

ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL

**Facultad de Ingeniería en Mecánica y Ciencias de la
Producción**

“Análisis de Propiedades Térmicas durante Gelatinización en tres variedades de arroz INIAP aplicando el Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC)”

TESIS DE GRADO

Previo a la obtención del Título de:

INGENIERAS EN ALIMENTOS

Presentada por:

Victoria Carolina Coello Ortiz

Cecilia Cristina Garcés Barcia

GUAYAQUIL – ECUADOR

Año 2012

AGRADECIMIENTO

Agradecemos al personal del LEMAT por haber colaborado incondicionalmente a lo largo de nuestro proyecto.

A nuestra tutora de tesis, la Ing. Fabiola Cornejo que nos orientó y alentó siempre para poder realizar con éxito este proyecto.

Y a todos aquellos amigos, compañeros y conocidos que confiaron en nosotras y estuvieron dispuestos a brindarnos su apoyo

Victoria y Cecilia

DEDICATORIA

A DIOS, por llenarme de bendiciones al ponerme en el camino a personas maravillosas y por siempre darme la fuerza necesaria para seguir adelante.

A mis padres y hermanos por su confianza y apoyo fundamental durante toda mi vida, por enseñarme que con empeño y perseverancia se puede lograr cualquier objetivo propuesto.

Victoria

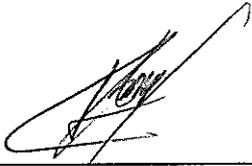
DEDICATORIA

A DIOS por darme todo lo que tengo y guiarme en todos los pasos que doy.

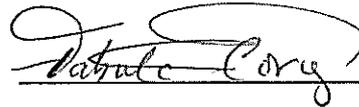
A MI FAMILIA por ser el pilar de mi vida, llenarme de amor y confiar plenamente en mí.

Cecilia

TRIBUNAL DE GRADUACIÓN



Dr. Kléber Barcia V.
DECANO DE LA FIMCP
PRESIDENTE



Ing. Fabiola Cornejo Z.
DIRECTORA DE TESIS



Ing. Rodrigo Perugachi B.
VOCAL

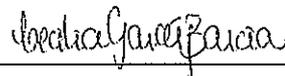
DECLARACIÓN EXPRESA

La responsabilidad del contenido de esta Tesis de Grado, nos corresponde exclusivamente; y el patrimonio intelectual de la misma a la "ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL"

(Reglamento de Graduación de la ESPOL).



Victoria Carolina Coello O.



Cecilia Cristina Garcés B.

RESUMEN

La finalidad de este trabajo investigativo fue caracterizar tres variedades de arroz ecuatoriano midiendo las propiedades térmicas que ocurren durante la gelatinización del almidón. Para poder estudiar el comportamiento de sus cadenas poliméricas, se realizó un análisis por Calorimetría Diferencial de Barrido que permitió medir la cantidad de energía necesaria para que ocurra el proceso de gelatinización e identificar los eventos de las propiedades térmicas durante ésta transición.

Inicialmente, se diseñó un protocolo de uso para el Laboratorio de Ensayos Metrológicos y de Materiales (LEMAT) del equipo Calorimétrico DSC Q200. Este protocolo abarcó los procedimientos específicos para el correcto funcionamiento del equipo: acondicionamiento, calibración y ensayo de muestra de harina. El acondicionamiento que se realizó fue para eliminar cualquier tipo de humedad dentro de la celda donde se realiza el análisis, y para estabilizar el sistema DSC-LNCS (Equipo de Enfriamiento por Nitrógeno Líquido); la calibración se llevó a cabo con la

celda del equipo vacía, con dos discos de zafiro estándar colocados directamente en los sensores de la celda y con indio, para calibrar resistencia y capacitancia, flujo de calor y temperatura, lo que permite que los resultados obtenidos sean más confiables. Los parámetros tomados para el acondicionamiento y la calibración estuvieron basados en los segmentos utilizados durante la experimentación.

Las muestras que se analizaron fueron harina de arroz de tres variedades: INIAP 14, 15 y 17. Todas las muestras fueron analizadas por triplicado y evaluadas frente a un patrón de referencia (cápsula hermética vacía) dentro del equipo a una velocidad de calentamiento de 5°C/min desde 20 a 130°C. Las propiedades térmicas de gelatinización que se analizaron en cada variedad fueron: temperatura inicial, temperatura del pico endotérmico, temperatura final, diferencial de entalpía e intervalo de gelatinización.

Los resultados estadísticos obtenidos a través de un análisis de varianza, indicó que si existe diferencia significativa entre las propiedades térmicas de gelatinización con un 95% de confianza.

Se evidenció que para la temperatura inicial de gelatinización y para el intervalo de gelatinización la variedad INIAP 17 resultó significativamente

diferente a las demás. Para la temperatura de gelatinización (pico endotérmico) sólo existió diferencia significativa entre las variedades de INIAP 15 y 17. Para la temperatura final, las únicas muestras que se mostraron significativamente diferentes fueron las variedades de INIAP 14 y 15. También se pudo observar que para los valores de diferencial de entalpía no existió diferencia significativa.

Con los resultados obtenidos durante gelatinización se pudo estimar que la variedad de arroz INIAP 17 presentó menor contenido de amilosa debido a que tuvo menor temperatura de gelatinización que las otras dos variedades de arroz.

Los resultados de esta tesis permitirán establecer posibles aplicaciones tecnológicas de las variedades de arroz estudiadas. Además, en base al protocolo que se creó, se conseguirá promover el uso del DSC en muestras alimenticias permitiendo al laboratorio de LEMAT de la ESPOL incrementar su oferta de servicios al sector productivo.

ÍNDICE GENERAL

| | Pág. |
|--|------|
| RESUMEN | II |
| ÍNDICE GENERAL..... | V |
| ABREVIATURAS | VII |
| SIMBOLOGÍA | IX |
| ÍNDICE DE FIGURAS..... | X |
| ÍNDICE DE TABLAS | XII |
| INTRODUCCIÓN | 1 |
| CAPÍTULO 1 | |
| 1. PROBLEMA..... | 3 |
| 1.1. Planteamiento del problema..... | 3 |
| 1.2. Justificación del problema | 5 |
| 1.3. Hipótesis del problema | 6 |
| 1.4. Objetivos | 7 |
| CAPÍTULO 2 | |
| 2. FUNDAMENTO TEÓRICO | 9 |
| 2.1. Calorimetría..... | 9 |
| 2.1.1. Tipos de Calorímetros..... | 11 |
| 2.2. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)..... | 12 |
| 2.2.1. Termograma de Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC)..... | 15 |

| | |
|---|----|
| 2.2.2. Factores que afectan las curvas de Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC)..... | 30 |
| 2.2.3. Aplicaciones del Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC) en Alimentos | 31 |
| 2.3. Gelatinización del almidón..... | 32 |
| CAPÍTULO 3 | |
| 3.MATERIALES Y MÉTODOS | 45 |
| 3.1. Determinación de Metodología para el Uso del Calorímetro Diferencial de Barrido del Laboratorio de Materiales de la ESPOL en muestras de harina..... | 45 |
| 3.2. Calibración del Equipo..... | 50 |
| 3.3. Preparación de la Muestra | 52 |
| 3.4. Determinación de las propiedades térmicas durante gelatinización en tres variedades de arroz ecuatoriano | 55 |
| 3.5. Protocolo de Uso del DSC del Laboratorio de Materiales de la ESPOL en muestras de harina..... | 56 |
| 3.6. Descripción del Método Estadístico aplicado | 60 |
| CAPÍTULO 4 | |
| 4.RESULTADOS Y ANÁLISIS..... | 61 |
| 4.1. Análisis estadístico de las propiedades térmicas durante gelatinización en tres variedades de arroz ecuatoriano | 61 |
| 4.2. Análisis Crítico del uso del equipo DSC en la industria de alimentos.. | 78 |
| CAPÍTULO 5 | |
| 5.CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES..... | 87 |

BIBLIOGRAFÍA

ANEXOS

ABREVIATURAS

| | |
|---------|---|
| DSC: | Calorímetro Diferencial de Barrido |
| ESPOL: | Escuela Superior Politécnica del Litoral |
| INIAP: | Instituto Nacional Autónomo de Investigaciones Agropecuarias |
| vs: | Versus |
| Pág.: | Página |
| TGA: | Termogravimetría |
| DTA: | Análisis Térmico Diferencial |
| TMA: | Análisis Termomecánico |
| T: | Temperatura |
| TA: | Análisis Térmico |
| SDT: | Simultáneo Calorímetro Diferencial de Barrido y Termogravimetría |
| V.: | Velocidad |
| Ec. | Ecuación |
| °C: | Grados centígrados |
| °C/min: | Grados centígrados por minuto |
| K: | Grados Kelvin |
| Tg: | Temperatura de transición vítrea |
| Tcr: | Temperatura de cristalización |
| Tm: | Temperatura de fusión |
| Xs': | Concentración de soluto |
| Tg': | Temperatura de inicio de transición vítrea |
| Tm': | Temperatura de fusión de hielo |
| TE: | Temperatura Eutéctica |
| FCNC: | Fase Concentrada no Congelada |
| Tgs: | Máxima temperatura de transición vítrea |
| Tgw: | Temperatura teórica del agua pura |

| | |
|-----------------|---|
| ΔH : | Diferencial de entalpía |
| T_o : | Temperatura inicial de gelatinización |
| T_p : | Temperatura de gelatinización |
| T_c : | Temperatura final de gelatinización |
| H_p o I_g : | Intervalo de gelatinización |
| LNCS: | Sistema de enfriamiento con nitrógeno líquido |
| mg: | Miligramo |
| BSS: | Base en Sólidos Secos |
| SS: | Sólidos Secos |
| $^{\circ}C/h$: | Grados centígrados por hora |
| cal/gg: | Calorías por gramo |
| p/p: | Relación peso-peso |
| mJ/mg: | Milijoule por miligramo |
| J/g: | Joule por gramo |
| W/g: | Watt por gramo |

SIMBOLOGÍA

| | |
|------------------|----------------------------|
| H_0 : | Hipótesis Nula |
| H_1 : | Hipótesis Alterna |
| μL : | Microlitro |
| q: | Calor |
| t: | Tiempo |
| q/t: | Flujo de Calor |
| ΔT : | Variación de Temperatura |
| J/s: | Joule por segundo |
| $\Delta T / t$: | Velocidad de calentamiento |
| Cp: | Capacidad Calorífica |
| %: | Porcentaje |
| Pa.s: | Pascales por segundo |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | Pág. |
|---|------|
| FIGURA 2.1 Modalidad del equipo para análisis diferencial de barrido (DSC) | 12 |
| FIGURA 2.2 Esquema del equipo de monitoreo del calorímetro diferencial de barrido..... | 15 |
| FIGURA 2.3 Representación del flujo de calor | 16 |
| FIGURA 2.4 Etapas de un polímero: temperatura de transición vítrea | 18 |
| FIGURA 2.5 Etapas de un polímero: temperatura de cristalización..... | 21 |
| FIGURA 2.6 Etapas de un polímero: temperatura de fusión..... | 22 |
| FIGURA 2.7 Termograma de un polímero | 24 |
| FIGURA 2.8 Diagrama de cambios de fase | 26 |
| FIGURA 2.9 Composición y estructura del gránulo de almidón..... | 36 |
| FIGURA 2.11 Propiedades térmicas durante gelatinización | 43 |
| FIGURA 3.1 Equipo DSC Q200 TA Instruments..... | 47 |
| FIGURA 3.2 Ubicación de las cápsulas dentro de la celda..... | 47 |
| FIGURA 3.3 Equipo DSC Q200 conectado al tanque de enfriamiento y de purga..... | 48 |
| FIGURA 3.4 Ventana de software del DSC Q200..... | 49 |
| FIGURA 3.5 Uso del sistema de enfriamiento con nitrógeno líquido (LNCS) | 57 |
| FIGURA 3.6 Calibración del equipo DSC Q200..... | 58 |
| FIGURA 3.7 Experimentación en muestras de harinas usando el equipo DSC Q200..... | 59 |
| FIGURA 4.1 Termograma de INIAP 14..... | 62 |

| | |
|---|----|
| FIGURA 4.2 Termograma de INIAP 15..... | 62 |
| FIGURA 4.3 Termograma de INIAP 17..... | 63 |
| FIGURA 4.4 Gráfico de medias de temperatura inicial de gelatinización (To) de tres variedades de arroz ecuatoriano..... | 65 |
| FIGURA 4.5 Gráfico de medias de temperatura de gelatinización (Tp) de tres variedades de arroz ecuatoriano. | 68 |
| FIGURA 4.6 Gráfico de medias de temperatura final de gelatinización (Tc) de tres variedades de arroz ecuatoriano. | 71 |
| FIGURA 4.7 Gráfico de medias de diferencial de entalpía (ΔH) de tres variedades de arroz ecuatoriano | 74 |
| FIGURA 4.8 Gráfico de medias de intervalo de gelatinización (I _g) de tres variedades de arroz ecuatoriano | 76 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | Pág. |
|---|------|
| TABLA 1. Muestra de alimentos típicos y sus aplicación en el DSC..... | 32 |
| TABLA 2. Peso de muestras | 54 |

INTRODUCCIÓN

El cultivo de arroz representa la producción más importante de nuestro país, en los últimos años el sector arrocero ha incrementado la producción de arroz en gran medida gracias a que se han desarrollado nuevas variedades en el Ecuador. El Instituto Nacional Autónomo de Investigaciones Agropecuarias (INIAP) es el que ha tomado esta labor de investigar e innovar con diferentes materias primas que son cultivadas en nuestro país con fines tecnológicos. En el 2010 hubo una sobreproducción de arroz y no se presento una alternativa que permita aprovechar este excedente de materia prima, encontrar la alternativa para poder manejar este excedente no es fácil, por ello es importante definir todas las propiedades físico-químicas del arroz, y en base a ello establecer los usos específicos que podría tener como un ingrediente al ingresar a un proceso industrial.

El almidón juega un papel importante en las propiedades fisicoquímicas de la harina de arroz, en efecto la interacción almidón-agua define las propiedades viscoelásticas de la harina cuando ésta se expone al calor. La estructura del

almidón va cambiando parcialmente hasta perder totalmente su organización; en todo este proceso se pueden observar diferentes cambios de fase del almidón, los cuales permiten caracterizar el grano de arroz.

Encontrar una aplicación a las características tecnológicas del arroz depende en parte de sus propiedades térmicas definidas durante los cambios de fase. Sin embargo, en el día a día las industrias de nuestro país eligen el grano de arroz según el aspecto que presenten, más no por sus propiedades térmicas, éstas propiedades podrían ayudar a seleccionar la materia prima adecuada para desarrollar productos de calidad a base de arroz.

Esta tesis propone un análisis de cambios de fase durante la gelatinización del almidón en tres variedades de arroz que se cultivan en nuestro país haciendo uso de un equipo que es el Calorímetro Diferencial de Barrido para poder caracterizar el grano.

CAPÍTULO 1

1. PROBLEMA

1.1. Planteamiento del problema

El Instituto Nacional Autónomo de Investigaciones Agropecuarias (INIAP) desde 1968 ha investigado, generado y proporcionado variedades y tecnología para la actividad arroceras del país, contribuyendo a cambios tecnológicos en el sector. El mejoramiento genético ha sido el principal objetivo, por lo que se han generado algunas variedades de arroz. La precocidad, resistencia a plagas y enfermedades, calidad molinera y culinaria y mayor rendimiento han sido los factores de selección aplicados (1).

A nivel industrial, cuando se elige el grano de arroz se lo hace por lo general según sus características físicas, por ejemplo como grano largo, extra largo, mediano, quebrado, entre otros. No hay una elección por el tipo de función que cumplirían durante un proceso de transformación de materias primas; donde el componente protagonista del arroz, que es el almidón sufre cambios que afectarán la estructura del producto final.

Una de las áreas que requiere mayor atención, es la predicción de las propiedades del producto final a partir de las características de la materia prima durante el proceso de fabricación. Este grado de predicción podría lograrse después de entender los mecanismos que describan las interacciones y los cambios físico-químicos y estructurales de la materia prima bajo distintos tratamientos (2).

El problema que hemos planteado es que no se ha caracterizado el arroz en base a sus propiedades térmicas, es decir, un grano con características definidas que nos ayudarán a escoger la mejor opción de variedad al momento de la elaboración de un producto en particular.

1.2. Justificación del problema

El arroz es el cultivo más extenso del Ecuador, ocupa más de la tercera parte de la superficie de productos transitorios del país (3). En el 2010, hubo en el país una sobreproducción de arroz afectando directamente al sector arrocero de las provincias de Los Ríos y Guayas principalmente, lo que provocó una saturación del grano en el mercado interno (4). Debido a la alta producción de arroz se busca promover el uso del grano de arroz en la elaboración de distintos productos.

El almidón es el componente que define las propiedades del grano de arroz, dependiendo de éstas propiedades, el almidón puede servir como agente espesante para salsas, cremas y rellenos de pasteles, estabilizantes coloidales de aderezo para ensaladas; retención de humedad para toppings en torta, agentes formadores de gel para dulces de goma, aglutinantes para obleas y conos de helado, y agentes de recubrimiento para nueces sin cascara y dulces (5).

Para poder caracterizar las variedades de arroz es necesario medir las propiedades térmicas del almidón de arroz con el fin de comprender la funcionalidad que este tiene sobre un producto

alimenticio, esto permitirá que la industria alimenticia optimice la selección de sus materias primas buscando siempre mejorar la calidad de los alimentos, además de aprovechar en su totalidad sus recursos alimenticios.

Todos los análisis de las propiedades térmicas de harina de arroz se realizaron a través de técnicas calorimétricas mediante el uso del equipo Calorímetro Diferencial de Barrido.

1.3. Hipótesis del problema

H_0 : En promedio las propiedades térmicas durante la gelatinización de las variedades de arroz INIAP 14, 15 y 17 analizadas por Calorimetría Diferencial de Barrido son iguales.

vs

H_1 : En promedio al menos una de las propiedades térmicas durante la gelatinización de las variedades de arroz INIAP 14, 15 y 17 analizadas por Calorimetría Diferencial de Barrido es diferente.

1.4. Objetivos

Objetivo General

Analizar las propiedades térmicas que ocurren durante el proceso de gelatinización en tres variedades de arroz ecuatoriano INIAP 14,15 y 17 aplicando el Calorímetro Diferencial de Barrido.

Objetivos Específicos

- Describir el principio de funcionamiento del Calorímetro Diferencial de Barrido.
- Identificar las propiedades térmicas que ocurren durante la gelatinización a través del Calorímetro Diferencial de Barrido en harinas y almidón.
- Identificar una metodología del Calorímetro Diferencial de Barrido aplicable al análisis de harina de arroz con el equipo DSC Q200.

- Establecer los parámetros de temperatura y velocidad de calentamiento adecuados para identificar las propiedades térmicas en la harina de arroz.

- Realizar los protocolos de uso del equipo DSC Q200 para el Laboratorio de Ensayos Metrológicos y de Materiales (LEMAT).

- Realizar un análisis estadístico de las propiedades térmicas durante el proceso de gelatinización en tres variedades de arroz ecuatoriano.

CAPÍTULO 2

2. FUNDAMENTO TEÓRICO

2.1. Calorimetría

La calorimetría, etimológicamente del latín calor y del griego metrón (medida), se puede definir de manera sencilla como la medida del calor. Debido a que los procesos físicos, químicos y biológicos generan o absorben calor cuando se llevan a cabo, la medida del calor puede proporcionar información sobre la forma como se desarrollan los mismos, informa si el proceso es exotérmico (libera calor) o endotérmico (absorbe calor) y su duración. La calorimetría es entonces una técnica, en la que se mide de forma precisa cantidades de calor (6).

Los efectos del calor sobre los materiales pueden ser varios y producir cambios en muchas de sus propiedades. En el análisis térmico, los cambios de peso configuran la base de la termogravimetría (TGA), mientras que la medida de los cambios de energía constituye la base del análisis térmico diferencial (DTA) y de la calorimetría diferencial de barrido (DSC). Así por ejemplo, la termogravimetría indica cuándo una muestra pierde o gana peso y cuánto, mientras que el DTA y el DSC permite observar si una reacción o cambio físico es endotérmico o exotérmico, y a menudo es capaz de medir la variación de calor.

Estas técnicas se pueden aplicar al estudio de casi cualquier sustancia; sin embargo, existen otra serie de propiedades que también pueden ser medidas aunque las técnicas a las que dan lugar sean de aplicación más limitada. Por ejemplo, el análisis termomecánico (TMA), mide los cambios en las dimensiones de un material en función de la temperatura. La termooptometría estudia la variación de alguna propiedad óptica de una muestra durante el tratamiento térmico. Cuando la conductividad eléctrica se estudia en función de la temperatura, la técnica se denomina análisis electrotérmico y se utiliza ampliamente en el estudio de semiconductores y polímeros. La medida de la permitividad

eléctrica (constante dieléctrica) en función de la temperatura es la base de las medidas de relajación dieléctrica. La variación de las propiedades magnéticas de un material con la temperatura, se puede estudiar por medio de la termomagnetometría. El análisis termo-mecano-dinámico es la técnica térmica analítica más sensible para detectar transiciones asociadas al movimiento en las cadenas de los polímeros (7).

2.1.1. Tipos de Calorímetros

El calorímetro es un instrumento cuyo funcionamiento se basa en medir las cantidades de calor suministradas o recibidas por los cuerpos. Es decir, sirve para determinar el calor específico de un cuerpo, así como para medir las cantidades de calor que liberan o absorben los cuerpos en reacciones químicas o cambios físicos (8). En el Anexo A se citan algunos de los equipos calorimétricos basados en la técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido, ésta es la más común para determinar transiciones de fase en compuestos inorgánicos, polímeros y alimentos (9).

2.2. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La Calorimetría Diferencial de Barrido consiste en evaluar las transformaciones físicas y químicas en función de la cantidad de calor que es suministrada a la materia. Esto se da debido a un diferencial de entalpía que existe entre una cápsula que contiene la muestra estudiada y otra cápsula vacía que sirve de referencia.

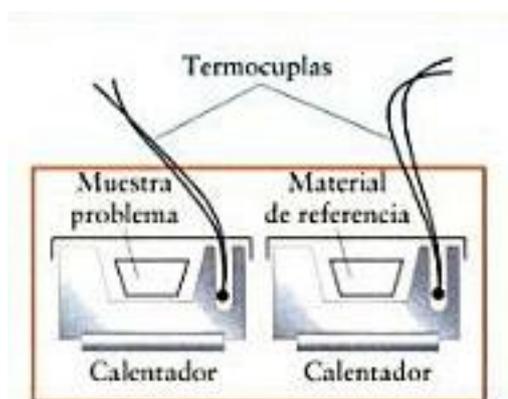


FIGURA 2.1 MODALIDAD DEL EQUIPO PARA ANÁLISIS DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) (3).

En un Calorímetro Diferencial de Barrido, la muestra problema y el material de referencia se calientan en piletas metálicas de calor, separadas pero idénticas como se puede observar en la figura 2.1. Las temperaturas de la muestra problema y del material de referencia se mantienen iguales variando la potencia

de los dos calentadores. El registro resultante es la diferencia de potencia según el calor agregado (10).

La Calorimetría Diferencial de Barrido es la técnica más común para determinar transiciones de fase en compuestos inorgánicos, polímeros y alimentos. El Calorímetro Diferencial de Barrido proporciona un flujo de calor, a velocidad constante, a la muestra y a un material de referencia de composición conocida que se sabe que no sufre cambios en el intervalo de temperaturas en que se van a hacerse las determinaciones. La transmisión de calor es instantánea, por eso se trabaja con muestras muy pequeñas. Las muestras se colocan en cápsulas que deben estar cerradas herméticamente, lo que impide que se produzcan cambios de humedad. Es muy importante que el contenido de agua de las muestras permanezca constante antes de la determinación de la transición, puesto que la cantidad de agua tiene una gran influencia en la temperatura a la cual se produce esta transición. Lo que se registra es la diferencia en el flujo de calor que hay que suministrar a la muestra y a la referencia para mantener la misma temperatura en ambas. Si la muestra tiene una capacidad calorífica mayor que la referencia, habrá que suministrarle más calor para mantener las temperaturas: hay una

diferencia en el flujo de calor suministrado que es proporcional a la diferencia de capacidades caloríficas de la muestra y de la referencia (9).

Funcionamiento del Calorímetro Diferencial de Barrido

El Calorímetro Diferencial de Barrido es un equipo que cuenta con dos calentadores individuales y un controlador en el cual se puede regular el flujo de calor y monitorear la temperatura. Para llevar a cabo el experimento se necesita poner las cápsulas en estos calentadores, en una cápsula se coloca la muestra mientras que la otra se la deja vacía para utilizarla como referencia (muestra inerte que no sufre cambios de fase). Al calentarse ambas cápsulas, el programa de computadora se asegura realizar el ensayo a la misma velocidad de calentamiento. Ya que una cápsula permanece vacía mientras que la otra contiene una muestra de polímero, se puede observar que tanta energía extra se necesita para calentar la cápsula que sujeta dicha muestra con respecto a la referencia; ésta cantidad de energía es medida mediante DSC y se ve reflejada a través de un gráfico de flujo de calor vs temperatura conocido como termograma, donde el área bajo la curva representa la entalpía

(11). En la figura 2.2 se observa un esquema del funcionamiento del Calorímetro Diferencial de Barrido.

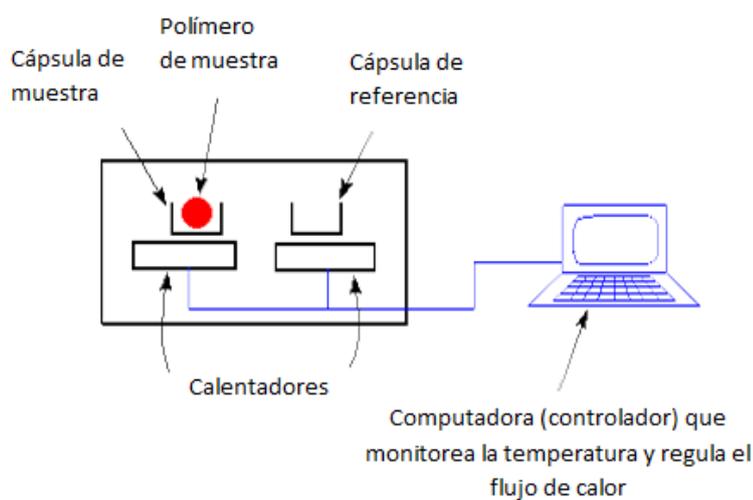


FIGURA 2.2 ESQUEMA DEL EQUIPO DE MONITOREO DEL CALORÍMETRO DIFERENCIAL DE BARRIDO (11).

2.2.1. Termograma de Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC)

En concreto se realiza una gráfica a medida que aumenta la temperatura. En el eje X se representa la temperatura, mientras que en el eje Y se representa la diferencia de calor entre los dos calentadores a una temperatura dada. Para comprender el comportamiento

de la curva dentro del termograma, se describen sus etapas de forma individual.

Capacidad calorífica

Cuando empieza el funcionamiento del equipo, la muestra (polímero) y la referencia se empiezan a calentar en las dos cápsulas, el equipo refleja el calor absorbido por el polímero frente a la temperatura. La gráfica al inicio del calentamiento muestra un comportamiento de manera constante tal como se observa en la figura 2.3.

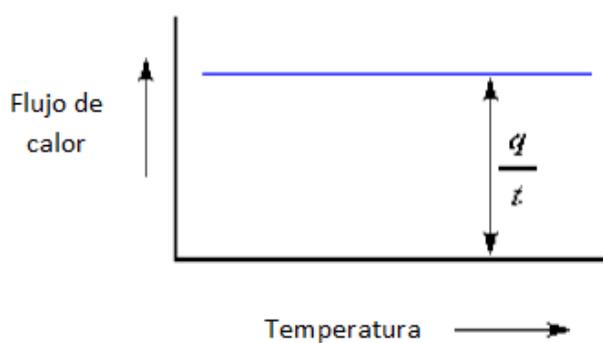


FIGURA 2.3 REPRESENTACIÓN DEL FLUJO DE CALOR (11).

El flujo de calor esta dado en unidades de calor (J/s), calor (q) suministrado por unidad de tiempo, lo que se ve definido en la ecuación 1. La velocidad de calentamiento es proporcional a la temperatura (T) por unidad de tiempo (t), según se muestra en la ecuación 2.

$$\frac{q}{t} = \frac{\text{calor}}{\text{tiempo}} = \text{Flujo de Calor} \quad \text{Ec.1}$$

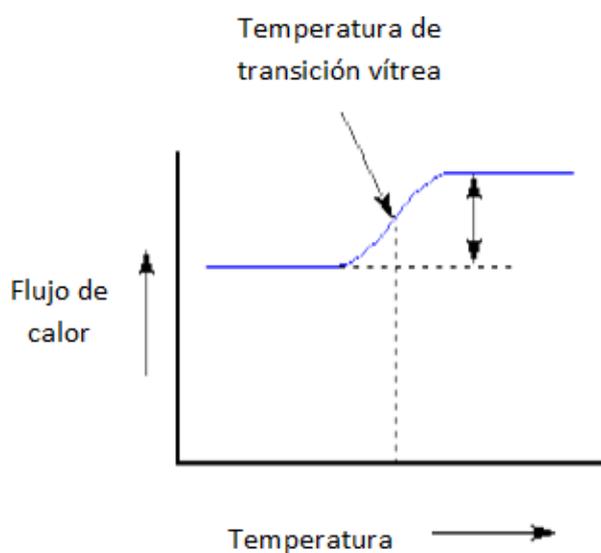
$$\frac{\Delta T}{t} = \frac{\text{variación de la temperatura}}{\text{tiempo}} = \text{V. calentamiento} \quad \text{Ec.2}$$

El flujo de calor (q/t) dividido para la velocidad de calentamiento ($\Delta T/t$), nos permite obtener el calor suministrado dividido por el aumento de la temperatura ($q/\Delta T$), lo que también es conocido como capacidad calorífica. En la ecuación 3 se puede definir la capacidad calorífica como la cantidad de calor que se necesita para conseguir un aumento de temperatura.

$$\frac{\frac{q}{t}}{\frac{\Delta T}{t}} = \frac{q}{\Delta T} = C_p = \text{Capacidad Calorífica} \quad \text{Ec. 3}$$

Temperatura de transición vítrea

El Calorímetro Diferencial de Barrido además de determinar la capacidad calorífica, nos permite medir las etapas siguientes del polímero cuando se sigue calentando. Después de una cierta temperatura, la curva se desplaza hacia arriba de repente, de la siguiente manera como se muestra en la figura 2.4.



**FIGURA 2.4 ETAPAS DE UN POLÍMERO:
TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA (11).**

Esto significa que el flujo de calor va incrementando y por ende la capacidad calorífica del polímero también aumenta, lo cual sucede porque el polímero acaba de

pasar por la transición vítrea. La transición vítrea es una característica de sólo la porción amorfa de un sólido semicristalino. La porción cristalina no cambia durante la transición vítrea. La temperatura a la cual existe este cambio falso se denomina temperatura de transición vítrea (T_g), que es el punto donde se da la transición en la región amorfa entre la fase vítrea y la fase gomosa o cauchosa. El valor medido de T_g depende del peso molecular del polímero, humedad, % de sólidos, y de la tasa de calentamiento o enfriamiento. Por ende si dentro del proceso varía la temperatura o el contenido de humedad en el producto esto provoca un cambio del estado vítreo al estado cauchoso; es decir hay una transición de fases provocando cambios físicoquímicos importantes (11).

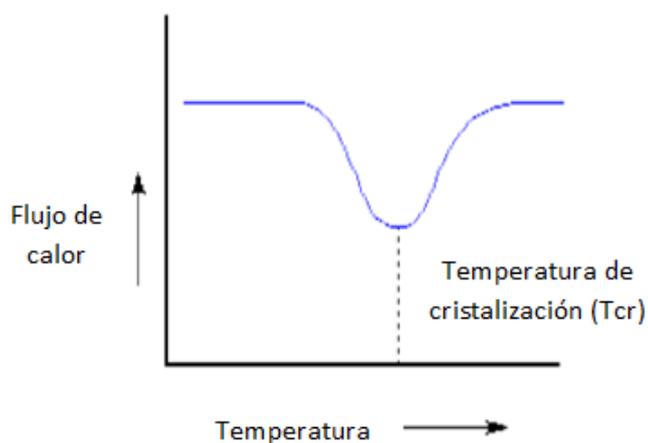
Los polímeros tienen una mayor capacidad de calor por encima de la temperatura de transición vítrea, debido a este cambio en la capacidad de calor, podemos utilizar DSC para medir la temperatura de transición vítrea. El cambio no se produce repentinamente, sino que tiene lugar en un rango de temperatura.

Cristalización

Por encima de la transición vítrea, los polímeros tienen una gran movilidad, estos nunca se quedan en una posición durante mucho tiempo y cuando llegan a la temperatura adecuada, han ganado la suficiente energía para entrar en arreglos muy ordenados, lo que llamamos cristales. Cuando los polímeros se disponen en esos ordenamientos cristalinos, liberan calor y cuando este calor se pierde, el pequeño calefactor controlado por computadora que está bajo el platillo de la muestra, realiza menos esfuerzo para suministrar calor y hacer que la temperatura del platillo aumente. Ésta caída en el flujo de calor puede verse como una gran depresión en la curva de flujo de calor vs temperatura (figura 2.5).

La temperatura en el punto más bajo de la depresión se considera generalmente como la temperatura de cristalización del polímero, o T_{cr} . El área de la depresión proporciona la energía latente de cristalización del polímero, e indica si el polímero es realmente capaz de cristalizar. Un polímero 100% amorfo como el poliestireno atáctico no muestra depresión, ya que

estos materiales no cristalizan. Además, dado que el polímero entrega calor cuando cristaliza, se dice que la cristalización es una transición exotérmica.

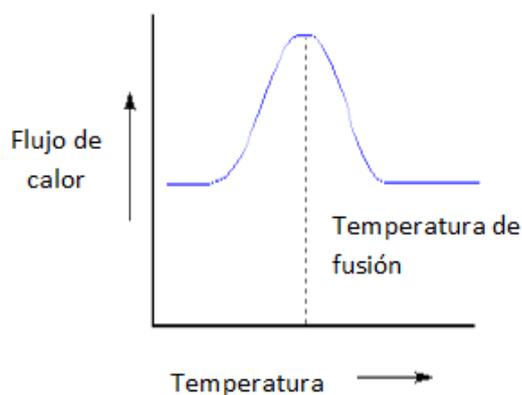


**FIGURA 2.5 ETAPAS DE UN POLÍMERO:
TEMPERATURA DE CRISTALIZACIÓN (11).**

Fusión

El calor puede permitir que se formen cristales en un polímero, pero si se suministra demasiado calor puede causar la destrucción del ordenamiento molecular. Al seguir calentando el polímero más allá de su T_{cr} se llega a la última transición térmica que se denomina fusión. Cuando alcanzamos la temperatura de fusión del polímero T_m los cristales poliméricos comienzan a separarse, es decir, se funden. Las cadenas abandonan

sus arreglos ordenados y comienzan a moverse libremente. Esta transición también es analizada a través de las curvas del Calorímetro Diferencial de Barrido.



