

# DETERMINACION CALORIMETRICA DEL VALOR ENERGETICO DE ALIMENTOS MEXICANOS

Por JUAN ROCA Y  
ROBERTO LLAMAS  
del Instituto de Biología

El estudio de la calorimetría animal, iniciado por Lavoisier (1743-94.) al descubrir la verdadera naturaleza del oxígeno que se une el carbono e hidrógeno del organismo formando anhídrido carbónico y agua, produciendo calor, esto es, reduciendo la respiración animal a una combustión, que se acelera con el alimento, con el frío y el trabajo muscular, recibió gran incremento al demostrar Liebig en 1842, que las sustancias que se oxidan en el organismo son los principios inmediatos, hidratos de carbono, grasas y proteínas; sugiriendo que el nitrógeno de la orina podría servir como índice del aprovechamiento de las proteínas, lo que fué confirmado poco después por Carl Voit. A Rubner se le ocurrió estudiar el valor de combustión de los alimentos en el laboratorio y a la vez por medios fisiológicos y se encontró con que los datos relativos al valor calorífico obtenidos al medir los cambios respiratorios concordaban con los que había obtenido en el calorímetro.

Para que estos interesantes estudios de metabolismo tuviesen valor comparativo, se necesitaba demostrar que había relación entre la medida de la superficie del cuerpo y el calor producido, lo que consiguió demostrar el mismo Rubner en 1883. Dubois, en 1915, encontró un método preciso para medir la superficie del cuerpo y por lo tanto pudo establecer tipos normales del calor producido y consecuentemente del metabolismo del organismo humano. Siguen a estos trabajos los de Atwater, Armsby, Benedict y Lusk, cuya importancia es a la fecha de enorme trascendencia.

En México, que nosotros sepamos, no se han hecho trabajos ex-

perimentales sobre tan importante asunto. Al emprender nosotros el estudio integral del problema de la alimentación, teníamos que dedicar especial atención al estudio del valor energético de los alimentos que se producen en el país.

En este artículo nos proponemos dar una ligera idea de los principios en que se basa la calorimetría animal y la técnica que seguimos para obtener los datos que publicaremos periódicamente a partir de este trabajo inicial.

Las bases físicas de la calorimetría animal se reducen al conocimiento y aplicaciones de las leyes generales de los gases, sin que entremos a la discusión de su exactitud en todos los casos o su cumplimiento como leyes límites.

Por la misma naturaleza del estado gaseoso, caracterizado por la fuerza expansiva de las moléculas, no controladas por la cohesión, es natural que los gases ocupen todo el volumen del recipiente que los contiene. Si en estas condiciones se aplica determinada presión, el volumen se reduce, y esta reducción está regulada por la ley de Boyle: los volúmenes de los gases están en razón inversa de las presiones que sufren. Representando por  $V$  el volumen de un gas a la presión  $P$  y por  $V'$  su nuevo volumen a la presión  $P'$  tendremos:

$$V : V' :: P' : P$$

y por lo tanto:

$$VP = V'P'$$

Los gases se miden a la presión real del laboratorio, pero se expresan siempre con relación a la presión normal que es 760 mm. y por lo tanto, si en la igualdad anterior despejamos  $V$ , tendremos:

$$V = \frac{V' P'}{P} \text{ o sea } V = \text{volumen} \times \frac{\text{presión}}{760}$$

Pero es evidente que si la temperatura cambia, también el volumen experimentará modificaciones; ahora bien, si la presión de un gas permanece constante y modificamos la temperatura, por cada

grado de temperatura aumenta el volumen  $\frac{1}{273}$  0.00367, lo que se expresa por la ley de Gay Lussac: todos los gases tienen el mismo

coeficiente de dilatación igual a  $\frac{1}{273}$  o sea 0.00367.

Denominando  $V_0$  el volumen de un gas a  $0^\circ$  su volumen a  $t$  grados será pues:

$$V_t = V_0 (1 + 0.00367 t),$$

Como la temperatura del laboratorio es variable, para que los datos sean comparables se expresan los volúmenes de los gases a la presión normal y a  $0^\circ$ , por lo tanto deduciremos la fórmula siguiente:

$$V_0 = V_t \times \frac{1}{1 + 0.00367 t^\circ}$$

Relacionando las dos leyes a fin de que el volumen  $V$  de un gas a la presión  $P$  y  $t$  de temperatura del laboratorio se pueda expresar a  $0^\circ$  y 760 mm. de presión, en virtud de lo anterior tendremos:

$$\frac{V}{1 + 0.00367 t} : V_{0\ 760} :: 760 : P$$

y por lo tanto:

$$V_{0\ 760} = \frac{VP}{760 (1 + 0.00367 t)}$$

fórmula que nos permite transformar el volumen de un gas cualquiera a la presión y temperatura normal siempre que conozcamos su presión, temperatura y volumen en el momento de la experiencia.

