



UNICAMP

Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP
Instituto de Física Gleb Wataghin – IFGW



F 609 – Tópicos do Ensino de Física I

2º Semestre de 2006

Relatório Final – Determinação da Energia nos Alimentos

Aluna: Marina Cláudia Brustello RA: 034684



Orientador: Leandro Tessler

Professor: José Joaquin Lunazzi

Campinas, 20 de Novembro de 2006

ÍNDICE

1 - Introdução.....	3
2 – Objetivo	3
3 – Teoria.....	4
4 – Trabalho experimental e análise de dados.....	10
4.1 Material utilizado:.....	10
4.2. Alimentos utilizados:	10
4.3. Construção do calorímetro:.....	11
4.4. Procedimento experimental:	13
4.5. Tabelas e gráficos	15
5 – Conclusão	20
6 – Comentários do Professor.....	21
7 – Fotos das experiências.....	21
8 - Agradecimentos.....	22
9 - Referências.....	24
Anexo A: Burning Calories: How Much Energy is Stored in Different Types of Food?	27
Anexo B: Wikipédia, a enciclopédia livre.....	31
Anexo C – Relatório da Bolsista Neiva Godoi.....	32
Anexo D: Energy Content of Foods	34
Anexo E: Tabela de calorias.....	35
Anexo F: Antoine Laurent Lavoisier.....	36
Anexo G: Do rato no gelo ao micro-joule.....	38
Anexo H: Erros Aleatórios e Sistemáticos	39

1 - Introdução

É fácil entender que as máquinas funcionam à custa do consumo de combustível. Afinal estamos familiarizados com postos de gasolina, que vendem o combustível que mantém nossos carros em funcionamento através da energia liberada no processo de combustão.

Nós também precisamos de combustível para "funcionar" e aproveitamos a energia liberada no processo de combustão dos alimentos, de modo similar ao que acontece nos carros, isto é, através de reação com oxigênio e produção de substâncias mais simples, geralmente gás carbônico e água.

Nosso organismo necessita de três substratos energéticos básicos para a manutenção da vida, hidratos de carbono, proteínas e lipídeos provenientes dos alimentos. Esses substratos são oxidados pela célula produzindo energia.

Neste projeto aprenderemos um método para medir quanta energia é armazenada em diferentes tipos de alimentos, além de aprendermos alguns conceitos simples de física e química, mais especificamente, calorimetria.

2 – Objetivo

Nosso objetivo neste experimento é determinar a quantidade de energia química armazenada nos alimentos, energia esta de que precisamos para “funcionar”. Determinar essa energia não será uma tarefa complicada, utilizando um calorímetro caseiro seremos capazes de capturar o calor despreendido na combustão dos alimentos.

Verificaremos os valores energéticos obtidos, comparando-os aos valores fornecidos pelos rótulos dos alimentos e assim analisar se há ou não diferenças entre os valores, e se houver, o por quê destas diferenças.

Além disto, temos por objetivo mostrar que este experimento é bastante didático, pode ser utilizado nas escolas por qualquer professor de física, química ou até mesmo de biologia como uma forma de introduzir aos alunos os conceitos de calorimetria e também de reações químicas, como as realizados no corpo humano, e ainda trabalhar na área biológica envolvendo nutrição, metabolismo, e assim gerar inúmeras discussões e

aproximar os alunos dos temas estudados, motivando-os, intrigando-os, ou seja, despertando o interesse dos alunos.

3 – Teoria

Em física, é comum que um conceito bem conhecido seja considerado de um ponto de vista amplo, assim, nossas experiências diárias nos parecerá uma pequena parte de um grande quadro. Se quando falamos em **temperatura** pensamos logo em meteorologia como a apresentada na TV, ou em um bolo que precisa de um forno pré-aquecido para assar estamos envolvendo um conceito de física no nosso dia a dia, porém vamos agora apresentar a visão física deste conceito.

A temperatura é uma das variáveis da física e um dos sete padrões do Sistema Internacional (SI). Nos processos que envolvem medidas e resultados é comum perguntarmos: *Como varia a temperatura?* Temperatura esta que é medida na escala Kelvin.

Aparentemente, um corpo pode ter sua temperatura elevada indefinidamente, porém não pode ser abaixada sem limites, logo há um limite inferior para a temperatura e que chamamos de *zero da escala Kelvin*, ou *zero absoluto*.

A temperatura ambiente é de aproximadamente 273 kelvins, ou 273 K. É comum que utilizemos um termômetro como instrumento para medir temperaturas, mas existem outros, por exemplo um termopar e vários tipos de termômetros .

Tratando agora das escalas, é comum utilizarmos a escala Kelvin para trabalhos científicos, porém há outras escalas e uma muito utilizada em vários países como opção popular é a escala Celsius, que utilizamos aqui no Brasil e neste experimento.

