



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

---

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
CUAUTILÁN

“EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO CALORIMÉTRICO  
DEL NOPAL (*OPUNTIA FICUS INDICA*) POR CALORIMETRÍA  
DIFERENCIAL DE BARRIDO CON MODULACIÓN DE  
TEMPERATURA (MDSC).”

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
**INGENIERO EN ALIMENTOS**  
**P R E S E N T A :**  
**ALBERTO SOLÍS DÍAZ**

**ASESOR: DR. JOSÉ LUIS ARJONA ROMÁN**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## DEDICATORIAS

*Dedico este trabajo a la memoria de mi madre, tu recuerdo me da el valor de seguir adelante.*

## AGRADECIMIENTOS

A mis tíos y mis primos:  
Que con su apoyo incondicional en los momentos más difíciles de mi vida me han ayudado a cumplir este objetivo.

A mi asesor:  
Dr. José Luis Arjona Román por su paciencia y apoyo para la realización de este trabajo, espero no decepcionarlo en lo futuro.

A mis profesores y amigos:  
Luz Zambrano, Rosalía Meléndez, Jaime Flores Minutti y mi súper cuate Víctor Ávalos, por su excelencia académica y por enseñarme a ser un buen profesionista.

Al Dr. Humberto Vázquez y Dr. Adrián Fuentes (UAM):  
Por su asesoría y por permitirme utilizar las instalaciones del laboratorio de polímeros durante la parte experimental de este trabajo.

A mis amigos de la carrera:  
Job, José Luis, Lupita R., Diana G., Roció F., Alan, mi queridísima Miriam A. Mtz., por su amistad, comprensión y cariño. Y a todos aquellos que de alguna manera contribuyeron a que se concretara este objetivo...

*Gracias*

*Recordando siempre que el éxito es resultado del trabajo continuo*

## ÍNDICE GENERAL

RESUMEN.....	i
INTRODUCCIÓN.....	ii
OBJETIVOS DEL TRABAJO.....	iv

### **CAPÍTULO I                    ANTECEDENTES**

1.1 GENERALIDADES DEL NOPAL.....	1
1.1.1 Mucílago	
1.1.2 Tratamiento térmico	
1.1.3 Almacenamiento	
1.2 PRINCIPIOS TERMODINÁMICOS.....	4
1.2.1 Primera ley de la termodinámica	
1.2.2 Segunda ley de la termodinámica	
1.2.3 Energía libre de Gibbs	
1.2.4 Transiciones de fase	
1.2.5 Termodinámica de no-equilibrio	
1.2.6 Proceso de relajación	
1.3 ANÁLISIS TÉRMICO.....	18
1.4 COMPORTAMIENTO TÉRMICO DE ALIMENTOS.....	21
1.4.1 Comportamiento térmico de los principales constituyentes de los alimentos	
1.5 FUNDAMENTOS DE CALORIMETRÍA.....	26
1.5.1 Calorimetría diferencial de barrido con modulación de temperaturas (MDSC)	
1.6 OPERACIÓN CALORÍMETRO DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) 2920.....	36
1.6.1 Operación Calorímetro diferencial de barrido modulado (MDSC)	
1.6.2 Señales de deconvolución	

- 1.6.3 Selección del modo y señales en el MDSC
- 1.6.4 Parámetros generales de operación de MDSC

## **CAPÍTULO II. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

- 2.1. Descripción de la metodología experimental.....48
- 2.2. Actividades metodológicas.....51

## **CAPÍTULO III. ANÁLISIS DE RESULTADOS.**

- 3.1 Resultados de las pruebas de selección de materia prima.....57
- 3.2 Calibración del Calorímetro Diferencial de Barrido Modulado.....58
- 3.3 Resultados obtenidos en el mucílago.....62
- 3.4 Análisis de los termogramas para nopal fresco y escaldado en enfriamiento y cristalización.....66
- 3.5 Análisis de los termogramas para nopal fresco y escaldado en calentamiento.....73
- 3.6 Análisis de los cambios en propiedades termodinámicas del nopal fresco y escaldado en diferentes tiempos de almacenamiento refrigerado.....80
- 3.7 Comportamiento de la capacidad calorífica durante el almacenamiento .....84
- 3.8 Tendencia de las propiedades termodinámicas en cambio de fase.....85
- Conclusiones.....87
- Bibliografía.....89
- Nomenclatura.....93

## **ÍNDICE DE CUADROS**

- Cuadro 1. Composición química del nopal (*Opuntia ficus indica*).....1
- Cuadro 2. Principales fibras del nopal (*Opuntia ficus indica*).....1
- Cuadro 3 .Efectos detectados en el Calorímetro Diferencial de Barrido.....27
- Cuadro 4. Selección del tamaño de muestra.....38
- Cuadro 5. Selección del tipo de charola.....39
- Cuadro 6. Señales en el Calorímetro Diferencial de Barrido Modulado.....42
- Cuadro 7. Días de toma de muestra.....57

Cuadro 8. Datos de capacidad calorífica en calibración.....	61
Cuadro 9. Resultados obtenidos en enfriamiento y cristalización de las muestras.....	66
Cuadro 10. Transiciones observadas en capacidad calorífica.....	73
Cuadro 11. Resultados obtenidos en calentamiento de las muestras.....	73
Cuadro 12. Transiciones observadas en capacidad calorífica en calentamiento.....	80
Cuadro 13. Propiedades termodinámicas de cambio de fase durante el almacenamiento.....	81

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Sistemas termodinámico.....	5
Figura 2. Diagrama de fases.....	9
Figura 3. Transiciones de primer orden.....	10
Figura.4. Transiciones de segundo orden.....	14
Figura 5. Termometría.....	19
Figura 6. Análisis Térmico Diferencial.....	19
Figura 7. Análisis Termomecánico y Dilatometría.....	20
Figura 8. Termogavimetría.....	20
Figura 9. Calorimetría Diferencial de Barrido.....	21
Figura 10. Comportamiento térmico del almidón durante la gelatinización.....	23
Figura 11. Comportamiento térmico de lípidos.....	24
Figura 12. Comportamiento térmico de las proteínas.....	25
Figura 13. Derivada del flujo de calor.....	26
Figura 14. Transformación de las señales en el Calorímetro Diferencial de Barrido Modulado.....	30
Figura 15. Calorímetro Diferencial de Barrido 2920.....	36
Figura 16. Celda del Calorímetro diferencial de Barrido 2920.....	36
Figura 17. Componentes de la celda del DSC 2920.....	37
Figura 18. Cuadro Metodológico.....	50
Figura 19. Humedad de nopales frescos y escaldados en la parte media.....	57
Figura 20. Calibración de Capacidad calorífica con zafiro.....	60
Figura 21. Verificación de las condiciones experimentales con el gráfico de Lissajus.....	62
Figura 22. Termograma de mucílago en calentamiento.....	63

Figura 23. Transición detectada en el mucílago a 15.5 °C.....	64
Figura 24. Transiciones del mucílago con la derivada del flujo de calor.....	65
Figura 25. Flujo de calor durante el enfriamiento y congelación.....	67
Figura 26. Derivada del flujo de calor con respecto a la temperatura en enfriamiento y cristalización.....	68
Figura 27. Derivada del flujo de calor con respecto al tiempo en enfriamiento y cristalización.....	69
Figura 28. Capacidad calorífica en enfriamiento y cristalización.....	71
Figura 29. Derivada de la capacidad calorífica con respecto a la temperatura en enfriamiento y cristalización.....	72
Figura 30. Flujo de calor en calentamiento.....	74
Figura 31. Transiciones observadas en el calentamiento de las muestras.....	75
Figura 32. Derivada del Flujo de calor con respecto a la temperatura en calentamiento.....	76
Figura 33. Derivada del Flujo de calor con respecto al tiempo en calentamiento.....	77
Figura 34. Capacidad calorífica en calentamiento.....	78
Figura 35. Derivada de la capacidad calorífica con respecto a la temperatura en calentamiento.....	79
Figura 36. Entalpía de cristalización ( $\Delta H$ ) durante el almacenamiento.....	81
Figura 37. Entropía de cristalización ( $\Delta S$ ) durante el almacenamiento.....	82
Figura 38. Entalpía de fusión ( $\Delta H$ ) durante el almacenamiento.....	83
Figura 39. Entropía de fusión ( $\Delta S$ ) durante el almacenamiento.....	83
Figura 40. Comportamiento de la capacidad calorífica en los diferentes días de almacenamiento.....	84
Figura 41. Tendencia de las propiedades termodinámicas durante la cristalización.....	85
Figura 42. Tendencia de las propiedades termodinámicas durante la fusión.....	86

## RESUMEN

En este estudio se realizó la caracterización térmica del nopal *opuntia ficus indica* mediante Calorimetría Diferencial de Barrido Modulada. El calorímetro fue calibrado bajo las condiciones en las cuales se llevó a cabo la experimentación con una rampa de  $5^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$  para línea base, temperatura y constante de celda. El nopal se analizó después de ser cosechado en forma fresca y aplicando el pretratamiento del escaldado. Se seleccionó previamente la zona de toma de muestra por métodos estadísticos además de tener control de la materia prima por parámetros como el contenido de humedad y color, de esta manera también fue evaluada térmicamente una de las principales gomas, el mucílago, el cual solamente fue plastificado antes de ser analizado y de esta manera apoyar los resultados obtenidos. Por otra parte las muestras de nopal fresco y escaldado se almacenaron en refrigeración a  $4^{\circ}\text{C}$  durante una semana y se analizaron cada tres días para poder saber como variaban sus propiedades termodinámicas bajo estas condiciones.

La interpretación de los resultados obtenidos se apoya en los fundamentos de la técnica de calorimetría así como de sus principios termodinámicos a partir de propiedades como son la entalpía, entropía y energía libre de Gibbs para transiciones de primer y segundo orden. Además de analizarlo también con lo que respecta a la termodinámica de no-equilibrio para transiciones dependientes del tiempo. Para obtener resultados más precisos se aplicó la técnica de derivación en los termogramas de flujo de calor y capacidad calorífica opción que tiene el calorímetro modulado con lo que se aumenta la capacidad del equipo para resolver transiciones y que además tiene una interpretación termodinámica.

Finalmente se encontró que el nopal que recibió el escaldado tenía un menor número de transiciones térmicas y en el nopal fresco las más importantes se presentaban durante el calentamiento, teniendo altos consumos de energía que es un dato necesario para optimizar las condiciones de proceso e incluso para el diseño de equipos para escaldar, es así como se observa que la cantidad de agua disponible en un alimento es de gran importancia por su efecto plastificante. También se obtuvo que la energía necesaria para llevar a cabo una transición de fase, es menor en el nopal escaldado. Durante el almacenamiento se observó un descenso de las propiedades termodinámicas en ambas muestras y en todos los casos los valores de éstas para el nopal escaldado eran menores que para el nopal fresco.



## INTRODUCCIÓN

La calorimetría diferencial de barrido es una de las técnicas de análisis térmico más usadas y encuentra aplicaciones en el área de farmacia, en alimentos y en la industria química (De Meuter y col., 1999). En 1992 Reading y col. Introducen la nueva técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido con Modulación de temperatura (Schawe, 1997) la cual aumenta la capacidad del equipo para resolver transiciones. En el área de alimentos esta técnica ya es utilizada en diferentes partes del mundo sin embargo en México se utiliza principalmente en la industria química y farmacéutica en alimentos sólo se han encontrado caracterizaciones térmicas a componentes de alimentos tal como son los almidones y muchos otros polímeros naturales, muy pocos son los estudios realizados en alimentos por su compleja composición de mezclas de carbohidratos, proteínas, lípidos, una gran variedad de componentes minoritarios y agua (Roos, 2003), es por eso de gran importancia la aplicación de esta técnica en alimentos y de esta manera ayudar a la mejora de procesos de transformación y conservación.

En la republica mexicana las cactáceas ocupan cerca de 30 millones de hectáreas uno de los géneros más representativos es *Opuntia* del cual en el país se encuentran más de 100 especies, destacando el *opuntia ficus indica* como hortaliza. Algunas plantaciones comerciales de esta especie se localizan en el sur del Distrito Federal el cual abastece el 70% del mercado nacional (INEGI, 2003). En la cadena de comercialización uno de los factores limitantes que enfrentan los productores es que carecen de infraestructura para la conservación en fresco o industrializado. A pesar de que actualmente se obtienen una gran variedad de productos a partir del nopal no se han realizado estudios mas detallados de dicha hortaliza lo que también limita alternativas de transformación y conservación, debido a esto es que se utiliza el nopal *opuntia ficus indica* como materia prima en este estudio.

El escaldado es un pretratamiento que se le aplica a algunas hortalizas para la inactivación enzimática antes de ser refrigerados, congelados o procesados, éste es necesario puesto que generalmente durante la congelación o refrigeración sufren daño por frío (Pérez y col.,1990), se ha revisado que el nopal es una de estas hortalizas puesto que también libera compuestos fenólicos durante la congelación o refrigeración los cuales son atacados por las enzimas(Pérez y col.1990). Por otra parte, durante el almacenamiento los vegetales pierden

humedad por transpiración lo que implicaría posibles cambios en las temperaturas de transiciones, así como en sus propiedades térmicas debidas al efecto plastificante del agua.

Las transiciones de fase son cambios en el estado físicos de los materiales, las cuales tienen efectos significativos sobre sus propiedades. Todos estos cambios estructurales pueden ser evaluados en un análisis térmico y lo importante es estudiar como son afectadas las propiedades térmicas del material (Roos, 2003). El estudio térmico de alimentos sirve para conocer variaciones en temperaturas de transición que son resultado de cambios en composición o temperatura durante el procesamiento o almacenamiento (Dincer, 1997). En este trabajo la evaluación de dichas propiedades se realiza por medio de calorimetría diferencial de barrido con modulación de temperaturas.

Estos cambios pueden reflejarse en temperaturas de transición, en cambios energéticos de la entalpía de cristalización y fusión, y si existe en un intervalo de temperaturas una transición de interés, podemos también observarla en el caso de la transición vítrea, la cual trae consigo un cambio en la entalpía (Reading y col., 1994). Todos estos parámetros pueden ser medidos por medio del análisis térmico, en este estudio la calorimetría se utilizará en forma modulada debido a que de esta manera proporciona mayor información y se puede hacer un análisis más objetivo de los eventos que ocurren durante la congelación del material (Verdonck y col. 1999). Finalmente se obtiene la caracterización térmica del nopal fresco y escaldado así como su comportamiento térmico durante el almacenamiento, obteniendo de esta manera los consumos energéticos y proporcionar además la alternativa de análisis a partir de los principios termodinámicos y de calorimetría para un establecimiento fundamentado del comportamiento calorimétrico del nopal.

## **OBJETIVOS DEL TRABAJO**

### **○ *OBJETIVO GENERAL***

Estudiar el efecto del escaldado y tiempo de almacenamiento a baja temperatura sobre las propiedades termodinámicas del nopal por medio de calorimetría diferencial de barrido con modulación de temperatura.

### **○ *OBJETIVO PARTICULAR 1***

Evaluar el efecto del escaldado en el comportamiento térmico del nopal realizando el correspondiente análisis calorimétrico en MDSC para determinar los cambios en sus transiciones térmicas generados por efecto del calentamiento.

### **○ *OBJETIVO PARTICULAR 2***

Evaluar las propiedades térmicas del nopal fresco y escaldado en diferentes tiempos de almacenamiento realizando un análisis calorimétrico en MDSC, para establecer su comportamiento durante el almacenamiento.

## CAPITULO I. ANTECEDENTES

### 1.1 GENERALIDADES DEL NOPAL.

Las pencas tiernas de una gran variedad de especies de nopal tanto silvestres como cultivadas son utilizadas para el consumo humano, y en algunos casos se exporta envasado a Norteamérica y Japón. La riqueza en nutrimentos del nopal es muy variada de acuerdo a la especie. En los estudios realizados respecto a la composición química del nopal los resultados varían significativamente, de acuerdo con el sitio de colecta y edad de la planta (Pérez y López, 1990). Los valores de composición química del nopal se muestran en el Cuadro 1.

*Cuadro 1. Composición química del nopal (Opuntia ficus indica) ^*

COMPONENTE	PORCENTAJE (%)
Agua	90-95
Proteína	0.85-0.95
Carbohidratos	2.35-4.05
Fibras	0.25-0.45

<sup>^</sup>Fuente: UTA, 2002

Entre otros componentes se encuentran la celulosa, gomas, hemicelulosas y mucílago, así como se indica en el Cuadro 2.

*Cuadro 2. Principales fibras del nopal (Opuntia ficus indica)\**

<b>Fibras solubles</b>	<b>Fibras insolubles</b>
Mucílago	Celulosa
Pectina	Lignina
Gomas	Hemicelulosas
Algunas hemicelulosas	

\*Fuente: García R., 2002

De manera general, el nopal tiene un gran número de componentes y sus características funcionales dependen de su composición macromolecular. Es por esto que las macromoléculas de los alimentos se estudian de manera separada y se ha encontrado que éstas son las responsables de las propiedades mecánicas y fisicoquímicas del alimento.

### **1.1.1 Mucílago.**

Los mucílagos y las gomas son polisacáridos de origen vegetal, algunos de los cuales son de gran utilidad industrial, estos productos se utilizan en la elaboración de productos alimenticios, cosméticos y farmacéuticos (García, 2002).

La producción de mucílago es muy característica de la familia de las cactáceas. Se encuentra contenido en las células del parénquima y se ha descrito como un polisacárido ácido que presenta una estructura altamente ramificada. La función biológica de los mucílagos es entre otras soportar las prolongadas épocas de sequía. El mucílago tiene la capacidad de disolverse e hincharse en presencia de agua formando dispersiones altamente viscosas y permitiendo con ello la retención de agua dentro de la planta. Cuando este polisacárido es extraído del nopal su solubilidad en agua es parcial, sin embargo, después de 24 horas se solubiliza al 100% (García, 2002).

Estructuralmente los mucílagos están constituidos por una cadena central, las unidades de monosacáridos pueden ser residuos de hexosas, pentosas y metilpentosas. El principal componente del mucílago es la arabinosa (44.04%) seguido de la xilosa (22.13%). El peso molecular fue estimado mediante técnicas de cromatografía de gases de alta ejecución (HPLC, por sus siglas en inglés) resultando del orden de  $2.3 \times 10^4$ , aunque otros autores reportan un peso molecular promedio de 5000 a 87,000 los cuales se usan como referencia (Medina y col., 2000).

### **1.1.2 Tratamiento térmico.**

Uno de los tratamientos térmicos de mayor aplicación en el procesado de alimentos es el escaldado, éste se aplica antes del procesado para destruir la actividad enzimática en frutas y verduras. Esta manipulación no constituye en si misma, un método de conservación, sino sólo un pretratamiento normalmente aplicado en las manipulaciones de preparación de materia prima o previa a otras operaciones de conservación. Los factores que determinan el tiempo de escaldado son, el tipo de fruta o verdura, el tamaño, así como la temperatura a la cual se realiza. Otro objetivo del escaldado es reblandecer la textura de los vegetales

para ser fácilmente envasados, sin embargo, en alimentos que serán desecados o congelados las condiciones de tiempo–temperatura necesarias para lograr la inactivación enzimática, provocan pérdidas de textura excesivas (Fellows, 1994).

Los métodos de procesamiento o conservación por calor dan como resultado cambios en la pared celular de frutos y vegetales. A medida que la temperatura asciende de 20 a 60°C las paredes celulares se espesan, seguido de la pérdida de la integridad de la célula que llega a ser evidente después de 55°C, en calentamiento prolongado biopolímeros como la celulosa y la hemicelulosa experimentan cierta ruptura en estos valores de temperatura, lo cual resulta en daños a las paredes que forman la estructura celular (Fellows, 1994).

Los métodos que implican un tratamiento térmico no se consideran apropiados, por ejemplo el nopal se somete a un escaldado ya no se puede vender como verdura fresca, y trae consigo mayor facilidad de ataques microbianos. Por otra parte si los nopales van a ser congelados, se recomienda la aplicación de un escaldado debido a que si son congelados sin pretratamiento, al momento de descongelar pierde totalmente su estructura o consistencia y el color se torna desagradable (Pérez y López., 1990). Se ha revisado también el efecto del escaldado desde un punto de vista de la textura del nopal donde se verificó que la energía de ruptura (evaluada en un texturómetro) que tiene el nopal cuando es escaldado, disminuye si el tiempo de tratamiento a 90°C se reduce de 5 minutos hasta 45 segundos (Zambrano y col., 2003).

### **1.1.3 Almacenamiento.**

El almacenamiento en refrigeración es una de los mejores métodos de conservación de alimentos debido a que otras operaciones como el secado, salado, cocción, entre otros, dañan la calidad textural y nutricional de los alimentos. El enfriamiento de alimentos implica el remover el calor de éstas antes de ser almacenados o procesados, el almacenamiento en refrigeración disminuye el deterioro del alimento y minimiza la pérdida de agua, pero si es por periodos largos puede causar desordenes fisiológicos generados por la lentitud de las funciones metabólicas (Dincer, 1997).

Algunos puntos a considerar para el almacenamiento son la temperatura, la cual es específica para cada producto, al igual que la humedad relativa. A considerar también la condensación de vapor de agua sobre el producto, la cual se genera por la alta humedad relativa, en almacenamiento también es importante el movimiento del aire de enfriamiento, ya que debe tener una adecuada distribución.

Cuando el material a almacenar es una hortaliza fresca, es importante considerar la pérdida de humedad por transpiración, ésta es una operación de transferencia de masa que involucra el transporte de vapor de agua de la superficie del producto hacia el aire del medio, la pérdida de humedad tiene también consecuencias sobre algunas propiedades del material (Pelayo, 1987).

Las condiciones de almacenamiento dependen de la calidad de los nopales, siendo la humedad relativa y el grado de aireación factores determinantes de la vida de anaquel, ya que si el medio es muy seco el nopal perderá humedad y si por otro lado el grado de aireación es muy alto, la cantidad de oxígeno presente acelera la el metabolismo del vegetal (Pérez López., 1990). Se han realizado estudios sobre las condiciones más adecuadas de almacenamiento del nopal encontrándose así que implementando un desespinado, un envase (que puede ser película plástica de polietileno), una temperatura de 4°C y una humedad relativa de 85 a 90%, se pueden alcanzar hasta 22 días de vida de anaquel (Ángeles y Laguna, 1991).

## **1.2 PRINCIPIOS TERMODINÁMICOS.**

En todo proceso en que se involucren el tiempo y la temperatura existirán expresiones termodinámicas para alcanzar el estado de equilibrio. La termodinámica puede ser usada para caracterizar diferencias en las propiedades físicas de diferentes estados, así como las fuerzas que lo llevan al equilibrio como por ejemplo la temperatura. Los materiales biológicos y los alimentos son sistemas metaestables (sólo son estables en periodos definidos de tiempo) y exhiben cambios dependientes del tiempo como se aproximan al equilibrio. Los conceptos básicos cuantitativos usados para describir el estado físico de un

sistema son temperatura, energía interna y calor. Para definir el estado físico de cualquier alimento el parámetro más importante es el calor (Roos, 1995).

Una cantidad termodinámica que es proporcional a la cantidad de material, es una función extensiva de estado y entre éstas se encuentra la energía interna, volumen, número de moles y la masa. Las propiedades que son independientes de la cantidad de material como la presión y la temperatura, son llamadas funciones de estado intensivas. En un equilibrio termodinámico las funciones extensivas y las funciones intensivas de estado son constantes (Roos, 1995).

Un sistema termodinámico puede ser separado de sus alrededores con límites, puede entonces un sistema ser de tipo abierto en donde hay intercambio de energía y de materia, también puede ser cerrado en el cual sólo hay intercambio de energía y también puede ser de tipo aislado en el cual no hay intercambio de materia ni de energía, para análisis térmico estos se ilustran en la Figura 1 (Wunderlich, 1990).

**1. Sistema abierto (como en termogavimetría)-Flujo de masa y energía**



**2. Sistema cerrado (como en calorimetría)-Sólo existe flujo de energía**



**3. Sistema aislado (no existe en análisis térmico)-No hay flujo de ningún tipo**



*Figura 1. Sistemas termodinámicos (Wunderlich, 1990).*



El sistema debe ser homogéneo y estar en equilibrio y si no lo está debe ser dividido en subsistemas donde cada uno de éstos tendrá un valor para cada una de sus propiedades, y la suma de éstas da el valor real de las propiedades extensivas del sistema.

### 1.2.1. Primera ley de la termodinámica.

De acuerdo con la ley cero de la termodinámica la temperatura de dos o más sistemas en el equilibrio térmico es la misma, si se considera que  $T = f(p, V)$  se define la relación entre presión, temperatura y volumen conocida como ecuación de estado. Un cambio en  $p$ ,  $V$  o  $T$  resulta en un cambio de algunas otras variables, donde se establece la ley de los gases ideales y está dada por:

$$pV = nRT \quad (1)$$

Donde  $n$  es el número de moles y  $R$  la constante de los gases.

Un proceso que ocurre en un sistema que está térmicamente aislado de los alrededores, no tiene intercambio entre el sistema y el medio, éste es llamado proceso adiabático. Todo sistema tiene una cantidad dada de energía interna. Un cambio en el estado del sistema requiere trabajo  $W$  sobre el medio, que va a ser igual al cambio en la energía interna  $\Delta U$  (ecuación 2).

$$\Delta U = q + W \quad (2)$$

La ecuación 2 la primera ley de la termodinámica, que es el principio de conservación de la energía y expresa que un sistema termodinámico tiene una propiedad de energía interna, la cual es función de las variables de estado y puede ser modificada debido al intercambio de energía entre el sistema y los alrededores (Atkins, 1998).

La entalpía o contenido de calor “ $H$ ” es una cantidad termodinámica que está definida por la suma de la energía interna y el trabajo de presión volumen, el cual ha sido realizado sobre el sistema, los procesos más comunes ocurren a presión atmosférica y a presión constante donde el trabajo de presión-volumen se define como  $W = -p \Delta V$ . Entonces la cantidad de calor absorbido a una presión constante puede ser obtenida de las ecuaciones 3, 4 y 5.

$$q = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) \quad (3)$$

$$H = U + pV \quad (4)$$

$$q = \Delta H = H_2 - H_1 \quad (5)$$

La entalpía  $H$ , es también una función de estado, la ecuación 5 indica que el cambio en la entalpía a una presión constante es igual al cambio en la cantidad de calor  $q$ , entre dos estados. Un valor negativo de  $q$  representa un proceso exotérmico y se está liberando calor al medio, asimismo un valor positivo de  $q$  indica un proceso endotérmico en el cual el calor fluye de los alrededores al sistema (Levine, 1996).

La capacidad calorífica, por otra parte, es una medida del cambio en la energía interna causado por un cambio en la temperatura puede ser determinada a presión constante. A una presión constante una variación en la temperatura, resulta en un cambio en el volumen. El cambio en la entalpía involucra el cambio en la energía interna y el trabajo de presión-volumen. Si la presión del sistema es constante, un cambio en la temperatura resulta en un cambio en la entalpía que es igual al intercambio de calor entre el sistema y los alrededores.

$$C_p = \frac{dH}{dT} \quad (6)$$

Se ha encontrado que el  $C_p$  molar de un sistema aumenta con la complejidad molecular, sin embargo, la capacidad calorífica es referida al agua. La mayoría de los cambios de estado ocurren a presión constante y experimentos calorimétricos pueden conducir a cambios en la entalpía como una función de la temperatura (Atkins, 1998).

