curva DTA o DSC

**Fuente:** BROWN, Michael [22]. Manual de Análisis Térmico. Análisis térmico diferencial y calorimetría diferencial de barrido. 336 Pág. Sudáfrica.

La Tabla 9 muestra algunas de las normas establecidas de temperatura, los valores de la literatura y las transiciones a las que las temperaturas se corresponden. No todas estas son las normas ICTAC, pero algunos, como el punto de fusión del agua, están muy bien establecidos y otros, por ejemplo las temperaturas de fusión de zinc, plata y oro son aceptados como puntos fijos de la escala de temperatura IPTS. Las dificultades existen con calibraciones a temperaturas muy bajas y con temperaturas muy altas.

Es necesario realizar la calibración de la temperatura durante al menos dos puntos entre paréntesis las temperaturas de interés de las muestras a examinar. El procedimiento de calibración debe seguir un régimen bien tratado. Por ejemplo, para cada material de calibración el operador debe:

- Cargar de 5 a 15 mg en un sostenedor de la muestra limpia y la carga en el instrumento y purga con nitrógeno.

- Permitir que se equilibre a una temperatura aproximada de 30 °C debajo de la temperatura de transición.
- Calor a través de su transición a los 10°C (u otro tipo adecuado); medir el comienzo extrapolada y temperaturas máximas de la curva resultante.
- Registrar y comunicar los valores medios de las muestras duplicadas.

**Tabla 9.** Materiales para la calibración de la temperatura.

| Materia                    | Transición        | T/°C        | Referencia |
|----------------------------|-------------------|-------------|------------|
| Agua                       | Mp                | 0,00        | 162,164    |
| Polietileno                | Transición vítrea | 105         | 163        |
| Indio                      | Mp                | 157 (156,6) | 157, (162) |
| Zinc                       | Mp                | 419,5       | 157        |
| Aluminio                   | Mp                | 660         | 162        |
| Plata                      | Mp                | 961,9       | 164        |
| Oro                        | Mp                | 1064,2      | 164        |
| NOTA: mp = punto de fusión |                   |             |            |

**Fuente:** BROWN, Michael [22]. Manual de Análisis Térmico. Análisis térmico diferencial y calorimetría diferencial de barrido. 337 Pág. Sudáfrica.

Si se utiliza dos puntos calibrados, la relación entre la temperatura observada ( $T_0$ ) y la temperatura real de la muestra ( $T$ ) puede suponerse que una relación lineal.

$$T = (T_0 \times S) + I \quad (3.8)$$

Donde  $S$  es la pendiente y  $I$  la intersección de la línea de  $T$  contra  $T_0$ . Así, por dos normas, representada por el suficiente 1 y 2:

$$S = (T_1 - T_2) / (T_{01} - T_{02}) \quad (3.9)$$

$$I = [(T_{01} \times T_2) - (T_{02} \times T_1)] / (T_{01} - T_{02}) \quad (3.10)$$

Para una calibración de un punto, la intersección (o corrección) sólo se puede determinar:

$$I = (T_1 - T_{01}) \quad (3.11)$$

Para las calibraciones de tres puntos o multipunto, el ajuste estadístico de los datos de una parcela de  $T$  frente a  $T_0$  debe ser establecida matemáticamente. Para el funcionamiento de las primeras unidades de compensación DSC, la corrección de calibración seguido una curva que se aproxime a una parábola.

### 3.7 Registro de la señal

Como su nombre lo indica, la señal de DTA es la diferencia, ya sea en el voltaje (mV) ó la diferencia de temperatura (°k) derivados entre el termopar de la muestra y el termopar de referencia. Cuando se da la señal como diferencia de temperatura, una tabla de referencia o la ecuación se ha utilizado en el instrumento para obtener la diferencia de temperatura a partir de una diferencia de voltaje.

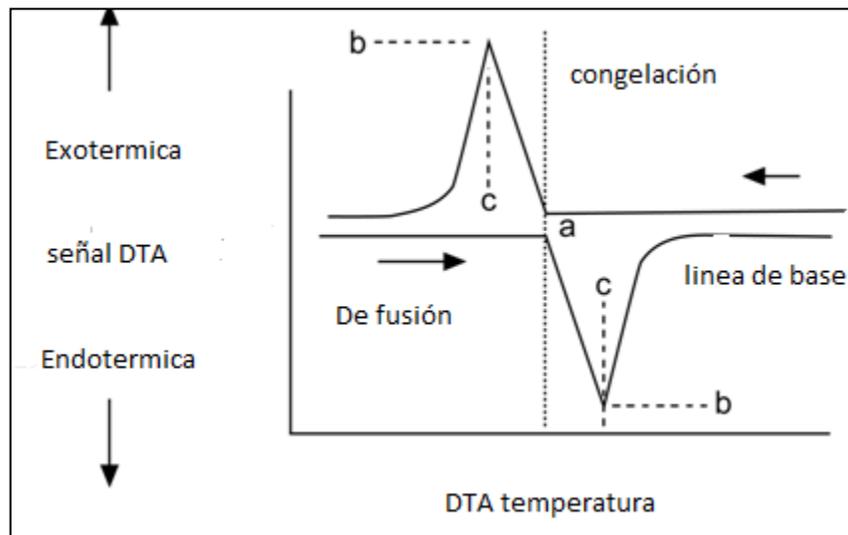
Desafortunadamente, ambos tipos de producción no suelen estar disponibles en un solo instrumento. En algunos casos la señal de milivoltios está dividida por la masa de la muestra para la presentación.

La señal puede ser endotérmica o exotérmica, es decir, lo que indica el calor dentro o fuera de la muestra

En la calefacción, la fusión requiere una entrada de calor y el pico hacia abajo es endotérmico. En refrigeración, congelación libera calor y el pico hacia arriba es exotérmico. Las formas de los picos tienen una porción lineal hasta la desviación máxima de la horizontal seguida de un retorno exponencial respecto a la horizontal. La detección inicial de fusión o de congelación se indica con el comienzo de la parte lineal de la punta y se utiliza para la calibración de la temperatura, mientras que el área del pico se usa para la calibración del flujo de calor

La figura 28 indica las respuestas DTA a la fusión y congelación de un material puro bajo condiciones ideales.

- a) temperaturas de inicio (tomado aquí como igual al punto de fusión,  $T_M$ ),
- b) las señales de pico,
- c) las temperaturas máximas



**Figura 29.** Forma general de la salida del DTA para la fusión y la congelación de un metal puro en condiciones ideales.

**Fuente:** PEREPEZKO, Jerepezko. [24]. 2006. DTA y el flujo del calor. University of Wisconsin. 8 Pág.

### 3.8 Condiciones experimentales

Para el análisis térmico diferencial se debe considerar con una serie de condiciones experimentales como:

Una declaración clara del ambiente de la temperatura de la muestra durante la medición o la reacción, incluyendo la temperatura inicial, temperatura final, la tasa de cambio de temperatura si es lineal, ó si no lineal.

Identificación de las muestras de la atmósfera por la presión, la composición y pureza: si el ambiente es estático, auto generado o dinámicas a través o sobre la muestra. En su caso, la presión atmosférica ambiente y la humedad deben ser especificadas.

Una declaración de las dimensiones, geometría y materiales del sostenedor de la muestra y el método de la carga de la muestra en su caso.

Identificación de la escala de abscisas en términos de tiempo o la temperatura en el lugar especificado. El tiempo o la temperatura deben ser trazados al aumentar de derecha a izquierda

Una declaración de los métodos utilizados para identificar los resultados intermedios o finales.

La masa de la muestra y la dilución de la muestra

Identificación del aparato, por la disposición del nombre del fabricante y número de modelo.

Es necesario realizar una calibración calorimétrica ejecutada en condiciones lo más cercanas posible a la muestra experimental.

### **3.9 Cálculos analíticos de una curva DTA o DSC**

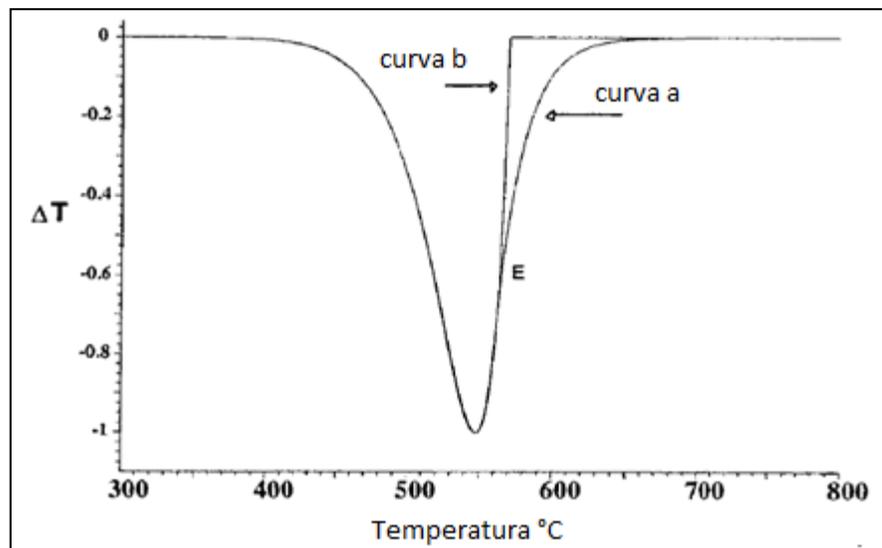
La forma y el tamaño de una típica curva DTA o DSC están determinados tanto por el ambiente que rodea el material de la muestra y de referencia como por el mecanismo de control de la reacción y las características del material de la muestra.

La figura 30 muestra una curva teórica DTA o DSC para un material que se funde, junto con la que suele obtenerse en situaciones prácticas. Durante una fusión de la reacción debe terminar en la cima cuando todo el material se haya derretido y cuando la reacción responsable de la absorción de calor ha dejado, por lo que la curva debe entonces volver bruscamente a la línea de base como en la curva b. Más a menudo la

curva obtenida se parece a la de una curva con un retorno relativamente lento a la línea de base.

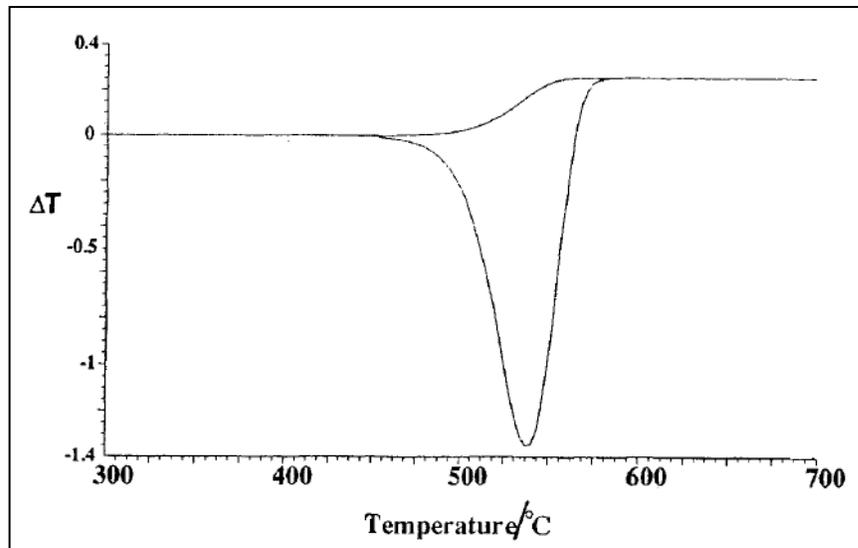
También hay más complicaciones, ya que la curva no vuelve a la línea de base original, pero con alguna otra línea arbitraria por encima o por debajo de ella, como se muestra en la figura 31. La situación puede ser aún más compleja como, por ejemplo, al final de la línea de base no sólo tiene un nivel diferente, sino también una pendiente diferente.

Todos estos efectos pueden ser explicados desde la teoría de la DTA y DSC sin embargo, la teoría completa de la DTA o DSC es extremadamente compleja, ya que implica la transferencia de calor a la muestra de la fuente de calor, mientras que también el calor está siendo generado o absorbido dentro de la muestra por medios químicos. Las diversas teorías desarrolladas para DTA y DSC indican que el calor estrechamente relacionado con el flujo, es considerado como la compensación de energía DSC.



**Figura 30.** Curvas DTA o DSC

**Fuente:** BROWN, Michael [22]. Manual de Análisis Térmico. Análisis térmico diferencial y calorimetría diferencial de barrido. 288 Pág. Sudáfrica.



**Figura 31.** La diferencia de temperatura medida por la curva de termopares en el material cuando hay un cambio en la conductividad térmica.

**Fuente:** BROWN, Michael. [22] Manual de Análisis Térmico. Análisis térmico diferencial y calorimetría diferencial de barrido. 289 Pág. Sudáfrica.

### 3.9.1 El uso de las ecuaciones de transferencia de calor.

Las teorías de datos normalmente se pueden colocar en uno de los dos tipos. En el primer tipo, las ecuaciones de transferencia de calor, tales como el análogo térmica de la Ley de Ohm:

$$dq/dt = (T_F - T_s) / R_{SF} \quad (3.12)$$

Se utilizan para simular el flujo de calor en los materiales de prueba. Aquí  $dq/dt$  es el flujo de calor en  $\text{J s}^{-1}$  entre los puntos F y S, que tienen temperaturas  $T_f$  y  $T_s$ , y entre las cuales la resistencia térmica es  $R_{SF}$   $\text{K s J}^{-1}$ . Los trabajos de vacío, Borchardt y Daniels, Gray y otros siguen esta línea de razonamiento. La integración de esta ecuación contiene una "constante de tiempo", es decir, la temperatura  $T_s$  no aparece inmediatamente después de  $T_F$ , pero se retrasa por un tiempo  $t$ , que depende de  $R_{SF}$ .

Las ecuaciones de transferencia de calor de esta forma fueron utilizadas por Vold para desarrollar ecuaciones por el que podría ser el calor de reacción involucrados en un determinado pico DTA calculada. Según esta teoría, cuando una reacción que se produce un pico cesa, entonces la forma de la temperatura de retorno diferencial a la línea de base es exponencial. Esto se ve claramente en la Figura 30. Vold define la zona activa en el pico como que desde el inicio hasta el punto en la forma de la curva es exponencial.

El punto en que esto ocurre se puede determinar si una parcela del logaritmo de la parte de la curva entre el pico y su retorno a la línea de base está en función del tiempo. Cuando la curva es exponencial la parcela logaritmo es lineal. Vold demostró que si la pendiente de la parte lineal es  $A$  continuación, el calor  $H$  absorbida por la reacción está relacionada por:

$$H = A \text{ "Area activa"} \quad (3.13)$$

La ecuación (3.14) tiene una forma similar a la ecuación para la carga de un condensador a través de una resistencia:

$$dq / dt = (V_m - V_c) / R \quad (3.14)$$

Donde las tensiones  $V_m$  y  $V_c$  son análogas a las temperaturas, y  $dq / dt$ , la velocidad de carga es análoga a la velocidad de flujo de calor y  $R$ , la resistencia eléctrica entre  $m$  y  $c$  es análoga a la resistencia térmica. Ahora:

$$dq / dt = C.dV_c / dt \quad (3.15)$$

Donde  $C$  es la capacidad eléctrica, de forma análoga a la capacidad calorífica. Como resultado de esta analogía habido muchas teorías, utilizando redes de resistencia-condensador para simular aparatos reales de DTA. Estos mostraron que los análogos de la línea de base de una diferencia de temperatura interiores o una curva de flujo de calor DSC sólo sería cero si la muestra y las propiedades físicas de referencia eran idénticas y se mantuvo así durante todo el experimento. De lo contrario la línea de base sería distinta de cero y el desplazamiento sería proporcional a la velocidad de

calentamiento. Si las propiedades de la prueba varían con la temperatura, a continuación, la línea de base sería inclinada en relación a la diferencia de temperatura de cero. A menudo, los mayores cambios en las propiedades físicas se producen cuando las reacciones se produce un pico de DTA, por lo que esto hace que el nivel de referencia a la diferencia antes y después de una reacción. Si una propiedad cambia con la temperatura de una manera diferente ante un pico que después del pico, entonces la pendiente de la línea de base puede ser diferente en uno y otro lado de un pico. Este cambio de línea de base durante una reacción hace que las dificultades en la medición del área del pico. La práctica de unirse a una línea recta a través de los fines de la cima a menudo conduce a valores del área que son demasiado grandes. Más tarde, un método de medición de área se pondrá de relieve lo que reduce errores.

En una teoría generalizada de la dinámica térmica de medición, Gray sugirió que la siguiente ecuación representa la tasa instantánea de generación de calor por la muestra:

$$R(dh/dt) = (T_S - T_R) + (C_S - C_R)(dT/dt) + RC_S(d(T_S - T_R)/dt) \quad (3.16)$$

Donde,  $R$  es la resistencia térmica de la fuente de calor a la muestra en  $\text{Ks j}^{-1}$ ;

$(dh/dt)$  es la tasa de generación de calor por la muestra

$T_S$   $T_R$  son las temperaturas de la muestra y referencia, respectivamente;

$C_S$   $C_R$  son las capacidades caloríficas de la muestra y referencia, respectivamente, y

$(dT/dt)$  es la tasa de aumento de la temperatura del material de referencia que debe ser la velocidad de calentamiento controlado de la experiencia.

El primer término en el lado derecho de la ecuación (3.16) es el diferencial de temperatura y se registra de forma continua. En el estado de equilibrio, y si  $dh/dt$  es cero, el tercer término es también cero (línea de base constante) de modo que el primer término es igual y opuesta al segundo término.

Este segundo término representa el desplazamiento de referencia. El tercer término es la pendiente de la curva en cualquier punto multiplicada por una constante  $RC_s$  (suponiendo que  $C_s$  es constante). Esta es la constante térmica que se mencionó anteriormente y utilizada por Vold en su teoría. Si se asume que  $RC_s$  se conoce, la magnitud de la tercera parte se puede determinar de forma gráfica. El desplazamiento de la línea de base en cualquier tiempo es proporcional a la velocidad de reacción en que el tiempo y la fracción de la superficie generada hasta ese momento es la fracción del material que ha reaccionado en ese momento.  $RC_s$  debe ser lo más pequeño posible, una característica considerada más tarde, entonces el instrumento con mayor precisión registrar el comportamiento térmico del material de ensayo. Gray sólo el modelo de fusión, señalando, de manera similar a Vold que, cuando todos los de fusión han dejado entonces la curva de rendimientos  $\Delta T$  a la línea de base de manera exponencial. Gray indica que la superficie total de un máximo determinado, incluida la devolución exponencial a la línea de base, es representante del calor involucrado. Gray mostró que dos transiciones A y B, de la misma magnitud que sólo se resolverá si son separados por una diferencia de temperatura ( $T_A - T_B$ ) dada por:

$$(T_A - T_B) = (0.693RC_s + 1/2t_{\max})(dT_R/dt) \quad (3.17)$$

Donde,  $t_{\max}$  es el tiempo transcurrido desde el inicio hasta el pico de la curva y  $(dT/dt)$  es la velocidad de calentamiento.

Más recientemente, Hongtu y Laye utiliza las teorías de Gray y de Boersma para evaluar los resultados cuantitativos de un analizador térmicos construidos de manera que los termopares se encuentra por debajo de los titulares de la muestra.

Encontraron que la calibración se vio afectada en cuanto a si los titulares eran hechos de metal o de cuarzo. Este camino será diferente para otros materiales de soporte debido a que estos se forman, junto con la resistencia del espacio intermedio entre la fuente de calor y el titular. Los resultados obtenidos de los circuitos eléctricos analógicos que utilizan resistencias y condensadores sólo tienen la limitación de que la cinética de reacción no se puede introducir en las ecuaciones de producción.

Hace algunos años, (WILBUM, et al.1991) [25] Utilizo una computadora analógica para evaluar el efecto del diseño de soporte de la distorsión introducida en un pico de reacción típica.

En este trabajo se pudo incluir algunas formas limitadas de la reacción de la ecuación. Esto permitió que las curvas DTA sean más realistas, lo que produjo que podrían compararse directamente con las curvas de las tasas de reacción frente a la temperatura dada por solo la reacción de la ecuación. Por lo tanto las indicaciones de la distorsión debido al diseño del titular podría ser estimado.

Borchardt y Daniels desarrolló ecuaciones de transferencia de calor para un sistema que consiste en tubos de ensayo que contienen reactivos líquidos, agitando, líquidos calientes.

En esta situación, la transferencia de calor a los materiales de prueba sería rápida, una situación que no es usual en el estudio de materiales sólidos. Su teoría es válida sólo si cumplen los siguientes requisitos:

1. La temperatura de los titulares debe ser uniforme. Si bien esto puede ser cierto para los líquidos, no es ciertamente el caso de los sólidos.
2. La transferencia de calor por conducción debe ser solamente.
3. El coeficiente de transferencia de calor debe ser el mismo tanto para los titulares.
4. La capacidad calorífica de los materiales de prueba debe ser el mismo.

Estas condiciones son relativamente fáciles de conseguir para los líquidos, debido a la rápida transferencia de calor dentro del sistema, pero mucho más difícil de lograr para los sólidos, de modo que para estos materiales, esta teoría es de poca utilidad.