Associada à temperatura, podemos introduzir e enunciar a **Lei Zero da Termodinâmica:**

Se os corpos A e B estão, cada um deles em equilíbrio termodinâmico com um terceiro corpo T, então eles estão em equilíbrio térmico entre si.

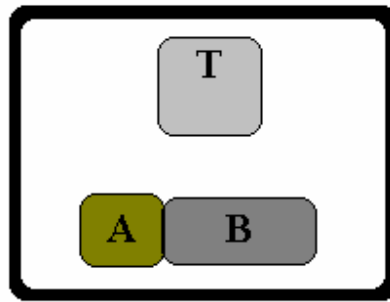


Figura 1 – Três corpos em equilíbrio térmico

Outro conceito importante para termodinâmica e conseqüentemente para este experimento é o conceito de **calor**.

Sabemos que se pegarmos uma garrafa de água no refrigerador e deixá-la sobre a mesa da cozinha, ou se fizermos um chá bem quente e também deixá-lo sobre a mesa, ocorrerá um processo de mudanças de temperaturas, a água terá sua temperatura elevada e o chá terá sua temperatura diminuída. Assim, podemos descrever como um *sistema* a água e o chá, e a cozinha como a *vizinhança* deste sistema. Observaremos que se as temperaturas do sistema e vizinhança são diferentes, elas sofrerão uma mudança até que se igualem.

Se tivermos uma situação em que a temperatura do sistema é maior que a da vizinhança, dizemos que a *energia térmica*, energia esta que representamos pelo símbolo Q , flui do sistema para a vizinhança. Se as temperaturas são iguais o fluxo líquido é zero. Adotamos Q positivo quando o calor flui para dentro do sistema e negativo quando flui para fora do sistema.

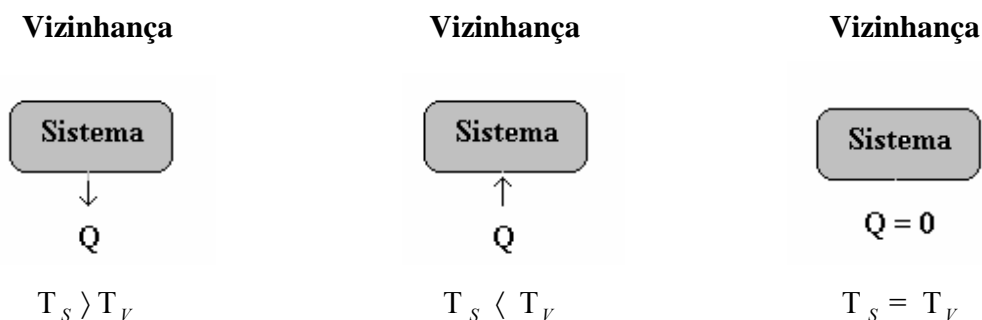


Figura 2 – Troca de calor entre sistema e vizinhança

Calor é a energia que flui entre um sistema e sua vizinhança como consequência da diferença de temperatura que existe entre eles.

Antes de se entender que calor é uma forma de energia, o calor era medido como a capacidade de elevar a temperatura da água, e aqui surge mais um conceito importante para nosso experimento, a **caloria (cal)**.

Uma caloria é definida como a quantidade de calor necessária para elevar a temperatura de 1 g de água de 14,5°C a 15,5°C.

Se calor é uma forma de energia, no SI a unidade de calor é a mesma que para todas as outras formas de energia, o **joule**. Assim, 1 caloria corresponde ao valor exato de 4,186 N.m, ou 4,186 J.

Na imprensa popular e nos rótulos dos produtos alimentícios uma caloria de alimento se refere na verdade a uma quilocaloria ou 1000 calorias e assim a chamamos de Caloria (letra C maiúscula), logo 1 Cal equivale a 1 Kcal ou 1000 cal, ou seja, a quantidade necessária de calor para elevar em 1°C a temperatura de 1 Kg (equivalente a 1 litro) de água. Esta modificação, que causa muita confusão, se deu pelo uso constante em nutrição.

Do ponto de vista da termodinâmica, uma Caloria é obviamente uma caloria, pois a **Primeira Lei da Termodinâmica** afirma que:

A energia não pode ser criada e nem destruída, mas sim transformada. [11]

E a definimos da forma seguinte:

$$\Delta U = U_f - U_i = Q - W \quad (1)$$

Logo, se pensarmos no corpo humano, ele está constantemente transformando energia – neste caso quilocaloria (Kcal) – através da combustão dos produtos alimentícios ingeridos. Embora esta concepção seja amplamente aceita hoje o conhecimento deste processo de combustão fundamental para a vida é limitado aos últimos séculos e levantou

suspeitas e investigações sobre uma questão antiga : *Por que o corpo humano e animal é quente e o calor animal é essencial para a existência da vida? O que é este fogo inato? A força vital? O calor animal?*