### 1.2.2. Segunda ley de la termodinámica.

La mayoría de los procesos naturales son espontáneos y ocurren en la dirección del equilibrio. La segunda ley de la termodinámica expresa criterios para predecir la probabilidad de procesos termodinámicos, ésta puede ser usada para evaluar cambios en el estado físico que ocurren espontáneamente, éstos a su vez implican cambios en la energía y su dirección es definida por la segunda ley de la termodinámica (Levine, 1996).

La cantidad total de energía en un sistema aislado es constante y ésta puede ser no aprovechable en procesos irreversibles. La energía no disponible en un sistema es conocida como entropía,  $S$ . La entropía es una función de estado y está definida por:

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (7)$$

Los procesos irreversibles en sistemas aislados son espontáneos y ellos producen entropía, la cual en un proceso reversible se mantiene constante. Todos los procesos naturales son irreversibles y la entropía de un sistema natural incrementa conforme estos cambios van hacia el equilibrio. Una transición de primer orden a presión constante no incluye trabajo de presión-volumen y esto ocurre a una temperatura constante, aquí el calor latente de transición es igual al cambio de entalpía, además el cambio en la entropía  $\Delta S$  puede relacionarse con la entalpía de acuerdo con:

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} \quad (8)$$

$$dU = TdS - pdV \quad (9)$$

$$dS = C_p \frac{dT}{T} \quad (10)$$

Las ecuaciones 8, 9, 10 pueden ser usadas para evaluar la entropía en varios procesos termodinámicos. El término  $C_p/T$  se puede utilizar para definir la entropía de recuperación, la cual muestra la tendencia que sigue la entropía durante un proceso, ésta es fácil de obtener en análisis térmicos (Atkins, 1991).

### 1.2.3 Energía libre de Gibbs.

De acuerdo con la segunda ley de la termodinámica, los cambios en un sistema aislado son espontáneos si  $dS > 0$  y el sistema está en equilibrio si  $dS = 0$ . La energía libre de Gibbs ( $G$ ) puede ser usada para mostrar si los cambios ocurren espontáneamente o si son forzados. La energía de Gibbs es una función extensiva de estado que está definida por la siguiente ecuación:

$$G = H - TS = G = U + pV - TS \quad (11)$$

La ecuación 11 muestra que la energía de Gibbs está definida por la entropía, la entalpía y la temperatura. La energía de Gibbs de un sistema cerrado a una temperatura y presión constante muestra una disminución para cambios espontáneos. Además los cambios en sistemas cerrados son espontáneos si  $dG < 0$ , está en equilibrio o los cambios son reversibles si  $dG = 0$  y los cambios son forzados si  $dG > 0$  (Levine, 1996).

#### 1.2.4. Transiciones de fase.

Una fase se define como un estado química y físicamente homogéneo de materiales que están claramente separados de otros materiales. Una transición de fase puede ser observada de un cambio en la energía interna, volumen, número de moles o masa. El cambio de fase es resultado de un cambio en la temperatura o presión. Un equilibrio entre hielo y agua, requiere que las dos fases tengan la misma temperatura y presión. También que el potencial químico ( $\mu$ ) y la energía libre de Gibbs ( $G$ ) sea el mismo en ambas fases (Roos, 1995).

La relación entre el estado físico, presión, temperatura y volumen puede ser mostrada en el diagrama de fases (ver Figura 2), el cual muestra que en la mayoría de las situaciones de equilibrio pueden existir dos fases. Las posibles combinaciones de coexistencia de fases son sólido(S) – líquido(L) en temperatura de fusión  $T_m$ , sólido(S) – gas(G) en sublimación y líquido(L)-gas(G) en temperatura de ebullición  $T_b$ . Las tres fases pueden existir sólo en el punto triple, el cual tiene condiciones de temperatura y presión que son específicas para cada material (Atkins, 1991).

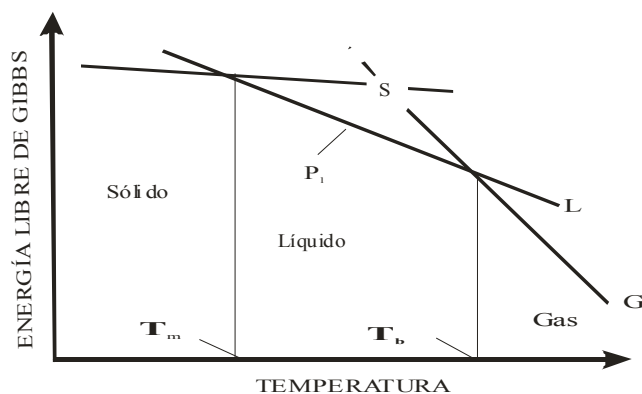


Figura 2. Diagrama de fases (Roos, 1995).

### a) Transiciones de primer orden.

Un equilibrio entre varias fases existe sólo cuando no se están manejando fuerzas presentes por las moléculas para cambiar de fase. La fuerza manejada para una transición de fase es el potencial químico  $\mu$  y las condiciones para que el equilibrio pueda ser definido por el potencial químico son la presión y la temperatura. Esto puede mostrar que en el equilibrio el potencial químico es igual en todas las fases (Martínez y col., 1998).

En sistemas de un componente la energía libre de Gibbs molar es igual al potencial químico. En el equilibrio dos o tres fases de un componente puede tener la misma energía libre de Gibbs molar. Una representación esquemática de la energía libre de Gibbs en varias fases como una función de la temperatura a presión constante se muestra en la Figura 3.

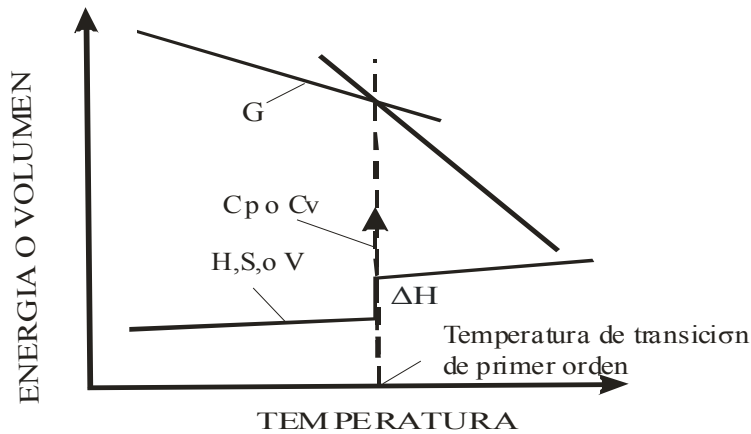


Figura 3. Transiciones de primer orden (Roos, 1995).

En el equilibrio el potencial químico de dos fases es igual, sin embargo, como se muestra en la Figura 3, un cambio en el potencial químico o en la energía libre (G) de una fase, cambia el estado de equilibrio hacia aquel del menor potencial químico o energía libre.

De acuerdo con la clasificación de transiciones de fase la primera derivada del potencial químico o de la energía libre muestra una discontinuidad en la temperatura de transición de primer orden (Levine, 1996).

La mayoría de las transiciones de fase ocurren a una presión constante. Dos fases con la misma  $G$  a la misma temperatura como un sólido y un líquido o un líquido y una fase gaseosa, tienen diferentes entalpías y también diferentes entropías. Por otra parte puede mostrarse que si dos fases tienen entalpías diferentes, ellas también tienen diferentes volúmenes. Además de que cambios en la entalpía, entropía y volumen son típicos de transiciones de primer orden. Desde que  $G$  para las dos fases en las transiciones de primer orden es la misma en ambas fases, la primera derivada de la energía  $G$  muestra discontinuidad en la temperatura de transición. Las cantidades  $H$ ,  $S$  y  $V$  muestran un paso de cambio en la temperatura de transición. La capacidad calorífica  $C_p$  es obtenida de la segunda derivada de la energía libre y esta tiene un valor infinito en la transición de temperatura de primer orden como se indica en la Figura 3 (Roos, 1995).

Las transiciones de fase que ocurren entre los tres estados físicos básicos sólido, líquido o gaseoso son transiciones de primer orden. Esas transiciones incluyen la fusión, la vaporización y la condensación (Martínez y col., 1998).

**b) Energía libre para un sistema cerrado.**

Además de las propiedades mecánicas  $p$  y  $V$ , un sistema tiene tres propiedades fundamentales  $T$ ,  $U$  y  $S$  definidas por las leyes de la termodinámica, así como propiedades compuestas  $H$  y  $G$  que también son importantes (Atkins, 1991).

De la primera y segunda ley de la termodinámica sabiendo que para un sistema se tiene:

$$\Delta U = \Delta Q + W \Rightarrow \Delta Q = \Delta U - W \dots\dots\dots (12)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} \Rightarrow \Delta Q = \Delta ST \dots\dots\dots (13)$$

Resolviendo la derivada para la energía libre:

$$G = f(P, T)$$

$$\partial G = \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dT + \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dP \quad (14)$$

Sustituyendo 12 y 13 en 11 se obtiene:

$$\begin{aligned} G &= H - TS \Rightarrow G = U + pV - TS \\ dG &= dU + PdV + VdP - SdT - TdS \\ dU &= TdS - PdV = dQ - dW \\ dG &= TdS - PdV + PdV + VdP - TdS - SdT \\ dG &= VdP - SdT \end{aligned} \quad (15)$$

Lo cual es la energía de Gibbs para un sistema cerrado, su importancia como se mencionó en principios termodinámicos es que va a ser el potencial termodinámico que ayuda a llevar al sistema de un estado de equilibrio a otro, en el calorímetro se hace la semejanza con el flujo de calor, es así como se puede definir que pasa termodinámicamente en las transiciones de fase es decir por las discontinuidades que hay en este potencial termodinámico (Adkins, 1988).

Se tiene la energía libre como una función de la presión y la temperatura  $G = f(P, T)$ . Como es una función de dos variables, derivando en función de cada una de ellas se obtiene:

$$\partial G = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP$$

Para G a presión constante de la ecuación 15

$$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = - \left( \frac{\partial T}{\partial T} \right)_P S + \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_P V$$

Por lo tanto:

$$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S \quad (16)$$

En la ecuación 16 el signo menos indica una pendiente negativa, desde que la entropía de cada fase es positiva, y sigue el orden  $S_g > S_l > S_s$ , donde el subíndice g, l, s se refiere al estado gaseoso, líquido y sólido respectivamente (Atkins, 1991).

Para G a temperatura constante se parte de la ecuación 15

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_T S + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_P = V \quad (17)$$

Estas dos ecuaciones (16 y 17) son ecuaciones de estado térmicas para un sistema  $S=S(p,T)$  y  $V=V(p,T)$ . Esto quiere decir que el cambio en la energía libre de Gibbs con respecto a la temperatura o presión es igual a la entropía o al volumen respectivamente y al haber una discontinuidad en estas derivadas es por que hay un cambio en la entropía o en el volumen según las condiciones que se están trabajando (Adkins, 1988).

### c) Transiciones de segundo orden.

Las transiciones de segundo orden, son aquellas para las cuales la segunda derivada de la energía libre o del potencial químico muestran una discontinuidad en la temperatura de transición. En una transición de segundo orden, las cantidades termodinámicas de entalpía, entropía y volumen de las dos fases son las mismas en las temperaturas de transición. Por otro lado una transición de segundo orden no presenta calor latente de cambio de fase, pero hay una discontinuidad en el  $C_p$  que es diferente en las dos fases, pero no llega a ser infinito en la temperatura de transición. En este sentido existe una entalpía de relajación la cual es llamada así debido a que no hay calor latente por lo que la temperatura sigue aumentando o disminuyendo (Roos, 1995).

El efecto de una transición de segundo orden sobre la entalpía, la entropía, la energía libre de Gibbs,  $C_p$  y volumen se muestra en la Figura 4.



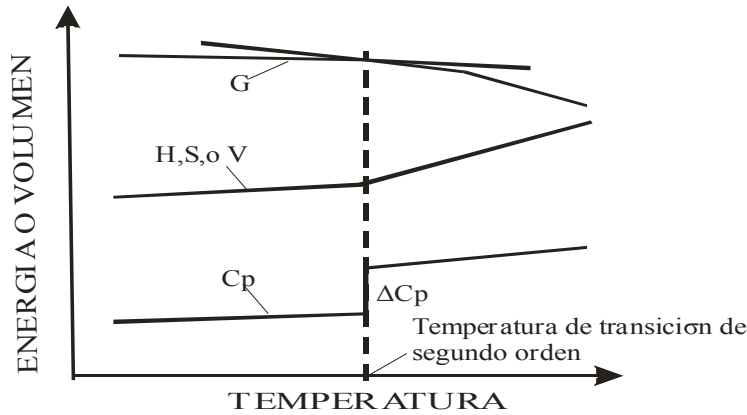


Figura.4. Transiciones de segundo orden (Roos, 1995).

La segunda derivada de  $G$  sugiere que a una presión constante una transición de segundo orden resulta en una discontinuidad en el  $C_p$ . Las otras dos formas de la segunda derivada de la energía libre muestran discontinuidad en el coeficiente de expansión térmica y la compresibilidad isotérmica en una transición de fase de segundo orden (Levine, 1996).

Si nuevamente se deriva  $G = f(P, T)$  se obtiene, primero con respecto a temperatura:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \quad (18)$$

Si se sabe que:

$$C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \quad (19)$$

Entonces se obtiene:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P = -\frac{C_p}{T} \quad (20)$$

La segunda derivada de  $G$  da lugar a las propiedades calóricas del sistema y además se puede obtener lo siguiente al derivar con respecto a presión.

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad (21)$$

De la expresión del factor de compresibilidad:

$$\beta = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (22)$$

Entonces se obtiene:

$$\left( \frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right)_T = -\beta V \quad (23)$$

Y además la derivada mixta resulta en lo siguiente:

$$\left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V \quad (24)$$

$$\left( \frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T} \right)_{T,P} = \frac{\partial V}{\partial T} \quad (25)$$

Si el factor de expansión isotérmica ( $\alpha$ ) está definido por:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (26)$$

Finalmente se obtiene:

$$\left( \frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T} \right)_{T,P} = \alpha V \quad (27)$$

La clasificación anterior se puede continuar a transiciones de enésimo-orden para las cuales se encuentran discontinuidades en la (n-1) derivada de G con respecto a T y P. Las transiciones de tercer orden o de orden superior son aquellas para las cuales la tercera derivada de la energía libre de Gibbs o  $\mu$  llegan a ser discontinuas en la temperatura de transición (Atkins, 1991).

En una transición de temperatura de tercer orden ambas fases tienen el mismo  $C_p$ , pero el cambio en el  $C_p$  como una función de la temperatura es diferente, transiciones de este tipo no han sido reportadas aún para alimentos.

$$\left(\frac{\partial^3 G}{\partial T^3}\right)_P = -\left(\frac{\partial C_p}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial^2 S}{\partial T^2}\right)_P \quad (28)$$

El análisis térmico es idealmente usado para detectar la discontinuidad de los cambios en las transiciones. Por otro lado el estudio de las transiciones bajo condiciones cercanas al equilibrio pueden ser características en algunos materiales y se pueden estudiar con pruebas de no equilibrio en historias térmicas, mecánicas y aún eléctricas (Thomas y col., 1997).

### 1.2.5. Termodinámica de no-equilibrio.

Las consideraciones termodinámicas fueron aplicadas a procesos irreversibles por W. Thomson. En este sentido la termodinámica de no equilibrio o procesos irreversibles fue naciendo y se desarrolló en varios sentidos. En la termodinámica de no-equilibrio la llamada ecuación de balance para la entropía juega el papel principal. Esta ecuación expresa el hecho de que la entropía de un elemento volumen cambia con el tiempo por dos razones. La primera está relacionada con los cambios debidos al flujo de entropía dentro del elemento volumen. La segunda es causada por el surgimiento de entropía debido a fenómenos irreversibles dentro del elemento volumen (Groot, 1984).

En la termodinámica irreversible se asume un equilibrio local en cada parte de un sistema en cualquier tiempo. El tiempo  $t$  es ahora una variable adicional (Wunderlich, 1990).

$$\frac{d_e S}{dt} = \text{Flux de entropía (Entropía externa)}$$

$$\frac{d_i S}{dt} = \text{Producción de entropía (entropía interna)}$$

Por lo que el cambio de entropía total del sistema se define por la siguiente expresión:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{d_e S}{dt} + \frac{d_i S}{dt} \quad (29)$$

En calorimetría hay flujo de materia y energía dentro del sistema.

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{T} \left( \frac{dQ}{dt} \right) + \sum S_i \frac{dn_i}{dt} \quad (30)$$

$S_i$  = Cambio molar en la entropía debido al flux de una mol de sustancia  $i$  dentro del sistema o subsistema.

$$\frac{d_e n_i}{dt} = \text{Flux de materia a través de los límites}$$

$Q$  = Flux de calor a través de los límites

$T$  = Temperatura del sistema

$n_i$  = moles internos

La ecuación 30 muestra que el flujo interno de calor, así como el de energía, generan cambios en la entropía como una función del tiempo, y que a su vez pueden ser interpretados con la energía libre como se revisará más adelante (Groot, 1984).

### 1.2.6 Proceso de relajación.

El fenómeno de relajación no produce ningún transporte de movimiento, calor o masa, es por ello que produce un cambio en los grados internos de libertad (acomodo molecular en el material). Los grados de libertad pueden ser el orden interno de un sistema, en el cual se pueden asumir diferentes grados de orden. Tomando como ejemplo el proceso de relajación, uno puede describir en cualquier tiempo  $t$  (Si  $T$ ,  $V$  y  $n$  son constantes).

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,\zeta} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,\zeta} dP + \left( \frac{\partial G}{\partial \zeta} \right)_{P,T} d\zeta \quad (31)$$

Donde  $\zeta$  es una variable interna conocida como el parámetro de orden y es por ejemplo el grado de orden del sistema.

Ahora se introducen los términos de termodinámica de no equilibrio a la ecuación 15 y se obtiene:

$$dG = SdT + VdP - Ad\zeta \quad (32)$$

Donde  $A$  es un parámetro que define la afinidad entre los componentes del sistema.

Si se deriva con respecto al parámetro de orden se tiene que:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \zeta}\right)_{P,T} = -A \quad (33)$$

A distancias no tan lejos del equilibrio, se puede asumir un comportamiento lineal entre las fuerzas manejadas y el cambio en las variables internas, es entonces donde la afinidad va a depender de la distancia del equilibrio y puede expresarse con una serie de Tylor hasta valores de  $\zeta = 0$  (Wunderlich, 1990). En calorimetría es de importancia la aplicación de estas condiciones de no equilibrio cuando se observan comportamientos con respecto al tiempo incluso cuando se estudian estos procesos con el flujo de calor no-reversible se encuentran transiciones de segundo orden donde el parámetro de orden nos ayuda a comprender la entalpía de relajación (Schawe, 1997).

### 1.3 ANÁLISIS TÉRMICO.

Existen diferentes técnicas para realizar un análisis térmico de las cuales se describe a continuación sus principios:

**a) Termometría.-** Es una técnica básica de análisis térmico, las funciones de estado necesarias para termometría son temperatura y tiempo. La técnica fue descubierta en las fases tempranas del desarrollo de la fisicoquímica como un experimento no isotérmico llamado curvas de calentamiento-enfriamiento, el gráfico que se obtiene en el equipo se muestra en la Figura 5. Estos experimentos han sido utilizados durante muchos años para la obtención de diagramas de fases (Wunderlich, 1990).

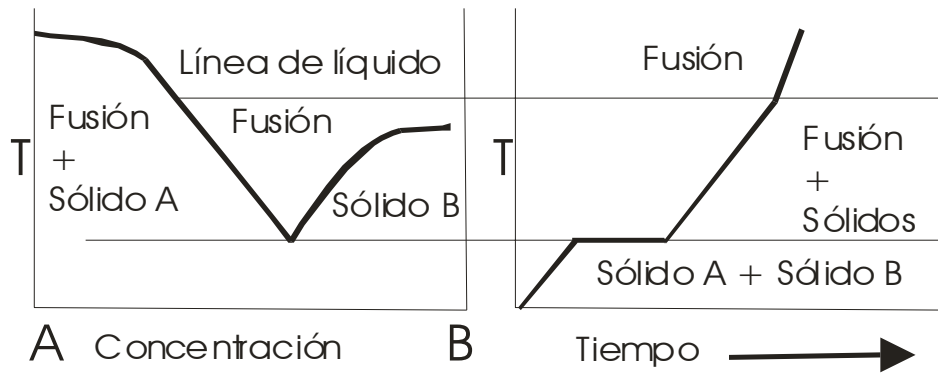


Figura 5. Termometría (Wunderlich, 1990).

**b) Análisis térmico diferencial (DTA, por sus siglas en inglés).**- Éste combina las curvas de calentamiento y enfriamiento. La temperatura es medida continuamente y una técnica diferencial es usada para poder compensar las pérdidas o ganancias de calor en el caso del DTA como en el calorímetro la medición de calor no está relacionada directamente con el contenido de calor, el gráfico que se obtiene se muestra en la Figura 6 (Wunderlich, 1990).

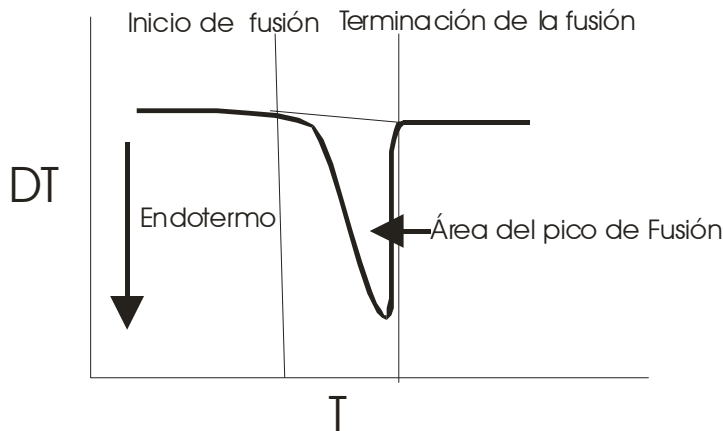


Figura 6. Análisis Térmico Diferencia (Wunderlich, 1990).

**c) Análisis termomecánico y dilatometría (DMA, por sus siglas en inglés).**- Un dilatómetro es un instrumento que mide volumen o longitud de una sustancia como una función de la temperatura, además, evalúa las propiedades mecánicas y el comportamiento al flujo, el gráfico que se obtiene de éste análisis se muestra en la Figura 7 (Wunderlich, 1990).

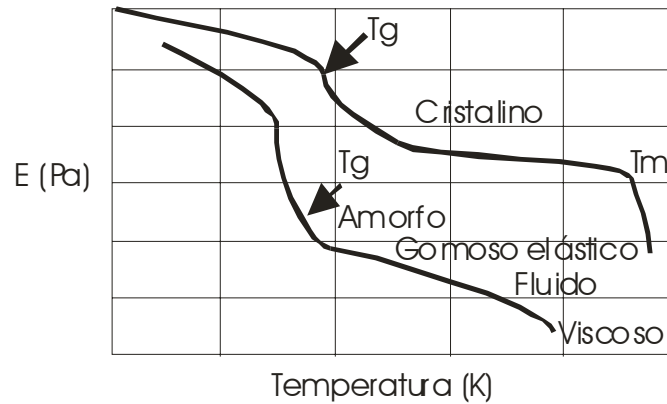


Figura 7. Análisis Termomecánico y dilatometría (Wunderlich, 1990).

**d) Análisis Termogravimétrico (TG, por sus siglas en inglés).**- La variable adicional a ésta técnica es la masa. Ésta consiste en la comparación de fuerzas externas de gravedad sobre dos masas que son comparadas, su gráfico se muestra en la Figura 8. La información que se obtiene de este análisis ayuda a interpretar los resultados de otras técnicas como calorimetría (Wunderlich, 1990).

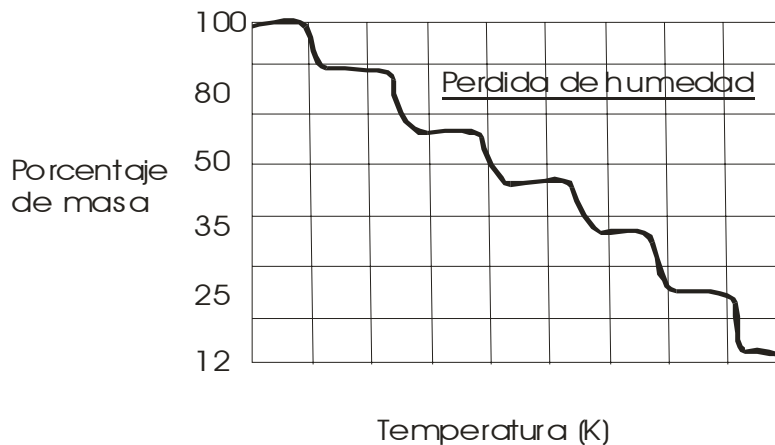


Figura 8. Termogravimetría (Wunderlich, 1990).

**e) Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC, por sus siglas en inglés).**-En la calorimetría lo que se pretende es medir el calor en cualquiera de sus manifestaciones, por lo tanto el calor  $Q$  es la cantidad de interés para su medición en este estudio, de aquí que hay relación entre el calor y algunas funciones de estado como lo son la capacidad calorífica, la energía interna ( $U$ ) y la entalpía ( $H$ ). El gráfico básico de esta técnica se muestra en la Figura 9.

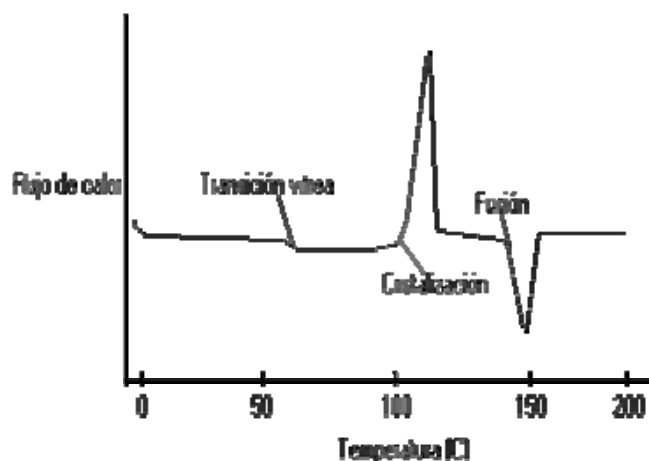


Figura 9. Calorimetría Diferencial de Barrido (Wunderlich, 1990).

La calorimetría se lleva a cabo mediante equipos conocidos como calorímetros, de los cuales los que se han desarrollado actualmente son el calorímetro diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés) y el más moderno que incluye una modificación al barrido debida a una modulación de temperaturas y es conocido como calorímetro diferencial de barrido modulado (MDSC, por sus siglas en inglés) (Reading y col, 1994).