Pero además, según la hipótesis de Avogadro, volúmenes iguales de gases en las mismas condiciones de temperatura y presión, pesan cantidades que son entre sí como sus pesos moleculares, lo que indica que hay íntima relación entre el volumen y la masa de cualquier gas o vapor con el peso molecular. El volumen ocupado por la molécula gramo, reducida a vapor, mide aproximadamente 22.4 litros a  $0^\circ$  y 760 mm. de presión.

Por lo tanto, la densidad de un litro de gas a  $0^\circ$  y 760 mm. de presión, se obtiene dividiendo el peso molecular por 22.4. Así se obtiene que:

1 litro de oxígeno pesa 1.4292 Grs. y por lo tanto

1 gramo de oxígeno tiene el volumen de  $\frac{1}{1.4292} = 0.6997$  litros.

1 litro de anhídrido carbónico pesa 1.9652 gramos y  
1 gramo de anhídrido carbónico tiene el volumen de:

$$\frac{1}{1.9652} = 0.5089 \text{ litros.}$$

Pero en las lecturas de los gases debemos tener en cuenta, además de lo dicho, lo que se refiere al vapor de agua: si el volumen gaseoso está en contacto con agua, esta se evapora hasta que la tendencia a la evaporación se neutraliza con la capacidad de condensación del vapor, esto es, hasta que el gas está saturado. Según la ley de Dalton, la presión total de un gas saturado con vapor de agua es igual a la misma de las presiones parciales del gas y del vapor de agua.

La fórmula general anterior  $V_{o\ 760} = \frac{VP}{760(1 + \alpha t)}$  tiene que corregirse disminuyendo de la presión  $P$ , la altura del mercurio en contacto con el gas  $p$ , y la fórmula se convierte en:

$$V_{o\ 760} = \frac{V(P - p)}{760(1 + \alpha t)}$$

El valor de  $p$  varía con la temperatura, por lo que se aplica la fórmula siguiente:

$$p_o = p_t [1 + (k' - k) t]$$

que en casos en que no es necesaria mucha presión puede transformarse en:

$$p_o = p_t - 0.121 \times t$$

y si además tenemos en cuenta la tensión del vapor de agua, la fórmula se transforma definitivamente, llamando  $f$  la tensión del vapor de agua a la temperatura  $t$ :

$$V_{o\ 760} = \frac{V(P - p_o - f)}{760(1 + \alpha t)}$$

Suponiendo que se midieron cien litros de aire espirado por un individuo, la temperatura fué de  $22^\circ$  y la presión barométrica 690

mm.: aplicando los datos a la fórmula anterior tendremos que el volumen real a 0° y 760 mm. de presión será:

$$V_{o\ 760} = \frac{100 (690 - 2.66 - 19.84)}{760 (1 + 0.00367 \times 22)} = 81.26 \text{ litros.}$$

Otra de las cosas que debemos tener en cuenta al tratar de calorimetría animal es lo que se refiere a calor, que como se sabe es una forma de energía relacionada con el movimiento molecular, capaz de producirse por el trabajo mecánico, por la electricidad y por reacciones químicas. En calorimetría animal solo debemos tener en cuenta esta última fuente de calor. El calor se reconoce por la temperatura.

Para medir la cantidad de calor no podemos partir de una unidad absoluta, por lo que se eligió una medida arbitraria: la cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura de un kilo de agua, de 0 a 1 grado, lo que se denominó gran caloría y se representa por Cal, y se entiende por pequeña caloría la cantidad de calor necesaria para elevar un gramo de agua, de cero a 1 grado, lo que se representa por cal. Los ingleses toman como unidad, B. t. u., la cantidad de calor necesaria para elevar una libra de agua, un grado Farenheit.