### 3.9.2 El uso de ecuaciones de la reacción

El segundo enfoque hacia la comprensión de las curvas de ATD y DSC considera el problema de una manera diferente, usando las ecuaciones de reacción dadas por (BROWN, et, al, 1988) [22].

Estas ecuaciones son manipuladas para desarrollar las diversas relaciones entre la diferencia de temperatura  $\Delta T$  y la temperatura de la muestra en un momento determinado. Redfem al manipular las ecuaciones de reacción para demostrar que las diversas relaciones existentes entre la temperatura máxima y la velocidad de calentamiento de la que es posible obtener energía de activación y órdenes de reacción. Kissinger demostró que la forma del pico se relacionó con el orden de reacción y toma de ciertas medidas en la forma de una curva DTA fue posible calcular  $n$ , el orden de la reacción.

$$n = 1.26S^{1/2} \quad (3.18)$$

Donde S es el "índice de la forma", que es el valor de la relación de las pendientes de las tangentes en los dos puntos de inflexión de la cumbre. También desarrolló una ecuación que relaciona la temperatura del máximo de un pico de DTA,  $T_p$  con la velocidad de calentamiento  $\beta$ :

$$d(\ln \beta / T_p^2) / d(1/T_p) = -(E_a / R) \quad (3.19)$$

En los casos en que las ecuaciones de reacción sólo se manipulan, no se tiene en cuenta la transferencia de calor, un factor que recientemente se ha encontrado son importantes en forma de pico. Este trabajo mostró que la transferencia de calor de la fuente de calor para la prueba material puede distorsionar la forma de las curvas de TG, por lo que produce una distorsión de la curva DTG. A medida que el DTA y las curvas de DTG de un determinado material en el que la masa se pierde, por lo general son similares y vinculados en la forma, la curva DTA también será distorsionada y por lo tanto da lugar a valores erróneos.

Existen varios equipos y métodos para medir el calor específico en alimentos. OHLSSON, indicó que los métodos más indicados para medir calor específico y

entalpía, son los métodos de mezclas y sus modificaciones, por lo que el método de calorimetría diferencial de barrido es el más recomendado para análisis de alimentos.

El equipo utilizado para el desarrollo de esta investigación fue El Linseis STA compuesto por una Termobalanza con un peso de muestreo de hasta 25 gramos. La Tara se hace electrónicamente desde un computador. Los hornos especialmente diseñados permiten un rápido calentamiento y enfriamiento, así como un control de temperatura de alta precisión. El sistema puede equiparse opcionalmente con un dispositivo de acoplamiento de HDSC Linseis utiliza un flujo de calor del principio de medición. Puede medir los flujos de calor endotérmicos y exotérmicos entre la muestra y la referencia. Estos flujos de calor son el resultado de los cambios físicos o químicos de las muestras. Sólo el desarrollo de la HDSC ha permitido realizar mediciones DSC más de 700 ° C.

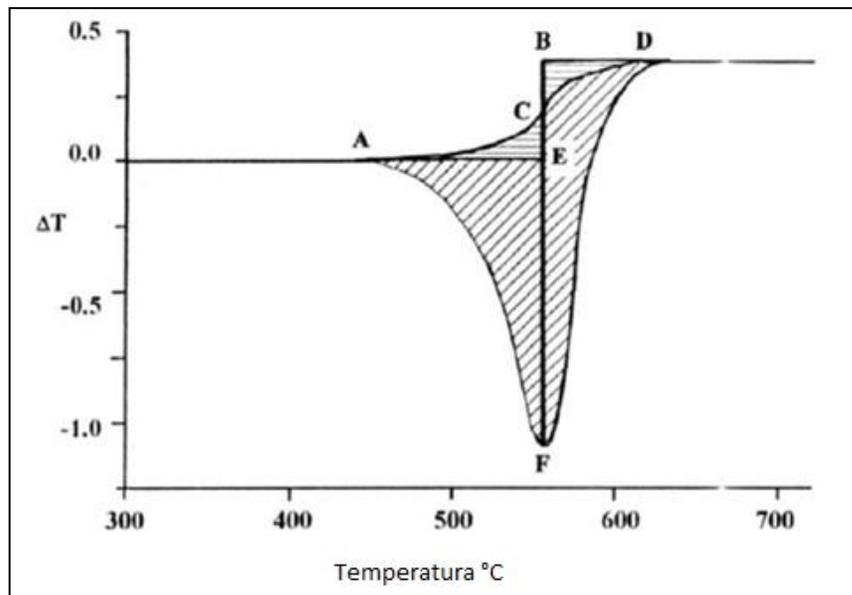
Los principales componentes de cualquier DTA o DSC se muestran en la Figura. Son los más comunes a la mayoría de instrumentos de análisis térmico, y las observaciones hechas a la construcción de hornos, de control de temperatura, de la atmósfera, de la recogida y procesamiento de datos deben tenerse en cuenta con la relación DTA y DSC.

### **3.9.3 Construcción de la línea base.**

La construcción de la línea de base a través de un pico presenta considerables problemas a menos que las líneas de base antes y después de la cumbre estén alineadas. En los casos en que el cambio de propiedades de la muestra, sobre todo la capacidad de calor, las líneas de base pueden tener valores muy diferentes y ordenada puede tener diferentes vertientes. Junto a la aparición extrapolada hasta la final extrapolada de la cima por una línea recta, no le dará al área del pico correcta. Una línea de base sigmoidea puede ser calculada a partir de la cumbre que la construcción de auto o se puede hacer de otro tipo.

En la figura 32 se muestra la construcción de una línea base en la situación en la línea de fondo antes y después de que el pico se encuentra en niveles diferentes. Esta

construcción no da a la zona de absoluta pero la aproximación es mucho más que dibujar una línea recta a través de los extremos de la cima.



**Figura 32.** Área de medición con el cambio de línea de base.

**Fuente:** BROWN, Michael. [22] Manual de Análisis Térmico. Análisis térmico diferencial y calorimetría diferencial de barrido. 298 Pág. Sudáfrica.

Área Curvada  $ACDFA = \text{área AEBDFA} + \text{área CBDC} - \text{área ACEA}$ .

Como el área es  $CBDC \approx$  al área  $ACEA$  entonces  $ACDFA \approx AEBDFA$ .

Esto proporciona una zona de fácil construcción que es más preciso que el producido por una línea de base recta que une la A a D. La curva de línea ACD no se construye fácilmente.

**CAPITULO IV**  
**PROPIEDADES TÉRMICAS DE LOS ALIMENTOS**  
**CALOR ESPECÍFICO**

**4.1 Introducción**

El calor específico es la cantidad de calor necesario para incrementar una unidad de temperatura de una unidad de masa de una sustancia. Entonces, su unidad es J/Kg K en el sistema internacional. El calor específico depende de la naturaleza del proceso del calor adicionado en términos, sea de un proceso a presión constante o un proceso a volumen constante. Sin embargo, el calor específico de sólidos y líquidos no dependen demasiado de la presión, excepto en presiones sumamente altas, y entonces los cambios de presión en los problemas de transferencia de calor de materiales agrícolas son normalmente pequeños. El calor específico de los alimentos depende en gran parte de su composición. Conociendo el calor específico de cada componente de una mezcla es suficiente para predecir el calor específico de la muestra (SAHIN, 2005). [6]

En los alimentos el calor específico es una magnitud física que indica la capacidad de almacenar energía interna en forma de calor; el calor específico de los alimentos y materias primas agrícolas se puede determinar a partir de otras propiedades térmicas, tales como la conductividad térmica y difusividad.

Mediante el uso de un método de calefacción a temperatura constante y un gráfico de distribución de la temperatura, se puede obtener a partir del número de Fourier, el calor específico en términos de conductividad térmica.

#### 4.2 Método para calcular el calor específico

Al considerar una cantidad de calor muy pequeña ( $dq$ ), añadida a un sistema, y suponer que como resultado de la absorción de calor el ascenso de temperatura producido es ( $dT$ ), entonces la cantidad de calor requerida para producir el ascenso de temperatura en un grado, es definida por:

$$C = (dq)/(dT) \quad (4.1)$$

**C** es la capacidad calorífica del sistema.

Según la primera ley de la termodinámica, en el caso de considerar únicamente el trabajo mecánico o de presión, con relación al volumen desarrollado en el proceso:

$$(dq) = (dE) + p(dV) \quad (4.2)$$

Siendo **E** la energía interna del sistema, **p** la presión y **V** el volumen. Por sustitución en la ecuación 4.1, se obtiene:

$$C = (dE) + p(dV)/(dT) \quad (4.3)$$

Cuando la absorción de calor ocurre reversiblemente a presión constante, entonces

**p = P**, y la ecuación anterior se transforma en:

$$C_p = (\partial E / \partial T)_p + P(\partial V / \partial T)_p \quad (4.4)$$

Por otro lado, los cambios térmicos a presión constante se expresan más adecuadamente, mediante la función llamada entalpía de un sistema (**H**), la cual es definida por:

$$H = E + PV \quad (4.5)$$

Si se diferencia esta ecuación con la relación a la temperatura y a presión constante se obtiene:

$$(\partial H / \partial T)_p = (\partial E / \partial T)_p + P(\partial V / \partial T)_p \quad (4.6)$$

Si se diferencia que los segundos miembros de las ecuaciones 4.4 y 4.6, son iguales, lo que permite establecer que:

$$C_p = (\partial H / \partial T)_p \quad (4.7)$$

Que es la definición termodinámica del calor específico; es decir; el cambio de entalpía con la temperatura con la temperatura a presión constante.

Cuando la magnitud del calor intercambiado durante un proceso, en el cual el trabajo interno no cruza los límites de un sistema a presión constante, es igual al trabajo interno de un proceso adiabático, en el cual el trabajo es hecho sobre un sistema a presión constante, entonces se obtiene que los cambios de entalpía,  $dH$ , en los dos procesos deberán ser los mismos y el sistema estará sometido a un idéntico cambio de estado entre los mismos estados inicial y final, independientemente del proceso.

Se establece entonces que para un proceso que ocurre a presión constante, donde no está involucrado el trabajo interno:

$$(\partial H) = (\partial Q) \quad (4.8)$$

$Q$  es el calor y por sustitución en la Ecuación 4.7, se obtiene:

$$C_p = (\partial Q / \partial T)_p \quad (4.9)$$

El término calor específico puede estar mal utilizado a menos que su definición incluya una descripción suficiente del proceso, en la cual se establezca que a presión constante se cumple la Ecuación 4.8.

Entonces cuando no existe cambio de fase o reacciones involucradas, el calor específico es la cantidad de calor que gana o pierde un kilogramo de masa de alimento para producir un cambio requerido de temperatura. Escrito en forma de ecuación

$$C_p = Q / w(\Delta T) \quad (4.10)$$

En consecuencia, en las unidades del Sistema Internacional (SI):

$$C_p = [J / Kg.K] \text{ ó } [J / Kg.^\circ C] \quad (4.11)$$

En el sistema C.G.S:

$$C_p = [\text{caloría} / \text{g} \cdot \text{K}] \delta [\text{caloría} / \text{g} \cdot ^\circ\text{C}] \quad (4.12)$$

En el Sistema Inglés de Unidades:

$$C_p = [\text{BTU} / \text{lb} \cdot \text{R}] \delta [\text{BTU} / \text{lb} \cdot ^\circ\text{F}] \quad (4.13)$$

Para facilitar la transformación de unidades, se puede demostrar que: (4.14)

$$[\text{J} / \text{Kg} \cdot ^\circ\text{C}] = 4.186,8 [\text{caloría} / \text{g} \cdot ^\circ\text{C}] = 4.186,8 [\text{Kcaloría} / \text{kg} \cdot ^\circ\text{C}] = 4.186,8 [\text{BTU} / \text{lb} \cdot ^\circ\text{F}]$$

La unidades (SI) de  $\mathbf{q}$  son [J/s] o [Wattios],  $\mathbf{W}$  es la velocidad de flujo másico [kg/s]. Los alimentos son predominantemente líquidos y sólidos. Según la definición el calor específico es dependiente de la temperatura; sin embargo, para cálculos en ingeniería, estas variaciones son mínimas en especial en los estados físicos indicados, y se utiliza un valor promedio del calor específico para el intervalo de temperaturas de interés.

### 4.3 Predicción del calor específico en alimentos.

El calor específico de alimentos de alta humedad es ampliamente denominada como contenido de agua. (SIEBEL, 1982) [26] defendió que el calor específico de los alimentos no puede nunca ser mayor que la suma del calor específico de la materia solida y el agua debido el agua en los alimentos existe conjuntamente con la materia solida sin ningún calor producido por las reacciones químicas. Además, el calor específico de los alimentos no puede ser muy pequeño respecto al agua debido a que el agua es el componente mayoritario de los alimentos. Siebel propuso la ecuación para soluciones acuosas como vegetales y jugos o pastas de frutas:

$$C_p = 0.837 + 3.349 X_w^w \quad (4.15)$$

Además, Siebel también sugirió la ecuación que se muestra para alimentos por debajo de su punto de congelamiento:

$$Cp = 0.837 + 1.256X_w^w \quad (4.16)$$

Donde  $X_w^w$  es la fracción másica de humedad dentro de la muestra y el calor específico, y Cp se obtiene en KJ/Kg K.

La razón para valores bajos de Cp debajo de congelamiento es que el calor específico del hielo es alrededor de la mitad del agua líquida. Esto también en parte explica el elevado tiempo de descongelamiento de los alimentos comparado con su tiempo de congelación.

(HELDMAN, 1975) [27] propuso la siguiente ecuación para calcular el calor específico de alimentos usando la fracción másica de sus constituyentes (agua, proteínas, grasas, carbohidratos y cenizas):

$$Cp = 4.180X_{agua}^w + 1.547X_{prot}^w + 1.672X_{grasa}^w + 1.42X_{CHO}^w + 0.836X_{ceniza}^w \quad (4.17)$$

(CHOI y OKOS, 1986) [28] sugirieron la ecuación que se presenta a continuación para productos que contienen  $n$  componentes:

$$Cp = \sum_{i=1}^n X_i^w Cp_i \quad (4.18)$$

Donde

$X_i^W$  = fracción de masa de un componente.

$C_{pi}$  = Calor específico del componente (J/Kg K).

La dependencia de la temperatura del calor específico de los componentes principales de alimentos se ha estudiado.

El calor específico del agua pura, carbohidratos (CHO), proteínas, grasas, cenizas, y el hielo a temperaturas diferentes se puede expresar empíricamente en J/Kg °C de acuerdo con (CHOI y OKOS, 1986) de la siguiente manera.

$$Cp_{agua} = 4081.7 - 5.3062T + 0.99516T^2 \quad (-40 \text{ a } 0^\circ\text{C}) \quad (4.19)$$

$$Cp_{agua} = 4176.2 - 0.0909T + 5.4731 \times 10^{-3}T^2 \quad (0 \text{ a } 150^\circ\text{C}) \quad (4.20)$$

$$Cp_{CHO} = 1548.8 + 1.9625T - 5.9399 \times 10^{-3}T^2 \quad (-40 \text{ a } 150^\circ\text{C}) \quad (4.21)$$

$$Cp_{proteína} = 2008.2 + 1.2089T - 1.3129 \times 10^{-3}T^2 \quad (-40 \text{ a } 150^\circ\text{C}) \quad (4.22)$$

$$Cp_{grasa} = 1984.2 + 1.4373T - 4.8008 \times 10^{-3}T^2 \quad (-40 \text{ a } 150^\circ\text{C}) \quad (4.23)$$

$$Cp_{ceniza} = 1092.6 + 1.8896T - 3.6817 \times 10^{-3}T^2 \quad (-40 \text{ a } 150^\circ\text{C}) \quad (4.24)$$

$$Cp_{hielo} = 2062.3 + 6.0769T \quad (4.25)$$

El calor específico del aire húmedo se puede expresar como una función de la humedad relativa (HR) del aire (RIEGEL, 1992) [28].

$$Cp_{airehumedo} = Cp_{aireseco} (1 + 0.837HR) \quad (4.26)$$

En general, determinado experimentalmente el calor específico es mayor que el valor predicho. La razón puede ser la presencia de agua ligada, la variación del calor específico de las fases de componentes con la fuente y su interacción. (RAHMAN, 1995) examinó el exceso de calor específico debido a la interacción de las fases de los componentes propone la siguiente ecuación.

$$C_p = \left[ \sum_{i=1}^n x_i^w c_{pi} \right] - c_{ex} \quad (4.27)$$

(RAHMAN, 1993) [29] correlaciona el exceso de calor específico de mariscos frescos como:

$$c_{ex} = -33.77 + 85.58(X_w^w) - 53.76(X_w^w)^2 \quad (4.28)$$

Estas ecuaciones son válidas en un cambio de temperatura cuando no hay cambio de fase. Si hay un cambio de fase, el calor latente debe ser incorporado, esto se logra mediante el uso de un nuevo término, el calor específico aparente, que incluye tanto calor latente y sensible:

$$C_{p_{app}} = \frac{dH}{dT} \quad (4.29)$$

**Tabla 10.** Predicción de valores de calor específico de los componentes a 20°C

| COMPONENTE    | Nº DE ECUACIÓN | Cp(J/Kg°C) |
|---------------|----------------|------------|
| Agua          | 4.20           | 4176.6     |
| Carbohidratos | 4.21           | 1585.7     |
| Proteínas     | 4.22           | 2031.9     |
| Grasa         | 4.23           | 2011.0     |
| Ceniza        | 4.24           | 1128.9     |

**Fuente:** SAHIN, Serpil, [6] 2005. Propiedades Termicas de los Alimentos. Páginas 152. Turquía

#### 4.4 Métodos para la medición del calor específico.

Los métodos de mezcla, placa guardada, calorímetro de comparación, calorímetro adiabático agrícola, calorímetro diferencial de barrido (DSC), son algunos de los métodos utilizados para la determinación del calor específico (MOHSENIN, 1980) [30].

#### 4.4.1 Método de la mezcla

El método de la mezcla es el sistema más utilizado para medir el calor específico de los alimentos y materias primas agrícolas debido a su simplicidad y precisión.

Una cantidad determinada de líquido (por lo general de agua) a una temperatura inicial conocida se mezcla con una muestra de masa conocida y la temperatura dentro de un recipiente aislado. La temperatura de equilibrio de la mezcla se determina y el calor específico puede calcularse a partir del balance de energía simple (MOHSENIN, 1980) [30]:

$$m_c c_{pc} (T_i - T_e) + m_w c_{pw} (T_i - T_e) = m_s c_{ps} (T_e - T_{is}) \quad (4.30)$$

Donde:

mc = masa de la taza del calorímetro (kg),

CPC = calor específico de la taza del calorímetro (J / kg K)

m = masa de la muestra (kg),

cps = calor específico de la muestra (J / kg K),

MW = masa de agua (kg),

CPW = calor específico del agua (J / kg K),

Ti = temperatura inicial del calorímetro y el agua (K),

Tis = temperatura inicial de la muestra (K),

Te = temperatura de la mezcla de equilibrio (K),

Tw = temperatura inicial del agua (K).

La precisión de este método se basa en el supuesto de intercambio de calor insignificante entre el calorímetro y su ambiente circundante. En este método, un valor promedio cp se obtiene de la gama de temperatura correspondiente. Si una relación

completa de calor específico de temperatura que se desea, experimentos adicionales se deben ejecutar en diferentes rangos de temperatura.

Para determinar el calor específico del material higroscópico en alimentos, la muestra se encapsula en una moneda de cobre cilindro. La densidad del medio de transferencia de calor debe ser inferior a la muestra de alimentos para que sumerja.

#### 4.4.2 Método de Placa Guardada.

En este método, la muestra está rodeada de guardias de calefacción eléctrica térmica que se mantienen a la misma temperatura que la muestra. La muestra también está siendo calentada eléctricamente, por lo que idealmente no hay pérdida de calor. El calor eléctrico suministrado a la muestra en un tiempo dado ( $t$ ) es igual a la ganancia de calor por la muestra como:

$$m c_p (T_{es} - T_{is}) = V I t \quad (4.31)$$

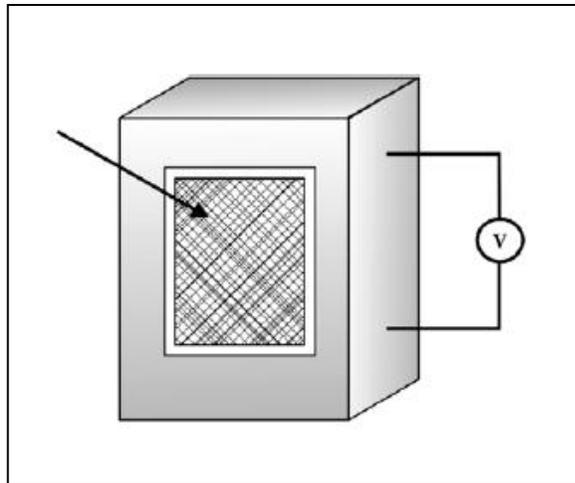
Donde:

$V$  = voltaje (V),

$I$  = corriente (A),

$m$  = masa de la muestra (kg),

$T_{is}$ ,  $T_{es}$  = temperaturas inicial y final de la muestra ( $^{\circ}$  C).