#### 1.4 COMPORTAMIENTO TÉRMICO DE ALIMENTOS.

Las transiciones de fase tradicionalmente se clasifican de acuerdo a los cambios termodinámicos que ocurren en las temperaturas de transición. Por ejemplo los materiales amorfos exhiben un cambio en el  $C_p$  sobre una transición vítrea. Sin embargo, la transición vítrea es una propiedad de un sistema que no está en equilibrio, y la transición no puede ser clasificada como una transición de fase pura, pero puede ser considerada como una transición de estado (Roos, 2003).

En alimentos las estructuras amorfas y parcialmente amorfas son formadas durante el procesamiento cuando el agua es removida como en la concentración, deshidratación, congelación y extrusión. El subenfriamiento de materiales amorfos, exhibe una dependencia del tiempo con cambios que lo aproximan al equilibrio por ejemplo el estado



cristalino. La transición vítrea ocurre en un intervalo de temperaturas pero es referido a una temperatura en particular. Un componente puro de un alimento, como un azúcar, presenta una temperatura de transición vítrea que se puede determinar utilizando diferentes técnicas calorimétricas. Sin embargo, en muchos sistemas alimenticios los componentes pueden ser sólo parcialmente amorfos (carbohidratos o proteínas) y muchos componentes alimenticios son solo parcialmente miscibles o inmiscibles formando una o muchas fases en una microestructura del alimento lo que limita un análisis térmico (De Meuter y col. 1999).

Se ha estudiado el efecto de la transición vítrea sobre las propiedades mecánicas de los alimentos, muchos de estos cambios resultan de variaciones en la viscosidad y en el módulo elástico que toman lugar sobre un intervalo de temperaturas (temperatura de transición vítrea) definido para cada material y las condiciones de manipulación del mismo (Roos, 2003).

#### **1.4.1 Comportamiento térmico de los principales constituyentes de los alimentos.**

Los alimentos son sistemas complicados pero su estado físico está definido por las transiciones de fase de sus principales componentes. El comportamiento de las transiciones de fase de los alimentos sólidos es parecido con la de los polímeros sintéticos.

Diversas transiciones de primero y segundo orden pueden ocurrir durante un gran número de procesamientos, almacenamiento y distribución. Los principales constituyentes de los alimentos pueden existir en estado líquido, en estado de sólido cristalino o cristalino no amorfo (Roos, 2003).

##### **a) Carbohidratos.**

Para los carbohidratos el principal fenómeno observado es la cristalización, fusión, descomposición, gelatinización del almidón en presencia del agua, retrogradación de los geles, así como la transición vítrea, relajación y cristalización de muestras amorfas. La

transición vítrea y la relajación son sobrepuestas en el mismo intervalo de temperatura; la transición vítrea es sin embargo un cambio reversible en un nivel de la línea base y la relajación es un fenómeno no reversible (Raemy, 2003).

Los fenómenos de gelatinización y retrogradación provocan modificaciones reológicas del producto. Sólo la descomposición, algunas veces sigue inmediatamente después de la fusión, y así puede presentar un riesgo para las operaciones industriales (Raemy, 2003).

El almidón es el más común de los carbohidratos poliméricos en alimentos. La temperatura de fusión y de transición vítrea son los parámetros más importantes para caracterizar las propiedades físicas del almidón en un amplio intervalo de temperaturas. La gelatinización del almidón ocurre durante el calentamiento del almidón nativo con una suficiente cantidad de agua (Raemy 2003).

En la Figura 10 se muestra el termograma del almidón con bajo e intermedio contenido de agua que presenta múltiples picos de fusión, los cuales han sido interpretados de diferente manera en un gran número de estudios. Las transiciones térmicas sugieren gelatinización y fusión cristalina durante el calentamiento de almidón. Estas transiciones producen dos endotermos M1 y M2 los cuales reflejan que el calor y el agua inducen una desorganización de cristales (Roos, 1995).

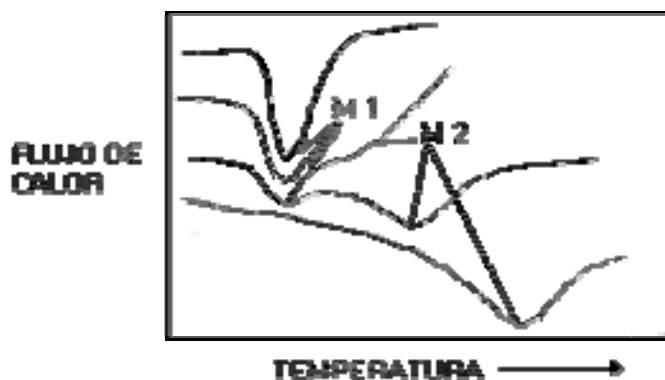


Figura10. Comportamiento térmico del almidón durante la gelatinización (Roos, 1995).

Se asume también que a bajas velocidades de calentamiento, inmediatamente después del pico M1, incrementa la movilidad molecular y hay grandes posibilidades de que las cadenas se reacomoden. Además, la estructura granular se aproxima a un nuevo equilibrio y los cristales menores se funden a M1, lo cual resulta en una fusión a altas temperaturas y la ocurrencia de M2 (Figura 10). Cuando la velocidad de calentamiento fue de 30°C/min solo fue obtenido un solo endothermo; de estos estudios se ha logrado un mejor control durante al procesamiento de alimentos con alto contenido de almidón (Roos, 1995).

## b) Lípidos.

Para los lípidos los principales fenómenos observados son la cristalización, fusión, polimorfismo y oxidaciones efecto de algunos tipos de emulsificantes sobre las características de fusión y cristalización, que pueden observarse claramente en un estudio térmico como el que se muestra en la Figura 11. Solamente la oxidación puede presentar un riesgo en las operaciones industriales ya que podría causar una ignición y producir fuego (Raemy, 2003).

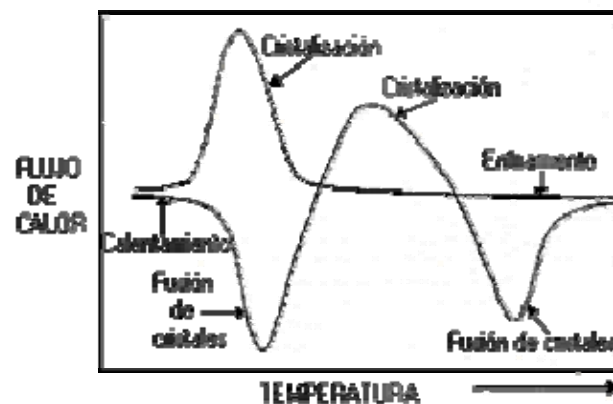


Figura 11. Comportamiento térmico de lípidos (Raemy, 2003).

### c) Proteínas.

El principal fenómeno térmico en las proteínas es la desnaturalización, como se observa en el termograma de la Figura 12. La transición vítrea en las proteínas muestra un pico como si fuera un endotermo; su detección es proporcionada con base en parámetros reológicos obtenidos para la muestra por ejemplo en un análisis térmico dinámico mecánico (Roos, 1995).

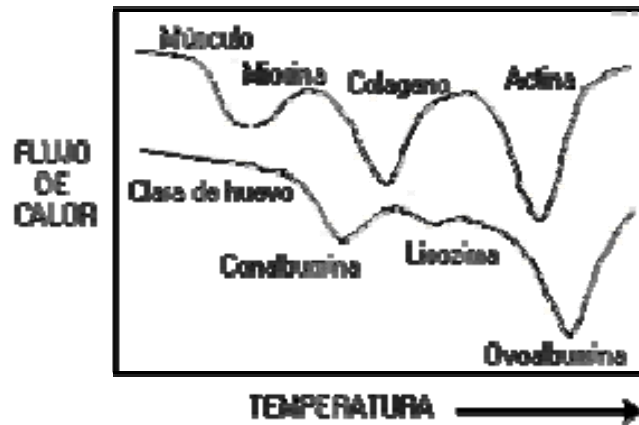


Figura 12. Comportamiento térmico de las proteínas (Roos, 1995).

### e) Alternativas del análisis calorimétrico.

Las técnicas de análisis térmico, proveen información macroscópica de fases y transiciones de estado en alimentos y sistemas biológicos, pero no dan información de heterogeneidades en microestructuras. Conociendo la microestructura local, transformaciones relacionadas con el agua como la separación de fases y sus efectos sobre las velocidades de cambio y estabilidad podemos entender las propiedades y cinética de sistemas amorfos (Roos, 2003).

Hay diversos parámetros que pueden cambiar cuando hay una transición de segundo orden como lo es la transición vítrea, éstos se pueden utilizar para caracterizar la región de transición. En el Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC) un cambio en capacidad calorífica se observa como un paso de cambio en la línea base conforme el material es calentado lentamente a través de la región de transición. Como sería de esperarse un pequeño cambio puede confundirse con otras transiciones del producto. Por ejemplo es

difícil medir la transición vítrea en alimentos congelados debido a que el pico entálpico de fusión del hielo oculta los pequeños cambios de la transición, problemas parecidos se pueden encontrar en alimentos que tienen lípidos que se transforman de sólido a líquido en la región de transición, sin embargo el DSC puede auxiliar con la derivada para resaltar la transición, misma que tiene una interpretación termodinámica (Hartel, 2001). De esta manera transiciones que no se pueden observar en la señal de flujo de calor de un DSC convencional, se pueden resolver con el MDSC utilizando las derivadas (Allop y col.,1998) como se indica en la Figura 13.

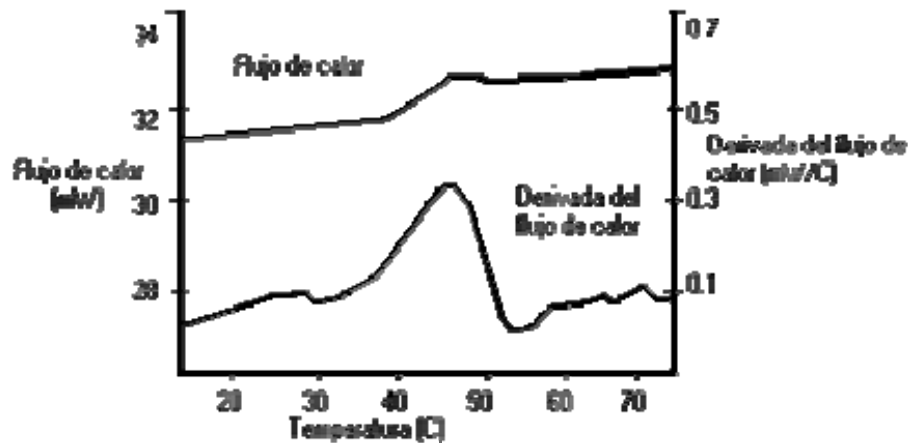


Figura 13. Derivada del flujo de calor (Hartel W. R., 2001).

Matemáticamente se sabe que la derivada de una constante es igual a cero, el flujo de calor en el calorímetro debe ser constante excepto en donde hay algún tipo de transición. Además de resaltar una transición por mínima que sea, la derivada también tiene importancia termodinámica que está relacionada con la energía libre y las transiciones de primero, segundo y orden superior (Allop y col.,1998).

## 1.5 FUNDAMENTOS DE CALORIMETRÍA.

### 1.5.1 Calorímetro diferencial de barrido (DSC).

El DSC determina la temperatura y flujo de calor asociado con las transiciones de materiales como una función del tiempo y la temperatura. Este también provee datos cualitativos y cuantitativos de endotérmos (absorción de calor) y exotérmos (liberación de

calor) en el procesado de materiales durante transiciones físicas que son causadas por cambios de fase, fusión, oxidación y otros relacionados con intercambio de calor. Esta información ayuda a los científicos o ingenieros a la ejecución e identificación de procesos. La mayoría de los estudios calorimétricos son a presión constante, bajo esta circunstancia es mejor usar H en lugar de U y Cp en lugar de Cv. Análogamente a estos cambios uno tiene que utilizar la energía libre de Gibbs G, también llamada entalpía libre, en lugar de la energía libre de Helmholtz F (Verdonck y col. 1999).

En el Cuadro 3 se enlistan los principales efectos detectados por el DSC, así como su naturaleza, es decir, si es endotérmico, exotérmico, o genera algún cambio en la línea base. Transiciones de metaestable a estable, la mayoría de las descomposiciones y reacciones de polimerización que son no reversibles. De aquí que la comparación de la curva de calentamiento con la curva de enfriamiento o tomando un recalentamiento es además informativo como la naturaleza del fenómeno observado. La muestra podría ser pesada después de la experimentación para determinar si ocurre algún cambio en la masa durante la corrida ([www.thermalconsulting.com](http://www.thermalconsulting.com)).

*Cuadro 3 .Efectos detectados en el Calorímetro Diferencial de Barrido\**

<b>ENDOTÉRMO</b>	<b>EXOTÉRMO</b>
Fusión	Cristalización
Deshidratación	Oxidación
Transición Vítrea	Combustión
desnaturalización	Descomposición
Gelatinización	
Pirolisis	

\*Fuente: [www.thermalconsulting.com](http://www.thermalconsulting.com)

En el instrumento el flujo de calor es la diferencia de temperaturas entre la muestra y la referencia la cual es medida, conforme la muestra es calentada a la velocidad requerida, esta diferencia de temperatura es entonces convertida a flujo de calor con el factor de conversión apropiado.

La velocidad de calentamiento también introduce la distinción entre “sensibilidad” y “resolución”. La sensibilidad es una medida de la habilidad para detectar pequeños flujos de calor. Por otra parte la resolución es una medida de la habilidad para resolver una transición en respecto de un intervalo de temperaturas en el cual ocurre.

La señal de flujo de calor en el DSC está compuesta de dos partes: una es el flujo de calor requerido para aumentar la temperatura de la muestra a la velocidad programada y está directamente relacionada con la capacidad calorífica de la muestra; la otra es el flujo de calor que aumenta los procesos cinéticos que pueden ocurrir durante la corrida, por ejemplo los cambios de fase como la fusión, la cristalización así como otras transiciones de segundo orden como la transición vítrea que está asociada a la entalpía de relajación, por lo tanto el flujo de calor puede escribirse de la siguiente forma:

$$\frac{dQ}{dt} = mC_p\beta + f(T, t) \quad (34)$$

donde  $m$  es la masa de la muestra,  $C_p$  es la capacidad calorífica de la muestra con respecto a la línea base, la cual en general es dependiente de la temperatura,  $\beta$  es la velocidad de calentamiento, y  $f(T, t)$  representa el flujo de calor debido a los procesos cinéticos. El término capacidad calorífica de línea base implica que ésta representa el  $C_p$  de la muestra para el cual la estructura se mantiene constante (Zong y col., 2002).

En la transición vítrea, hay un incremento en la capacidad calorífica del estado vítreo  $C_{pg}$  al estado líquido  $C_{pl}$  en aproximadamente una forma *sigmoidal* y de aquí un flujo de calor endotérmico equivalente corresponde al primer término de la ecuación  $mC_p\beta$ , hay también un pico endotérmico visible en el intervalo de transición vítrea resultado de un comportamiento de relajación, el cual refleja su contribución al segundo término de la ecuación  $f(T, t)$ . Mientras que la capacidad calorífica de línea base,  $C_p$  está únicamente definida en la región vítrea ( $C_{pg}$ ) y líquida ( $C_{pl}$ ), donde no hay cambios estructurales (Simon, 2001).

La capacidad calorífica es definida como el calor requerido para aumentar la temperatura de una unidad de masa de la sustancia un grado centígrado, así que el incremento de temperatura  $\Delta T$  para el calor inducido  $Q$  es:

$$\Delta T = \frac{Q}{mC_p} \quad (35)$$

donde  $C_p$  es la capacidad calorífica y  $m$  es la masa de la muestra. A una presión constante, donde el calor inducido es igual al cambio de entalpía, la definición operacional de capacidad calorífica es:

$$C_p = \frac{1}{m} \left( \frac{dH}{dT} \right) = \frac{1}{m\beta} \left( \frac{dH}{dt} \right) \quad (36)$$

Donde  $H$  es la entalpía de la muestra. La cantidad  $dH/dt$  es solo el flujo de calor en un proceso de casi-equilibrio a presión constante y de aquí se puede ver que el  $C_p$  operacional es la suma de  $C_p$  y  $(1/m\beta)f(T,t)$  que es la suma de la línea base y el componente cinético, en otras palabras, en la región de transición vítrea no es posible separar los componentes del flujo de calor y no es significativo el  $C_p$  de la línea base cuando la estructura está cambiando, como es durante la transición (Cao, 1999).

Idealmente la fusión ocurre a una sola temperatura, pero las condiciones de equilibrio nunca ocurren en la práctica; mas aún para polímeros en particular hay un intervalo de temperaturas de fusión correspondiente a la fusión de cristales de diferentes grados de perfección. Por lo tanto, la entalpía de fusión comúnmente se extiende sobre un amplio intervalo de temperaturas (Wunderlich, 1990).



### 1.5.1 Calorimetría diferencial de barrido con modulación de temperaturas (MDSC).

Una modificación a la técnica de análisis térmico convencional es el “DSC-Modulado” o MDSC está patentado y ha sido comercializado por TA Instruments, Inc. El concepto envuelve la imposición de una onda sinusoidal sobre el calentamiento lineal, así que las porciones de cada ciclo son diferentes en las velocidades de calentamiento y enfriamiento, estas señales son convertidas mediante programas manejados por el equipo como lo es la transformada discreta de Fourier (DFT), estos pasos se ilustran mejor en la Figura 14.

Una de las mayores contribuciones de esta técnica de análisis es que el flujo de calor total puede ser separado en dos señales adicionales. Estas dos señales o componentes del flujo de calor son designadas como flujo de calor reversible y no reversible (Reading y col., 1994).

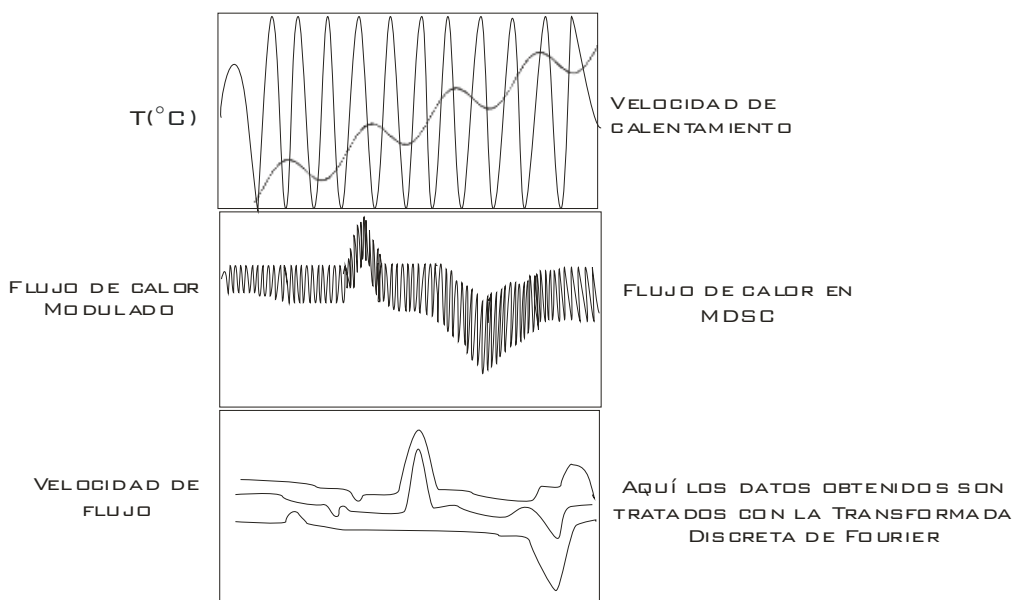


Figura 14. Transformación de las señales en el Calorímetro Diferencial de Barrido Modulado (Turi, 1981).

En el MDSC una modulación de temperatura de amplitud  $A_T$  y frecuencia  $\omega$  es superpuesta a la velocidad de calentamiento  $\beta$ , si la temperatura inicial es  $T_o$ , entonces la temperatura en cualquier tiempo  $t$  esta dada por:

$$T = T_o + \beta t + A_q \text{sen } \omega t \quad (37)$$

Si se asume una modulación sinusoidal, la velocidad de calentamiento instantánea está dada entonces por:

$$q = \frac{dT}{dt} = \beta + A_q \text{sen} \omega \quad (38)$$

Todas las funciones periódicas pueden ser expresadas como la suma de los componentes sinusoidales. Por lo tanto, cualquier función periódica puede ser representada por series infinitas sinusoidales con frecuencias en las armónicas fundamentales a las más altas (Simon, 2001).

Una alternativa es utilizar el procedimiento de transformación de Fourier, la cual transforma datos de tiempo a frecuencia, separando las funciones periódicas dependientes del tiempo en componentes a diferentes frecuencias armónicas.

En general, se puede escribir la entalpía como una función de la temperatura T y la presión P, sólo como podría ser el caso del equilibrio clásico termodinámico. En su lugar se debe incluir la dependencia de H de un parámetro de orden  $\zeta$ .

$$H = Hf(T, P, \zeta)$$

Donde la definición del parámetro de orden será específica para una transición en particular. Por ejemplo, en la región de transición vítrea éste puede ser el exceso de entalpía, mientras que para la cristalización y la fusión puede ser el grado de cristalinidad.

A presión constante la entalpía es una función sólo de T y  $\zeta$ , y la diferencial total puede ser escrita como:

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_{\zeta} dT + \left( \frac{\partial H}{\partial \zeta} \right)_T d\zeta \quad (39)$$

de aquí uno puede derivar la diferencial de H con respecto a T:

$$\frac{\partial H}{\partial T} = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_{\zeta} + \left( \frac{\partial H}{\partial \zeta} \right)_T \frac{\partial \zeta}{\partial T} \quad (40)$$

El subíndice  $\zeta$  y T implica estructura y temperatura constante. El lado izquierdo de la ecuación implica la capacidad calorífica aparente, y donde el primer termino de lado derecho es la capacidad calorífica termodinámica o de línea base.

La igualdad de la capacidad calorífica medida o aparente con la capacidad calorífica de línea base y el segundo término de lado derecho se vuelve cero. Esto ocurrirá bajo condiciones en las cuales el estado estructural de la muestra, identificado por el parámetro de orden, se mantiene constante. La ecuación 40 se multiplica por  $dT/dt$  y se obtiene:

$$\frac{\partial H}{\partial t} = mCp_b \left( \frac{\partial T}{\partial t} \right) + \left( \frac{\partial H}{\partial \zeta} \right)_T \frac{\partial \zeta}{\partial t} \quad (41)$$

Donde el subíndice b se refiere a la capacidad calorífica de línea base, y de aquí que la señal de flujo de calor ( $P_{DSC}$ ) descrita en la ecuación 34 en DSC está dada por:

$$P_{DSC} = mCp_b \beta + \left( \frac{\partial H}{\partial \zeta} \right)_T \frac{\partial \zeta}{\partial t} \quad (42)$$

donde  $\beta$  es la velocidad de calentamiento. El término  $d\zeta/dt$  ha sido escrito proporcional al equivalente  $\beta d\zeta/dT$  en orden para enfatizar que ésta representa la velocidad de cambio del parámetro de orden, el cual es determinado por la cinética del proceso.

Siguiendo con las definiciones de flujo de calor se llega a lo siguiente; la capacidad calorífica aparente, evaluada como el DSC dividida por la velocidad de calentamiento será dependiente del tiempo (y la temperatura), como ya se representó la dependencia del flujo de calor del tiempo y la temperatura en términos de  $f(t,T)$

$$\frac{P_{DSC}}{\beta} = mCp_b + \left( \frac{\partial H}{\partial \zeta} \right)_T \frac{\partial \zeta}{dT}$$

De aquí se define que:

$$\frac{P_{DSC}}{\beta} = mCp_b + \left( \frac{\partial H}{\partial \zeta} \right)_T \frac{\partial \zeta}{\partial T} \quad (43)$$

Lo cual representaría el flujo de calor total ( $HF_{tot}$ ), el flujo de calor reversible ( $HF_{rev}$ ) y el flujo de calor no-reversible ( $HF_{no-rev}$ ) resultando en la siguiente ecuación:

$$HF_{tot} = HF_{rev} + HF_{no-rev} \quad (44)$$

Y  $HF_{no-rev}$  representa los procesos cinéticos y es calculado por efecto de histéresis como sigue:

$$HF_{no-rev} = HF_{tot} - HF_{rev}$$

Entonces la señal  $P_{MDSC}$  del MDSC está dada por:

$$P_{MDSC} = mCp_b [\beta + A_q \omega \cos \omega t] + \left( \frac{\partial H}{\partial \zeta} \right)_T \frac{\partial \zeta}{\partial T} [\beta + A_q \omega \cos \omega t] \quad (45)$$

La cual puede ser escrita de la ecuación como:

$$P_{MDSC} = P_{DSC} + \left[ mCp_b + \left( \frac{\partial H}{\partial \zeta} \right)_T \frac{\partial \zeta}{\partial T} \right] A_q \omega \cos \omega t \quad (46)$$

Con la ecuación 46 se puede identificar los dos componentes que contribuyen a la señal del MDSC. El primer término de lado derecho es el mismo que el DSC (ec. 34), y es un flujo de calor que ha sido dependiente de la velocidad de calentamiento, éste da un aumento en la capacidad calorífica que es en general dependiente del tiempo y de la temperatura (Jones y col., 1997).

El segundo componente es el flujo de calor modulado. En general, esto es complicado por el segundo término en los corchetes, el cual representa la contribución a la capacidad calorífica de los cambios estructurales, y asociados a los cambios de entalpía que ocurren durante el periodo de modulación, para evaluar esta contribución es necesario conocer la cinética de la dependencia del tiempo y la temperatura con los cambios estructurales (Zong y col., 2002).

Sin embargo, se asume que se puede omitir este término, entonces la amplitud de la segunda modulación, componente del flujo de calor puede ser escrito como:

$$A_{HF} = mCp_b A_q \omega \quad (47)$$

Si la amplitud de la modulación del flujo de calor es:

$$A_q = A_T \omega$$

Se puede definir una capacidad calorífica aparente de ese flujo de calor modulado como:

$$Cp_b = \frac{A_{HF}}{mAq} = \frac{1}{m\beta} \frac{dH}{dt}$$

El MDSC define una capacidad calorífica compleja  $Cp^*$  como la razón da la amplitud del flujo de calor específico y la velocidad de calentamiento (Wunderlich y col., 1999)

$$Cp^* = \frac{A_{HF}}{mA\dot{q}} \quad (48)$$

Por lo tanto,  $Cp^*$  es complejo en el sentido de que tiene dos componentes, uno en fase con la velocidad de calentamiento modulada ( $Cp'$ ) y el otro fuera de fase ( $Cp''$ ) definido como:

$$Cp' = Cp^* \cos \theta \quad (49)$$

$$Cp'' = Cp^* \sin \theta \quad (50)$$

Donde  $\theta$  es el ángulo de fase (Simon, 2001).

