

CALORIMETRÍA Y ANÁLISIS TÉRMICO

Luis Romaní Martínez

Laboratorio de Termofísica, Facultad de Ciencias de Ourense, Universidad de Vigo.

RESUMEN

Se hace un recorrido por el concepto de calor a lo largo de la Historia, hasta llegar a la moderna Termodinámica. Se plantean las bases de la Microcalorimetría y el Análisis Térmico, describiendo un calorímetro de flujo diferencial y se exponen algunos ejemplos de aplicaciones en diversos campos de las ciencias experimentales.

LAS IDEAS SOBRE EL CALOR A LO LARGO DE LA HISTORIA

La importancia de la energía calorífica en la Historia de la Humanidad es inmensa. El calor del Sol es un factor indispensable para la vida, y condiciona el paso de las estaciones, el reparto del clima y sus fluctuaciones. La conquista del fuego, una de las primeras grandes proezas técnicas del hombre, revolucionó las condiciones de la alimentación y permitió el nacimiento y desarrollo de técnicas tan esenciales como la cerámica y la metalurgia; no es extraño el lugar privilegiado que el fuego tiene en todos los grandes sistemas cosmológicos y físicos desarrollados en la antigüedad. En el siglo VI antes de Cristo, la escuela pitagórica planteó las bases de lo que sería la visión cosmológica durante más de dos milenios; el Universo constaba de tres partes, que en orden de nobleza y perfección creciente eran: el Uranos, o la Tierra y su esfera sublunar; el Cosmos, o los cielos inmóviles, limitados por la esfera de las estrellas fijas; y el Olimpo, o morada de los dioses. La Tierra, los cuerpos celestes y el Universo se movían con movimiento circular y uniforme, dado que el círculo era la figura geométrica perfecta, siendo sus movimientos más lentos cuanto más noble y divina era su condición. Empédocles de Agrigento, en Sicilia propuso por primera vez que las cosas del mundo sublunar estaban formadas por los cuatro elementos básicos: agua, aire, tierra y fuego. Con ligeras variantes, este esquema se prolongó hasta la época moderna.

Platón asumió la teoría de los cuatro elementos, y dio un paso importante: por primera vez expuso, en su obra *Timeo*, el bosquejo de una teoría matemática de la materia. En este sentido era heredero de la escuela pitagórica, que hacía del número la base de todos los procesos físicos. En el esquema platónico, cada elemento está asociado a una figura geométrica perfecta: el fuego al tetraedro, el aire al octaedro, el agua al icosaedro y la tierra al cubo. El fuego sería, por tanto el elemento más sencillo: sus dos características fundamentales, su gran movilidad y penetrabilidad estarían asociadas al pequeño tamaño y a las aristas y vértices del tetraedro. Los otros elementos, y todas las cosas formadas por ellos, al ser penetradas por el fuego se disgregarían en sus triángulos o cuadrados constituyentes, que a su vez podrían recombinarse dando lugar a nuevas formas geométricas, es decir, nuevas sustancias. En las ideas de Platón está presente el germen de la física matemática en su forma más elemental, pues plantea la conexión entre rasgos de las propiedades materiales y de las transformaciones de la materia con ciertas relaciones numéricas y geométricas.

Aristóteles desarrolló las ideas de Platón y de los pitagóricos, y construyó todo su esquema cosmológico que persistió hasta bien entrada la Edad Moderna, y en algunos casos hasta principios del mundo contemporáneo. Postulaba la existencia de dos espacios: el supralunar, Cielo o mundo de los astros, inmutable y eterno, sometido a leyes perfectas, y el mundo sublunar, donde todas las cosas son cambiantes, mortales, sometidas a pasiones y corrupción. El movimiento de los astros, dado su carácter inmutable y perfecto, podría describirse y explicarse matemáticamente. En lo que concierne al mundo sublunar, la descripción matemática no sería pertinente: los procesos naturales, intrínsecamente imprecisos, no pueden ser objeto más que de descripciones aproximadas.

La separación radical entre el mundo de los astros, perfecto, matematizable, y el mundo sublunar, imperfecto, complejo, tuvo como consecuencia la diferenciación entre la actividad de los filósofos y astrónomos, por una parte, y la de los estudiosos de los fenómenos terrestres, que afectaban a las transformaciones de la materia. Aparece la distinción entre actividad técnica y pensamiento teórico. Las palabras que hoy empleamos, ingeniero, máquina, mecánica, tienen una historia etimológica análoga: no se trata de saber racional, sino de artificio; no se trata solamente de conocer los procesos naturales, se trata de engañar a la naturaleza, de "maquinar" algo, de obtener maravillas, la creación de efectos extraños al orden natural. Hay una diferencia clara entre el dominio de la manipulación práctica y el conocimiento racional de la naturaleza. La investigación de las transformaciones de la materia queda en manos de los alquimistas, que desarrollan su labor siempre en contacto con el esoterismo, la religión y la magia, pues la imperfección del mundo sublunar no permite el estudio de las leyes que lo gobiernan a través del lenguaje matemático.

La divisa de los antiguos alquimistas era "*IGNIS MUTAT RES*", el fuego cambia las cosas. En efecto, la alquimia podía proclamarse en verdad la *Ciencia del Fuego*: el fuego y el calor asociado a él, transmutan las cosas, permiten a los cuerpos entrar en reacción, disolverse, dilatarse, fundirse o evaporarse; hacen que el combustible arda, con desprendimiento de calor y llamas. El fuego y el calor, son fuentes de cambio, y además, a diferencia de los otros tres elementos clásicos (tierra, aire y agua), las llamas se propagan por si mismas, si encuentran un sustrato adecuado. El fuego puede devorar un bosque, calcinar una roca, cambiar en definitiva las cosas: no es extraño que el fuego y su consecuencia inmediata, el calor, fuesen las más importantes herramientas de los alquimistas.