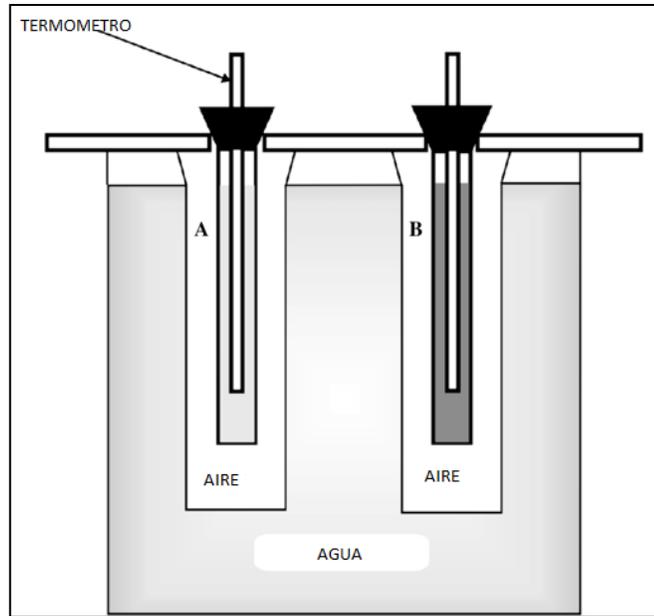
**Figura 33:** Método de placa guardada

**Fuente:** SAHIN, Serpil, [6] 2005. Propiedades Térmicas de los Alimentos. 154 Pág. Turquía

#### 4.4.3 Método de Comparación Calorimétrica

El calorímetro de comparación se utiliza para determinar el calor específico de líquidos. Hay dos tazas del calorímetro (Figura 34). Una taza (vaso A) se llena con agua destilada o de otros líquidos con conocidos calor específico, mientras que la otra copa (copa B) se llena con el líquido de la muestra. Ambos vasos se calientan a la misma temperatura y luego se coloca en el calorímetro se enfríe.

Los datos de temperatura para ambos líquidos se toman a intervalos regulares, como los líquidos de enfriamiento. Curvas de enfriamiento se obtienen tanto para líquidos y las tasas de enfriamiento se determinan a la misma temperatura (Figura 33). Al comparar las curvas de enfriamiento de los dos líquidos, el calor específico de la muestra se calcula.



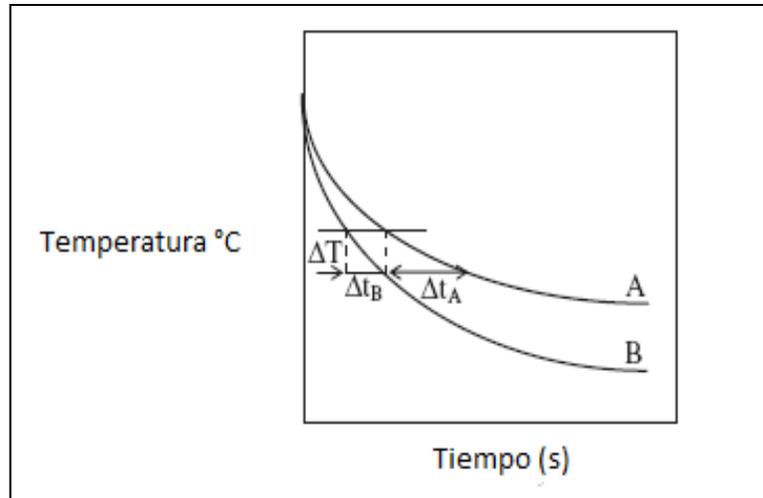
**Figura 34.** Método de comparación calorimétrica

**Fuente:** SAHIN, Serpil. [6] 2005. Propiedades Térmicas de los Alimentos. 155 Pág. Turquía

A una temperatura dada, las tasas de pérdida de calor de los dos líquidos que figura en el calorímetro son iguales

Si el cambio de temperatura del cuerpo de enfriamiento es suficientemente pequeño, se puede suponer que los calores específicos son constantes y la tasa de pérdida de calor es igual a la tasa de cambio de temperatura (MOHSENIN, 1980). Por lo tanto:

$$(m_A c_{pA} + m_w c_{pw}) \frac{\Delta T}{\Delta t_A} = (m_B c_{pB} + m_s c_{ps}) \frac{\Delta T}{\Delta t_B} \quad (4.32)$$



**Figura 35.** Curvas de enfriamiento en comparación calorimétrica.

**Fuente:** SAHIN, Serpil, 2005. [6] Propiedades Térmicas de los Alimentos. 155 Pág. Turquía

Entonces, el calor específico de la muestra es:

$$Cp_s = \frac{(m_A c_{PA} + m_w c_{pw})\Delta t_B - (m_B c_{PB})\Delta t_A}{m_s \Delta t_A} \quad (4.33)$$

Donde:

$\Delta T$  = descenso de la temperatura para las tazas de A y B (K),

m = masa (kg)

$\Delta t$  = tiempo para la taza y su contenido a caer  $\Delta T_{(s)}$

Los subíndices A, B, w, s denotan una taza, taza de agua, B, y la muestra, respectivamente.

#### 4.4.4 Método del Calorímetro adiabático Agrícola.

El calorímetro adiabático está diseñado de una manera que no hay calor, ni humedad transferidos a través de las paredes de la cámara de muestra. (MOHSENIN, 1980) [30]. Una cantidad medida de calor se añade por medio de la calefacción cables enterrados en la mayor parte de la muestra en un recipiente colocado en una cámara de la muestra. El calor eleva la temperatura de la muestra, el recipiente de la muestra, y las paredes de la cámara. Entonces, el calor específico se calcula utilizando el balance de energía.

El calor específico de la muestra puede ser calculada a partir del balance energético (MOHSENIN, 1980) [30]:

$$Q = (mc_p \Delta T)_{muestra} + (mc_p \Delta T)_{contenedor} + (mc_p \Delta T)_{comba} \quad (4.34)$$

Hay dos técnicas de calefacción en el calorímetro adiabático: intermitente y continua. En la técnica de calentamiento intermitente, una entrada de potencia constante se aplica a la estufa de la muestra para un intervalo de tiempo medido cuidadosamente (WEST y GINNINGS, 1958) [31]. La chaqueta adiabática se mantiene a la misma temperatura que la muestra durante el periodo de calentamiento, ofreciendo condiciones adiabáticas entre la muestra y el medio ambiente. Al final del periodo de calentamiento, la muestra y las temperaturas de la chaqueta se les permite equilibrar y la temperatura de la muestra final se registra. Relación entalpía - temperatura de la muestra se calcula a partir de la diferencia entre las temperaturas inicial y final.

Los termopares están situados en las paredes de dentro y fuera de control de las temperaturas. La técnica de calentamiento continuo implica poner el aparato de la muestra y calentadores adiabática chaqueta de forma continua (Islas Salomón y Gummings, 1964) [32]. Las entradas de la temperatura y la potencia en función de tiempo se registran. Esta técnica proporciona un conjunto completo de resultados entalpía-temperatura en un amplio rango de temperatura en un tiempo relativamente

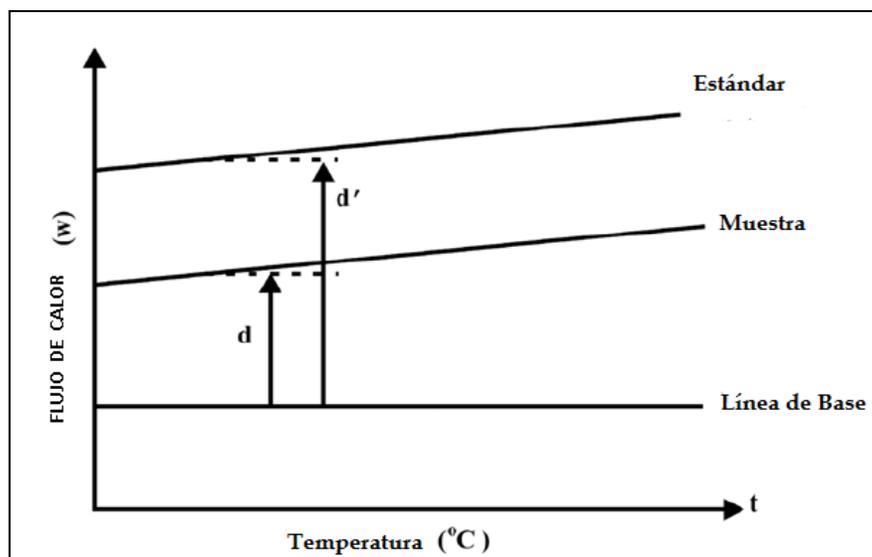
corto en comparación con la técnica de calefacción mucho más largo y tedioso intermitente. La principal desventaja de este método es la introducción de un gradiente térmico con la muestra que puede convertirse en una fuente de error significativo si importa lo suficiente no se toma en el diseño térmico de la célula de la muestra.

#### 4.4.5 Método diferencial de barrido (DSC)

El Calorímetro diferencial de barrido (DSC), que depende del flujo de calor en función de la temperatura es una excelente herramienta para la medición del calor específico, depende de la temperatura y las transiciones de fase.

La medición se realiza por calentamiento de una muestra a una tasa conocida y fija. Una vez que el equilibrio de calentamiento dinámico de la muestra se obtiene, el flujo de calor se registra como una función de la temperatura. Este flujo de calor es directamente proporcional al calor específico de la muestra.

En este método, primer ciclo térmico se lleva a cabo con un platillo vacío para obtener una línea de base. A continuación, la muestra se pesa y se coloca dentro de una olla en el receptáculo calorímetro y el mismo análisis térmico se lleva a cabo de nuevo.



**Figura 36.** Termograma para la determinación del calor específico en un DSC.

**Fuente:** SAHIN, Serpil, 2005. [6] Propiedades Térmicas de los Alimentos. 157 Pág. Turquía.

Un termo grama muestra la tasa de aporte de calor es función de la temperatura obtenidos a partir de los datos experimentales (Figura 34).

La desviación de la termografía de la línea de base es proporcional a la tasa diferencial de entrada de energía ( $dH / dt$ ) necesaria para mantener la muestra en la misma temperatura que el recipiente de referencia (MOHSENIN, 1980) [30]:

$$d = \beta \frac{dH}{dt} \quad (4.35)$$

Donde  $d$  es la desviación de la línea de base con una muestra en la sartén y  $\beta$  es la proporcionalidad constante.

La temperatura se relaciona linealmente con el tiempo. Entonces:

$$d = \beta \frac{dH}{dT} \frac{dT}{dt} \quad (4.36)$$

El calor específico de la muestra ( $c_p$ ) está dada por:

$$C_p = \frac{1}{m} \frac{dH}{dT} \quad (4.37)$$

Entonces, la desviación puede ser expresado como:

$$d = \beta m c_p \frac{dT}{dt} \quad (4.38)$$

Donde  $dT / dt$  es la tasa de barrido de la temperatura.

El calor específico de la muestra se puede determinar si la  $\beta$  constante de proporcionalidad que se conoce. Si una referencia material (por lo general zafiro) de calor específico conocido se utiliza y lo mismo escaneo térmico se lleva a cabo en DSC, la desviación de la línea de base es:

$$d' = \beta m' c'_p \frac{dT}{dt} \quad (4.39)$$

Durante el período de exploración, cualquier desviación de la línea de base sería directamente proporcional al calor específico de la muestra solamente.

Por lo tanto, la constante de proporcionalidad  $\beta$  es independiente de los valores de calor específico y se cancelarán si la relación de las ecuaciones. (4.38) y (4.39) se toma. Como resultado:

$$c_p = \left(\frac{d}{d'}\right)\left(\frac{m'}{m}\right)c'_p \quad (4.40)$$

El método DSC ofrece varias ventajas. Una pequeña cantidad de la muestra (10-20 mg), se reduce al mínimo el desfase térmico en el sistema que se utiliza. Es muy adecuado para medidas calorimétricas desde la muestra y de referencia cada uno se proporciona en los calentadores individuales, que permiten la determinación de llevarse a cabo sin diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia.

La calibración del instrumento se realiza generalmente con un metal de alta pureza para que las entalpías de transición o de fusión estén bien establecidas. La calibración, en su mayoría se realiza con indio cuyos parámetros son:

$$H_f = 28,45 \text{ kJ / kg} \quad \text{Temperatura} = 156.4^\circ\text{C}.$$

Las cacerolas de aluminio deben estar herméticamente selladas para evitar evaporación de la humedad de la muestra.

## CAPITULO V

### DESARROLLO EXPERIMENTAL

#### 5.1 Preparación de las muestras.

Para desarrollar la parte experimental de este proyecto se recolectaron muestras de los diferentes tipos de tubérculos, melloco, oca, camote, recogidos en diferentes zonas del país, como en el mercados de la ciudad de Cuenca y en los mercados de la ciudad de Ambato, de estos tubérculos se toma una pequeña cantidad entre 10 – 50 mg aproximadamente y se coloca en un cartucho que ha sido elaborado con papel de aluminio, se anotan los dos valores tanto el peso del cartucho vacío y el peso del cartucho con la muestra (tabla11).



**Figura 37.** Preparación de muestras

## 5.2 Elaboración de las cámaras de actividad de agua y acondicionamiento de las muestras.

Los cartuchos preparados deben ser colocados en una cámara de actividad de agua, estas cámaras se han elaborado en recipientes herméticos de vidrio que contienen soluciones con actividad de agua conocida, para este caso las cámaras contienen soluciones de ácido sulfúrico al 95%, 50% y 25%.

Una vez elaboradas las cámaras, se colocan dentro los tres tipos de muestras, con el cartucho abierto para que sea mayor el intercambio de humedad entre las muestras y el ambiente este proceso se realiza aproximadamente en 7 días.



**Figura 38.** Cámaras herméticas a diferentes actividades de agua

Transcurrido este período de tiempo se cierra el cartucho con la muestra modificada y se vuelve a pesar, obteniendo el peso de la muestra en diferentes condiciones de actividad de agua, de igual forma se debe hacer con una muestra en condiciones naturales, es decir que no haya sido sometida a ninguna actividad de agua, todos estos datos son registrados en la siguiente tabla:

**Tabla 11.** Datos de pesos de los tubérculos en estudio

| Tipo de muestras en % de humedad | Peso Al(mg) | Al + muestra(mg) | Al+muestra des.(mg) | Muestra (mg) |
|----------------------------------|-------------|------------------|---------------------|--------------|
| CAMOTE NATURAL                   | 34.8        | 101.34           |                     | 66.54        |
| CAMOTE AL 5%                     | 23.1        | 105.5            | 50.7                | 27.6         |
| CAMOTE AL 50%                    | 26.6        | 87.6             | 50.1                | 23.5         |
| CAMOTE AL 75%                    | 23.5        | 136.1            | 68.1                | 44.6         |
| OKA NATURAL                      | 30.1        | 73.6             |                     | 43.5         |
| OKA AL 5%                        | 28.5        | 107.2            | 48.7                | 20.2         |
| OKA AL 50%                       | 31.4        | 103.2            | 47.8                | 16.4         |
| OKA AL 75%                       | 37.4        | 99.3             | 52.1                | 14.7         |
| MELLOCO NATURAL                  | 37.2        | 71.7             |                     | 34.5         |
| MELLOCO AL 5%                    | 20.1        | 103.4            | 31.7                | 11.6         |
| MELLOCO AL 50%                   | 26.3        | 86.9             | 28.6                | 2.3          |
| MELLOCO AL 75%                   | 34          | 119.3            | 42.1                | 8.1          |

### 5.3 Funcionamiento del Equipo Linseis DSC.

Para poner en marcha este equipo se recomienda revisar que se encuentre en excelentes condiciones con la finalidad de que los valores obtenidos sean de lo más precisos. Por ello se considera seguir los siguientes pasos:

1. Accionar los interruptores de encendido, vistos de color rojo en las fotografías.



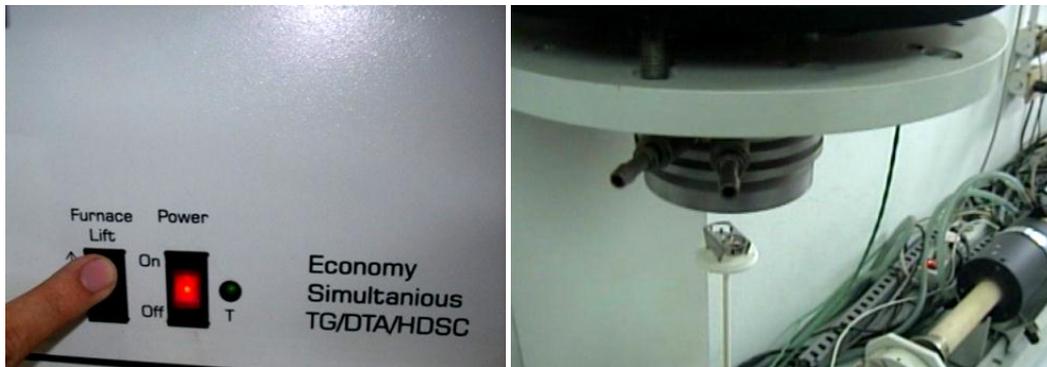
**Figura 39.** Encendido de la termobalanza.

2. Abrir la balanza accionando el interruptor hasta que se encienda el foco en A.



**Figura 40.** Apertura de la balanza.

3. Accionar "lift ↑" lo cual hace que suba el horno y descubra el porta muestras, este elemento actúa como balanza.



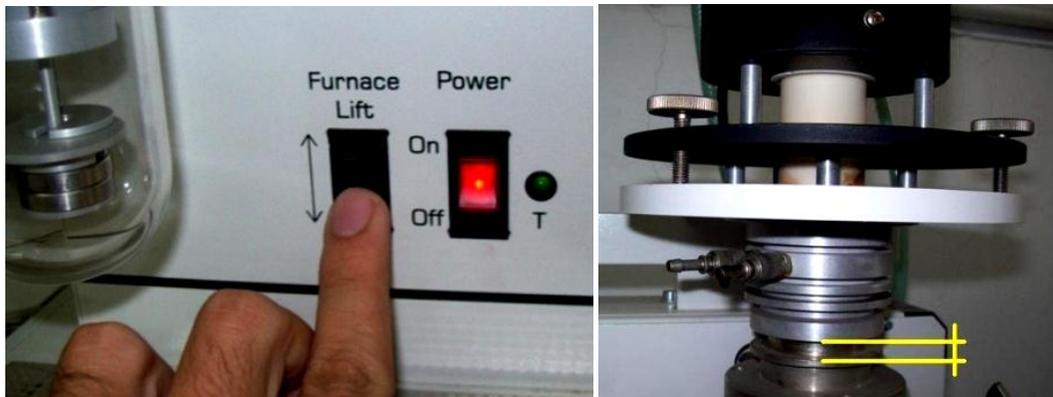
**Figura 41.** Accionamiento de lift para el ascenso del horno.

4. El porta muestras tiene dos cavidades en donde se colocarán las muestras en estudio.



**Figura 42.** Colocación de las muestras en la termobalanza.

5. Pulsar “lift ↓” para bajar el horno teniendo cuidado de no cerrarlo completamente.



**Figura 43.** Accionamiento de lift para el descenso del horno.

6. Conectar el aire, esto sirve para crear un flujo que evacue la humedad del producto, evitando que estos puedan dañar la termo balanza.



**Figura 44.** Conexión de la bomba de aire.

7. Cerrar la balanza accionando el interruptor mostrado en la fotografía, hasta que se encienda la señal roja en M.



**Figura 45.** Cerrado de la balanza.

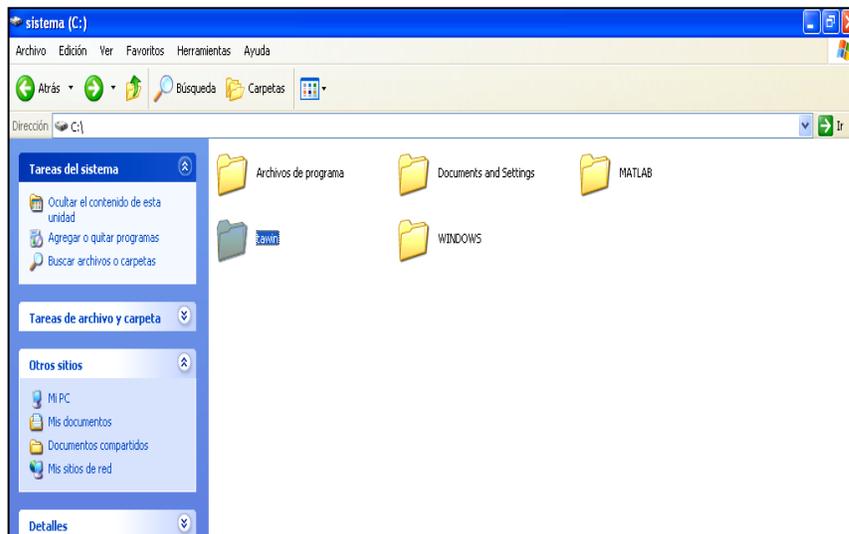
8. Para terminar con el manejo de la termo balanza, revisar que haya un flujo de agua que refrigere la maquina.