Por otra parte se verifica como se comporta la entropía si existen variaciones de temperatura, presión o en el parámetro de orden.

$$S = Sf(P, T, \zeta)$$

Considerando un proceso a presión constante se tiene

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\zeta, P} dT + \left( \frac{\partial S}{\partial \zeta} \right)_{T, P} d\zeta \quad (51)$$

Se multiplica por T y se divide entre dT para obtener

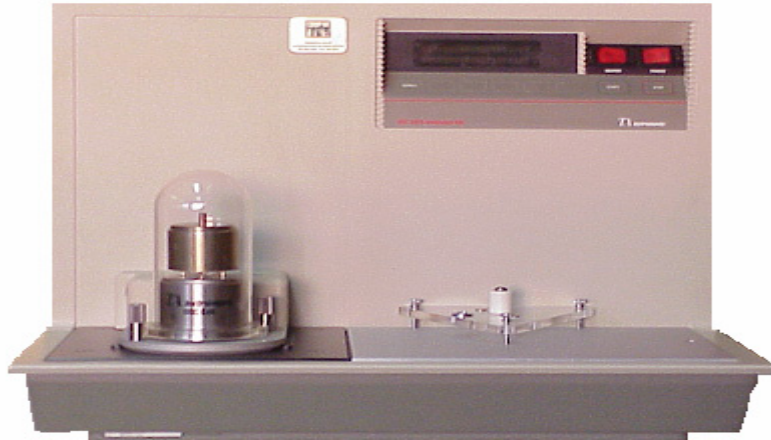
$$T \left( \frac{dS}{dT} \right) = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\zeta} T + \left( \frac{\partial S}{\partial \zeta} \right) \left( \frac{d\zeta}{dT} \right) T \quad (52)$$

$$Cp^* = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\zeta} T + \left( \frac{\partial S}{\partial \zeta} \right)_{T,P} \left( \frac{\partial \zeta(t)}{\partial T} \right) \quad (53)$$

Donde Cp\* es la capacidad calorífica compleja, el primer termino del lado derecho corresponde a la capacidad calorífica estática o en fase (Cp') y el segundo término a la capacidad calorífica dinámica o fuera de fase (Cp''). El Cp en fase (Cp') se considera el Cp rev= Cp\*= Cp<sub>linea base</sub>. Esto podría aparentar ser una aproximación más lógica que separando el flujo de calor total en reversible y no reversible (Schawe, 1997).

## 1.6 OPERACIÓN DEL CALORÍMETRO DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) 2920 TA-INSTRUMENTS.

El DSC tiene dos partes principales: el instrumento 2920, y las celdas, el cual contiene los sensores de temperatura para monitorear el diferencial del flujo de calor y temperatura, el instrumento completo se ilustra en la Figura 15.



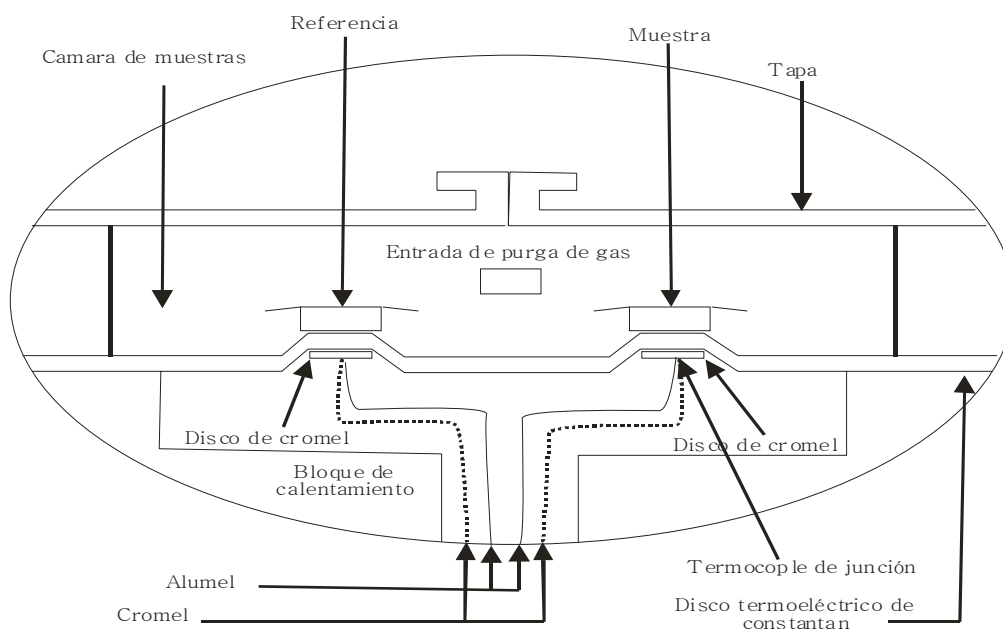
*Figura 15. Calorímetro Diferencial de Barrido 2920*

La doble celda del DSC es una celda que es capaz de analizar dos muestras simultáneamente, ésta se muestra en la Figura 16. La celda realiza las mismas funciones de una estándar, las muestras se sitúan sobre la plataforma de un disco de constantan, y el calor es transferido a través del disco a la muestra y a la referencia.



*Figura 16. Celda del Calorímetro diferencial de Barrido 2920*

Los discos de constantan son un elemento primario de transferencia de calor. El calor es transferido a través de éstos a la charola de la muestra y la referencia. La diferencia del flujo de calor entre la muestra y la referencia es monitoreado por el *cromel* (área de los termocoples de constantan) una descripción más detallada se muestra en la Figura 17.



*Figura 17. Componentes de la celda del DSC 2920 (Hatakeyama, 1998)*

La muestra y la referencia se colocan sobre plataformas elevadas preformadas en el disco de constantan (Figura 17), el cual sirve primeramente para la transferencia de calor de la temperatura programada. Tradicionalmente, la temperatura del horno aumenta o disminuye en un perfil lineal y el resultado de la diferencial de flujo de calor entre la muestra y la referencia es monitoreada por los termocoples (Coleman y col., 1996). Esos termocoples están conectados en serie y miden la diferencia de flujo de calor usando la ley del equivalente térmico de Ohm:

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{\Delta T}{R_D}$$



Donde:

$dQ/dt$  = flujo de calor

$\Delta T$  = diferencia de temperatura entre la referencia y la muestra

$R_D$  = resistencia térmica del disco de constantan.

En el DSC modulado se utiliza el mismo flujo de calor de la celda del DSC, pero se sobrepone una modulación de temperaturas sinusoidal en la temperatura lineal.

#### a) Selección del tamaño de muestras.

El peso de la muestra en el DSC está en un intervalo de 5 a 20 mg. Si se determina la pureza el tamaño de la muestra requerida es recomendado de 1 a 3mg, la especificación de la selección del tamaño de muestra según el tipo de medición se detalla en la Cuadro 4.

*Cuadro 4. Selección del tamaño de muestra\**

TIPO DE MEDICIÓN	TAMAÑO DE LA MUESTRA (mg)	VELOCIDAD DE CALENTAMIENTO (°C/min)
Transición vítrea	10 a 20	10 a 20
Punto de fusión	2 a 10	5 a 10
Cinética	5 a 10	5 a 20
Cinética ASTM	*	0.5 a 20
Capacidad calorífica	10 a 70	20 <sup>+</sup>
Pureza	1 a 3	0.5 a 1
Cristalinidad o estabilidad oxidativa	5 a 10	5 a 10
* La masa es inversamente proporcional a la velocidad de calentamiento. Usar grandes masas a velocidades lentas y pequeñas masas a velocidades altas		
<sup>+</sup> Excepto para DSC modulado		

\* Fuente: Manual de operación DSC 2920, TA-Instruments, 1998

## b) Selección de la charola.

Las charolas de aluminio se pueden usar en la mayoría de los experimentos. Charolas de platino, de cobre, de oro son comúnmente usadas cuando la muestra reacciona con el aluminio o tiene una transición en una región de 600 a 725°C; las charolas hechas de grafito se emplean cuando hay interacciones entre la muestra y el metal.

La máxima temperatura de operación del DSC es 725°C. Para las charolas de aluminio la máxima temperatura a la que se trabaja es 600°C, la especificación del tipo de charola según las temperaturas a manejar se muestra en la tabla 5.

*Cuadro 5. Selección del tipo de charola\*\**

TIPO DE CHAROLA	INTERVALO DE TEMPERATURAS DE USO (°C)
Aluminio	-180 a 600
Cobre	-180 a 725
Oro	-180 a 725
Platino	-180 a 725
Grafito	-180 a 725
Aluminio (Índice de Sólidos Grasos)	-180 a 600

\*\*Fuente: Manual de operación DSC 2920, TA-Instruments, 1998

Se puede determinar también la configuración de la charola, dependiendo de los requerimientos del experimento, las muestras pueden ser contenidas en:

- Charolas no herméticas
- Charolas herméticas
- Charolas abiertas (es la charola con la muestra sin la tapa)

Es importante saber que la presencia de agua en los alimentos genera problemas en la medición, especialmente la evaporación de ésta durante la experimentación (De Meuter y col., 1999) por lo que es necesario en ocasiones perforar la charola de la muestra.

### **1.6.1 Operación del Calorímetro Diferencial de Barrido con Modulación de Temperatura.**

El DSC Modulado es una opción para el DSC 2920. El MDSC es usado para estudiar las mismas propiedades del material que el DSC convencional, incluyendo: temperaturas de transición, fusión y cristalización y capacidad calorífica. Sin embargo, el MDSC también tiene capacidades únicas que incrementan la cantidad de información que puede ser obtenida de un experimento en DSC, entre estas capacidades incluye:

- Medición del  $C_p$  y flujo de calor en un solo experimento
- Separación de transiciones complejas en componentes más fácilmente interpretables
- Incremento de la sensibilidad para la detección de transiciones.
- Incremento de la resolución de transiciones sin pérdida de sensibilidad.
- Incrementa la exactitud en la medición de la cristalinidad de polímeros.
- Determinación directa de la conductividad térmica.

Los problemas asociados con las mediciones en el DSC caen dentro de tres categorías generales. En orden de importancia son: análisis de transiciones complejas, necesidad de incrementar la sensibilidad; y necesidad de incrementar la resolución (Hatakeyama y Zhenhai, 1998).

La mayoría de las transiciones son complejas debido al hecho de que involucran múltiples procesos. Ejemplos incluyen la relajación entálpica que ocurre en la transición vítrea y la cristalización de estructuras amorfas o cristalinas metaestables previa o durante la fusión. La entalpía de relajación es un proceso endotérmico que puede variar en magnitud dependiendo de la historia térmica del material. Bajo algunas circunstancias la transición vítrea puede ser parecida a la transición de fusión. Simultáneamente la cristalización y la fusión hacen ciertamente imposible la determinación real de la cristalinidad de la muestra en experimentos previos en DSC.

Cuando ocurren transiciones múltiples en un mismo intervalo de temperaturas, resulta confuso y se interpreta erróneamente, el MDSC elimina este problema por que separa la señal del flujo de calor total en la capacidad calorífica y los componentes cinéticos (Manual de operación DSC 2920, TA-Instruments, 1998).

### 1.6.2 Señales de deconvolución.

La deconvolución de una señal es el proceso de separación de la señal de datos (temperatura y flujo de calor modulados) en su promedio y amplitud (cambio total en temperatura y flujo de calor). En el MDSC esta separación de la señal se lleva a cabo por una técnica matemática conocida como la Transformación Discreta de Fourier (DFT por sus siglas en inglés).

La técnica de la DFT es usada para determinar la amplitud medida en la temperatura de la muestra y la modulación del flujo de calor por comparación de los datos modulados con respecto a una referencia que es el seno de una onda en la misma frecuencia.

El software de DFT en el instrumento mide continuamente la amplitud de la modulación del seno de la onda en las señales de temperatura de la muestra y el flujo de calor. Utilizando esas amplitudes, la señal de la capacidad calorífica puede ser calculada por la siguiente ecuación:

$$C_p = K_{C_p} * (Q_{amp} / T_{amp}) * (Periodo / 2\pi)$$

Donde:

$C_p$  = capacidad calorífica (mJ/°C)

$K_{C_p}$  = Constante de calibración de la capacidad calorífica

$Q_{amp}$  = Amplitud del flujo de calor (mW)

$T_{amp}$  = Amplitud de la temperatura (°C)

Periodo = Periodo de modulación (segundos)

Dada la señal de la capacidad calorífica ( $C_p$ ), el flujo de calor reversible es calculado multiplicando el  $C_p$  por la velocidad de calentamiento programada.

### 1.6.3 Selección del modo y señales en el MDSC.

Para usar el MDSC hay que seleccionar el modo de operación. Inmediatamente después de seleccionar el modo del MDSC una lista de las señales posibles aparece en una ventana, éstas y sus unidades se muestran en la Cuadro 6.

*Cuadro 6. Señales en el Calorímetro diferencial de Barrido Modulado\**

NOMBRE	UNIDADES PREDETERMINADAS	DEFINICIÓN
Tiempo	min.	Tiempo desde que empieza la corrida
Temperatura	°C	Promedio de la temperatura de la muestra
Flujo de calor	mW	Flujo de calor total
Temperatura modulada	°C	Temperatura medida de la muestra
Flujo de calor modulado	mW	Flujo de calor medido
Seno del ángulo de referencia	radianes	Seno del ángulo de la onda de modulación
Flujo de calor reversible	mW	Componente de la capacidad calorífica deconvolucionada del flujo de calor total.
Flujo de calor no-reversible	mW	Componente cinético del flujo de calor
Capacidad calorífica	mJ/°C	Capacidad calorífica deconvolucionada
Amplitud de la temperatura	°C	Amplitud de la temperatura modulada
Amplitud del flujo de calor	mW	Amplitud de la modulación del flujo de calor

\*Fuente: Manual de operación DSC 2920, TA-Instruments, 1998

En el MDSC hay seis señales seleccionadas predeterminadamente (tiempo, temperatura, modulación de temperatura, modulación de flujo de calor y seno del ángulo de referencia). Seleccionando algunas señales puede uno reducir el tamaño de la cantidad de datos en el resultado. Seleccionando más señales puede uno aumentarlos.

La temperatura modulada, el flujo de calor modulado y la referencia del seno del ángulo son señales básicas del MDSC y se requieren para futuras deconvoluciones de datos.

Para la mayoría de los datos no es necesario volver a analizar el archivo con un nuevo tipo de programa de análisis de datos. Además el almacenamiento de las siguientes señales se recomienda para proveer de información completa en un documento lo más pequeño posible:

- Tiempo
- Temperatura
- Flujo de calor
- Flujo de calor reversible
- Flujo de calor no reversible
- Capacidad calorífica

#### **a) Segmentos de modulación.**

El segmento de modulación es utilizado para crear métodos en el MDSC. Estos segmentos permiten la entrada de parámetros de modulación amplitud y periodos (frecuencia), para ser usados con segmentos subsecuentes de rampa o isoterma. El segmento modulado tiene el siguiente formato:

Modulación  $\pm$  <amplitud> °C cada <periodo> segundos

Donde:

<Amplitud> es el pico de la modulación en temperatura (0.0 a 10.0)

<Periodo> es el tiempo del ciclo de modulación (10.0 a 100.0 segundos)

Por ejemplo:

Modulación  $\pm$  0.500 °C cada 40 segundos.

Cuando la amplitud de la modulación es cero el flujo de calor reversible, la capacidad calorífica, la amplitud de la temperatura y del flujo de calor son todas almacenadas como cero.

Un método típico del MDSC incluye los siguientes segmentos:

1. Equilibrio a 0°C
2. Modulación  $\pm 1^\circ\text{C}$  cada 60 segundos
3. Isotherma por 5 minutos
4. Rampa  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta  $280^\circ\text{C}$

#### **b) Selección de la amplitud de la modulación.**

El propósito del parámetro de amplitud en el segmento modulado es para seleccionar la magnitud de la modulación de la temperatura del seno de la onda. Más específicamente, la amplitud de la modulación de la temperatura es la máxima temperatura positiva o negativa que excursiona en grados del perfil de temperatura bajo la línea durante un ciclo de modulación. La amplitud de modulación puede variar de 0 a  $\pm 10^\circ\text{C}$ .

La modulación de temperatura impuesta sobre el perfil de temperatura bajo la línea producirá un acompañamiento de la modulación en la velocidad bajo la línea de enfriamiento y calentamiento. Esta modulación de temperatura y la oscilación resultante del flujo de calor que es deconvolucionada por el MDSC para producir las señales de flujo de calor reversible, no reversible y capacidad calorífica.

Una amplitud apropiada de la temperatura modulada depende de la medición que se va a hacer. Una amplitud de  $\pm 1^\circ\text{C}$  es viable para calentamiento, enfriamiento o experimentos isotérmicos. Amplitudes grandes podrían ser usadas cuando se están midiendo muchos picos de transición vítrea y pequeñas amplitudes podrían ser usadas para analizar la fusión.

La más pequeña amplitud recomendada es  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ . Amplitudes más pequeñas de  $\pm 0.03^\circ\text{C}$  podrían causar dificultades de control. En particular, periodos cortos requieren amplitudes

más pequeñas que los periodos largos. Para verificar una modulación correcta se elaboran los gráficos de Lissajus.

### **c) Selección del periodo de modulación.**

El propósito del parámetro “periodo” en el segmento de modulación es seleccionar la longitud en un periodo de un ciclo (el periodo es el inverso de la frecuencia de modulación). El periodo de oscilación puede variar de 10 a 100 segundos y es automáticamente controlado.

Los periodos a usar en un experimento dependen de muchos factores. En general los periodos pueden ser lo suficientemente largos para proveer la cantidad de calor transferido entre la muestra y el sensor, pero lo suficientemente cortos para permitir una razonable cantidad de ciclos de modulación durante una transición.

Para la mayoría de las transiciones, se recomienda que las condiciones mantengan un mínimo de cuatro ciclos de modulación ocurriendo durante un evento. Un periodo de 60 segundos se sugiere como un punto de inicio para una experimentación inicial. Los periodos largos dan mediciones más exactas.

### **d) Selección de la velocidad de calentamiento.**

Las velocidades de calentamiento rápidas, reducen el tiempo del experimento e incrementan la sensibilidad en DSC, mientras que generalmente sacrifican la resolución. En el MDSC hay un efecto más importante de la velocidad de calentamiento. Esta contribuye al número de ciclos de modulación que ocurren durante una transición.

Para conseguir una separación apropiada del flujo de calor durante una transición, se requiere de un mínimo de cuatro ciclos. Además, si la transición es solamente en  $10^{\circ}\text{C}$ , la velocidad de calentamiento debería ser no mayor a  $2.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  (asumiendo un periodo de 60 segundos).



En la práctica el MDSC puede ejecutarse a cualquier velocidad de calentamiento o enfriamiento, sin embargo, velocidades de  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  o menores se recomiendan para la mayoría de los trabajos.

La amplitud y el periodo de modulación, a lo largo de la velocidad de calentamiento promedio, es seleccionada por el operador. El intervalo típico de los parámetros de operación podrían ser velocidades de calentamiento menores a  $5^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ , usando un periodo de 10 a 100 segundos y una amplitud de 0.01 a  $3.0^{\circ}\text{C}$ . Es importante que haya varios o por lo menos cinco ciclos completos programados sobre un intervalo de temperaturas para cualquier investigación (Hatakeyama y Zhenhai., 1998).

#### **e) Consideraciones especiales.**

- **Rampa de inicio de temperatura.**

La amplitud de la modulación es medida y controlada por el DSC modulado. El control de oscilaciones no es perjudicial para el flujo de calor, porque la temperatura actual y el flujo de calor son medidos y usados en la deconvolución calculada. Generalmente esas oscilaciones estarán entre 5 a 10 minutos después de empezar el método del segmento.

Cuando un de MDSC o un segmento de isoterma inicia la ejecución la amplitud de la modulación incrementa gradualmente sobre el primer periodo de modulación arriba del nivel especificado para prevenir un sobrecalentamiento.

La señal de flujo de calor de la rampa de MDSC inicia parecido a una transición vítrea con un pico de relajación. Todos los datos previos vuelven a establecer la línea base podrían ser normalmente descontinuados. Cualquier posibilidad de estabilización de la amplitud afecta la calidad de la transición, empieza el rampa a una temperatura que proveerá a 5 ó 10 minutos de estabilización tiempo previo a la transición de interés.

- **Rampa final de temperatura.**

El rampa calentamiento/enfriamiento MDSC es controlado por la velocidad de calentamiento. Los datos de temperatura deconvolucionada aparecerán para terminar 1.5 ciclos cortos de modulación del rampa final de temperatura debido al proceso de deconvolución.

- **Isoterma MDSC.**

Una característica del MDSC es la habilidad para ejecutar experimentos isotérmicos DSC que monitorea cambios en la capacidad calorífica tales como eventos isotérmicos, exotérmicos contra tiempo. En este caso la señal reversible será cero debido a que la velocidad de calentamiento de línea base es cero.

#### **1.6.4 Parámetros generales de operación de MDSC.**

1.- Mantener la siguiente metodología experimental

En orden para dar tiempo para entrar al sistema hay que equilibrar a la temperatura de inicio, un segmento de isoterma por 5 minutos es recomendado.

- a. Equilibrio a la temperatura de inicio
- b. Modulación de  $\pm 1.0^{\circ}\text{C}$  cada 60 segundos
- c. Isoterma por 5 minutos
- d. Rampa  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  hasta la temperatura final.

2.-Usar una amplitud de  $\pm 1.0^{\circ}\text{C}$

3.-Usar un periodo de oscilación de 40 a 60 segundos

4.-Colocar la velocidad de calentamiento de 1 a  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

Estos equipos se usan en el análisis térmico y tienen aplicación en el área de alimentos, farmacia y en la industria química (Manual de operación DSC 2920, TA-Instruments, 1998).

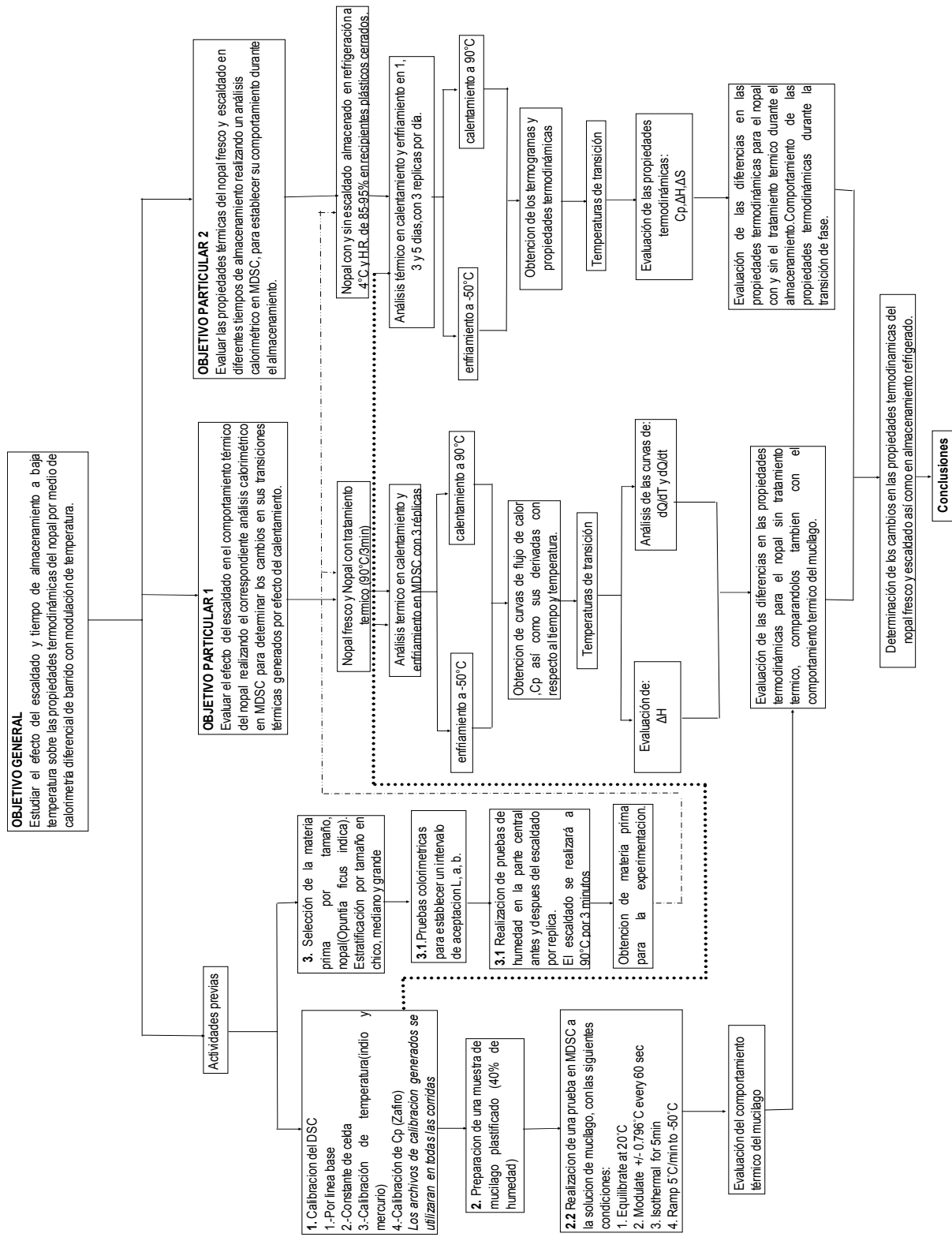
## **CAPÍTULO II. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.**

### **2.1. Descripción de la metodología experimental.**

Los experimentos realizados en este proyecto se esquematizan en el cuadro metodológico donde se parte del objetivo general para desglosar toda la serie de actividades que llevan a la solución de dicho objetivo, éste es subdividido en tres partes, la primera son las actividades preliminares donde se realizan pruebas básicas que ayudan a la selección de la materia prima con la cual se trabajó en la experimentación primeramente se realizó una selección por tamaño, color y contenido de humedad antes y después del escaldado (el escaldado aplicado fue de 90°C por 3 minutos), siendo este último determinante para ubicar el lugar de toma de muestra en el nopal. También se realizó la calibración del calorímetro la cual se hizo para línea base, constante de celda, calibración de temperatura y de capacidad calorífica, aquí es donde se generó el archivo de calibración que se utilizará para todos los experimentos. Como otra actividad previa se realizó también la corrida calorimétrica del mucílago del nopal (*opuntia ficus indica*) para ayudar a la interpretación de algunos de los eventos térmicos que se presentan en el nopal. Al mucílago se le realizó una determinación de humedad la cual resultó de un 8 %.

Posteriormente se desarrollan las actividades para los objetivos particulares. En el objetivo particular 1 se realizan las corridas calorimétricas para el nopal fresco y con tratamiento térmico donde se analizan las curvas de flujo de calor y capacidad calorífica en ambas muestras así como las derivadas con respecto al tiempo y a la temperatura de dichos gráficos, éstos son necesarios para verificar las temperaturas de transición y las diferencias que hay entre uno y otro los experimentos se realizaron por triplicado y la interpretación que se consigue al final, fue por medio de fundamentos termodinámicos y de calorimetría que se revisan en antecedentes.