Para os filósofos gregos Platão, Aristóteles e Hipócrates e para o físico Galileu este fogo inato estava no coração e de alguma forma estava associado aos alimentos, porém a resposta científica à esta questão veio somente na metade do século XVIII com os trabalhos realizados pelo químico Antoine Laurent Lavoisier (“pai da química moderna”) quem construiu o primeiro calorímetro que se conhece da história, por volta de 1780. Contando com a ajuda de Pierre Simon Laplace, Lavoisier realizou um experimento utilizando um calorímetro e um animal, para medir a produção de calor deste animal., e que consistia em: a superfície externa do calorímetro foi envolvida com neve, que derretia e mantinha constante a temperatura em 0 K em volta da superfície interna, que continha gelo dentro. No centro, colocou uma gaiola com um porquinho da índia . À medida que o porquinho da índia se movimentava, produzia calor e que fazia com que o gelo derretesse, logo a água proveniente do derretimento do gelo escorria para fora do calorímetro e era coletada e tinha sua massa medida. Cada quilograma de água de gelo derretido representava 80 Kcal de calor produzido pelo animal, Lavoisier notou que em 10 horas o animal derretia 0,37 kg de gelo, e produzia calor de 29,6 Kcal ($0,37 \text{ kg} * 80 \text{ Kcal} / \text{kg}$). Ele concluiu que a respiração é uma combustão assim como a chama da vela queimando.

Crawford também conduziu experimentos envolvendo a combustão dos animais e notou que uma determinada porção de ar puro é “alterado” pela respiração de um animal e que o grau desta alteração é praticamente igual quando há combustão de uma certa quantia de cera, ou de carvão vegetal por um dado volume de oxigênio durante a combustão. Isto é, a quantidade de calor produzido por unidade de oxigênio consumido é aproximadamente a mesma do catabolismo animal, assim como a quantidade produzida por uma combustão de um material qualquer. Lavoisier concluiu assim, que a chama e o corpo animal consomem oxigênio e que este se combina com substâncias orgânicas liberando água e dióxido de carbono (CO_2). E assim, com os experimentos de Lavoisier e Crawford, uma Caloria é uma caloria do ponto de vista puramente termodinâmico.

No entanto se questionarmos isto levando em conta várias dietas de restrições calóricas, os efeitos da energia metabolizada nos leva a diferentes balanços energéticos, e

talvez pudéssemos nos perguntar se uma Caloria é realmente uma caloria. [10] Mas, podemos de antemão, afirmar que uma Caloria é uma caloria realmente, pois além dos fatores que entram no cálculo da energia metabolizada serem inexatos, as diferenças entre energia gasta e a metabolizada é pequena, logo praticamente podem ser desconsideradas quando queremos responder à questão anterior.

Para dar continuidade, vamos supor que se adicionamos calor à um objeto, (seja uma pedra, uma panela de metal, ou um copo de vidro) podemos relacionar este calor à mudança de temperatura – definição de calor – da seguinte forma:

$$Q = C (T_f - T_i) \quad (2)$$

Em que T_f e T_i são temperaturas final e inicial do objeto, e C é a **capacidade térmica**, definida como a *constante de proporcionalidade entre o calor fornecido ao objeto e a variação da temperatura do mesmo*.

Observação: Devemos nos atentar de que “capacidade” neste contexto não pode ser análoga à capacidade de um balde conter água, por exemplo.

Se considerarmos dois objetos de mesma matéria, podemos nos referir à capacidade térmica de cada um como sendo proporcional à sua massa e assim introduzimos mais um conceito importante, **calor específico**.

Calor específico é a capacidade térmica por unidade de volume.

Logo,

$$Q = mc\Delta T \quad (3)$$

Onde a constante c é o calor específico do material.

O calor específico da água é exatamente 1 cal/g.°C, ou seja, é necessário fornecer uma quantidade de calor de 1 caloria para elevar a temperatura de 1 g de água a 1°C. [11] Utilizaremos esse valor para o cálculo das energias obtidas na combustão dos alimentos.

Vamos agora tratar do calorímetro.

Para realizar nosso experimento, vamos construir um calorímetro e a idéia básica deste nosso calorímetro é capturar a energia liberada na combustão do alimento utilizando um reservatório de água. Ao queimar o alimento a energia liberada pela combustão transmite calor para a água e assim haverá uma mudança de temperatura desta. A temperatura da água no reservatório deve ser medida no começo e no fim do experimento, a massa de água é mediada antes e utilizando o calor específico da água ($1 \text{ cal/g.}^\circ\text{C}$) vamos encontrar a energia Q liberada pelo alimento através da equação (2). Claro que não vamos esquecer de transformar cal em Kcal, basta dividir o valor obtido de Q por 1000. E então seremos capazes de analisar e comparar os valores experimentais com os fornecidos pelos rótulos.

Como este é um experimento um pouco rudimentar, pois não nos preocupamos em isolar o sistema, por exemplo, esperamos ter perdas para o meio e para o calorímetro que conduzirá calor. O calor conduzido pelo calorímetro depende do material de que é constituído o instrumento e assim esperamos um valor constante para essa perda, logo a razão entre valores energéticos fornecidos pelo rótulo e resultados experimentais deve ser constante e esta é chamada de *Constante de Calibração α , do Calorímetro*.