**Figura 46.** Revisión del flujo de agua de refrigeración.

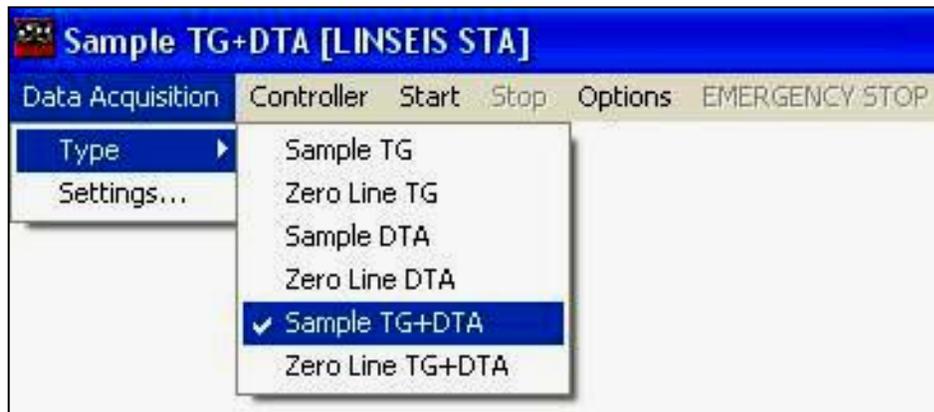
#### 5.4 Manejo del programa de análisis térmico Tawin.

Desde un computador ingresar a un programa denominado tawin (termo análisis Windows).



**Figura 47.** Ingreso al programa tawin.

Luego buscar y abrir sta.exe (este programa puede hacer el análisis termo-gravimétrico y diferencia-termo-análisis), siendo el primer análisis el que se utilizará para el estudio, después colocar en: Data Acquisition, bajar a, type, marcar, Sample TG+DTA.



**Figura 48.** Ingreso al TG+DTA.

Luego colocar en: Data Acquisition, bajar en el submenú y dar clic en, Settings...



**Figura 49.** Ingreso a Settings.

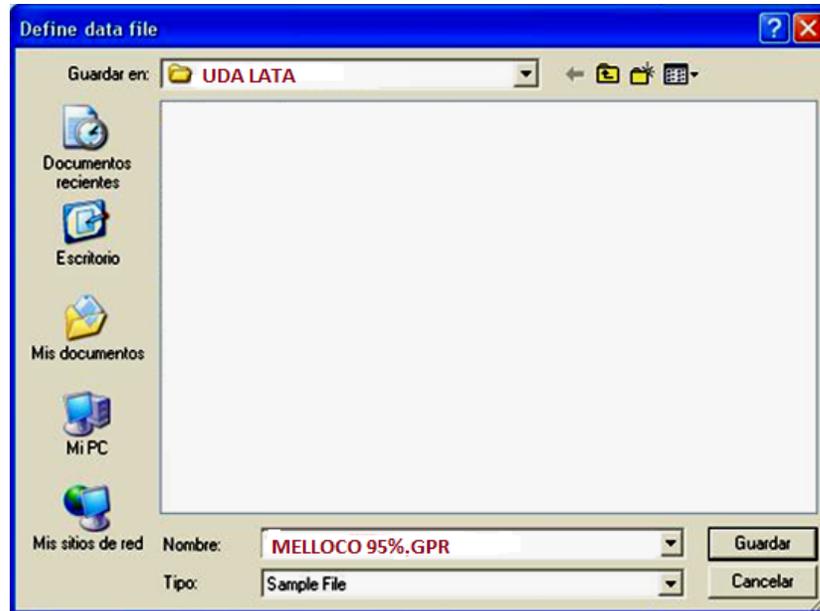
Nos abrirá una ventana: Data Acquisition Setup –Sample TG-DTA, y llenar con los datos de la muestra tal como se indica a continuación.

**Figura 50.** Ingreso de datos de calibración de la termobalanza.

En la misma ventana, dirigirse a measurement TG, hacer clic en: Sample file, la cual abrirá la ventana: Define data file.

**Figura 51:** Ingreso de datos TG.

Para ir almacenando los datos en un solo lugar, crear una carpeta nueva con un nombre en este caso (TUBERCULOS), seguidamente escribir el nombre MELLOCO y dar clic en guardar.



**Figura 52.** Ingreso del nombre de la muestra formato GPR.

De la misma forma en la ventana: Data Acquisition Setup –Sample TG-DTA, dirigirse a measurement DTA, hacer clic en: Sample file, lo cual abrirá la ventana: Define data file.



**Figura 53.** Ingreso de datos en DTA.

Escribir el nombre melloco 95% TPR y dar clic en guardar.



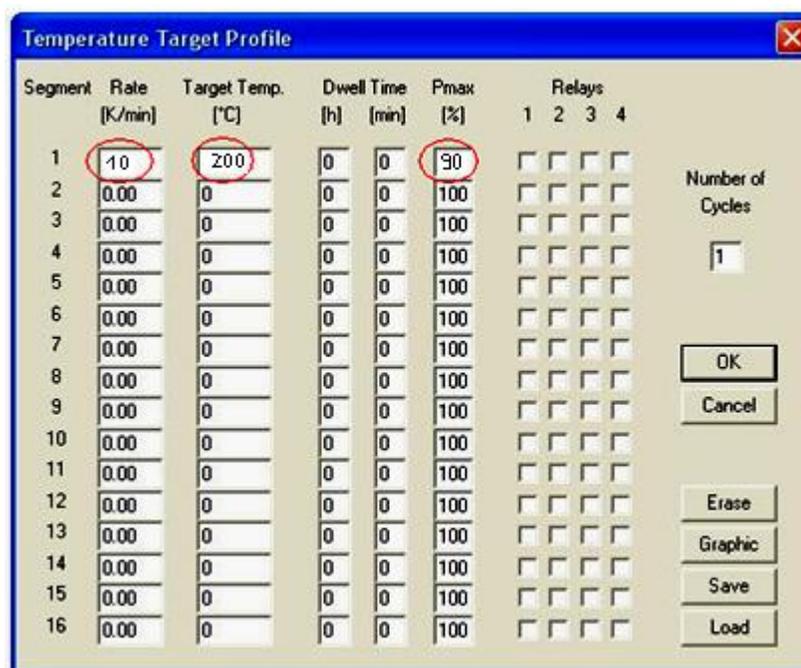
**Figura 54.** Ingreso del nombre de la muestra formato TPR.

Para controlar la temperatura a la cual va a ser sometida la muestra en estudio se debe programar la temperatura en: Controller – temperature profile...



**Figura 55.** Ingreso a Temperature Profile.

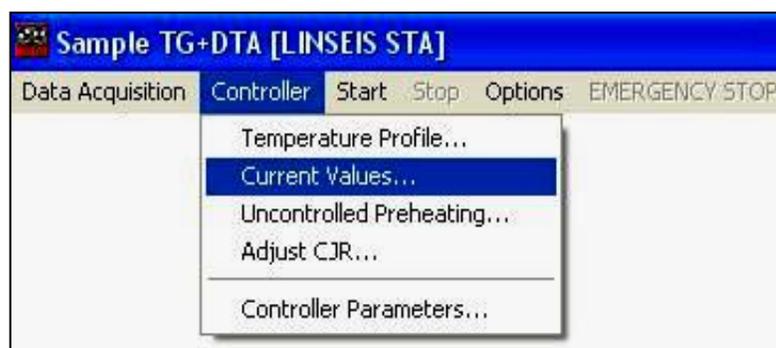
Abrir la ventana: temperature Target Profile (Marcar 10 grados por minuto hasta 200 grados con una potencia 90%).



**Figura 56.** Ingreso del incremento, la temperatura final y la potencia máxima.

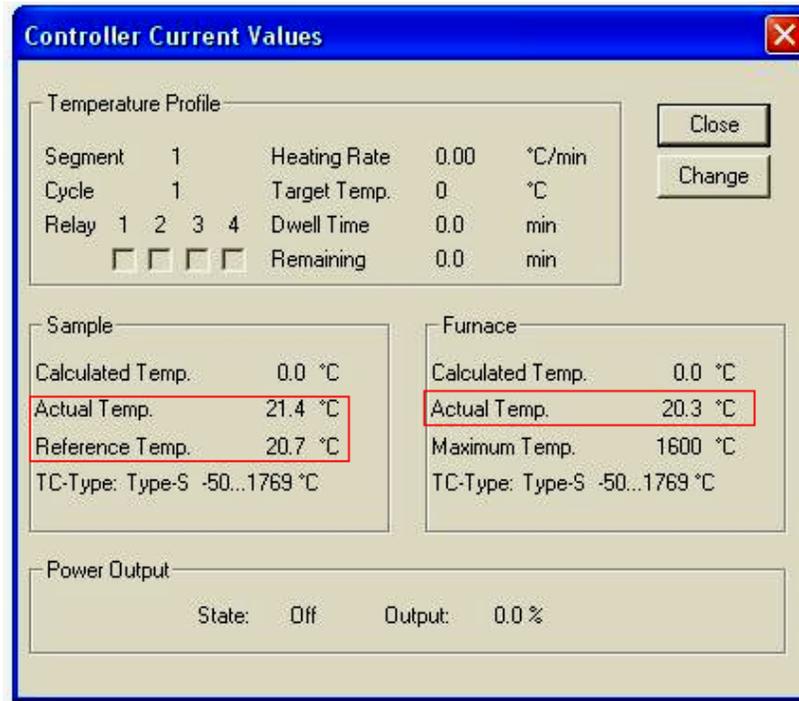
Control del calentamiento de la temperatura

Un paso muy importante es controlar la temperatura de la muestra y del horno ya que desde esa temperatura iniciará la lectura de datos de la muestra en estudio por ello se recomienda que el horno se encuentre a temperatura ambiente; para esta revisión debe colocarse en: Controller, bajar en el submenú y hacer clic en, Current Value



**Figura 57.** Ingreso a Current Values.

Se abrirá la ventana: Controller Current Values, aquí se debe controlar la temperatura de la muestra y del horno, mediante los iconos: actual temp, reference temp y furnace actual temp; estas temperaturas deberán tener valores equilibradas entre sí, de encontrarse valores extraños hay que tener cuidado ya que puede haber algo desconectado, o una falla técnica, luego que todo esté controlado dar clic en close.



**Figura 58.** Revisión de la temperatura actual.

Registro de la señal de calibración

Para calibrar la termo balanza se abrirá la ventana: Balancing scales mediante calibración manual con las perillas que indican las fotografías, hasta que llegue a valores cercanos a cero, luego dejar que se estabilice la balanza.



Figura 59. Calibradores manuales de la termobalanza.

Se puede calibrar la balanza desde el computador colocando la señal en cero.

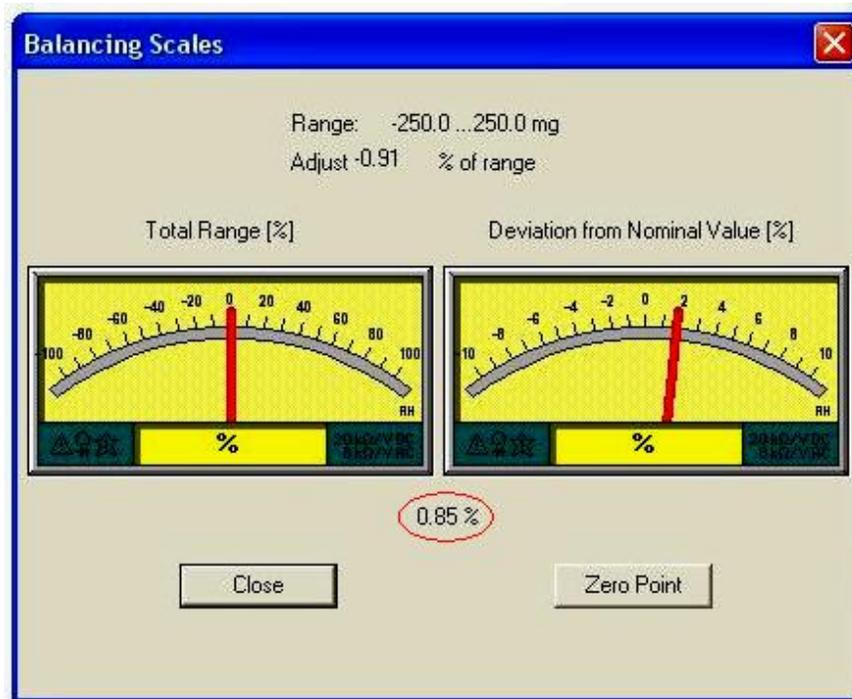
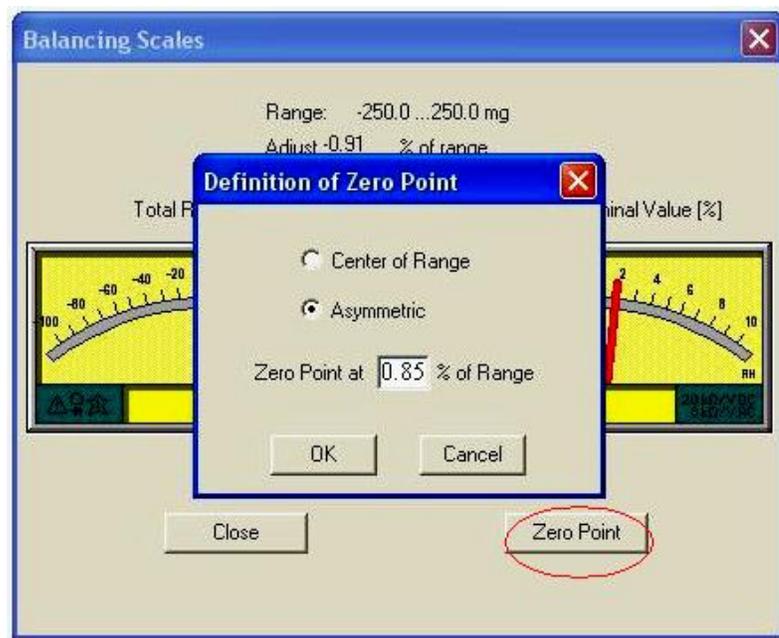


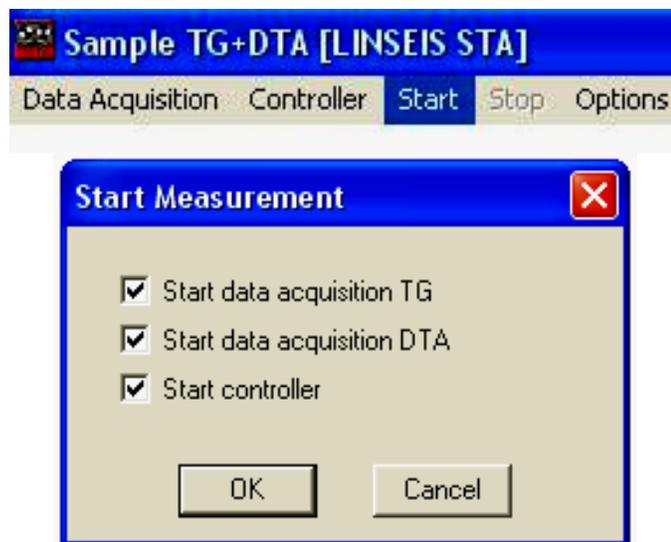
Figura 60. Pantalla Indicadora de la calibración de la termobalanza.

Una vez estabilizado el equipo, hacer clic en zero point en donde se abrirá la ventana: Definition of zero point (controlar que los valores se encuentren iguales y calibrar por teclado), dar clic en OK, luego en la ventana Balancing scales, dar clic en close.



**Figura 61:** Calibración automática de la termobalanza.

Finalmente colocarse en start, en donde se abrirá la ventana: Start Measurement, dar clic en OK y dará inicio el barrido.



**Figura 62.** Inicio del análisis de la termobalanza.

Para realizar los análisis de barrido se debe tomar en cuenta las siguientes condiciones:

1. Realizar un barrido del equipo sin la muestra, con lo que se obtiene una base de referencia.
2. Realizar un barrido con un cartucho de aluminio vacío comprimido al máximo y pesado en la balanza analítica, este dato se registra para cálculos posteriores, como dato de referencia del aluminio se tiene el  $C_p = 4,8 \text{ Cal/molK}$ .
3. De igual manera se realiza un barrido con Indio, en este caso se pesa el Indio y se registra este dato para los cálculos posteriores. El contenido de este metal indica un 99,95% de pureza y una referencia de  $28,59 \text{ J/g}$ .
4. Para la muestra se debe comprimir el cartucho de aluminio sin romperlo ya que puede alterar los resultados en el cálculo del calor específico.

El programa irá censando el barrido mediante la transcripción de tres curvas:

Como ejemplo de estudio térmico los sólidos:

1. Derivada
2. Curva de variación de temperatura – tiempo
3. Pérdida de masa.

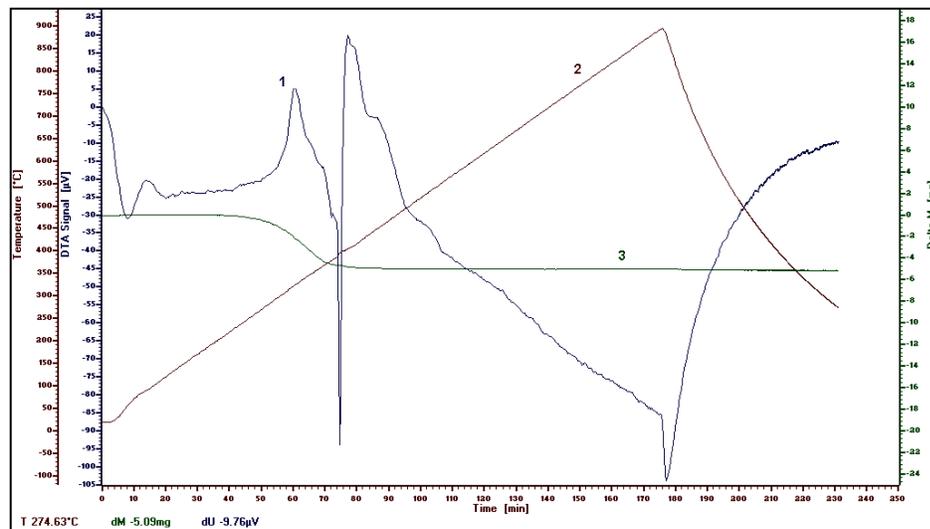


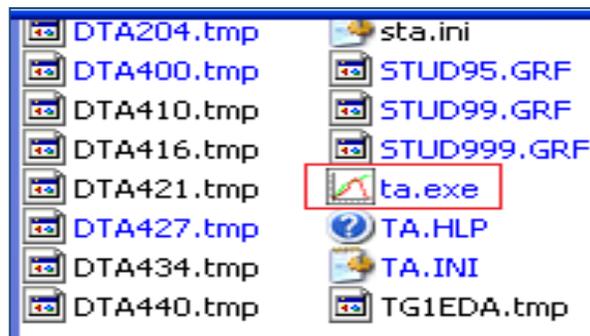
Figura 63. Curvas dibujadas mediante calorimetría.

Luego de terminar el análisis dar clic en stop.

### Procedimiento y tabulación de los resultados

Ingreso a los datos de la termobalanza

Para ingresar los datos abrir ta.exe que es un programa de suavización de las curvas dibujadas por la termobalanza.



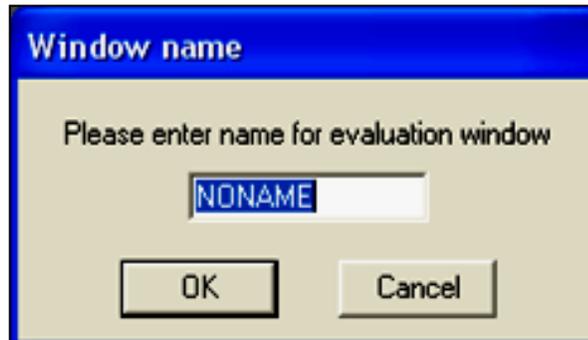
**Figura 64.** Ubicación del programa ta.exe.

Dentro del programa dar clic en file, bajar en el submenú y abrir la opción New.



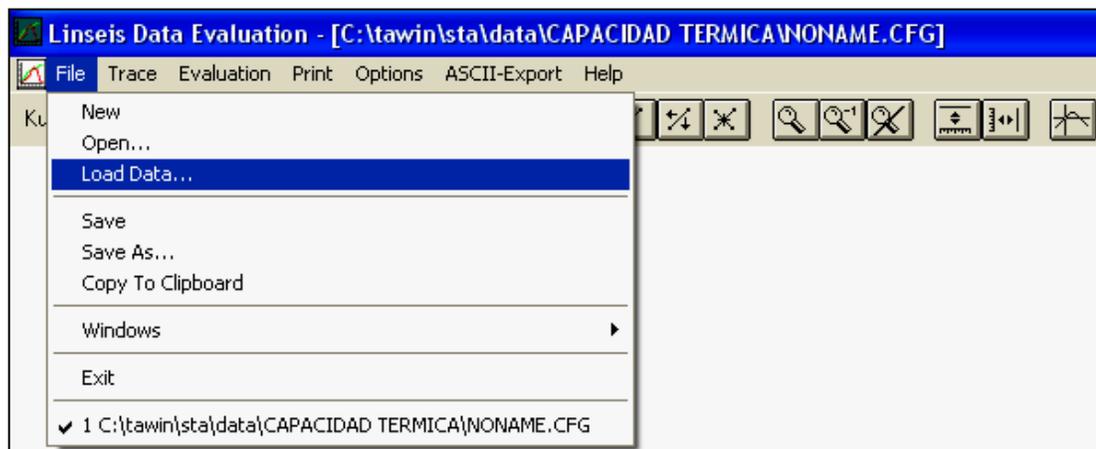
**Figura 65.** Ingreso en New.