El objetivo de los alquimistas era, ciertamente, ambicioso: querían encontrar el elixir de la vida, la piedra filosofal, que transmutase todo en oro, el talismán, la Palabra Mágica, y las propiedades curativas de las plantas y minerales. De esos intentos, además de una continua serie de fracasos, han surgido no pocos hallazgos útiles, en buena parte de las ciencias actuales: Química, Medicina, Farmacia, Mineralogía, Metalurgia, etc.

A lo largo de todo el siglo XVIII, el éxito de los descubrimientos iniciados por Copérnico, Galileo, Kepler y otros, que culminaron en la mecánica newtoniana, suscitó un entusiasmo extraordinario. La Ley de Gravitación Universal se aplicaba y explicaba por igual la caída de piedras y el movimiento de los planetas. La ciencia parecía demostrar que la naturaleza era un sumiso autómatas, cuyo comportamiento estaría regido por leyes inmutables y accesibles al hombre por los medios de la mecánica racional. Laplace, uno de los científicos más influyentes del principio del siglo XIX afirmaba que *"una inteligencia que en un momento dado conociera el estado y todas las fuerzas que animan a la totalidad de las partículas del Universo tendría frente a sus ojos el pasado, el presente y el futuro"*. Este ser omnisciente fue bautizado como "el diablo de Laplace", y resumía en el optimismo de los científicos. Buffon proclamaba en pleno siglo de las luces lo que llegaría a ser el programa de investigación de la química a la luz del método newtoniano:

"Las leyes de la afinidad por las cuales unas substancias se separan de otras para recombinarse entre ellas son las mismas que la Ley General de Gravitación. Si hasta hoy hemos mirado las leyes de afinidad y de gravitación como distintas, es por no haberlas entendido bien: nuestros hijos podrán, por medio del cálculo, abrirse camino en este nuevo conocimiento". Cae otro prejuicio aristotélico: las matemáticas podrán también explicar el comportamiento de la materia sublunar. Todas las Ciencias, incluida la Química, deberían explicarse a partir de las leyes de la Mecánica.

Con este espíritu, la escuela de Laplace desarrolló una teoría matemática de las fuerzas intercorpúsculares, para que se aplicase a fenómenos térmicos, químicos y ópticos. Sin embargo, el calor, la electricidad y la luz no podían ser explicados en base a consideraciones mecánicas; se suponía su existencia como "*fluidos imponderables*" que estaban fuera de la sistematización matemática. La

influencia del método newtoniano hizo que se renunciase a explicar la naturaleza de estos fluidos, como Newton renunció a explicar la esencia de la fuerza gravitatoria

Sin embargo, el elemento fuego de la cosmología clásica y el calor, ese fluido imponderable, eran difíciles de encajar en la nueva Física. Para intentar solucionar esto, el médico alemán George Stahl planteó en 1697 su teoría del flogisto: por un lado habría el fuego material que se manifiesta en la llama y en el calor, cuando hay una combustión, y por otro habría el fuego-principio, un elemento imponderable e inasible que contendrían todos los compuestos susceptibles de arder. Este elemento, el flogisto, se liberaría por acción del calor sobre el cuerpo. Así, un metal estaría formado por flogisto y una tierra o cal; bajo la acción del calor o del fuego el flogisto se liberaba y quedaba la cal (óxido). En esencia, era la vieja doctrina de que las cosas tienen cuerpo y espíritu, que podrían separarse por procedimientos pirotécnicos. Curiosamente, los residuos de materia o "cuerpos muertos" pesaban más que las materias originales; la explicación se daba suponiendo que los "espíritus" tenían peso negativo. Biringuccio, en su obra "Pirotecnia" (Técnica del fuego) observaba que *"ciertamente, el cuerpo de un animal muerto pesa mucho mas que cuando estaba vivo"*.

El sistema de Stahl no entraba en conflicto con ninguna de las grandes metafísicas de la materia, y permitía explicar numerosas transformaciones. En esencia, el Flogisto constituía un cajón de sastre al que se podían achacar numerosos fenómenos observados. No es de extrañar el éxito y aceptación que tal hipótesis encontró entre los científicos de la época.

Lavoisier, a finales del siglo XVIII, consiguió demostrar, tras concienzudos experimentos, que los metales eran sustancias simples, y que por acción del fuego se unían al oxígeno, formando los óxidos. No sin grandes resistencias, nació una nueva era de la Ciencia, libre del lastre del flogisto, que se inauguró simbólicamente con una ceremonia en la que Mme. Lavoisier quemó públicamente los libros de los partidarios del flogisto.

Curiosamente, un revolucionario de la Ciencia como Lavoisier, sería ejecutado en la guillotina en 1794 por apoyar a elementos conservadores de la política francesa. Se atribuye al presidente del Tribunal que lo condenó la terrible frase *"la República no tiene necesidad de sabios"* que resulta particularmente siniestra para los que de alguna forma nos dedicamos a la Ciencia:

Un cambio sustancial tiene lugar a principios del siglo XIX: el sueño laplaciano de dar una explicación del mundo exclusivamente en términos de Mecánica Newtoniana es interrumpido en 1822, al formular **Fourier** la ley de transmisión de calor. El flujo de calor a través un bloque de conductividad térmica κ y espesor x , sometido una diferencia de temperatura ΔT entre sus caras de superficie A viene dado por la ecuación:

$$\frac{dQ}{dT} = \kappa \cdot A \frac{\Delta T}{x}$$

Esta fórmula, de una elegante simplicidad, suponía la primera descripción matemática de algo inconcebible en Mecánica: un proceso irreversible. Esta ley establece que el flujo de calor entre dos cuerpos es directamente proporcional a la diferencia de temperatura entre ambos, y solo puede ir en un sentido: el calor sólo puede fluir del cuerpo más caliente hacia el más frío. Las trayectorias mecánicas, por el contrario, son reversibles: siempre puede imaginarse el proceso inverso. En su Teoría Analítica del Calor, Fourier dice: *"Hay una variedad de fenómenos que no se producen por fuerzas mecánicas, sino que resultan exclusivamente de la presencia y acumulación del calor. Esta parte de la Filosofía Natural no puede explicarse bajo las teorías dinámicas, sino que posee principios suyos particulares, utilizando un método similar a las otras ciencias"*. Años antes, el conde **Rumford**, al observar el torneado de los cañones concluyó que el calor podía proceder del trabajo, y que no era por tanto un fluido que se desprendía del cuerpo al pulverizarse la materia. El calor pasaba a

formar parte de la Física Matemática; estamos ante el nacimiento de una nueva “*Ciencia del Fuego*”, la Termodinámica, que renuncia a todos los aspectos herméticos, marginales, mágicos, sublunares que representaba la antigua Ciencia del Fuego, la Alquimia.

Puede decirse que hasta esta época, las innovaciones técnicas introducidas en la ingeniería y en la industria en general, no dependieron gran cosa del contenido de la ciencia hasta entonces conocido. Persistía aquella distinción entre técnicos y filósofos, entre ingenieros y hombres de ciencia. El desarrollo de las máquinas de vapor, que supuso el inicio de la era industrial fue realizado por técnicos, al margen de los científicos contemporáneos. Algo empieza a cambiar: los ingenieros franceses se ocupaban primordialmente de la conexión entre los efectos térmicos y mecánicos. En 1824 **Sadi Carnot**, un ingeniero militar francés, publicó sus *"Reflexiones sobre la Potencia Motriz del Fuego"*, en la que trataba de analizar los factores determinantes de la producción de energía mecánica a partir del calor en la máquina de vapor y en las máquinas en general. Carnot hizo notar que en la máquina de vapor, el calor fluía desde una región de alta temperatura, la caldera, a otra de baja temperatura, el condensador, generándose trabajo mecánico mediante el cilindro y el pistón durante el proceso. Carnot consideraba que la máquina de vapor era análoga a otro motor primario, la rueda hidráulica: *"Podemos comparar exactamente la potencia motriz del calor con la caída del agua. La fuerza motriz de una caída de agua depende de la altura y la cantidad de fluido; la fuerza motriz del calor depende de la cantidad de calórico empleado y de lo que podemos llamar su altura de caída, es decir, la diferencia de temperatura entre caldera y condensador"*.

Carnot, equivocadamente, creía que no se perdía ningún calor en el proceso, aunque acertó en la consideración de que el rendimiento de una máquina solo dependía de las temperaturas de los focos. Su aportación inició el trasvase de información entre científicos y técnicos, que caracterizaría al siglo XIX.

Entramos ahora en una época en la que se afirma el concepto de energía, inexistente en todo el desarrollo newtoniano. **Mayer**, un médico naval alemán, observó que la sangre venosa de sus pacientes era más roja en los trópicos que en otras latitudes. Supuso que este exceso de oxígeno procedía de la disminución de combustión de alimentos como consecuencia de la menor demanda de calor corporal. El fenómeno parecía apoyar la opinión de que el calor del cuerpo y la energía mecánica de los músculos provenían de la energía química de los alimentos. Mayer concluyó que calor, energía mecánica y energía química eran intercambiables. Presentó el resultado de sus observaciones en 1842, pero el reconocimiento de estas ideas fue general solo a partir de la publicación del experimento de **Joule**, un cervecero inglés, realizado en la misma época. Joule demostró sin lugar a dudas que el trabajo mecánico podía convertirse en calor, bajo un valor constante; también comprobó que la energía eléctrica podía convertirse en calor y viceversa. Esto aportó pruebas definitivas acerca de la conversión de unas formas de energía en otras. Correspondió a **Helmholtz**, otro médico alemán, establecer en 1847 de forma explícita lo que más tarde se llamaría Primer Principio de la Termodinámica:

"La energía total del Universo es constante, y solo puede haber conversiones de unas forma de energía en otras".

Allá por 1850 la Ley de Conservación de la Energía había proporcionado un nuevo marco a la teoría física, basado en la concepción mecánica de la naturaleza, que rechazaba la existencia de formas anómalas de materia (fluidos imponderables) y suponía que las partículas en movimiento de la materia ordinaria debían ser consideradas la base de cualquier planteamiento teórico. Los problemas físicos de la ley, el calor y el trabajo, eran conceptualizados de modo que se les hacía susceptibles de análisis matemático, y de esta manera se impulsaba la unidad de la Física.

La entrada del calor en la Física Matemática hizo que desde mediados del siglo XIX se desarrollase un gran interés en las medidas precisas del calor involucrado en diferentes tipos de procesos. Surge así la Calorimetría, impulsada por la exigencia del conocimiento de las propiedades

térmicas de los materiales empleados en las máquinas térmicas. Victor Regnault, por encargo del gobierno francés desarrolló una serie de técnicas calorimétricas para estudiar las propiedades del agua, su vapor y otras sustancias de interés ingenieril. El desarrollo de la termoquímica a manos de Julius Thomsen y Marcellin Berthelot supuso otro gran impulso a la ciencia de medida del calor. En la segunda mitad del siglo XX, los avances en nuevos materiales, la electrónica y la informática supusieron el perfeccionamiento de los métodos existentes y el desarrollo de otros más amplios, precisos y fáciles de utilizar.

La vieja divisa de los alquimistas, “*Ignis mutat res*”, el fuego cambia las cosas, volvió a tener actualidad, y se tradujo en la aparición de una serie de técnicas de análisis basadas precisamente en el hecho de que los materiales sufren cambios como consecuencia de ser sometidos a la acción del calor. Estas técnicas se agrupan bajo la denominación común de Análisis Térmico, cuya definición podría ser: la siguiente:

“Análisis térmico es la medida de una propiedad física de una sustancia cuando es sometida a un programa de calentamiento controlado”.