En el objetivo particular 2 se realizaron las corridas calorimétricas del nopal fresco y escaldado durante el almacenamiento de 1, 3 y 5 días, en cada muestra se realizó un análisis térmico por día seleccionado, mientras los nopales están almacenados en refrigeración a 4°C y una humedad relativa entre 85 y 90% y entonces se evalúan propiedades como la entalpía y la entropía de cambio de fase así como la capacidad calorífica de las muestras. Una vez obtenidos los resultados experimentales se analizaron y se llegó a las conclusiones del estudio.



**Figura 18. Cuadro Metodológico**

## **2.2. Actividades metodológicas.**

### **Actividad previa 1.**

#### **Calibración del Calorímetro Diferencial de Barrido.**

Para obtener datos experimentales exactos y precisar resultados se debe calibrar el DSC, y de esta manera obtener un archivo de calibración.

##### ***a) Calibración de la línea base.***

Esta calibración lleva a cabo el calentamiento de la celda vacía en un intervalo de temperatura donde se determinará la pendiente. La celda se calienta idealmente de 25 a 400°C. Aquí la señal de flujo de calor debe ser cero debido a que no hay charolas de muestra en la celda y dicho valor debe ser el mínimo de la pendiente, es decir, mientras más se aproxime a cero es más correcto.

Calibración de la Línea Base a 5°C/min de 50 °C hasta 250°C. Una calibración extra para bajas temperaturas se realizó con mercurio.

##### ***b) Calibración de la constante de celda.***

Esta calibración está basada en la corrida de un material conocido (por ejemplo Indio) el cual es calentado hasta el punto de fusión, el cálculo del calor de fusión se compara con datos teóricos. Teóricamente, una muestra estándar podría fundir a una temperatura constante. Como la fusión requiere más calor hay una diferencia de temperaturas entre la muestra y el termocople de la muestra. La resistencia térmica entre esos dos puntos como la pendiente sobrepuesta de la gráfica de flujo de calor contra la curva de temperatura en el pico de fusión. Esos valores son usados para cinética y cálculos puramente para corregir esta resistencia térmica.

También se realizó la calibración de la constante de celda con *Indio* bajo las siguientes condiciones:

Equilibrio = 56°C

Modulación = 0.796°C cada 60 segundos

Rampa = 5°C/min hasta 206°C

***c) Calibración de la capacidad calorífica (Cp).***

Se requiere de una calibración adicional para la capacidad calorífica para la medición exacta de la capacidad calorífica y para la apropiada separación del flujo de calor total en los componentes reversible y no reversible. La calibración de la capacidad calorífica es realizada por el análisis de la capacidad calorífica de una muestra conocida y comparando la capacidad calorífica calculada a el valor reportado en la literatura sobre un rango de temperaturas de interés.

La calibración del Cp se realiza con discos de 25mg de zafiro en el intervalo de temperaturas recomendado para el equipo, las condiciones de calibración fueron las siguientes:

Equilibrio = 50°C

Isoterma = 5 minutos

Modulación = 0.796°C cada 60 segundos

Rampa = 5°C/min hasta 206°C

Donde se obtiene un promedio de los valores de Cp observados, además, de sacar un promedio de Cp en los mismos valores de temperatura de los que son reportados en la literatura, finalmente se saca un valor de constante de Cp, definido en la siguiente ecuación:

$$K(Cp) = \text{Valor teórico/Valor observado}$$

Donde k(Cp) es el nuevo valor que se va a colocar en parámetros de calibración.

## Actividad previa 2.

**Preparación de las corridas calorimétricas del mucílago.** El mucílago fue obtenido de nopales *Opuntia ficus indica*, y donado para este estudio por la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, su extracción y la purificación es reportada por Medina y col. (2000).

Se preparó una muestra de 10 mg mucílago (con un contenido de humedad del 8%) a la cual se le adicionó 6 mg agua (42% de humedad total de la muestra). La muestra se colocó en la charola hermética de aluminio se dejó reposar 24 horas para que solubilizara totalmente (García, 2002) y se llevó a experimentación bajo los siguientes parámetros:

1. Equilibrio a 20°C
2. Modulación +/- 0.796°C cada 60 segundos
3. Isoterma 5min
4. Rampa 5°C/min a -50°C
5. Rampa 5°C/min a 90°C

Procedimiento experimental:

En todos los procedimientos experimentales en DSC se deben de seguir los siguientes lineamientos.

- a. Seleccionar y preparar la muestra. Esto involucra la preparación del tamaño y peso apropiado de la muestra
- b. La selección del tipo de material de la charola y la encapsulación de la muestra en la charola.
- c. Dar condiciones experimentales a través del controlador-TA.
- d. Creación y selección del método térmico del controlador.
- e. Colocar los accesorios externos requeridos (purga de gas, línea de nitrógeno).
- f. Empezar la experimentación.



### **Actividad previa 3.**

**Selección de la materia prima.** Se seleccionó un lote (una caja) de nopales de la variedad negro (*opuntia ficus indica*) y se realizó una estratificación por tamaño en chico, mediano y grande tomando un intervalo de tamaño para cada uno de éstos los tamaños considerados en esta estratificación se muestran a continuación:

Nopal chico: 18-20 cm de longitud

Nopal mediano: 21-23 cm de longitud

Nopal grande: 24-29 cm de longitud

### **Actividad previa 3.1.**

**Determinación de color.** La determinación de color se llevó a cabo en un colorímetro Minolta, modelo CR-300, por el sistema HunterLab que representa la cromaticidad en coordenadas rectangulares. Los valores “a” en abscisas se mueven desde los valores negativos para el verde a valores positivos para el rojo, los valores “b” en coordenadas van desde el azul hasta el amarillo y el parámetro “L” representa la luminosidad de reflexión nula ( $L=0$ ) a reflexión difusa ( $L=100$ ). El instrumento se estandarizó por medio de una baldosa blanca de cerámica. Las medidas de color se realizaron en la piel en la zona superficial del nopal, con tres replicas para cada tratamiento.

### **Actividad previa 3.2.**

**Determinación de humedad.** Se tomó una muestra de 3 nopales chicos, 3 medianos y 3 grandes a los cuales se les realizó el siguiente tratamiento:

- a) Estratificación de las muestras en forma individual seccionando cada nopal en tres partes: inferior, media y superior considerando el centro de cada una de éstas para toma de muestra.

- b) Se tomó una muestra de 1 gramo de la parte central de cada uno de los estratos.
- c) Se determinó la humedad de estas muestras por termobalanza a 75°C.
- d) Posteriormente los otros tres nopales se sometieron a un escaldado de 90°C por 3 minutos para finalmente tomarles una muestra de la parte central de cada estrato y realizarles la prueba de humedad.

### **Actividades para el objetivo particular 1.**

Realizar el escaldado de los nopales que serán evaluados con este pretratamiento (actividad previa 3.1). Toma de la muestra de nopal fresco y posteriormente del escaldado para realizarles el análisis térmico con parámetros y condiciones iguales que la muestra de mucilago que son las siguientes:

#### Preparación de la muestra

- Se prepararan 16mg de muestra de nopal escaldado y sin escaldar las condiciones de la prueba fueron las siguientes:
  1. Equilibrio a 20°C
  2. Modulación +/- 0.796°C cada 60 segundos
  3. Isotherma por 5min
  4. Rampa 5°C/min a -50°C
  5. Rampa 5°C/min a 90°C
  
- Los termogramas básicos que se analizaran serán los siguientes:
  - a) Flujo de calor total
  - b) Flujo de calor reversible
  - c) flujo de calor no-reversible
  - d) Cprev

De la señal de flujo de calor reversible se evaluará el cambio en Cp en las regiones de transición, mientras que los efectos cinéticos como la entalpía de relajación se evalúan en la señal de flujo de calor no-reversible.

### **Actividades para el objetivo particular 2.**

Los nopales fueron almacenados en refrigeración a 4°C, con una humedad relativa entre 85-90% condiciones que son las recomendadas para conservar el nopal por mas tiempo (Ángeles y Laguna, 1991) y además se considero guardar las muestras recipientes de plástico tapados uno para los nopales frescos y otro para los nopales escaldados para también evitar cualquier contaminación externa y el contacto directo del aire. Las pruebas realizadas el primer día se consideran también para el objetivo particular 1, los nopales se almacenaron a partir de ese mismo día y posteriormente se volverán a realizar pruebas calorimétricas de los nopales al tercer y quinto día de almacenamiento.

En el Cuadro 7 se pueden observar los días en que se realizaron las pruebas calorimétricas.

*Cuadro 7. Días de toma de muestra*

<b>MUESTRA</b>	<b>Día 1</b>	<b>Día 2</b>	<b>Día 3</b>	<b>Día 4</b>	<b>Día 5</b>
Sin/trat. térmico	Toma de muestra		Toma de muestra		Toma de muestra
Con/trat. térmico	Toma de muestra		Toma de muestra		Toma de muestra

Los días marcados como toma de muestras, se realizaron las corridas calorimétricas considerando en todos los casos las mismas condiciones y parámetros de control del calorímetro que en la muestra de mucílago la cual fue analizada en actividades previas.

## CAPÍTULO III. ANÁLISIS DE RESULTADOS

### 3.1. Resultados de las pruebas de selección de materia prima.

En la selección de materia prima se obtuvieron los siguientes parámetros que deben de cumplir los materiales con los cuales se va a trabajar:

Los nopales fueron seleccionados como medianos de 21 a 23 centímetros de longitud y se considera la parte central de éstos como un punto muy sensible a los cambios estructurales por tratamiento térmico

Se seleccionaron nopales medianos para tomar la muestra de la parte central debido a que al aplicar el tratamiento térmico en las muestras se tenía un mayor efecto en materiales con estas características. En la Figura 19 se muestra el comportamiento del contenido de humedad determinado en termobalanza para las muestras tomadas de la parte central del nopal chico, mediano y grande.

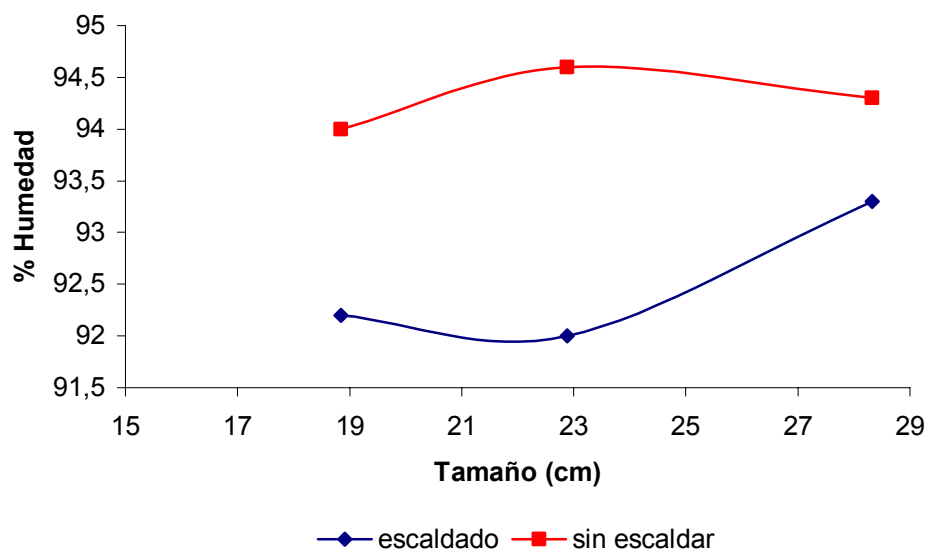


Figura 19. Humedad de nopales frescos y escaldados en la parte media.

Como se puede observar en la Figura 19 al realizar el pretratamiento disminuye el porcentaje de humedad de la muestra, siendo más sensible la parte central de la muestra. A este respecto se puede mencionar algunos efectos del escaldado como son gelatinización de almidones, alteración de membranas plasmáticas y pared celular lo que genera una liberación del agua contenida en las vacuolas y algunas sustancias solubles, modificación de pectinas, desnaturalización de proteínas citoplasmáticas y nucleares y la distorsión de cloroplastos y cromoplastos (Fellows, 1994).

La determinación de color se realizó para tener otro parámetro de control sobre la materia prima la cual se trabajó, por lo tanto habiendo seleccionado nopales medianos para ser estudiados en la parte central estuvieron dentro de los parámetros de color siguientes:

**L = 64-65:** En el caso del nopal el parámetro luminosidad (L) presenta valores aproximados a 64 cuando éste es fresco y por lo tanto apto para consumo humano.

**a = 38 – 40:** este intervalo está dentro de la zona verde claro en concordancia con los valores de b.

**b = 10-13:** Al interceptarse este intervalo de colores con “a” el resultado es un color verde claro.

Estas medidas de color se realizaron en la piel en la zona superficial del nopal y en la parte central del material.

### **3.2 Calibración del Calorímetro Diferencial de barrido Modulado.**

#### **a) Calibración de Línea Base.**

Los parámetros de calibración para línea base que se obtuvieron fueron los siguientes:

Pendiente de línea base = 0.004

Desplazamiento de línea base = -0.7148

Número de celda = 1125

Una calibración para bajas temperaturas se realizó con mercurio, donde los datos obtenidos fueron los siguientes:

Pendiente de línea base = -0.0086

Compensación de línea base = -5.057

Número de celda = 1125

Mientras la pendiente de línea base se acerque más a cero, el resultado es más confiable, puesto que indica una mínima variación de la muestra con la línea base por lo que estos valores que se obtuvieron se consideran aceptables (Baroni y col., 2003).

#### **b) Calibración de la constante de celda.**

La calibración de la constante de celda se realizó con Indio donde se verificó el calor de fusión y temperatura.

#### **c) Calibración de la capacidad calorífica.**

La calibración del  $C_p$  se realizó con Zafiro donde se determinó un promedio de los valores de  $C_p$  obtenidos y también un promedio de  $C_p$  en los mismos valores de temperatura de los que son reportados en la literatura (los valores se muestran en el Cuadro 8). Finalmente se calcula un valor de constante de  $C_p$ , definido en la siguiente ecuación:

$$K(C_p) = \text{Valor teórico/Valor observado}$$

Y con los valores promedio, resulta el siguiente valor:

$$K(C_p)=1.19$$

Donde  $K(C_p)$  es el valor que se va a colocar en los parámetros de calibración. Los valores de capacidad calorífica experimentales y de referencia que se obtuvieron de la calibración se muestran en la Figura 20.

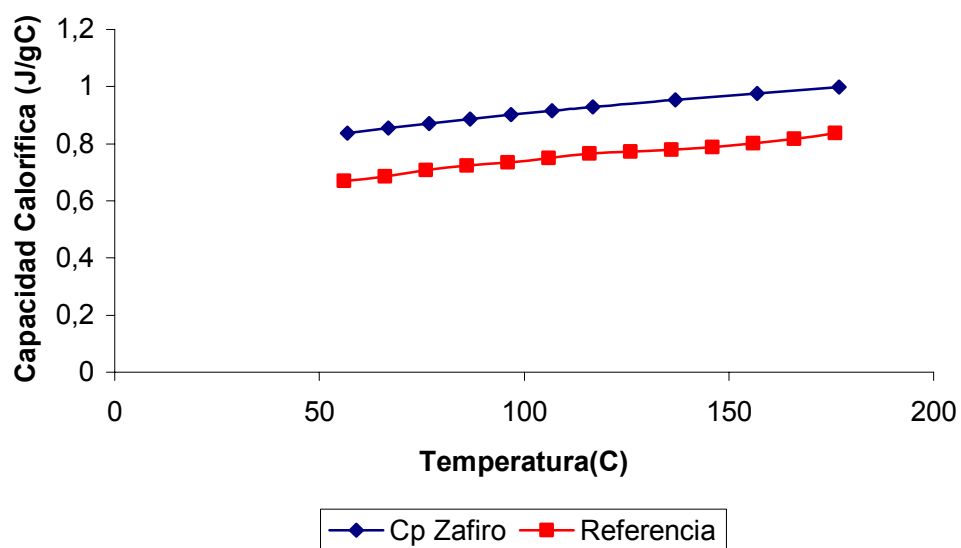


Figura 20. Calibración de Capacidad calorífica con zafiro

Como se puede observar en la Figura 20 si existe una diferencia entre los valores de referencia y los obtenidos del zafiro por lo que se tienen que ajustar para que se lean los datos correctamente bajo estas condiciones experimentales, esa variación se ajusta con el valor de  $K(C_p)$ .

En el Cuadro 8 se pueden observar los valores de capacidad calorífica de la muestra y la referencia siendo mayores los de la muestra, cuando está correcto el equipo los valores son los mismos y la relación de estos dos valores es 1, sin embargo al no ser así se introducirá al equipo este valor de  $K(C_p)$  para corregir automáticamente los datos que se obtengan.

Cuadro 8. Datos de capacidad calorífica en calibración

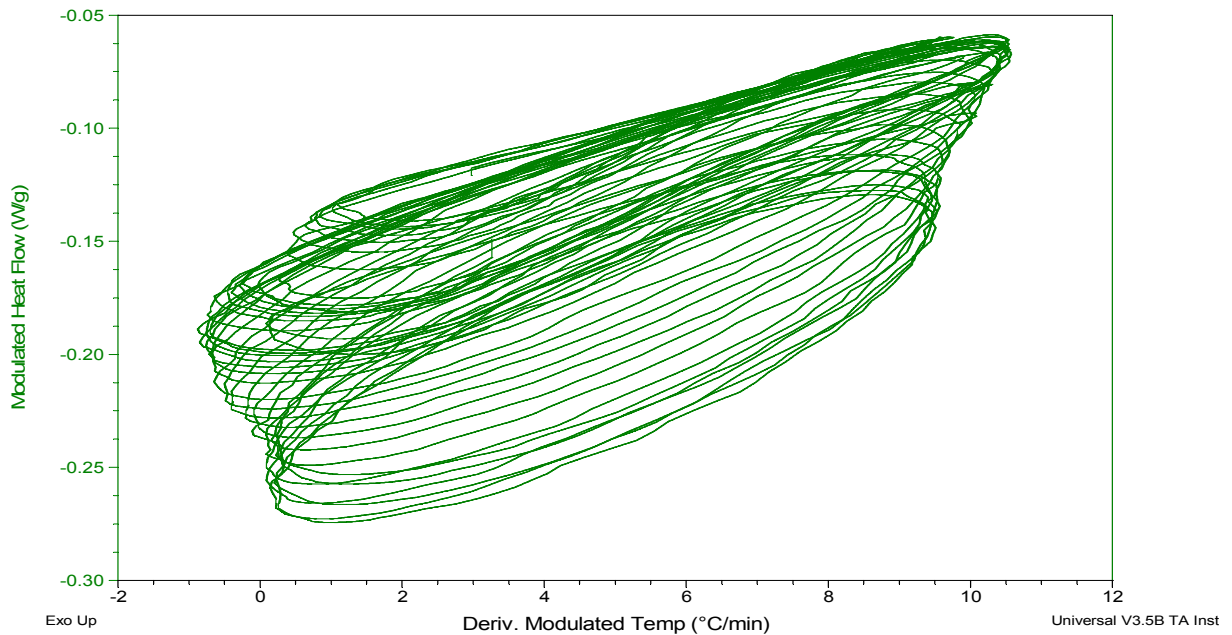
TEMPERATURA (°C)	CAPACIDAD CALORÍFICA REFERENCIA (J/g)*	CAPACIDAD CALORÍFICA DEL ZAFIRO (J/g)
56	0,6693	0,8373
66	0,684	0,8548
76	0,7075	0,8713
86	0,724	0,8871
96	0,734	0,902
106	0,749	0,9161
116	0,765	0,9296
126	0,7722	0,9545
136	0,7783	0,977
146	0,787	0,9975
Promedio =	<b>0,763</b>	<b>0,913</b>
<b><math>K(Cp) = 1,19598</math></b>		

\*Los datos de referencia se obtuvieron del manual de operación del calorímetro.

○ **Verificación de las condiciones experimentales.**

Para verificar que las condiciones experimentales fueron las adecuadas para esta experimentación se realizó el gráfico de Lissajous (Figura 21) el cual indica como es la respuesta de la señal sinusoidal al estímulo armónico donde se puede ver la formación de círculos definidos que indica una velocidad de calentamiento adecuada (Baroni y col. 2003). En esta figura el flujo de calor representa el estímulo armónico y la velocidad de calentamiento a la onda sinusoidal de la modulación, dependiendo el periodo de tiempo que dure la onda sinusoidal nos definirá el estímulo armónico con lo cual se completará un ciclo (Cao, 1999), esto también depende de la forma en que se va calentando la muestra.





*Figura 21. Verificación de las condiciones experimentales con el gráfico de lissajus*

El gráfico de Lissajus señala que las condiciones bajo las cuales se realizó la experimentación son adecuadas para el material con el que se va a trabajar (Wunderlich y col., 1999).

### **3.3 Resultados obtenidos en el mucílago.**

Durante el calentamiento del mucílago en el calorímetro se observan diversos eventos (ver Figura 22) el primero es la fusión del agua que se había cristalizado, esto a una temperatura de  $-10^{\circ}\text{C}$ , el segundo tiene las características de una transición vítrea a una temperatura de  $15.5^{\circ}\text{C}$  y se puede decir esto por el comportamiento del flujo de calor reversible donde hay un cambio con respecto a la línea base y el no-reversible donde se tiene un pico endotérmico que refiere un cambio entálpico (Coleman y col., 1996), el cual puede referirse a la entalpía de relajación, sin embargo una postfusión de cristales de agua puede también

dar origen a este comportamiento, el tercer evento entre 40 y 80°C, muestra una disminución en el flujo de calor donde posteriormente comienza a aumentar. El flujo de calor no reversible y reversible muestra la misma tendencia, esto en polisacáridos como el almidón representaría una gelatinización y muy parecido a las transiciones encontradas por Baroni en estudios de tomate deshidratado (Baroni y col., 2003).

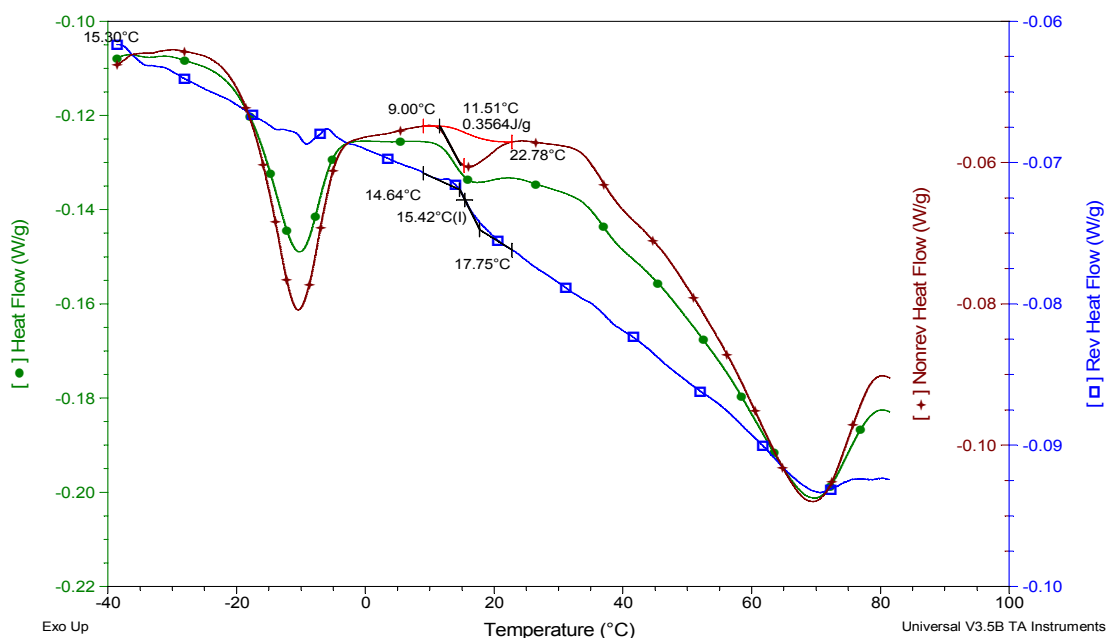


Figura 22. Termograma de mucilago en calentamiento

En la Figura 23 se analiza por separado la transición observada a 15.5°C para poder dar una mejor explicación se sobrepone también la derivada del flujo de calor.

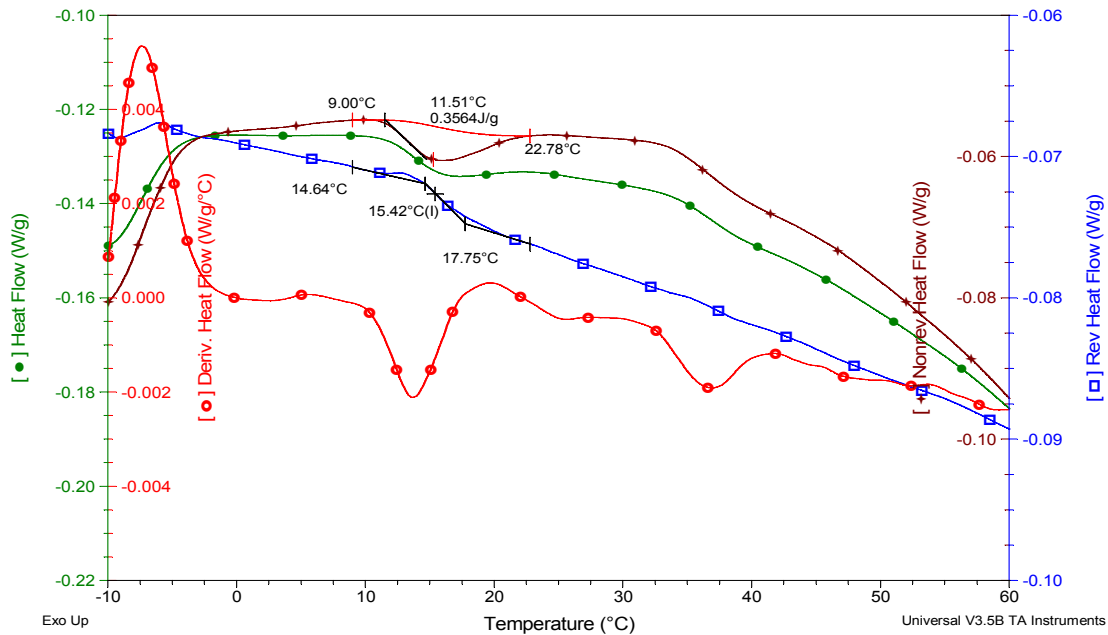


Figura 23. Transición detectada en el mucílago a 15.5 °C.

La transición observada a 15.5°C tiene una entalpía de relajación de 0.292 J/g (ver transiciones de segundo orden), esta transición es importante ya que le prosigue una caída en flujo de calor, que termodinámicamente es por el cambio que hay en los grados internos de libertad o parámetro de orden ( $\zeta$ ), debido al reacomodo molecular relacionado con la energía libre por las expresiones (32,33) pero que finalmente tiende al equilibrio, la transición vítrea es, sin embargo, un cambio reversible en un nivel de la línea base y la relajación es un fenómeno no reversible, la evaluación de  $\zeta$  se puede realizar por medio de una serie de Taylor pero no es el objetivo de este estudio.