Além dessa perda, todo experimento científico apresenta erros e que devem ser levados em conta, são eles:

- Erros grosseiros
- Erros sistemáticos
- Erros aleatórios

Os erros grosseiros podem ser provocados por falhas ocasionais e/ou anormais dos instrumentos, do observador ou outros parâmetros intervenientes. São facilmente detectáveis pois apresentam medições substancialmente fora do esperado, ou identifica o agente causador do erro. Como consequência exigem a repetição da experiência.

Os erros sistemáticos são entre outros, normalmente decorrentes de má condução da experiência, má calibração dos instrumentos, descuidos de planejamento. Em qualquer dos casos resultam na distorção da medição, alterando todos os resultados causando um desvio acentuado do valor correto.

Erros aleatórios são naturalmente decorrentes da própria experiência, uma vez que o rigor absoluto ou reprodução exata dos valores em sucessivas medições não é de se esperar. Praticamente todo o trabalho experimental, está sujeito a pequenas variações, pois mesmo a instrumentação tem limites, ou seja, os instrumentos interferem nas medidas. Para o termômetro temos uma incerteza de 50% do valor da menor medida do instrumento, ou seja, 0,25°C e para a balança a precisão é de 0,1g.

Observação: Este instrumento, o calorímetro, há muito tempo na história é muito utilizado na física, química e biologia, se houver interesse, há um artigo em anexo no portfólio, que conta um pouco da história deste instrumento.

4 – Trabalho experimental e análise de dados

4.1 Material utilizado:

- - Lata de achocolatado;
- - Folha de zinco;
- - Termômetro (0°C – 100°C);
- - Cortiça (rolha de garrafa de vinho);
- - Agulha;
- - Haste metálica;
- - Fósforo ou isqueiro;
- - Béquer graduado;
- - Balança digital;

4.2. Alimentos utilizados:

- Bolacha de água e sal;

4.3. Construção do calorímetro:

Com uma folha metálica de zinco, recortamos um retângulo de aproximadamente uns 30,0 cm de comprimento e 24 cm de largura, para então calandrá-la e assim construirmos o cilindro exterior do calorímetro. Mas antes, com a folha ainda aberta, colocando em uma posição vertical e considerando como base o lado menor, faremos alguns furos para que possibilitem a entrada de ar para alimentar a chama. Após furar a folha de zinco, vamos então calandrá-la e ponteá-la para que tenhamos nosso cilindro. Agora, devemos fazer alguns furos na lateral, para que possamos variar a posição do reservatório, aumentando ou diminuindo a distância deste com o alimento em chamas. Note, deve haver furos em oposição. A figura a baixo mostra o cilindro exterior.



Figura 3 – Fotos do cilindro externo do calorímetro

Para construir o cilindro interno, que funcionará como reservatório de água, é necessário uma lata de achocolatado, ou outra do tipo. Basta fazer dois furos em oposição para que possamos passar a haste de sustentação por eles, como indicado a baixo.



Figura 4 – Foto do cilindro interno do calorímetro e haste metálica

Utilizando uma rolha (cortiça) e uma agulha, poderemos espetar o alimento para queimá-lo, basta colocar a agulha na rolha, tomando cuidado pois é um objeto pontiagudo. Note a figura.



Figura 5 – Foto da rolha e agulha

4.4. Procedimento experimental:

Primeiramente, utilizando a balança, devemos medir a massa do alimento a ser utilizado e espetá-lo na ponta da agulha. Adicionar água, de preferência destilada, ao béquer e medir a massa desta quantia (não esquecer de descontar a massa do béquer), em seguida, despejar a água no reservatório e com a haste metálica devemos colocá-lo dentro do cilindro externo, medir a temperatura da água utilizando o termômetro e anotar todos esses dados. É importante a máxima atenção e agilidade, sempre verificar se a temperatura não está mudando, é preciso esperar que o termômetro indique realmente uma temperatura estabilizada. Feito isto, sem muita demora, com um fósforo ou isqueiro colocaremos fogo na amostra de alimento espetada na agulha e então colocar o calorímetro à sua volta, deixando a rolha no centro, como indicado nas figuras a baixo.



Figura 6 – Foto do calorímetro



Figura 7 – Foto da posição em que deve ficar a amostra a ser queimada

Assim, o processo se dará como o indicado no desenho a baixo.