En la ventana Window name dar clic en OK.



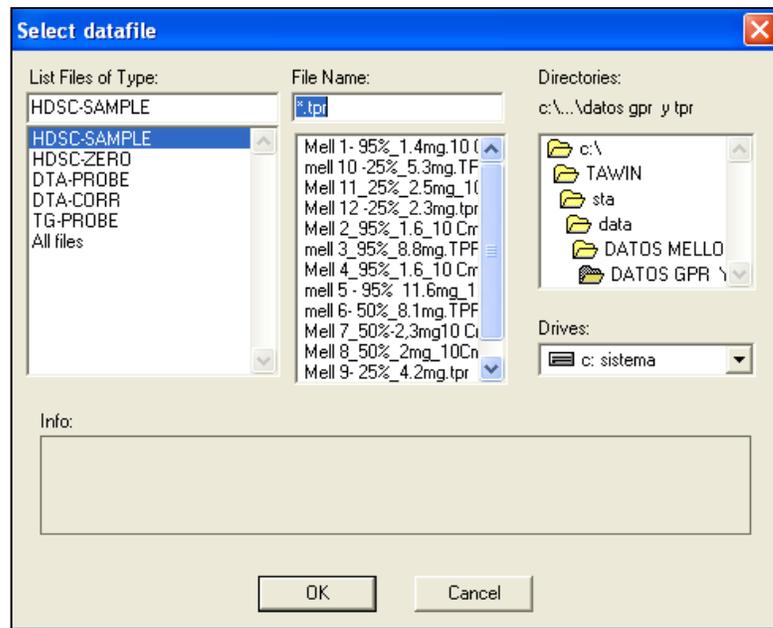
**Figura 66.** Ingreso del nombre de la curva.

Nuevamente en la ventana Linseis Data Evaluation se coloca en file y dar un clic en el submenú Load Data...



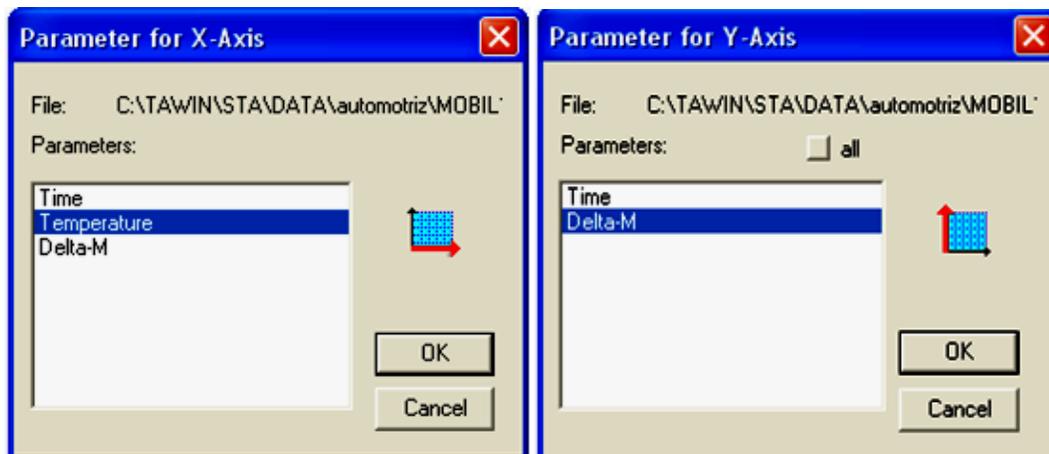
**Figura 67.** Ingreso a Load Data.

Abrir la ventana Select datafile, seleccionar All files y dar clic en la muestra la muestra a ser revisada y aceptar con OK.



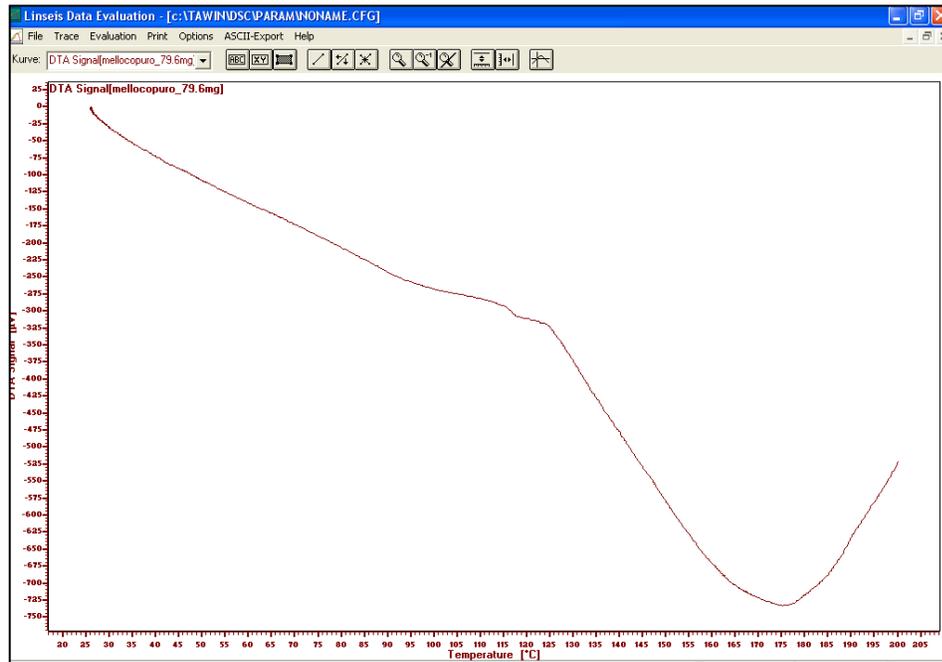
**Figura 68.** Ventana de selección de las curvas dibujadas por la termobalanza.

En las siguientes ventanas dar clic en OK que son los parámetros de los ejes x y.



**Figura 69.** Parámetros de la curva.

Abrir la ventana con la curva de la variación del peso con respecto a la temperatura.



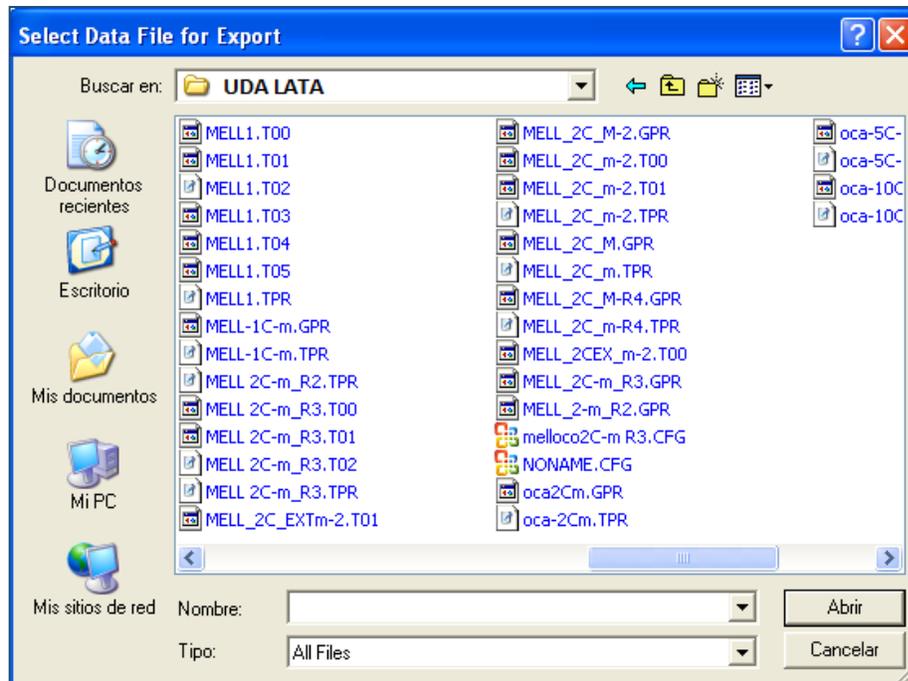
**Figura 70.** Curva de barrido de la muestra.

En la misma ventana, dar un clic en ASCII-Export.



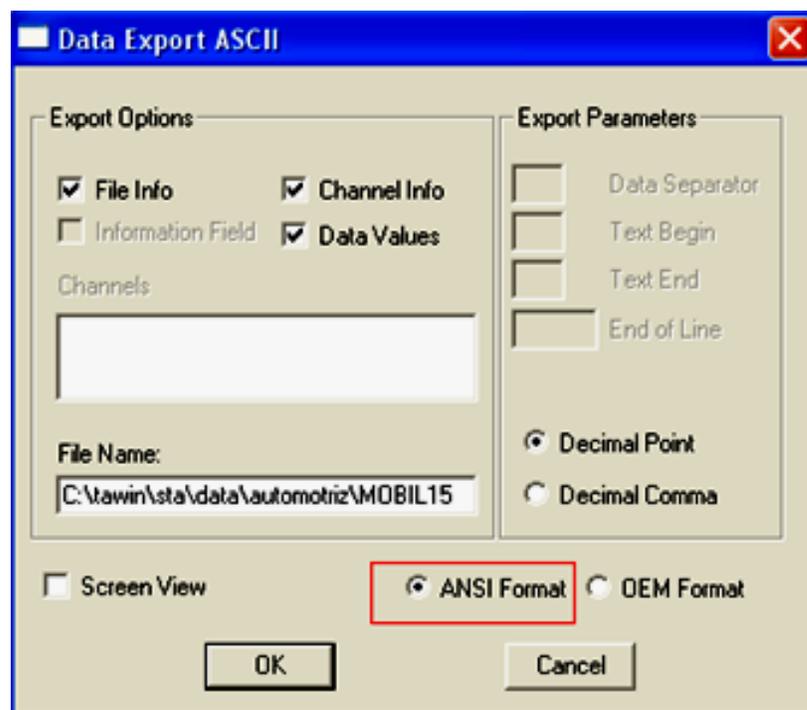
**Figura 71.** Ingreso a ASCII-Export.

Buscar la carpeta donde se encuentren los archivos y abrirlos (C:\tawin\sta\data\UDA LATA) y seleccionar en orden los archivos (teniendo cuidado con la dirección) MELL\_2C\_M .GPR. y dar clic en abrir.



**Figura 72.** Selección de archivo.

Abrir la ventana Data Export ASCII, seleccionar ANSI Format y dar clic en OK.



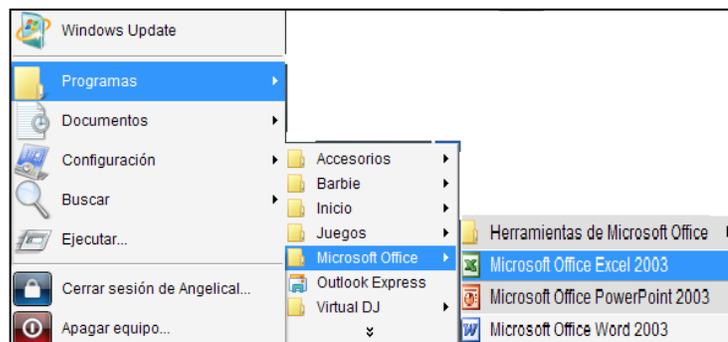
**Figura 73.** Cambio a formato Ansi de la curva termográfica.

Finalmente estos resultados se podrán leer por Excel almacenándolos para su posterior análisis.

### 5.5 Ingreso de datos a Excel.

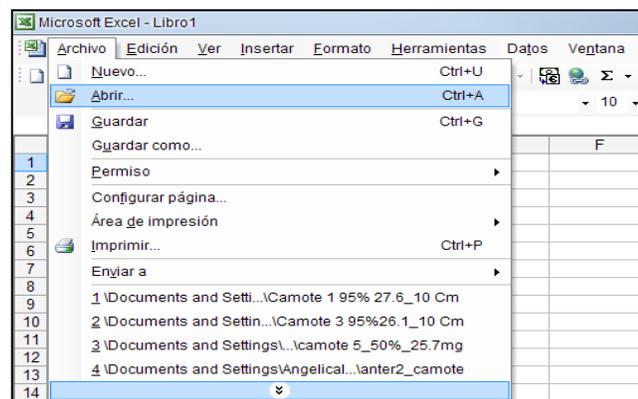
Para ingresar los datos se recomienda trabajar en Excel 2003 por las facilidades que brinda el programa para estos análisis.

1. Desde programas abrir Microsoft office y dar clic en el programa Excel 2003.



**Figura 74.**Ingreso a Excel 2003

2. En la barra de herramientas ingresar Archivos, dar clic en Abrir y buscar las carpetas con los datos de los tubérculos transformados en Excel



**Figura 75.** Archivos de Excel 2003.

- Una vez ubicados señalar el icono todos los archivos para que el programa pueda leer todos los datos correctamente.

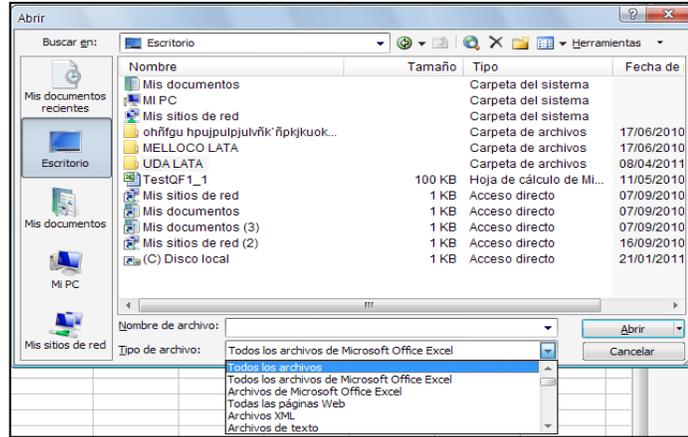


Figura 76: Ubicación de todos los datos en Excel 2003.

- Al momento de ingresar en todos los datos de Excel, deberá configurar los datos señalando las siguientes especificaciones: Delimitados, Windows (ANSI), Espacio, y finalizar, de esta manera los datos estarán listos para los cálculos en Excel.

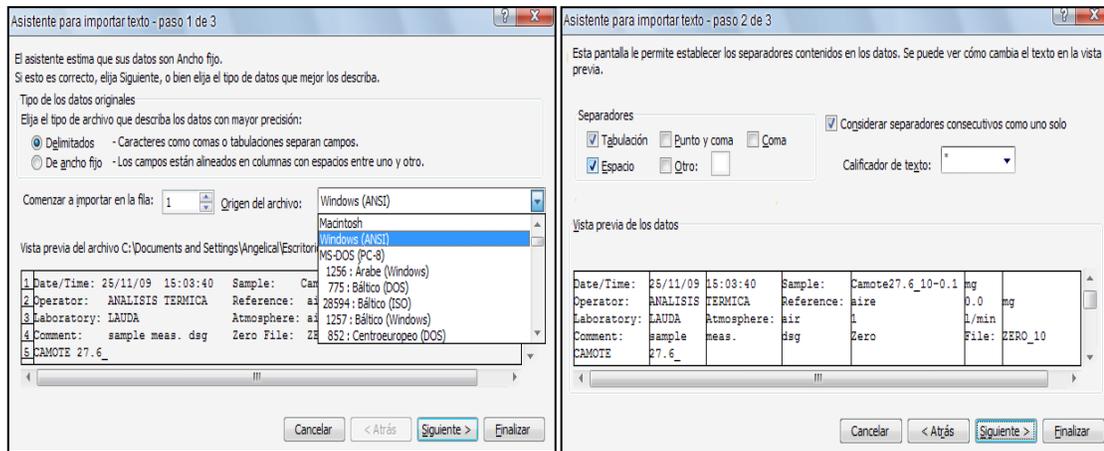


Figura 77. Especificaciones para datos de Excel.

- Finalmente se obtiene los datos de los barridos en formato Excel, que serán utilizados para el cálculo del calor específico.

|    | A           | B           | C           | D          | E          | F       | G       |
|----|-------------|-------------|-------------|------------|------------|---------|---------|
| 1  | Date/Time:  | 25/11/2009  | 15:03:40    | Sample:    | Camote27.6 | mg      |         |
| 2  | Operator:   | ANALISIS    | TERMICA     | Reference: | aire       |         | 0 mg    |
| 3  | Laboratory: | LAUDA       | Atmosphere: | air        |            | 1 l/min |         |
| 4  | Comment:    | sample      | meas.       | dsg        | Zero       | File:   | ZERO_10 |
| 5  | CAMOTE      | 27.6        |             |            |            |         |         |
| 6  | Wed         | Nov         | 25          | 15:03:40   | 2009       |         |         |
| 7  | Data        | Source:     | DTA         |            |            |         |         |
| 8  | File        | Type:       | PROBE       |            |            |         |         |
| 9  | Channels:   | 0           | 1           |            |            |         |         |
| 10 | 01:00       | Time        |             |            |            |         |         |
| 11 | Sensor      | Type:       | Clock       |            |            |         |         |
| 12 | Sensor      | Range:      | 0           | 10         | min        |         |         |
| 13 | User        | Range:      | 0           | 18         | min        |         |         |
| 14 | Minimum:    | 0           | min         |            |            |         |         |
| 15 | Maximum:    | 17.469      | min         |            |            |         |         |
| 16 | 02:00       | Temperature |             |            |            |         |         |
| 17 | Sensor      | Type:       | Type-S      |            |            |         |         |
| 18 | Sensor      | Range:      | 0           | 100        | °C         |         |         |
| 19 | User        | Range:      | -25         | 225        | °C         |         |         |
| 20 | Minimum:    | 21.688      | °C          |            |            |         |         |
| 21 | Maximum:    | 200.063     | °C          |            |            |         |         |
| 22 | 03:00       | DTA         | Signal      |            |            |         |         |
| 23 | Sensor      | Type:       | Unknown     |            |            |         |         |
| 24 | Sensor      | Range:      | -100        | 100        | µV         |         |         |
| 25 | User        | Range:      | -100        | 100        | µV         |         |         |
| 26 | Minimum:    | -86.75      | µV          |            |            |         |         |
| 27 | Maximum:    | 0           | µV          |            |            |         |         |
| 28 |             |             | T(°C)       | mV         |            |         |         |
| 29 |             | 0           | 21.875      | 0          |            |         |         |
| 30 |             | 0.0167      | 22.0625     | -0.09      |            |         |         |
| 31 |             | 0.0333      | 21.9375     | -0.19      |            |         |         |
| 32 |             | 0.0667      | 22.125      | -0.455     |            |         |         |
| 33 |             | 0.0667      | 21.8125     | -0.575     |            |         |         |
| 34 |             | 0.0833      | 21.8125     | -0.685     |            |         |         |
| 35 |             | 0           | 21.8125     | -0.945     |            |         |         |

Figura 78. Datos interpretados en formato Excel

### 5.6 Cálculo del calor específico en el programa Excel 2003.

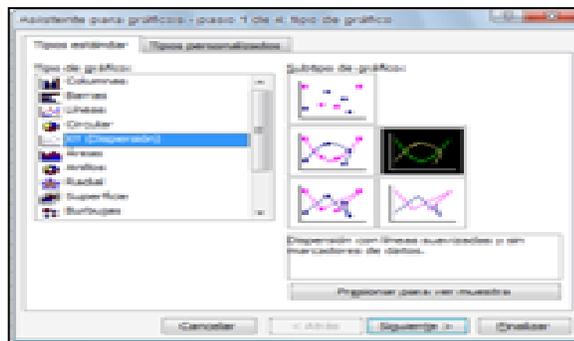
Para calcular el calor específico de los tubérculos en estudio se debe realizar los siguientes pasos:

- Cálculo del mV base: Señalar las columnas de Temperatura (°C) y mV de la base en un rango de 36 a 75°C y dar clic en asistente para gráficos.

|    | A      | B       | C       | D | E | F | G | H | I | J | K | L |
|----|--------|---------|---------|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 3  |        | T(°C)   | mV base |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 4  | 3.9668 | 35.9375 | -6.9375 |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 5  | 3.9835 | 36.25   | -6.8675 |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 6  | 4.0001 | 36.4375 | -6.86   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 7  | 4.0168 | 36.5625 | -6.9    |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 8  | 4.0335 | 37      | -6.82   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 9  | 4.0501 | 37.1875 | -6.86   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 10 | 4.0668 | 37.5625 | -6.9725 |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 11 | 4.0835 | 37.8125 | -7.065  |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 12 | 4.1001 | 37.875  | -7.1    |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 13 | 4.1168 | 38      | -7.0425 |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 14 | 4.1335 | 38.5625 | -7.0875 |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 15 | 4.1501 | 38.5    | -7.0825 |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 16 | 4.1668 | 38.9375 | -7.085  |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 17 | 4.1835 | 38.875  | -7.0325 |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 18 | 4.2001 | 39.0625 | -7.0325 |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 19 | 4.2168 | 39.4375 | -7.0925 |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 20 | 4.2335 | 39.5625 | -7.0675 |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 21 | 4.2501 | 39.8125 | -7.154  |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 22 | 4.2668 | 40.125  | -7.1905 |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 23 | 4.2835 | 40.25   | -7.1855 |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 24 | 4.3001 | 40.4375 | -7.1575 |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 25 | 4.3168 | 40.6875 | -7.2025 |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 26 | 4.3335 | 40.9375 | -7.2115 |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 27 | 4.3501 | 41.25   | -7.3225 |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 28 | 4.3668 | 41.5625 | -7.28   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 29 | 4.3835 | 41.6875 | -7.1375 |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 30 | 4.4001 | 41.9375 | -7.14   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 31 | 4.4168 | 42      | -7.1875 |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 32 | 4.4335 | 42.5    | -7.195  |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 33 | 4.4501 | 42.5    | -7.25   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 34 | 4.4668 | 42.6875 | -7.3425 |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 35 | 4.4835 | 43.0625 | -7.3    |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 36 | 4.5001 | 43.375  | -7.385  |   |   |   |   |   |   |   |   |   |

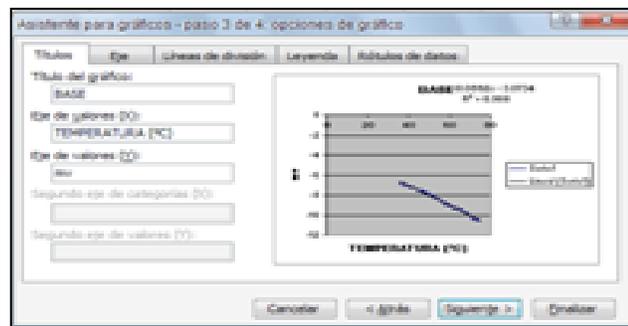
Figura 79. Selección de datos.