Está claro que, expresado simplemente en la forma anterior, no prestaría utilidad alguna en lo que se refiere a calor animal, producido por reacciones químicas; es necesario expresar además la unidad de peso del material empleado. Así tenemos que el calor de combustión del hidrógeno es de 68360 cal., lo que quiere decir que la molécula gramo de hidrógeno ( $H_2$ ) libera 68360 cal., y por lo tanto un gramo dará 34180 cal. El carbono da 96960 cal., esto es, la molécula gramo de carbono libera 96960 cal., y por lo tanto un gramo dará 8080 cal. Como los alimentos o el organismo están compuestos de sustancias cuyo peso molecular se desconoce, necesitamos establecer la unidad de peso: así pues, debemos hablar de gcal., (gramo caloría) o Kcal., (kilo caloría) que quiere decir la cantidad de calor necesaria para elevar un gramo de agua o mil, respectivamente, de 0 a 1°, producido por un gramo o mil de sustancia. Para evitar confusiones es conveniente, adoptar con la mayoría de los autores, la elevación de 15 a 16°, en lugar de 0 a 1°.

1 gramo de hidrógeno produce...	34.18 Cal.
1 gramo de carbón produce...	8.08 Cal.

1 gramo de almidón produce...	4.20 Cal.
1 gramo de glucosa produce...	3.74 Cal.
1 gramo de sacarosa produce...	3.96 Cal.

En los animales:

1 gramo de hidratos de carbono producen...	4.10 Cal.
1 gramo de grasas producen...	9.45 Cal.
1 gramo de proteínas animales producen...	4.25 Cal.
1 gramo de proteínas vegetales producen...	3.98 Cal.
1 gramo de proteínas mezcladas producen...	4.10 Cal.

Hemos dicho que el calor producido por los organismos deriva de reacciones químicas, esto es, de oxidaciones; por lo tanto las calorías que aprovecha el organismo procede de la oxidación de los principios nutritivos, y aunque no conozcamos las fases intermedias y sucesivas de esas oxidaciones en toda su integridad, no es obstáculo para que podamos fundamentar nuestros cálculos, ya que conocemos los estados inicial y final de las mismas. Véamos pues ligeramente lo que se refiere a oxidación de los principios nutritivos en el organismo.

El proceso que siguen en el organismo los principios inmediatos de que se componen los alimentos, es casi idéntico; en la digestión, los hidratos de carbono, que abundan en los alimentos de origen vegetal, especialmente en forma de polisacáridos, son hidrolizados por catalizadores apropiados hasta el término final de glucosa que pasa a la sangre, pero esta solo contiene aproximadamente 0.1 % de dicha sustancia: puesto que la mayor parte se almacena en los músculos e hígado bajo la forma de glucógeno, el cual se hidroliza de nuevo en glucosa para ser directamente aprovechada por el organismo. La glucosa es el combustible primordial utilizado para las combustiones intraorgánicas: el comburente orgánico es el oxígeno atmosférico; la combustión completa de la glucosa expresada en su término final es la siguiente:



si expresamos esa igualdad con relación a sus pesos moleculares gramos será:

$$180 + 198 = 264 + 108$$

si la expresamos con relación a sus equivalentes térmicos será:

$$673.2 \text{ Cal.} + 134.34 \text{ litros} = 134.34 \text{ litros}$$

y finalmente, si lo reducimos al volumen unidad será:

5.011 Cal. por un litro = un litro

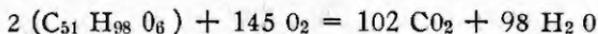
según se desprende de lo anterior, los hidratos de carbono contienen C, H, y O, pero este oxígeno no sirve para la combustión; se necesita la presencia de oxígeno molecular, que en el caso procede de la atmósfera: como producto de la combustión del C, se obtiene anhídrido carbónico y del H, agua; y el volumen de anhídrido carbónico formado es igual al del oxígeno consumido. La razón que hay entre el volumen de gas carbónico formado y el oxígeno consumido se llama cociente respiratorio, que expresa, naturalmente, el grado de aprovechamiento del principio nutritivo. En los hidratos de carbono será por lo tanto:

$$\frac{CO_2}{O_2} = 1$$

según se desprende de las ecuaciones anteriores; además se deduce que un litro de oxígeno representa el desprendimiento de 5.011 Cal. En calorimetría animal el equivalente calorífico de un litro de oxígeno al quemar hidratos de carbono se toma como 5.047 Cal. en lugar de 5.011 Cal.

Las grasas experimentan, en realidad, pocas transformaciones antes de pasar al interior del organismo; esteres mixtos de la glicerina y ácidos grasos sufren también procesos hidrolíticos en la digestión, lo interesante en el caso es que después de la absorción pasan las grasas, de la sangre, a los tejidos, en donde se almacenan o se oxidan, según las necesidades.