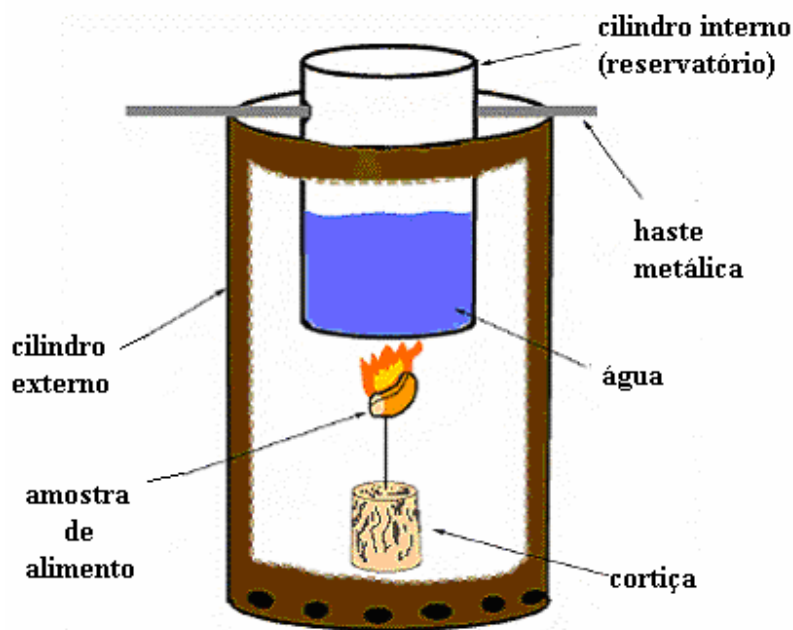


Figura 8 – Esquema representando o processo

Deixar o termômetro dentro do reservatório e acompanhar o processo sempre dando uma leve movimentada na água para que a temperatura fique uniforme por todo o reservatório. Deixe o alimento queimar até que a chama se apague quando terminar a

combustão, devemos nos atentar à temperatura, medindo-a e certificando-se de que não irá subir mais.

Sempre que for fazer novas medidas, devemos jogar fora a água aquecida e realizar todo o processo novamente, medindo a massa da água, temperatura inicial, medir a massa do alimento, colocar fogo, e depois medir a temperatura final.

Com esses dados, somos capazes de calcular o calor liberado no processo utilizando a equação (3). O valor terá unidade de energia, logo caloria, mas não devemos nos esquecer que para os alimentos é Caloria, assim, basta dividir por 1000 o valor de Q .

4.5. Tabelas e gráficos

Tabela 1 – Dados obtidos na combustão da bolacha de água e sal

	$M_{bolacha}$ inicial (g)	$M_{bolacha}$ Final (g)	$M_{bolacha}$ Queimada (g)	$M_{água}$ (g)	$T_{inicial}$ (°C)	T_{final} (°C)
1	$0,8 \pm 0,1$	$0,7 \pm 0,1$	$0,1 \pm 0,1$	$193,8 \pm 0,1$	$20,00 \pm 0,25$	$21,00 \pm 0,25$
2	$1,2 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,1$	$0,1 \pm 0,1$	$208,7 \pm 0,1$	$19,50 \pm 0,25$	$20,00 \pm 0,25$
3	$1,2 \pm 0,1$	$0,9 \pm 0,1$	$0,3 \pm 0,1$	$185,1 \pm 0,1$	$21,00 \pm 0,25$	$23,20 \pm 0,25$
4	$1,2 \pm 0,1$	$0,9 \pm 0,1$	$0,3 \pm 0,1$	$228,4 \pm 0,1$	$22,00 \pm 0,25$	$23,50 \pm 0,25$
5	$1,3 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,1$	$0,3 \pm 0,1$	$199,8 \pm 0,1$	$22,80 \pm 0,25$	$24,50 \pm 0,25$
6	$1,4 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,1$	$0,3 \pm 0,1$	$230,0 \pm 0,1$	$23,00 \pm 0,25$	$24,80 \pm 0,25$
7	$0,7 \pm 0,1$	$0,3 \pm 0,1$	$0,4 \pm 0,1$	$131,6 \pm 0,1$	$21,00 \pm 0,25$	$26,20 \pm 0,25$
8	$1,2 \pm 0,1$	$0,8 \pm 0,1$	$0,4 \pm 0,1$	$190,6 \pm 0,1$	$22,00 \pm 0,25$	$24,90 \pm 0,25$
9	$1,2 \pm 0,1$	$0,7 \pm 0,1$	$0,5 \pm 0,1$	$188,2 \pm 0,1$	$21,00 \pm 0,25$	$24,00 \pm 0,25$