Dependiendo de la propiedad que se mida, se definen varias técnicas, las más comunes de las cuales citamos a continuación.

Principales técnicas de Análisis Térmico

Nombre	Abreviatura	Propiedad medida
Análisis térmico diferencial	DTA	Diferencia de temperatura
Calorimetría diferencial de barrido	DSC	Flujo de calor
Termogravimetría	TG	Masa
Análisis Termoóptico	TOA	Aspecto físico
Análisis Termomecánico	TMA	Deformación
Análisis Dinamomecánico	DMA	Viscoelasticidad

MICROCALORIMETRÍA DE FLUJO

En esta exposición analizaremos uno de los tipos de calorímetros más utilizados en la actualidad, que permite medir el flujo de calor utilizando termopilas y veremos algunas de sus aplicaciones en diversos campos de las ciencias experimentales.

En 1821, casi al mismo que **Fourier** planteaba su ley de propagación de Calor, **T. J. Seebeck** planteaba las bases de la termoelectricidad, al descubrir que una diferencia de temperatura entre las soldaduras de un circuito de dos metales (termopar) provocaba una corriente eléctrica. Poco después, en 1834 J. **C. Peltier** completaba el descubrimiento de Seebeck al observar que cuando se hace fluir la corriente por un circuito termoelectrónico de dos metales, se produce una diferencia de temperatura entre sus dos soldaduras. La combinación de ambos efectos supone la simetría de los efectos termoelectrónicos. Se comprobó que si se unen en serie varios termopares, la f.e.m. resultante es la suma de las f.e.m. de cada termopar; este dispositivo constituye una termopila. Si la termopila está formada por N termopares en serie, dispuestos entre dos placas separadas una distancia X, con una

conductividad térmica κ entre ellas, y el poder termoeléctrico de cada termopar es $S = \delta\epsilon/\delta T$, tendremos que la f.e.m de la termopila sometida a un ΔT entre sus caras será:

$$e = N.S.\Delta T$$

La Ley de Fourier establece que entre las caras de la termopila hay un flujo de calor

$$\frac{dQ}{dT} = \kappa.A \frac{\Delta T}{x}$$

Al eliminar ΔT entre las dos fórmulas

$$\frac{dQ}{dT} = \frac{\kappa.A}{N.S} \epsilon$$

Es decir, el flujo de calor a través de la termopila es directamente proporcional a la f.e.m. producida, que puede medirse con gran precisión. Las magnitudes incluidas en la constante de proporcionalidad son características de construcción de la termopila, y puede ser obtenida por calibrado. Tenemos con este procedimiento una forma rigurosa de medir flujo de calor. Los profesores **Tian** y **Calvet** de Francia desarrollaron a mediados del siglo XX un tipo de calorímetro basado en estos principios, que perdura hasta nuestro días. Esencialmente se trata de construir una célula cilíndrica de medida, rodeada de termopilas con un elevando número de termopares. El conjunto está introducido en un recinto termostático de gran inercia térmica, de tal forma que todo intercambio de calor de la célula con el recinto externo supone un gradiente de temperaturas entre las soldaduras de los termopares pegadas a la célula y las soldaduras en contacto con un bloque termostático. Esta pequeña diferencia de temperaturas provoca la aparición de una f.e.m. que puede ser registrada. Para evitar que perturbaciones térmicas parásitas supongan interferencias en la medida, se sitúa de forma simétrica otra célula idéntica (célula testigo) que se conecta en oposición con la anterior. De esta forma, cualquier perturbación térmica externa producirá idénticas respuestas eléctricas en ambas células, que se anularán gracias al montaje diferencial. La señal eléctrica se representa frente al tiempo, obteniéndose un termograma que refleja lo ocurrido en la célula laboratorio. Si no hay actividad, el termograma será plano (fig.1); si tienen lugar procesos exotérmicos o endotérmicos, se traducirán en picos hacia arriba o hacia abajo cuya área obtenida por integración es directamente proporcional al calor transferido. El calibrado del aparato permite obtener medidas muy precisas de calor, pudiendo apreciarse cantidades de calor 40 millones de veces más pequeñas que una caloría ($10^{-7} \mu J$).

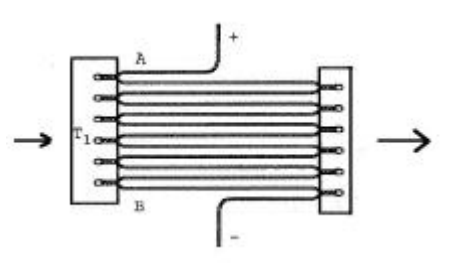


Fig. 1. Termopila

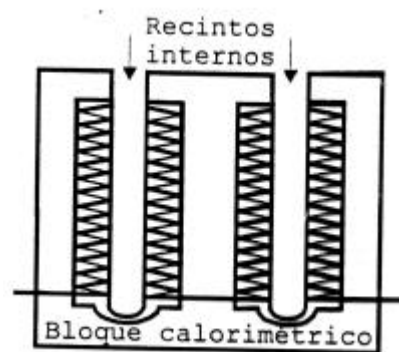


Fig. 2. Células

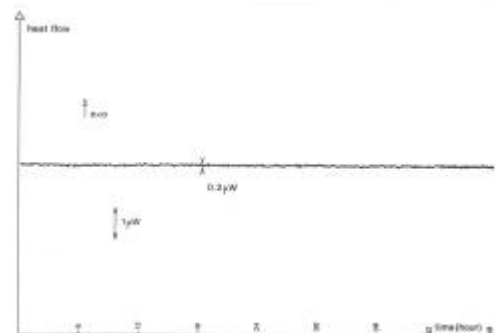


Fig 3. Termograma plano

El equipo puede emplearse en modo isotermo, con lo cual pueden obtenerse calores de reacción, de mezcla, de disolución, de crecimiento bacteriano, de germinación de semillas, de metabolismo de insectos etc. En general, puede estudiarse cualquier proceso en el que se produzca un intercambio de calor, compatible con el tamaño de las células (unos 10 cc). Se ofrecen algunos termogramas de procesos de interés realizados en modo isotermo.

MICROCALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO

Otra utilización de este aparato es en modo de barrido térmico: en este caso se trata de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). En este caso, puede modificarse la temperatura del recinto que rodea a las células según una secuencia programada, realizando un “barrido térmico”. Si las dos células contienen idénticas cantidades del mismo material durante el barrido térmico, las termopilas experimentarán el mismo flujo de calor, de tal forma que las señales eléctricas se anularán y el termograma mostrará una línea plana. Por el contrario, si en una célula hay un material con diferente comportamiento térmico al de la otra, las diferencias de flujos térmicos se traducirán en termogramas cuya interpretación servirá para la caracterización termofísica de la sustancia estudiada. Este método es extraordinariamente útil para el estudio de procesos inducidos por cambio de temperatura: cambios de fase, transformaciones alotrópicas, desnaturalización de proteínas, gelatinización de almidones, estabilidad térmica de medicamentos, curado de resinas, estudio de procesos de calentamiento y congelación de alimentos, etc.

A continuación se incluyen una serie de termogramas que ilustran diversas aplicaciones de la microcalorimetría en diferentes campos de la ciencia. En los pies de los dibujos se explican los procesos que tiene lugar. Las experiencias han sido realizadas en calorímetros MicroDSC y C 80 de la casa SETARM, y en un Calorímetro Calvet de temperatura ambiente, de fabricación propia.

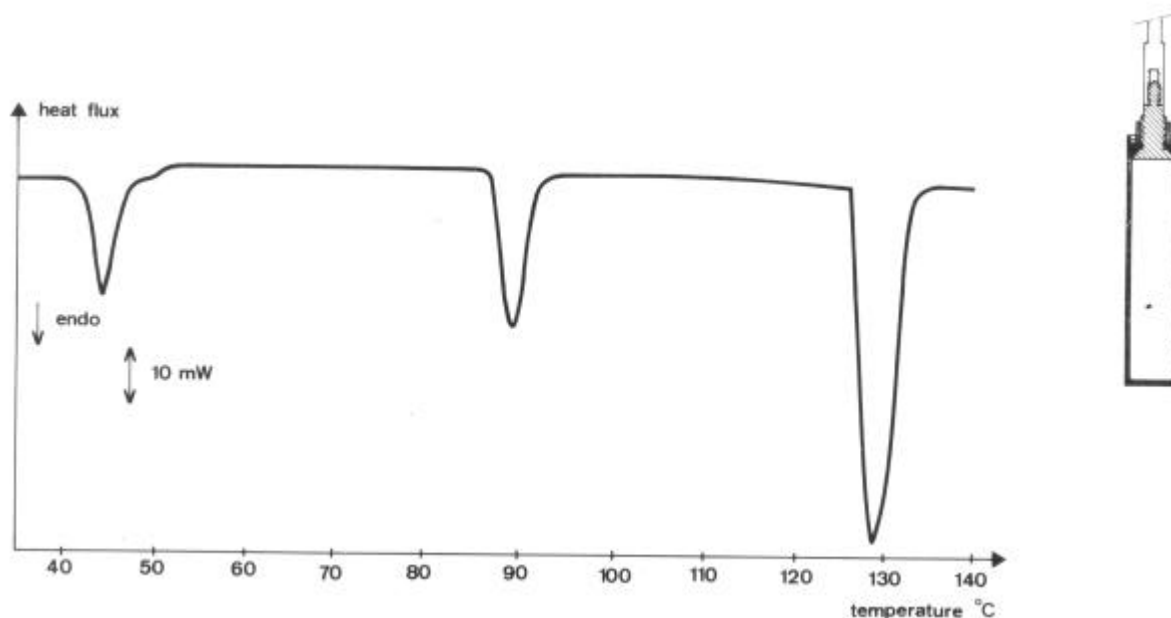


Fig.4. Transiciones de fase del nitrato amónico. Cuando se calienta una muestra de esta sal desde temperatura ambiente hasta 150°C, se pueden percibir tres picos endotérmicos a 44,0°C, 89,5°C y 128,5°C, que se corresponden con otras tantas transiciones de formas alotrópicas. El área encerrada entre cada uno de los picos y la línea base permite calcular el valor de los calores de transición.