**FIGURA 2.6 ETAPAS DE UN POLÍMERO:
TEMPERATURA DE FUSIÓN (11).**

Cuando se alcanza la temperatura de cristalización T_{cr} se debe recuperar el calor que el polímero liberó cuando cristalizó. Cuando los cristales poliméricos se funden deben absorber calor (calor latente de fusión) y cuando se alcanza la temperatura de fusión, la temperatura del polímero no se incrementa hasta que se hayan fundido todos los cristales, el pequeño calefactor que está debajo del platillo de la muestra suministra una gran cantidad de calor al polímero para fundir los cristales y para que la temperatura siga aumentando a la misma velocidad que

lo hace la del platillo de referencia. Este calor extra durante la fusión aparece como un gran pico en la curva de DSC, lo que se puede observar en la figura 2.6.

El calor latente de fusión se obtiene midiendo el área de este pico. Se considera la temperatura en la parte superior del pico como la temperatura de fusión del polímero, T_m . Al haber suministrado energía para que el polímero funda, se dice que la fusión es una transición endotérmica

Análisis general de termograma

En general, al analizar la curva obtenida por el Calorímetro Diferencial de Barrido cuando el polímero se somete a calentamiento, se puede observar un desplazamiento hacia arriba que indica su temperatura de transición vítrea, luego una gran depresión cuando el polímero alcanza su temperatura de cristalización, y finalmente se observa un gran pico cuando el polímero alcanza su temperatura de fusión; uniendo todo y haciendo una curva completa, se forma la siguiente gráfica (figura 2.7):

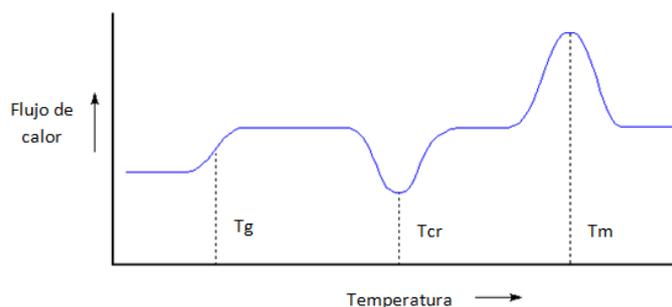


FIGURA 2.7 TERMOGRAMA DE UN POLÍMERO (11).

Tg: temperatura de transición vítrea, Tcr: temperatura de cristalización, Tm: temperatura de fusión.

Sin embargo, no todas las fases están presentes en cada termograma, ya que esto depende de la estructura química de cada polímero. La depresión que forma la cristalización y el pico de fusión sólo aparecen en los polímeros capaces de formar cristales, y los polímeros completamente amorfos no presentan ni cristalización ni fusión.

Al observar atentamente la curva del Calorímetro Diferencial de Barrido se aprecia una gran diferencia entre la transición vítrea y las otras dos transiciones térmicas: cristalización y fusión. En el caso de la transición vítrea no hay ninguna depresión ni ningún pico, ésto es porque durante la transición vítrea no hay

calor latente; sin embargo, la fusión y la cristalización sí involucran entrega o absorción de calor. Lo único que se distingue en la temperatura de transición vítrea es un cambio en la capacidad calorífica del polímero.

Cuando existe un cambio de capacidad calorífica, pero no de calor latente involucrado en la transición vítrea, se trata de una *transición de segundo orden*. Las transiciones como la fusión y la cristalización, que sí tienen calores latentes, son denominadas *transiciones de primer orden* (11).

Estos cambios de fase que se presentan en los polímeros ocurren debido a la movilidad y ordenación molecular, lo que quiere decir que al momento de aplicar energía dentro de un sistema se va a provocar cambios dentro de la estructura del polímero debido al movimiento molecular que ocurre.

En alimentos, los diagramas de estados son considerados mapas que ayudan a determinar en qué estado se encuentran en función del contenido de agua o

sólidos y de la temperatura alcanzada. El uso de diagramas de estado ayuda a establecer cómo influye la composición de un alimento en su estabilidad (12), además muestra cuando el sistema se encuentra en estado de equilibrio, no equilibrio o metaestable (13). El estado en que se encuentre un sistema alimenticio está en función de su movilidad molecular que depende del contenido de agua y el porcentaje de sólidos.

Diagrama de Cambios de Fase

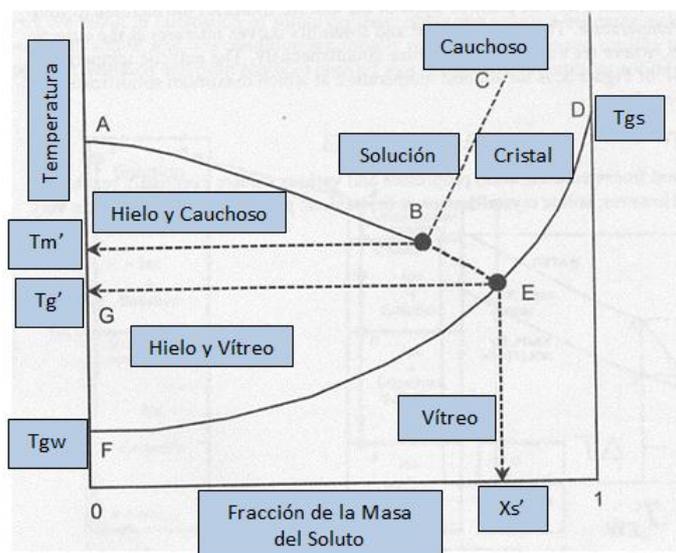


FIGURA 2.8 DIAGRAMA DE CAMBIOS DE FASE (13).

T_m' : temperatura de fusión de hielo, T_g' : temperatura de inicio de transición vítrea, T_{gw} : temperatura teórica del agua pura,

T_{gs} : máxima temperatura de transición vítrea, X_s' : concentración de soluto

La figura 2.8 presenta un diagrama básico que muestra la estabilidad en el estado vítreo y los cambios dependientes del tiempo en el estado gomoso a presión constante. A medida que el contenido de humedad aumenta (desplazándose a la izquierda del diagrama), la temperatura de transición vítrea (T_g) disminuye por el efecto plastificante del agua, X_s' es la concentración de soluto máxima alcanzada por concentración por congelación, y cuando la concentración de soluto es inferior a X_s' ocurre formación de hielo debido a que existe un mayor porcentaje de humedad. T_g' es la temperatura para el inicio de la transición vítrea para la zona de soluto máximamente concentrado por congelación, y T_m' es la temperatura sobre la cual ocurre fusión del hielo (14), ambas no coinciden exactamente debido a que la transición vítrea ocurre realmente en un intervalo de temperaturas de 10-20°C. En general la máxima solidificación solo puede obtenerse manteniendo el sistema durante un tiempo a temperaturas entre T_g' y T_m' (9).

La curva AB representa el equilibrio entre la solución y el hielo; se le llama curva de congelación y cada punto de ella relaciona la temperatura y la concentración de soluto (s) en el alimento. La curva BC muestra el equilibrio entre la solución y el soluto hidratado: la solución en todo punto de BC está saturada; se le denomina curva de solubilidad.

Las curvas de congelación y solubilidad se interceptan en el punto eutéctico B, en donde el hielo y el soluto cristalizan simultáneamente. La línea eutéctica que se desplaza desde el punto T_m' -B-C representa la temperatura eutéctica (TE) más alta en la que se alcanza la solidificación máxima del sistema.

La cristalización del soluto debajo de temperatura eutéctica está muy limitada, pues en la fase concentrada no congelada (FCNC) la cristalización se ve obstaculizada por un incremento exponencial de la viscosidad. Al continuar el enfriamiento la FCNC sufre un proceso de transición entre un estado líquido viscoso y un estado vítreo.

Un vidrio se define como un sólido metaestable que ha retenido el desorden del estado líquido, de viscosidad entre 10^{10} y 10^{14} Pa.s. En términos cinéticos la temperatura vítrea (T_g) se define como aquella en la que un material alcanza este rango de viscosidades.

Se puede observar que la línea de congelación y la de solubilidad están acompañadas de una curva de transición vítrea FED. El estado vítreo se forma en una temperatura de transición (punto E) inferior a la del punto eutéctico B. El contenido de agua en E es agua no congelable. La temperatura de transición desciende desde T_{gs} del material amorfo puro hasta un valor teórico T_{gw} del agua pura (135°C). T_{gs} es la máxima temperatura de transición vítrea y se ubica en la prolongación de la curva de equilibrio de congelación y la línea de Transición Vítrea (15).

De manera general en la figura 2.8 se puede apreciar los estados de un sistema alimenticio que se ven influenciados por el contenido de solutos y la temperatura a la que se exponen. Algunos alimentos

pueden presentar diferentes condiciones a un mismo rango de temperatura, se los puede observar como una simple solución en estado soluble o cauchoso, e incluso formando cristales, dependiendo en gran medida de la concentración de solutos. Así también dentro de este sistema alimenticio cuando es sometido a baja temperaturas empezará a formarse cristales de hielo separados de la matriz de solutos que permanecen en estado cauchoso hasta llegar a la línea de temperatura eutéctica en donde la matriz de solutos se vitrifica. A temperaturas muy bajas cuando existe un menor porcentaje de agua, todo se vuelve vítreo debido a que existe una mayor concentración de solutos y la movilidad molecular se considera estable.

2.2.2. Factores que afectan las curvas de Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC)

Entre los factores que pueden afectar la curva de DSC se encuentran:

Factores de tipo instrumental

- * Velocidad de calentamiento
- * Geometría de las células
- * Tipo de sensor de temperatura
- * Tipo de registro del termograma

Factores de la muestra

- * Tamaño de la muestra
- * Grado de división de la muestra
- * Empaquetamiento
- * Control atmósfera ambiente
- * Tratamiento previo

Factores de material de referencia (7).**2.2.3. Aplicaciones del Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC) en Alimentos**

La tabla 1 describe las aplicaciones más comunes dentro del área de alimentos.

El proyecto de tesis se enfoca específicamente al estudio de la fase de gelatinización que ocurre en la harina de arroz mediante el DSC, al momento de

estudiar esta etapa podemos predecir el comportamiento de la textura en productos alimenticios.

TABLA 1
MUESTRA DE ALIMENTOS TÍPICOS Y SUS
APLICACIÓN EN EL DSC (16).

| Tipo de Muestra | Tipo de Información |
|---|--|
| Aceites, grasas y alimentos untables | Temperatura inicial de Fusión/ Cristalización/ Comportamiento Polimórfico. Estabilidad a la oxidación. |
| Harinas y almidón de arroz | Retrogradación/ Gelatinización/ Transición Vítreo (Tg). |
| Polvos vegetales | Transición Vítreo (Tg) |
| Pastas y geles que contiene polisacáridos o gomas | Calor específico (Cp), temperatura inicial de fusión y cristalización. |
| Proteínas | Desnaturalización/agregación |
| Azúcares | Temperatura de Cristalización/ Fusión/ Transición Vítreo. |
| Productos Congelados | Transición Vítreo/ Temperatura de Cristalización. Estabilidad de fase congelación. |

Fuentes Bibliográficas obtenidas en: PerkinElmer.

2.3. Gelatinización del almidón

Antes de referirse a la gelatinización en el almidón de harina de arroz es necesario describir ciertas características del grano de arroz y la importancia que tiene el almidón siendo su mayor componente.

Arroz

El arroz es un cereal consumido mayormente como grano entero y considerado como un alimento básico en nuestras comidas. La composición química media del arroz referida a 100 gramos es de: carbohidratos (almidón) en un 79.9%, proteínas 7.1%, fibra dietética 1.3%, grasa 0.7% y minerales 0.6%. Por lo tanto, el principal componente es el almidón por lo que la funcionalidad del arroz esta en base a éste (17).

Almidón

El almidón modifica la textura de los alimentos por lo que industrialmente se usa como espesante, estabilizador coloidal y adhesivo. Hay varios métodos para caracterizar el almidón y así seleccionar variedades de arroz o genotipos que presenten propiedades específicas.

El tamaño del gránulo afecta a la composición, propiedades reológicas y transiciones de fase producidas al calentar una dispersión de almidón.

Además, la pérdida del orden de los componentes del almidón, puede estar relacionada con cambios irreversibles en sus propiedades, como hinchamiento, formación de pasta y disolución (18).

Estructura del almidón

El almidón es un polímero semicristalino que está compuesto por dos biopolímeros diferentes en su estructura: amilosa y amilopectina en proporción variable dependiendo de la procedencia del mismo, en el caso del almidón de arroz se encuentra 22% de amilosa y 78% de amilopectina aproximadamente(19), siendo la amilopectina la molécula predominante en el almidón. La amilosa es un polisacárido amorfo lineal compuesto por más de 4000 unidades de glucosa estructurado enteramente por enlaces alfa 1-4 D-glucopirronasa, aunque se presenta algunas ramificaciones en este polímero. Por otro lado, la amilopectina es un polisacárido pseudocristalino altamente ramificado con más de 100.000 unidades de glucosa, compuesta por

segmentos unidos por enlaces alfa 1-4 glucosa conectadas por ramificaciones de enlace alfa 1-6.

La amilopectina es la responsable de la estructura del gránulo de almidón, el cual consiste de áreas cristalinas (cristales, micelas) y no cristalinas (amorfas, fase gel), arregladas en capas concéntricas. Las capas cristalinas están conformadas por dobles hélices de las ramificaciones de la amilopectina, mientras que los puntos de ramificación están en las zonas amorfas (20).

En la figura 2.9 podemos apreciar lo mencionado anteriormente, el gránulo de almidón está formado por amilosa (polímero lineal) y alimopectina (polímero ramificado que también presenta parte lineal).

La mayoría de las propiedades únicas del almidón derivan del hecho de estar compuesto principalmente por dos polímeros distintos formados por la unión de varias moléculas de glucosa.

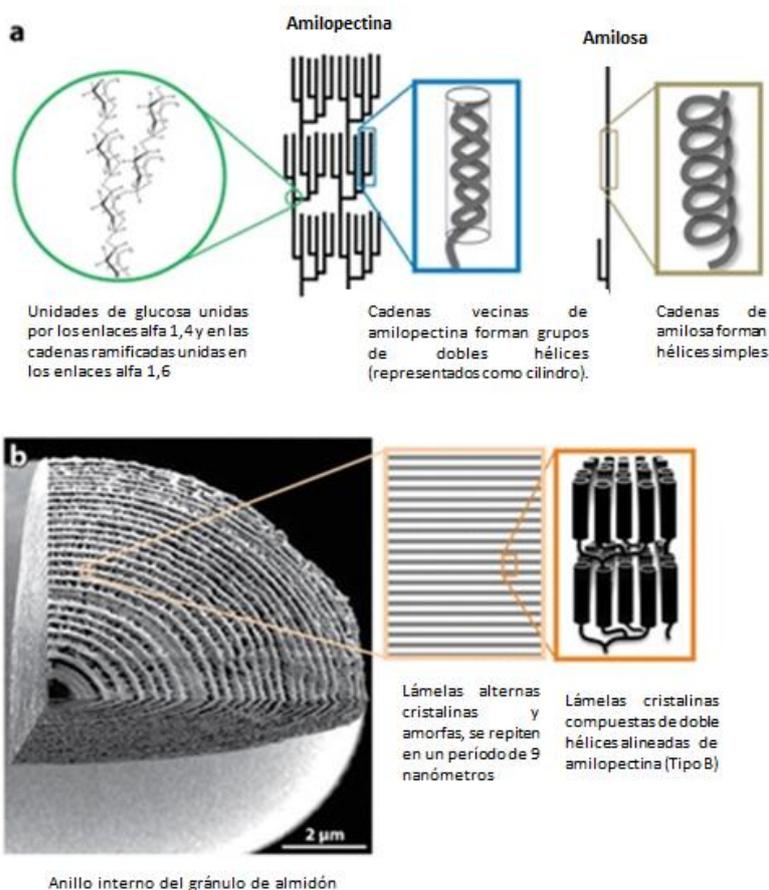


FIGURA 2.9 COMPOSICIÓN Y ESTRUCTURA DEL GRÁNULO DE ALMIDÓN. (a) Representación esquemática de amilosa y amilopectina, y la estructura adoptada por las cadenas constituyentes. (b) La relación entre el gránulo de almidón (imagen compuesta de gránulos de patatas, derecha) y estructura de amilopectina. Laminillas cristalinas y amorfas ordenadas para formar los anillos de crecimiento en el gránulo de almidón. (21).

La funcionalidad del almidón en los sistemas alimenticios se ha investigado a partir del estudio de las

modificaciones estructurales, las transiciones de fase y las interacciones con otros constituyentes como un polímero parcialmente cristalino plastificado por agua.

Los métodos calorimétricos se han aplicado extensivamente en el estudio de la estructura y las transiciones de fase del almidón puro, y en sistemas alimenticios complejos. La presencia en el gránulo de almidón de las regiones molecularmente ordenadas, su carácter metaestable (de no equilibrio) y sus interacción con los constituyentes alimenticios pueden comprobarse por calorimetría diferencial de barrido a través de cambios en el flujo de calor durante el calentamiento de una muestra en un rango de temperatura.

El principal cambio de fase que se presentan durante este proceso es la gelatinización.

Temperatura de Gelatinización

La estructura del almidón tiene un comportamiento complejo cuando está en contacto con el agua. Al estar

en contacto con agua fría el almidón es completamente insoluble, al someterlo a calentamiento suceden entonces modificaciones en su estructura, volviéndose soluble y ocurre un proceso llamado gelatinización.

La gelatinización es quizás la transición más importante del almidón. Es una transición de orden–desorden que sufren los polímeros de almidón sometidos a procesos de calentamiento lo cual tiene gran impacto en el procesamiento, calidad y estabilidad de los productos basados en almidón (5).

La gelatinización engloba varios acontecimientos; al comienzo de este proceso las moléculas de agua difunden al interior de los anillos amorfos, éstos se expanden y aumentan varias veces su tamaño. Las moléculas de almidón vibran rompiendo los puentes de hidrógeno intermoleculares de las zonas amorfas de los gránulos, ocurre entonces un hinchamiento por absorción progresiva e irreversible de agua que se liga a la estructura; sin embargo los anillos semicristalinos permanecen intactos sin variar de tamaño. Durante el

hinchamiento, las moléculas de amilosa presentes mayoritariamente en los anillos amorfos lixivian al exterior de los gránulos, el hinchamiento de los gránulos da lugar a la formación de una pasta (pasta de almidón) de elevada viscosidad. En una segunda etapa del proceso de gelatinización, después de que la parte amorfa se ha hidratado completamente, la parte cristalina empieza a hidratarse y disminuyen el número y tamaño de regiones ordenadas, las agrupaciones de doble hélice se descomponen desapareciendo la estructura cristalina de las moléculas de amilopectina, es decir, el calentamiento provoca la fusión de los cristales de amilopectina por lo que ésta estructura semicristalina del gránulo de almidón se transforma a una estructura mayoritariamente amorfa. Finalmente, los gránulos de almidón se desintegran disminuyendo la viscosidad al volverse solubles completamente (9, 22, 23).

A nivel molecular durante la gelatinización ocurre un colapso (interrupción) de orden molecular dentro del gránulo, ocurren cambios irreversibles en las propiedades tales como: hinchamiento granular, pérdida

de birrefringencia (pérdida de la orientación molecular), pérdida de la cristalinidad (pérdida de la estructura de la doble hélice), el desarrollo de viscosidad y solubilización.

Los cambios que ocurren en la transición están influenciados por factores intrínsecos como tipo de almidón, tamaño de los gránulos, etcétera, y por factores extrínsecos, como la velocidad de calentamiento, el contenido de humedad, el daño mecánico de los gránulos, la historia térmica de la muestra y las condiciones de extracción del almidón, entre otras. Para la transición se requiere un porcentaje de agua mayor al 30% y una temperatura entre 60 y 75⁰C, valor que depende de la fuente de origen del almidón. Por lo tanto, la gelatinización ocurre en un rango angosto de temperatura, para altos niveles de humedad, lo cual implica que la fusión de los cristales asociados con la gelatinización ocurre en un proceso simultáneo, mientras que para limitado porcentaje de humedad, el hinchamiento inicia primero en los gránulos de menor tamaño reduciendo la disponibilidad de agua para los

gránulos de mayor tamaño, retardando la finalización del proceso (22).

La evaluación de los cambios en la microestructura de los almidones durante la gelatinización se realiza mediante distintas técnicas que tratan de estimar el orden interno de los gránulos (5).

Curvas de Gelatinización

Los eventos antes mencionados que ocurren durante el proceso de gelatinización se pueden observar en la figura 2.10. Se aprecia como el gránulo de almidón que está en un medio acuoso y expuesto al calor va absorbiendo agua a medida que aumenta la temperatura hasta hincharse totalmente provocando la desorganización total dentro del gránulo, es en éste punto donde el gránulo sufre un proceso endotérmico, que se manifiesta como un pico en la gráfica debido a la absorción de calor que existe. Los cambios que se efectúan en la estructura del gránulo de almidón durante

el calentamiento conllevan a una ruptura total de éste donde se pierde la individualidad del gránulo.

Es importante considerar que cada evento ocurre a una temperatura en particular logrando determinar las propiedades térmicas durante la gelatinización.

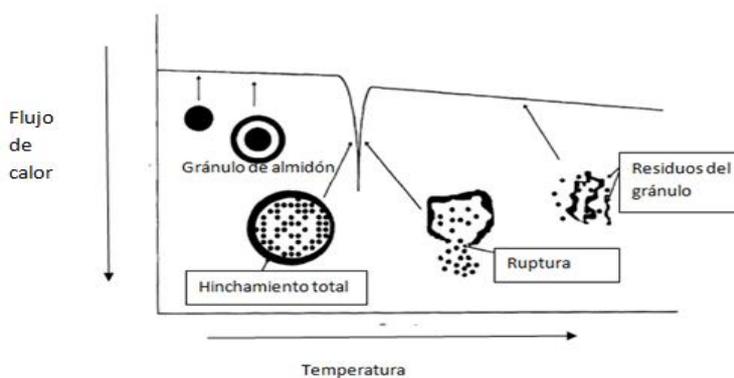


FIGURA 2.10 MODELO DE LOS EVENTOS MOLECULARES DURANTE LA GELATINIZACIÓN DEL ALMIDÓN (24).

A continuación se van a describir las propiedades térmicas que se observan en un termograma durante la gelatinización, representadas esquemáticamente en la figura 2.11.

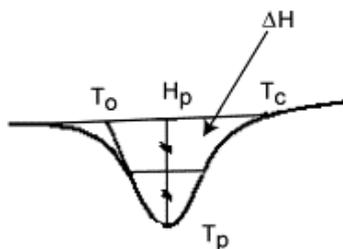


FIGURA 2.11 PROPIEDADES TÉRMICAS DURANTE GELATINIZACIÓN (20).

ΔH (Diferencial de entalpía): Es la diferencia que existe entre el calor absorbido por la muestra y el calor absorbido por la referencia.

T_o (Temperatura inicial de gelatinización): Es la temperatura a la cual el almidón comienza a perder su ordenamiento molecular, donde los puentes de hidrógeno de la región amorfa del gránulo se rompen permitiendo que el agua se asocie a los grupos hidroxilos libres del agua.

T_p (Temperatura de gelatinización): Es la temperatura a la cual los gránulos de almidón están totalmente hidratados y han perdido todo su ordenamiento molecular, lo que dará paso a la ruptura del gránulo.

Tc (Temperatura final de gelatinización): Es la temperatura a la cual el gránulo está totalmente desintegrado.

Hp o Ig (Intervalo de gelatinización): Es el intervalo en el cual ocurren todos los eventos de la gelatinización, que inicia en T_o y finaliza en T_c ($I_g = T_c - T_o$) (18).

CAPÍTULO 3

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. Determinación de Metodología para el Uso del Calorímetro Diferencial de Barrido del Laboratorio de Materiales de la ESPOL en muestras de harina

Para desarrollar la metodología se ha hecho uso de investigaciones que se han realizado en varios países que relacionan procesos de gelatinización en distintos tipos de harina y almidón. El objetivo de esto es comparar las metodologías con el fin de identificar los parámetros más propicios para la experimentación. Del mismo modo se determinó la correcta preparación de la muestra para poder proceder a las corridas en el equipo DSC Q200 TA Instruments.

En el Anexo B se muestran diferentes metodologías que fueron tomadas de referencia. Las experimentaciones que se han realizado buscan identificar la fase de gelatinización del almidón o en diferentes muestras de harinas, los rangos de temperatura en los que se observan la fase de gelatinización varía en función del contenido de agua con el que se ha preparado la muestra, como ya se lo ha mencionado en el capítulo anterior.

Estas investigaciones se han enfocado principalmente al papel del almidón en muestras de harina de diferentes materias primas. El almidón en presencia de agua y calor cambia molecularmente lo que permite determinar sus usos en la industria.

Descripción General del DSC Q200 TA Instruments

Toda la descripción del equipo y del software está basada en el manual en línea de TA Instruments (25).

Equipo DSC Q200 TA Instruments

En la figura 3.1 se presenta una fotografía en la que se distinguen las partes del equipo DSC Q200.



FIGURA 3.1 EQUIPO DSC Q200 TA INSTRUMENTS.

Ubicación de cápsulas dentro de la Celda

En la figura 3.2 se demuestra la ubicación de las cápsulas de referencia y muestra dentro de la celda del equipo DSC Q200.



FIGURA 3.2 UBICACIÓN DE LAS CÁPSULAS DENTRO DE LA CELDA

Equipo DSC Q200 conectado al tanque de enfriamiento y de purga

En la figura 3.3 se muestra una fotografía en la que se presentan dos tanque que van conectados al equipo, el LNCS que es el tanque de enfriamiento y un tanque de nitrógeno seco que es el de la purga de gas para mantener estéril la celda.



FIGURA 3.3 EQUIPO DSC Q200 CONECTADO AL TANQUE DE ENFRIAMIENTO Y DE PURGA.

Software del DSC Q200

El software a través del cual opera el equipo DSC Q200 es instalado en un computador, la pantalla que se muestra al abrir el software ésta dividida en secciones como se señala en la figura 3.4.

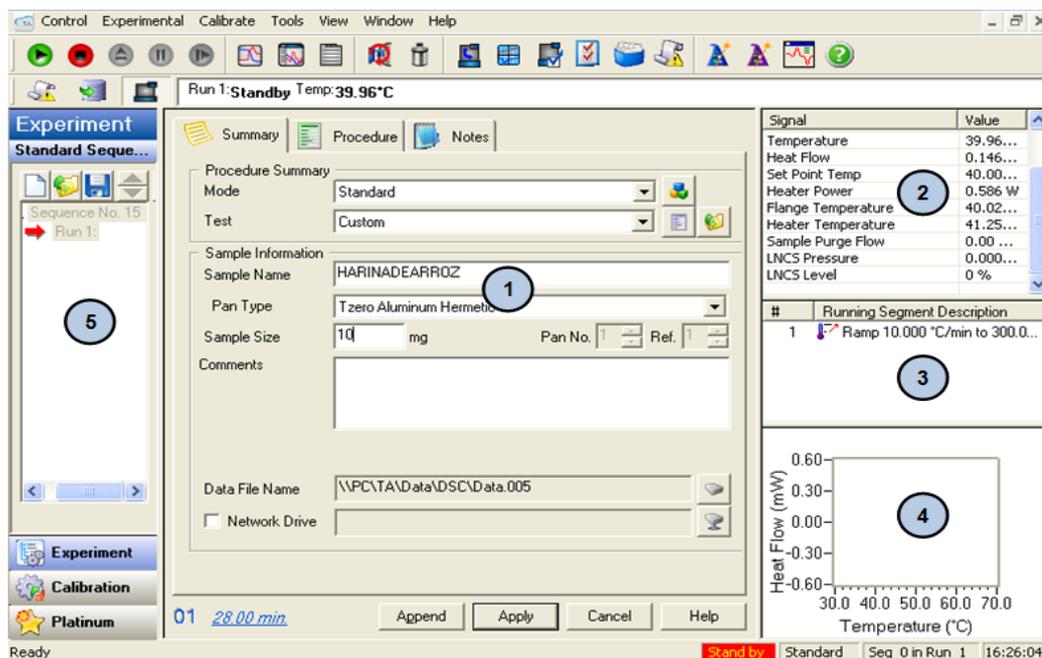


FIGURA 3.4 VENTANA DE SOFTWARE DEL DSC Q200.

- 1. Experiment View: Summary, Procedures, Notes.** (Ventana de Experimento: Resumen, Procedimientos, Notas). En ésta sección se puede configurar la información de la muestra, ya sea utilizando plantillas o el editor de método personalizado.
- 2. Signal Display (Visualización de señales).** Permite monitorizar señales antes, durante y después de una corrida. Las señales mostradas son seleccionables

por el usuario.

3. Running Segment (Ejecución de Segmento).

Muestra los métodos para la ejecución actual. Se puede utilizar para modificar una corrida en progreso.

4. Real Time Plot (Tiempo Real de la Gráfica).

Muestra el tiempo real de la gráfica.

5. Experimental Sequence (Secuencia

Experimental). Se puede utilizar para establecer una secuencia del automuestreador, o información de programa para la siguiente ejecución ya sea con o sin un automuestreador.

3.2. Calibración del Equipo

Para obtener resultados precisos experimentales se debe calibrar el equipo periódicamente. El equipo que se usó para la experimentación fue DSC Q200 marca TA Instruments y fue acondicionado y calibrado antes de la experimentación. Según el modelo del equipo los parámetros que se calibraron fueron Tzero, constante de celda y temperatura.

La calibración de Tzero requiere dos experimentos. El primer experimento se lleva a cabo con la celda vacía. Para el segundo experimento se usan dos discos de zafiro (aproximadamente de 95 mg) que son colocados directamente en las posiciones de muestra y referencia de los calentadores. Ambos experimentos usan la misma programación de barrido que consiste en un equilibrio a una temperatura inicial, una isoterma durante 5 minutos, calentando a una velocidad constante a temperatura final y manteniendo una isoterma por 5 minutos. El rango de temperaturas debe ser al menos tan amplio como el rango deseado durante la experimentación. La calibración de Tzero debe realizarse a velocidades de calentamiento relativamente altas, tales como 20°C/min a fin de obtener la calibración más precisa de la capacitancia del sensor térmico y de los valores de resistencia, velocidades menores a 10°C/min no se recomiendan para la calibración de Tzero.

La calibración de constante de celda se basa en un calentamiento de un metal estándar, el indio en este caso, donde se calcula el punto de fusión y se compara con el valor teórico de fusión (157°C). Esta calibración se basa en un funcionamiento en el que se calienta el indio como metal estándar hasta lograr

ver su punto de fusión. El calor de fusión calculado se compara con el valor teórico y la constante de la celda es la relación entre estos dos valores. Teóricamente, una muestra estándar debe fundir a una temperatura constante, como se funde y se extrae más calor se desarrolla una diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia, donde el área bajo la curva del pico endotérmico formado en el termograma refleja el valor del diferencial de entalpía.

La calibración de temperatura se basa en una corrida en la que se calienta un metal tipo estándar, para este caso el indio, hasta que se logre ver su temperatura de fusión. Se compara la temperatura de fusión calculada con la temperatura de fusión teórica del mismo metal, y la diferencia que se calcula sirve para la calibración de la temperatura. El mismo archivo que se utiliza en la calibración de la constante de celdas se puede utilizar para ésta calibración. La temperatura se corrige automáticamente (26).

3.3. Preparación de la Muestra

Se utilizó muestras de harina de tres variedades de arroz ecuatoriano, de cada muestra se tomó 3mg en base seca y se

utilizó agua desionizada como medio plastificante en una relación 1:3 (harina de arroz: agua desionizada). Las muestras se colocaron dentro de cápsulas herméticas Tzero y se sellaron con las tapas herméticas Tzero mediante una prensa de muestra Tzero, se utilizan cápsulas y tapas herméticas en alimentos porque la muestra no debe ganar ni perder humedad antes de realizar la experimentación y durante la experimentación, ya que esto afectaría el proceso de gelatinización. Se utilizó una cápsula vacía sellada herméticamente como referencia. Se deja reposar las muestras durante una hora para que el almidón se pueda hidratar y la prueba se realizó por triplicado en cada variedad de arroz.

Para determinar el peso total de muestra que se colocó dentro de la cápsula, se procedió a calcular el porcentaje de humedad de cada muestra de arroz en una termobalanza, con respecto a éste porcentaje se determinó los mg de agua en 1 mg de base seca para obtener cuantos mg de agua existen en 3 mg de base seca, que es la cantidad de harina de arroz que se necesitó para la experimentación; con este valor se pudo conocer la masa de harina exacta que se necesita colocar dentro de la cápsula.

En la tabla 2 se muestran los resultados para las tres diferentes variedades de arroz.

TABLA 2
PESO DE MUESTRAS

| Variedad de Arroz | Humedad (%) | Sólidos Totales (%) | Peso total de la muestra de harina de arroz (mg) | Volumen de Agua desionizada (Relación 1:3) (µL) |
|-------------------|-------------|---------------------|--|---|
| INIAP 14 | 13,19 | 86,81 | 3,46 | 10,38 |
| INIAP 15 | 10,95 | 89,05 | 3,37 | 10,11 |
| INIAP 17 | 11,59 | 88,41 | 3,39 | 10,17 |

ELABORADO POR: Coello & Garcés, 2012

A partir de los resultados obtenidos en la termobalanza, se obtuvo el peso total de la muestra de la siguiente manera:

INIAP 14

$$BSS = \frac{13,19 \text{ mg Agua}}{86,81 \text{ mg SS}} = 0,1674 \frac{\text{mg Agua}}{\text{mg SS}} \quad \text{Ec.4}$$

$$0,1519 \text{ mg Agua} \rightarrow 1 \text{ mg SS}$$

$$X \rightarrow 3\text{mg SS (lo que se requiere)}$$

$$X = 0,46 \text{ mg Agua}$$

$$\text{Peso total de muestra} = 3\text{mg SS} + 0,46 \text{ mg Agua}$$

$$\text{Peso total de muestra} = 3,46\text{mg}$$

Este cálculo se lo realizó de la misma manera para INIAP 15 e INIAP 17 tomando los datos respectivos de la tabla 2.

El cálculo para obtener el volumen de agua desionizada se basa en una relación 1:3 (Harina de arroz: Agua desionizada), por ende el valor del agua desionizada es el triple que el de la muestra de harina.