Aunque las grasas difieren entre si en su composición por la naturaleza de los ácidos grasos, rinden aproximadamente la misma cantidad de energía calorífica. En la oxidación de las grasas, compuestas también de C, H y O, se queman los elementos por el oxígeno atmosférico dando a su vez anhídrido carbónico y agua en su combustión completa. Representando la ecuación química correspondiente por tripalmitina tenemos:



expresando la igualdad con relación a sus pesos moleculares gramos, será:

$$1612 + 4640 = 4488 + 1764$$

expresada a su vez con relación a sus equivalentes térmicos, será:

$$15233.4 \text{ Cal.} + 3246.6 \text{ litros} = 2283.9 \text{ litros.}$$

y si lo reducimos al volumen unidad se obtendrá:

$$4.655 \text{ Cal. por un litro} = 0.704 \text{ litros.}$$

en efecto, el cociente respiratorio

$$\frac{\text{CO}_2}{\text{O}_2} = \frac{2283.9}{3246.6} = 0.704,$$

de lo que se deduce que el cociente respiratorio de las grasas es menor de la unidad, 0.704, y que un litro de oxígeno al quemar completamente las grasas libera 4.655 Cal.

Al estudiar lo que se refiere a proteínas debemos tener en cuenta otros factores; en efecto, además de C, H y O, contienen N y S; las proteínas, por otra parte, son la base química fundamental del organismo, cuyo protoplasma se degrada siendo por lo tanto preciso el aporte de nuevas sustancias que restablezcan el equilibrio primitivo. Actúan sobre las celdillas catalizadores orgánicos, al parecer proteínicos, que en su trabajo químico se gastan e inutilizan, siendo reemplazados por productos análogos. El organismo animal no puede fabricar proteínas a partir de sus elementos constitutivos, necesita recibir con la alimentación los principios inmediatos estructurados en la forma de proteínas; pero si recibe mayor cantidad de la que necesita, hasta cierto límite, parte se deposita especialmente en el hígado y parte se oxida previa transformación en glucosa, y los propios proteicos no se eliminan como tales sino que también se degradan generando energía.

En la digestión sufren las proteínas una hidrólisis paulatina hasta llegar al término final de aminoácidos, pasando en esta forma a la sangre. Todos los aminoácidos ingeridos no son aprovechados para regenerar los tejidos, ni todos pueden ser retenidos como factores de emergencia, por lo que el exceso es simplificado y el 58 % es oxidado para ser transformado en glucosa y grasas, siendo el resto eliminado por la orina y heces fecales en forma de compuestos nitrogenados y sulfurados, como úrea, ácido úrico, sulfatos, etc.

Loewy parte de los cálculos siguientes para estimar el metabolismo de las proteínas.

100 gramos de proteínas de carne contienen:

C-52.38. Grs. H-7.27. grs. 0-22.68. Grs. N-16.65, Grs. S-1,02 grs, de estos elementos se eliminan por la orina:

C-9.406. Grs. H-2663 Grs. 0114.099 Grs. N-16.28 grs. S-1.02, grs. y por las heces se eliminan las cantidades siguientes:

C-1.471. Grs. H-0.212. grs. 0-0.889 grs. N-0.37 grs. dejan por lo tanto, un residuo oxidable de

C-41.5. grs. H-4.4. grs. 0-7.69. grs. y restando de lo anterior el agua de constitución:

$$H-0.961. \text{ grs. y } 0-7.69 \text{ grs.}$$

queda para la combustión:

$$C-41.5 \text{ grs. H-3.439 grs.}$$

Teniendo en cuenta que en la combustión del carbono se forma anhídrido carbónico, para lo cual se necesitan por cada doce gramos de carbono 32 gramos de oxígeno, la cantidad de oxígeno que se requiere para quemar los 41.5 gramos de carbono sobrantes, será:

$$\frac{32 \times 41.5}{12} = 110.67 \text{ gramos de oxígeno.}$$

como en la combustión anterior se forma agua, si se tiene en cuenta que en su producción se unen 2 gramos de hidrógeno con 16 de oxígeno, la cantidad de oxígeno necesaria para formar el agua a partir de los 3.439 gramos de hidrógeno sobrante será:

$$\frac{16 \times 3.439}{2} = 27.512 \text{ gramos de oxígeno.}$$

El oxígeno total necesario en la combustión residual anterior será: 138.18 grs.