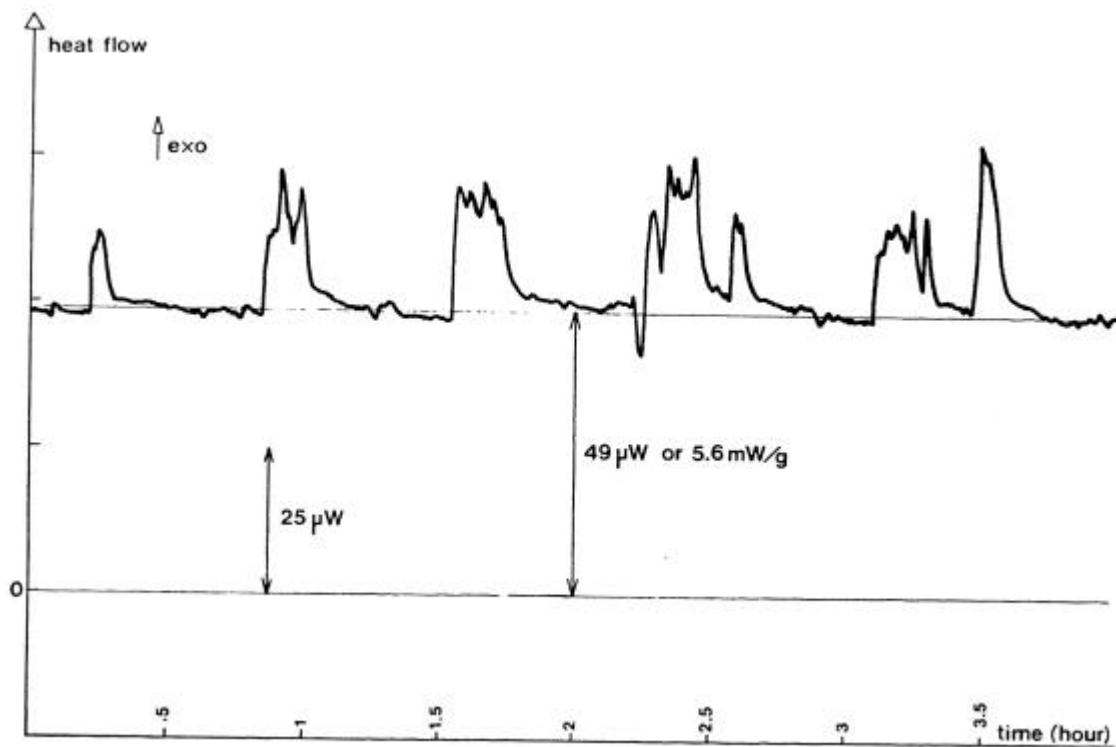


Fig. 5. Metabolismo de la mariquita de siete puntos (*Coccinella septempunctata*). Se ha introducido en la célula laboratorio una *Coccinella*, y el termograma realizado en forma isoterma a 25°C refleja el calor producido por el metabolismo del insecto durante 4 horas. Se pueden observar picos que indican alta actividad metabólica, y una línea base que refleja un flujo basal de calor de 49 μW con un peso del insecto de 8,7 mg, lo que da una producción basal específica de calor de 5,6 mW/g . Análogamente pueden medirse calores de germinación de semillas, de crecimiento bacteriano, de fermentación de levaduras, etc.

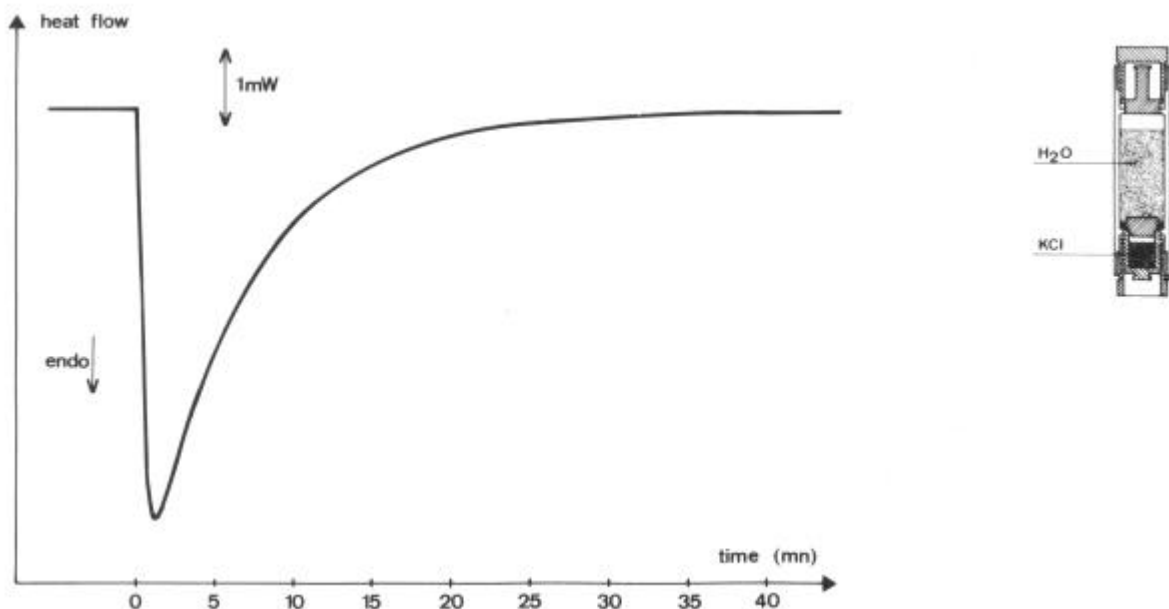


Fig. 6. Calor de disolución de una sal. Una masa de 8,7 mg de ClK se han disuelto en 5 ml de agua a 25°C. Se observa un efecto endotérmico que refleja el calor de disolución de la sal. La integración del pico permite el cálculo de un calor de disolución en esta experiencia de 17680 J/mol, frente al valor de la literatura de 17570. Con un dispositivo similar puede estudiarse el calor y tiempo de curado de una resina epoxi, de fraguado de hormigón, etc.