3.4. Determinación de las propiedades térmicas durante gelatinización en tres variedades de arroz ecuatoriano

Para la determinación de las propiedades térmicas durante gelatinización (ΔH , T_o , T_p , T_c , I_g) se analizaron las muestras de las tres variedades de arroz con respecto a una referencia. Dentro del software del DSC Q200 se colocaron los parámetros adecuados para la experimentación que consistió en equilibrar la muestra a 20°C, seguido de un calentamiento a una velocidad de 5°C/min hasta 130°C, la velocidad de calentamiento usada fue debido con el fin de observar mejor los eventos térmicos que ocurrieron. Con estos segmentos se pudo obtener al final del barrido un termograma donde se logro observar las propiedades térmicas durante gelatinización.

3.5. Protocolo de Uso del DSC del Laboratorio de Materiales de la ESPOL en muestras de harina

Este protocolo está basado en los manuales que se encuentran en la página de TA Instruments.

Los procedimientos para el uso correcto del DSC Q200 están reflejados en un protocolo con el formato correspondiente al Laboratorio de Ensayos Metrológicos y de Materiales de la ESPOL, éste está dividido en tres secciones:

- Procedimiento Específico de Ensayo para el uso del Sistema de Enfriamiento con Nitrógeno Líquido (LNCS) del equipo DSC Q200 marca TA Instruments, el cual se detalla en el Anexo C y se resume en la Figura 3.5.
- Procedimiento Específico de Ensayo para la calibración del equipo DSC Q200 marca TA Instruments, el cual se detalla en el Anexo D y se resume en la Figura 3.6.
- Procedimiento Específico de Ensayo para la experimentación en muestras de harina usando el equipo DSC Q200 marca TA Instruments, el cual se detalla en el Anexo E y se resume en la figura 3.7.

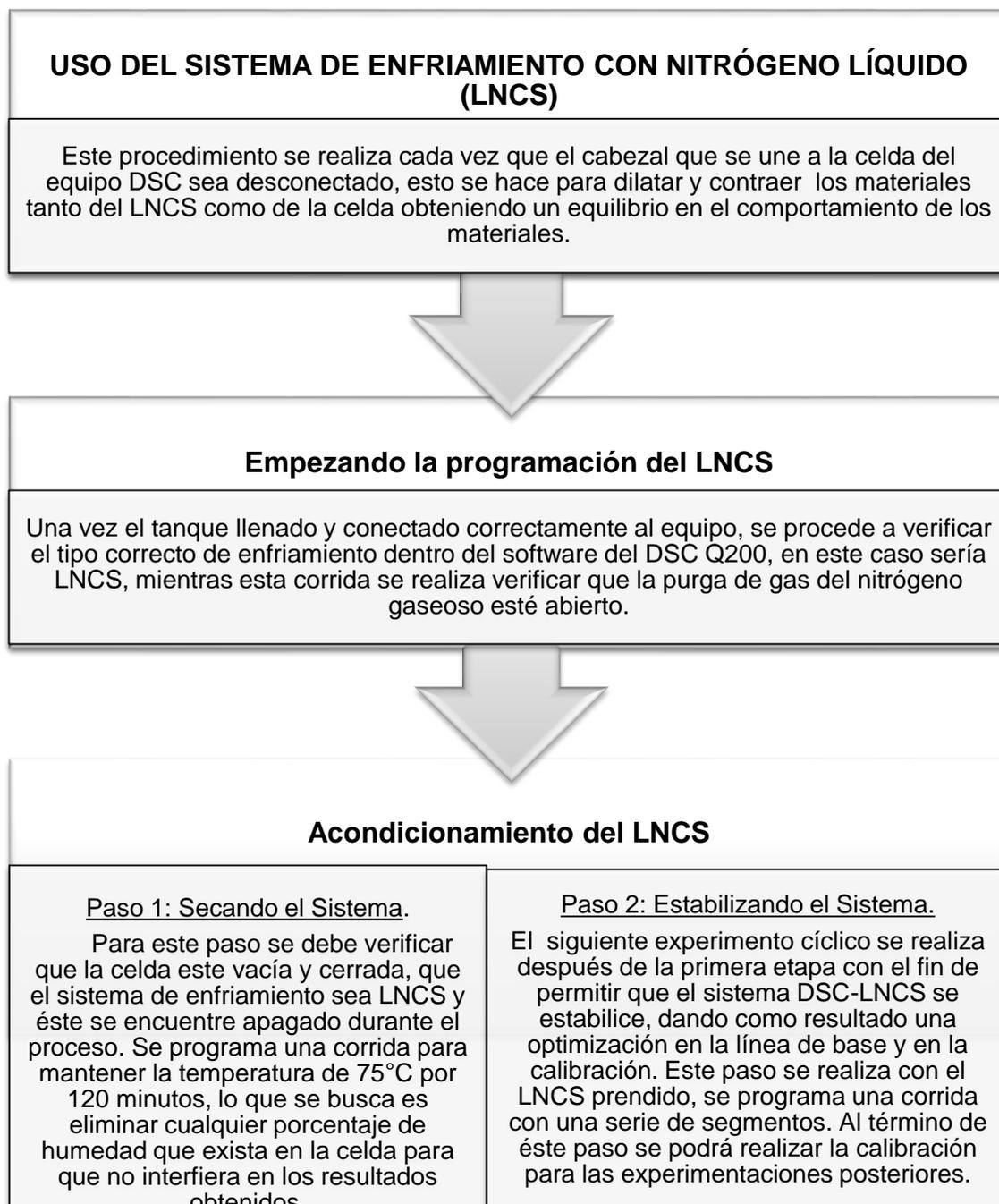


FIGURA 3.5 USO DEL SISTEMA DE ENFRIAMIENTO CON NITRÓGENO LÍQUIDO (LNCS). ELABORADO POR: Coello & Garcés, 2012.



FIGURA 3.6 CALIBRACIÓN DEL EQUIPO DSC Q200

ELABORADO POR: Coello & Garcés, 2012

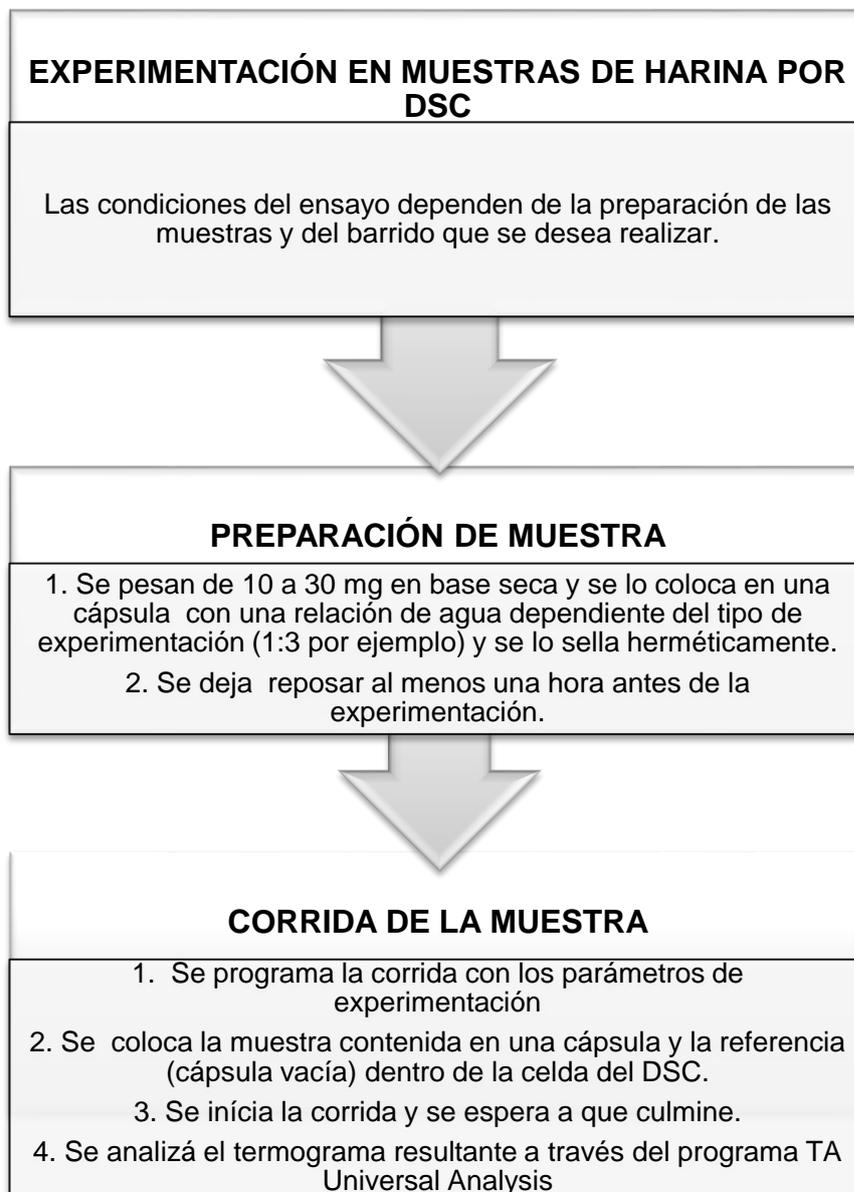


FIGURA 3.7 EXPERIMENTACIÓN EN MUESTRAS DE HARINAS USANDO EL EQUIPO DSC Q200.

ELABORADO POR: Coello & Garcés, 2012

3.6. Descripción del Método Estadístico aplicado

Para evaluar los datos se utilizó el programa estadístico STATGRAPHICS Centurion, el cual realiza varias pruebas estadísticas y gráficas para comparar las muestras. La prueba-F en la tabla ANOVA determinó si hay diferencias significativas entre las medias; si las hay, las Pruebas de Rangos Múltiples especifica cuáles medias son significativamente diferentes de otra. Adicionalmente dentro del mismo análisis, se elaboró un resumen estadístico para poder identificar los valores promedios de cada propiedad térmica y su respectiva desviación estándar, evaluando la variabilidad de los datos.

Las muestras fueron analizadas por triplicado para cada variedad de arroz, metodología utilizada ampliamente en todos los tipos de análisis térmicos.

CAPÍTULO 4

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

4.1. Análisis estadístico de las propiedades térmicas durante gelatinización en tres variedades de arroz ecuatoriano

Los datos obtenidos fueron analizados por triplicado. A continuación se muestra 3 termogramas que corresponden a una muestra de cada variedad INIAP 14,15 y 17 en las figuras 4.1, 4.2 y 4.3 respectivamente con la finalidad de apreciar los valores de cada propiedad térmica que ocurrieron durante la gelatinización. Además se muestra a lo largo de este capítulo gráficas estadísticas de medias de las propiedades térmicas para poder diferenciar los valores correspondientes a cada variedad de arroz ecuatoriano.

Cabe recalcar que dentro de la gráfica **Heat Flow vs Temperature** (Flujo de Calor vs Temperatura) de cada tipo de arroz se procedió a obtener la derivada de la variable flujo de calor con respecto a la temperatura, ya que esto ayuda a describir mejor el evento térmico que ocurre; esta derivada facilitó tomar los puntos exactos en los que ocurre los cambios.

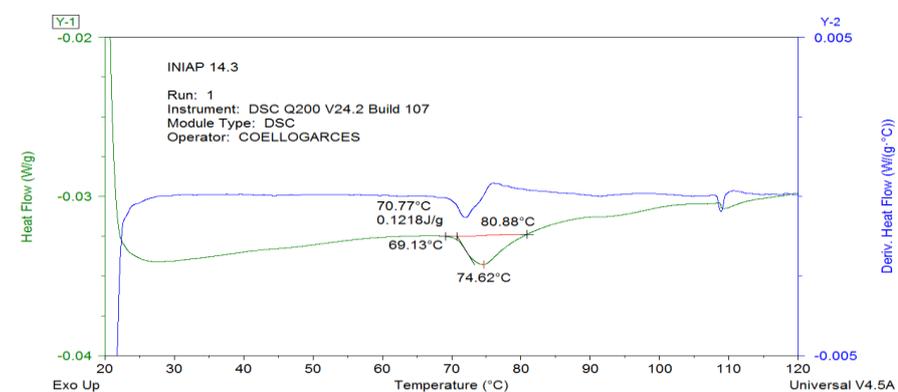


FIGURA 4.1 TERMOGRAMA DE INIAP 14

ELABORADO POR: Coello & Garcés, 2012

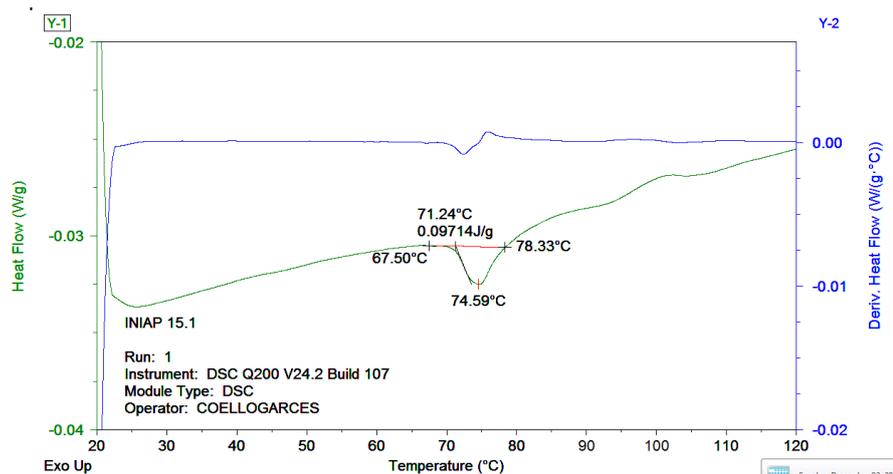


FIGURA 4.2 TERMOGRAMA DE INIAP 15

ELABORADO POR: Coello & Garcés, 2012

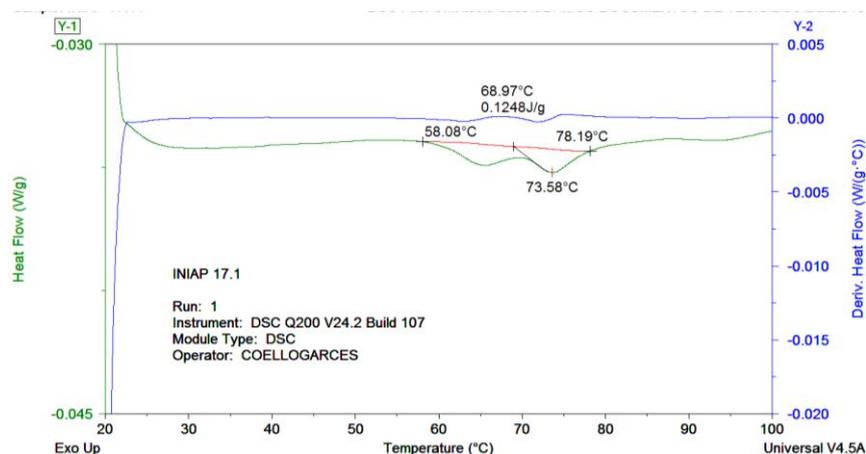


FIGURA 4.3 TERMOGRAMA DE INIAP 17

ELABORADO POR: Coello & Garcés, 2012

Análisis de la Temperatura Inicial de Gelatinización (T_0)

H_0 : En promedio las temperaturas iniciales de gelatinización de las variedades de arroz INIAP 14, 15 y 17 analizadas por Calorimetría Diferencial de Barrido son iguales.

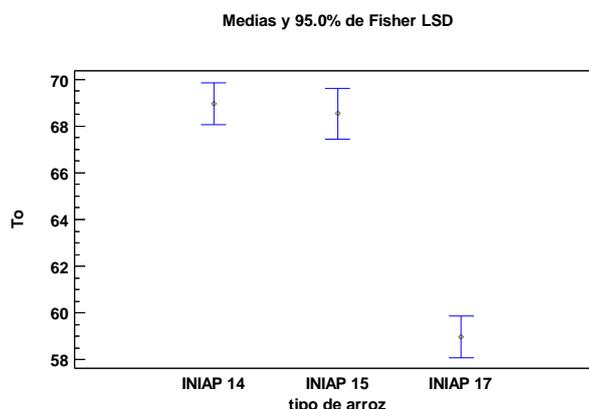
vs

H_1 : En promedio al menos una de las temperaturas iniciales de gelatinización de las variedades de arroz INIAP 14, 15 y 17 analizadas por Calorimetría Diferencial de Barrido es diferente.

Mediante la tabla ANOVA se obtuvo un valor-P de 0.001; puesto que el valor-P es menor a 0.05 se rechaza la hipótesis nula, lo que quiere decir que existe una diferencia estadísticamente significativa entre las medias de la temperatura inicial de las tres variedades de arroz con un nivel del 95.0% de confianza. Para determinar cuáles medias son significativamente diferentes entre ellas se realizó la prueba de Múltiples Rangos resultando:

Con un nivel del 95.0% de confianza se identificó que no existe diferencia significativa en la temperatura inicial de gelatinización entre las muestras de arroz INIAP 14 y 15, sin embargo entre las muestras de INIAP 14 y 17 e INIAP 15 y 17 si existe diferencia significativa.

En la figura 4.4 se corrobora que la temperatura inicial de gelatinización del arroz INIAP 17 se aleja de los resultados de las variedades de arroz INIAP 14 y 15.



**FIGURA 4.4 GRÁFICO DE MEDIAS DE
TEMPERATURA INICIAL DE GELATINIZACIÓN (To)
DE TRES VARIEDADES DE ARROZ ECUATORIANO.**

ELABORADO POR: Coello & Garcés, 2012

El tipo de arroz INIAP 17 tiene un comportamiento muy diferente a las otras dos variedades INIAP 14 y 15. Su temperatura de gelatinización empieza a temperaturas más bajas, alrededor de 58.98°C. Para las variedades INIAP 14 y 15 la temperatura promedio de inicio de gelatinización es mayor que en la variedad INIAP 17, esto se da debido a que el contenido de amilosa de este tipo de variedades es mayor que en la variedad INIAP 17. Es importante recalcar que la amilosa posee una gran capacidad para formar puentes de hidrógeno, lo que disminuye su afinidad con el agua y hace que se requiera una cantidad alta de energía para incorporarla en su

estructura, elevando la temperatura inicial de gelatinización para aquellos almidones con mayor proporción de amilosa (27). El agua se liga realmente a la estructura cristalina al interactuar los grupos hidroxilo de la amilopectina con las moléculas de hidrógeno del agua, ocasionando el hinchamiento del gránulo. La amilosa al salir del gránulo durante el hinchamiento del mismo forma una red que sostiene dichos gránulos (28).

Análisis de la Temperatura de Gelatinización (T_p)

H_0 : En promedio las temperaturas de gelatinización de las variedades de arroz INIAP 14, 15 y 17 analizadas por Calorimetría Diferencial de Barrido son iguales.

vs

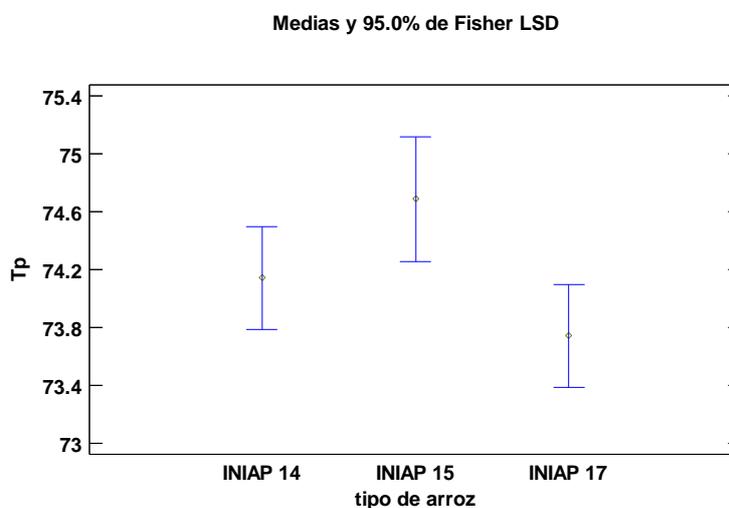
H_1 : En promedio al menos una de las temperaturas de gelatinización de las variedades de arroz INIAP 14, 15 y 17 analizadas por Calorimetría Diferencial de Barrido es diferente.

Mediante la tabla ANOVA se obtuvo un valor-P de 0.0712, puesto que el valor-P se encuentra entre 0.05 y

0.1 no se pudo definir con exactitud si se rechaza o no la hipótesis nula, esto se dio debido a que la temperatura del pico endotérmico se presenta en un rango muy corto. Para saber que muestras presentan una temperatura de gelatinización diferente se realizó un gráfico de medias (figura 4.5) donde se observó cuales medias se encontraban más alejadas entre ellas. Es por esto que se determinó cuáles medias son significativamente diferentes a través de una prueba de Múltiples Rangos resultando:

Con un nivel del 95.0% de confianza se identificó que no existe diferencia significativa en la temperatura de gelatinización entre las muestras de arroz INIAP 14 y 15 e INIAP 14 y 17, sin embargo entre las muestras de INIAP 15 y 17 si existe diferencia significativa.

En la figura 4.5 se corrobora que la temperatura de gelatinización del arroz INIAP 15 Y 17 se encuentran más alejados entre sus medias.



**FIGURA 4.5 GRÁFICO DE MEDIAS DE
TEMPERATURA DE GELATINIZACIÓN (Tp) DE TRES
VARIEDADES DE ARROZ ECUATORIANO.**

ELABORADO POR: Coello & Garcés, 2012

Se puede visualizar que la media de la temperatura de gelatinización de INIAP 15 es la más alta y es la más alejada de la media de la temperatura de gelatinización del INIAP 17 por lo que resultan significativamente diferentes, esto se da debido a que el porcentaje de amilosa de estas dos muestras es diferente variando así sus temperaturas de pico endotérmico de gelatinización, al igual que en la temperatura inicial de gelatinización. Además al observar que las medias de la temperatura de gelatinización de INIAP 14 y 17 no se encuentran muy

alejadas se concluye que el porcentaje de amilosa no varía tanto como varía el del INIAP 15 en relación al INIAP 17, como ya se lo mencionó, cuanto mayor sea el contenido de amilosa más alta será la temperatura de gelatinización (27).

La variedad INIAP 17 presentó en su termograma dos picos endotérmicos de gelatinización a diferencia de las otras dos variedades que presentaron un solo pico. Para explicar éste hecho se puede mencionar el efecto que tiene el arreglo, forma y tamaño de la estructura de la amilopectina, que se basa en un estudio realizado por MÉNDEZ, MONTEALVO en su investigación “Diferencias Estructurales y Reológicas entre Almidones de Frutas y Cereales”, en donde el tamaño y forma de los gránulos depende de la estructura de la amilopectina. Los gránulos alargados tienen amilopectina con pocas ramificaciones pero largas, y gránulos pequeños y esféricos con mayor número de ramificaciones y cadenas cortas. Así, el origen botánico determina tamaño y forma de los gránulos. Además, esta característica repercute en algunas propiedades fisicoquímicas, funcionales y

nutricionales (18). Es por esto que se podría relacionar el hecho de que existan dos picos endotérmicos en la variedad INIAP 17 con la posibilidad de que en ésta variedad los gránulos de almidón presenten diferentes comportamientos en su estructura cristalina afectando el proceso de gelatinización.

Análisis de la Temperatura Final de Gelatinización (Tc)

H₀: En promedio las temperaturas finales de gelatinización de las variedades de arroz INIAP 14, 15 y 17 analizadas por Calorimetría Diferencial de Barrido son iguales.

vs

H₁: En promedio al menos una de las temperaturas finales de gelatinización de las variedades de arroz INIAP 14, 15 y 17 analizadas por Calorimetría Diferencial de Barrido es diferente.

Mediante la tabla ANOVA se obtuvo un valor-P de 0.0672, puesto que el valor-P se encuentra entre 0.05 y

0.1 no se pudo definir con exactitud si se rechaza o no la hipótesis nula, es por esto que se determinó cuáles medias son significativamente diferentes entre ellas a través de una prueba de Múltiples Rangos resultando:

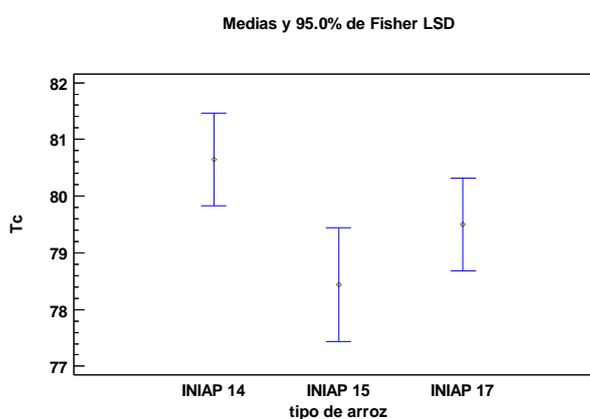


FIGURA 4.6 GRÁFICO DE MEDIAS DE TEMPERATURA FINAL DE GELATINIZACIÓN (T_c) DE TRES VARIEDADES DE ARROZ ECUATORIANO.

ELABORADO POR: Coello & Garcés, 2012.

Con un nivel del 95.0% de confianza se identificó que no existe diferencia significativa en la temperatura final de gelatinización entre las muestras de arroz INIAP 14 y 17 e INIAP 15 Y 17, sin embargo entre las muestras de INIAP 14 y 15 si existe diferencia significativa.

En la figura 4.6 se corrobora que la temperatura final de gelatinización del arroz INIAP 14 Y 15 se encuentran más alejados entre sus medias.

La temperatura a la que concluye la gelatinización resulta diferente entre los tipos de arroz INIAP 14 y 15 solamente, esto podría darse en base a la longitud de la cadena de amilopectina, que representa un papel muy importante en la gelatinización. Los gránulos que presenten una cadena de amilopectina más larga podrían tener una temperatura de gelatinización mayor lo que ocasiona que ésta transición se prolongue, concluyendo éste evento a mayor temperatura. No ocurre lo mismo con cadenas de amilopectina cortas, donde el proceso de gelatinización empieza a menor temperatura lo que permite concluir el evento a menor temperatura (29).

La variedad INIAP 14 es la última en culminar su gelatinización en relación a las otras variedades de arroz, se podría decir que esto ocurre porque dentro de la estructura del gránulo de almidón la cadena de

amilopectina es más larga, a diferencia del INIAP 15 cuya temperatura final de gelatinización es menor.

Análisis del Diferencial de Entalpía de Gelatinización (ΔH)

H_0 : En promedio los diferenciales de entalpía de gelatinización de las variedades de arroz INIAP 14, 15 y 17 analizadas por Calorimetría Diferencial de Barrido son iguales.

vs

H_1 : En promedio al menos uno de los diferenciales de entalpía de gelatinización de las variedades de arroz INIAP 14, 15 y 17 analizadas por Calorimetría Diferencial de Barrido es diferente.

Mediante la tabla ANOVA se obtuvo un valor-P de 0.1486, puesto que el valor-P es mayor a 0.1 no se rechaza la hipótesis nula, lo que quiere decir que no existe una diferencia estadísticamente significativa entre las medias del diferencial de entalpía de las tres variedades de arroz con un nivel del 95.0% de confianza.

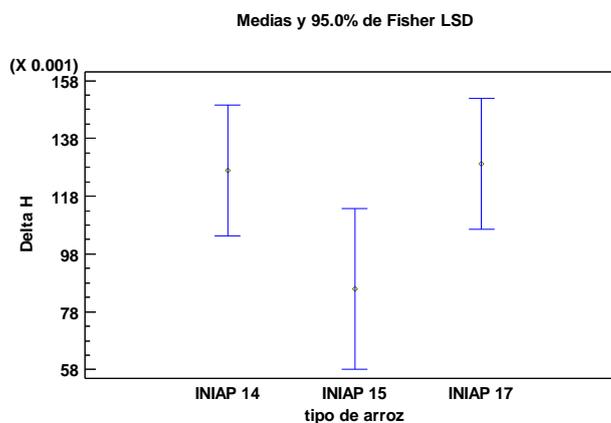


FIGURA 4.7 GRÁFICO DE MEDIAS DE DIFERENCIAL DE ENTALPÍA (ΔH) DE TRES VARIEDADES DE ARROZ ECUATORIANO

ELABORADO POR: Coello & Garcés, 2012.

En la figura 4.7 se muestran que las medias del diferencial de entalpía de gelatinización están cercanas.

El proceso de gelatinización requiere un porcentaje mayor al 30% de agua. Para la experimentación se colocó el triple de la cantidad de muestra, es decir una relación 1:3, por ello los valores de entalpía son bajos ya que el agua facilita el proceso de gelatinización por lo cual se necesitó poca energía para gelatinizar. En el análisis estadístico de valores de entalpía resultó que no existe diferencia significativa entre los tipos de arroz,

esto es debido a que la cantidad de agua que se le colocó a cada muestra fue la misma. Si alguna muestra hubiera sido analizada con menor cantidad de agua, la energía de entalpía hubiese sido mayor (22).

Análisis del Intervalo de Gelatinización (I_g)

H₀: En promedio los intervalos de gelatinización de las variedades de arroz INIAP 14, 15 y 17 analizadas por Calorimetría Diferencial de Barrido son iguales.

vs

H₁: En promedio al menos uno de los intervalos de gelatinización de las variedades de arroz INIAP 14, 15 y 17 analizadas por Calorimetría Diferencial de Barrido es diferente.

Mediante la tabla ANOVA se obtuvo un valor-P de 0.000, puesto que el valor-P es menor que 0.05 se rechaza la hipótesis nula, lo que quiere decir que existe una diferencia estadísticamente significativa entre las medias del intervalo de gelatinización de las tres variedades de arroz con un nivel del 95.0% de confianza.

Para determinar cuáles medias son significativamente diferentes entre ellas se realizó la prueba de Múltiples Rangos resultando:

Con un nivel del 95.0% de confianza se identificó que no existe diferencia significativa en el intervalo de gelatinización entre las muestras de arroz INIAP 14 y 15, sin embargo entre las muestras de INIAP 14 y 17 e INIAP 15 y 17 si existe diferencia significativa.

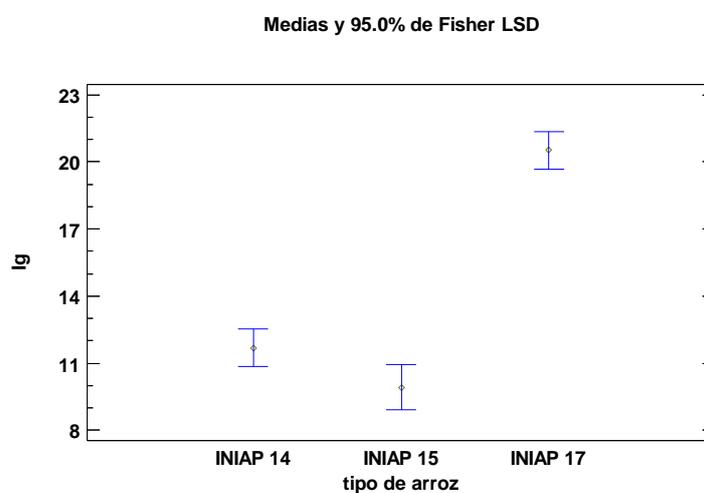


FIGURA 4.8 GRÁFICO DE MEDIAS DE INTERVALO DE GELATINIZACIÓN (Ig) DE TRES VARIEDADES DE ARROZ ECUATORIANO

ELABORADO POR: Coello & Garcés, 2012.

En la figura 4.8 se corrobora que el intervalo de gelatinización del arroz INIAP 17 se aleja de los resultados de las variedades de arroz INIAP 14 y 15.

Un valor mayor de I_g sugiere un material más ordenado (30), esto respalda el hecho de que la variedad INIAP 17 difiera significativamente de las otras dos variedades, puesto que en su estructura predominan las porciones cristalinas que están representadas por las cadenas de amilopectina. Además en el termograma de INIAP 17 se observan dos picos endotérmicos, haciendo que la transición de gelatinización ocurra en un intervalo mayor de temperatura. Entre las muestras 14 y 15 no se observa diferencia significativa debido a que ambas presentan un comportamiento similar en sus respectivos termogramas mostrando sólo un pico endotérmico, y en donde los porcentajes de amilopectina son menores en comparación a la variedad INIAP 17.

4.2. Análisis Crítico del uso del equipo DSC en la industria de alimentos

Los alimentos son el objeto de estudio de diversas disciplinas científicas” (31), la importancia de ello radica en que son uno de los pilares fundamentales que hace posible la vida del ser humano. Actualmente la industria alimentaria enfrenta nuevos retos en el desarrollo de productos para poder ofertar en un mercado alimentos altamente nutritivos e inocuos, a pesar de que no todos los países cuentan con los recursos necesarios que les permitan elaborar todo tipo de producto.

“El Área de Ciencia y Tecnología de los Alimentos trata aspectos que abarcan desde la salud y bienestar en relación al consumo de alimentos, hasta la producción y/o aptitud de las materias primas, pasando por los eslabones de transformación y conservación de alimentos propiamente dichos” (32).

En el diario vivir se consume productos de todo tipo y resulta fácil pensar que el diseño de sus procesos de transformación fueron sencillos, pero realmente hay mucha ciencia detrás de eventos como éstos. La base de éste estudio está ligada en gran medida a los cambios que ocurren dentro de los componentes de los

alimentos. La aplicación de conocimientos tecnológicos en procesos de alimentos ha permitido aprovechar la disponibilidad de la materia prima y minimizar las pérdidas de alimentos, así también promueve la optimización en líneas de producción en una industria, haciendo más eficiente y eficaces sus procesos.

Las exigencias dentro de la industria para obtener siempre productos saludables y de alta calidad han llevado al desarrollo de equipos tecnológicos que son capaces de estudiar el comportamiento y las propiedades de los alimentos, caracterizándolos y definiendo su correcta utilización a través de diferentes técnicas y tipos de análisis.

Entre las propiedades de alimentos más recurrentes, están las propiedades térmicas, íntimamente ligadas a la de los procesos térmicos (33). Los efectos del calor sobre los alimentos pueden ser varios y producir cambios en muchas de sus propiedades; en el análisis térmico, los cambios de peso configuran la base de la Termogravimetría (TGA), mientras que la medida de los cambios de energía constituyen la base del Análisis Térmico Diferencial (DTA) y de la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

“El calor está implicado en diferentes etapas en la preparación de alimentos, tales como cocción y el procesamiento. Durante el calentamiento, enfriamiento o congelación, los productos alimenticios pasan por diferentes tipos de transformaciones, incluyendo fusión, cristalización, gelificación, gelatinización, desnaturalización, y oxidación. Todas estas transformaciones ocurren en un cierto rango de temperatura y están asociadas con la variación del calor. Las técnicas de análisis térmico y especialmente la Calorimetría Diferencial de Barrido, son usadas principalmente para la investigación de las propiedades térmicas de los alimentos” (34).