y el gas carbónico formado será:

$$41.5 \text{ Grs. de C} + 110.67 \text{ de O} = 152.17 \text{ grs.}$$

Deduciendo de lo anterior la cantidad correspondiente a un gramo de nitrógeno tendremos:

$$\frac{100 \text{ grs. proteínas}}{16.28} = 6.15 \text{ gramos de proteínas de carne.}$$

$$\frac{138.18 \text{ grs. de } O_2}{16.28} = 8.49 \text{ gramos de oxígeno absorbido para la combustión.}$$

$$\frac{152.17 \text{ grs. de } CO_2}{16.28} = 9.35 \text{ gramos de } CO_2 \text{ producido.}$$

si además tenemos en cuenta que un gramo de proteínas animales generan 4.25 Cal., y transformamos los gramos de oxígeno y anhídrido carbónico en volúmenes, deducimos:

$$6.15 \text{ grs. de proteínas por } 4.25 \text{ Cal.} = 26.14 \text{ Cal.}$$

$$8.49 \text{ grs. de } O_2 \times 0.6997 \text{ (litros).} = 5.94 \text{ litros de } O_2.$$

$$9.35 \text{ grs. de } CO_2 \times 0.5089 \text{ (litros).} = 4.76 \text{ litros de } CO_2.$$

por consiguiente, un gramo de nitrógeno excretado por la orina representa el metabolismo de 6.25 gramos de proteínas, el consumo de 5.91 litros de oxígeno, la producción de 4.76 litros de anhídrido carbónico y la liberación de 26.14 Cal.

El cociente respiratorio será en este caso:

$$\frac{CO_2}{O_2} = \frac{4.76}{5.94} = 0.801$$

Pondremos un ejemplo que demuestre la aplicación de los datos anteriores: supongamos un individuo de 38 años y medio, 159 centímetros de altura y 50 kilogramos de peso, (Loewy), del que se dosificó en la orina recogida a las 14 horas después de la última comida, 0.16 grs. de N. por hora; sus cambios respiratorios dieron un consumo de 12.52 litros y formación de 9.3 litros de  $CO_2$  por hora.

En virtud de lo anterior 0.16 grs. de N. de esta orina representan:

$$0.16 \times 6.25 = 1. \text{ grs. de proteínas, tomando para su combustión}$$

$$0.16 \times 5.91 = 0.95 \text{ litros de } O_2, \text{ produciendo}$$

$$0.16 \times 4.76 = 0.76 \text{ litros de } CO_2 \text{ y generando}$$

$$0.16 \times 26.14 = 4.18 \text{ Cal.}$$

Ahora bien, restando de los datos originales el valor del  $O_2$  y  $CO_2$  protéinicos, tendremos:

$$9.3 \text{ litros de } CO_2 - 0.76 \text{ litros de } CO_2 = 8.54 \text{ litros de } CO_2 \text{ no protéinicos.}$$

12.52 litros de O<sub>2</sub> — 0.95 litros de O<sub>2</sub> = 11.57 litros de O<sub>2</sub> no proteínico;

$$\frac{CO_2}{O_2} = \frac{8.54}{11.57} = 0.74 \text{ cociente respiratorio no proteínico.}$$

En las tablas de Zuntz y Schumburg, modificadas por Lusk se encuentran que con un coeficiente respiratorio de 0.74 no proteínico, un litro de oxígeno representan la liberación de 4.72 Cal. y que el 12% del calor no proteínico proviene en este caso de los hidratos de carbono y 88% de las grasas. Por lo tanto:

11.57 litros de O<sub>2</sub> × 4.727 = 54.69 Cal. no proteínicas.

12 % de 54.69 = 6.56 Cal. de hidratos de carbono.

88 % de 54.69 = 48.13 Cal. de grasas.

54.69 Cal. no Prot. — 4.18 Cal. Prot. = 58.87 Cal. Totales por hora.

En calorimetría animal, se acostumbra generalmente practicar el análisis químico del alimento y determinar después las calorías correspondientes, tomando los factores de las tablas que se encuentran en diversos autores; estos factores corresponden al calor de combustión de los principios inmediatos; cuando estos se queman en el organismo generan energía calorífica en cierta proporción como se dijo antes. Los promedios que se toman generalmente son:

Proteínas..... 4.1 Cal. por gramo.

H, de C..... 4.1 Cal. por gramo.

Grasas..... 9.3 Cal. por gramo.