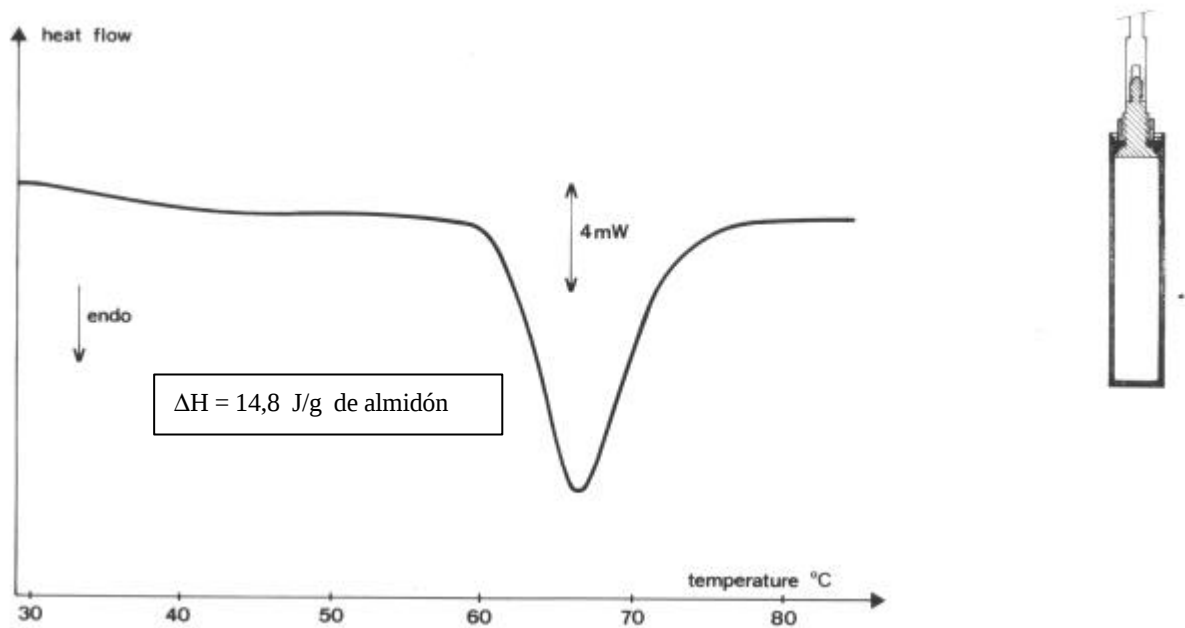


Fig. 7. Gelatinización de almidón. Cuando es sometida a un calentamiento en presencia de agua, una muestra de almidón experimenta un proceso de gelatinización, que viene acompañado por un efecto endotérmico. La forma del pico endotérmico y la temperatura del mínimo son características de cada tipo de almidón, según su origen vegetal, y permiten una caracterización del mismo. La Microcalorimetría Diferencial de Barrido suministra información sobre los cambios de entalpía y de calor específico que acompañan a las transiciones conformacionales de productos alimentarios durante las operaciones de procesado.

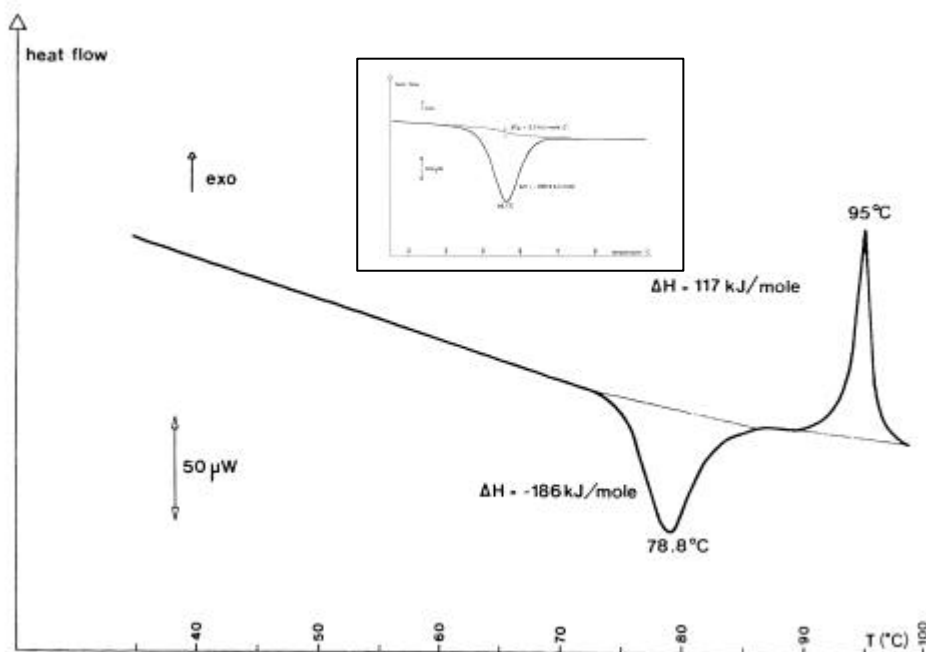


Fig. 8. Estabilidad de la Hormona del Crecimiento. La estabilidad térmica de medicamentos puede estudiarse mediante DSC. La somatotropina, Hormona del Crecimiento Humano (hGH), es sintetizada por la pituitaria anterior. En casos de mal funcionamiento de esta glándula se puede prevenir su déficit inyectando una disolución de la hormona. En este experimento, una muestra de hGH disuelta en agua ha sido sometida a un calentamiento que permite apreciar un primer pico endotérmico, correspondiente al proceso de desnaturalización, seguido de un pico exotérmico producido por el subsiguiente proceso de agregación. En determinadas proteínas (interior del cuadro) los dos efectos

se superponen en el termograma, apreciándose solamente un pico endotérmico que es la suma de los dos procesos.