El Calorímetro Diferencial de Barrido es una herramienta útil para determinar la transición de fase en sistemas alimentarios. En alimentos congelados suele ser muy utilizado para la determinación de la temperatura de transición vítrea, puesto que ésta sirve como un parámetro importante para determinar la temperatura óptima para el almacenamiento durante congelación. El almacenamiento a temperatura inferior a la temperatura de transición vítrea, se supone reduce los cambios de calidad durante el almacenamiento prolongado (35). Así también la determinación del punto vítreo es usado para evaluar

la formación del hielo en sistemas de alimentos en función del tipo de polisacáridos que un alimento congelado presente, pues el proceso de congelación depende mucho de la composición del alimento. El análisis térmico permite ganar una mayor comprensión de la estabilidad de los alimentos congelados y determinar modelos de formulación de productos de este tipo como alternativas para obtener productos de mejor calidad (36).

La capacidad de DSC para detectar fenómenos térmicos con pequeñas transiciones permite realizar estudios de desnaturalización de las proteínas. Los estudios sobre la carne (pollo, ternera y pavo), reportado por Harwalkar et al, mostraron desnaturalización de las proteínas a partir de curvas termoanalíticas registradas durante un barrido convencional en DSC; parámetros térmicos extraídos de estas curvas son útiles para la identificación y control de calidad de las carnes (37). Así también, el estudio de desnaturalización de proteínas durante almacenamiento de pescado tiene gran importancia. El deterioro del músculo de pescado durante su almacenamiento o elaboración es principalmente el resultado de la desnaturalización de la miosina, ésta estabilidad puede ser evaluada mediante DSC, la cual permite el estudio de la

estabilidad térmica de las proteínas de pescado bajo diversas condiciones de procesamiento. La actina y la miosina son dos proteínas que contribuyen de forma importante con las propiedades funcionales del músculo de pescado, y el método de DSC ofrece una forma directa para el estudio de las transiciones térmicas de éste. La fase de desnaturalización es descrita como una reacción endotérmica, es decir que absorbe calor, en donde las proteínas pierden su configuración; es así que en ésta investigación resultó que la actina presenta mayor estabilidad térmica que la miosina debido a que durante la congelación, la miosina pierde su estructura terciaria (38).

Por otro lado, la adulteración de la miel ha aparecido en el mercado mundial desde la década de 1970, coincidiendo con el desarrollo industrial de jarabes de maíz con altos niveles de glucosa. La Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) se utilizó para estudiar el comportamiento térmico de mieles auténticas y jarabes de azúcar industrial. Una relación lineal fue encontrada entre el porcentaje de jarabe, y la temperatura de transición vítrea, se pudo observar que la transición vítrea en mieles de néctar fue diferente comparada con los jarabes, ésta observación demostró la posibilidad de utilizar la temperatura de transición

vítrea para distinguir entre mieles y jarabes. El objetivo último de este trabajo fue desarrollar un medio de muestras comerciales para establecer la autenticidad de mieles (37).

El perfil térmico es una información esencial para la industria con el fin de mejorar la calidad y propiedades de sus productos, como por ejemplo en chocolate, la capacidad de ser sólido a temperatura ambiente y suave en la boca. La alta resolución del instrumento DSC proporciona la capacidad de observar las diferentes formas polimórficas cristalinas asociadas con las grasas del chocolate. Las características de fusión de éstas formas polimórficas están directamente relacionadas con las propiedades de textura del chocolate, es por esto que con el DSC lo que se busca es medir la temperatura de fusión que se ve reflejada al observar el pico máximo dentro del termograma. Por ejemplo el chocolate negro está compuesto por cocoa en barra, manteca de cacao y azúcar, mientras que el chocolate con leche tiene un ingrediente adicional el cual es leche en polvo; al momento de realizar el análisis térmico a estos dos productos podemos observar que la temperatura de fusión del chocolate negro es mayor que la del chocolate con leche, con este dato se define que el chocolate se funde más rápido al presenta mayor

porcentaje de grasa; además a partir de ésta temperatura se va a poder conocer el grado de almacenamiento del chocolate, ya que no podría sobrepasar las condiciones a la cual fue fundido (39, 40).

El DSC también es usado para evaluar propiedades térmicas en harinas, donde el almidón es el componente que hace posible en gran medida determinar las cualidades en un alimento a base de harinas. Una investigación que abarca varios campos de aplicación fue el estudio de la influencia de variedades de arroz en la calidad del pan; evaluando los factores que repercuten en la calidad del producto final como tiempos de cocción, temperatura de gelatinización, contenido de agua, entre otros. El DSC ayudó a determinar características térmicas con la finalidad de escoger una variedad de harina de arroz que pese a no presentar gluten permita obtener un pan aceptable organolépticamente; además de evaluar el tiempo de vida útil a través de análisis de retrogradación en productos panificados con cada variedad de arroz en donde también fue necesario el uso del DSC (41).

Se puede resaltar, a lo largo de este análisis la importancia de la utilización del Calorímetro Diferencial de Barrido en algunos campos de aplicación en alimentos, ya sea para caracterizar productos aprovechando totalmente las materias primas, establecer condiciones de almacenamiento, desarrollo de nuevos productos u optimizar procesos para obtener productos de alta calidad ajustando parámetros durante procesamiento, entre otros. La importancia del uso de éste equipo fue totalmente comprobada en una experimentación donde se caracterizó a uno de los alimentos mayormente consumido a nivel mundial, el arroz. Tres variedades ecuatorianas de arroz fueron evaluadas para determinar propiedades térmicas durante gelatinización con la finalidad de identificar posibles usos dentro de un proceso industrial. En el Ecuador, el grano de arroz no es clasificado según sus propiedades térmicas, éste estudio demostró el uso del DSC en caracterización de arroz para aplicaciones futuras. A nivel mundial se realizan constantemente investigaciones en el área de alimentos buscando siempre mejorar un producto desde todos los puntos de vista, y es frecuente encontrar el uso del DSC como herramienta para éstos propósitos que resultan ser desafíos para la industria alimentaria.

Como lo dijo alguna vez Louis Pasteur, “el rol de lo infinitamente pequeño es infinitamente grande”, con esta frase se puede concluir y a la vez resaltar el valor que adquieren todos los componentes de un todo al ser caracterizados individualmente. El desarrollo de la tecnología avalúa este postulado con la creación de nuevos equipos que permitan estudiar la composición de los alimentos, ya que con todo lo expuesto se puede decir que ésta proporciona muchos beneficios a los productos alimenticios en cuanto a conservación, calidad, características organolépticas e inocuidad, permitiéndole a la industria desarrollar prototipos de alimentos de calidad más saludables y aprovechar la disponibilidad de la materia prima en la creación de nuevos productos otorgándole al consumidor un mejor estilo de vida.

CAPÍTULO 5

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

El uso del Calorímetro Diferencial de Barrido DSC Q200 marca TA Instruments en la experimentación de análisis térmico de tres variedades de arroz ecuatoriano ayudó a determinar los eventos térmicos de gelatinización que ocurrieron en las muestras de harina de arroz al someterlas a un programa de temperatura, midiendo el diferencial del flujo de calor entre la muestra y un material de referencia, que por lo general es una cápsula hermética de aluminio vacía.

La gelatinización del almidón en la harina de arroz es el principal responsable de los cambios físicos en productos derivados de ésta, donde la relación amilosa: amilopectina dentro del gránulo de almidón influye directamente en la temperatura a la cual van a ocurrir las propiedades térmicas de gelatinización (temperatura inicial, temperatura

del pico endotérmico, temperatura final, diferencial de entalpia e intervalo de gelatinización).

La metodología establecida para el Calorímetro Diferencial de Barrido DSC Q200 fue diseñada de manera que abarque los rangos de temperatura en los que ocurre el proceso de gelatinización (50-80°C) con velocidades de calentamiento mínimas de 5°C/min para poder visualizar con mayor exactitud los cambios que ocurren durante la gelatinización.

Los protocolos realizados para el uso del DSC Q200 incrementarán los servicios del Laboratorio de Ensayos Metrológicos de Materiales (LEMAT) permitiendo que se puedan analizar muestras alimenticias.

Analizando las propiedades térmicas durante gelatinización se puede concluir que la variedad de arroz INIAP 17 presentó menor temperatura de gelatinización debido a su bajo contenido de amilosa, esto se dio porque el agua pudo ligarse con mayor facilidad a la amilopectina sin verse restringida por las cadenas lineales de amilosa.

La variedad INIAP 17 presentó dos picos endotérmicos durante la gelatinización, este comportamiento pudo haberse dado porque existe la posibilidad que dentro de esta misma variedad se presenten diferentes

arreglos para la estructura de la amilopectina, lo que está relacionado con el tamaño de los gránulos de almidón.

La temperatura a la que concluye el evento de gelatinización está relacionada con la longitud de las cadenas de amilopectina, puesto que si el gránulo de almidón presenta una cadena más corta, la gelatinización finalizará a una menor temperatura, ya que el agua se unirá más rápido a ésta; ocurriendo lo contrario para las cadenas largas de amilopectina. Por ello se puede decir que la variedad INIAP 14 presenta cadenas de amilopectina más largas.

La cantidad de agua que se le agrega a la muestra está directamente relacionada con el diferencial de entalpía, es por ello que al haber colocado la misma cantidad de agua a las tres muestras el diferencial de entalpía no varió significativamente. Los valores de entalpía para las tres variedades de arroz resultaron bajos debido a que la cantidad de agua que se utilizó para el proceso de gelatinización fue elevada, permitiendo que el flujo de calor se transfiera con mayor rapidez al gránulo.

El valor del intervalo de gelatinización (I_g) está directamente relacionado con las partes cristalinas del almidón, con lo que concluimos que un valor

mayor de Ig representa mayor proporción de amilopectina dentro del granulo de almidón.

Se recomienda estudiar la composición de la variedad INIAP 17 para obtener respuestas más certeras que expliquen la presencia de dos picos endotérmicos que se presentaron durante su gelatinización.

Se recomienda calcular los porcentajes de amilosa y amilopectina de las variedades de arroz ecuatoriano INIAP 14, 15 y 17 para corroborar con los datos obtenidos por Calorimetría Diferencial de Barrido.

Se recomienda evaluar la aplicabilidad de las variedades de arroz en el desarrollo de productos basándose en las temperaturas de gelatinización y su relación con el porcentaje de amilosa y amilopectina.

Se recomienda que el equipo de enfriamiento que se acopla al DSC Q200 debe ser escogido acorde a los parámetros que se vayan a manejar dentro del análisis a realizar.

Los segmentos de temperaturas y velocidades de calentamiento o enfriamiento que se realizan durante el acondicionamiento y la

calibración del equipo DSC Q200 deben cubrir los parámetros que se manejan durante la experimentación.

Debido al alto costo que demanda el funcionamiento del sistema de enfriamiento LNCS conectado al DSC, se recomienda reemplazarlo por otro sistema de enfriamiento donde no es necesario un suministro de nitrógeno líquido como el RCS (Sistema de Enfriamiento por Refrigeración) ya que éste sólo tiene consumo de energía eléctrica.

Se recomienda seguir paso a paso los protocolos de uso del Calorímetro Diferencial de Barrido DSC Q200 para evitar posibles errores en la medición.

BIBLIOGRAFÍA

(1) Instituto Nacional Autónomo de Investigaciones Agropecuarias (INIAP). Incremento del nivel productivo, social y económico del sector arrocero ecuatoriano, a través de la inversión pública para la generación y transferencia de tecnología del INIAP, Pág. 7.

(2) HERRERA A.; CANÓNICO M. & RAMOS G., Mecanismo de desagregación en gránulos de almidón, Sociedad Mexicana de Ciencia de Superficies y de Vacío, 2003.

(3) Cultivo de Arroz: Información Técnica. Disponible en:
http://www.ecuaquimica.com.ec/cultivo_arroz.html

(4) Precios del arroz bajaría por su sobreproducción. Disponible en:
<http://www.metroecuador.com.ec/4010-precio-del-arroz-bajaria-por-su-sobreproduccion.html>

(5) LIU QIANG, Understanding Starches and Their Role in Food, Taylor & Francis Group, 2005, Pág. 331, 432.

(6) Primera Ley de la Termodinámica. Disponible en: www.fq.uh.cu/dpto/qf/docencia/pregrado/termodinamica/teoria/nieto_termo dinamica/ii.pdf, Pág. 19.

(7) Métodos de Análisis Térmico. Disponible en: www.ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/caracterizacion-de-materiales/material-de-clase-1/Apuntes_MeTODOS_DE_ANALISIS_TERMICO.pdf, Pág. 1, 19.

(8) SÁEZ A.; & CONTRERAS M., Texto Guía de Proyecto de Atomización. Universidad de Chile, Pág. 166.

(9) MARTÍNEZ N.; ANDRÉS A.; CHIRALT A. & FITO P., Termodinámica y Cinética de Sistemas Alimento Entorno, Universidad Politécnica de Valencia, Valencia-España, 1998, Pág. 229, 230, 236, 241.

(10) SIERRA I.; PÉREZ D.; GÓMEZ S. & MORANTE S., Análisis Instrumental, Primera Edición, Editorial Netbiblo, La Curuña-España, 2009, Págs.211, 212.

(11) Differential Scanning Calorimetry, Universidad del Sur de Mississippi.

Disponible en: <http://pslc.ws/macrog/dsc.htm>. 2005

(12) CEDEÑO M., "Determinación de la Temperatura Vítreo de Transición en Caramelos Duros", (Tesis de Ingeniería en Alimentos, Facultad de Ingeniería Mecánica y Ciencias de la Producción, Guayaquil-Ecuador, 2009), Pág. 21.

(13) FENNEMA O., Food Chemistry, Third Edition, Marcel Dekker, Inc. Wisconsin-USA, 1996, Pág. 57.

(14) CORTES PABLO, Transiciones Vítreas en Materiales Alimentarios: Oportunidades y Desafíos, Departamento de Ingeniería Química y Bioprocesos, Pontificia Universidad Católica de Chile, Santiago-Chile, Pág. 5-7.

(15) Propiedades Importantes en la Congelación, Universidad Nacional de Colombia. Disponible en:

http://www.virtual.unal.edu.co/cursos/sedes/manizales/4070035/lecciones/leccion9_2.htm

(16) PerkinElmer, Inc. Practical Food Applications of Differential Scanning Calorimetry (DSC), 2011, Pág. 2.

(17) AGURTO K.; MERO E. & VÁSQUEZ G., Sustitución parcial de harina de trigo por harina de arroz para la elaboración de pan, Facultad de Ingeniería en Mecánica y Ciencias de la Producción (ESPOL).

(18) MÉNDEZ G., Diferencias Estructurales y Reológicas entre almidones de frutas y cereales, Centro de Desarrollo de Productos Bióticos del Instituto Politécnico Nacional, Yautepec-México. 2012. Pág. 456, 459.

(19) ERICKSON M., Starch, Central Washington University. Disponible en: http://www.slidefinder.net/s/starch_megan_erickson_central_washington/starchesmeganerickson/23810467

(20) SANDOVAL A.; SANDOVAL R. & FERNANDEZ A., Aplicación del análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC) para la caracterización de las modificaciones del almidón, Universidad Nacional de Colombia, Medellín-Colombia, 2005, Pág. 46-47.

(21) WROLSTAD RONALD, Food Carbohydrate Chemistry, First Edition, Jhon Wiley & Sons, Iowa-USA. 2012, Pág 110.

(22) PINEDA P.; CORAL D.; ARCINIEGAS M.; RORALES A. & RODRÍGUEZ M., Papel del agua en la gelatinización del almidón de maíz: Estudio por Calorimetría Diferencial de Barrido, Ingeniería y Ciencia, Volumen 6, 2010, Pág. 132, 134.

(23) BILBAO C., Soluciones Integrales para la industria alimenticia, Alimentariaonline, México, 2006, Pág. 8.

(24) ATKIN N. & ABEYSEKERA R., The events leading to the formation of ghost remnants from the starch granule surface and the contribution of the granule surface to the gelatinization endotherm, Elsevier Science Ltd., 1998, Pág. 203.

(25) DSC Quick Start, TA Instruments. Disponible en:
http://admintainstruments.com/Q2000_Series_DSC_QuickStart/player.html

(26) DSC Differential Scanning Calorimeter, TA Instruments. Disponible en:
http://www.artisanng.com/info/ta_differential_scanning_calorimeter_manual.pdf.

(27) SALINAS Y.; PÉREZ P.; CASTILLO J. & ÁLVAREZ L., Relación de amilosa y amilopectina en el almidón de harina nixtamalizada de maíz y su efecto en la calidad de la tortilla, Sociedad Mexicana de Fitopatogenética, Vol. 26, 2003.

(28) SATHAPORN SRICHUWONG S.; CANDRA T.; MISHIMA T. & HISAMATSU M., Starches from different botanical sources II: Contribution of starch structure to swelling and pasting properties, Elsevier, Carbohydrate Polymers, 2005.

(29) CHARLES A.; CHANG Y.; KO W.; SRIROTH K. & HUANG A., Influence of Amylopectin Structure and Amylose Content on the Gelling Properties of Five Cultivars of Cassava Starches, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2005.

(30) Rivas M.; Méndez-Montealvo M.; Guadalupe C.; Sánchez M.; Núñez M. & Bello L., Caracterización morfológica, molecular y fisicoquímica del almidón de plátano oxidado y linternizado, Centro de Desarrollo de Productos Bióticos del IPN, Agrociencia, 2008.

(31) La Producción de alimentos. Disponible en: www.conocimientosweb.net/portal/article2618.html.

(32) Consejo Superior de Investigaciones Científicas: Ciencia y Tecnología De Alimentos. Disponible en <http://www.csic.es/web/guest/ciencia-y-tecnologia-de-alimentos>.

(33) ARTICA L., Cálculo de Propiedades Termofísicas, Facultad de Ingeniería en Industrias Alimentarias, Universidad Nacional del Centro del Perú, Pág 1.

(34) KALETUNÇ GÖNÜL, Calorimetry in Food Processing: Analysis in Design of Food System, First Edition, Editorial Advisory Board, Iowa-USA, 2009, Pág 15-16.

(35) LE BAIL ALAIN, Evaluation of glass transition of frozen foods: Special Symposium - Innovations in Food Technology, France, 2010.

(36) DOUGLAS H., The use of thermal analysis in the development of a better understanding of frozen food stability, Pure&Appl. Chem., Vol. 67, 1995.

(37) CORDELLA C.; FRANCÜ J.; AURIERES C.; FAUCON J.; CABROL D. & SBIRRAZZUOLI N., Use of Differential Scanning Calorimetry (DSC)

as a New Technique for Detection of Adulteration in Honeys, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2002.

(38) ABUGOCH L.; QUITRAL V.; LARRAÍN M.; VINAGRE J.; KRIUKOV A. & CHÁVEZ G., Estudio de las modificaciones en proteínas de reineta (*Brama australis*), sometidas a congelación y almacenamiento a -18°C y -30°C, Departamento de Ciencia de los Alimentos y Tecnología Química de Santiago de Chile, 2006.

(39) LOZANO E. & SPRAGG R., Characterization of Chocolate Using Power Compensated DSC, PerkinElmer Inc., Volumen 8, 2011.

(40) Melting of different types of chocolates by DSC. Disponible en: www.intercovamex.com/ingles/biblioteca_de_aplicaciones/ALIMENTOS/Fusion%20de%20diferentes%20tipos%20de%20chocolates%20por%20DSC.pdf.

(41) HYEMIN H., HYEON C., KANGB H & KOHA B., Rice varieties in relation to rice bread quality, J. Sci. Food Agric., 2012.

ANEXOS

ANEXO A

**ESPECIFICACIONES DE ALGUNOS EQUIPOS
PARA DETERMINAR LOS CAMBIOS DE FASE.**

ESPECIFICACIONES DE ALGUNOS EQUIPOS PARA DETERMINAR LOS CAMBIOS DE FASE.

| Nombre del Equipo | Marca del Equipo | Técnicas usadas | Rango de Temperatura | Velocidad de Calentamiento y Enfriamiento | Tipo de Material de cacerola |
|-------------------|------------------|-----------------|--|--|--|
| (SDT) Q600 | TA Instruments | DTA, DSC, TGA | 25-1500°C | Velocidad de calentamiento: ambiente a 1000°C: 0.1-100°C/min | Crisoles de Alúmina o cerámica (40 Y 90 µL) y Platino (40 Y 100 µL) |
| | | | | Velocidad de calentamiento: ambiente a 1500°C: 0.1-25°C/min | |
| DSC1 | Mettler Toledo | DSC | -150 a 700°C según la opción de refrigeración y horno | Velocidad de calentamiento: 0.02-300 K/min | Crisoles de Alúmina, Aluminio, Cobre, Oro, Acero y Platino (20-200µL) |
| | | | | Velocidad de enfriamiento: 0.02-50 K/min | |
| DSC Q2000 | TA Instruments | DSC | -180 a 725°C. Con accesorios de enfriamiento | Máxima velocidad de calentamiento hasta 200 °C/min | Cápsula Tzero, cápsula para menor masa y cápsula herméticos de aluminio (0.5-100 µL) |
| DSC 8000 | PerkinElmer | DSC | -180 a 750°C. Con accesorios de enfriamiento | Velocidad de calentamiento: 0.01-300 °C/min | Crisoles de Alúmina y Aluminio |
| | | | | Velocidad de enfriamiento: 0.01-150 °C/min | |
| DSC Q 200 | TA Instrurments | DSC | -180 a 725 °C según la opción de refrigeración y horno | Máxima velocidad de calentamiento hasta 200 °C/min | Cápsula Tzero, cápsula para menor masa y cápsula herméticos de aluminio (0.5-100 µL) |

Observación: La elección de los equipos está basada en el tipo de análisis a realizar dentro de la muestra. La temperatura depende de la configuración del instrumento
Fuentes Bibliográficas obtenidas en: TA Instrument, Perkin Elmer y Metter Toledo

ELABORADO POR: Coello & Garcés, 2012.

ANEXO B

GUÍAS DE METOLOGÍAS UTILIZADAS PARA IDENTIFICAR PARÁMETROS PARA LA EXPERIMENTACIÓN.

| TEMA | AUTORES | APLICACIÓN | PREPARACIÓN DE MUESTRA | METODOLOGÍA | EQUIPO | RESULTADOS |
|--|--|---|---|--|--|---|
| Textura y otras propiedades físico-químicas del pan de Arroz | KADAN R.; ROBINSON M.; THIBODEUA D. & PEPPERMAN J. | Esta investigación hace uso de tres métodos: Análisis de perfil de textura (TPA), Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC) y Difracción por Rayos-X (XRD) para comparar las propiedades físico-químicas tanto del pan de arroz como del pan integral de trigo y evaluar una formulación de pan en base de harina de arroz para el consumo de personas celíacas. | Se dispone de 4 ampollas, una es utilizada como muestra referencial que es llenada con agua desionizada en un peso igual al de las muestras a analizar. Las otras 3 ampollas son llenadas de 0.25 gramos de pan de arroz más 0.5 gramos de agua desionizada para cada ampolla. Cada ampolla fue agitada y se pesó nuevamente. | Las muestras fueron calentadas desde 30 a 150°C; luego se enfriaron a 30°C para luego ser calentadas y enfriadas nuevamente de la misma manera, con una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 60°C/h. | Hart Scientific Model 4100 Differential Scanning Calorimeter | Con lo que concierne a retrogradación que fue medido por calorímetro Diferencial de Barrido, se hicieron mediciones al pan de arroz solo con grano largo cypress con menor porcentaje de amilosa, también al pan de arroz con 90% de grano cypress y 10% de arroz de grano corto, y también para pan integral de trigo, dando como resultado los diferenciales de entalpías de 1.5 cal/g, 1.4 cal/g y 0.5 cal/g respectivamente. Y según esto se define que aquellas muestras que presenten mayor diferencial de entalpía tienden a retrogradarse más durante su periodo de almacenamiento donde fueron mantenidas a refrigeración (4°C) por unos días. |

KADAN R.; ROBINSON M.; THIBODEUA D. & PEPPERMAN J., Texture and other Physicochemical Properties of Whole Rice Bread, Journal of Food Science, Vol. 66, No. 7, 2001, Pág. 940-944.

...

(Continua...)

| TEMA | AUTORES | APLICACIÓN | PREPARACIÓN DE MUESTRA | METODOLOGÍA | EQUIPO | RESULTADOS |
|---|---|---|--|--|--|--|
| Comportamiento reológico y retrogradación de pastas de Almidones de maíz nativo y acetilado | LÓPEZ O.; GARCÍA M. & ZARITZKY N. | El objetivo de este trabajo fue evaluar el efecto de la acetilación del almidón de maíz sobre las propiedades fisicoquímicas, el comportamiento reológico y la retrogradación del mismo. Se utilizó almidón de maíz nativo y acetilado. Se trata de comprobar que la acetilación podría ayudar a mejorar el comportamiento reológico. | Para medir temperaturas de gelatinización se preparan suspensiones acuosas de almidón al 20 % p/p y para medir retrogradación la muestra se prepara en suspensiones al 7%p/p gelatinizadas a 90°C durante 20 min, almacenadas durante 12 días en condiciones de refrigeración (4°C). | Para medir gelatinización se utilizó un programa de calentamiento de 10°C /min de 10 a 120°C. Para medir retrogradación se usa el mismo programa de calentamiento que en gelatinización. | DSC Polymer Laboratorios, equipado con un software PL- V5.41 | Como resultado de temperaturas de gelatinización, la acetilación disminuyó el grado de hinchamiento ya que los gránulos del almidón acetilado mantienen más su integridad a lo largo del calentamiento que los del almidón nativo; para pastas de almidón nativo un diferencial de entalpía de 11.45±3.37 y para pastas de almidón acetilado 1.14±0.21 en mJ/mg. |

LÓPEZ O.; GARCÍA M. & ZARITZKY N., Comportamiento reológico y retrogradación de pastas de Almidones de maíz nativo y acetilado, Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos (CIDCA), Centro Científico Tecnológico La Plata (CCT-La Plata).

(Continua...)

| TEMA | AUTORES | APLICACIÓN | PREPARACIÓN DE MUESTRA | METODOLOGÍA | EQUIPO | RESULTADOS |
|--|-----------------------------------|--|---|---|----------------------|--|
| Desarrollo de panes especiales con harina integral de amaranto | SANZ N.; SANZ J. & HAROS M. | Este procedimiento permite estudiar la gelatinización del almidón durante el tratamiento térmico en cápsulas herméticas. | Las muestras de masa fermentada de 25 mg fueron pesadas en cápsulas de acero inoxidable (LVC 0319-0218, Perkin Elmer) y fueron selladas utilizando una prensa (Quick-Press, 0990-8467, Perkin-Elmer). | Incremento de temperatura de 30 a 110°C, simulando el horneado a una velocidad de 11,7°C/min. | DSC7 de Perkin-Elmer | En la muestra control el pico correspondiente al proceso de gelatinización parcial de la fase amorfa del almidón se observó entre 62,7 y 75,9°C con un valor de entalpía de 1,581 J/g en la muestra control. El mismo comportamiento fue observado en las masas formuladas con harina integral de amaranto, sin observarse diferencias significativas entre especies, sin embargo, el pico de gelatinización se desplazó a temperaturas superiores. La adición de harina integral de amaranto aumentó significativamente la entalpía de gelatinización en el caso de dos muestras debido al mayor contenido de agua de las masas. Sin embargo, las muestras formuladas con 50% de harina de amaranto presentaron un descenso significativo en la entalpía, aun cuando contenían mayor contenido de agua en la formulación. Este resultado se debió al mayor contenido en fibras y alta proporción de almidón de amaranto, el cual puede comportarse diferente al almidón de trigo. |

SANZ N.; SANZ J. & HAROS M., Desarrollo de panes especiales con harina integral de amaranto, Instituto de Agroquímica y Tecnología de Alimentos (IATA-CSIC), Universidad Politécnica de Valencia, Pág. 1-17.

(Continua...)

| TEMA | AUTORES | APLICACIÓN | PREPARACIÓN DE MUESTRA | METODOLOGÍA | EQUIPO | RESULTADOS |
|--|---|---|---|--|------------------------|--|
| Composición, Morfología y Propiedades térmicas de harina de banana y sus almidones | NIMSUNG P.; THONGNGAM M. & ONANONG N. | Los objetivos de este estudio eran para producir harina y almidón de plátano y determinar la composición química, morfológica y propiedades térmicas de la harina y el almidón obtenidos a partir de tres variedades de cultivares de banano tailandeses (Kluai Khai (KH), Kluai Hom Tong (HT), y Kluai Nam Wa (NW). El almidón de plátano podría ser capaz de sustituir a los almidones de otras fuentes como: papa, maíz y trigo. | Los plátanos fueron pelados y cortados en trozos pequeños (0.5-1 cm de espesor), se colocaron en bandejas de aluminio y se seca mediante horno de aire caliente a 50°C durante 5 horas. Rodajas secas de plátano pasaron a ser molidos y luego pasa a través de tamizado de malla 100. Las muestras (7-8 mg base seca) se colocaron en una cápsula a 20°C y se añadió 15 mg de agua desionizada | La cápsula se sella herméticamente y se deja reposar por 1 hora para permitir la hidratación completa de almidón. Luego la cápsula con la muestra se colocó en el calorímetro y se calentó de 10 a 130°C (la velocidad de calentamiento fue de 10°C / min). Una cápsula vacía fue utilizado como referencia. | DSC Pyris Perkin-Elmer | Se observó que el almidón del plátano tuvo diferente comportamiento que la harina, esto puede ser debido a que los otros componentes en la harina obstruyen la hinchazón de los gránulos de almidón. Las diferencias en la temperatura de gelatinización pueden atribuirse al diferente contenido de amilosa, tamaño, forma y distribución de los gránulos de almidón, y también a la disposición interna de fracciones de almidón dentro de los gránulos. La entalpía de gelatinización para todas las harinas y almidones fue alrededor de 15.16-15.57 y 18.58-19.62 (J / g), respectivamente. |

NIMSUNG P.; THONGNGAM M. & ONANONG N., Compositions, Morphological and Thermal Properties of Green Banana Flour and Starch, Department of Food Science and Technology-Thailand, 2007, Pág. 325-330.

(Continua...)

| TEMA | AUTORES | APLICACIÓN | PREPARACIÓN DE MUESTRA | METODOLOGÍA | EQUIPO | RESULTADOS |
|---|----------------------------------|---|--|---|---|---|
| Caracterización físico-química y térmica de siete variedades diferentes de harina de arroz y almidón. | ITURRIAGA L.; LÓPEZ B. & AÑÓN M. | La calorimetría diferencial de barrido (DSC) se utilizó para evaluar las transiciones de fase en harinas de arroz y almidones de siete nuevos genotipos de arroz argentino con contenido de agua diferente. Los genotipos que se utilizaron fueron: El paso 144, Palmar, Rico, H-144-7, San Miguel, W4109, W4111. | Se utilizaron cacerolas de aluminio selladas herméticamente (Dupont), en las que se colocaron 15 mg de muestras con diferente contenido de agua: 70:30, 50:50, 40:60, 30:70, 20:80 (agua: harina o almidón, w: w). Las muestras se homogeneizaron y se mantuvieron en reposo durante al menos 2 horas antes de la ejecución. | Temperatura de experimentación: fue de 25 a 150°C a una velocidad de 10°C/min. Una cápsula vacía se utilizó como referencia. Dentro de las curvas térmicas obtenidas mediante el software se pueden caracterizar la temperatura donde inicia la gelatinización, la temperatura de gelatinización y el cambio de entalpía que se presenta. | Se utilizó un calorímetro DSC del laboratorio de polímeros controlado por un PL-V5.41 software. | La temperatura inicial (To) y la temperatura de gelatinización (TG) pudieron ser correctamente observadas en presencia de exceso de agua (70:30). Ambos parámetros fueron más alto en las harinas que en almidones, lo que se atribuye a la presencia de proteínas, azúcares y sales; ya que el agua es absorbida por estos compuestos, que inhiben la gelatinización. H-144-7 y San Miguel, estos genotipos fueron identificados como de alta TG, El Paso 144 bajo TG y para los genotipos restantes intermedio TG. Los valores más altos del diferencial de entalpía de gelatinización se detectaron en los genotipos W4109, W4111, San Miguel y H-144-7, mientras que valores menores se encontraron en los otros. |

ITURRIAGA L.; LÓPEZ B. & AÑÓN M., Thermal and physicochemical characterization of seven argentine rice flours and starches. Food Research International, 2003.

(Continua...)

| TEMA | AUTORES | APLICACIÓN | PREPARACIÓN DE MUESTRA | METODOLOGÍA | EQUIPO | RESULTADOS |
|--|---|---|---|--|---|--|
| Las variedades de arroz en relación con la calidad del pan de arroz. | HAN H.; CHO J.; WON B.; KYUNG K. & B. | Muchos programas de mejoramiento de arroz tienen desarrollado nuevas líneas para ofrecer una alta calidad del arroz para la panificación. Nishita y Bean15 encontraron que el contenido de amilosa, la temperatura de gelatinización y la viscosidad eran características útiles para predecir la calidad del pan que se podría obtener. | Las muestras de harina de arroz (3 mg) se pesaron directamente en un crisol de aluminio, a continuación se añadió agua destilada para obtener una relación harina/agua de 1:3 (p/p, base de peso seco). El crisol fue herméticamente sellado y se dejó equilibrar a temperatura ambiente durante 1 hora antes del análisis. | Las muestras se calentaron desde 20 hasta 145°C a una velocidad de 5 °C/min. La temperatura del DSC y La entalpía fueron calibrados usando indio y mercurio, mientras que la capacidad de calor se calibró usando zafiro. Un recipiente vacío se utilizó como referencia. | DSC 6100 Calorímetro Diferencial de Barrido (Seiko, Chiba, Japan). | La absorción de agua de harina de arroz difería entre variedades y fue superior a la de la harina de trigo. El volumen de agua en el pan de arroz fue controlado 75 a 130% (p/p) para identificar el volumen óptimo. Nishita et observaron que incrementos adicionales de agua aumentó la masa reflejándose en el volumen del pan. Sin embargo, el exceso de agua causa expansión excesiva durante el horneado y resultó en gran volumen panes con grandes agujeros que se hicieron progresivamente amplios y más numerosos. El arroz con contenido intermedio de amilosa y bajo índice de contenido de agua produce pan fresco con un volumen adecuado y firmeza. |

HAN H.; CHO J.; WON B.; KYUNG K. & B., Rice varieties in relation to rice bread quality, Society of Chemical Industry, 2011.