De todo lo dicho anteriormente se desprende que estos datos son aproximados; como nosotros tratamos de establecer números precisos, ya que deseamos conocer la verdadera composición y valor energético de los alimentos mexicanos para aplicar después esos datos a determinar la ración alimenticia adecuada, no podemos conformarnos con partir de datos aproximados y por eso hemos decidido determinar el valor de combustión de dichos alimentos, para complementar el estudio químico que se publica periódicamente en folletos especiales de divulgación.

El calor de combustión significa el calor desarrollado al quemarse un cuerpo en atmósfera de oxígeno. El procedimiento práctico es debido a Berthelot usando bomba calorimétrica, que consiste en que-

mar la sustancia en vasija cerrada que tiene oxígeno comprimido a 25 atmósferas; en estas condiciones, el alimento se quema completamente, y practicando la combustión cuando la bomba está dentro de agua, la elevación de temperatura del agua sirve para calcular el número de calorías desprendidas.

Podríamos también llegar a resultado semejante determinando el volumen de oxígeno necesario para quemar determinado peso de un alimento, siempre que previamente conociésemos una serie de factores del valor calorífico de un litro de oxígeno con relación al alimento, determinados por la combustión de material semejante en la bomba calorimétrica. El valor calorífico por litro de oxígeno, en estas condiciones, oscila entre 4.6 y 5.1. Esto se practica con el aparato llamado oxicalorímetro, pero como acabamos de decir, presupone la comparación previa con los datos obtenidos en la bomba calorimétrica, por lo cual hemos escogido el procedimiento últimamente mencionado.

El alimento es desecado a 90°, previa pulverización. La mayoría de las muestras que hemos estudiado no han necesitado otro tratamiento; en algunos casos ha sido necesario comprimir el polvo en tabletas, para que la ignición fuese completa; esta se consigue mediante un fino alambre de hierro que se introduce en el alimento colocado en una cápsula y unido en corto circuito con el sistema eléctrico de la bomba para que aquel pueda establecerse en el momento oportuno.

La bomba que estamos utilizando es de Parr, adiabática. Esencialmente consta de dos recipientes independientes entre sí por una capa aislante; la capa exterior está llena de agua que circula con cierta velocidad al rededor del recipiente interior, sin que se mezclen los líquidos respectivos. El recipiente interior contiene también agua, pero esta es destilada y en cantidad exactamente pesada: 2000 Gr. se sumerge en ella la bomba propiamente dicha, de acero especial, inatacable a los ácidos y de paredes muy gruesas. En su interior se coloca cierta cantidad del alimento pesado con precisión de 0.0001 Gr. y mediante dispositivo especial se introduce oxígeno a la presión de 25 atmósferas, aplicando inmediatamente las conexiones eléctricas en sus lugares correspondientes. Cerrado el aparato, se sumerge un termómetro diferencial sensible al milésimo de grado en el agua del recipiente interior, otro termómetro semejante se sumerge, a su vez, en el agua del recipiente exterior y por medio de dispositi-

vos especiales se gradúa la temperatura del agua para que se mantenga uno ó dos grados más baja que la del ambiente.

Es natural que primero se pone el termómetro diferencial en tal forma que la elevación de temperatura producida por el alimento, quede comprendida dentro de los límites del termómetro y se toma del alimento una cantidad que no produzca más de dos y medio a tres y medio grados de elevación.

Dispuesto el aparato en esta forma, se aplica la corriente para que empiecen a funcionar los agitadores que hacen circular el agua y anotando la hora exacta se verifican las lecturas termométricas con precisión de milésima de grado, de minuto en minuto, cuando tres lecturas consecutivas son idénticas se establece el corto circuito, anotando el tiempo y continuando las lecturas hasta que, establecida la máxima empieza a descender francamente el mercurio.

Con estos datos, se puede calcular el calor de combustión, pero antes hay que proceder a varias correcciones y cálculos.