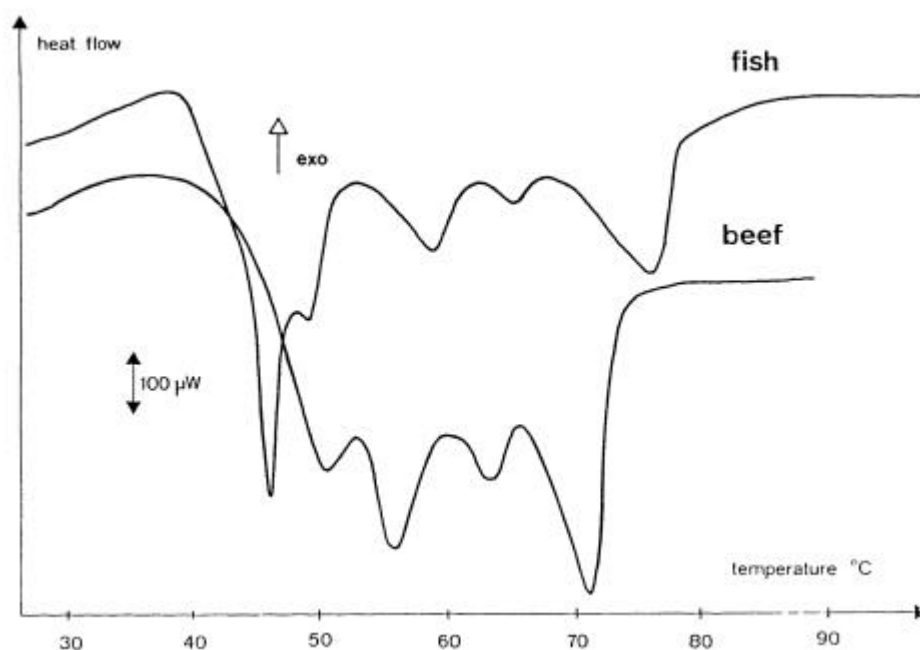


Fig. 9. Desnaturalización de proteínas animales. El análisis térmico puede dar información sobre la composición de alimentos. El músculo es un sistema complejo compuesto de diferentes clases de proteínas (miofibrilares, sarcoplasmáticas, colágeno...). La desnaturalización de cada uno de los tipos de proteínas se refleja en una serie de picos en el termograma de cada muestra y sirve como “huella dactilar” de un músculo. En la gráfica se pueden ver termogramas de dos muestras de músculo de pescado y de vacuno, observándose claramente las diferencias. Entre 30°C y 60°C tiene lugar la desnaturalización de proteínas miofibrilares (miosina, actina, actomiosina); por encima de 60°C empieza la desnaturalización de proteínas como colágeno y elastina. Mediante el análisis térmico puede estudiarse el efecto de los tratamientos térmicos en los alimentos.

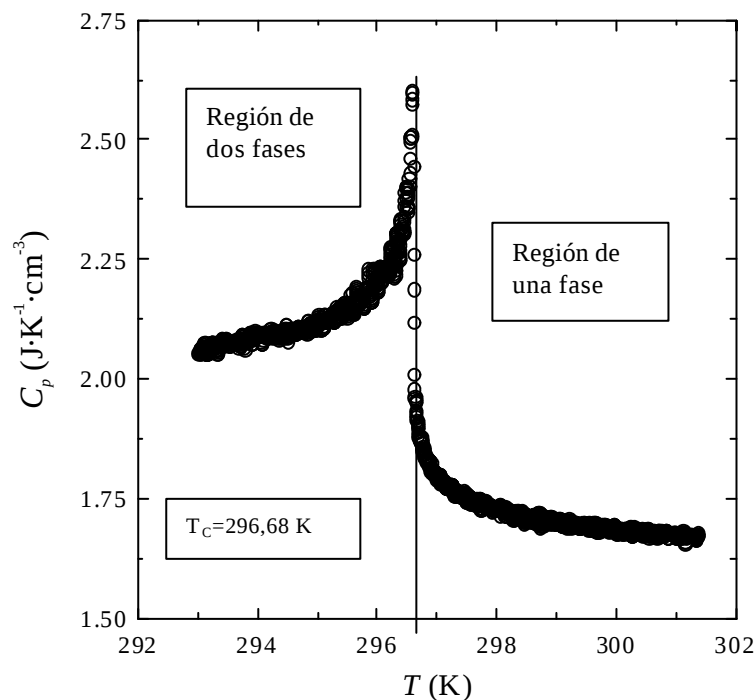


Figura 10. Medida de Calores Específicos. La DSC permite medir calores específicos de líquidos con gran precisión. El termograma muestra una curva Lambda, característica de una transición de segundo en una mezcla de composición crítica, que presenta miscibilidad parcial al disminuir su temperatura, originándose una separación de fases a la

temperatura crítica, que puede determinarse con mucha exactitud. La DSC es una herramienta muy valiosa para el estudio de los fenómenos críticos, un importante campo de investigación.

BIBLIOGRAFÍA

Aguilar Peris, J. Curso de Termodinámica. Alhambra Universidad. Madrid, 1981.

Calvet. E.; Prat, H. Microcalorimétrie. Applications Physico-chimiques et biologiques. Masson, Paris, 1956.

Cerdeiriña, Claudio A.; Tovar, Clara A.; Gonzalez-Salgado, Diego; Carballo, Enrique; Romaní, Luis. Isobaric thermal expansivity and thermophysical characterization of liquids and liquid mixtures. *Physical Chemistry Chemical Physics* (2001), 3(23), 5230-5236.

Cerdeiriña, C. A.; Troncoso, J.; Carballo, E.; Romaní, L. Heat capacity and thermal expansion anomalies in the nitromethane-1-butanol mixture near its upper critical point. *Physical Review E: Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics* (2002), 66(3-1), 031507/1-031507/6

Cerdeiriña, C. A.; Miguez, J. A.; Carballo, E.; Tovar, C. A.; de la Puente, E.; Romani, L. Highly precise determination of the heat capacity of liquids by DSC: calibration and measurement *Thermochimica Acta* (2000) 347 (1-2), 37-44.

Halwalkar, W.R., Ma, C.Y. Thermal Analysis of Foods. Elsevier, Londres, 1990.

Prigogine, I; Stengers, J. La nueva alianza. Metamorfosis de la Ciencia. Alianza Universidad, Madrid 1990.

Wunderlich, B. Thermal Analysis. Academic Press, Cambridge, 1999.

Zamora Carranza, Manuel. Termo I.. Un estudio de los sistemas termodinámicos. Publicaciones de la Universidad de Sevilla, Sevilla, 1998.