(Continua...)

| TEMA | AUTORES | APLICACIÓN | PREPARACIÓN DE MUESTRA | METODOLOGÍA | EQUIPO | RESULTADOS |
|---|---------------------|--|--|---|--|--|
| Diferencias estructurales y reológicas entre almidones de frutas y cereales | MÉNDEZ-MONTEALVO G. | El objetivo de este estudio fue evaluar las características morfológicas, fisicoquímicas y reológicas de almidones de cereales (maíz y cebada. La temperatura de pico y entalpía de gelatinización se relacionaron directamente con el tamaño de los gránulos, el uso de los almidones depende de su organización estructural más que de la fuente de la cual provienen. | La gelatinización de los almidones se evaluó con el método propuesto por Paredes-López <i>et al.</i> (1994): 2 mg de muestra seca se colocaron en una charola de aluminio con 7 ml, de agua desionizada y se deja equilibrar a temperatura ambiente 1 hora antes de realizar el análisis | Como referencia se usó una charola sin muestra. La muestra equilibrada se sometió a un programa de calentamiento en el intervalo de 30 a 120°C, con velocidad de calentamiento de 10°C/min. Las temperaturas de inicio (Ti, °C), pico (Tp, °C) y final (Tf, °C), y la diferencia de entalpía (ΔH , J/g) Las determinaciones fueron por triplicado. | Calorímetro Diferencial de Barrido (TA Instruments, 2010; New Castle, EE.UU.). | El almidón de cebada presentó los valores menores en la transición ocasionada por la gelatinización en la temperatura de pico (Tp, 61.8 °C) y en el cambio en entalpía (ΔH , 10.4 J/g), mientras que los almidones de maíz y mango tuvieron valores similares, mayores a los de cebada y menores a los de plátano. Éste mostró temperatura pico de 77.4 °C y cambio en entalpía de 14.2 J/g. La temperatura de gelatinización y el cambio de entalpía presentaron la misma tendencia que el tamaño de gránulos: cebada tuvo el tamaño menor de gránulo, maíz y mango tuvieron valor similar y el de plátano fue el mayor. Tester (1997) señala que el grado de perfección de los cristales refleja temperatura de gelatinización mayor, pero la heterogeneidad de los gránulos y cristales presentes también se puede evaluar con el intervalo de gelatinización. |

MÉNDEZ-MONTEALVO G., Diferencias estructurales y reológicas entre almidones de frutas y cereales, Centro de Desarrollo de Productos Bióticos del Instituto Politécnico Nacional, 2012.

ANEXO C

**PROCEDIMIENTO ESPECÍFICO DE ENSAYO
PARA EL USO DEL SISTEMA DE
ENFRIAMIENTO CON NITRÓGENO LÍQUIDO
(LNCS) DEL EQUIPO DSC Q200 MARCA TA
INSTRUMENTS**

ANEXO D

**PROCEDIMIENTO ESPECÍFICO DE ENSAYO
PARA CALIBRACIÓN DE TZERO, CONSTANTE
DE CELDA Y TEMPERATURA DEL EQUIPO DSC
Q200 MARCA TA INSTRUMENTS.**

ANEXO E

**PROCEDIMIENTO ESPECÍFICO DE ENSAYO
PARA LA EXPERIMENTACIÓN EN MUESTRAS
DE HARINAS USANDO EL EQUIPO DSC Q200
MARCA TA INSTRUMENTS.**

| | | |
|--|---|---|
| Laboratorio de Ensayos Metrológicos y de Materiales LEMAT | PROCEDIMIENTO ESPECÍFICO DE ENSAYO PARA EL USO DEL SISTEMA DE ENFRIAMIENTO CON NITRÓGENO LÍQUIDO (LNCS) DEL EQUIPO DSC Q200 MARCA TA INSTRUMENTS | PEU/LEMAT/01 <i>Hoja 1 de 26</i> <i>Edición: 1</i> |
|--|---|---|

LEMAT

PROCEDIMIENTO ESPECÍFICO DE ENSAYO

PARA EL USO DEL SISTEMA DE ENFRIAMIENTO CON NITRÓGENO LÍQUIDO (LNCS) DEL EQUIPO DSC Q200 MARCA TA INSTRUMENTS

Fecha de Edición: 1 de Diciembre del 2012

| EDICIÓN | FECHA | HOJA/S | CAUSA DEL CAMBIO |
|---------|-------|--------|------------------|
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |

| | Elaborado: | Revisado por: | Aprobado/Autorizado por: |
|--------|------------|---------------|-----------------------------|
| Nombre | | | |
| Firma | | | |
| Fecha | | | |

| | | |
|--|---|---|
| Laboratorio de Ensayos Metrológicos y de Materiales LEMAT | PROCEDIMIENTO ESPECÍFICO DE ENSAYO PARA EL USO DEL SISTEMA DE ENFRIAMIENTO CON NITRÓGENO LÍQUIDO (LNCS) DEL EQUIPO DSC Q200 MARCA TA INSTRUMENTS | PEU/LEMAT/01 <i>Hoja 2 de 26</i> <i>Edición: 1</i> |
|--|---|---|

ÍNDICE GENERAL

| | Pág. |
|---|------|
| 1. OBJETIVO | 3 |
| 2. ALCANCE | 3 |
| 3. REFERENCIAS. | 5 |
| 3.1 Documentos utilizados en la elaboración. | 5 |
| 4. GENERAL | 6 |
| 4.1 Definiciones..... | 6 |
| 4.2 Nivel de riesgo y calificación. | 6 |
| 4.2.1 Con respecto al analista..... | 6 |
| 4.2.2 Con respecto al equipo. | 7 |
| 4.2.3 Durante el ensayo. | 8 |
| 5. DESCRIPCIÓN | 9 |
| 5.1 Realización..... | 9 |
| 5.2 Instalación del Equipo LNCS al DSC Q200 | 9 |
| 5.3 Empezando la programación del LNCS..... | 11 |
| 5.4 Acondicionamiento del LNCS..... | 13 |
| 6. RECOMENDACIONES | 26 |

| | | |
|---|--|--|
| <p style="text-align: center;">Laboratorio de Ensayos Metrológicos y de Materiales LEMAT</p> | <p style="text-align: center;">PROCEDIMIENTO ESPECÍFICO DE ENSAYO</p> <p style="text-align: center;">PARA EL USO DEL SISTEMA DE ENFRIAMIENTO CON NITRÓGENO LÍQUIDO (LNCS) DEL EQUIPO DSC Q200 MARCA TA INSTRUMENTS</p> | <p><i>PEU/LEMAT/01</i></p> <p><i>Hoja 3 de 26</i></p> <p><i>Edición: 1</i></p> |
|---|--|--|

1. OBJETIVO

El procedimiento que se describe establece las actividades a realizar para configurar los parámetros del instrumento y del estado del sistema LNCS-DSC (Accesorio de Enfriamiento de Nitrógeno Líquido para Calorímetro Diferencial de Barrido) para un óptimo rendimiento.

2. ALCANCE

Los calorímetros diferenciales de barrido disponen de sistemas de enfriamiento para trabajar a temperatura sub-ambiente, este accesorio estará conectado al equipo y se lo escogerá dependiendo del rango de temperatura al cual se desee trabajar durante la experimentación. Entre ellos se encuentran:

- **Accesorio de Enfriamiento por Refrigeración (RCS):** El RCS es frecuentemente seleccionado como el dispositivo de enfriamiento preferido por los analistas térmicos ya que se puede operar en un amplio rango de temperatura y debido a que es un sistema cerrado que necesita sólo la energía eléctrica, no requiere el gasto de otros refrigerantes que son difíciles o costosos de obtener. TA Instruments ofrece dos modelos complementarios, el RCS90 y la RCS40.

El RCS90 emplea un sistema de refrigeración de dos etapas, que permite la operación del DSC / MDSC (DSC Modulado) en el rango de temperaturas de -90°C a 550°C. El RCS40 emplea un sistema de

| | | |
|---|--|--|
| <p style="text-align: center;">Laboratorio de Ensayos Metrológicos y de Materiales LEMAT</p> | <p style="text-align: center;">PROCEDIMIENTO ESPECÍFICO DE ENSAYO</p> <p style="text-align: center;">PARA EL USO DEL SISTEMA DE ENFRIAMIENTO CON NITRÓGENO LÍQUIDO (LNCS) DEL EQUIPO DSC Q200 MARCA TA INSTRUMENTS</p> | <p><i>PEU/LEMAT/01</i></p> <p><i>Hoja 4 de 26</i></p> <p><i>Edición: 1</i></p> |
|---|--|--|

refrigeración de una sola etapa, que permite la operación del DSC y MDSC en el rango de temperatura de -40°C a 400°C.

- **Accesorio de Enfriamiento por Nitrógeno Líquido (LNCS):** El sistema de enfriamiento de nitrógeno líquido ofrece un mayor rendimiento y flexibilidad en refrigeración. Opera con la temperatura más baja (a -180°C), y tiene una mayor capacidad de velocidad de enfriamiento (a 140°C/min), y un límite superior de temperatura de 550°C. Su capacidad de relleno automático permite al LNCS ser relleno automáticamente a partir de una fuente de nitrógeno líquido para la operación continua del DSC.

- **Accesorio de Enfriamiento por Ventilación (FACS):** El sistema de enfriamiento de aire con aletas (FACS) es un accesorio de refrigeración que ofrece una alternativa rentable a los sistemas de enfriamiento RCS o LNCS. Los FACS pueden ser utilizados para experimentos con enfriamiento controlado, estudios de ciclos térmicos, y para mejorar el tiempo de respuesta de la muestra. Se puede lograr líneas de base estables, calefacción y velocidades de enfriamiento lineales entre la temperatura ambiente hasta 725°C.

- **Accesorio de Enfriamiento Quench (QCA):** El accesorio de enfriamiento Quench (QCA) es un accesorio de refrigeración de operación manual, cuyo principal uso es compatible con el DSC P20 para enfriar una muestra a una temperatura sub-ambiente. La temperatura recomendada de funcionamiento del QCA es entre -

| | | |
|---|--|--|
| <p style="text-align: center;">Laboratorio de Ensayos Metrológicos y de Materiales LEMAT</p> | <p style="text-align: center;">PROCEDIMIENTO ESPECÍFICO DE ENSAYO</p> <p style="text-align: center;">PARA EL USO DEL SISTEMA DE ENFRIAMIENTO CON NITRÓGENO LÍQUIDO (LNCS) DEL EQUIPO DSC Q200 MARCA TA INSTRUMENTS</p> | <p><i>PEU/LEMAT/01</i></p> <p><i>Hoja 5 de 26</i></p> <p><i>Edición: 1</i></p> |
|---|--|--|

180°C a 400°C. Este accesorio QCA se llena fácilmente con: agua con hielo, nitrógeno líquido, hielo seco u otros medios de enfriamiento.

NOTA: Dentro del LEMAT el sistema de enfriamiento con el que se cuenta es el LNCS que funciona con Nitrógeno Líquido grado Industrial. Una vez que el LNCS se ha instalado correctamente (ver en la página de TA Instruments), siga los pasos a continuación para configurar los parámetros del instrumento y del estado del sistema LNCS-DSC para un óptimo rendimiento.

3. REFERENCIAS.

3.1 Documentos utilizados en la elaboración.

Para la elaboración de éste procedimiento se tomó de referencia los siguientes documentos:

- LNCS Getting Started Guide (Guía para empezar con LNCS).
- Manual del equipo DSC Q200, marca TA instruments.
- Información acerca del equipo DSC Q200 (www.tainstruments.com).

| | | |
|---|--|--|
| <p style="text-align: center;">Laboratorio de Ensayos Metrológicos y de Materiales LEMAT</p> | <p style="text-align: center;">PROCEDIMIENTO ESPECÍFICO DE ENSAYO</p> <p style="text-align: center;">PARA EL USO DEL SISTEMA DE ENFRIAMIENTO CON NITRÓGENO LÍQUIDO (LNCS) DEL EQUIPO DSC Q200 MARCA TA INSTRUMENTS</p> | <p><i>PEU/LEMAT/01</i></p> <p><i>Hoja 6 de 26</i></p> <p><i>Edición: 1</i></p> |
|---|--|--|

4. GENERAL

4.1 Definiciones

Accesorio de Enfriamiento: Son dispositivos los cuales están conectados al DSC para poder llegar a temperaturas menores al ambiente. Cada accesorio tiene un rango de temperatura y se escogerá el accesorio indicado dependiendo de qué temperatura se requiera para la experimentación.

Acondicionamiento de LNCS: Es un proceso que se debe seguir utilizando el accesorio de enfriamiento por nitrógeno líquido para secar y estabilizar el sistema donde se realizara la experimentación.

Pan: Cápsula o contenedor donde se colocan las muestras a analizar y que también puede servir de referencia.
www.dictionary.reference.com

4.2 Nivel de riesgo y calificación.

Instrucciones de seguridad

4.2.1 Con respecto al analista.

- ✓ Usar mandil para las tareas de laboratorio.

| | | |
|---|--|---|
| <p style="text-align: center;">Laboratorio de Ensayos Metrológicos y de Materiales LEMAT</p> | <p style="text-align: center;">PROCEDIMIENTO ESPECÍFICO DE ENSAYO</p> <p style="text-align: center;">PARA EL USO DEL SISTEMA DE ENFRIAMIENTO CON NITRÓGENO LÍQUIDO (LNCS) DEL EQUIPO DSC Q200 MARCA TA INSTRUMENTS</p> | <p><i>PEU/LEMAT/01</i></p> <p><i>Hoja 7 de 26</i></p> <p><i>Edición: 1</i></p> |
|---|--|---|

- ✓ Mantener los dedos y otros objetos lejos del horno cuando se esté realizando la experimentación, o cuando se abra o cierre el mismo.

4.2.2 Con respecto al equipo.

- ✓ Evitar los golpes bruscos sobre el equipo durante el acondicionamiento.
- ✓ Dejar el equipo y el área de trabajo limpios una vez finalizada la actividad.
- ✓ No abrir la celda cuando la temperatura del ambiente es mayor a la del interior de la celda ya que ésta podría ganar humedad.

Limpieza del equipo

- ✓ Limpiar la pantalla táctil del equipo y sus superficies utilizando un líquido limpiador de vidrios en un paño.

PRECAUCIÓN: No utilizar productos químicos abrasivos, limpiadores abrasivos, lana de acero o cualquier material áspero que pueda alterar o dañar la superficie.

| | | |
|---|--|--|
| <p style="text-align: center;">Laboratorio de Ensayos Metrológicos y de Materiales LEMAT</p> | <p style="text-align: center;">PROCEDIMIENTO ESPECÍFICO DE ENSAYO</p> <p style="text-align: center;">PARA EL USO DEL SISTEMA DE ENFRIAMIENTO CON NITRÓGENO LÍQUIDO (LNCS) DEL EQUIPO DSC Q200 MARCA TA INSTRUMENTS</p> | <p><i>PEU/LEMAT/01</i></p> <p><i>Hoja 8 de 26</i></p> <p><i>Edición: 1</i></p> |
|---|--|--|

4.2.3 Durante el ensayo.

- ✓ Mantener el área de trabajo a temperaturas alrededor de 22°C.
- ✓ Mantener la purga de gas abierta mientras se esté ejecutando el ensayo.
- ✓ Mantener el equipo de enfriamiento apagado durante el secado del sistema y encendido durante la estabilización del sistema.
- ✓ La celda debe de estar vacía durante la ejecución del ensayo.
- ✓ Asegurar que la tapa de las celdas esté cerrada cuando se ejecute el ensayo.
- ✓ Durante la ejecución del ensayo, evitar mover el equipo ya que podría afectar el acondicionamiento.
- ✓ Una vez finalizada el acondicionamiento se puede realizar la calibración y experimentación.

| | | |
|---|--|--|
| <p style="text-align: center;">Laboratorio de Ensayos Metrológicos y de Materiales LEMAT</p> | <p style="text-align: center;">PROCEDIMIENTO ESPECÍFICO DE ENSAYO</p> <p style="text-align: center;">PARA EL USO DEL SISTEMA DE ENFRIAMIENTO CON NITRÓGENO LÍQUIDO (LNCS) DEL EQUIPO DSC Q200 MARCA TA INSTRUMENTS</p> | <p><i>PEU/LEMAT/01</i></p> <p><i>Hoja 9 de 26</i></p> <p><i>Edición: 1</i></p> |
|---|--|--|

5. DESCRIPCIÓN

Para conectar el equipo con el computador se deber abrir el ícono de **TA Instrument Explorer** que se encuentra en el escritorio del computador, hacer click en el icono del equipo con el botón derecho y escoger **Connect to the Instrument** (Conectar al instrumento) y así se accederá a la página del software del DSC Q200.

5.1 Realización

La realización del acondicionamiento se llevará a cabo mediante el software instalado en el computador que conecta al equipo. Este procedimiento se realizará cada vez que el cabezal que se une a la celda del equipo DSC sea desconectado, sirve para eliminar humedad dentro de la celda y, para dilatar y contraer los materiales tanto del LNCS como de la celda con el fin de que el comportamiento de los materiales estén en equilibrio.

5.2 Instalación del Equipo LNCS al DSC Q200

Una vez que el tanque LNCS se ha llenado, se procede a conectar las líneas de la manguera que conecta al DSC Q200 con las líneas del cabezal del LNCS.

NOTA: El cabezal del LNCS consta de dos líneas, para poder ligar estas líneas se usan como herramientas llaves de número 15 y 11/16

| | | |
|---|--|---|
| <p>Laboratorio de Ensayos Metrológicos y de Materiales LEMAT</p> | <p>PROCEDIMIENTO ESPECÍFICO DE ENSAYO</p> <p>PARA EL USO DEL SISTEMA DE ENFRIAMIENTO CON NITRÓGENO LÍQUIDO (LNCS) DEL EQUIPO DSC Q200 MARCA TA INSTRUMENTS</p> | <p>PEU/LEMAT/01</p> <p><i>Hoja 10 de 26</i></p> <p><i>Edición: 1</i></p> |
|---|--|---|

para poder asegurar el correcto sellado y que no exista fuga. Al final colocar la tapa del cabezal con los tornillos laterales.

En esta imagen se observa el uso de las llaves para el correcto sellado:



Luego del correcto sellado se procede a colocar el cabezal del LNCS



Equipo LNCS con el cabezal correctamente instalado

| | | |
|---|--|---|
| <p style="text-align: center;">Laboratorio de Ensayos Metrológicos y de Materiales LEMAT</p> | <p style="text-align: center;">PROCEDIMIENTO ESPECÍFICO DE ENSAYO</p> <p style="text-align: center;">PARA EL USO DEL SISTEMA DE ENFRIAMIENTO CON NITRÓGENO LÍQUIDO (LNCS) DEL EQUIPO DSC Q200 MARCA TA INSTRUMENTS</p> | <p><i>PEU/LEMAT/01</i></p> <p><i>Hoja 11 de 26</i></p> <p><i>Edición: 1</i></p> |
|---|--|---|



NOTA: La posición del cabezal que contiene las dos tuberías por donde pasa el nitrógeno debe estar colocada en la posición adecuada, tal como se muestra en la figura anterior, ya que esto permitirá su correcto funcionamiento.

5.3 Empezando la programación del LNCS

1. Encender el equipo y luego el computador conectado al mismo.

NOTA: Asegurarse de abrir la purga de gas de nitrógeno seco grado 4,8 y que su presión no exceda los 25 psi.

2. Verificar si la fuente de nitrógeno seco está conectado a la purga base y a la purga del gas de enfriamiento (LNCS):

| | | |
|---|--|---|
| <p style="text-align: center;">Laboratorio de Ensayos Metrológicos y de Materiales LEMAT</p> | <p style="text-align: center;">PROCEDIMIENTO ESPECÍFICO DE ENSAYO</p> <p style="text-align: center;">PARA EL USO DEL SISTEMA DE ENFRIAMIENTO CON NITRÓGENO LÍQUIDO (LNCS) DEL EQUIPO DSC Q200 MARCA TA INSTRUMENTS</p> | <p><i>PEU/LEMAT/01</i></p> <p><i>Hoja 12 de 26</i></p> <p><i>Edición: 1</i></p> |
|---|--|---|

- Usar nitrógeno seco en la conexión de GAS 1 cuando el rango de temperatura de ensayo o de trabajo del sistema está entre -100°C a 400°C.
 - Usar helio en la conexión de GAS 1 cuando el rango de temperatura ensayo o de trabajo del sistema está entre -180°C a 400°C.
3. Verificar el tipo correcto de enfriamiento (por ejemplo, LNCS) en **Tools** (Herramientas) / **Instrument Preferences** (Preferencias del Instrumento) / **DSC Page** (Página Calorímetro Diferencial de Barrido) en la página del software del DSC.
4. Secar el sistema LNCS antes de encenderlo siguiendo el Paso 1 del procedimiento de acondicionamiento, el cual se encuentra en la siguiente sección, “Acondicionamiento de LNCS” (Sección 5.4).
5. Verificar que **Post-test conditions** (las condiciones posteriores a la prueba) estén como se desee, este ícono se encuentra en **Procedure Page** (Página de Procedimiento) en el botón **Post Test**. Se debe utilizar temperatura por encima del ambiente para evitar que la celda se enfríe entre los experimentos (por ejemplo, los valores típicos son de 35 a 50 ° C). Una vez que éstas condiciones se verifican, seleccionar **Control** (Control)/ **Go to Standby Temp** (Ir a la temperatura de espera), para ajustar la temperatura se va a **Tools** (Herramientas) / **Instrument Preferences** (Preferencias del instrumento)/ **DSC Page** (Página del DSC).

| | | |
|---|--|---|
| <p style="text-align: center;">Laboratorio de Ensayos Metrológicos y de Materiales LEMAT</p> | <p style="text-align: center;">PROCEDIMIENTO ESPECÍFICO DE ENSAYO</p> <p style="text-align: center;">PARA EL USO DEL SISTEMA DE ENFRIAMIENTO CON NITRÓGENO LÍQUIDO (LNCS) DEL EQUIPO DSC Q200 MARCA TA INSTRUMENTS</p> | <p>PEU/LEMAT/01</p> <p><i>Hoja 13 de 26</i></p> <p><i>Edición: 1</i></p> |
|---|--|---|

NOTA: Se recomienda que la celda del DSC éste cubierto cuando no se estén colocando muestras y no debería estar abierto por debajo de la temperatura ambiente.

6. Continuar con el paso 2 del procedimiento de acondicionamiento en la sección 5.4 "Acondicionamiento de LNCS" para estabilizar aún más el sistema DSC-LNCS. Este experimento cíclico permite que en el sistema DSC-LNCS resulte una óptima línea base y calibración.

7. Calibrar el DSC después de acondicionar el sistema.

5.4 Acondicionamiento del LNCS

Una vez que el intercambiador de calor LNCS esté instalado en el DSC, el siguiente procedimiento de acondicionamiento se debe ejecutar antes de la calibración y de los experimentos a realizar. El primer paso de secado se lo realiza cuando se está instalando primero el sistema y después periódicamente para secar el sistema eliminando la humedad en la celda del DSC y en el intercambiador de calor antes de encender el LNCS. El segundo paso se utiliza para estabilizar el sistema DSC-LNCS, ciclando el sistema para tener un equilibrio en el comportamiento de los materiales cuando trabaja en forma conjunta el equipo con el LNCS.

Paso 1: Secando el Sistema

| | | |
|---|--|---|
| <p style="text-align: center;">Laboratorio de Ensayos Metrológicos y de Materiales LEMAT</p> | <p style="text-align: center;">PROCEDIMIENTO ESPECÍFICO DE ENSAYO</p> <p style="text-align: center;">PARA EL USO DEL SISTEMA DE ENFRIAMIENTO CON NITRÓGENO LÍQUIDO (LNCS) DEL EQUIPO DSC Q200 MARCA TA INSTRUMENTS</p> | <p style="text-align: center;"><i>PEU/LEMAT/01</i></p> <p style="text-align: center;"><i>Hoja 14 de 26</i></p> <p style="text-align: center;"><i>Edición: 1</i></p> |
|---|--|---|

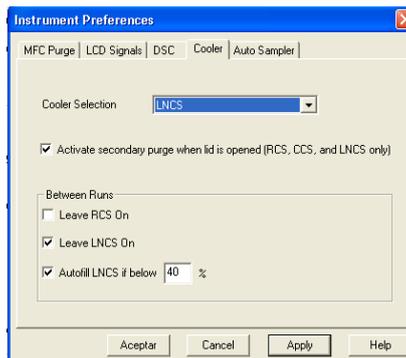
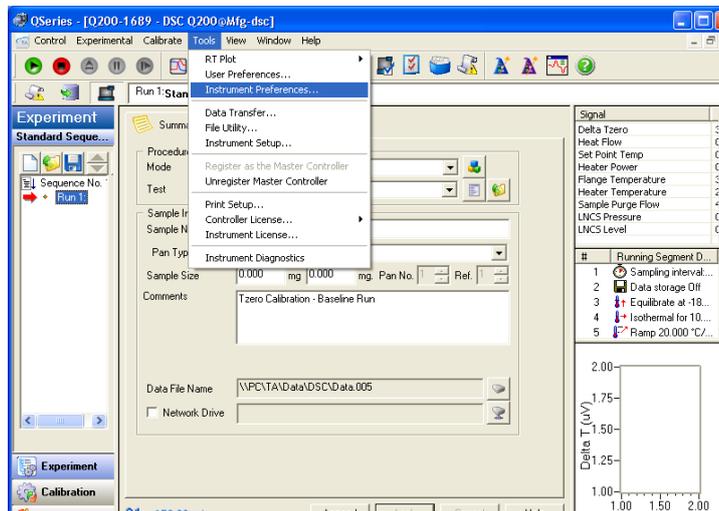
1. Verificar que la celda del DSC este vacía y cubierta, hacer click en **Control** (Control)/ **Lid** (Tapa)/ **Open** (Abrir) y para cerrar acceder al mismo menú en la opción **Close** (Cerrar).

2. Acceder a **Tools/Instruments Preferences** del software del instrumento DSC. Aparecerá una ventana en donde se deben de cambiar las siguientes opciones :

En la pestaña **Cooler** (Enfriador) seleccione el tipo de accesorio que se está usando en este caso en **Cooler Selection** (Selección de enfriador) escoger la opción LNCS. Además señalar en **Between Runs** (Entre corridas) las opciones **Autofill LNCS if below 40%**(Autollenado del LNCS si el nivel del tanque está por debajo de 40%) y **Leave LNCS On** (Dejar encendido el LNCS).

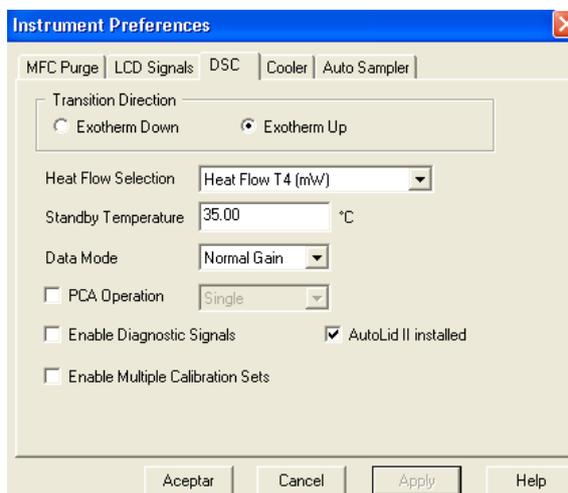
NOTA: La opción **Autofill LNCS if below 40%**, es escogida siempre y cuando se cuente con un tanque de mayor volumen que sea suministro de nitrógeno líquido y que esté conectado al LNCS. En caso de no contar con este tanque, el LNCS es llenado manualmente por personas capacitadas tomando las medidas respectivas.

| | | |
|---|--|---|
| <p style="text-align: center;">Laboratorio de Ensayos Metrológicos y de Materiales LEMAT</p> | <p style="text-align: center;">PROCEDIMIENTO ESPECÍFICO DE ENSAYO</p> <p style="text-align: center;">PARA EL USO DEL SISTEMA DE ENFRIAMIENTO CON NITRÓGENO LÍQUIDO (LNCS) DEL EQUIPO DSC Q200 MARCA TA INSTRUMENTS</p> | <p>PEU/LEMAT/01</p> <p><i>Hoja 15 de 26</i></p> <p><i>Edición: 1</i></p> |
|---|--|---|



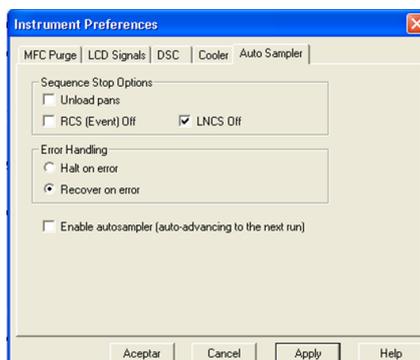
En la pestaña **DSC** en **Heat Flow Selection** (Selección de flujo de calor), seleccionar **Heat Flow T4** (Flujo de calor T4), se escoge esta opción debido a que el DSC Q200 analiza el flujo de calor en 4 periodos de tiempo. En la opción **Standby Temperature** (Temperatura de espera) colocar la temperatura a la cual la celda va a poder abrirse, debe de estar entre 35°C y 50°C.

| | | |
|--|---|--|
| Laboratorio de Ensayos Metrológicos y de Materiales LEMAT | PROCEDIMIENTO ESPECÍFICO DE ENSAYO PARA EL USO DEL SISTEMA DE ENFRIAMIENTO CON NITRÓGENO LÍQUIDO (LNCS) DEL EQUIPO DSC Q200 MARCA TA INSTRUMENTS | PEU/LEMAT/01 <i>Hoja 16 de 26</i> <i>Edición: 1</i> |
|--|---|--|



NOTA: La temperatura de espera se refiere a la temperatura a la cual se puede abrir la celda del DSC, la celda del DSC no se puede abrir a temperaturas menores a la del ambiente ya que puede haber una acumulación de humedad dentro de la celda, si esto ocurre se debe realizar el acondicionamiento y calibración nuevamente.

En la pestaña de **AutoSampler** (Automostrador) seleccionar **LNCS Off** (LNCS apagado)



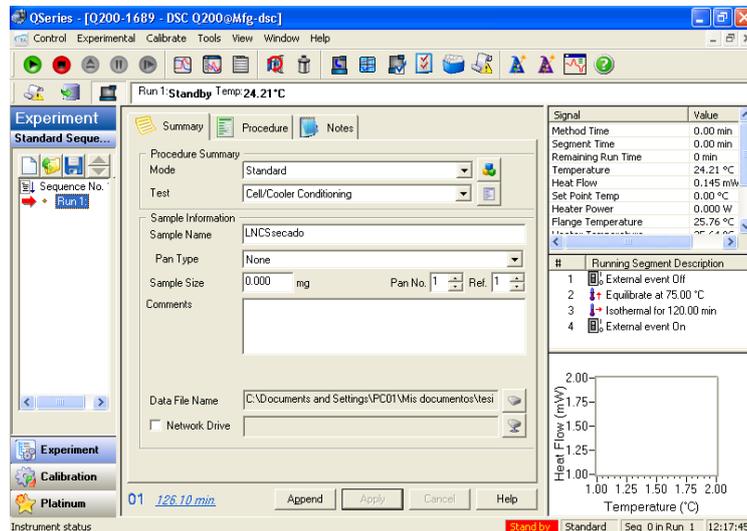
| | | |
|---|--|---|
| <p style="text-align: center;">Laboratorio de Ensayos Metrológicos y de Materiales LEMAT</p> | <p style="text-align: center;">PROCEDIMIENTO ESPECÍFICO DE ENSAYO</p> <p style="text-align: center;">PARA EL USO DEL SISTEMA DE ENFRIAMIENTO CON NITRÓGENO LÍQUIDO (LNCS) DEL EQUIPO DSC Q200 MARCA TA INSTRUMENTS</p> | <p><i>PEU/LEMAT/01</i></p> <p><i>Hoja 17 de 26</i></p> <p><i>Edición: 1</i></p> |
|---|--|---|

NOTA: El Paso 1 (secando el sistema) se lo debe realizar con el LNCS apagado, Paso 2 (estabilizando el sistema) no se selecciona **LNCS Off** debido que en este paso la corrida se la realiza con el LNCS prendido.

3. Hacer click en **Apply** (aplicar) y luego Aceptar, cuando se haya colocado los datos correctos en **Instrument Preferences**.

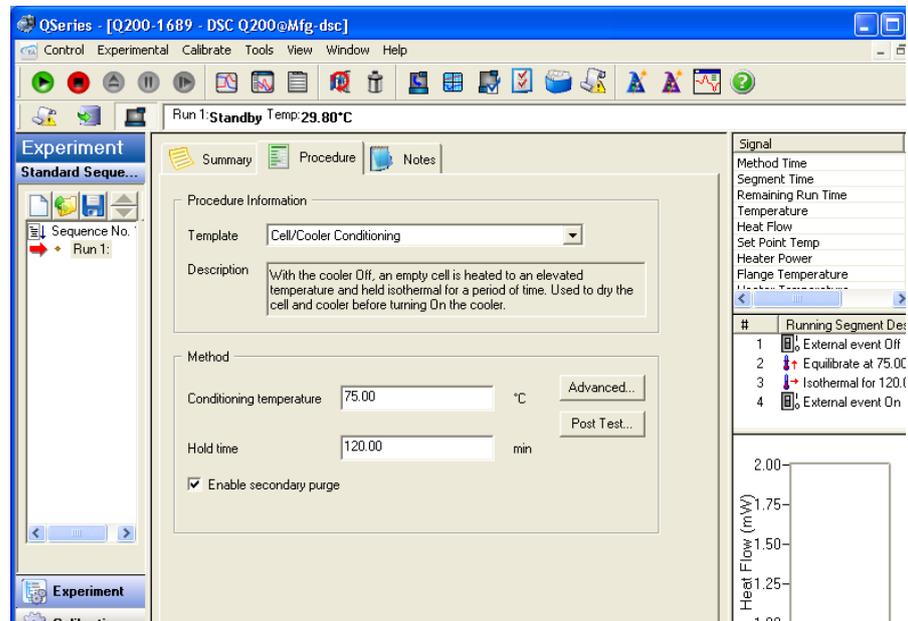
4. Usando el software de control del instrumento DSC, acceder a **Experimental View** (Vista Experimental) y a **Summary Page** (Página de Resumen). Seleccionar modo **Standard** (estándar) y luego seleccionar **Cell/Cooler Conditioning** (Acondicionamiento de la celda y enfriador) del ícono **Test** (Prueba). Dentro de **Sample Information** (Información de la muestra) en **Sample Name** (Nombre de la muestra) se coloca el nombre que se desea; **Pan Type** (Tipo de Pan), debido a que no existe nada en la celda colocar la opción **None** (Nada), **Sample Size** (Tamaño de la muestra), debido a que no existe nada en la celda se coloca 0 mg. El archivo es guardado dentro de esta misma pestaña en la sección **Data File Name** (Nombre de la carpeta de datos).

| | | |
|--|--|---|
| <p style="text-align: center;">Laboratorio de Ensayos Metroológicos y de Materiales LEMAT</p> | <p style="text-align: center;">PROCEDIMIENTO ESPECÍFICO DE ENSAYO</p> <p style="text-align: center;">PARA EL USO DEL SISTEMA DE ENFRIAMIENTO CON NITRÓGENO LÍQUIDO (LNCS) DEL EQUIPO DSC Q200 MARCA TA INSTRUMENTS</p> | <p>PEU/LEMAT/01</p> <p><i>Hoja 18 de 26</i></p> <p><i>Edición: 1</i></p> |
|--|--|---|

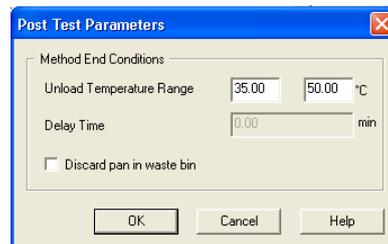


5. Haga clic en **Procedure Page** (Página de procedimiento).
6. Verificar las condiciones por defecto de 120 minutos a 75 °C y seleccione **Apply** (aplicar). Estas condiciones son apropiadas para situaciones típicas.

| | | |
|--|---|--|
| Laboratorio de Ensayos Metrológicos y de Materiales LEMAT | PROCEDIMIENTO ESPECÍFICO DE ENSAYO PARA EL USO DEL SISTEMA DE ENFRIAMIENTO CON NITRÓGENO LÍQUIDO (LNCS) DEL EQUIPO DSC Q200 MARCA TA INSTRUMENTS | PEU/LEMAT/01 <i>Hoja 19 de 26</i> <i>Edición: 1</i> |
|--|---|--|



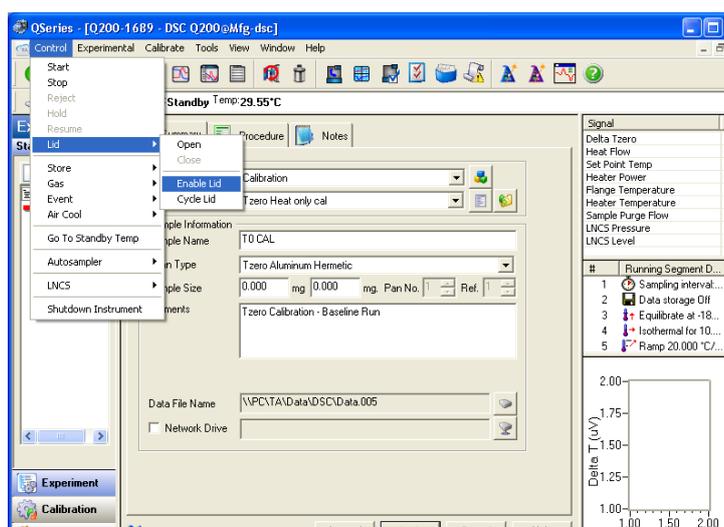
7. Acceder a la ventana de **Post Test Parameters** (Parámetros después de la prueba) que se encuentra en **Procedure Page**, introduzca un rango de temperatura de 35 a 50°C para que la celda tenga ligeramente una temperatura superior a la del ambiente.