En la Figura 24 se puede observar como la separación del flujo de calor en reversible y no reversible facilita la interpretación de los eventos que ocurren, sin embargo, en algunos casos no son fácilmente identificables motivo por el cual se utiliza la derivada de flujo de calor, la cual también está sobrepuesta en la Figura 24 y que muestra discontinuidades donde anteriormente se mostraban transiciones de primer y segundo orden, e incluso se pueden observar eventos que no son fácilmente detectables en ninguna de las otras

señales, por ejemplo entre 20 y 60°C en la derivada se observan transiciones que nos están generando esa caída del flujo de calor que se observa en las otras señales, por otra parte, si anteriormente se visualizaban tres transiciones ahora se puede contar hasta cinco los cuales son eventos que tienen importancia termodinámica puesto que son cambios estructurales relacionados con variaciones de capacidad calorífica (Thomas y col., 1997).

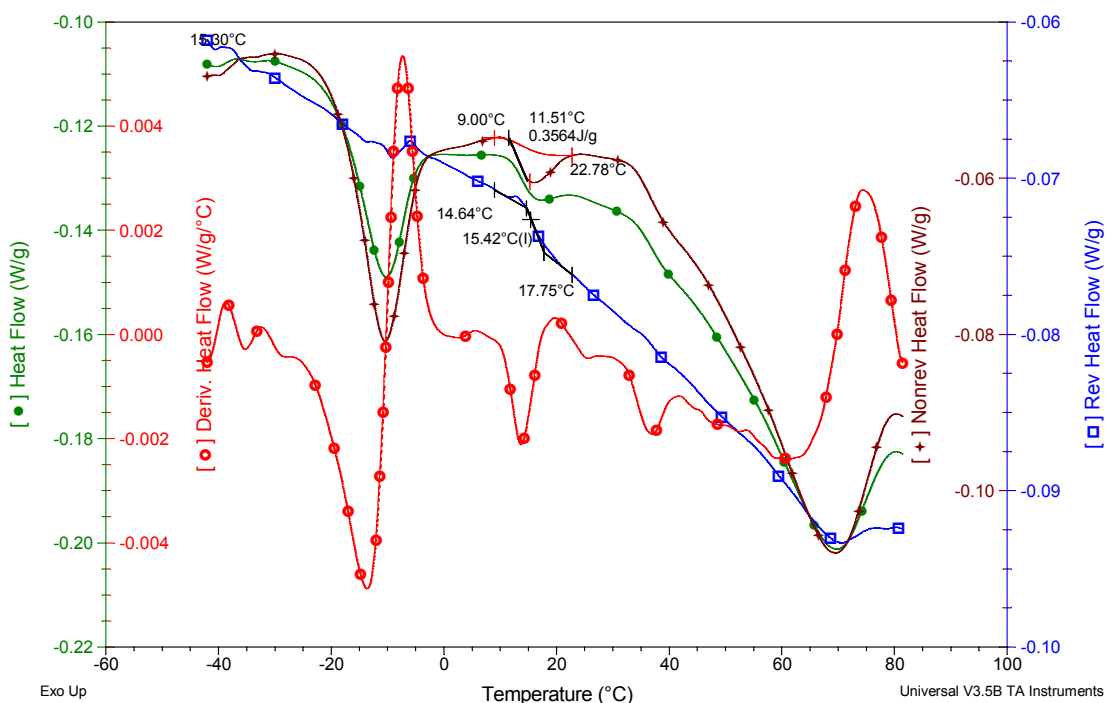


Figura 24. Transiciones del mucílago con la derivada del flujo de calor

En la señal de flujo de calor observamos discontinuidades en transiciones de primer orden, tal es el caso de la fusión y en este mismo las transiciones de segundo orden sólo muestran una variación, éstos se hacen más evidentes al realizar la derivada (Hartel, 2001) ya que aquí muestra discontinuidades que tienen que ver con cambios estructurales como la transición vítrea, lo cual traerá cambios en capacidad calorífica debido a cambios entrópicos o en otras palabras en movilidad molecular (Zong y col.,2002).

### 3.4 Análisis de los termogramas para nopal fresco y escaldado en enfriamiento y cristalización.

#### Flujo de calor durante el enfriamiento y cristalización.

La Figura 25 indica el perfil de flujo de calor total en el que se muestra que el enfriamiento inicia a 20°C, mismo que es estable en esta zona hasta la cristalización del agua, hay que observar que en flujo de calor, la cristalización inicia en -13°C y que en el nopal escaldado inicia después en -14.40°C con lo que se comienza a ver diferencias las cuales se discutirán basándose en el Cuadro 9.

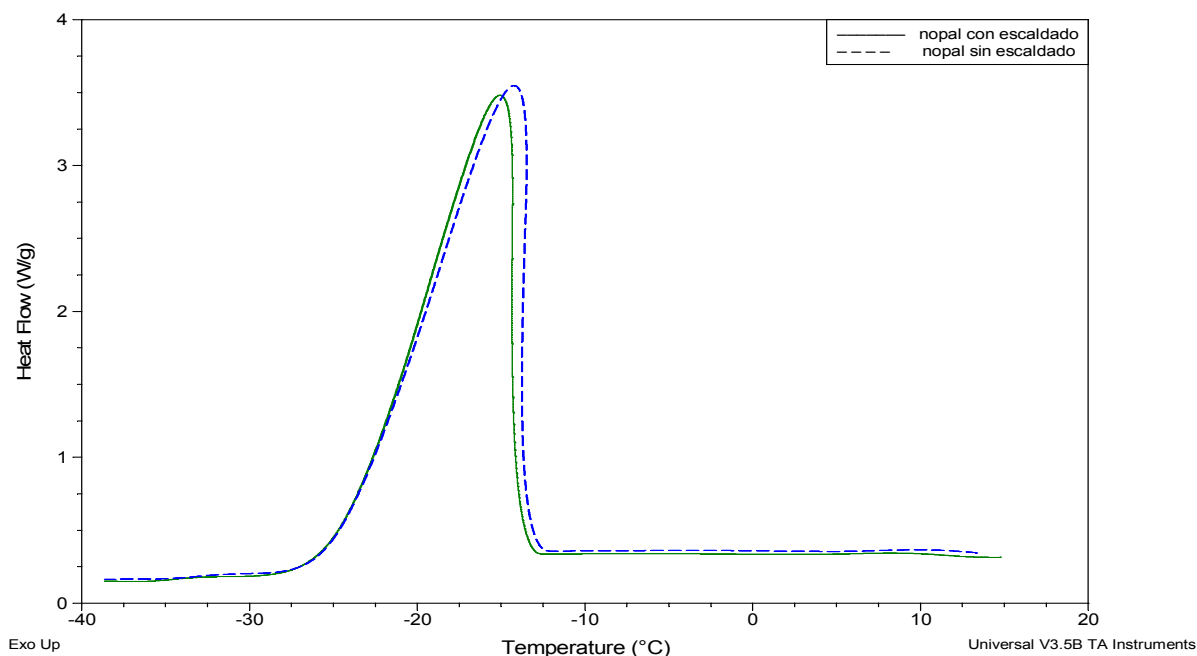
*Cuadro 9. Resultados obtenidos en enfriamiento y cristalización de las muestras.*

Nopal	T cristalización (°C)	Entalpía de cambio de fase (J/g)
Sin escaldado	-14.26	274
Escaldado	-15.09	255,3

De la Figura 25, el pico de cristalización es más pequeño en el nopal escaldado y por lo tanto la temperatura de cristalización ( $T_c$ ) es diferente siendo en el nopal sin escaldado  $T_c = -14.26^\circ\text{C}$  y para el nopal escaldado de  $T_c = -15.09$ , como se observa en el Cuadro 9, esto quiere decir que existe en el nopal con escaldado una mayor concentración de solutos de los que habría en el nopal sin escaldado y esto es consecuencia del tratamiento térmico, a causa de este descenso en  $T_c$  y la disminución del exotermo se va a tener como consecuencia una disminución del cambio en la entalpía de cristalización, los cuales son de importancia como cambios energéticos en el diseño de equipos industriales en orden de establecer tiempos y condiciones de proceso, así como requerimientos energéticos..

Los resultados mostrados en el Cuadro 9 indican que, el escaldado, al romper la estructura celular libera componentes de la misma, que a su vez genera una disminución de los requerimientos energéticos para cristalizar el nopal. Este comportamiento se puede observar también en el Figura 25, donde se comparan las curvas de flujo de calor en ambas muestras donde podemos ver que aunque el comportamiento es similar no es de la misma

magnitud siendo más significativo por la diferencia que existe en el cambio de entalpía que es alrededor de 19 J/g.



*Figura 25. Flujo de calor durante el enfriamiento y cristalización.*

### **Derivada de flujo de calor con respecto a la temperatura en enfriamiento y cristalización.**

En la Figura 26 se muestra la derivada del flujo de calor con respecto a la temperatura para el nopal fresco y escaldado, en esta figura se observa el inicio de la cristalización, donde se presentan picos de disminución de energía siendo de mayor intensidad para el nopal con escaldado. Termodinámicamente hablando significa que al haber un menor requerimiento energético del nopal escaldado en la transición existe mayor variación con respecto a la temperatura puesto que el cambio es más rápido, es decir, con la primera derivada de la energía libre con respecto a la temperatura (equivalente al flujo de calor) se observaría un cambio en la entropía de menor energía del que se esperaría en el nopal fresco y en su segunda derivada de la energía libre habría variaciones de menor intensidad en la capacidad calorífica (Thomas y col., 1997).

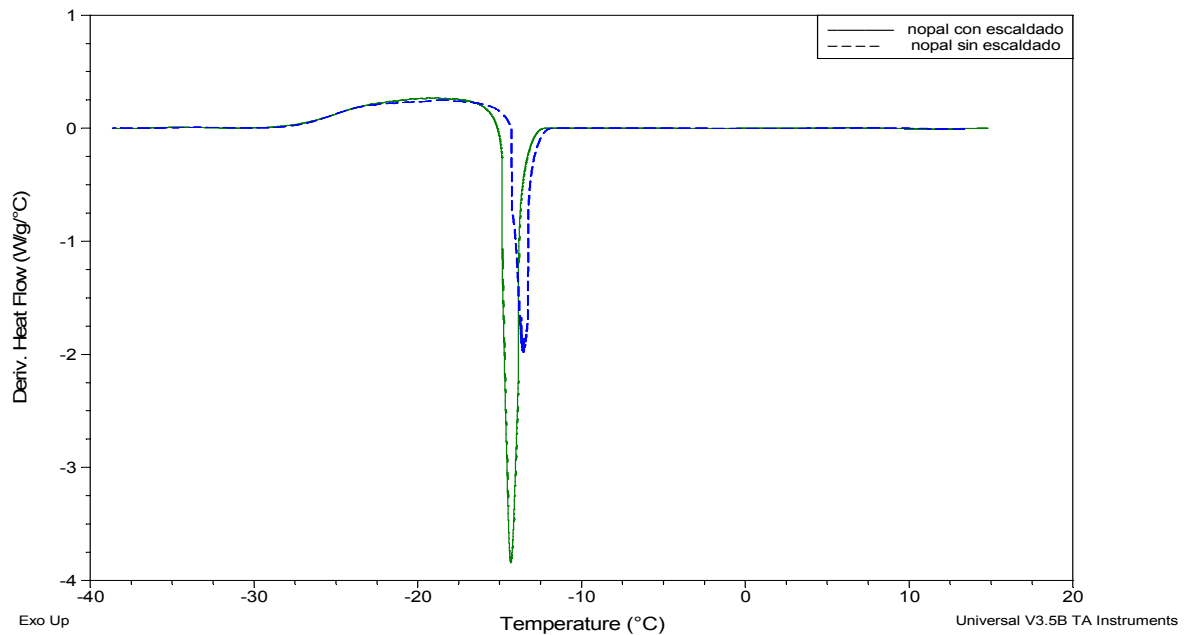


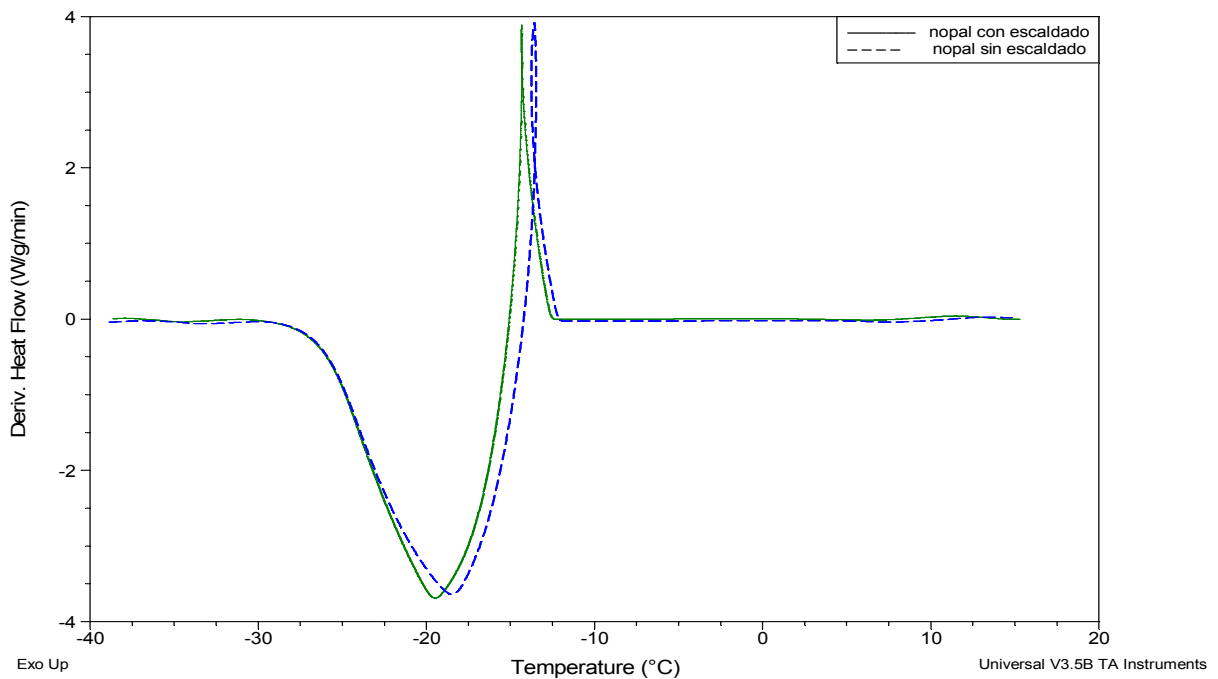
Figura 26. Derivada de flujo de calor con respecto a la temperatura en enfriamiento y cristalización.

### Derivada de flujo de calor con respecto al tiempo en enfriamiento y cristalización.

Todos los cambios dependientes del tiempo pueden observarse en la Figura 27 de la derivada de flujo de calor con respecto al tiempo la termodinámica de no equilibrio relaciona estos cambios directamente con la entropía ya sea por generación o flujo de ésta, en este caso que es un sistema cerrado, el análisis es de generación o disminución interna de entropía puesto que sólo existe intercambio de energía con los alrededores, por otra parte dentro del sistema (charola de muestra) existe flujo de materia y de energía interno, donde la variación de entropía es proporcional a la variación del flujo de calor con respecto al tiempo como lo interpreta Wunderlich (1990).

Cuando el material tiene una estructura rígida, no hay un flujo interno de entropía sólo una variación en los grados internos de libertad lo cual se refiere a reacomodos moleculares que en este caso son ocasionados por la formación de cristales de agua.

Al principio de la cristalización se observa un pico máximo correspondiente a la nucleación ( $T_{ic} = -13.0^{\circ}\text{C}$  para nopal sin escaldado y  $T_{ic} = -14.4^{\circ}\text{C}$  para el escaldado), el cual es mayor para el nopal sin escaldado. Inmediatamente después, disminuyen los picos formando un exotermo correspondiente a la propagación de cristales y finalmente la estabilización de la curva que precede a la maduración de los cristales. Esta interpretación es parecida a la que presenta Roos (1995) en sus estudios de cinética. Por la forma de las transiciones durante la cristalización, se puede ver que es más rápida en el nopal escaldado que en el nopal fresco.



*Figura 27. Derivada de flujo de calor con respecto al tiempo en enfriamiento y cristalización.*



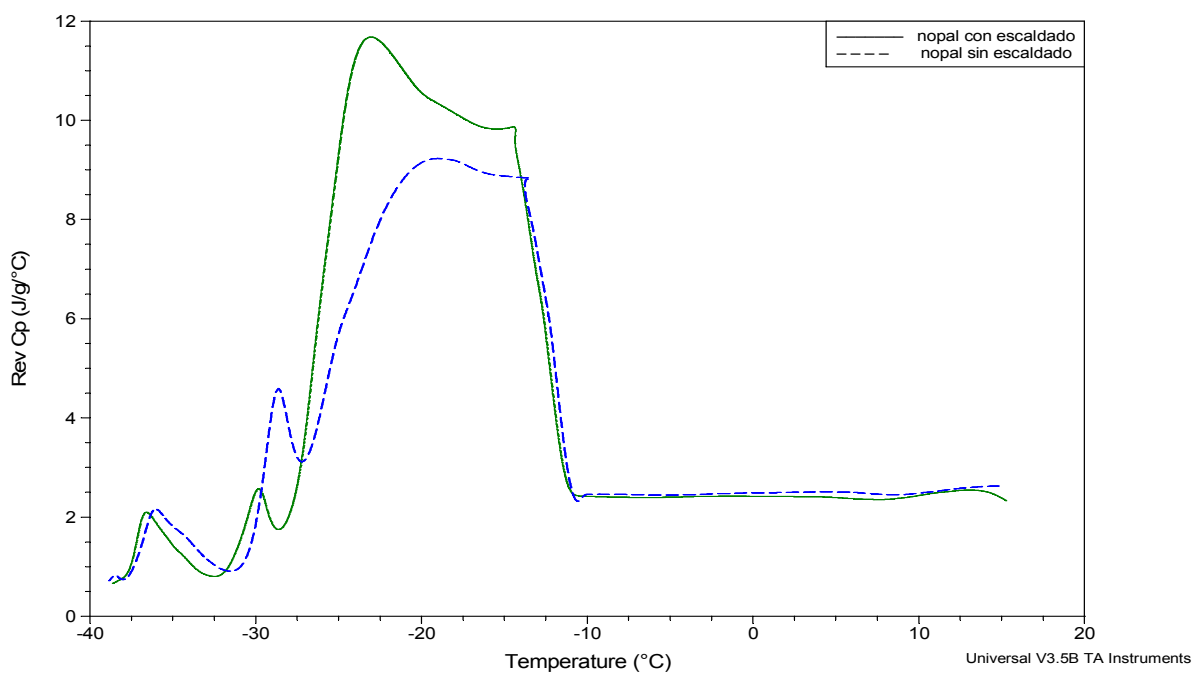
El rompimiento de la estructura va a ayudar a que el proceso de congelación se pueda efectuar con mayor facilidad. Los cambios que hay en la energía libre con respecto al tiempo tienen que ver con el parámetro de orden y la tendencia es la misma que en la Figura 27, es decir, la facilidad que tiene un material para calentarse o enfriarse depende también de los cambios estructurales y por lo tanto de la variación entrópica del sistema relacionados por la ecuación 30 misma que presenta Schawe (1997) en que relaciona los cambios de requerimientos energéticos con los cambios internos de entropía.

### **Capacidad calorífica en enfriamiento y cristalización.**

La Figura 28 de la capacidad calorífica reversible ( $C_p$ ) muestra que las variaciones generadas por el inicio de la cristalización (nucleación) empiezan antes que en los termogramas de flujo de calor, la capacidad calorífica específica está relacionada con la estructura del material por lo que proporciona más información de los cambios internos del material que tienen que ver con requerimientos energéticos entálpicos y entrópicos como lo comenta Schawe (1997) en sus interpretaciones termodinámicas.

En la Figura 28 se observa que los cambios estructurales inician antes que se observen variaciones en el flujo de calor y se comienza a ver diferencias entre el nopal fresco y con tratamiento térmico desde el inicio de la congelación, el nopal sin escaldar presenta una pequeña variación y después empieza a aumentar mientras que en el nopal escaldado no se presenta esta pequeña transición que está antes de comenzar la cristalización, modificación estructural que hace que se lleve un mayor tiempo el proceso inicial de cristalización del nopal sin escaldado, después de esto, el  $C_p$  aumenta gradualmente hasta llegar a un punto donde disminuirá ligeramente, este punto es el que marca el flujo de calor como inicio de la congelación para ambas muestras, después el  $C_p$  sigue aumentando hasta llegar a un máximo, el cual es mayor en el nopal escaldado, este comportamiento se interpreta de acuerdo a que en la cristalización del nopal escaldado es mayor la amplitud del flujo de calor con respecto a la amplitud de la velocidad de calentamiento como se estudio en el polietilentereftalato PET (Zong y col.,2002), por lo tanto, las variaciones de entalpía con respecto al *tiempo* para esta muestra son mayores.

Durante el final de la cristalización entre  $-25$  y  $-35^{\circ}\text{C}$  la curva de capacidad calorífica tiene algunas transiciones que van disminuyendo su intensidad conforme avanza el proceso y ahora, estas transiciones son de menor grado para el nopal con escaldado la naturaleza de estas variaciones al final de la cristalización no están bien definidas pero hay algunas hipótesis que hablan de interacciones entre los biopolímeros y los cristales de agua (Baroni y col. 2003).

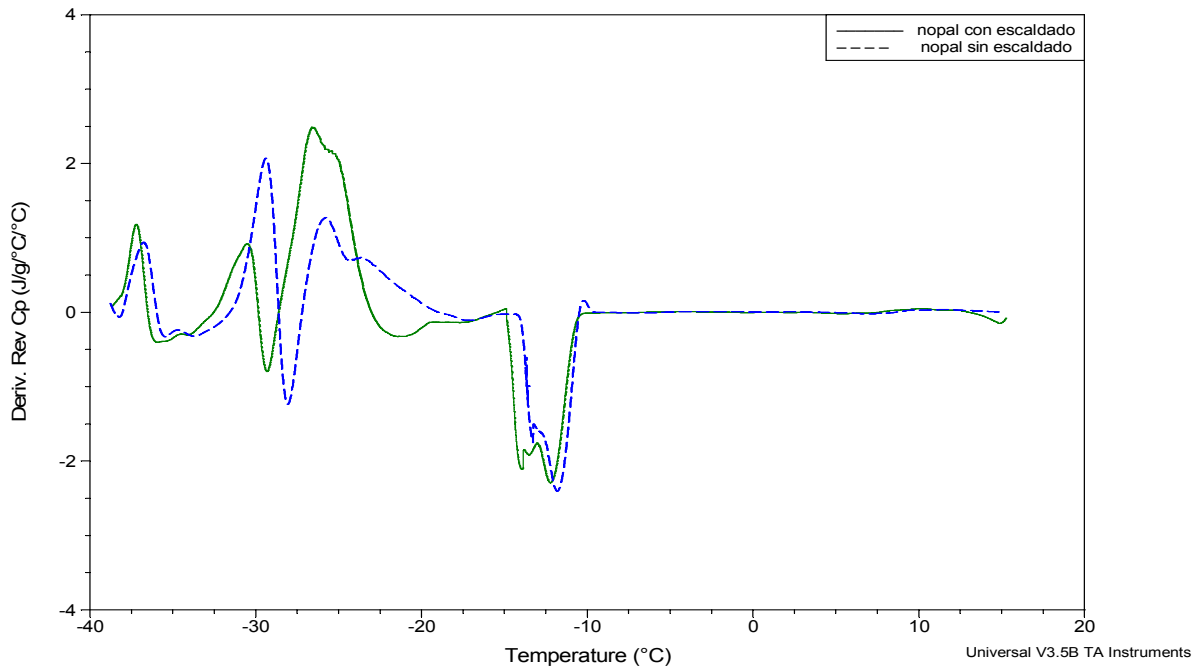


*Figura 28. Capacidad calorífica en enfriamiento y cristalización.*

### **Derivada de la capacidad calorífica con respecto a la temperatura en enfriamiento y cristalización.**

En la Figura 29 se muestra la derivada de la capacidad calorífica con respecto a la temperatura, si se analiza desde el punto de vista de la energía libre, muestra transiciones de orden superior, donde la tercera derivada de la energía libre está relacionada con la variación de la capacidad calorífica respecto a la temperatura lo cual ya ha sido estudiado (Roos, 1995), que a su vez definida por las relaciones de Maxwell, ésta tiene relación

directa con los cambios que hay de entropía con respecto a la temperatura (Atkins,1991) y que por lo tanto como se explicó en el gráfico de capacidad calorífica se tiene una mayor relación con respecto a la estructura del material.



*Figura 29. Derivada de la capacidad calorífica con respecto a la temperatura en enfriamiento y cristalización.*

Los cambios debidos a la congelación comienzan a observarse aproximadamente a  $-10^{\circ}\text{C}$  donde el nopal sin escaldado muestra una primer transición que no se observa en el nopal escaldado, después de esta etapa inicial empiezan una serie de transiciones en total 8 para el nopal fresco y 7 para el nopal escaldado como se muestra en el Cuadro 10. Esto indica y en conjunto con los resultados anteriores, que la congelación de nopal escaldado es más rápido puesto que hay menos transiciones o variaciones entrópicas, lo cual facilita el proceso al disminuir el requerimiento de energía y que además se refleja en la entalpía de cristalización mostrada en el Cuadro 9.

*Cuadro 10. Transiciones observadas en capacidad calorífica*

<b>Muestra</b>	<b>Numero de transiciones</b>
Nopal fresco	8
Nopal escaldado	7

La diferencia que existe entre las dos muestras no sólo es el número de transiciones, es también, la magnitud de estas y la temperatura a la cual se llevan a cabo en la muestra escaldada. Las transiciones tienden a tener una mayor amplitud, sin embargo, no es posible comparar los valores de energía de las transiciones entre las dos muestras debido a que no son los mismos endotermos y exotermos.

### **3.5 Análisis de los termogramas para nopal fresco y escaldado en calentamiento.**

#### **Flujo de calor en calentamiento.**

En la Figura 30 el termograma de calentamiento empieza a  $-40^{\circ}\text{C}$ , posteriormente a  $-10^{\circ}\text{C}$  empieza a verse una disminución en el flujo de calor, lo que da inicio a la fusión del agua que se había congelado. Durante el endotermo de fusión, las líneas de flujo de calor se emparejan para ambas muestras, teniendo aproximadamente la misma temperatura en el pico de fusión, los valores se muestran en el Cuadro 11, aunque es de menor magnitud para el nopal escaldado lo que trae como consecuencia una menor entalpía de cambio de fase en el nopal fresco, los resultados se observan en el Cuadro 11.