- Señalar el tipo de gráfico XY (Dispersión), dar clic en el icono de líneas suavizadas sin marcadores de datos y pasar al gráfico con clic en siguiente.



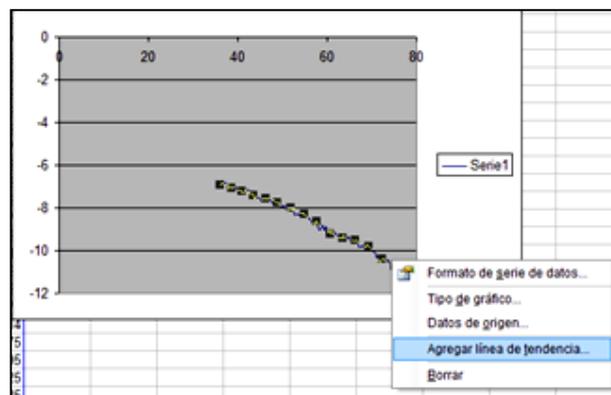
**Figura 80.** Selección del tipo de gráfico.

- Ingresar los datos del gráfico como el título, en el eje de valores (x) Temperatura y en el eje de valores (y) mV y dar clic en finalizar.



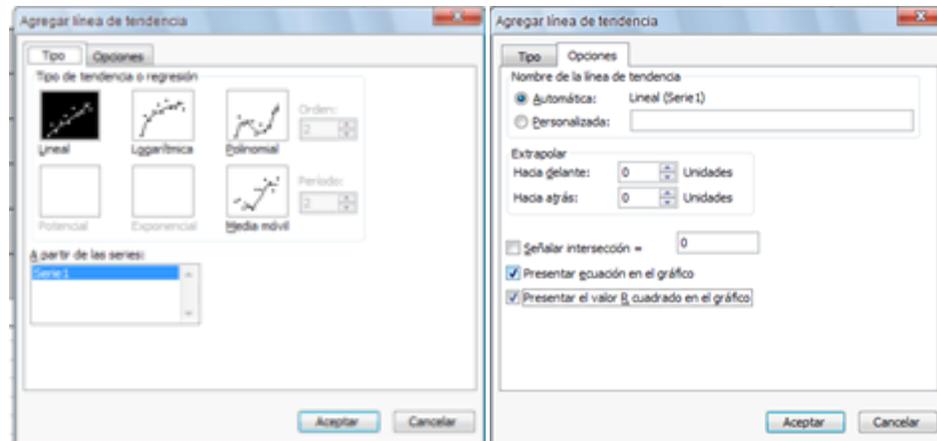
**Figura 81.** Ingreso de datos de una base.

- Dar clic en la línea del gráfico y seleccionar la opción agregar línea de tendencia.



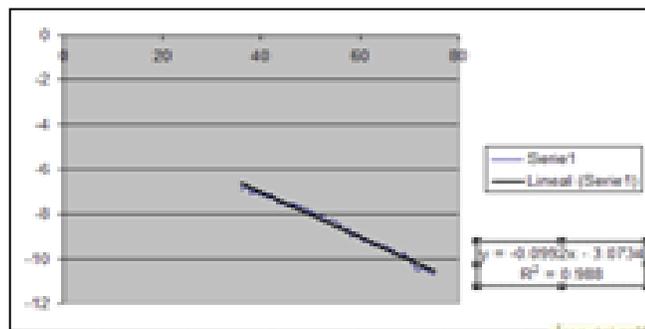
**Figura 82.** Selección de línea de tendencia

5. Seleccionar el tipo de línea para este caso (lineal) y en Opciones dar clic en (presentar ecuación en el gráfico y presentar el valor de R cuadrado) con lo que automáticamente se obtiene la ecuación para los cálculos posteriores.



**Figura 83.** Selección de la ecuación.

6. Con los valores de la ecuación se calcula en la hoja de Excel el mV base de la siguiente manera:



**Figura 84.** Calculo del mV base.

$$Y = -0.0992x - 3.0734$$

$$b_1 = -0.0992$$

$$b_0 = -3.0734$$

$$b_0 + b_1 * \text{temperatura} = \text{mV base}$$

Este valor se arrastra para todas las temperaturas correspondientes; con el mismo procedimiento anterior se calcula el mv del aluminio y de las muestras en estudio.

7. Continuando los cálculos para el calor específico se debe obtener los pesos del aluminio y de la muestra en estudio en miligramos, para ello se dispone de los siguientes datos:

**Tabla 12.** Cálculos del calor específico en mg.

| DATOS              | PESO/mg |
|--------------------|---------|
| masa total         | 101.34  |
| masa de la muestra | 66.54   |
| masa aluminio      | 34.8    |
| Cp. Aluminio       | 900     |
| Al referencia      | 38.1    |

a) Peso del aluminio es igual a la diferencia entre el mv base y el mv del aluminio dividido para el peso del aluminio de referencia.

$mV \text{ base} - mV \text{ aluminio} / \text{Aluminio referencia.} = \text{peso del aluminio en mg.}$

b) Peso de la muestra es igual a la diferencia entre el mV base y el mV de la muestra en estudio dividido para el peso de la masa total de la muestra.

$mV \text{ base} - mV \text{ muestra} / \text{Masa total de la muestra} = \text{peso de la muestra en mg.}$

8. Cálculo del Cp bruto: para este cálculo se debe insertar la siguiente fórmula

$(\text{Peso de la muestra} / \text{peso del aluminio}) * \text{Cp del Aluminio (tabla 12)} = \text{Cp bruto.}$

9. Con los datos de la tabla 12 , el siguiente paso es calcular la fracción de la muestra y la fracción del aluminio así:

$\text{Fracción del aluminio} = \text{masa del aluminio} / \text{masa total}$

$\text{Fracción de la muestra} = \text{masa de la muestra} / \text{masa total.}$

10. Finalmente con todos estos datos obtenidos anteriormente se puede calcular el calor específico de la muestra con la siguiente fórmula:

$\text{Cp de la muestra} = (\text{Cp Bruto} - \text{Fracción Aluminio} * \text{Cp Aluminio}) / \text{Fracción de la muestra.}$

Este mismo proceso se utiliza para calcular el calor específico de todas las muestras en estudio.

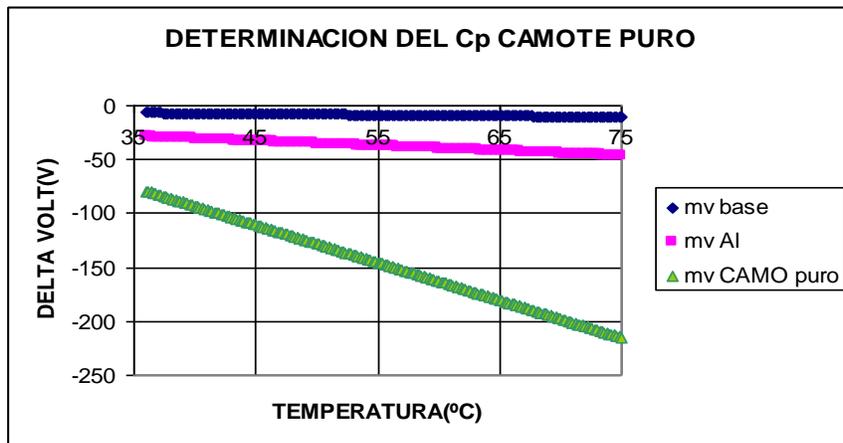
### **5.7 Cálculos y Resultados de calor específico en los tubérculos de estudio.**

Para obtener los valores correspondientes a cada análisis térmico en los diferentes tubérculos de estudio, se aplica el procedimiento indicado anteriormente, ingresando en la hoja de cálculo Excel los datos de las muestras obteniendo los siguientes resultados:

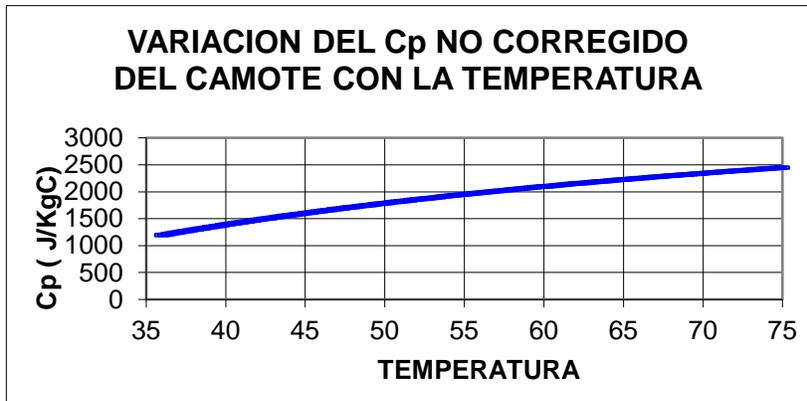
Muestra 1: Camote en condiciones naturales

**Tabla 13.** Datos del camote en condiciones naturales.

|                      |            |
|----------------------|------------|
| masa total           | 101.34     |
| masa camote          | 66.54      |
| masa aluminio        | 34.8       |
| Fracción camote puro | 0.65660154 |
| Fracción Aluminio    | 0.34339846 |



**Figura 85.** Calor específico del camote.



**Figura 86.** Calor específico del camote no corregido en relación con la temperatura.

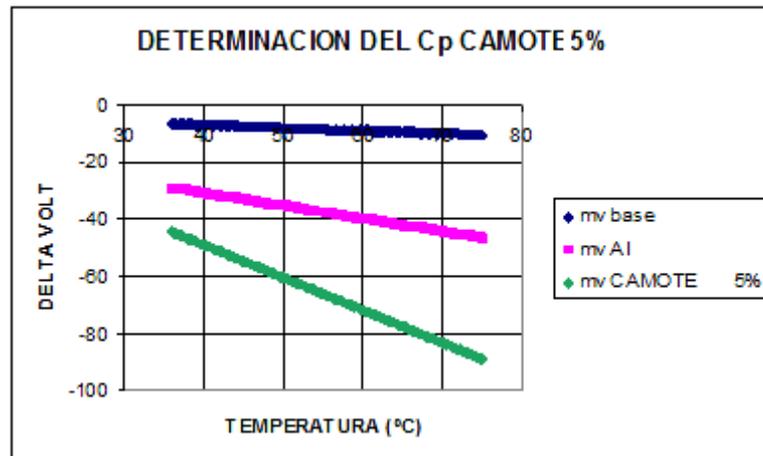
**Tabla 14.** Calor específico del camote corregido.

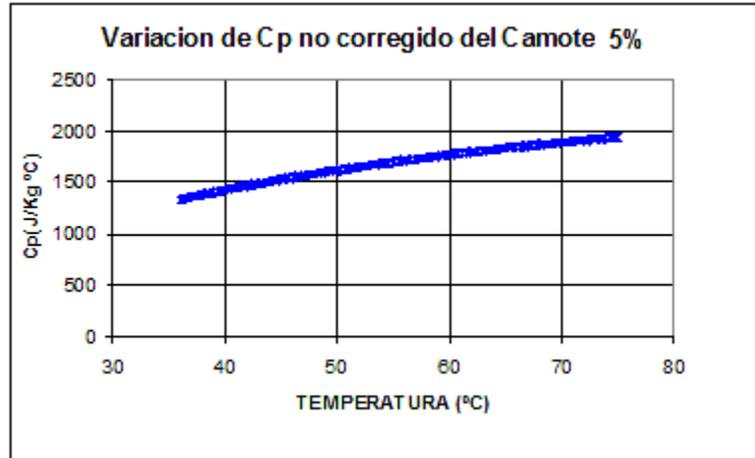
| DATOS                      | J/kg°C     |
|----------------------------|------------|
| Calor específico corregido | 3698.86854 |

Muestra 2: Camote al 5% de Humedad

**Tabla 15.** Datos del camote al 5% de Humedad.

| DATOS             | PESOS/mg  |
|-------------------|-----------|
| Masa total        | 50.7      |
| Masa camote       | 27.6      |
| masa aluminio     | 23.1      |
| Fracción camote   | 0.5443787 |
| Fracción Aluminio | 0.4556213 |

**Figura 87.** Calor específico del camote al 5% Humedad.



**Figura 88.** Calor específico no corregido del camote al 5% de humedad en relación con la temperatura.

**Tabla 16.** Calor específico corregido del camote al 5% de humedad.

| DATOS                      | J/kg°C    |
|----------------------------|-----------|
| Calor específico corregido | 893.91859 |

Muestra 3: Camote al 50% de humedad

**Tabla 17.** Datos del camote al 50% humedad.

| DATOS             | PESOS/mg   |
|-------------------|------------|
| masa total        | 50.1       |
| masa camote       | 23.5       |
| masa aluminio     | 26.6       |
| Fracción camote   | 0.46906188 |
| Fracción Aluminio | 0.53093812 |

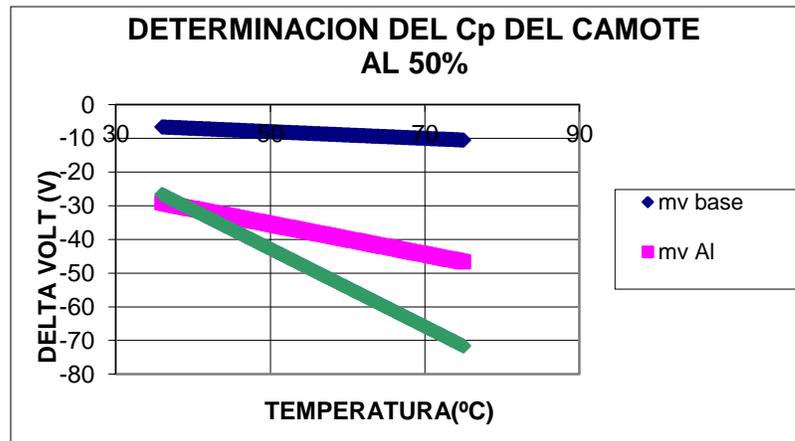


Figura 89. Calor específico del camote al 50% humedad.

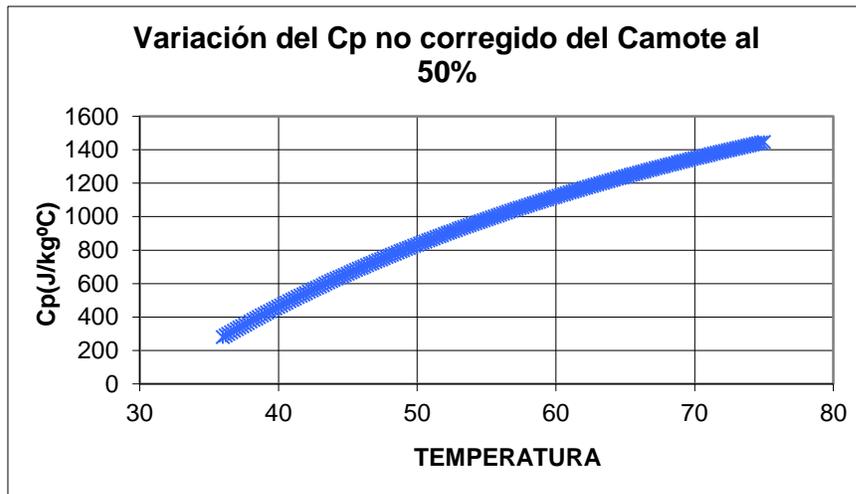


Figura 90. Calor específico no corregido del camote al 50% de humedad en relación con la temperatura.

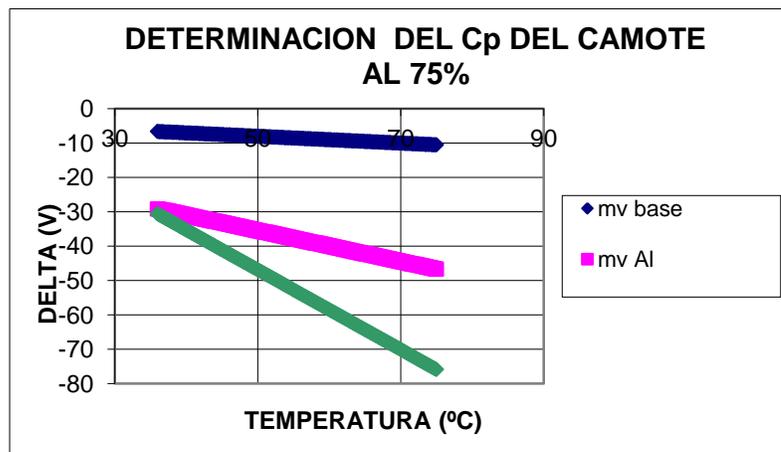
**Tabla 18.** Calor específico corregido del camote al 50% de humedad.

| DATOS                      | J/kg°C     |
|----------------------------|------------|
| Calor específico corregido | 1813.64584 |

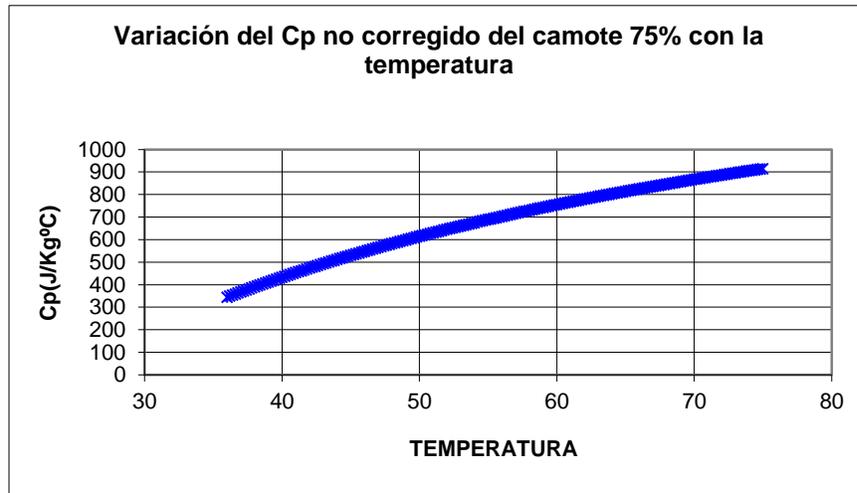
Muestra 4: Camote al 75% de humedad.

**Tabla 19.** Datos del camote al 75% de humedad

| DATOS             | PESOS/mg   |
|-------------------|------------|
| masa total        | 68.1       |
| masa camote       | 44.6       |
| masa aluminio     | 23.5       |
| Fracción camote   | 0.65491924 |
| Fracción aluminio | 0.34508076 |



**Figura 91.** Calor específico del camote al 75% de Humedad.



**Figura 92.** Calor específico no corregido del camote al 75% de humedad con la temperatura.

**Tabla 20.** Calor específico corregido del camote al 75% de humedad.

| DATOS                      | J/kg°C     |
|----------------------------|------------|
| Calor específico corregido | 3262.69951 |

Muestra 5: Oca natural.

**Tabla 21.** Datos de la oca en condiciones naturales.

| DATOS             | PESOS/mg   |
|-------------------|------------|
| masa total        | 73.6       |
| masa oca natural  | 43.5       |
| masa aluminio     | 30.1       |
| Fracción Oca      | 0.59103261 |
| Fracción Aluminio | 0.40896739 |

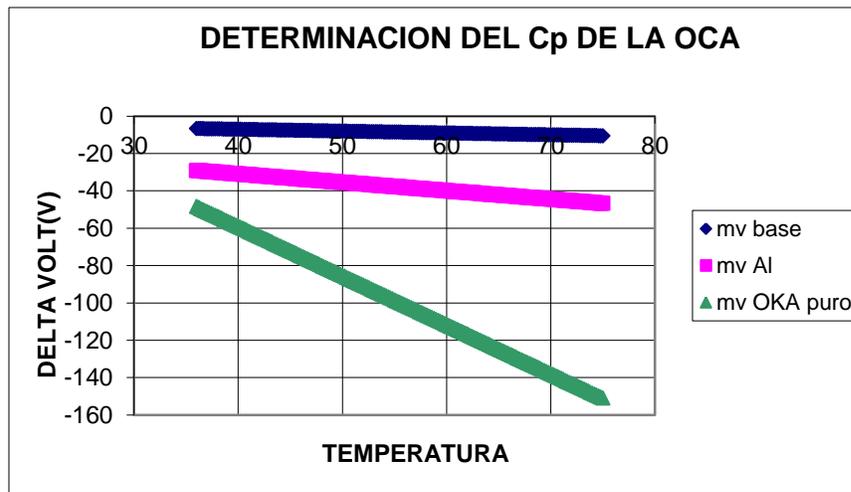


Figura 93. Calor específico de la oca en condiciones naturales.