8. Desactivar la opción **AutoLid** (Cerrado y abierto automático) del menú de **Control/Lid** (tapa)/**Enable Lid** (Permitir el cerrado y

| | | |
|--|--|---|
| <p align="center">Laboratorio de Ensayos Metrológicos y de Materiales LEMAT</p> | <p align="center">PROCEDIMIENTO ESPECÍFICO DE ENSAYO</p> <p align="center">PARA EL USO DEL SISTEMA DE ENFRIAMIENTO CON NITRÓGENO LÍQUIDO (LNCS) DEL EQUIPO DSC Q200 MARCA TA INSTRUMENTS</p> | <p>PEU/LEMAT/01</p> <p><i>Hoja 20 de 26</i></p> <p><i>Edición: 1</i></p> |
|--|--|---|

abierto automático) y del mismo menú desactivar la opción **Autosampler** (Automostrador).



NOTA: Al aparecer un visto  en el icono **Enable Lid** quiere decir que está activado, en este paso hay que hacer click para que ya no aparezca el visto y así poder desactivar la opción **Enable Lid** y la opción **Enable Autosampler**.

9. Hacer Click en el ícono **Start** que se encuentra en la barra de herramientas para iniciar el experimento.



NOTA: El tiempo de duración de esta corrida es de aproximadamente 126 minutos.

| | | |
|---|--|---|
| <p style="text-align: center;">Laboratorio de Ensayos Metrológicos y de Materiales LEMAT</p> | <p style="text-align: center;">PROCEDIMIENTO ESPECÍFICO DE ENSAYO</p> <p style="text-align: center;">PARA EL USO DEL SISTEMA DE ENFRIAMIENTO CON NITRÓGENO LÍQUIDO (LNCS) DEL EQUIPO DSC Q200 MARCA TA INSTRUMENTS</p> | <p><i>PEU/LEMAT/01</i></p> <p><i>Hoja 21 de 26</i></p> <p><i>Edición: 1</i></p> |
|---|--|---|

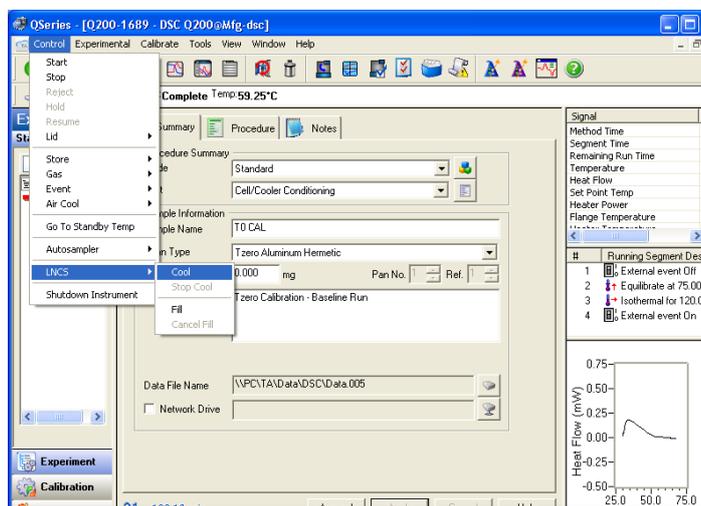
10. Al término de este experimento, la purga de la base y de la celda debe permanecer en forma continua. Si las purgas no permanecen continuas, la humedad atmosférica contaminará el sistema y, en función del tiempo implicado y humedad relativa, el procedimiento deberá ser repetido.

Paso 2: Estabilizando el Sistema

El siguiente experimento cíclico se realiza después de la primera etapa con el fin de permitir que el sistema DSC-LNCS se estabilice, dando como resultado una optimización en la línea de base y en la calibración.

1. Seleccionar del menú **Control**, la opción **LNCS /Cool** (enfriador). Esto permitirá activar el LNCS (previamente conectado y encendido) y empezar a enfriar la celda del DSC. Una vez que el LNCS ha comenzado a funcionar, **flange temperature** (temperatura de la brida) se enfriará rápidamente a su temperatura de funcionamiento.

| | | |
|---|--|---|
| <p style="text-align: center;">Laboratorio de Ensayos Metrológicos y de Materiales LEMAT</p> | <p style="text-align: center;">PROCEDIMIENTO ESPECÍFICO DE ENSAYO</p> <p style="text-align: center;">PARA EL USO DEL SISTEMA DE ENFRIAMIENTO CON NITRÓGENO LÍQUIDO (LNCS) DEL EQUIPO DSC Q200 MARCA TA INSTRUMENTS</p> | <p>PEU/LEMAT/01</p> <p><i>Hoja 22 de 26</i></p> <p><i>Edición: 1</i></p> |
|---|--|---|

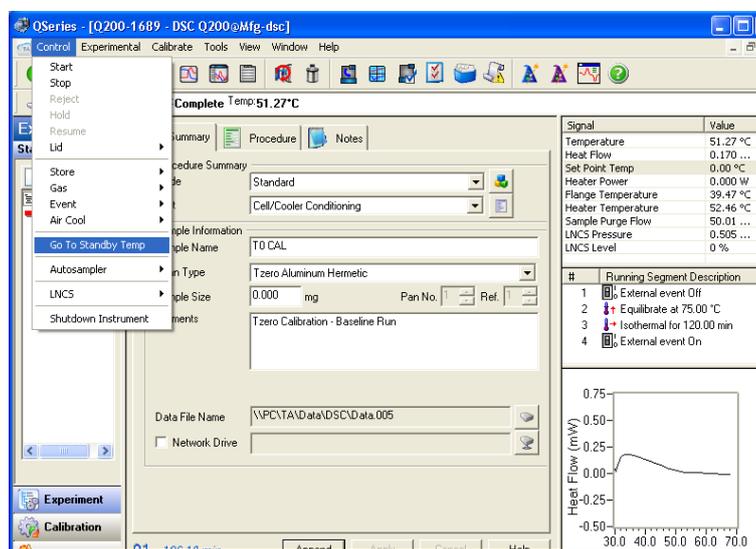


NOTA: La brida es el punto de contacto del dispositivo de enfriamiento con el DSC.

2. Comprobar las condiciones en la ventana de **Instruments Preferences y Post Test** según como es señalado en el numeral 2 y 6 del paso 1 (secando el sistema).
3. Verificar que la celda este cubierta y vacía.
4. Dentro del panel **Signal Display** (Visualización de la Señal) comprobar que **Set Point Temperature** (Temperatura Establecida) se muestre como el valor del punto medio del rango de temperatura especificado en la ventana **Post Test Parameters**, ésto indica que el control del **Post Test Temperature** está activo. Si el control **Post Test Temperature** no está activo (es decir el **Set Point Temperature** se lee 0,00 ° C) seleccione **Go to Standby Temp** (Ir la temperatura de

| | | |
|---|--|---|
| <p style="text-align: center;">Laboratorio de Ensayos Metrológicos y de Materiales LEMAT</p> | <p style="text-align: center;">PROCEDIMIENTO ESPECÍFICO DE ENSAYO</p> <p style="text-align: center;">PARA EL USO DEL SISTEMA DE ENFRIAMIENTO CON NITRÓGENO LÍQUIDO (LNCS) DEL EQUIPO DSC Q200 MARCA TA INSTRUMENTS</p> | <p>PEU/LEMAT/01</p> <p><i>Hoja 23 de 26</i></p> <p><i>Edición: 1</i></p> |
|---|--|---|

Espera) en el menú de **Control**. Para recurrir al ajuste de la temperatura de espera seguir los siguientes pasos, ir a **Tools/ Instruments Preferences/ DSC Page** (al igual que el numeral 6 del paso 1).



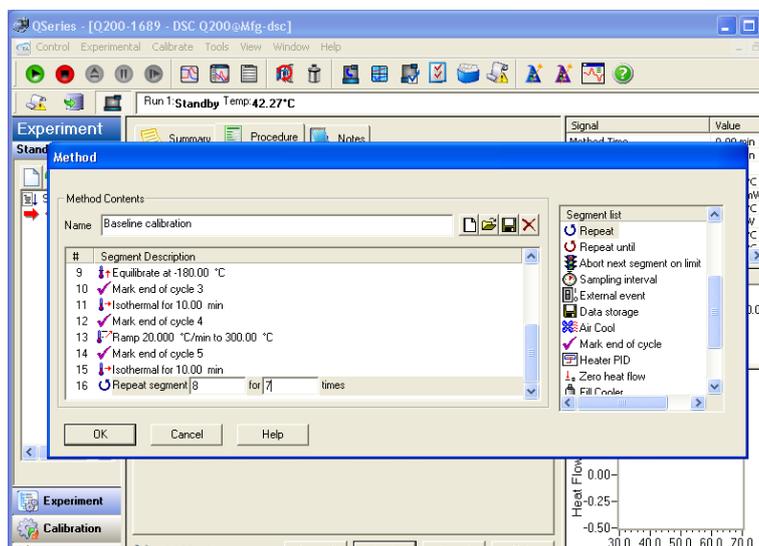
5. Dentro de la vista experimental en el **Summary Page** en la parte de **Test** escoger la opción **Custom** y en **Procedure**, hacer click en **Editor** (Editor) para crear y guardar la corrida, cuando ya estén colocados todos los segmentos hacer click en **OK**.

Cada uno de los numerales siguientes son conocidos como segmentos y las temperaturas escogidas para el acondicionamiento debe cubrir el valor máximo de los ensayos.

| | | |
|---|--|---|
| <p style="text-align: center;">Laboratorio de Ensayos Metrológicos y de Materiales LEMAT</p> | <p style="text-align: center;">PROCEDIMIENTO ESPECÍFICO DE ENSAYO</p> <p style="text-align: center;">PARA EL USO DEL SISTEMA DE ENFRIAMIENTO CON NITRÓGENO LÍQUIDO (LNCS) DEL EQUIPO DSC Q200 MARCA TA INSTRUMENTS</p> | <p>PEU/LEMAT/01</p> <p><i>Hoja 24 de 26</i></p> <p><i>Edición: 1</i></p> |
|---|--|---|

1. **Data Storage On** (Almacenamiento de Datos encendido).
2. **Equilibrate 50°C** (Equilibrar a 50°C).
3. **Isotherm 60 minutes** (Isotherma durante 60 minutos).
4. **Mark end of cycle 0** (Marcar final del ciclo 0).
5. **Equilibrate 145°C** (Equilibrar a 145°C).
6. **Mark end of cycle 1** (Marcar final del ciclo 1).
7. **Isotherm 30 minutes** (Isotherma durante 30 minutos).
8. **Mark end of cycle 2** (Marcar final del ciclo 2).
9. **Equilibrate 20°C** (Equilibrar a 20°C).
10. **Mark end of cycle 3** (Marcar final del ciclo 3).
11. **Isotherm 10 minutes** (Isotherma durante 10 minutos).
12. **Mark end of cycle 4** (Marcar final del ciclo 4).
13. **Ramp 20°C/min to 145°C** (Rampa de 20°C/min hasta llegar a 145°C).
14. **Mark end of cycle 5** (Marcar final del ciclo 5).
15. **Isotherm 10 minutes** (Isotherma durante 10 minutos).
16. **Repeat segment 8 for 7 times.** (Repetir el segmento 8 por 7 veces).

| | | |
|--|--|---|
| <p style="text-align: center;">Laboratorio de Ensayos Metroológicos y de Materiales LEMAT</p> | <p style="text-align: center;">PROCEDIMIENTO ESPECÍFICO DE ENSAYO</p> <p style="text-align: center;">PARA EL USO DEL SISTEMA DE ENFRIAMIENTO CON NITRÓGENO LÍQUIDO (LNCS) DEL EQUIPO DSC Q200 MARCA TA INSTRUMENTS</p> | <p>PEU/LEMAT/01</p> <p><i>Hoja 25 de 26</i></p> <p><i>Edición: 1</i></p> |
|--|--|---|



6. Iniciar el experimento creado en el numeral anterior haciendo click en el ícono **Start** que se encuentra en la barra de herramientas. La temperatura de la brida debe estar por debajo de 100°C cuando se opera con LNCS. Si la corrida se inicia cuando la brida es superior a 100°C, aparecerá un mensaje de error y la corrida se dará por terminada. Durante el funcionamiento normal, la temperatura de la brida debe ser inferior a -145°C en el inicio de la corrida.

NOTA: Durante todo este proceso no se debe apagar el tanque de enfriamiento LNCS para que la temperatura a la que va a iniciar la corrida no varíe. Éste paso dura aproximadamente 358 minutos. Se puede observar que el tanque de nitrógeno tiene una liberación de gas que se conoce como “venteo”, esto es normal debido a que el tanque necesita aliviar la presión que se genere de la evaporación del nitrógeno líquido.

| | | |
|---|--|---|
| <p style="text-align: center;">Laboratorio de Ensayos Metrológicos y de Materiales LEMAT</p> | <p style="text-align: center;">PROCEDIMIENTO ESPECÍFICO DE ENSAYO</p> <p style="text-align: center;">PARA EL USO DEL SISTEMA DE ENFRIAMIENTO CON NITRÓGENO LÍQUIDO (LNCS) DEL EQUIPO DSC Q200 MARCA TA INSTRUMENTS</p> | <p>PEU/LEMAT/01</p> <p><i>Hoja 26 de 26</i></p> <p><i>Edición: 1</i></p> |
|---|--|---|

En la siguiente figura se muestra el “venteo”:



6. RECOMENDACIONES

- Después de acondicionar el LNCS (por tanto realizar los pasos para el secado y la estabilización) calibrar el DSC antes de llevar a cabo los experimentos. Ver la ayuda en línea para DSC en la página de TA Instruments para obtener más información.
- Una vez que se haya hecho el acondicionamiento del sistema DSC-LNCS es recomendable que no se apague el LNCS entre corridas.

| | | |
|---|---|--|
| <p>Laboratorio de Ensayos Metrológicos y de Materiales LEMAT</p> | <p>PROCEDIMIENTO ESPECÍFICO DE ENSAYO</p> <p>PARA CALIBRACIÓN DE TZERO, CONSTANTE DE CELDA Y TEMPERATURA DEL EQUIPO DSC Q200 MARCA TA INSTRUMENTS</p> | <p>PEU/LEMAT/01</p> <p><i>Hoja 1 de 23</i></p> <p><i>Edición: 1</i></p> |
|---|---|--|

LEMAT

PROCEDIMIENTO ESPECÍFICO DE ENSAYO

PARA CALIBRACIÓN DE TZERO, CONSTANTE DE CELDA Y TEMPERATURA DEL EQUIPO DSC Q200 MARCA TA INSTRUMENTS

Fecha de Edición: 1 de Diciembre del 2012.

| EDICIÓN | FECHA | HOJA/S | CAUSA DEL CAMBIO |
|---------|-------|--------|------------------|
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |

| Nombre | Elaborado: | Revisado por: | Aprobado/Autorizado por: |
|--------|------------|---------------|--------------------------|
| Firma | | | |
| Fecha | | | |

| | | |
|--|---|---|
| Laboratorio de Ensayos Metrológicos y de Materiales LEMAT | PROCEDIMIENTO ESPECÍFICO DE ENSAYO PARA CALIBRACIÓN DE TZERO, CONSTANTE DE CELDA Y TEMPERATURA DEL EQUIPO DSC Q200 MARCA TA INSTRUMENTS | PEU/LEMAT/01 <i>Hoja 2 de 23</i> <i>Edición: 1</i> |
|--|---|---|

ÍNDICE GENERAL

| | Pág. |
|--|------|
| 1. OBJETIVO | 3 |
| 2. ALCANCE | 3 |
| 3. REFERENCIAS. | 4 |
| 3.1 Documentos utilizados en la elaboración. | 4 |
| 4. GENERAL | 5 |
| 4.1 Definiciones..... | 5 |
| 4.2 Nivel de riesgo y calificación. | 6 |
| 5. DESCRIPCIÓN | 9 |
| 5.1 Materiales | 9 |
| 5.2 Preparación | 10 |
| 5.3 Realización..... | 11 |
| 5.3.1 Calibración con celdas vacías. | 11 |
| 5.3.2. Calibración con discos de zafiro estándar. | 16 |
| 5.3.3. Calibración de constante de celdas y temperatura..... | 19 |
| 6. RECOMENDACIONES | 22 |

| | | |
|---|--|---|
| <p style="text-align: center;">Laboratorio de Ensayos Metrológicos y de Materiales LEMAT</p> | <p style="text-align: center;">PROCEDIMIENTO ESPECÍFICO DE ENSAYO PARA CALIBRACIÓN DE TZERO, CONSTANTE DE CELDA Y TEMPERATURA DEL EQUIPO DSC Q200 MARCA TA INSTRUMENTS</p> | <p style="text-align: right;"><i>PEU/LEMAT/01</i></p> <p style="text-align: right;"><i>Hoja 3 de 23</i></p> <p style="text-align: right;"><i>Edición: 1</i></p> |
|---|--|---|

1. OBJETIVO

El procedimiento que se describe establece las actividades a realizar para calibrar el Tzero™ (correspondiente a resistencia de celda y capacitancia), constante de celda y temperatura del equipo DSC Q200 con el objetivo de obtener resultados más exactos en los experimentos realizados.

2. ALCANCE

La celda contiene un Tzero™, sensor que permite la detección y compensación de los desequilibrios de resistencia y capacitancia. Estos desequilibrios pueden afectar negativamente las mediciones del flujo de calor. El principio se basa en una serie de mediciones en el flujo de calor en cuatro periodos (T4) que identifica los desequilibrios y, durante el calentamiento registra de manera más precisa los eventos térmicos. La señal de flujo de calor resultante proporciona una representación más exacta del calor real que fluye hacia y desde la muestra.

La calibración de Tzero™ consiste en una calibración de los sensores térmicos de capacitancia y los valores de resistencia; se lleva a cabo a través de dos experimentos, el primero con la celda vacía y el segundo con dos discos de zafiro colocados directamente en los sensores de muestra y referencia de la celda; ambas experimentaciones se someten al mismo programa de temperaturas y las curvas resultantes son analizadas mediante el software del computador que ejecuta la calibración.

| | | |
|---|--|--|
| <p style="text-align: center;">Laboratorio de Ensayos Metrológicos y de Materiales LEMAT</p> | <p style="text-align: center;">PROCEDIMIENTO ESPECÍFICO DE ENSAYO PARA CALIBRACIÓN DE TZERO, CONSTANTE DE CELDA Y TEMPERATURA DEL EQUIPO DSC Q200 MARCA TA INSTRUMENTS</p> | <p><i>PEU/LEMAT/01</i></p> <p><i>Hoja 4 de 23</i></p> <p><i>Edición: 1</i></p> |
|---|--|--|

La calibración de constante de celda se basa en un calentamiento de un metal estándar, el indio en este caso, donde se calcula el punto de fusión y se compara con el valor teórico de fusión (157°C). Esta calibración se basa en un funcionamiento en el que se calienta el indio como metal estándar hasta lograr ver su punto de fusión. El calor de fusión calculado se compara con el valor teórico y la constante de la celda es la relación entre estos dos valores. Teóricamente, una muestra estándar debe fundir a una temperatura constante, como se funde y se extrae más calor se desarrolla una diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia (cápsula vacía), donde el área bajo la curva del pico endotérmico formado en el termograma refleja el valor del diferencial de entalpía.

La calibración de temperatura se basa en una corrida en la que se calienta un metal tipo estándar, para este caso el indio, hasta que se logre ver su temperatura de fusión. Se compara la temperatura de fusión calculada con la temperatura de fusión teórica del mismo metal, y la diferencia que se calcula sirve para la calibración de la temperatura. La misma corrida que se utiliza en la calibración de la constante de celdas sirve para ésta calibración. La temperatura se corrige automáticamente.

3. REFERENCIAS.

3.1 Documentos utilizados en la elaboración.

| | | |
|---|--|---|
| <p style="text-align: center;">Laboratorio de Ensayos Metrológicos y de Materiales LEMAT</p> | <p style="text-align: center;">PROCEDIMIENTO ESPECÍFICO DE ENSAYO PARA CALIBRACIÓN DE TZERO, CONSTANTE DE CELDA Y TEMPERATURA DEL EQUIPO DSC Q200 MARCA TA INSTRUMENTS</p> | <p style="text-align: right;"><i>PEU/LEMAT/01</i></p> <p style="text-align: right;"><i>Hoja 5 de 23</i></p> <p style="text-align: right;"><i>Edición: 1</i></p> |
|---|--|---|

Para la elaboración de éste procedimiento se tomó de referencia los siguientes documentos:

- Manual del equipo DSC Q200, marca TA instruments.
- Información acerca del equipo DSC Q200 (www.tainstruments.com).

4. GENERAL

4.1 Definiciones

Calibración: La calibración se define como el “conjunto de operaciones que establecen en condiciones específicas, la relación que existe entre los valores indicados por un instrumento o sistema de medida, o los valores representados por una medida materializada y los correspondientes valores conocidos de una magnitud de medida”.
[VIM, International vocabulary of basic and general terms in metrology, 1993]

Pan: Cápsula o contenedor donde se colocan las muestras a analizar y que también puede servir de referencia.
www.dictionary.reference.com

| | | |
|---|--|---|
| <p style="text-align: center;">Laboratorio de Ensayos Metrológicos y de Materiales LEMAT</p> | <p style="text-align: center;">PROCEDIMIENTO ESPECÍFICO DE ENSAYO PARA CALIBRACIÓN DE TZERO, CONSTANTE DE CELDA Y TEMPERATURA DEL EQUIPO DSC Q200 MARCA TA INSTRUMENTS</p> | <p style="text-align: right;"><i>PEU/LEMAT/01</i></p> <p style="text-align: right;"><i>Hoja 6 de 23</i></p> <p style="text-align: right;"><i>Edición: 1</i></p> |
|---|--|---|

Tzero™: Tzero™ es una avanzada tecnología DSC que proporciona una manera fundamentalmente más precisa de medir el flujo de calor.
www.tainstruments.com

Constante de celda: La diferencia de los valores de fusión del metal estándar teórico y el que mide el equipo.

4.2 Nivel de riesgo y calificación.

Instrucciones de seguridad

4.2.1 Con respecto al analista.

- ✓ Usar mandil para las tareas de laboratorio.
- ✓ Mantener los dedos y otros objetos lejos del horno cuando se esté realizando la experimentación, o cuando se abra o cierre el mismo.

4.2.2 Con respecto al patrón

Para calibración de Tzero™

- Manipular los discos de zafiro con pinzas.

Para calibración de constante de celda y temperatura.

- Manipular los pans con pinzas.

| | | |
|---|---|---|
| <p style="text-align: center;">Laboratorio de Ensayos Metrológicos y de Materiales LEMAT</p> | <p style="text-align: center;">PROCEDIMIENTO ESPECÍFICO DE ENSAYO</p> <p style="text-align: center;">PARA CALIBRACIÓN DE TZERO, CONSTANTE DE CELDA Y TEMPERATURA DEL EQUIPO DSC Q200 MARCA TA INSTRUMENTS</p> | <p style="text-align: right;">PEU/LEMAT/01</p> <p style="text-align: right;"><i>Hoja 7 de 23</i></p> <p style="text-align: right;"><i>Edición: 1</i></p> |
|---|---|---|

4.2.3 Con respecto al equipo.

- ✓ Evitar los golpes bruscos sobre el equipo durante el acondicionamiento.
- ✓ Dejar el equipo y el área de trabajo limpios una vez finalizada la actividad.
- ✓ No abrir la celda cuando la temperatura del ambiente es mayor a la del interior de la celda ya que ésta podría ganar humedad.

Limpieza del equipo

- ✓ Limpiar la pantalla táctil del equipo y sus superficies utilizando un líquido limpiador de vidrios en un paño.

PRECAUCIÓN: No utilizar productos químicos abrasivos, limpiadores abrasivos, lana de acero o cualquier material áspero que pueda alterar o dañar la superficie.

4.2.4 Durante el ensayo

- ✓ Mantener el área de trabajo a temperaturas alrededor a 22°C.

| | | |
|---|--|---|
| <p style="text-align: center;">Laboratorio de Ensayos Metrológicos y de Materiales LEMAT</p> | <p style="text-align: center;">PROCEDIMIENTO ESPECÍFICO DE ENSAYO PARA CALIBRACIÓN DE TZERO, CONSTANTE DE CELDA Y TEMPERATURA DEL EQUIPO DSC Q200 MARCA TA INSTRUMENTS</p> | <p style="text-align: right;">PEU/LEMAT/01 <i>Hoja 8 de 23</i> <i>Edición: 1</i></p> |
|---|--|---|

- ✓ Dirigir la calibración desde el teclado del computador para la programación. La pantalla táctil del equipo DSC Q200 resulta ser muy sensible al movimiento.
- ✓ Mantener la purga de gas abierta mientras se esté ejecutando el ensayo.
- ✓ Mantener el equipo de enfriamiento conectado y encendido durante el barrido de los ensayos.
- ✓ No olvidar retirar los discos de zafiro de las celdas después de realizar la calibración de Tzero™
- ✓ No olvidar retirar los pans de referencia y muestra de indio de las celdas del equipo después de realizar la calibración de constante de celda y temperatura.
- ✓ No tocar las celdas del equipo cuando se abra la tapa ya sea para poner o retirar los discos de zafiro.
- ✓ Colocar los zafiros dentro del kit del DSC cuando ya no se están utilizando.
- ✓ Mantener los dedos y otros objetos fuera de las celdas cuando se esté cerrando.

| | | |
|---|---|---|
| <p style="text-align: center;">Laboratorio de Ensayos Metrológicos y de Materiales LEMAT</p> | <p style="text-align: center;">PROCEDIMIENTO ESPECÍFICO DE ENSAYO PARA CALIBRACIÓN DE TZERO, CONSTANTE DE CELDA Y TEMPERATURA DEL EQUIPO DSC Q200 MARCA TA INSTRUMENTS</p> | <p style="text-align: right;"><i>PEU/LEMAT/01</i></p> <p style="text-align: right;"><i>Hoja 9 de 23</i></p> <p style="text-align: right;"><i>Edición: 1</i></p> |
|---|---|---|

- ✓ Asegurar que la tapa de las celdas esté cerrada cuando se ejecutan las calibraciones.
- ✓ Durante la ejecución del ensayo, evitar mover el equipo ya que podría afectar la calibración que se esté realizando en ese momento.
- ✓ Una vez finalizada la experimentación se deberá esperar que la temperatura de la celda se estabilice y no sea menor a la del ambiente para proceder a retirar los pans de referencia y muestra ya analizadas.
- ✓ Una vez finalizada las calibraciones si ya no se va a realizar alguna experimentación, apagar el equipo correctamente, primero apagar el computador y luego el equipo.

5. DESCRIPCIÓN

5.1 Materiales

Para calibración de Tzero

- ✓ Discos de zafiro estándar.
- ✓ Pinzas.

Para calibración de Constante de Celda y Temperatura.

- ✓ Indio Estándar.

| | | |
|---|---|--|
| <p style="text-align: center;">Laboratorio de Ensayos Metrológicos y de Materiales LEMAT</p> | <p style="text-align: center;">PROCEDIMIENTO ESPECÍFICO DE ENSAYO PARA CALIBRACIÓN DE TZERO, CONSTANTE DE CELDA Y TEMPERATURA DEL EQUIPO DSC Q200 MARCA TA INSTRUMENTS</p> | <p style="text-align: right;"><i>PEU/LEMAT/01</i></p> <p style="text-align: right;"><i>Hoja 10 de 23</i></p> <p style="text-align: right;"><i>Edición: 1</i></p> |
|---|---|--|

- ✓ Pans.
- ✓ Pinzas.

5.2 Preparación

NOTA: La secuencia de calibración inicia con Tzero seguido de constante de celda y temperatura.

Para calibración de Tzero

Los discos de zafiro deben ser retirados del kit de calibración del equipo DSC Q200 y son colocados directamente sobre las celdas del equipo, sin pan.

Para calibración Constante de Celda y Temperatura.

Realizar una pre-fusión del metal estándar, indio en este caso, para permitir la máxima superficie de contacto con el pan donde es colocado. El indio estándar se encuentra en el kit del equipo.

NOTA: Es importante tener en cuenta que el equipo quedará calibrado con respecto al tipo de PAN que se utilice, por lo tanto se debe usar el mismo tipo de Pan y tapa para la calibración como para la experimentación.

| | | |
|---|---|--|
| <p style="text-align: center;">Laboratorio de Ensayos Metrológicos y de Materiales LEMAT</p> | <p style="text-align: center;">PROCEDIMIENTO ESPECÍFICO DE ENSAYO PARA CALIBRACIÓN DE TZERO, CONSTANTE DE CELDA Y TEMPERATURA DEL EQUIPO DSC Q200 MARCA TA INSTRUMENTS</p> | <p style="text-align: right;"><i>PEU/LEMAT/01</i></p> <p style="text-align: right;"><i>Hoja 11 de 23</i></p> <p style="text-align: right;"><i>Edición: 1</i></p> |
|---|---|--|

5.3 Realización

Para conectar el equipo con el computador se deber abrir el ícono de **TA Instrument Explorer** que se encuentra en el escritorio del computador, hacer click en el ícono del equipo con el botón derecho y escoger **Connect to the Instrument** (Conectar al instrumento) y así se accederá a la página del software del DSC Q200.

La realización de la calibración se lleva a través del software instalado en el computador que conecta al equipo, mediante la opción **DSC Calibration Wizard** (Asistente de calibración para DSC).

5.3.1 Calibración con celdas vacías

1. Seleccionar el ícono que se encuentra en la parte superior derecha de la barra de herramientas **DSC Calibration Wizard** (Asistente de Calibración para DSC) para empezar la calibración.

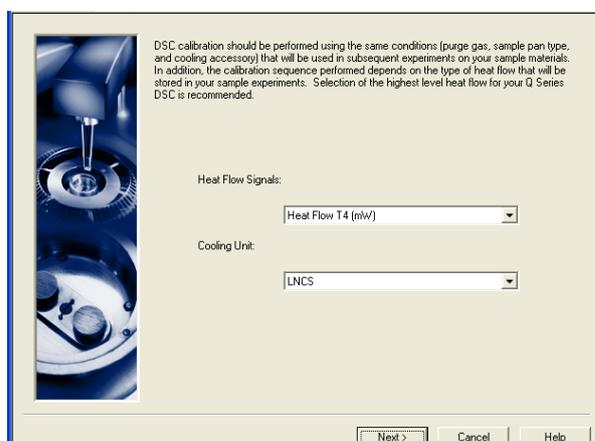


2. Aparecerá una ventana para poder seleccionar en **Heat Flow Signal** (tipo de medición para flujo de calor) la opción de **Heat Flow T4** (flujo de calor medido en 4 periodos) para el DSC Q200 en este caso, y en **Cooling Unit** (Unidades de enfriamiento) seleccionar LNCS, que es el accesorio de enfriamiento que se

| | | |
|---|---|--|
| <p style="text-align: center;">Laboratorio de Ensayos Metrológicos y de Materiales LEMAT</p> | <p style="text-align: center;">PROCEDIMIENTO ESPECÍFICO DE ENSAYO PARA CALIBRACIÓN DE TZERO, CONSTANTE DE CELDA Y TEMPERATURA DEL EQUIPO DSC Q200 MARCA TA INSTRUMENTS</p> | <p style="text-align: right;">PEU/LEMAT/01</p> <p style="text-align: right;"><i>Hoja 12 de 23</i></p> <p style="text-align: right;"><i>Edición: 1</i></p> |
|---|---|--|

encuentra conectado al DSC. Hacer click en el botón **Next** (Siguiente).

NOTA: El tipo de medición de flujo de calor depende del tipo de DSC, así mismo se debe escoger el accesorio de enfriamiento que se encuentre conectado al equipo.



3. Aparecerá una nueva ventana que permitirá seleccionar los parámetros a calibrar en función del modelo del equipo DSC, seleccionar para el equipo DSC Q200 la opción **Cell Resistance & Capacitance, Cell Constant and Temperature Calibration** (Calibración de Resistencia de celdas y Capacitancia, Constante de Celda y Temperatura). Ésta alternativa incluye la opción de calibración del **Tzero™** que corresponde a resistencia de celda y capacitancia. Hacer click en el botón **Next**.