10	$1,8 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,1$	$0,7 \pm 0,1$	$188,7 \pm 0,1$	$21,00 \pm 0,25$	$26,00 \pm 0,25$
11	$2,4 \pm 0,1$	$1,7 \pm 0,1$	$0,7 \pm 0,1$	$181,2 \pm 0,1$	$21,50 \pm 0,25$	$27,20 \pm 0,25$
12	$1,9 \pm 0,1$	$1,2 \pm 0,1$	$0,7 \pm 0,1$	$205,7 \pm 0,1$	$22,80 \pm 0,25$	$28,00 \pm 0,25$
13	$0,8 \pm 0,1$	$0,0 \pm 0,1$	$0,8 \pm 0,1$	$193,1 \pm 0,1$	$22,00 \pm 0,25$	$27,20 \pm 0,25$
14	$2,2 \pm 0,1$	$1,3 \pm 0,1$	$0,9 \pm 0,1$	$149,4 \pm 0,1$	$21,20 \pm 0,25$	$29,00 \pm 0,25$
15	$1,7 \pm 0,1$	$0,7 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,1$	$217,0 \pm 0,1$	$22,80 \pm 0,25$	$28,50 \pm 0,25$
16	$2,0 \pm 0,1$	$0,4 \pm 0,1$	$1,6 \pm 0,1$	$118,0 \pm 0,1$	$21,50 \pm 0,25$	$36,00 \pm 0,25$

Tabela 2 – Energia experimental e energia do rótulo

N	Energia Q (Kcal)	Energia Rótulo (Kcal)	Constante α
01	0,138	0,353	2,56
02	0,104	0,353	3,38
03	0,407	1,300	3,19
04	0,343	1,300	3,79
05	0,339	1,300	3,83
06	0,414	1,300	3,14
07	0,684	1,733	2,53
08	0,553	1,733	3,14
09	0,565	2,167	3,84
10	0,944	3,033	3,22
11	1,033	3,033	2,94
12	1,070	3,033	2,84
13	1,004	3,467	3,45
14	1,165	3,900	3,35

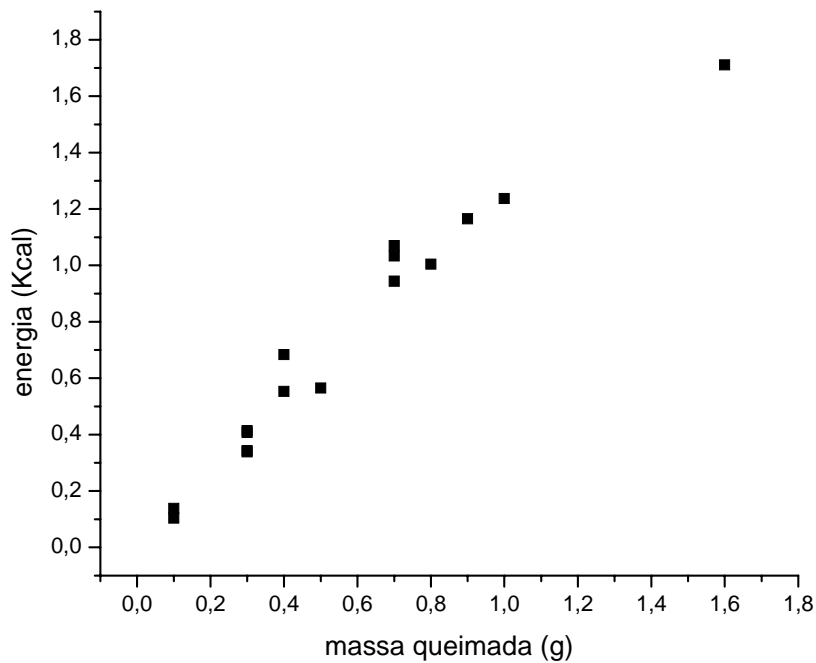
15	1,237	4,333	3,50
16	1,711	6,933	4,05

Os valores de energia fornecidos pelo rótulo e que estão indicados na tabela 2, foram calculados utilizando o rótulo da figura a baixo.



Figura 9 – Rótulo do pacote da bolacha de água e sal

Gráfico 1 – Energia X Massa queimada



Neste gráfico plotamos a curva da energia liberada no processo de combustão pela massa da amostra de bolacha queimada. Note que esta energia é o valor de Q dividido por uma fator 10^3 . Sabendo que a equação (3) é linear, à medida que aumentamos a massa do alimento a ser queimado, maior será a variação da temperatura, neste caso estamos queimando bolacha que é rica em carboidratos e estes reagirão facilmente com o oxigênio dando início ao processo de combustão, assim, quanto mais carboidratos tivermos disponível para reagir, maior será o tempo de combustão e a variação da temperatura será maior, e se Q é proporcional a ΔT , esperamos teoricamente uma reta como a indicada na figura a baixo.