*Cuadro 11. Resultados obtenidos en calentamiento de las muestras*

Nopal	$T_{\text{fusión}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Entalpía de cambio de fase (J/g)
Sin escaldado	5.72	353.5
Escaldado	5.40	289.0

Los resultados indican que en la fusión, el efecto del escaldado se observa principalmente en la energía que se requiere para llevar a cabo el cambio de fase (Cuadro 11), para el cual se requiere una mayor cantidad de energía en el nopal fresco, es decir, para congelar y descongelar nopal fresco se requiere más energía que para el nopal escaldado.

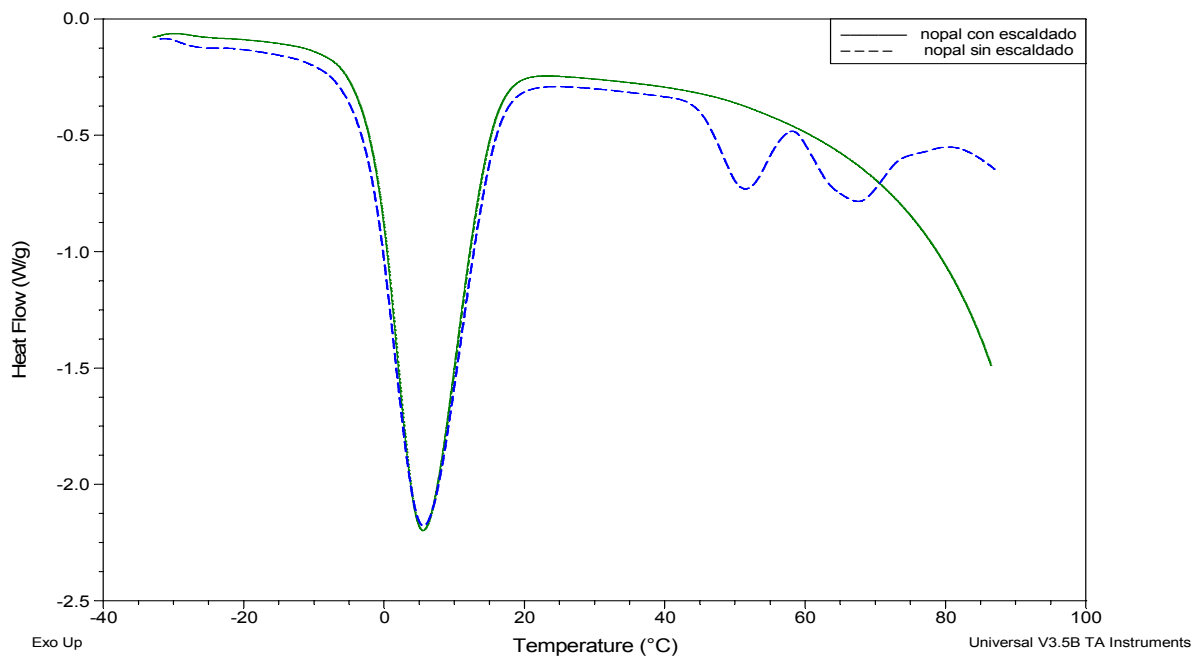


Figura 30. Flujo de calor en calentamiento

Después del cambio de fase las muestras se estabilizan, sin embargo, después de 40°C la muestra de nopal *sin escaldado* muestra dos endotermos, uno de los cuales tiene una temperatura de 50°C y el otro de 70°C, estos picos son resultado de la cocción del material durante el calentamiento y se observan mejor en la Figura 30. El mismo comportamiento resultó en todas las muestras de nopal fresco, aunque su magnitud es variable, se puede decir que cuando se está escaldando un material, necesita absorber una mayor cantidad de energía de la que se requiere en un proceso normal de calentamiento. Fenómenos de esta naturaleza fueron observados por Roos (1995) durante la gelatinización del almidón, pero en este caso el rompimiento celular tiene como consecuencia aumentar la cantidad de agua disponible, misma que tiene un efecto plastificante (generando mayor movilidad de los componentes) en los componentes poliméricos como lo determinó Baroni (2003) en tomate con diferentes contenidos de humedad. La temperatura a la cual se observan estas transiciones pueden variar dependiendo del contenido de agua en el nopal, esta variación de contenido de humedad se corrobora con los datos obtenidos en actividades previas para nopal fresco y escaldado.

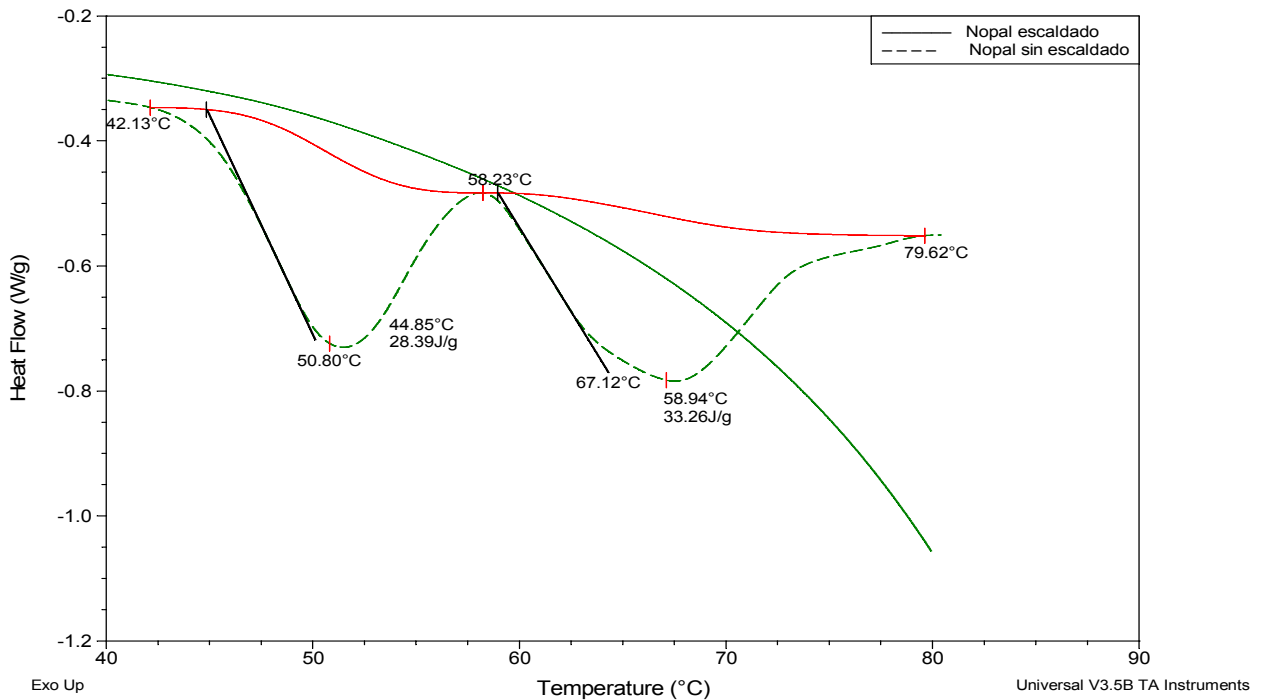


Figura 31. Transiciones observadas en el calentamiento de las muestras

Fenómenos de naturaleza endotérmica como los que presenta la muestra de nopal fresco entre 50 y 80°C (Figura 31) son parecidos a los que observó Roos (1995) en sus estudios de gelatinización en sistemas alimenticios, por lo que se infiere que existen este tipo de fenómenos principalmente por la variación de agua disponible y la presencia de polímeros naturales. Toda esta serie de eventos hacen que la cocción sea un fenómeno termodinámicamente endotérmico e irreversible que resulta de importancia en el diseño de equipos industriales, puesto que de esta manera se puede conocer los requerimientos energéticos del material para llevar a cabo un escaldado completo, por ejemplo, para el nopal el valor promedio de entalpía requerida para el escaldado fue de 61.8 J/g.

## Derivada de Flujo de calor con respecto a la temperatura en calentamiento

El termograma de la Figura 32 es la derivada del flujo de calor con respecto a la temperatura para las muestras nopal con y sin escaldado en el calentamiento, y la fusión del agua (la cual es una transición de primer orden) donde se observan un endotermo y un exotermo. Posterior a esto en la muestra de nopal escaldado no se observa ninguna variación y para el nopal fresco, las transiciones observadas empiezan desde 40°C y tienden a disminuir conforme aumenta la temperatura.

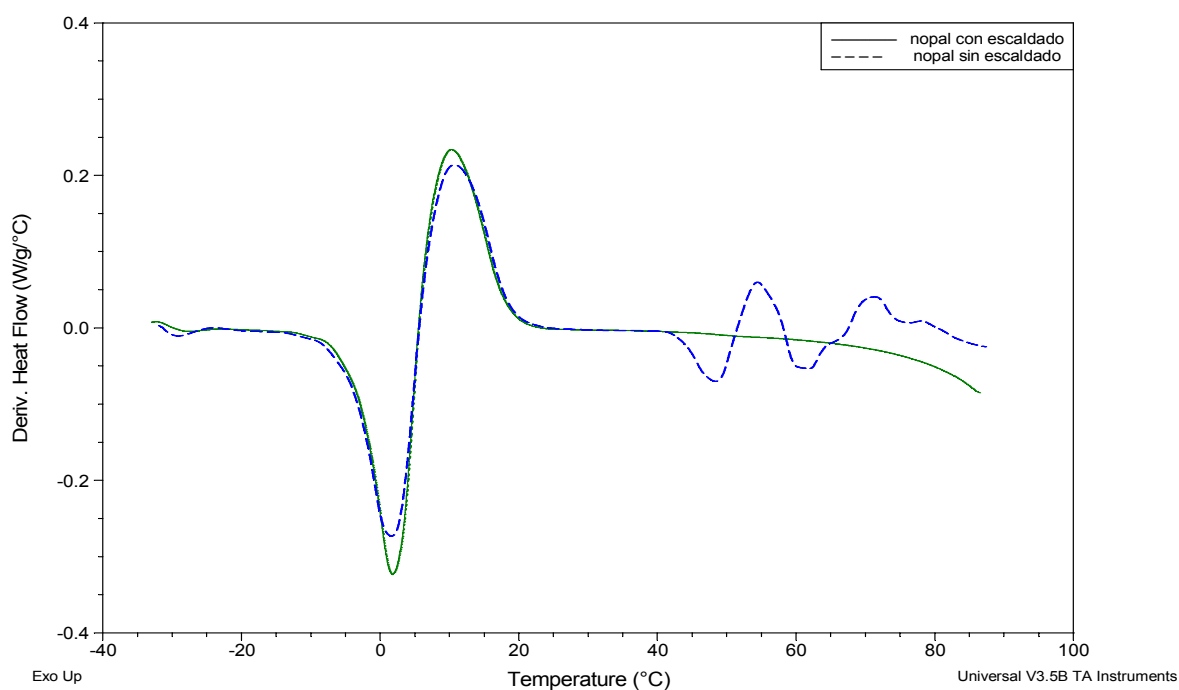


Figura 32. Derivada de Flujo de calor con respecto a la temperatura en calentamiento

Las variaciones que hay entre 50 y 80°C para el nopal fresco no se vuelven a presentar si la muestra es calentada nuevamente, por lo tanto, no son reversibles, es por eso que la cocción de un material alimenticio genera cambios estructurales tales que no le permitirán regresar a su estado original después de este tratamiento el material sólo tiene pérdidas de humedad o degradación del mismo (Fellows, 1994).

## Derivada de Flujo de calor con respecto al tiempo en calentamiento

Los cambios dependientes del tiempo pueden observarse en la Figura 34 de la derivada de flujo de calor con respecto al tiempo (Jones y col.,1997). Aquí el comportamiento es muy parecido al del grafico de la derivada de flujo de calor respecto a la temperatura (Figura 32), sin embargo, la interpretación es diferente, así como en la fusión el inicio se lleva a cabo lentamente, después de la fusión, el nopal escaldado muestra un comportamiento lineal y no hay variaciones dependientes del tiempo, es decir, continua el aumento gradual de contenido de calor de la muestra sin haber variaciones estructurales que requieran mayor cantidad de energía, como se observa en el nopal fresco, por lo que la cocción también es dependiente del tiempo.

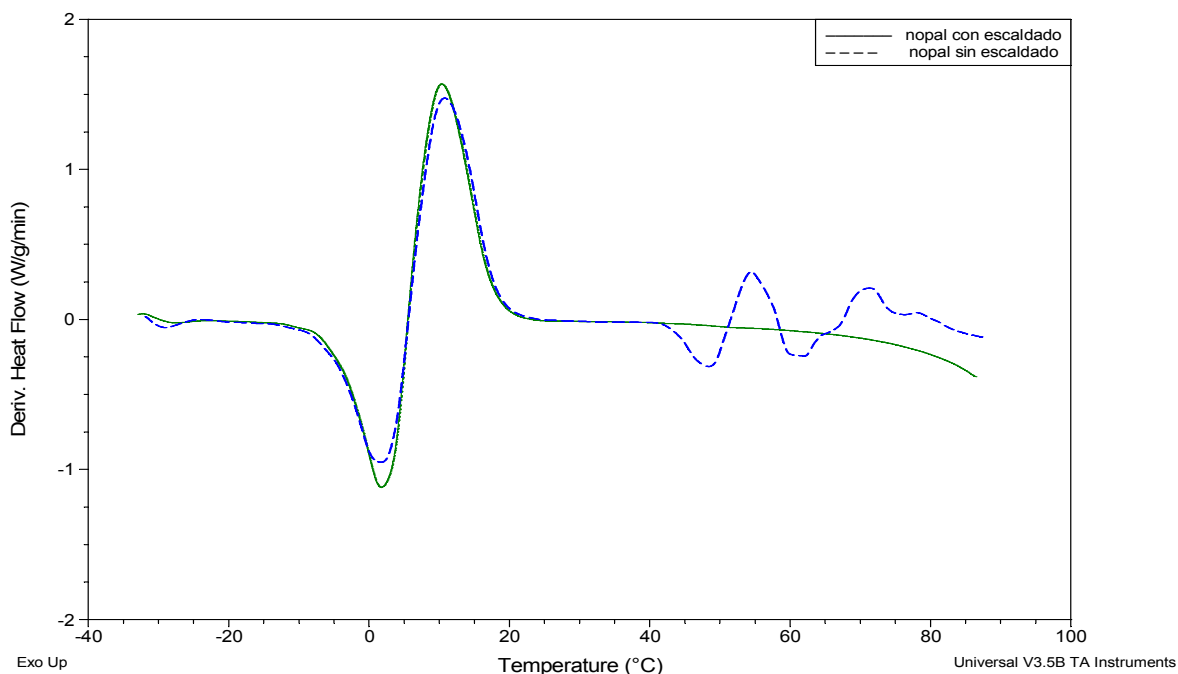


Figura 33. Derivada de Flujo de calor con respecto al tiempo en calentamiento.



## Capacidad calorífica en calentamiento

La Figura 34 muestra el termograma de capacidad calorífica reversible ( $C_{p_{rev}}$ ) durante el calentamiento, en la fusión, el nopal escaldado muestra sólo un pico mientras que el nopal fresco muestra dos de mayor área, lo que indica que durante el cambio de fase se necesitó una mayor cantidad de energía para soportar más transiciones en el nopal fresco, por lo que se requiere una mayor energía que en el nopal escaldado. Después de la fusión entre 40 y 80°C aumenta el  $C_{p_{rev}}$ , lo cual indica un requerimiento mayor de energía cuando se dan estos cambios estructurales, que posteriormente tiende a estabilizarse (De Meuter y col., 199). Para el nopal escaldado después de la fusión del agua no se observa variaciones en capacidad calorífica, lo que indica que no hay una desestabilización estructural por efecto del calentamiento, es decir, en este intervalo de temperatura existe la máxima diferencia entre las dos muestras.

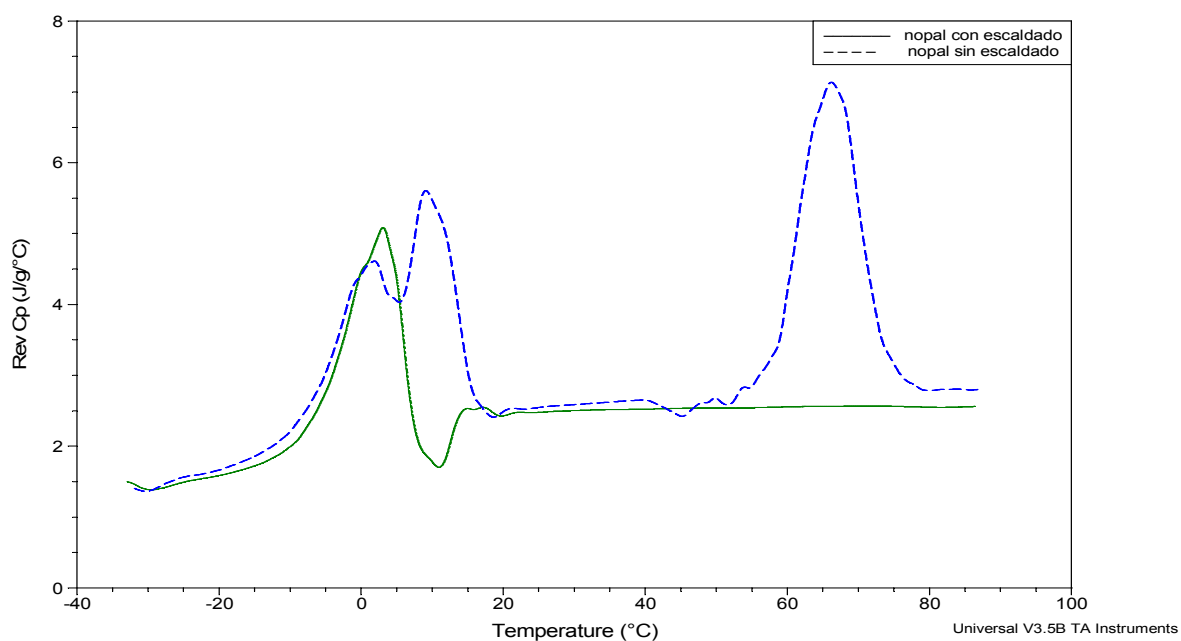


Figura 34. Capacidad calorífica en calentamiento.

## Derivada de la capacidad calorífica con respecto a la temperatura en calentamiento

La Figura 35 de capacidad calorífica muestra el termograma de la derivada de la capacidad calorífica en calentamiento. Termodinámicamente podemos ver un comportamiento entrópico, al inicio de la fusión el aumento y disminución es similar en las dos muestras pero al seguir el calentamiento alrededor de 5°C, es donde se obtiene la temperatura de transición, el comportamiento empieza a ser totalmente opuesto, el total de transiciones en la fusión para ambas muestras es de 7 de diferente forma y magnitud. Después de esto, el flujo es constante mientras que para el nopal fresco, los eventos detectados en cocción muestran un aumento gradual en las mismas temperaturas y al final tiende a estabilizarse cerca de los 80°C. Durante la transición, la entropía de la muestra aumenta y después se estabiliza, durante este evento, se observan un total de 11 transiciones que van en aumento y disminución conforme aumenta la temperatura, entonces en un material fresco como el nopal sin escaldar, se tiene una alta cantidad de transiciones estructurales durante un tratamiento térmico, producto de cambios estructurales y posibles rupturas de sistemas poliméricos naturales.

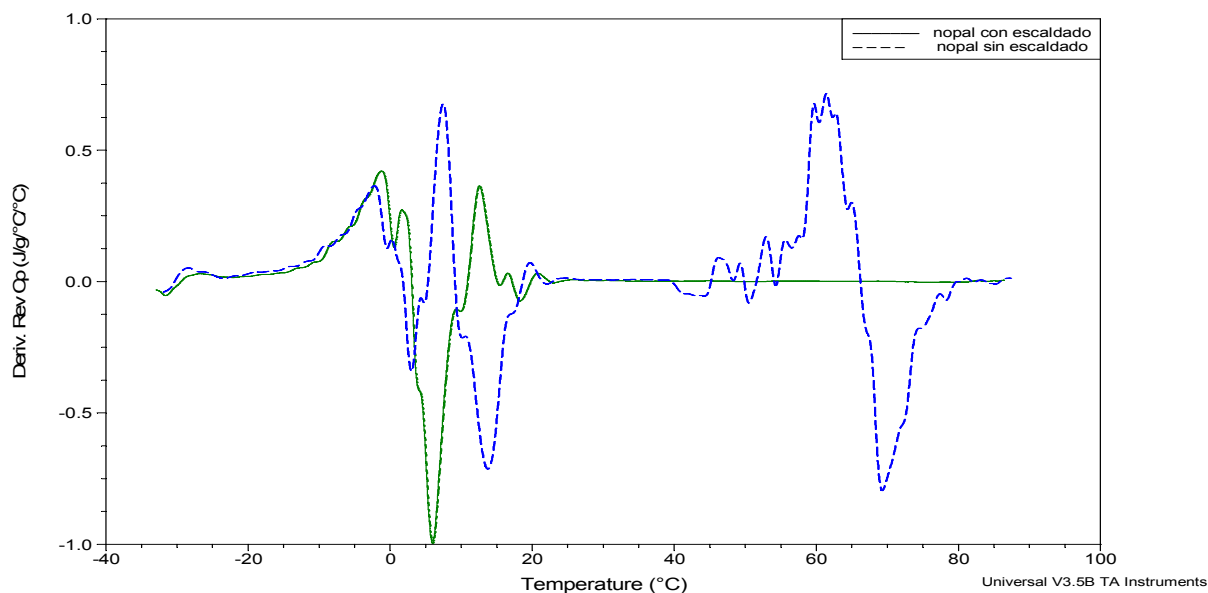


Figura 35. Derivada de la capacidad calorífica con respecto a la temperatura en calentamiento.

Las transiciones que se obtuvieron de la Figura 35 se muestran en el Cuadro12.

*Cuadro12. Transiciones observadas en capacidad calorífica en calentamiento*

<b>Muestra</b>	<b>Numero de transiciones</b>
Nopal fresco	18
Nopal escaldado	7

Puede observarse con los datos del Cuadro12 que el número de transiciones para el nopal fresco en comparación con el escaldado son más del doble, esta diferencia es porque después de la descongelación del agua, el nopal escaldado es totalmente estable en el calentamiento comportamiento que no se presenta en el nopal fresco por la mayor cantidad de requerimiento energético.

### **3.6 Análisis de los cambios en propiedades termodinámicas del nopal fresco y escaldado en diferentes tiempos de almacenamiento refrigerado.**

Para realizar el estudio de las propiedades termodinámicas, se evaluó la entalpía y la entropía de cristalización y fusión de agua de las muestras de nopal fresco y escaldado. Los nopales se llevaron a una cámara de refrigeración donde se almacenaron a 4°C durante una semana, la humedad relativa estuvo variando entre 85-90% en el curso del almacenamiento, aunque no afectó la experimentación debido a que los nopales fueron guardados en recipientes de plástico cerrados. Los días 1, 3 y 5 de almacenamiento, se tomó una muestra de cada uno de éstos para realizar las corridas en MDSC.

La entalpía se evaluó directamente de los termogramas integrando el área bajo la curva durante el cambio de fase en MDSC, mientras que la entropía fue evaluada con la ecuación 11, para un proceso de cambio de fase que se realiza en una etapa en un sistema cerrado. Como se puede observar la tendencia en los valores de entalpía y entropía que se muestran en la Figura 37, es a disminuir conforme avanza el tiempo de almacenamiento. Y además que todos los valores de entalpía para nopal escaldado son menores que para el nopal fresco (ver Cuadro13), de esta manera se hace evidente que el requerimiento energético para

congelar o descongelar el nopal escaldado, es menor que para el que no tiene dicho tratamiento, pero en ambos se observa una disminución del requerimiento energético en la transición de fase conforme aumenta el tiempo de almacenamiento. El comportamiento de la entalpía y entropía de cristalización en ambas muestras se representa en las Figuras 36 y 37.

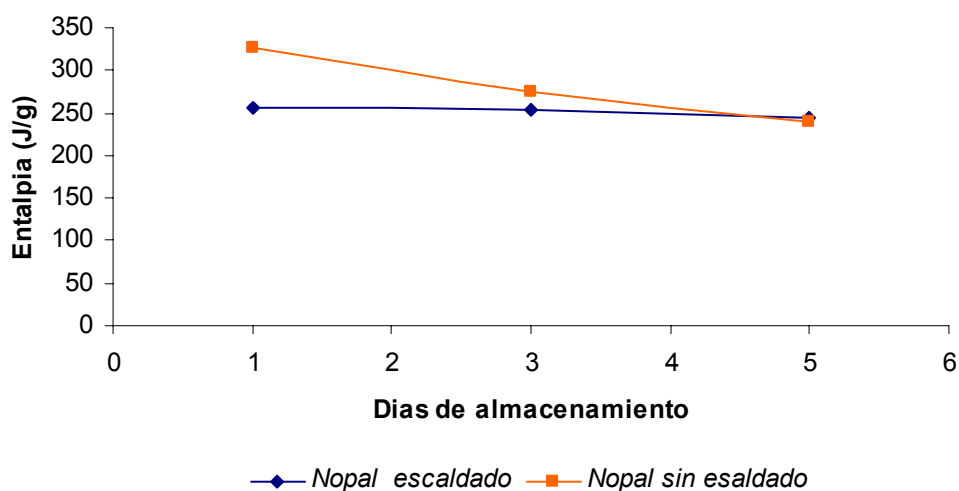


Figura 36. Entalpía de cristalización ( $\Delta H$ ) durante el almacenamiento

La disminución en estas propiedades se atribuye principalmente a cambios en la estructura del material así como a pérdida de humedad por transpiración (Zagory, 1988) y por inicio de la degradación del material, puesto que a esas condiciones puede durar fresco cerca de 20 días como lo menciona Ángeles (1991) en sus estudios sobre el nopal.

Cuadro 13. Propiedades termodinámicas de cambio de fase durante el almacenamiento

		Nopal escaldado		Nopal fresco	
		Entalpía (J/g)	Entropía (J/g°C)	Entalpía (J/g)	Entropía (J/g°C)
Día 1	Congelación	255.3	0.989	325.7	1.258
Día 3	Congelación	254.4	1.019	275	1.054
Día 5	Congelación	244.4	0.943	239	0.922
Día 1	Descongelación	289	1.037	353.5	1.269
Día 3	Descongelación	283.4	0.977	293.6	1.054
Día 5	Descongelación	242.1	0.874	272.7	0.980

Finalmente se puede decir que estos cambios se deben tanto al contenido de humedad de las muestras como a la presencia, aunque reducida, de actividad metabólica ya que en los termogramas no se observaron transiciones diferentes que indiquen presencia de otros compuestos generados durante una degradación en los nopales. La tendencia de los cambios en la entropía de cristalización del agua de la muestra se observan en la Figura 37.