4. En la pantalla que aparece, ingresar los parámetros para la primera corrida que se lleva a cabo con las celdas vacías. Se

| | | |
|---|--|---|
| <p style="text-align: center;">Laboratorio de Ensayos Metrológicos y de Materiales LEMAT</p> | <p style="text-align: center;">PROCEDIMIENTO ESPECÍFICO DE ENSAYO PARA CALIBRACIÓN DE TZERO, CONSTANTE DE CELDA Y TEMPERATURA DEL EQUIPO DSC Q200 MARCA TA INSTRUMENTS</p> | <p style="text-align: right;"><i>PEU/LEMAT/01</i></p> <p style="text-align: right;"><i>Hoja 13 de 23</i></p> <p style="text-align: right;"><i>Edición: 1</i></p> |
|---|--|---|

deberá escoger las siguientes opciones y luego hacer click en el botón **Next**.

- **Calibration range** (Rango de calibración): **Tzero Heat only cal** (Calibración solo de calor para Tzero).
- **Lower Temperature** (Temperatura más baja): 20°C.
- **Upper Temperature** (Temperatura más alta): 145°C.
- **Ramp rate** (Rampa de velocidad): 10°C/min
- **Operator** (Operador): Nombre de la persona que ejecuta la calibración.
- **Comment** (Comentarios): Comentarios u anotaciones referentes a la calibración.
- **Data File Name** (Nombre de la carpeta de datos): Permite acceder a una ventana que facilita guardar el archivo en una carpeta.
- **Purgue gas** (purga de gas): **#-1 Nitrogen** (Nitrógeno).
- **Flow rate** (velocidad de flujo): 50 mL/min.

| | | |
|--|--|--|
| Laboratorio de Ensayos Metrológicos y de Materiales LEMAT | PROCEDIMIENTO ESPECÍFICO DE ENSAYO PARA CALIBRACIÓN DE TZERO, CONSTANTE DE CELDA Y TEMPERATURA DEL EQUIPO DSC Q200 MARCA TA INSTRUMENTS | PEU/LEMAT/01 <i>Hoja 14 de 23</i> <i>Edición: 1</i> |
|--|--|--|

NOTA: Todos los parámetros que se establecen están en función del rango de temperatura que se maneja durante la experimentación, basándose en el tipo de accesorio de enfriamiento, para este caso **LNCS** que funciona con nitrógeno líquido. La calibración de Tzero debe realizarse a velocidades de calentamiento relativamente altas, tales como 20°C/min a fin de obtener la calibración más precisa de la capacitancia del sensor térmico y de los valores de resistencia, velocidades menores a 10°C/min no se recomiendan para la calibración de Tzero. Se recomienda también que la velocidad de flujo del gas sea de 50 mL/min.

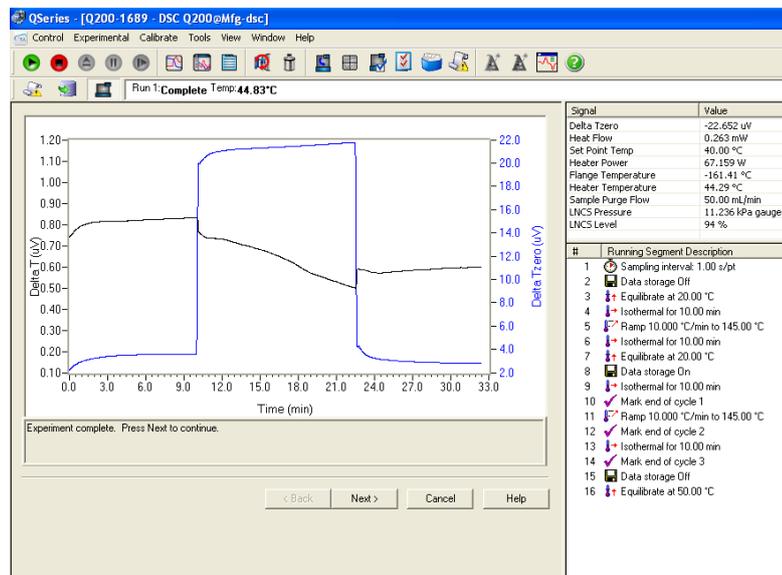
| | | |
|---|---|---|
| <p style="text-align: center;">Laboratorio de Ensayos Metrológicos y de Materiales LEMAT</p> | <p style="text-align: center;">PROCEDIMIENTO ESPECÍFICO DE ENSAYO PARA CALIBRACIÓN DE TZERO, CONSTANTE DE CELDA Y TEMPERATURA DEL EQUIPO DSC Q200 MARCA TA INSTRUMENTS</p> | <p>PEU/LEMAT/01</p> <p><i>Hoja 15 de 23</i></p> <p><i>Edición: 1</i></p> |
|---|---|---|

5. En la ventana que aparece, hacer click en el botón **Start Experiment** (Inicio del experimento) para dar inicio a la calibración.

NOTA: En la ventana del lado derecho **Segment Description** (Descripción del segmento) aparecerá una lista de los segmentos que el **DSC Calibration Wizard** programa automáticamente.

6. Esperar que se complete la corrida.

7. Una vez terminada la primera corrida aparecerá una gráfica que nos indica que el experimento se ha completado, hacer click en **Next** para continuar.



| | | |
|---|---|--|
| <p style="text-align: center;">Laboratorio de Ensayos Metrológicos y de Materiales LEMAT</p> | <p style="text-align: center;">PROCEDIMIENTO ESPECÍFICO DE ENSAYO PARA CALIBRACIÓN DE TZERO, CONSTANTE DE CELDA Y TEMPERATURA DEL EQUIPO DSC Q200 MARCA TA INSTRUMENTS</p> | <p style="text-align: right;"><i>PEU/LEMAT/01</i></p> <p style="text-align: right;"><i>Hoja 16 de 23</i></p> <p style="text-align: right;"><i>Edición: 1</i></p> |
|---|---|--|

NOTA: La ventana que aparece, permitirá continuar con la calibración que requiere el uso de los discos de zafiros.

5.3.2 Calibración con discos de zafiro estándar.

1. En la ventana que aparece, ingresar los datos que requiere el programa:

- **Enter weight of sapphire 1** (Ingresar el peso del zafiro 1):
98.9 mg.
- **Enter weight of sapphire 2** (Ingresar el peso del zafiro 2):
98.3 mg.
- **Sapphire Data File Name** (Nombre de la carpeta de datos de zafiro): Permite acceder a una ventana que facilita guardar el archivo en una carpeta.
- **Comment** (Comentarios): Comentarios u anotaciones referentes a la calibración.

NOTA: El peso del zafiro 1 corresponde al zafiro ubicado en el lugar de muestra dentro de la celda del DSC, cuyo disco es transparente. El peso del zafiro 2 corresponde al zafiro ubicado en el lugar de referencia dentro de la celda de DSC, y el disco de zafiro es de color rojo. Es recomendable volver a tomar el peso de los discos de zafiro mediante una balanza analítica para confirmar que son los mismos que indica el kit del equipo DSC.

| | | |
|---|--|---|
| <p style="text-align: center;">Laboratorio de Ensayos Metrológicos y de Materiales LEMAT</p> | <p style="text-align: center;">PROCEDIMIENTO ESPECÍFICO DE ENSAYO PARA CALIBRACIÓN DE TZERO, CONSTANTE DE CELDA Y TEMPERATURA DEL EQUIPO DSC Q200 MARCA TA INSTRUMENTS</p> | <p style="text-align: right;"><i>PEU/LEMAT/01</i></p> <p style="text-align: right;"><i>Hoja 17 de 23</i></p> <p style="text-align: right;"><i>Edición: 1</i></p> |
|---|--|---|

2. Seleccionar del menú **Control** (Control) la opción **Lid** (Tapa) y hacer click en **Open** (Abrir). Se abrirá entonces la tapa de las celdas del equipo.

3. Colocar los discos de zafiro según corresponde referencia (zafiro rojo) y muestra (zafiro transparente), como se presenta en la figura:



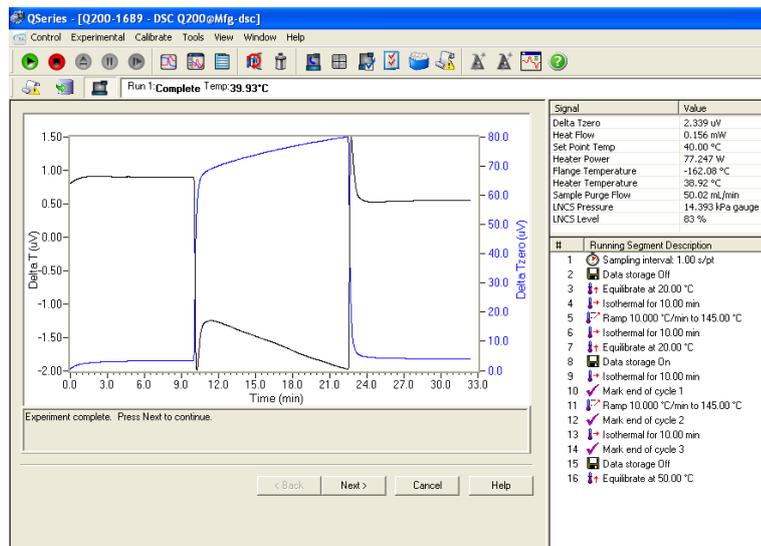
NOTA: Dentro de la celda del equipo DSC Q200 el lugar donde se coloca la referencia esta hacia dentro del equipo y la muestra hacia afuera del equipo.

4. Seleccionar del menú **Control** (Control) la opción **Lid** (Tapa) y hacer click en **Close** (Cerrar). Se cerrará entonces la tapa de las celdas del equipo.

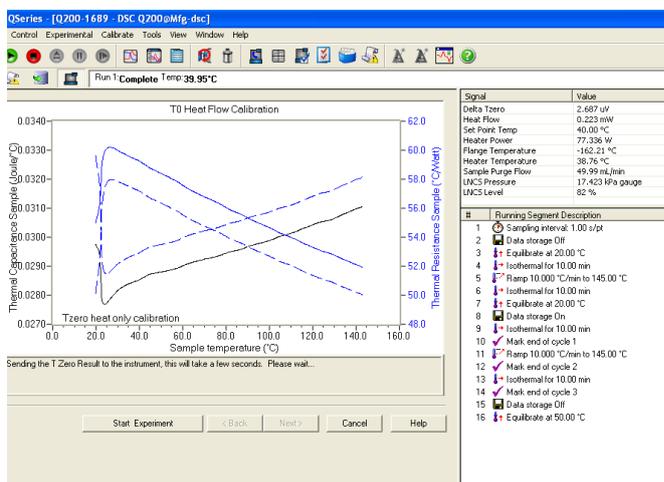
5. Hacer click en **Start Experiment** de la ventana que se presente en ese momento. Esperar hasta que se complete la corrida.

| | | |
|--|--|--|
| Laboratorio de Ensayos Metrológicos y de Materiales LEMAT | PROCEDIMIENTO ESPECÍFICO DE ENSAYO PARA CALIBRACIÓN DE TZERO, CONSTANTE DE CELDA Y TEMPERATURA DEL EQUIPO DSC Q200 MARCA TA INSTRUMENTS | PEU/LEMAT/01 <i>Hoja 18 de 23</i> <i>Edición: 1</i> |
|--|--|--|

6. Una vez finalizada la segunda corrida, hacer click en **Next** para continuar. Se podrá visualizar las curvas de calibración que se formaron.



7. Cuando la corrida es completada, las gráficas de capacitancia y resistencia se guardan automáticamente.



5.3.3 Calibración de constante de celdas y temperatura

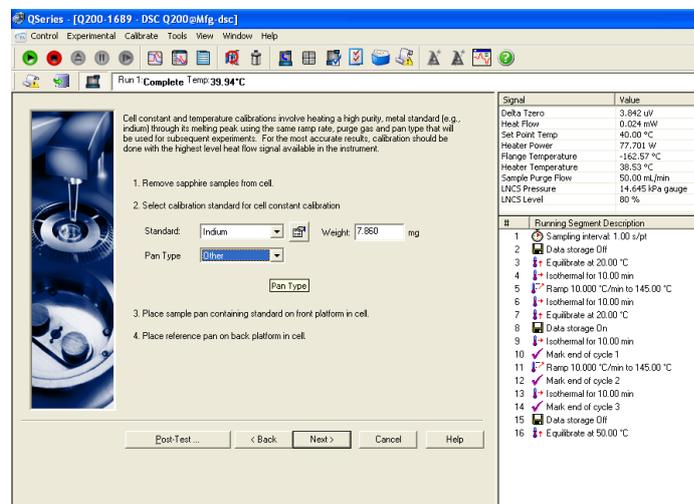
NOTA: DSC Calibration Wizard permite realizar todas las calibraciones de forma continua, por ello la ventana siguiente a la de calibración de capacitancia y resistencia permitirá ingresar los valores para la calibración de constante de celda y temperatura que se realiza con indio estándar.

1. Colocar los parámetros para la calibración de constante de celda realizada con el metal indio estándar:

- **Standard (Estándar): Indium (Indio)**

| | | |
|--|--|--|
| Laboratorio de Ensayos Metrológicos y de Materiales LEMAT | PROCEDIMIENTO ESPECÍFICO DE ENSAYO PARA CALIBRACIÓN DE TZERO, CONSTANTE DE CELDA Y TEMPERATURA DEL EQUIPO DSC Q200 MARCA TA INSTRUMENTS | PEU/LEMAT/01 <i>Hoja 20 de 23</i> <i>Edición: 1</i> |
|--|--|--|

- **Weight (Peso):** Se coloca el peso del indio que se usará para la calibración, este valor debe de estar entre 3 y 10 miligramos. En este caso se pesó 7.86 mg.
- **Pan Type (Tipo de Pan): Tzero Aluminum Hermetic (Pan Tzero hermético de aluminio).**



NOTA: Abrir la celda para sacar los zafiros y poder colocar el pan de muestra de indio y el pan de referencia (vacío).

2. Hacer click en el botón **Next**.

3. Colocar los parámetros de temperatura para programar la corrida con indio estándar, pero antes seleccionar la opción **Premelt (Pre-fusión)** que asegura que el indio se derrita y tenga mayor superficie de contacto con el pan de muestra que lo contiene.

| | | |
|---|---|--|
| <p style="text-align: center;">Laboratorio de Ensayos Metrológicos y de Materiales LEMAT</p> | <p style="text-align: center;">PROCEDIMIENTO ESPECÍFICO DE ENSAYO PARA CALIBRACIÓN DE TZERO, CONSTANTE DE CELDA Y TEMPERATURA DEL EQUIPO DSC Q200 MARCA TA INSTRUMENTS</p> | <p style="text-align: right;">PEU/LEMAT/01</p> <p style="text-align: right;"><i>Hoja 21 de 23</i></p> <p style="text-align: right;"><i>Edición: 1</i></p> |
|---|---|--|

- **Start Temperature** (Inicio de Temperatura): 100°C
- **Heating Rate** (Velocidad de Calentamiento): 10°C/min
- **Final Temperature** (Temperatura Final): 180°C
- **Data File Name** (Nombre de la carpeta de datos): Permite acceder a una ventana que facilita guardar el archivo en una carpeta.
- **Operator** (Operador): Nombre de la persona que ejecuta la calibración.
- **Purgue gas** (Purga de gas): **#-1 Nitrogen** (Nitrógeno).
- **Flow rate** (Velocidad de Flujo): 50 mL/min.

NOTA: Los valores de los parámetros son los recomendados por las páginas de TA Instruments para ésta calibración, la muestra de indium se puede utilizar hasta 10 veces.

4. Hacer click en el botón **Next**.

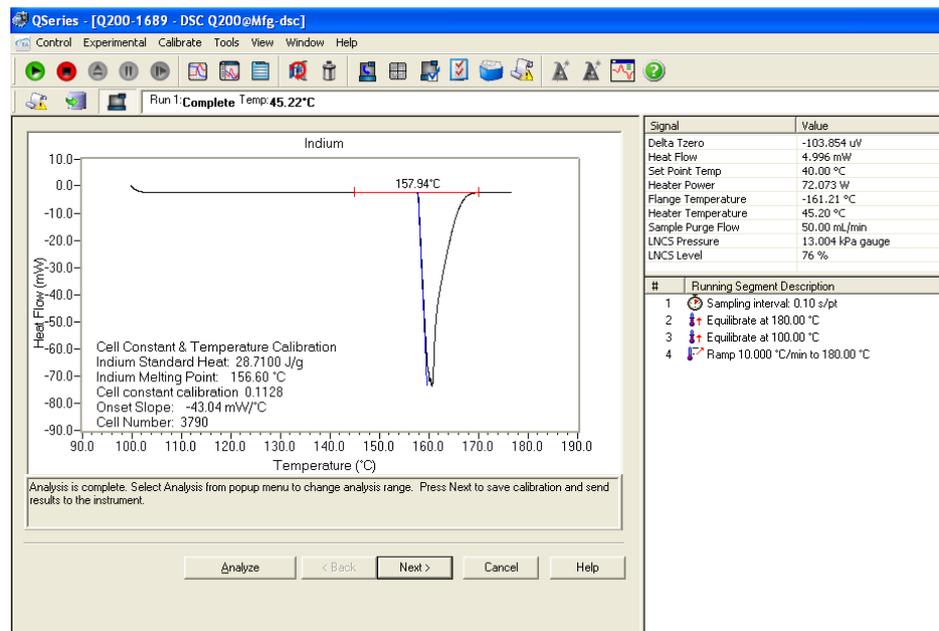
5. En la ventana que aparece, hacer click en el botón **Start Experiment** (Inicio del experimento) para dar inicio a la calibración.

6. Esperar que se complete la corrida.

7. Una vez terminada la primera corrida, hacer click en **Next** para continuar.

| | | |
|--|--|--|
| Laboratorio de Ensayos Metrológicos y de Materiales LEMAT | PROCEDIMIENTO ESPECÍFICO DE ENSAYO PARA CALIBRACIÓN DE TZERO, CONSTANTE DE CELDA Y TEMPERATURA DEL EQUIPO DSC Q200 MARCA TA INSTRUMENTS | PEU/LEMAT/01 <i>Hoja 22 de 23</i> <i>Edición: 1</i> |
|--|--|--|

NOTA: Los datos son analizados automáticamente por el software del computador.



8. Hacer click en el botón **Next** para que los resultados de la calibración sean guardados exitosamente en el instrumento.

9. Hacer click en el botón **Finish** (Finalizar).

6. RECOMENDACIONES

- La calibración debe realizarse en función del rango de temperatura de las experimentaciones que se realizarán, de preferencia hacer la calibración en todo el rango de temperatura posible para tener la

| | | |
|---|--|---|
| <p style="text-align: center;">Laboratorio de Ensayos Metrológicos y de Materiales LEMAT</p> | <p style="text-align: center;">PROCEDIMIENTO ESPECÍFICO DE ENSAYO PARA CALIBRACIÓN DE TZERO, CONSTANTE DE CELDA Y TEMPERATURA DEL EQUIPO DSC Q200 MARCA TA INSTRUMENTS</p> | <p style="text-align: right;"><i>PEU/LEMAT/01</i></p> <p style="text-align: right;"><i>Hoja 23 de 23</i></p> <p style="text-align: right;"><i>Edición: 1</i></p> |
|---|--|---|

opción de realizar experimentaciones con otros parámetros de temperatura.

- Debe tomarse en cuenta siempre el tipo de accesorio de enfriamiento que se está utilizando, debido a que en base a éstos se colocarán los valores de temperatura para la calibración del Tzero™.
- La calibración del equipo debe realizarse periódicamente para obtener siempre resultados precisos.
- Es recomendable que no se apague el LNCS entre corridas.

| | | |
|---|--|---|
| Laboratorio de Ensayos Metroológicos y de Materiales LEMAT | PROCEDIMIENTO ESPECÍFICO DE ENSAYO PARA LA EXPERIMENTACIÓN EN MUESTRAS DE HARINA USANDO EL EQUIPO DSC Q200 MARCA TA INSTRUMENTS | PEU/LEMAT/01 <i>Hoja 1 de 26</i> <i>Edición: 1</i> |
|---|--|---|

LEMAT

PROCEDIMIENTO ESPECÍFICO DE ENSAYO

PARA LA EXPERIMENTACIÓN EN MUESTRAS DE HARINA USANDO EL EQUIPO DSC Q200 MARCA TA INSTRUMENTS

Fecha de Edición: 1 de Diciembre del 2012

| EDICIÓN | FECHA | HOJA/S | CAUSA DEL CAMBIO |
|---------|-------|--------|------------------|
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |

| | Elaborado: | Revisado por: | Aprobado/Autorizado por: |
|--------|------------|---------------|--------------------------|
| Nombre | | | |
| Firma | | | |
| Fecha | | | |

| | | |
|---|--|---|
| Laboratorio de Ensayos Metroológicos y de Materiales LEMAT | PROCEDIMIENTO ESPECÍFICO DE ENSAYO PARA LA EXPERIMENTACIÓN EN MUESTRAS DE HARINA USANDO EL EQUIPO DSC Q200 MARCA TA INSTRUMENTS | PEU/LEMAT/01 <i>Hoja 2 de 26</i> <i>Edición: 1</i> |
|---|--|---|

ÍNDICE GENERAL

| | Pág. |
|---|------|
| 1. OBJETIVO | 3 |
| 2. ALCANCE | 3 |
| 3. REFERENCIAS | 4 |
| 3.1 Documentos utilizados en la elaboración. | 4 |
| 4. GENERAL | 4 |
| 4.1 Definiciones..... | 4 |
| 4.2 Nivel de riesgo y calificación. | 5 |
| 4.2.1 Con respecto al analista..... | 5 |
| 4.2.2 Con respecto al patrón. | 5 |
| 4.2.3 Con respecto al equipo. | 6 |
| 4.2.4 Durante el ensayo. | 7 |
| 5. DESCRIPCIÓN | 8 |
| 5.1 Materiales..... | 8 |
| 5.2 Preparación de la Muestra | 8 |
| 5.3 Realización..... | 12 |
| 5.4 Experimentación | 13 |
| 6. ANÁLISIS DEL TERMOGRAMA..... | 20 |
| 7. RECOMENDACIONES | 26 |

| | | |
|--|---|---|
| <p style="text-align: center;">Laboratorio de Ensayos Metroológicos y de Materiales LEMAT</p> | <p style="text-align: center;">PROCEDIMIENTO ESPECÍFICO DE ENSAYO</p> <p style="text-align: center;">PARA LA EXPERIMENTACIÓN EN MUESTRAS DE HARINA USANDO EL EQUIPO DSC Q200 MARCA TA INSTRUMENTS</p> | <p><i>PEU/LEMAT/01</i></p> <p><i>Hoja 3 de 26</i></p> <p><i>Edición: 1</i></p> |
|--|---|---|

1. OBJETIVO

El procedimiento que se describe establece las actividades a realizar durante la experimentación en muestras de harina de arroz para obtener las propiedades térmicas que ocurren durante la gelatinización.

2. ALCANCE

El Calorímetro Diferencial de Barrido (o sus siglas en inglés, DSC) permite determinar las propiedades térmicas durante la fase de gelatinización en muestras de harina de arroz. Este equipo determina la cantidad de flujo de calor que fue necesaria para que se produzca una reacción endotérmica en la que la muestra alimenticia absorbe calor, lo que ocasiona un desorden molecular dentro de ésta, cambiando totalmente su estructura. El calor es medido en valores de energía y se representa como un diferencial de entalpía.

El DSC muestra al final de la corrida un termograma donde se observa el pico endotérmico; el software del programa facilita el cálculo de las características térmicas de la muestra que se analiza, entre éstas están la temperatura inicial y final gelatinización, la temperatura del pico endotérmico de gelatinización y el diferencial de entalpía.

El presente procedimiento que será descrito, no sólo es aplicable a muestras de harina de arroz, sino también a otros tipos de harina que usen como medio plastificante agua.

| | | |
|---|---|--|
| <p style="text-align: center;">Laboratorio de Ensayos Metrológicos y de Materiales LEMAT</p> | <p style="text-align: center;">PROCEDIMIENTO ESPECÍFICO DE ENSAYO</p> <p style="text-align: center;">PARA LA EXPERIMENTACIÓN EN MUESTRAS DE HARINA USANDO EL EQUIPO DSC Q200 MARCA TA INSTRUMENTS</p> | <p><i>PEU/LEMAT/01</i></p> <p><i>Hoja 4 de 26</i></p> <p><i>Edición: 1</i></p> |
|---|---|--|

3. REFERENCIAS

3.1 Documentos utilizados en la elaboración.

Para la elaboración de éste procedimiento se tomó de referencia los siguientes documentos:

- Manual del equipo DSC Q200, marca TA instruments.
- Información acerca del equipo DSC Q200 (www.tainstruments.com).

4. GENERAL

4.1 Definiciones

Gelatinización: Es la disrupción del orden molecular dentro del gránulo de almidón cuando es expuesto a calor en presencia de agua. www.aulavirtual.com

Flujo de calor: Paso de energía térmica desde un cuerpo de mayor temperatura a otro de menor temperatura. www.wikipedia.com

Entalpía: Es la cantidad de energía calorífica que se intercambia entre un sistema y sus alrededores. www.quimicaexplicada.com

| | | |
|--|---|--|
| <p style="text-align: center;">Laboratorio de Ensayos Metroológicos y de Materiales LEMAT</p> | <p style="text-align: center;">PROCEDIMIENTO ESPECÍFICO DE ENSAYO</p> <p style="text-align: center;">PARA LA EXPERIMENTACIÓN EN MUESTRAS DE HARINA USANDO EL EQUIPO DSC Q200 MARCA TA INSTRUMENTS</p> | <p style="text-align: center;">PEU/LEMAT/01</p> <p style="text-align: center;"><i>Hoja 5 de 26</i></p> <p style="text-align: center;"><i>Edición: 1</i></p> |
|--|---|--|

Pan: Cápsula o contenedor donde se colocan las muestras a analizar y que también puede servir de referencia.
www.dictionary.reference.com

4.2 Nivel de riesgo y calificación.

Instrucciones de seguridad

4.2.1 Con respecto al analista.

- ✓ Usar mandil para las tareas de laboratorio.
- ✓ Mantener los dedos y otros objetos lejos del horno cuando se esté realizando la experimentación, o cuando se abra o cierre el mismo.
- ✓ Los usuarios deben usar guantes en todo momento cuando se preparan muestras y cuando el DSC está abierto con el fin de evitar la contaminación

4.2.2 Con respecto al patrón.

- ✓ Manejar los pans con pinzas, evitar el contacto físico.
- ✓ Desechar los pans que ya han sido utilizados para portar muestras.

| | | |
|--|---|---|
| <p style="text-align: center;">Laboratorio de Ensayos Metroológicos y de Materiales LEMAT</p> | <p style="text-align: center;">PROCEDIMIENTO ESPECÍFICO DE ENSAYO</p> <p style="text-align: center;">PARA LA EXPERIMENTACIÓN EN MUESTRAS DE HARINA USANDO EL EQUIPO DSC Q200 MARCA TA INSTRUMENTS</p> | <p><i>PEU/LEMAT/01</i></p> <p><i>Hoja 6 de 26</i></p> <p><i>Edición: 1</i></p> |
|--|---|---|

NOTA: Se detallará más adelante la preparación de la muestra.

4.2.3 Con respecto al equipo.

- ✓ Evitar los golpes bruscos sobre el equipo durante la experimentación.
- ✓ Dejar el equipo y el área de trabajo limpios una vez finalizada la actividad.
- ✓ No abrir la celda cuando la temperatura del ambiente es mayor a la del interior de la celda ya que podría ganar humedad la celda.

Limpieza del equipo

- ✓ Limpiar la pantalla táctil del equipo y sus superficies utilizando un líquido limpiador de vidrios en un paño.

PRECAUCIÓN: No utilizar productos químicos abrasivos, limpiadores abrasivos, lana de acero o cualquier material áspero que pueda alterar o dañar la superficie.

| | | |
|--|---|---|
| <p style="text-align: center;">Laboratorio de Ensayos Metroológicos y de Materiales LEMAT</p> | <p style="text-align: center;">PROCEDIMIENTO ESPECÍFICO DE ENSAYO</p> <p style="text-align: center;">PARA LA EXPERIMENTACIÓN EN MUESTRAS DE HARINA USANDO EL EQUIPO DSC Q200 MARCA TA INSTRUMENTS</p> | <p><i>PEU/LEMAT/01</i></p> <p><i>Hoja 7 de 26</i></p> <p><i>Edición: 1</i></p> |
|--|---|---|

4.2.4 Durante el ensayo.

- ✓ Mantener el área de trabajo a temperaturas alrededor de 22°C.
- ✓ Mantener la purga de gas abierta y prendido el sistema de enfriamiento mientras se esté ejecutando el ensayo.
- ✓ Asegurar que la tapa de las celdas esté cerrada cuando se ejecute el ensayo.
- ✓ Durante la ejecución del ensayo, evitar mover el equipo ya que podría afectar la experimentación.
- ✓ Una vez finalizada la experimentación se deberá esperar que la temperatura de la celda se estabilice y no sea menor a la del ambiente para proceder a retirar los pans de referencia y muestra ya analizadas.
- ✓ No apagar el equipo si se tiene los pans de referencia y muestra dentro de la celda del equipo.
- ✓ Apagar siempre primero el equipo y luego el computador que conecta con el DSC.

| | | |
|--|---|--|
| <p style="text-align: center;">Laboratorio de Ensayos Metroológicos y de Materiales LEMAT</p> | <p style="text-align: center;">PROCEDIMIENTO ESPECÍFICO DE ENSAYO</p> <p style="text-align: center;">PARA LA EXPERIMENTACIÓN EN MUESTRAS DE HARINA USANDO EL EQUIPO DSC Q200 MARCA TA INSTRUMENTS</p> | <p>PEU/LEMAT/01</p> <p><i>Hoja 8 de 26</i></p> <p><i>Edición: 1</i></p> |
|--|---|--|

5. DESCRIPCIÓN

5.1 Materiales

Muestras de Harina

Balanza Analítica

Micropipeta

Agua desionizada

Espátula

Prensa para la muestra

Pan Tzero Herméticos

Tapas Tzero Herméticas

Moldes Tzero para el sellado



5.2 Preparación de la Muestra

1. Escoger el tipo de Pan a utilizar

- **Tzero estándar Pan** (Bandejas de muestra estándares): Se usa bandejas estándares si la muestra es un sólido o un material no volátil.
- **Tzero Pan** (Bandejas de muestra): Se usan este tipo de bandejas si la muestra es un líquido o tiene componentes volátiles y debe ser herméticamente sellada con respectiva tapa que es **Tzero Hermetic Lid** (Tapa hermética Tzero).

| | | |
|--|---|--|
| <p style="text-align: center;">Laboratorio de Ensayos Metroológicos y de Materiales LEMAT</p> | <p style="text-align: center;">PROCEDIMIENTO ESPECÍFICO DE ENSAYO</p> <p style="text-align: center;">PARA LA EXPERIMENTACIÓN EN MUESTRAS DE HARINA USANDO EL EQUIPO DSC Q200 MARCA TA INSTRUMENTS</p> | <p style="text-align: center;">PEU/LEMAT/01</p> <p style="text-align: center;"><i>Hoja 9 de 26</i></p> <p style="text-align: center;"><i>Edición: 1</i></p> |
|--|---|--|

- **Tzero Low-Mass Pan** (Bandejas de muestra para bajas cantidades de masa): Estas bandejas están diseñadas para una alta sensibilidad cuando las muestras son limitadas.

Cada Pan tiene su respectivo **Lid** (tapa). Tzero pan ha sido diseñado para tener un fondo perfectamente plano y no se deforme durante el sellado del pan con la tapa. Esto asegura el contacto óptimo entre el pan y el sensor.

NOTA: En este caso la muestra a utilizar es harina de arroz con agua desionizada, por ende se utilizarán **Tzero hermetic pan** para que la muestra no gane ni pierda peso.

2. Preparación de la Muestra

1. Pesar la cantidad adecuada de muestra para la experimentación, que debe estar entre 10 y 30 mg.



NOTA: Si se va a mezclar la muestra con una solución acuosa el peso total deberá incluir ambas masas. Este procedimiento busca identificar las propiedades térmicas durante gelatinización, por ello

| | | |
|--|---|---|
| <p style="text-align: center;">Laboratorio de Ensayos Metroológicos y de Materiales LEMAT</p> | <p style="text-align: center;">PROCEDIMIENTO ESPECÍFICO DE ENSAYO</p> <p style="text-align: center;">PARA LA EXPERIMENTACIÓN EN MUESTRAS DE HARINA USANDO EL EQUIPO DSC Q200 MARCA TA INSTRUMENTS</p> | <p>PEU/LEMAT/01</p> <p><i>Hoja 10 de 26</i></p> <p><i>Edición: 1</i></p> |
|--|---|---|

es necesario que la muestra se hidrate con agua desionizada para que se logre ver la reacción endotérmica. Para este caso se pesa 3 mg de muestra en base seca (debido a que la muestra presenta cierto porcentaje de humedad) y se mezcla con agua desionizada en una relación 1:3 (Harina: Agua).

2. Esparcir la muestra de forma uniforme con la finalidad de lograr la mayor superficie de contacto entre la muestra y el pan.
3. Colocar la tapa sobre el pan.
4. Dependiendo del tipo de pan a usar, escoger el correcto molde para el **Sample Press** (Prensa de Muestra).



NOTA: En este caso se utiliza Pan herméticos Tzero y tapas herméticas Tzero, por ende se usarán los moldes correspondientes a estos.

5. Dentro del molde que va en el fondo del Sample Press, colocar el pan cerrado con la tapa y en la parte de arriba del Sample Press se coloca el otro molde.

| | | |
|--|---|---|
| <p style="text-align: center;">Laboratorio de Ensayos Metroológicos y de Materiales LEMAT</p> | <p style="text-align: center;">PROCEDIMIENTO ESPECÍFICO DE ENSAYO</p> <p style="text-align: center;">PARA LA EXPERIMENTACIÓN EN MUESTRAS DE HARINA USANDO EL EQUIPO DSC Q200 MARCA TA INSTRUMENTS</p> | <p>PEU/LEMAT/01</p> <p><i>Hoja 11 de 26</i></p> <p><i>Edición: 1</i></p> |
|--|---|---|



6. Sellar el pan mediante el movimiento del brazo del Sample Press, y luego estará listo el pan con la muestra para realizar la respectiva corrida.



7. Dejar reposar al menos una hora para que el almidón pueda hidratarse completamente con el agua, que es el medio plastificante.

NOTA: Usar como material de referencia un pan vacío sellado herméticamente con los mismos moldes usados para el sello de la muestra.

| | | |
|--|---|---|
| <p style="text-align: center;">Laboratorio de Ensayos Metroológicos y de Materiales LEMAT</p> | <p style="text-align: center;">PROCEDIMIENTO ESPECÍFICO DE ENSAYO</p> <p style="text-align: center;">PARA LA EXPERIMENTACIÓN EN MUESTRAS DE HARINA USANDO EL EQUIPO DSC Q200 MARCA TA INSTRUMENTS</p> | <p>PEU/LEMAT/01</p> <p><i>Hoja 12 de 26</i></p> <p><i>Edición: 1</i></p> |
|--|---|---|



5.3 Realización

Para conectar el equipo con el computador se debe abrir el ícono de TA Instruments Explorer que se encuentra en el escritorio del computador, hacer click en el ícono del equipo con el botón derecho y escoger **Connect to the Instruments** (conectar al Instrumento) y así se accederá a la página del software del DSC Q200.