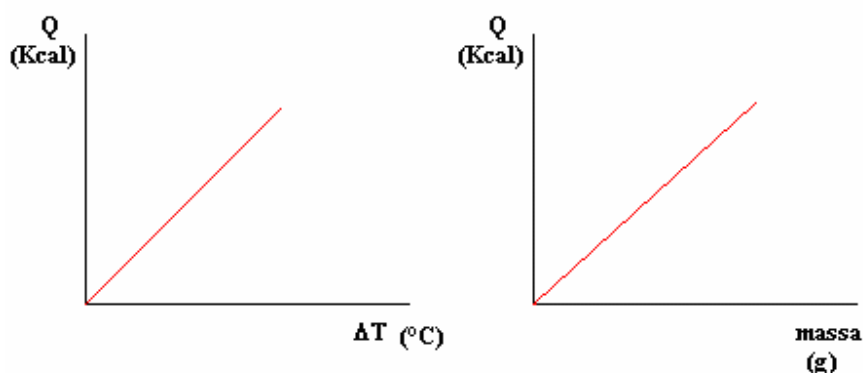
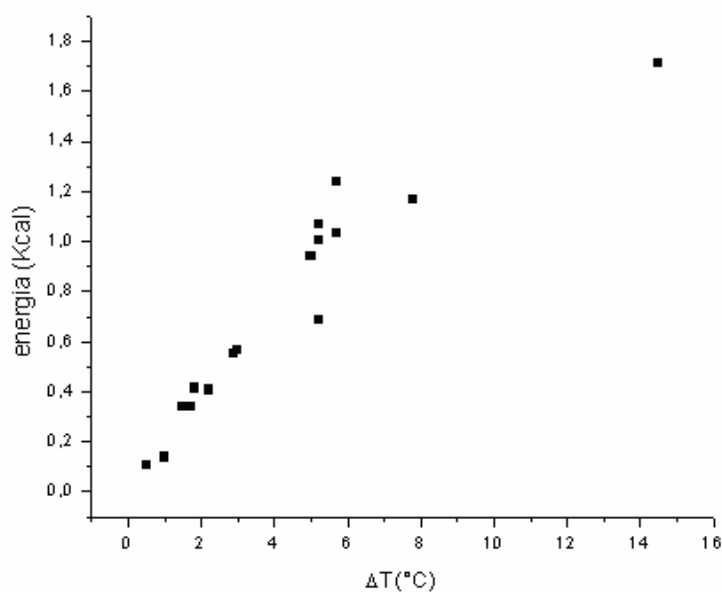


Figura 10 – Esboço teórico das curvas dos gráficos 1 e 2.

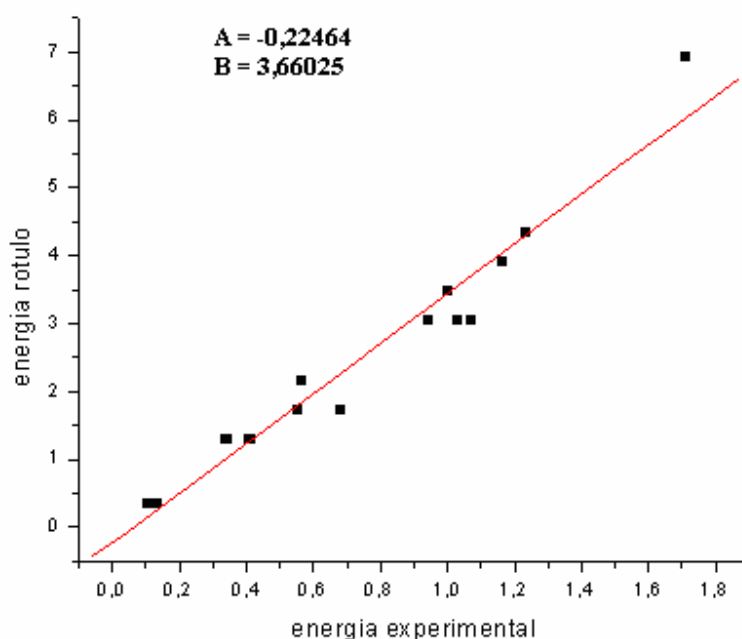
Gráfico 2 – Energia X Variação da Temperatura



O gráfico 2 mostra a variação da energia devido há variação da temperatura, podemos notar que os resultados são bastante satisfatórios uma vez que estão próximos de uma reta, isso mostra a linearidade entre o calor Q liberado e a variação da temperatura.

Vamos fazer uma análise comparando os valores de energia liberada na combustão experimentalmente com os valores de energia fornecidos pelo rótulo da bolacha, e que estão registrados na tabela 2.

Gráfico 3 – Energia Rótulo X Energia Experimental



O gráfico 3 nos permite analisar as diferenças entre os resultados experimentais e os valores teóricos, fornecidos pelo rótulo. Os valores de energia que encontramos para cada amostra de bolacha são menores pois este calorímetro que construímos é um pouco rudimentar e não há, por exemplo, um isolamento térmico. Logo, esperamos que parte do calor liberado pela chama seja perdido para o ambiente e para o calorímetro que conduzirá calor. O quanto de calor o calorímetro conduz depende e muito do material de que é constituído e portanto existe uma constante de calibração do instrumento. Se os resultados do experimento devem “obedecer” uma constante, o calor perdido para o calorímetro também deve ser o mesmo a cada nova medida e observamos que é exatamente isto que ocorreu com nossos resultados uma vez que são menores que os valores teóricos. A razão entre as energias teórica e experimental nos fornece esta constante que é chamada de

Constante de Calibração α do Calorímetro. Note que com a equação (3) e chamando de Q' a quantidade de energia fornecida pelo rótulo, chegamos à uma relação entre essas energias expressa por :

$$Q' = \alpha Q \quad (4)$$

Ou ainda

$$Q' = \alpha mc \Delta T \quad (5)$$

Esta equação (4) é equação da curva plotada no gráfico 3, e encontramos o valor de α calculando o coeficiente angular da reta, chegando ao valor de $\alpha = 3,66$. Se esta é uma equação do tipo $Y = A+BX$, onde A (coeficiente linear) é nulo, então encontramos um valor de $A = -0,22$ e por tanto muito próximo de zero.