En las bombas comunes y corrientes se procede primero a la corrección por radiación, lo que en la nuestra no es necesario, ya que se trata de una bomba adiabática. Inmediatamente se procede a la corrección de las lecturas del termómetro; estas correcciones son de dos clases: unas corresponden al termómetro en sí; como los termómetros que empleamos tienen certificado oficial, aplicamos la corrección que señala dicho documento. Después procedemos a la corrección correspondiente a la parte emergente, para lo cual utilizamos la fórmula  $K \times d (S^\circ + T_1^\circ + T_2^\circ - t^\circ) C$ , en la cual  $K$  corresponde al coeficiente de dilatación del mercurio en el vidrio (0.00016);  $d = T_2^\circ - T_1^\circ$ ;  $S^\circ$  representa la temperatura a la que se ha estabilizado el termómetro;  $T_1^\circ$  indica la lectura inicial;  $T_2^\circ$  la lectura final;  $t^\circ$  la temperatura media de la parte emergente y  $C$  el factor correspondiente del termómetro ya que este solo da lecturas correctas cuando marca  $0^\circ$  estando el bulbo a  $20^\circ$ . En este caso el factor sería 1.0000, pero estando estabilizado a otras temperaturas, el factor es distinto: en nuestro caso el factor  $C$  ha sido 0.9985.

Además deben verificarse otras correcciones, hemos dicho que para quemar el alimento se utiliza la corriente eléctrica que pone incandescente un alambre de hierro de 10 centímetros de longitud. El hierro, al quemarse, produce también energía calorífica, por lo que, de los datos encontrados, debe restarse el calor correspondiente al alambre quemado: esto es fácil si tenemos en cuenta que un gramo de hierro puro al quemarse, desprende 1600 calorías; como el alam-

bre pesa 0.0018 Grs, por Cm. de longitud, cada centímetro dará 2.8 cal., por lo cual basta medir la longitud del alambre quemado y multiplicar los centímetros por 2.8.

Por otra parte, hay que tener en cuenta que el alimento se quema en una atmósfera de oxígeno a presión, en estas condiciones, y teniendo en cuenta que hay una pequeña cantidad de nitrógeno atmosférico, este se oxida pasando a  $N_2 O_5$  y por formarse en atmósfera húmeda, se transforma en ácido nítrico. El alimento tiene nitrógeno, que en la combustión mencionada pasa igualmente a ácido nítrico. El alimento tiene además azufre: al quemarse este en el aire atmosférico, se transforma en anhídrido sulfuroso ( $SO_2$ ), pero en las condiciones de la bomba, se forma el compuesto más oxidado,  $SO_3$  y con el agua de ácido sulfúrico. La formación de los ácidos sulfúrico y nítrico, es la causa de que el material de la bomba deba ser inatacable por dichas sustancias. Además, el calor de formación del  $N_2 O_5$  en agua es de 1035 cal. por un gramo de nitrógeno: para neutralizarse necesitan 3.786 Grs. de carbonato de sodio; una caloría necesita 0.003658 Grs. de carbonato de sodio o 3.658 Grs. por mil, en la que un cc. representa por lo tanto una caloría. Preparando una solución de carbonato de sodio que contenga 3.658 Grs. por mil y titulando la acidez del líquido recogido en la bomba después de la combustión, el número de cc. gustados representa las calorías que deben sustraerse a las encontradas en el cálculo general.

Como todo el ácido lo calculamos en ácido nítrico, hay un error por defecto ya que hemos dicho que también se forma ácido sulfúrico. Cuando se quema el azufre hasta formar ácido sulfúrico, desarrolla 4450 cal. por un gramo de S: en la combustión ordinaria solo se generan 2250 cal. porque el S pasa a  $SO_2$ . La diferencia entre 4450 y 2250 2250 cal. por gramo de S es el calor que se produce de más en la bomba; como en la titulación de nitrógeno en forma de ácido nítrico no se tuvo en cuenta el ácido sulfúrico, solamente se tomaron  $\frac{7}{8}$  del calor correspondiente al gramo de S, esto es, se corrigieron  $\frac{7}{8}$  de 1035 cal., o sea 900 cal. y por lo tanto 2200-900 1300 cal. son las calorías adicionales correspondientes a un gramo de S, o sea 13 cal, por 0.01 Grs. de azufre, que equivalen a 13 cal. por cada uno por ciento de S que contiene el alimento.

Tratándose de carbones o materiales ricos en azufre, debe dosificarse este en el residuo de la combustión: como los alimentos tienen una riqueza en azufre casi constante y si se tiene en cuenta el tomar un gramo de alimento en cada experimento, se obtiene aproximación

suficiente restando de las calorías obtenidas, 13 calorías pequeñas. Con el objeto de comprobarlo, hemos procedido a la valoración del S en varios casos, obteniendo resultados enteramente concordantes a lo establecido por el cálculo previo.