La experimentación se puede realizar mediante el software que se encuentra instalado en el computador conectado al equipo DSC con la opción de **Wizard Experiment** (Asistente para Experimentación) que se encuentra como un ícono en la parte superior de la pantalla.

Es importante antes de cada corrida hacer click en **Append** (Añadir) en la ventana de **Experiment View** (Ventada de Experimentación) que es la primera que aparecerá con el fin de programar una nueva corrida. En la columna del lado de izquierdo aparecerá una nueva corrida que se programará con el **Wizard Experiment** y eliminar las corridas anteriores. Una vez ejecutado este paso, proceder con el punto 5.4 de “Experimentación”.

| | | |
|--|---|---|
| <p style="text-align: center;">Laboratorio de Ensayos Metroológicos y de Materiales LEMAT</p> | <p style="text-align: center;">PROCEDIMIENTO ESPECÍFICO DE ENSAYO</p> <p style="text-align: center;">PARA LA EXPERIMENTACIÓN EN MUESTRAS DE HARINA USANDO EL EQUIPO DSC Q200 MARCA TA INSTRUMENTS</p> | <p style="text-align: center;">PEU/LEMAT/01</p> <p style="text-align: center;"><i>Hoja 13 de 26</i></p> <p style="text-align: center;"><i>Edición: 1</i></p> |
|--|---|---|

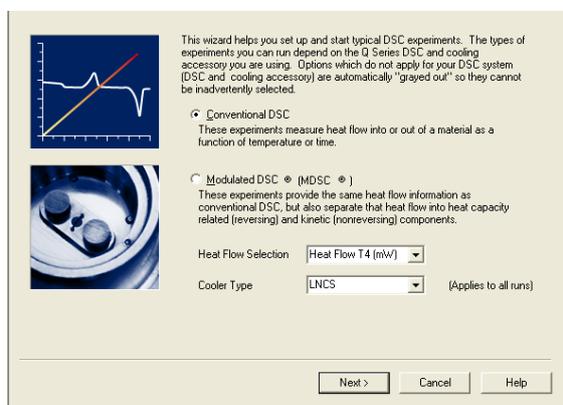
5.4 Experimentación

1. Para empezar la experimentación, iniciar haciendo click en el ícono **Wizard Experiment** que se encuentra en la parte superior derecha de la ventana principal del programa.



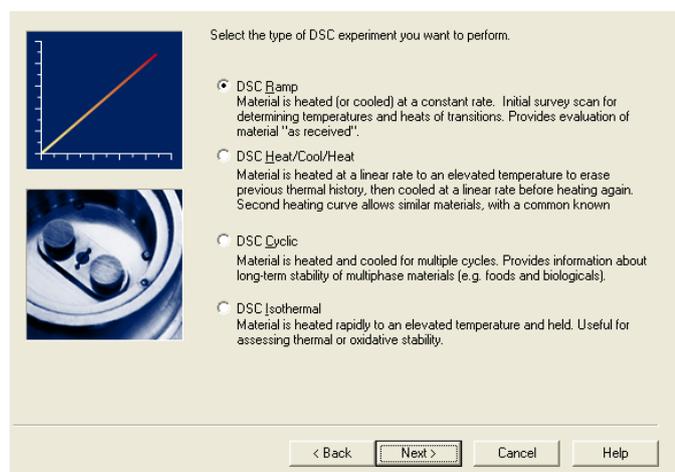
2. Aparecerá una ventana del **Wizard Experiment** que permite escoger el tipo de ensayo que se desea en función de la variable que se busca medir presentándose las opciones: **Conventional DSC** (DSC Convencional) y **Modulated DSC** (DSC modulado). Se escoge además las opciones siguientes y luego se hace click en el botón **Next** (Siguiente).
 - **Heat Flow Selection** (Selección del tipo de flujo de calor): Como este equipo es DSC Q200 se debe escoger **Heat Flow T4** (Flujo de Calor T4) que indica que el flujo de calor podrá ser medido en cuatro períodos de tiempo.
 - **Cooler Type** (Tipo de Enfriador): Dependerá del tipo de enfriador conectado al equipo, en este caso **LNCS**.

| | | |
|---|--|--|
| Laboratorio de Ensayos Metroológicos y de Materiales LEMAT | PROCEDIMIENTO ESPECÍFICO DE ENSAYO PARA LA EXPERIMENTACIÓN EN MUESTRAS DE HARINA USANDO EL EQUIPO DSC Q200 MARCA TA INSTRUMENTS | PEU/LEMAT/01 <i>Hoja 14 de 26</i> <i>Edición: 1</i> |
|---|--|--|



3. Una vez seleccionado las opciones anteriores, seleccionar el tipo de corrida que se desea de las opciones que se presentan a continuación, y luego hacer click en el botón **Next**.

- **DSC Ramp** (Rampa de DSC)
- **DSC Heat/Cool/Heat**
(Calentamiento/Enfriamiento/Calentamiento por DSC)
- **DSC Cyclic** (Ciclos del DSC)
- **DSC Isothermal** (Isotermas del DSC)



| | | |
|--|---|--|
| <p style="text-align: center;">Laboratorio de Ensayos Metroológicos y de Materiales LEMAT</p> | <p style="text-align: center;">PROCEDIMIENTO ESPECÍFICO DE ENSAYO</p> <p style="text-align: center;">PARA LA EXPERIMENTACIÓN EN MUESTRAS DE HARINA USANDO EL EQUIPO DSC Q200 MARCA TA INSTRUMENTS</p> | <p style="text-align: center;"><i>PEU/LEMAT/01</i></p> <p style="text-align: center;"><i>Hoja 15 de 26</i></p> <p style="text-align: center;"><i>Edición: 1</i></p> |
|--|---|--|

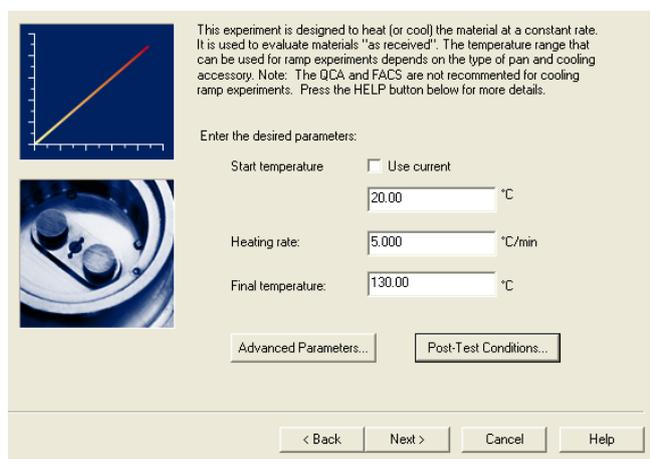
NOTA: Cada opción describe de forma general el procedimiento que se desea realizar, el cual estará basado en los resultados que se buscan obtener según el tipo de muestra que se analiza.

4. En la siguiente ventana que aparece, se ingresan los parámetros según el ensayo que se quiere ejecutar:

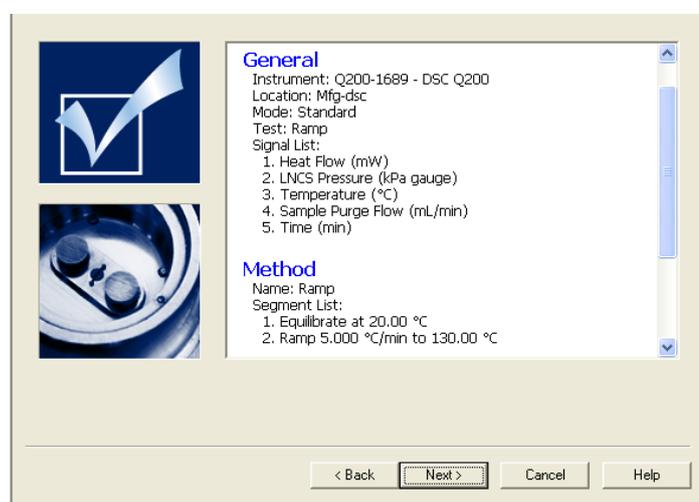
- **Start Temperature** (Temperatura de Inicio): 20°C
- **Heating Rate** (Velocidad de Calentamiento): 5°C/min
- **Final Temperature** (Temperatura Final): 130°C

En la opción de **Advanced Parameters** (Parámetros Avanzados) se selecciona de forma numérica los puntos que se desean por segundo en la gráfica del termograma, y en **Post-Test Conditions** (Condiciones después de la Prueba) se coloca un intervalo de temperatura entre 35 y 50°C que es el rango correcto a la que se acondiciona la celda después de una corrida y es el rango de temperatura recomendado para poder abrir la celda. Hacer click en el botón **Next** para continuar.

| | | |
|---|--|--|
| Laboratorio de Ensayos Metroológicos y de Materiales LEMAT | PROCEDIMIENTO ESPECÍFICO DE ENSAYO PARA LA EXPERIMENTACIÓN EN MUESTRAS DE HARINA USANDO EL EQUIPO DSC Q200 MARCA TA INSTRUMENTS | PEU/LEMAT/01 <i>Hoja 16 de 26</i> <i>Edición: 1</i> |
|---|--|--|



5. Se presenta una ventana que resume las condiciones de la experimentación en función de los parámetros que se ingresó. Esto permite confirmar los valores que se desea, en caso de existir algún error se puede regresar a las ventanas anteriores haciendo click en el botón **Back** (Atrás).



6. En la ventana que aparece, colocar en las opciones de **Sample Information** (Información de la Muestra) para ingresar los siguientes datos, y hacer click en **Next**.

| | | |
|---|--|--|
| Laboratorio de Ensayos Metroológicos y de Materiales LEMAT | PROCEDIMIENTO ESPECÍFICO DE ENSAYO PARA LA EXPERIMENTACIÓN EN MUESTRAS DE HARINA USANDO EL EQUIPO DSC Q200 MARCA TA INSTRUMENTS | PEU/LEMAT/01 <i>Hoja 17 de 26</i> <i>Edición: 1</i> |
|---|--|--|

- **Sample Name** (Nombre de la Muestra)
- **Sample Size** (Tamaño de la muestra): 12,7 mg. Se colocan los miligramos de muestra (agua y harina) que están dentro del pan de muestra cuyo rango está entre 10 y 30 mg.
- **Comments** (Comentarios): Comentarios u anotaciones referentes a la experimentación.
- **Data File** (Carpeta de Datos): Permite acceder a una ventana que facilita guardar el archivo en una carpeta.

The screenshot shows a software window titled "Sample Information" with the following fields and controls:

- Sample Name:** INIAP 15.12
- Sample Size:** 12.7 mg
- Pan No.:** 10
- Ref.:** 1
- Comments:** Iniap 15 muestra 02 tiempo de reposo: 1 hora
- Data File:** \\Espol-e584bd633\ta\Data\DSC\Data.017
- Auto Analysis:** Autoanalyze
- Analysis Macro:** (dropdown menu)

Navigation buttons at the bottom: < Back, Next >, Cancel, Help.

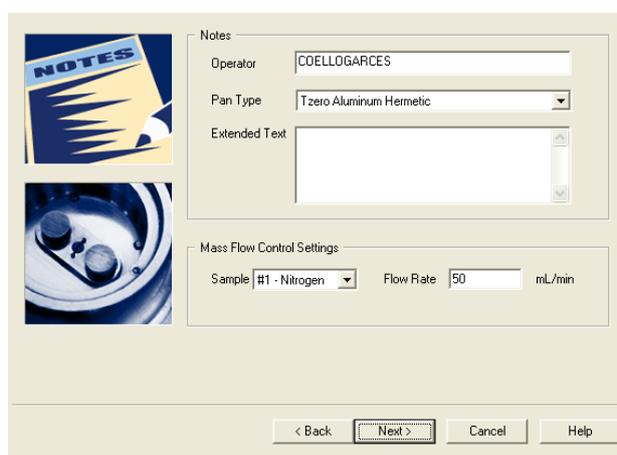
7. La ventana que aparece permite ingresar Notas sobre la experimentación en la sección **Notes** y se ingresa la siguiente información:

- **Operator** (Operador): Nombre de la persona que ejecuta la calibración.
- **Pan Type** (Tipo de Pan): Tzero Aluminum Hermetic.

| | | |
|--|---|---|
| <p style="text-align: center;">Laboratorio de Ensayos Metroológicos y de Materiales LEMAT</p> | <p style="text-align: center;">PROCEDIMIENTO ESPECÍFICO DE ENSAYO</p> <p style="text-align: center;">PARA LA EXPERIMENTACIÓN EN MUESTRAS DE HARINA USANDO EL EQUIPO DSC Q200 MARCA TA INSTRUMENTS</p> | <p>PEU/LEMAT/01</p> <p><i>Hoja 18 de 26</i></p> <p><i>Edición: 1</i></p> |
|--|---|---|

- **Extended Text** (Texto Adicional): Se coloca más información que se quiera tener presente de la experimentación.

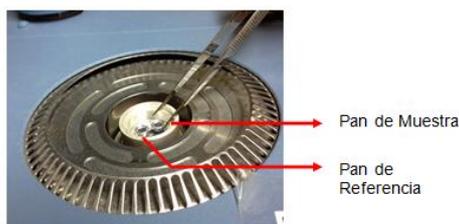
En la sección **Mass Flow Control Settings** (Configuración de Control de Flujo de Masa) y se coloca el tipo de gas en **Sample** (muestra): #1- Nitrogeno y en **Flow Rate** (Velocidad de Flujo): 50 mL/min.



The screenshot shows a software window with two main sections. The top section is titled 'Notes' and contains a text box for 'Operator' with the value 'COELLOGARCES', a dropdown menu for 'Pan Type' set to 'Tzero Aluminum Hermetic', and an 'Extended Text' area. The bottom section is titled 'Mass Flow Control Settings' and contains a dropdown menu for 'Sample' set to '#1 - Nitrogen' and a text box for 'Flow Rate' set to '50 mL/min'. At the bottom of the window are buttons for '< Back', 'Next >', 'Cancel', and 'Help'.

NOTA: Todas estas condiciones dependen del tipo de experimentación, tipo de gas y velocidad de flujo que se desee, 50 mL/min es la que generalmente se recomienda.

8. Hacer click en **Control** (Control)/ **Lid** (tapa) y **Open** (Abrir) para abrir la celda y poder ingresar los pans de muestra y referencia.

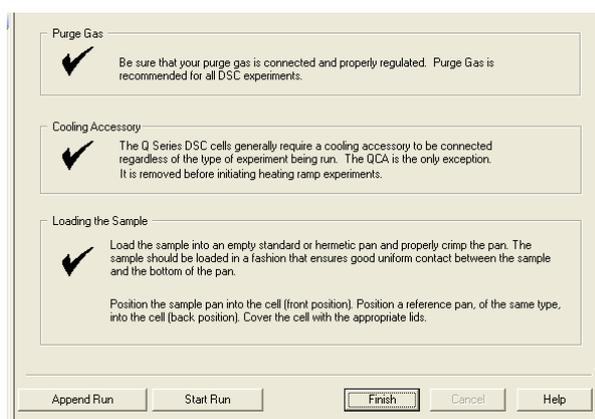


| | | |
|--|---|---|
| <p style="text-align: center;">Laboratorio de Ensayos Metroológicos y de Materiales LEMAT</p> | <p style="text-align: center;">PROCEDIMIENTO ESPECÍFICO DE ENSAYO</p> <p style="text-align: center;">PARA LA EXPERIMENTACIÓN EN MUESTRAS DE HARINA USANDO EL EQUIPO DSC Q200 MARCA TA INSTRUMENTS</p> | <p style="text-align: center;">PEU/LEMAT/01</p> <p style="text-align: center;"><i>Hoja 19 de 26</i></p> <p style="text-align: center;"><i>Edición: 1</i></p> |
|--|---|---|

NOTA: El pan de referencia está vacío y herméticamente sellado y se coloca en el sensor del fondo de la celda, el pan que contiene la muestra también está herméticamente sellado y es colocado en el sensor de adelante. Manipular los pans con pinzas.

9. Hacer click en **Control** (Control)/ **Lid** (tapa) y **Close** (Cerrar) para cerrar la celda.

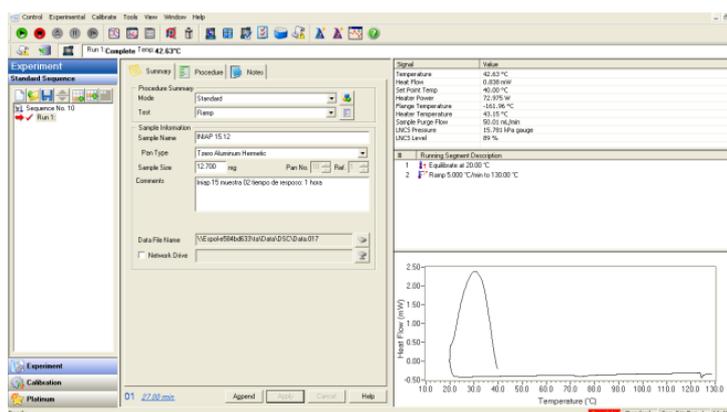
10. La ventana que aparece permite recordar las condiciones claves para que la experimentación se realice con éxito. Hacer click en **Star Run** (Inicio de Corrida) para empezar la corrida.



NOTA: Recordar ingresar los pans de muestra y referencia según se especifica en el punto 9.

| | | |
|---|---|---|
| <p style="text-align: center;">Laboratorio de Ensayos Metrológicos y de Materiales LEMAT</p> | <p style="text-align: center;">PROCEDIMIENTO ESPECÍFICO DE ENSAYO</p> <p style="text-align: center;">PARA LA EXPERIMENTACIÓN EN MUESTRAS DE HARINA USANDO EL EQUIPO DSC Q200 MARCA TA INSTRUMENTS</p> | <p>PEU/LEMAT/01</p> <p><i>Hoja 20 de 26</i></p> <p><i>Edición: 1</i></p> |
|---|---|---|

11. Aparecerá la venta principal del software mostrando el tiempo de la corrida. Para los parámetros aquí especificados, la corrida tiene un tiempo de duración de 27 minutos y en la parte inferior derecha se muestra cómo se va realizando el termograma a medida que ocurre la corrida. Cuando la corrida se complete se guardará automáticamente y se podrá analizar en el programa **TA Universal Analysis**.



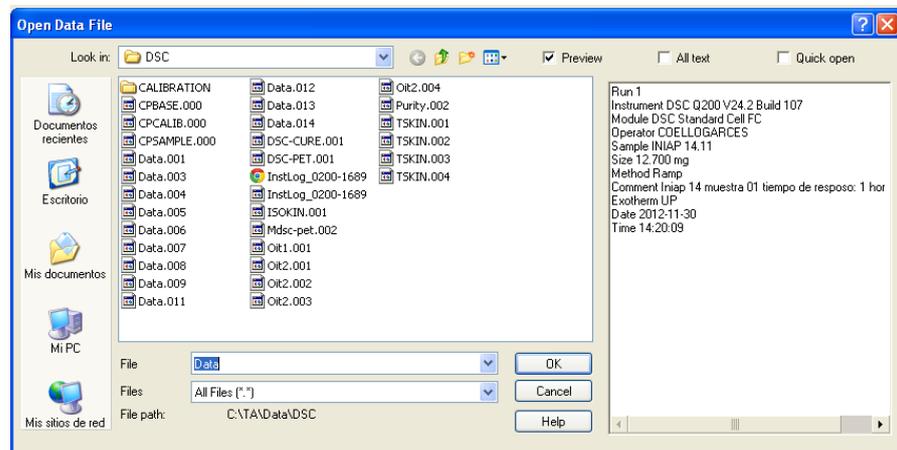
6. ANÁLISIS DEL TERMOGRAMA

Una vez finalizada la corrida del experimento la gráfica puede ser analizada mediante el programa **TA Universal Analysis**.

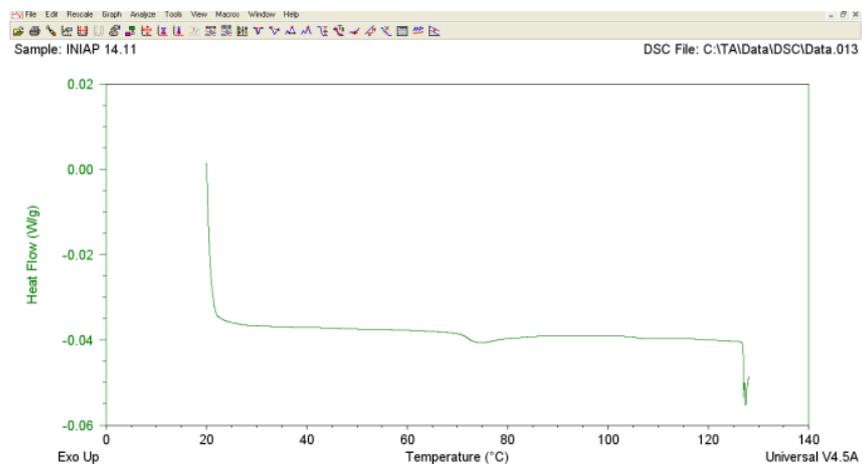
1. Ingresar al programa **TA Universal Analysis** que está en el escritorio del computador.

| | | |
|---|--|--|
| Laboratorio de Ensayos Metroológicos y de Materiales LEMAT | PROCEDIMIENTO ESPECÍFICO DE ENSAYO PARA LA EXPERIMENTACIÓN EN MUESTRAS DE HARINA USANDO EL EQUIPO DSC Q200 MARCA TA INSTRUMENTS | PEU/LEMAT/01 <i>Hoja 21 de 26</i> <i>Edición: 1</i> |
|---|--|--|

- Hacer click en el ícono de **Open** (Abrir), y aparecerá la carpeta con los archivos guardados y escoger el archivo del termograma que se desea analizar, en éste caso se presentará un termograma que presenta una curva de gelatinización de harina de arroz.

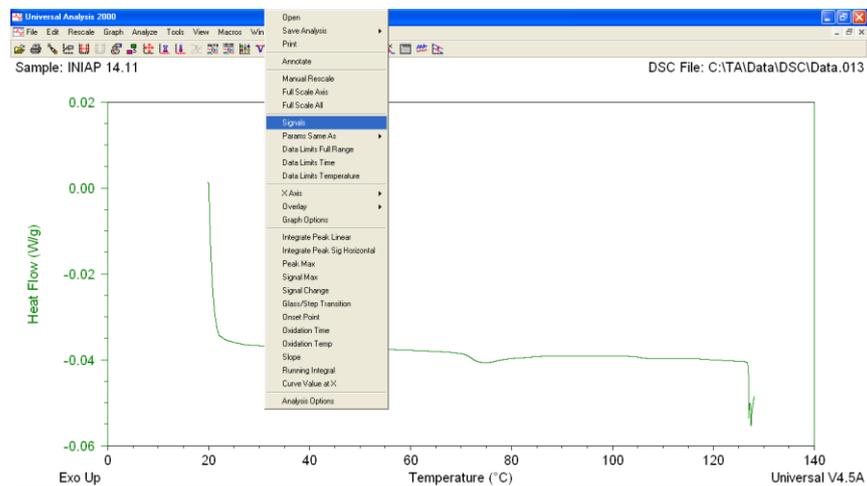


- Se abrirá la gráfica y se la podrá analizar.

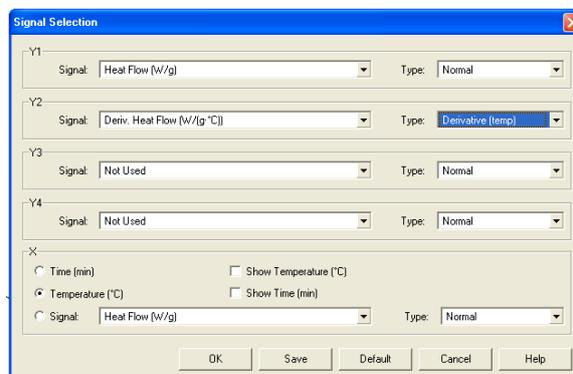


| | | |
|---|--|--|
| Laboratorio de Ensayos Metroológicos y de Materiales LEMAT | PROCEDIMIENTO ESPECÍFICO DE ENSAYO PARA LA EXPERIMENTACIÓN EN MUESTRAS DE HARINA USANDO EL EQUIPO DSC Q200 MARCA TA INSTRUMENTS | PEU/LEMAT/01 <i>Hoja 22 de 26</i> <i>Edición: 1</i> |
|---|--|--|

4. Para poder visualizar bien los eventos que ocurrieron durante la fase de transición de gelatinización, es recomendable calcular con este programa la derivada del flujo de calor con respecto a la temperatura, para ello ir a **Signals** (Señales) con el click derecho y aparecerá una ventana.

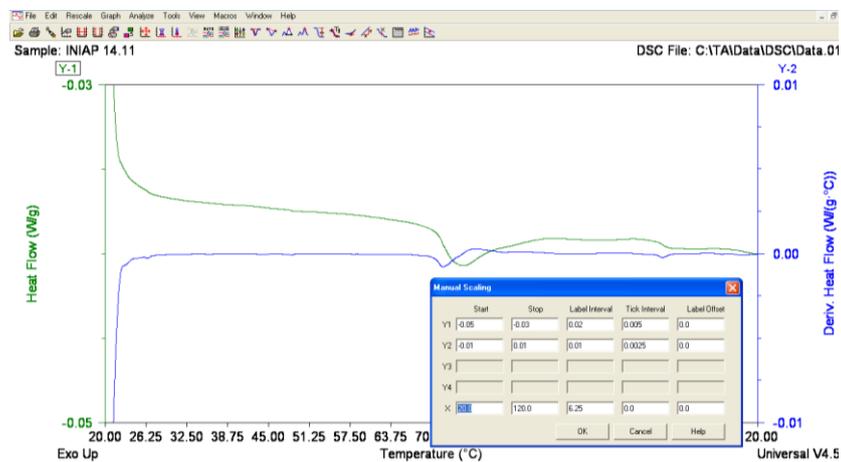


Para que aparezca la derivada de la temperatura con respecto al calor escoger en la coordenada **Y2** la opción **Deriv Heat Flow** y el **Type** (tipo) la opción **Derivate (temp)** y hacer click en **Ok**.



| | | |
|---|---|---|
| <p style="text-align: center;">Laboratorio de Ensayos Metrológicos y de Materiales LEMAT</p> | <p style="text-align: center;">PROCEDIMIENTO ESPECÍFICO DE ENSAYO</p> <p style="text-align: center;">PARA LA EXPERIMENTACIÓN EN MUESTRAS DE HARINA USANDO EL EQUIPO DSC Q200 MARCA TA INSTRUMENTS</p> | <p>PEU/LEMAT/01</p> <p><i>Hoja 23 de 26</i></p> <p><i>Edición: 1</i></p> |
|---|---|---|

5. Se pueden editar también los rangos de la gráfica para poder visualizar mejor las curvas. Hacer click derecho en los rangos y aparecerá una ventana en la que uno puede escoger los rangos tanto para flujo de calor, temperatura y la derivada del flujo de calor con respecto a la temperatura.



6. Para poder establecer los límites de los picos que se formen ya sean endotérmicos o exotérmicos se pueden escoger dos opciones:



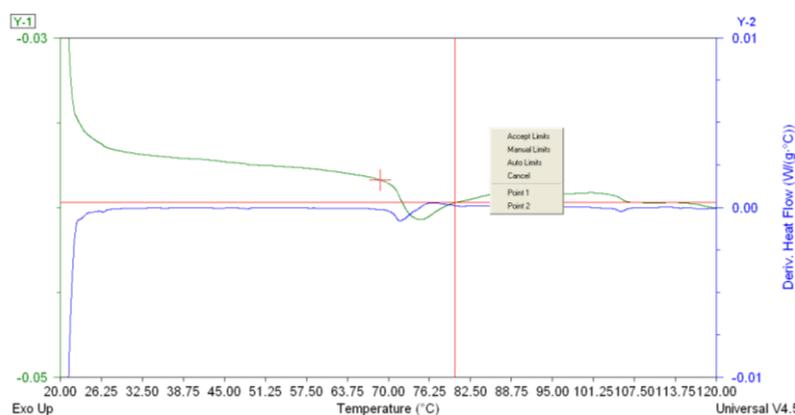
Quando el pico presenta una simetría uniforme.



Quando el pico no presenta una simetría uniforme.

| | | |
|--|---|---|
| <p style="text-align: center;">Laboratorio de Ensayos Metroológicos y de Materiales LEMAT</p> | <p style="text-align: center;">PROCEDIMIENTO ESPECÍFICO DE ENSAYO</p> <p style="text-align: center;">PARA LA EXPERIMENTACIÓN EN MUESTRAS DE HARINA USANDO EL EQUIPO DSC Q200 MARCA TA INSTRUMENTS</p> | <p>PEU/LEMAT/01</p> <p><i>Hoja 24 de 26</i></p> <p><i>Edición: 1</i></p> |
|--|---|---|

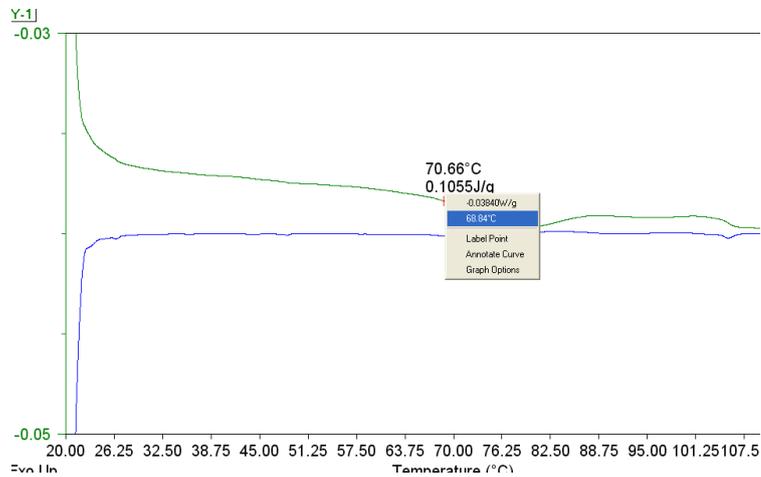
- Una vez seleccionada la opción antes mencionada según sea el caso de la gráfica, se procede a escoger los límites desplazando las líneas de color rojo hasta el inicio y fin del pico. Después de seleccionar los límites, hacer click derecho y seleccionar **Accept Limits** (Aceptar Límites) y aparecerán los valores del pico endotérmico y el diferencial de entalpía.



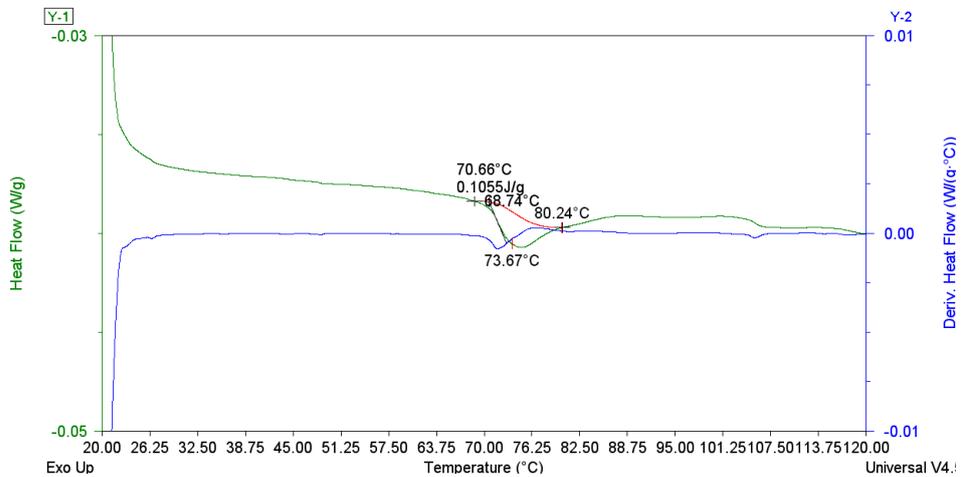
NOTA: El objetivo de sacar la derivada del flujo de calor con respecto a la temperatura es ayudar a determinar en qué punto empezó el evento, en este caso la gelatinización y hasta que parte de la curva duró.

- Para obtener las temperaturas a la que inicia la fase de transición, hacer click derecho donde inicia a bajar la curva para la temperatura de inicio y escoger el valor de la temperatura y automáticamente aparecerá, lo mismo para la temperatura final, se hace click donde termina de subir la curva.

| | | |
|---|---|---|
| <p style="text-align: center;">Laboratorio de Ensayos Metrológicos y de Materiales LEMAT</p> | <p style="text-align: center;">PROCEDIMIENTO ESPECÍFICO DE ENSAYO</p> <p style="text-align: center;">PARA LA EXPERIMENTACIÓN EN MUESTRAS DE HARINA USANDO EL EQUIPO DSC Q200 MARCA TA INSTRUMENTS</p> | <p>PEU/LEMAT/01</p> <p><i>Hoja 25 de 26</i></p> <p><i>Edición: 1</i></p> |
|---|---|---|



Así se aprecia la gráfica una vez definido y aceptado los límites que se han mencionado.



| | | |
|--|---|---|
| <p style="text-align: center;">Laboratorio de Ensayos Metroológicos y de Materiales LEMAT</p> | <p style="text-align: center;">PROCEDIMIENTO ESPECÍFICO DE ENSAYO</p> <p style="text-align: center;">PARA LA EXPERIMENTACIÓN EN MUESTRAS DE HARINA USANDO EL EQUIPO DSC Q200 MARCA TA INSTRUMENTS</p> | <p><i>PEU/LEMAT/01</i></p> <p><i>Hoja 26 de 26</i></p> <p><i>Edición: 1</i></p> |
|--|---|---|

7. RECOMENDACIONES

- Tener en cuenta que este procedimiento descrito presenta parámetros de una experimentación en particular, los parámetros al momento de programar las corridas están basados en el tipo de muestra que se desee analizar y el tipo de resultados que se quiera obtener.
- Es recomendable que no se apague el LNCS entre corridas.
- Escoger correctamente el tipo de pan usado dependiendo del tipo de muestra como ya se lo ha explicado anteriormente.
- Abrir la tapa de celda únicamente para colocar los pans y luego de la experimentación para retirarlos, el objetivo es que las celdas no ganen humedad cuando la tapa se haya abierto.
- Desactivar el **Autosampler** (Automuestrador) desde el menú **Control** en el caso que los pans de muestra y referencia se coloquen directamente.
- Para el análisis del termograma se debe tener en cuenta las unidades con las que está la gráfica, ya que es posible variarlas si se desea.
- Para mejor resolución de la gráfica es mejor si se acortan los límites para amplificar la imagen y poder analizarla mejor.