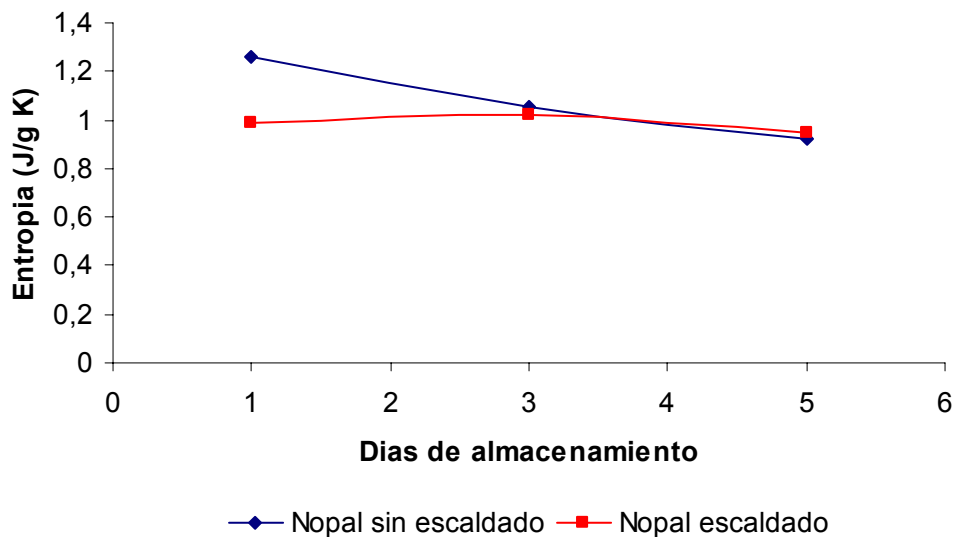


Figura 37. Entropía de cristalización ( $\Delta S$ ) durante el almacenamiento

En las Figuras 36 y 37 se observa claramente que la tendencia de la entalpía y la entropía durante el almacenamiento es en descenso, es decir, la energía que se retira del material para cristalizar y fundir es menor conforme aumenta el tiempo de almacenamiento, puesto que estas propiedades termodinámicas son específicas de cada material sólo pueden variar si el sistema está siendo alterado ya sea por cambios externos o internos que dependen directamente de su estructura.

Por otra parte y como se muestran los valores de las propiedades termodinámicas en descongelación (Cuadro 12), su tendencia es a disminuir mientras aumenta el tiempo de almacenamiento, esta tendencia se observa en las Figuras 38 y 39 para fusión del agua de las muestras.

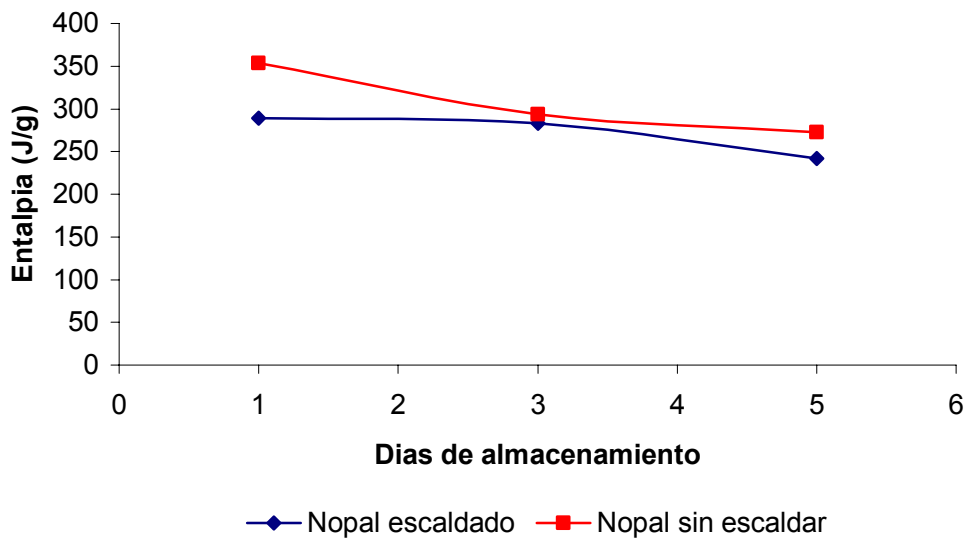


Figura 38. Entalpía de fusión ( $\Delta H$ ) durante el almacenamiento.

Los valores de entalpía de fusión son siempre superiores a los de cristalización ya que esto resultó en todas las repeticiones y se muestra en el Cuadro 12. Algo importante que se debe mencionar es que tanto la entalpía como entropía para nopal fresco, son mayores que para el nopal escaldado, lo cual indica que los requerimientos de energía para llevar a cabo una transición en un nopal escaldado es menor que en el nopal fresco.

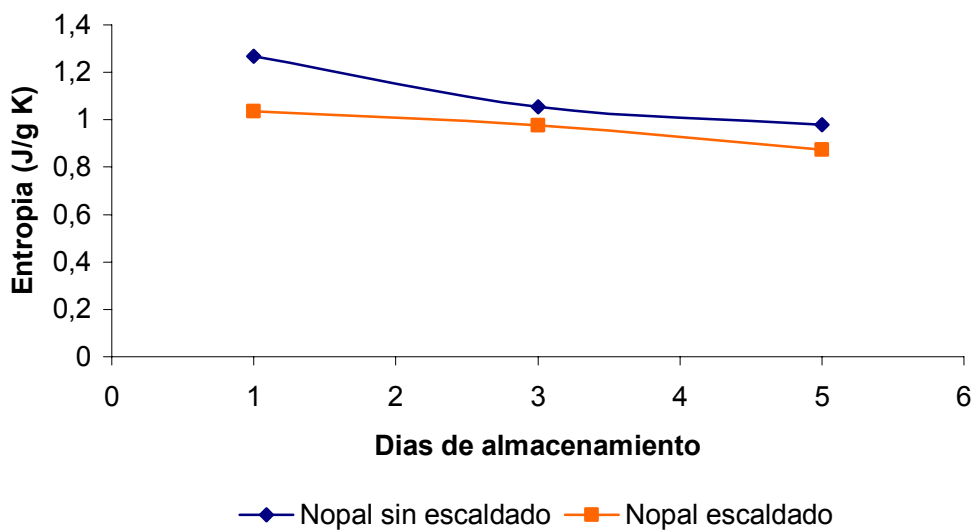
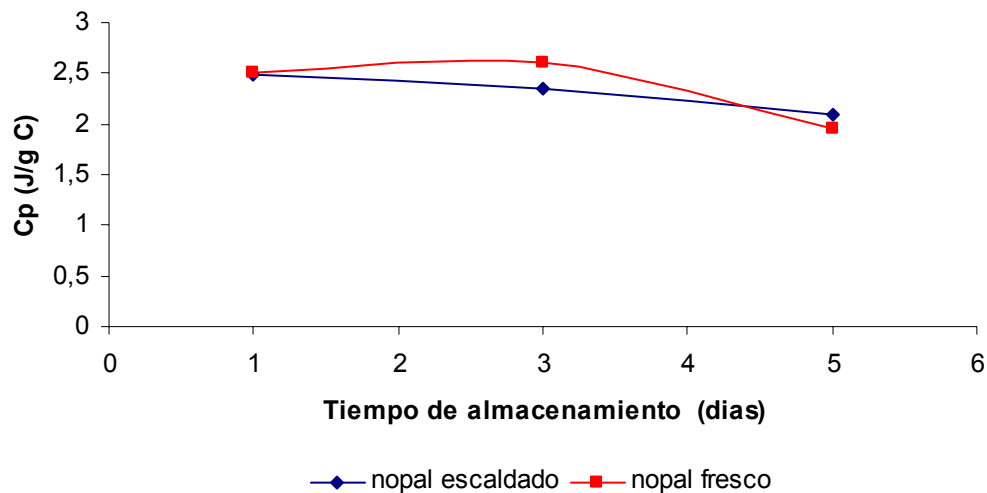


Figura 39. Entropía de fusión ( $\Delta S$ ) durante el almacenamiento.

En la Figura 39 se puede observar también que la entropía de fusión durante el almacenamiento disminuye. Sin embargo, los valores en nopal fresco son superiores a los del nopal escaldado como se mencionó anteriormente.

### 3.7 Comportamiento del la capacidad calorífica durante el almacenamiento.

Los valores de capacidad calorífica que se muestran son el promedio de las que se obtuvieron en un intervalo de temperaturas de 20 a 40°C para tener un mejor control en su evaluación. El comportamiento de esta propiedad se puede observar en la Figura 40.



*Figura 40. Comportamiento de la capacidad calorífica en los diferentes días de almacenamiento.*

Esta tendencia a la disminución de la capacidad calorífica se observó anteriormente en la entalpía y la entropía, es así como se puede corroborar que estos cambios durante el almacenamiento, se deben principalmente a la pérdida de humedad por transpiración (Zagory, 1988), puesto que el Cp es referido al agua, una reducción de ésta implica la disminución de esta propiedad (Roos, 1995). Para lo cual también se tienen valores menores en el nopal escaldado a excepción del día 5 de almacenamiento, donde el nopal fresco está por debajo del escaldado, que puede ser debida a errores experimentales que se pudo tener en las características de la materia prima con que se trabajó, sin embargo, la tendencia es a disminuir.

### 3.8 Tendencia de las propiedades termodinámicas en cambio de fase.

Las Figuras 41 y 42 muestran la tendencia de las propiedades termodinámicas como son la entalpía, la entropía, y la energía libre durante la congelación y la descongelación del nopal fresco. Este comportamiento es el esperado puesto que en cambio de fase durante la cristalización la entalpía aumenta por que se esta liberando calor y el mismo proceso hace que la entropía disminuya y que la energía libre esté cerca de cero.

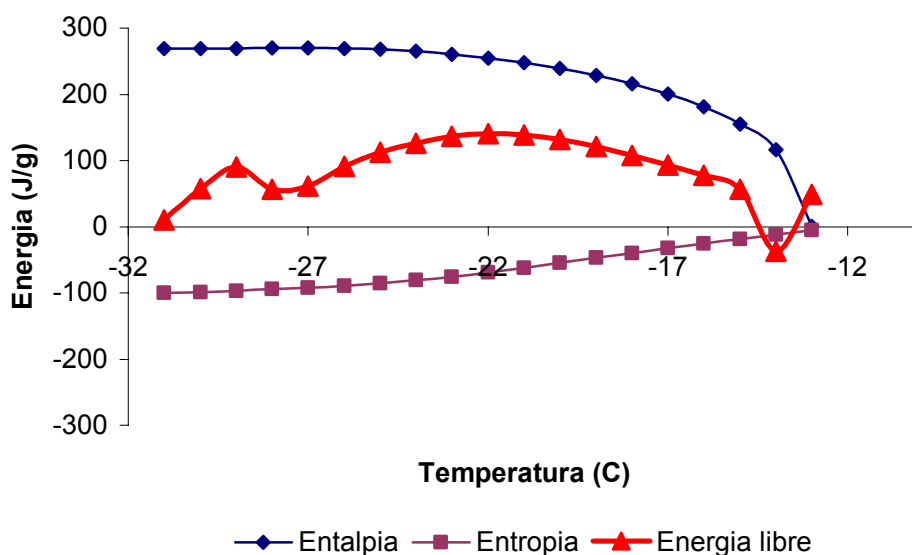


Figura 41. Tendencia de las propiedades termodinámicas durante la cristalización.

La entropía que se grafica es conocida como la “entropía de recuperación” en este caso con unidades de entropía (J/g) como las otras energías evaluadas y sólo está indicando como se comporta durante el cambio de fase los valores negativos indican la dirección del cambio, es decir, en el caso de congelación en la Figura 41 se puede ver que la entropía disminuye, mientras que en la Figura 42 en descongelación la entropía aumenta conforme se realiza el proceso (Thomas y col., 1997).



Por otra parte, la entalpía que se muestra en magnitud con valores reales en la Figura 41 aumenta durante la congelación puesto que es la energía que el material está liberando en dicho proceso exotérmico, y en la Figura 42 en descongelación, la entalpía tiene valores negativos, de ésta manera, indica que el material requiere de esa energía para fundir el agua que se había cristalizado.

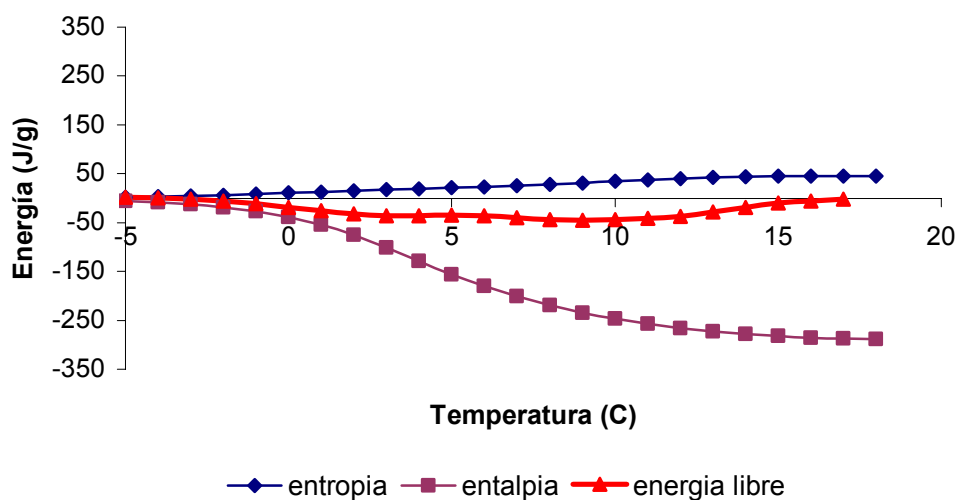


Figura 42. Tendencia de las propiedades termodinámicas durante la fusión.

La energía libre calculada a partir de la ecuación 11 siempre se muestra con valores cercanos a cero. En congelación, sus valores son por encima de cero que teóricamente indica un cambio forzado, sin embargo, llega a tomar el valor de cero, cuando la entalpía alcanza su valor máximo durante la transición, donde se cumple que en una transición de primer orden la energía libre  $G$  en aproximación es igual a cero. Finalmente, en la Figura 42 la energía libre  $G$  tiene valores por debajo de cero, lo cual indica un proceso espontáneo, que igualmente llega a tomar un valor de cero cuando la entalpía llega a su mínimo valor, es decir donde se termina la transición.

## CONCLUSIONES.

- ✓ Al aplicar el escaldado a un nopal fresco se esta rompiendo su estructura celular, este hecho, genera una disminución en la temperatura de cristalización que en promedio es de  $1^{\circ}\text{C}$  teniendo por ejemplo un punto inicial de congelación de  $-13^{\circ}\text{C}$  para el nopal fresco y de  $-14.4^{\circ}\text{C}$  para el nopal escaldado, de igual manera en la temperatura de congelación se obtuvo de  $-14.2^{\circ}\text{C}$  para el nopal fresco y de  $-15.0^{\circ}\text{C}$  para el nopal con el tratamiento térmico, lo que es una consideración importante pero que no tiene un efecto significativo en procesos como la congelación en este caso realizada a una velocidad de  $5^{\circ}\text{C}$  por minuto. Sin embargo, también se genera una diferencia en la cantidad de energía que se requiere para llevar a cabo la cristalización del material, esta diferencia entre las entalpías de ambas muestras es de gran importancia en el diseño de procesos para determinar tiempos y consumos energéticos.
- ✓ La máxima diferencia en el comportamiento calorimétrico del nopal fresco y escaldado es cuando se aplica un calentamiento. Similar a lo que sucede en la cristalización, el requerimiento energético para la fusión fue diferente, sin embargo, el nopal fresco requiere de una mayor energía al seguirse calentando para llevar a cabo la cocción que representaría el proceso de escaldado y que en este material tiene un intervalo de temperatura entre  $60$  y  $80^{\circ}\text{C}$ , es decir, el nopal se puede escaldar a  $80^{\circ}\text{C}$  para obtener los beneficios del tratamiento, por otra parte, este tipo de datos es de importancia para establecer temperaturas y tiempos en que deben operarse los equipos cuando se trabajan materiales específicos, en este caso el nopal. Se observó además que entre  $20$  y  $40^{\circ}\text{C}$  hay cambios estructurales importantes en ambas muestras por lo que la capacidad calorífica se mantuvo constante en este intervalo de temperaturas.

- ✓ La entalpía, entropía y capacidad calorífica del nopal fresco así como del escaldado tienden a disminuir conforme avanza el tiempo de almacenamiento en refrigeración a 4°C, esta aseveración se corrobora por la pérdida de agua del material debido a la transpiración así como la degradación del mismo y propiedades como la capacidad calorífica están referidas al agua. Se sugiere realizar estudios durante el almacenamiento variando la humedad relativa para verificar el comportamiento de las propiedades termodinámicas.
  
- ✓ La muestra de mucílago con un contenido mínimo de agua tiene sus principales transiciones durante el calentamiento comportamiento que se puede observar en el calentamiento del nopal fresco, sin embargo, no es posible inferir que las transiciones que tenga el mucílago por separado sean las que se presentan en el nopal puesto que su contenido de agua y las características de ambos sistemas son diferentes.
  
- ✓ Durante el cambio de fase se puede seguir el comportamiento de algunas propiedades termodinámicas con el MDSC y otras mas pueden calcularse a partir de datos del mismo instrumento por lo que es una excelente opción para aproximarse a obtener valores de las propiedades de un material. Mediante esta técnica se verificó como durante la cristalización la entalpía aumenta puesto que es un proceso exotérmico, mientras que en la fusión disminuye ya que el material está tomando energía de los alrededores, por lo que este otro, es un proceso endotérmico.
  
- ✓ El uso de la derivación de las señales obtenidas en el Calorímetro Diferencial de Barrido Modulado hace más sencilla la interpretación de los resultados que se obtienen desde un punto de vista termodinámico, además puede verificarse si una transición es real y como se va realizando un durante el cambio de fase.

## **BIBLIOGRAFÍA**

**Adkins C.J.**, (1988). Equilibrium thermodynamics. Cambridge University Press. Third Edition. 104-123.

**Allsop N.A., Bowditch M.R., Glass N.F.C. Harris A.E.**, (1998) Thermal analysis in the development of self validating adhesives. *Thermochimica acta* 315, 67-75.

**Angeles M.M., Laguna M.**, (1991). Respuesta postcosecha del nopal (*Opuntia ficus indica*) sometido a diferentes operaciones básicas. Tesis Licenciatura. FES-Cuautitlan UNAM. 159-160.

**Atkins P.W.**, (1991). Fisicoquímica 3er edición. Delaware, U.S.A. p.p.22-296.

**Baroni A.F., Sereno A.M., Hubinger M.D.**, (2003). Thermal transitions of osmotically dehydrated tomato by modulated temperature differential scanning calorimetry. *Thermochimica Acta* 395, 237-249.

**Cao J.**, (1999). Mathematical studies of modulated differential scanning calorimetry-II. Kinetic and non-kinetic components. *Thermochimica acta* 329, 89-95.

**Cao J.**, (1999). Mathematical studies of modulated differential scanning calorimetry-I. Heat capacity measurements. *Thermochimica acta* 325, 101-109.

**Coleman N., Craig D.**, (1996). Modulated temperature differential scanning calorimetry: a novel approach to pharmaceutical thermal analysis. *International journal of pharmaceutics* 135, 13-29.

**De Meuter P., Rahier H., Van Mele B.**, (1999). The use of temperature differential scanning calorimetry for the characterisation of food systems. *International Journal of Pharmaceutics* 192, 77-84.

**Dincer I.** (1997). Heat transfer in food cooling applications. Taylor&Francis. United States of America. 41-53.

**Ding E., Cheng R.,** (2001). Theory of general temperature modulated differential scanning calorimetry. *Thermochimica Acta* 378, 51-68.

**Fellows P.** (1994). Tecnología del procesado de alimentos: teoría práctica. Acribia. Zaragoza, España. 199-207

**Garcia R.R.** (2002). Evaluación del efecto dermohidratante del mucílago del nopal. Tesis Licenciatura. FES-Cuautitlan, UNAM.

**Groot S.R.** (1984). Non-equilibrium thermodynamics. Dover Publications. NewYork. 75-95.

**Hartel W. R.** (2001). Crystallization in foods. Aspen Publication. United State of America.

**Hatakeyama T., Zhenhai L.,** (1998). Handbook of thermal analysis. National Institute of Materials and chemical Research. Ibaraki. 19-25.

**Hatakeyama T., Quinn F.,** (1999). Thermal analysis. Fundamentals and application to polymer science. 2<sup>n</sup> Ed. New York. 13-23.

**INEGI.** “Anuario Estadístico del Distrito Federal”, 2003.

**Jones K.J., Kinshott I., Reading M., Lacey A.A., Nikolopoulos C., Pollock H.M.,** (1997). The origin and interpretation of the signals of MTDSC. *Thermochimica Acta.* 304/305, 187-199.

**Levine N.,** (1996). Fisicoquímica. 4<sup>a</sup> Ed. Vol. 1. McGraw Hill. New York.

**Mc.Guire, R.G.**, (1992). Reporting of objective color measurements. *Hortscience* 27, 1254-1255.

**Medina L., Brito E., Torrestiana B., Katthain R.**, (2000). Rheological properties of the mucilage gum (*Opuntia Ficus Indica*). *Food Hydrocolloids*, 417-424.

**Martínez N., Andrés G., Chirall A., Fito P.**, (1998). Termodinámica y cinética de sistemas alimento entorno. U.P.V. Valencia. 221-272.

**Manual de Operación del Calorímetro Diferencial de Barrido 2920.** TA Instruments (1998). New Castle.

**Pelayo, Z. C.**, (1987). Almacenamiento refrigerado. Conservación de alimentos por atmósferas controladas del 1 al 5 de Junio. UNAM., P.U.A.L.

**Pérez R., López S.**, (1990). Alternativas para la conservación del nopal. Tesis Licenciatura. Facultad de Química UNAM.

**Raemy A.**, (2003). Behavior of foods studied by thermal analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 71, 273-278.

**Reading M., Luget A., Wilson R.**, (1994). Modulated differential scanning calorimetry. *Thermochimica Acta*.238, 295-307.

**Roos Y.H.**, (1995). Phase transition in food. Academic Press, London. Cork, Ireland.

**Roos Y.H.**, (2003). Thermal análisis, state transitions and food quality. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 71, 197-203.

**Schawe J.E.K.**, (1997). Principles for the interpretation of temperature-modulated DSC measurement. Part 2: A thermodynamic approach. *Thermochimica acta* 304,111-119.

**Simon L. S.**, (2001). Temperature-modulated differential scanning calorimetry theory and application. *Thermochimica Acta*.374, 55-71.

**Thomas L.C., Boller A., Okazaki I., Wunderlich B.**, (1997). Modulated Differential Scanning Calorimetry in the glass transition region, IV. Pseudo-isothermal analysis of the polystyrene glass transition. *thermochimica acta* 291, 85-94.

**Turi A. E.**, (1981). Thermal characterization of polymeric materials. Volume 1. *The basis of thermal analysis. Bernhard Wunderlich*. Academic Press.

**Verdonck E., Schaap K., Thomas C. L.**, (1999). A discussion of the principles and applications of Modulated Temperature DSC (TMDSC). *International journal of pharmaceutics* 192, 3-20.

**Wunderlich B., Boller A., Okazaki I., Pyda M., Pak J., Moon R., Androsch R.**, (1999). Temperature-modulated differential scanning calorimetry of reversible and irreversible first-order transition. *Thermochimica acta* 330, 21-38.

**Wunderlich B.** (1990). *Thermal Analysis*. Academic Press. London.

**Zambrano Z. M., Avalos A. V., Melendez P. R., Arjona R. J.L.**, (2003). Efecto del escaldado de nopal (*Opuntia Ficus Indica*) mediante la evaluación de propiedades mecánicas. XXXVIII Congreso Mexicano de Química. Ixtapa, Guerrero, México.

**Zhong J., Corrie T., Hutchinson J.**, (2002). An introduction to temperature modulated differential scanning calorimetry (TMDSC): a non-mathematical approach. *Thermochimica acta* 387, 75-93.

Instituto de ecología se encuentra en: [www.institutodeecologiaUAT.com.mx](http://www.institutodeecologiaUAT.com.mx)

SETARAM se encuentra en: [www.thermalconsulting.com](http://www.thermalconsulting.com)

## NOMENCLATURA

$p$  = Presión [=]  $\text{N/m}^2$

$V$  = Volumen [=]  $\text{m}^3$

$n$  = Numero de moles [=]  $\text{mol}$

$R$  = Constante de los gases [=]  $\text{J/mol}\cdot\text{atm}\cdot^\circ\text{C}$

$T$  = Temperatura [=]  $^\circ\text{C}$

$U$  = Energía interna [=]  $\text{J}$

$Q$  = Contenido de calor [=]  $\text{J}$

$W$  = Trabajo [=]  $\text{J}$

$H$  = Entalpía [=]  $\text{J/g}$

$C_p$  = Capacidad calorífica [=]  $\text{J/g}\cdot^\circ\text{C}$

$S$  = Entropía [=]  $\text{J/gK}$

$G$  = Energía Libre de Gibbs [=]  $\text{J/g}$

$\beta$  = Factor de compresibilidad [=]  $\text{m}^2/\text{N}$

$\alpha$  = Coeficiente de expansión térmica [=]  $1/^\circ\text{C}$

$t$  = Tiempo [=]  $\text{s}$

$S_i$  = Cambio molar en la entropía debido al flux de una mol de sustancia  $i$  dentro del sistema o subsistema. [=]  $\text{J/molK}$

$Q$  = Flux de calor [=]  $\text{J/s}$

$\zeta$  = Parámetro de orden

$A$  = Afinidad

$\beta$  = velocidad de calentamiento [=]  $^\circ\text{C/s}$

$m$  = Masa [=]  $\text{g}$

$C_{pg}$  = Capacidad calorífica especifica en el estado vítreo [=]  $\text{J/g}\cdot^\circ\text{C}$

$C_{pl}$  = Capacidad calorífica especifica en el estado liquido [=]  $\text{J/g}\cdot^\circ\text{C}$

$T_o$  = Temperatura inicial [=]  $^\circ\text{C}$

$A_q$  = Amplitud de la velocidad de calentamiento [=]  $^\circ\text{C/s}$

$\omega$  = Frecuencia [=]  $\text{rad/s}$

$R_D$  = Resistencia térmica del disco de constantan [=] Ohms

$HF_{\text{tot}}$  = Flujo de Calor Total [=]  $\text{W}$



$HF_{rev}$  = Flujo de calor reversible [=] W

$HF_{no-rev}$  = Flujo de calor no reversible [=]W

$A_{HF}$  = Amplitud del flujo de calor [=] W/s

$C_{pb}$  = Capacidad calorífica de línea base [=] J/g°C

$C_p^*$  = Capacidad calorífica compleja [=] J/g°C

$Q_{amp}$  = Amplitud del flujo de calor (mW)

$T_{amp}$  = Amplitud de la temperatura (°C)

$\pi$  = Numero Pi

$P_{MDSC}$  = Señal de deconvolución en MDSC

$P_{DSC}$  = Señal de deconvolución en el DSC

$K_{Cp}$  = Constante de calibración para  $C_p$  en el calorímetro

$L$  = Coeficiente fenomenológico