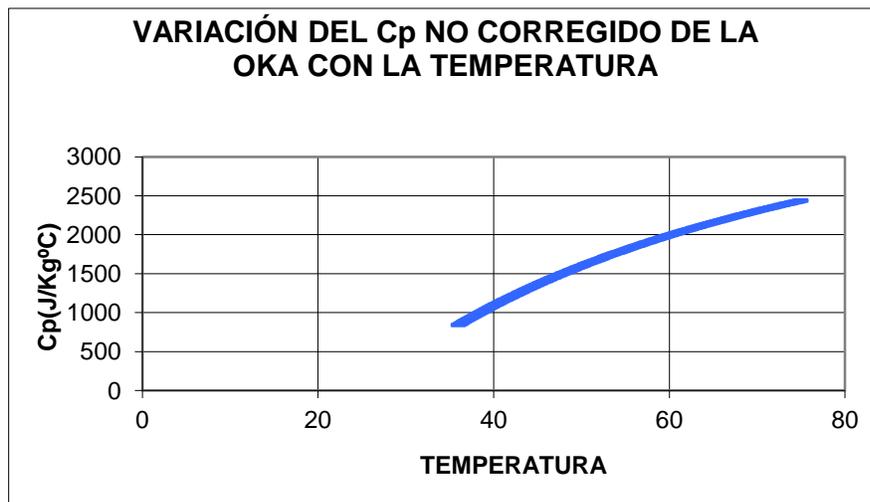


Figura 94. Calor específico corregido de la oca.

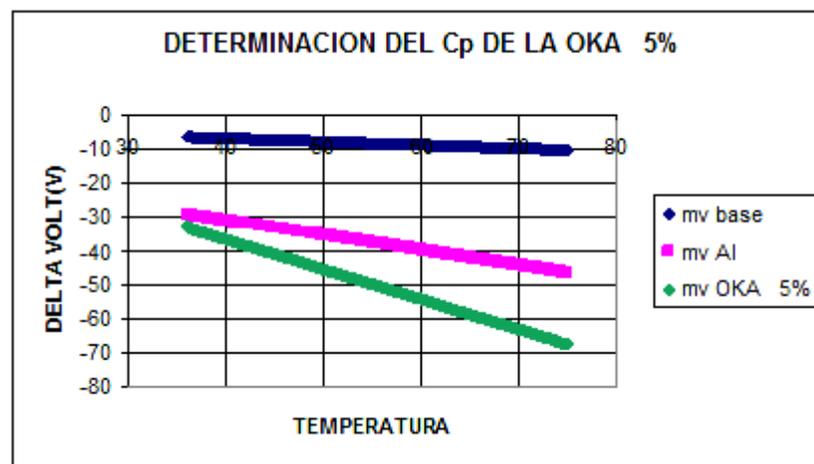
**Tabla 22.** Calor específico corregido de la oca.

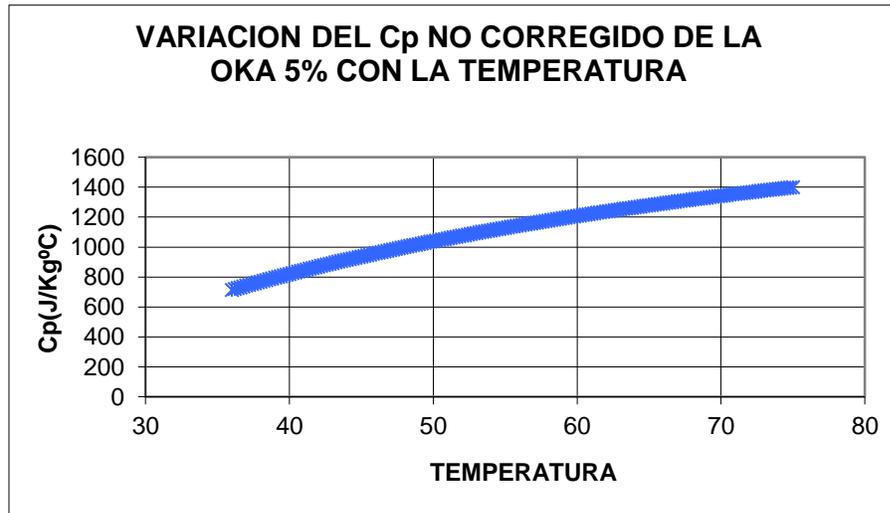
| DATOS                      | J/kg°C     |
|----------------------------|------------|
| Calor específico corregido | 3875.37129 |

Muestra 6: Oca al 5% de humedad.

**Tabla 23.** Datos de la oca al 5% de humedad.

| DATOS             | PESOS/mg   |
|-------------------|------------|
| masa total        | 48.7       |
| masa oca          | 20.2       |
| masa aluminio     | 28.5       |
| Fracción Oca      | 0.41478439 |
| Fracción Aluminio | 0.58521561 |

**Figura 95.** Calor específico de la oca al 5% de humedad



**Figura 96.** Calor específico no corregido de la oca al 5% de humedad.

**Tabla 24.** Calor específico corregido de la oca al 5% de humedad.

| DATOS                      | J/kg°C     |
|----------------------------|------------|
| Calor específico corregido | 911.482063 |

Muestra 7: Oca al 50% de humedad.

**Tabla 25.** Datos de la oca al 50% de humedad.

| DATOS             | PESOS/mg   |
|-------------------|------------|
| masa total        | 47.8       |
| masa oca          | 16.4       |
| masa aluminio     | 31.4       |
| Fracción Oca      | 0.34309623 |
| Fracción Aluminio | 0.65690377 |

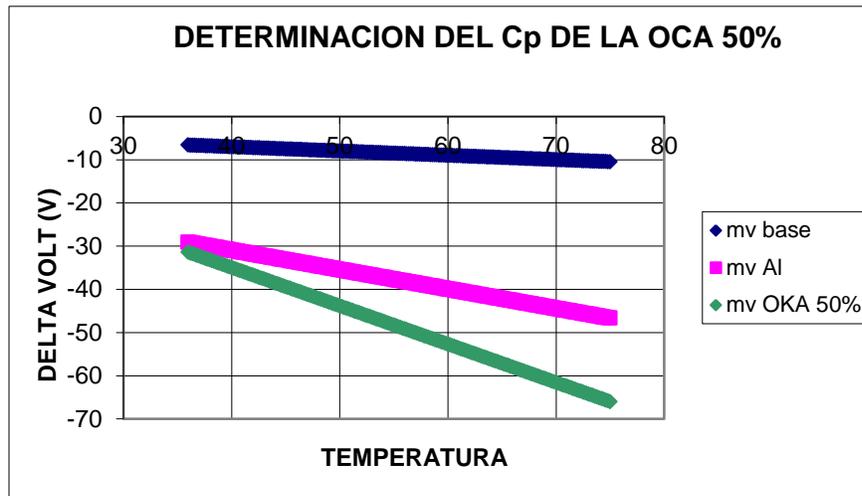


Figura 97. Calor específico de la oca al 50% de humedad.

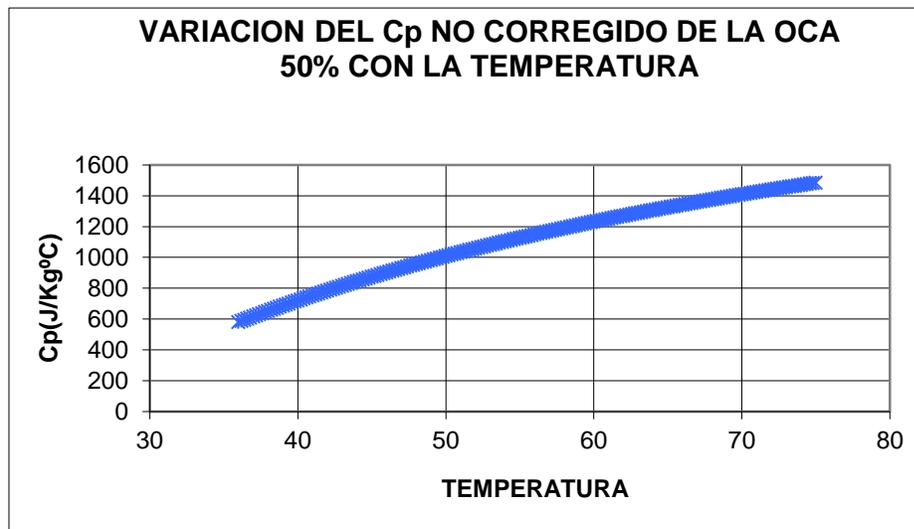


Figura 98. Calor específico no corregido de la oca al 50% de humedad.

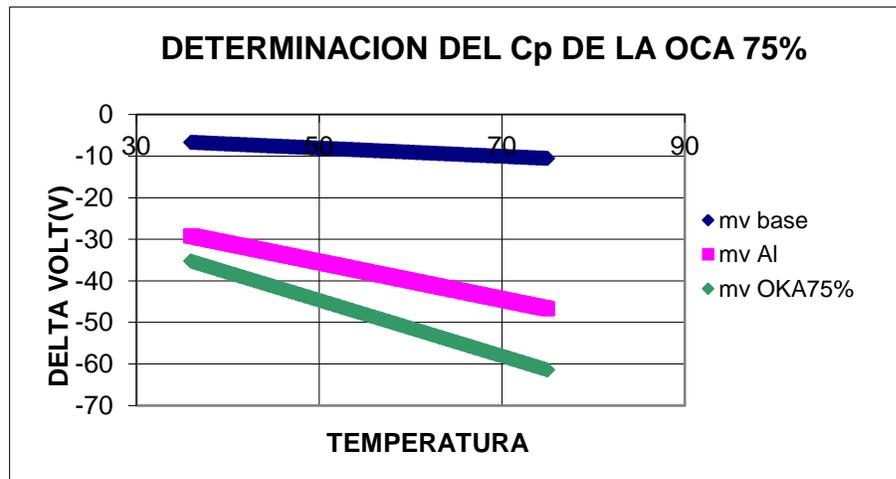
**Tabla 26.** Calor específico corregido de la oca al 50% de humedad.

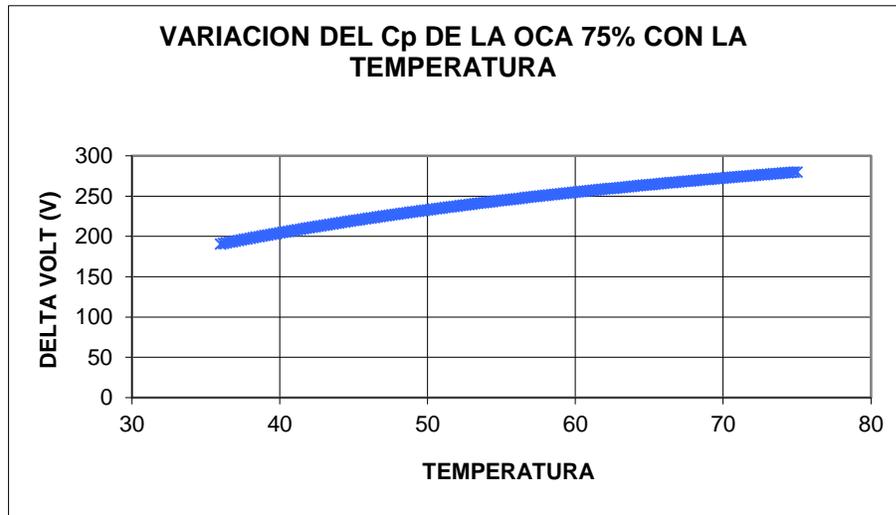
| DATOS                      | J/kg°C     |
|----------------------------|------------|
| Calor específico corregido | 2728.34251 |

Muestra 8: Oca al 75% de Humedad.

**Tabla 27.** Datos de la oca al 75% de humedad.

| DATOS             | PESOS/mg   |
|-------------------|------------|
| masa total        | 14.7       |
| masa oca          | 52.1       |
| masa aluminio     | 37.4       |
| Fracción Oca      | 3.54421769 |
| Fracción Aluminio | 2.54421769 |

**Figura 99.** Calor específico de la oca al 75% de humedad.



**Figura 100.** Calor específico no corregido de la oca al 75% de humedad.

**Tabla 28.** Calor específico corregido de la oca al 75% de humedad.

| DATOS                      | J/kg°C     |
|----------------------------|------------|
| Calor específico corregido | 3346.79388 |

Muestra 9: Melloco en condiciones naturales.

**Tabla 29.** Datos del melloco en condiciones naturales.

| DATOS             | PESOS/mg   |
|-------------------|------------|
| masa total        | 71.7       |
| masa melloco      | 34.5       |
| masa aluminio     | 37         |
| Fracción Camote   | 0.48117155 |
| Fracción Aluminio | 0.51603905 |

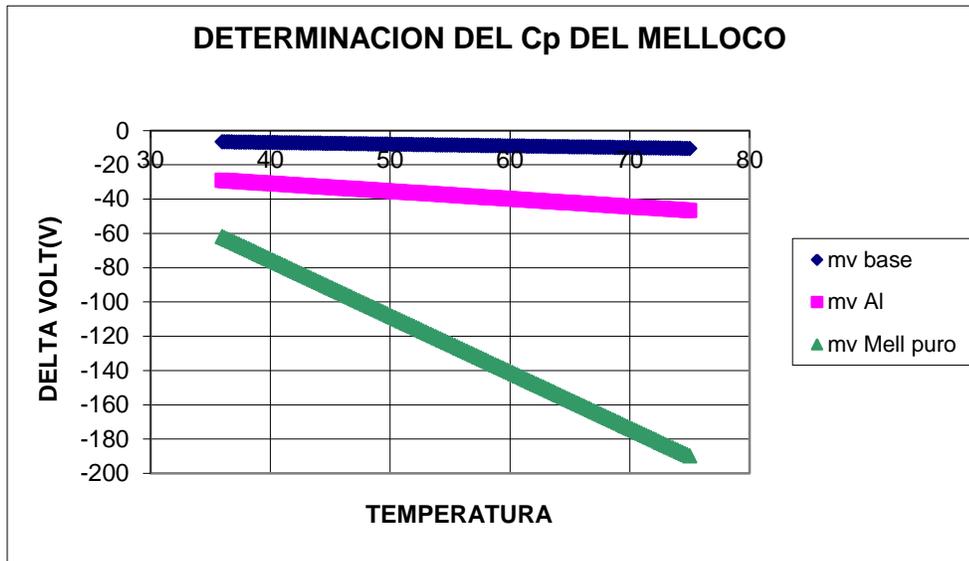


Figura 101. Calor específico del melloco en condiciones naturales.

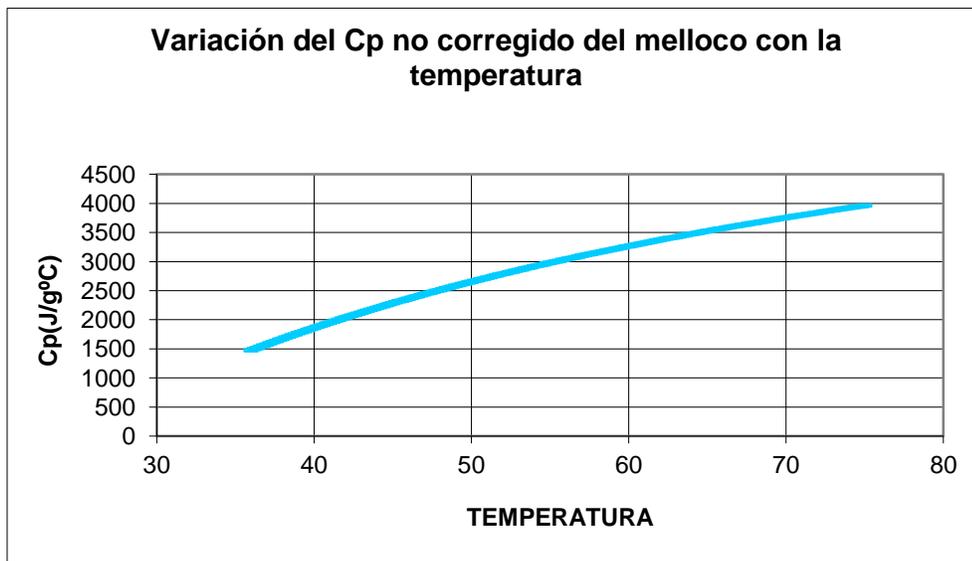


Figura 102. Calor específico no corregido del melloco.

**Tabla 30.** Calor específico corregido del melloco.

| DATOS                      | J/kg°C     |
|----------------------------|------------|
| Calor específico corregido | 3912.10074 |

Muestra 10: Melloco al 5% de humedad.

**Tabla 31.** Datos del melloco al 5% de humedad.

| DATOS             | PESOS/mg  |
|-------------------|-----------|
| masa total        | 31.7      |
| masa melloco      | 11.6      |
| masa aluminio     | 20.1      |
| Fracción Melloco  | 0.3659306 |
| Fracción Aluminio | 0.6340694 |

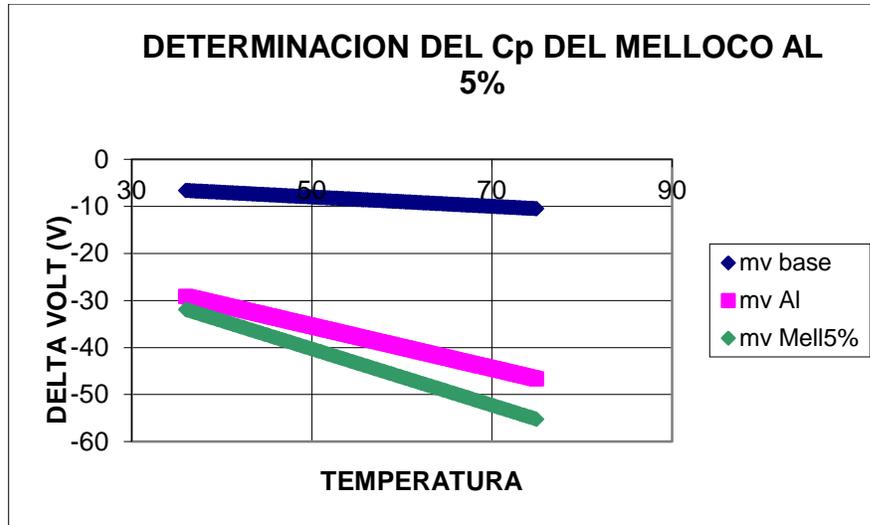


Figura 103. Calor específico del melloco al 5% de humedad.

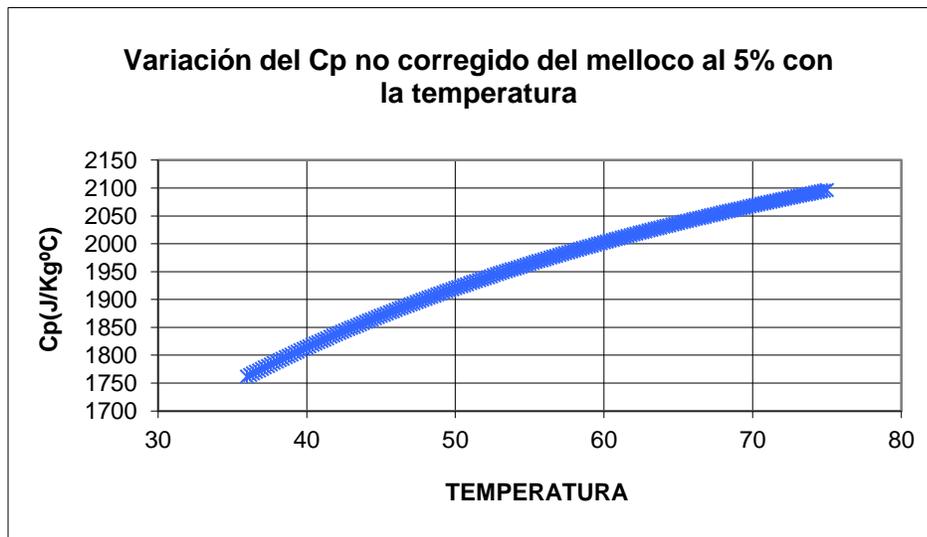


Figura 104. Calor específico no corregido del melloco al 5% de humedad.