Para trabajar con la bomba calorimétrica, es necesario, ante todo, proceder a valorizar el aparato; lo que se ha hecho en la forma siguiente: partiendo de ácido benzoico químicamente puro, cuyo calor de combustión es perfectamente conocido, 6320 cal. por gramo, se pesó cierta cantidad: 0.6906 Grs. sumergiendo la bomba en 2000 gramos de agua y verificando todo como se dijo antes; al calor de combustión correspondiente a 0.6906 gramos, 4360.80 cal. se han sumado 23.99 cal. correspondientes a 18.20 cal. del alambre de hierro quemado, y 5.79 cal. del ácido nítrico; en este caso no se toma en cuenta el azufre, porque el ácido benzoico no lo contiene; dividiendo el dato anterior por la elevación de temperatura corregida, como se dijo antes, se obtuvo el cociente 2479, que representa el equivalente de los 2000 grs. de agua más el equivalente en agua de las diversas partes del aparato. Repitiendo varias veces con distintos pesos de ácido benzoico, hasta resultados concordantes, hemos obtenido como equivalente en agua de nuestro aparato, la cifra 2465.

Con este dato hemos procedido siempre en la forma siguiente: pesado un gramo del alimento, colocado convenientemente en la cápsula de la bomba, y puestos los diez centímetros de alambre de hierro en su lugar, se introduce en ella oxígeno a la presión de 25 atmósferas, se sumerge en 200 grs. de agua que se vierten previamente en el recipiente interior, se establecen las conexiones, se cierra el aparato, se adaptan los termómetros y se hacen funcionar los agitadores: introduciendo en el sistema exterior agua fría o caliente, se consigue mantener igual y constante la temperatura exterior e interior, aproximadamente uno o dos grados más baja que la ambiente; en estas condiciones, se establece el corto circuito para poner el hierro incandescente, se van anotando las temperaturas de minuto en minuto hasta que el termómetro del recipiente interior llega a un máximo, terminando la experiencia dos o tres minutos después que la columna de dicho termómetro empieza a descender francamente. Anotados todos los datos, temperatura interior, ambiente y de la parte emergente, se procede a los cálculos, midiendo antes los centímetros de alambre quemados, pesando el resto si hay duda y dosificando la acidez con la solución de que se habló antes. Corregidas las lecturas inicial y final del termómetro y de la parte emergente, la dife-

rencia final indica la verdadera elevación de temperatura debida a la combustión completa del alimento, se multiplica este dato por el equivalente en agua de nuestro aparato, 2465, se restan las calorías correspondientes al alambre de hierro, a la acidez y al azufre y tenemos entonces el calor de combustión de un gramo de alimento.

Todos los análisis los hacemos por duplicado, y en caso de duda se repite la experiencia hasta obtener datos concordantes. Hemos practicado actualmente 50 análisis correspondientes a unos cuantos alimentos, y cuyos resultados detallaremos a continuación. En otra ocasión abordaremos otros puntos relacionados con la aplicación de los principios que se han expuesto en este artículo sobre calorimetría animal.

NOMBRE DEL ALIMENTO	Cantidad [descado]	Promedio de análisis	Calor de combustión expresado en peque- ñas Calo- rías	Idem en estado na- tural
Maíz corriente.. . . . .	.1 Gr....	3....	4350....	3915
Maíz blanco.. . . . .	.1 Gr....	2....	4705....	4235
Maíz (otra muestra).. . . . .	.1 Gr....	2....	4700....	4230
Frijol bayo . . . . .	.1 Gr....	2....	4233....	3938
Frijol negro.. . . . .	.1 Gr....	2....	4516....	4110
Frijol negro (otra muestra).. . . . .	.1 Gr....	2....	4557....	4147
Lenteja.. . . . .	.1 Gr....	3....	4293....	3991
Garbanzo.. . . . .	.1 Gr....	2....	4676....	4395
Garbanzo (otra muestra) . . . . .	.1 Gr....	2....	4690....	4409
Arroz limpio... . . . .	.1 Gr....	3....	4356....	3920
Haba entera.. . . . .	.1 Gr....	4....	4281....	4024
Haba sin cáscara.. . . . .	.1 Gr....	3....	4720....	4380
Haba sin cáscara (otra muestra).. . . . .	.1 Gr....	2....	4727....	4396
Trigo limpio.. . . . .	.1 Gr....	3....	4550....	4186

Enero de 1939.

NOTA.—En trabajos anteriores hemos expresado los resultados de determinaciones calorimétricas efectuadas en productos de procedencia vegetal, tales como frijol, maíz, etc., del Valle del Mezquital y que pueden servir para aumentar la lista anterior.