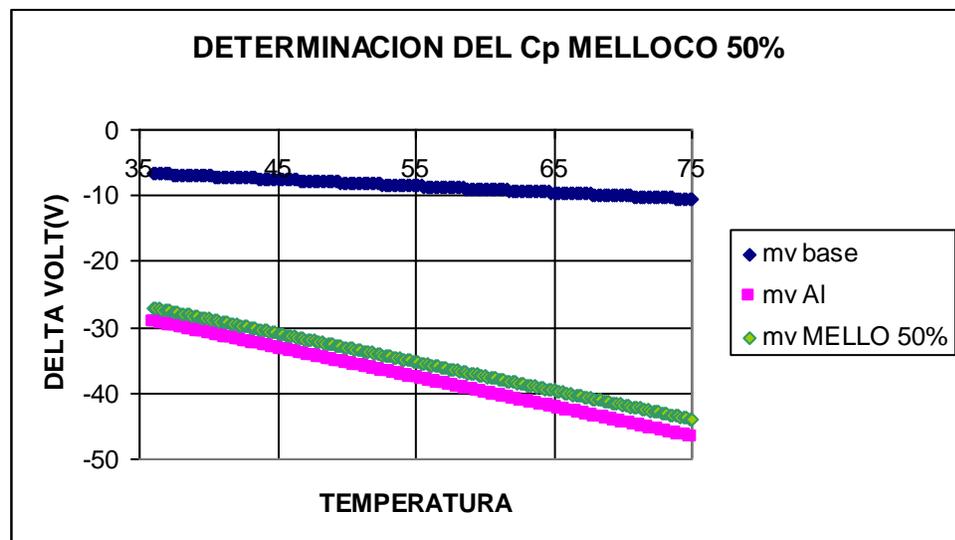
**Tabla 32.** Calor específico corregido del melloco al 5% de humedad.

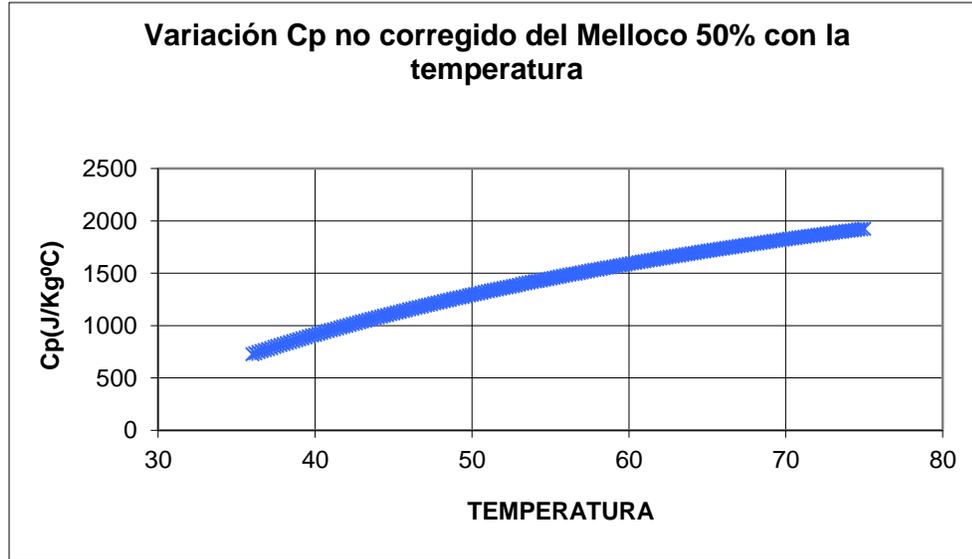
| DATOS                      | J/kg°C     |
|----------------------------|------------|
| Calor específico corregido | 210.207198 |

Muestra 11: Melloco al 50% de humedad.

**Tabla 33.** Datos del melloco al 50% de humedad.

| DATOS             | PESOS/mg   |
|-------------------|------------|
| masa total        | 28.6       |
| masa melloco      | 2.3        |
| masa aluminio     | 26.3       |
| Fracción melloco  | 0.08041958 |
| Fracción Aluminio | 0.91958042 |

**Figura 105.** Calor específico del melloco al 50% de humedad.



**Figura 106.** Calor específico no corregido del melloco al 50% de humedad.

**Tabla 34.** Calor específico corregido del melloco al 50% de humedad.

| DATOS                      | J/kg°C     |
|----------------------------|------------|
| Calor específico corregido | 1820.57518 |

Muestra 12 Melloco al 75% de humedad.

**Tabla 35.** Datos del melloco al 75% de humedad.

| DATOS             | PESOS/mg   |
|-------------------|------------|
| masa total        | 42.1       |
| masa melloco      | 8.1        |
| masa aluminio     | 34         |
| Fracción melloco  | 0.19239905 |
| Fracción Aluminio | 0.80760095 |

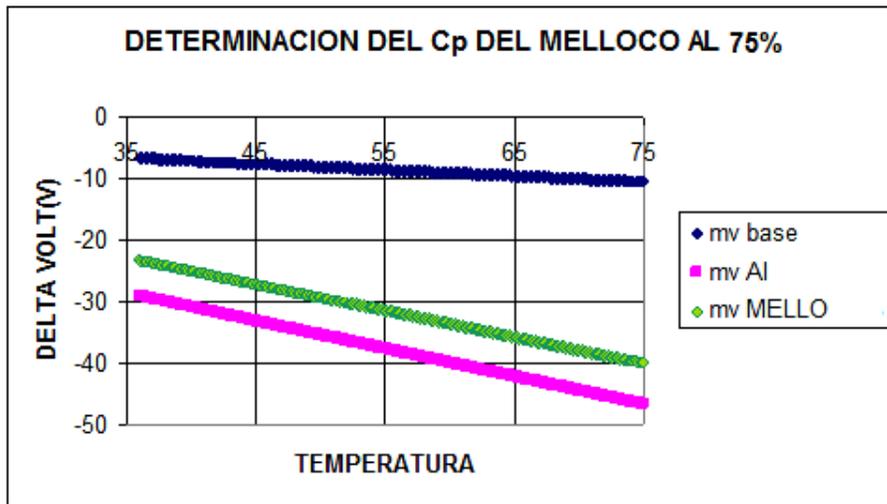


Figura 107. Calor específico del melloco al 75%.

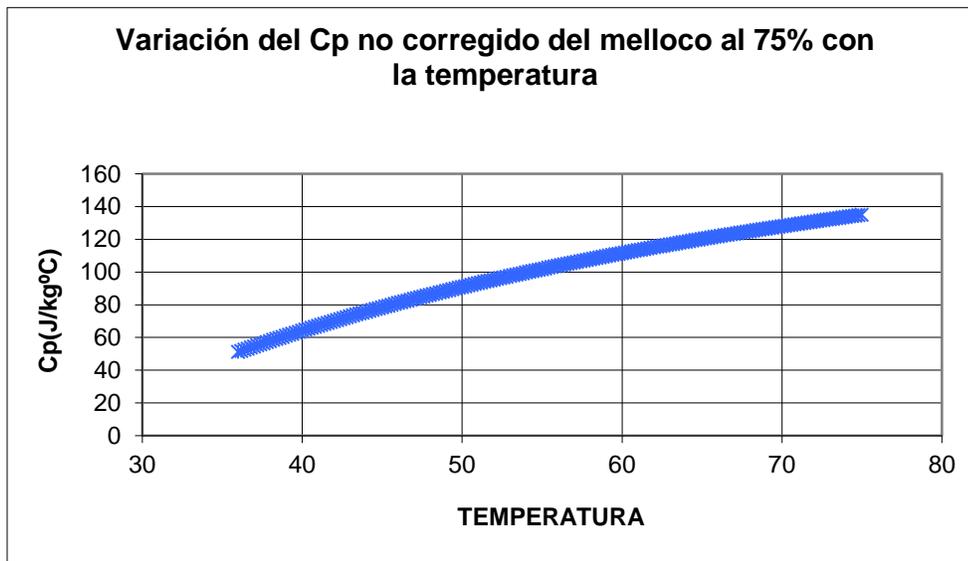


Figura 108. Calor específico no corregido del melloco al 75% de humedad.

**Tabla 36.** Calor específico corregido del melloco al 75% de humedad.

| DATOS                      | J/kg°C     |
|----------------------------|------------|
| Calor específico corregido | 3655.07171 |

Este procedimiento determina los valores de calor específico que han sido corregidos para una mayor eficiencia de los datos, considerando las variables de estudio como presión constante y temperatura en un rango de 36 a 75°C.

**CONCLUSIONES:**

Mediante el desarrollo de esta investigación se logró determinar el calor específico de los diferentes tubérculos en estudio, a presión constante y en un rango de temperatura de 36 a 75 °C ya que a temperaturas superiores los tubérculos llegan a la fase de gelificación (Figura 58) donde no tiene sentido determinar calor específico.

Las muestras fueron analizadas en condiciones naturales y también en diferentes niveles de actividad de agua obteniendo los siguientes resultados:

**Tabla 37.** Resultados del calor específico de los tubérculos a diferentes niveles de actividad de agua

| MUESTRA             | ACTIVIDAD DE AGUA | CALOR ESPECÍFICO |
|---------------------|-------------------|------------------|
| MELLOCO 5% HUMEDAD  | 0.0012            | 210.207198       |
| MELLOCO 50% HUMEDAD | 0.3442            | 1820.57518       |
| MELLOCO 75% HUMEDAD | 0.8218            | 3655.07171       |
| MELLOCO NATURAL     | 1                 | 3912.10074       |
| OCA 5% HUMEDAD      | 0.0012            | 911.482063       |
| OCA 50% HUMEDAD     | 0.3442            | 2728.34251       |
| OCA 75% HUMEDAD     | 0.8218            | 3346.79388       |
| OCA NATURAL         | 1                 | 3875.37129       |
| CAMOTE 5% HUMEDAD   | 0.0012            | 893.91859        |
| CAMOTE 50% HUMEDAD  | 0.3442            | 1813.64584       |
| CAMOTE 75% HUMEDAD  | 0.8218            | 3262.69951       |
| CAMOTE NATURAL      | 1                 | 3698.86854       |

Estableciendo una comparación con el método Empírico de Heldman [33] se llegó a la conclusión que mediante calorimetría diferencial de barrido se puede obtener datos de calor específico confiables

$$C_p = 1.424m_{CHO} + 1.549m_{proteína} + 1.675m_{grasa} + 0.837m_{ceniza} + 4.187m_{humedad}$$

Calor específico del melloco (tabla 1).

4678.31 J/Kg°C

Calor específico de la oca (tabla 2).

4531.55 J/Kg°C

Calor específico del camote (tabla 3).

3858.24 J/Kg°C

Como se puede apreciar, los datos experimentales obtenidos se encuentran en un margen de error del 4% para el melloco, 3.8% para la oca y 4.1% para el camote. Demostrando que la determinación del calor específico mediante la técnica DSC nos proporciona datos de manera rápida y eficaz, por lo que este trabajo contribuye a aumentar el conocimiento de ciertas propiedades químico físicas de estos tubérculos que no han sido completamente estudiados.

**REFERENCIAS:**

1. DEBOUK, D. 1995. Origen de las Raíces Andinas, Tubérculos andinos. 1era Edición. Universidad Nacional de Cajamarca. Perú. 9 páginas.
2. NARANJO, P. 1994. Plantas alimenticias del Ecuador. Borgoft Pedersen Editorial. Quito. 283 páginas.
3. HERNÁNDEZ, J.E. 1992. REA, J. 1992. Cultivos, Raíces Andinas. Editorial. Roma. 163 Páginas.
4. LEON, J. 1964. Plantas Alimenticias Andinas, Zona Andina. Instituto interamericano de Ciencias Andinas. Lima. 112 páginas.
5. VELEZ. 2001. Methods of water activity, Physical Properties of Foods. Turquía. 200 páginas.
6. SAHIN, Serpil, 2005. Water Activity, Physical Properties of Foods. Turquía. 210 páginas .
7. MARTINE, G. 1772. Essays on the Construction and Graduation of Thermometers and on the Heating and Cooling of Bodies .Donaldson. Edimburgo. 40 páginas.
8. LE CHATELIER, H. 1884. Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallog. Academia Científica. Paris. 104 páginas.
9. W. C. Roberts-Austen. Thermal Analysis Instruments. (a) (1891), 543; (b) (1899). Londres. 35 páginas.
10. BURGESS, G. K. 1908. Bull. Bur. Stan. Aspectos del Análisis Térmico. Historia del análisis térmico. Washington, 180 páginas.
11. BERG, L. G. y ANOSOV, V. A, Zh. Obsch. Khim. 1942. Thermal Analysis. Turpion Publications 12. 31 páginas.
12. SPEIL, S., L. H. Berkelhamer, J. A. Pask and B. 1945 Davies, Diario de materiales de química. U.S.A. 371 páginas.
13. BOERSMA, S. L., J. Am. 1955. Ceram. Sot. Las altas temperaturas del aparato de análisis térmico diferencial. 281 Páginas.
14. H. E, Kissinger. 1956. Res. Natl. Bur. Termogravimetría. Stand 217. Michigan. Páginas. 57.
15. SALADIN, E. 1904. Iron y Metallurgy, Steel and Metallography, 237 páginas.
16. WATSON, E.S. M.J.O'Neill, J. Justin and N. Brenner. 1964. Analytical Chemistry. New York. 36 páginas.

17. CLAREBROUGH, L.M. M. E. Hargreaves, D. Mitchell and G.W. West. 1952 Proc. R. Soc. Londres. 215 Páginas.
18. BLAINE, R. 1978. Genetic Definition of Differential Scanning Calorimetry, Du Pont Instruments. 63 páginas.
19. JOULE, J. P. 1884 -1887. Scientific Papers of J. P. Joule, Physical Society of London. Paris. 234 – 259 páginas.
20. SEDGHI, A. Thermal properties of Materials. Basic principles of thermal analysis. 4 Páginas.
21. WOLFGANG, Bensch. Modern Analytical Methods in Solid State Chemistry. Thermo analytical Methods. Institute of Inorganic Chemistry. 9 Páginas.
22. BROWN, Michael. Manual de Análisis Térmico. Análisis térmico diferencial y calorimetría diferencial de barrido. U.S.A. 17 Páginas.
23. MAZIERES, C. 1964. Analisis Quimicos. 602 páginas.
24. PEREPEZKO, Jerepezko. 2006. DTA y el flujo del calor. University of Wisconsin. 8 Páginas.
25. F.W. Wilburn, D. Dollimore and J.S. Crighton. 1991. Acta de Termo química 181 Páginas.
26. SIEBEL, E. 1892. Specific heats of various products. Ice and Refrigeration, 256–257 Páginas.
27. HELDMAN, D.R. 1975. Food Process Engineering. Calor específico del salvado de arroz. Editorial AVI. India. 217-224 páginas.
28. CHOI, Y., & Okos, M. R. 1986. Effects of temperature and composition on the thermal properties of foods. Food Engineering and Process Applications, Vol. 1. New York 93–101 páginas.
29. RAHMAN, M.S, CHEN, X.D y PERERA, C.O. 1997. An improved thermal conductivity prediction model for fruits and vegetables as a function of temperature, water content and porosity. Journal of Food Engineering, 31, 163–170 páginas.
30. MOHSENIN, N.N. 1980. Thermal Properties of Foods and Agricultural Materials. Gordon and Breach. New York. 263- 268 páginas.
31. WEST, E.D., & GINNINGS, D.C. 1958. An adiabatic calorimeter for the range 30°C to 500°C. Journal of Research of the National Bureau of Standards. 309–316 páginas.

32. SOLOMONS, C., & GUMMINGS, J.P. 1964. Dynamic adiabatic calorimeter: An improved calorimetric apparatus. *Review of Scientific Instruments*. 307–310 páginas.
33. SINGH, Paúl y HELDMAN Dennis. 1998. *Introducción a la Ingeniería de Alimentos. Calor específico de los alimentos*. Editorial Acribia. España. 153-155 páginas.

## BIBLIOGRAFÍA

ACOSTA, S, 1999. Tubérculos, raíces y rizomas cultivadas en el Ecuador. II Congreso Internacional de Cultivos Andinos. Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Facultad de Ingeniería Agronómica. Descargado de: <http://www.cipotato.htm>. Riobamba. 186-188 páginas

ARBIZU, C. y ROBLES, E. 1986. La colección de los cultivos de raíces y tubérculos andinos de la Universidad de Huamanga. En Anales del V Congreso Internacional de Sistemas Agropecuarios Andinos. Puno, Perú. 100- 118 páginas.

BROWN, Michael E. 1998. Handbook of thermal analysis and calorimetry. Vol I Principles and practice. Editorial ELSEVIER. USA. 310 - 725 páginas.

BERG, L. G. y ANOSOV, V. A. 1942. Thermal Analysis. Turpion Publications. Descargado de: [www.turpion.org/](http://www.turpion.org/). Rusia. 31 páginas.

BURGESS, G. K. 1908 Bull. Bur. Stan. Aspectos del Análisis Térmico. Historia del análisis térmico. Washington, 180 páginas.

CASTILLO, R.O. 1990. Andean crops in Ecuador; Collecting, conservation and characterization. FAO/IBPGR. Plant Genetic Resources News letter. Descargado de: <http://www.lamolina.edu>. 35-36 páginas.

CORTÉS, H. 1977. Avances en la investigación de la oca. I Congreso Internacional de Cultivos Andinos. Ayacucho, Perú. 58 páginas.

CORTÉS, H. 1981. Alcances de la investigación en Tres tubérculos andinos, oca, olluco y camote. En Curso sobre manejo de la producción agraria en Laderas, Huaraz. Ministerio de Agricultura-IICA. Serie Estudios Técnicos. Lima. 235 páginas.

CHOI, y Okos, M. R. 1986. Effects of temperature and composition on the thermal properties of foods. In Le M. Maguer & P. Jelen (Eds.), Food Engineering and Process Applications, Vol. 1: Transport Phenomena. New York. 93 –101 Páginas.

DEBOUK, D. 1995. Origen de las Raíces Andinas, Tubérculos andinos. 1era Edición. Universidad Nacional de Cajamarca. Perú. 9 Páginas.

DEL RÍO, A. y HERMANN, M. 1991. La oca (*Oxalis tuberosa* Molina). En Avances de los trabajos colaborativos del CIP en raíces y tuberosas andinas. Presentado al VII Congreso Internacional de Cultivos Andinos. La Paz, Bolivia. 435 páginas.

HERNÁNDEZ, J.E. 1992. REA, J. 1992. Cultivos, Raíces Andinas. Editorial. Roma. 163 Páginas.

H.H. Bauer, G, D, Christian y J. E, Oreilly. 1985. Análisis Instrumental. Técnicas instrumentales del analisis térmico. 245 páginas.

JOULE, J. P. 1884 -1887. Scientific Papers of J. P. Joule, Physical Society of London. Paris. 234- 259 páginas.

KAREL, M. y Lund, D. 2003. Physical principles of food preservation. II edición. Marcel Dekker. USA. 175 páginas.

KING, S.R y GERSHOFF S.N. 1986. Evaluación Nutritiva de tres tubérculos andinos: *Oxalis tuberosa*, *Ullucus tuberosus*, *Tropeolum tuberosum*. V Congreso Internacional de Cultivos Andinos. UNA, INIAP, CIID. Perú. 187 páginas.

LE CHATELIER, H. 1884. Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallog. C.R. Acad. Sci. Paris. 104 páginas.

LEÓN, J. 1964. Plantas alimenticias andinas. IICA, Boletín Técnico. Lima. 6 páginas.

LESCANO, J.L. 1985. Investigaciones en tubérculos andinos en la Universidad Nacional del Altiplano, Puno. En Avances en las investigaciones sobre tubérculos alimenticios de los Andes. PISCA, INIPA-CIID-ACDI. Lima. 54 páginas.

LOPEZ P. 1986. Cultivos Andinos. Memorias de la Reunión Técnica sobre Tubérculos y Raíces Andinas. MAG/INIAP/IICA. Quito. 47 – 60 páginas.

MARTINE, G.1772. Essays on the Construction and Graduation of Thermometers and on the Heating and Cooling of Bodies .Donaldson. Edimburgo. 40 páginas.

NARANJO, P.1994. Plantas alimenticias del Ecuador. Borgoft Pedersen Editorial. Quito 283 páginas.

PEREPEZKO, Jerepezko. 2006. DTA y el flujo del calor. University of Wisconsin. 8 páginas.

RAHMAN, M.S., Chen, X.D.,&Perera, C.O. 1997. An improved thermal conductivity prediction model for fruits and vegetables as a function of temperature, water content and porosity. Journal of Food Engineering, 31 –170 Páginas.

ROBLES E. 1981. Origen y Evaluación de la oca, ulluco y mashua. Centro de Informática para la Investigación Agrícola. Universidad Agraria La Molina. Lima, Perú. 17 páginas.

SEDGHI, Arman. Thermal Analysis. Thermal properties of materials. Formato PDF. 13-48 páginas.

SERPIL, Sahin y SERVET Gülüm S. 2006. Physical Properties of Foods. Calor específico y Actividad de agua. Editorial Springer. Turquía. 139-218 páginas.

SIEBEL, E. 1892. Specific heats of various products. 256–257 Páginas.

SINGH, Paúl y HELDMAN, Dennis, 1998. Introducción a la Ingeniería de Alimentos. Calor específico de los alimentos. Editorial Acribia. España. 153-155 páginas.

TAPIA, M. 1990. Los cultivos andinos sub explotados y su aporte a la alimentación. FAO, Chile. 171- 183 páginas.

VÉLEZ, JF. 2001. Actividad de agua. En: Métodos para medir propiedades físicas en industrias de alimentos. Editorial Acribia, S.A. España. 185- 189 páginas.

W. C. Roberts-Austen.1899. Thermal Analysis Instruments. Londres. 35 páginas.

WOLFGANG, Bensch. Modern Analytical Methods in Solid State Chemistry. Thermo analytical Methods. Institute of Inorganic Chemistry. 9 Páginas.