Porém, para cada medida que fizemos e registramos na tabela 2, percebemos que alguns dos valores desta constante estão próximos a esse valor, outros estão não tão próximos assim, isso se deve ao fato de existir erros sistemáticos e aleatórios.

Dos erros sistemáticos, uma falta de atenção ao conduzir o experimento pode acarretar algumas variações nas medidas. Os erros sistemáticos são provenientes dos próprios instrumentos, assim, a balança e o termômetro já nos fornecem erros, como indicamos na tabela 1 e estes erros se propagam no decorrer do experimento interferindo nos resultados e no valor da constante α ..por isso encontramos essa variação no valor da constante de calibração do calorímetro.

5 – Conclusão

Por fim, depois de toda análise que fizemos deste experimento, podemos dizer que os resultados obtidos estão de acordo com a teoria, os valores energéticos da bolacha obedeceram uma razão, a constante de calibração α , e são menores que os valores do rótulo. Isso já esperávamos, pois como já foi dito, precisaríamos de instrumentos e métodos mais precisos para chegar mais próximo dos valores teóricos. Já que alcançamos o objetivo,

podemos concluir também que este é um experimento que pode ser utilizado por professores em suas aulas de Física no Ensino Médio, é um experimento didático que pode ser levado pra sala de aula com a finalidade de despertar nos alunos interesse pela física, além de introduzir o curso de termodinâmica. Este contato imediato com o experimento poderá fazer com que o aluno consiga assimilar mais facilmente os conceitos que irão aprender durante o curso.

É importante que os alunos tenham este contato com a física no dia a dia de cada um e na sala de aula, porém, não só na física mas também na química e biologia. É um experimento bastante significativo que pode ser usado em aulas de química e biologia, tratando o assunto de nutrição por exemplo, reações químicas, metabólicas que ocorrem no corpo humano e assim, mostrando-nos que a interdisciplinaridade é possível e positiva aos alunos.

6 – Comentários do Professor

Sobre o projeto da disciplina o comentário do professor foi : “Projeto aprovado. Mas terá de avaliar o erro que vem da perda de calor da chama, ou seja, experimentar o mesmo alimento em condições diferentes, aparelhos com geometrias diferentes, além de procurar alimentos com valor medido mais preciso para servir como referência. Achar, em definitiva, a margem de erro de suas medições”.

Sobre o relatório parcial : “Nota 10”.

O professor Lunazzi, não fez mais nenhum comentário sobre o projeto da disciplina e nem sobre o relatório parcial. Não foi necessário correções.

7 – Fotos das experiências

Abaixo, estão algumas fotos das primeiras experiências realizadas utilizando um calorímetro de tamanho menor e construído com materiais facilmente encontrados em casa.



Figura 11: Fotos das Primeiras Experiências.

8 - Agradecimentos

Gostaria de agradecer ao meu orientador, Leandro Tessler, que desde o início me ajudou com este projeto, desde a escolha do tema, todo seu desenvolvimento até chegar a este momento de finalização e objetivo alcançado.

Agradecer também aos funcionários do Laboratório de Ensino Básico, que durante todo o período em que estive testando o experimento me auxiliaram com os equipamentos.

Ao meu pai, pois me ajudou com várias idéias durante todo o processo de construção do calorímetro, e na própria construção.

E por fim, ao professor Lunazzi, que sempre esteve disposto a me ajudar com atendimentos extra-aula, além de disponibilizar a mim e a todos os alunos recursos para que pudéssemos concluir os trabalhos com sucesso.

9 - Referências

[01]

http://www.sciencebuddies.org/mentoring/project_ideas/Chem_p017.shtml?from=Home

[02]

<http://pt.wikipedia.org/wiki/Caloria>

[03]

http://educar.sc.usp.br/esor/relatorio_fapesp_2005.htm#11

[04]

<http://www.geocities.com/CapeCanaveral/Hall/1410/lab-B-05.html>

[05]

http://www.sciencebyjones.com/energy_content_of_food.htm

[06]

http://www.gastronomiabrasil.com/Gastronomia/Tabela_de_Calorias/Tabela_de_Biscoitos_Bolachas.htm

[07]

<http://www.terra.com.br/saude/calorias.htm>

[08]*

<http://www.editonweb.com/Noticias/Noticias.aspx?nid=682&editoria=21&sub=35>

[09]*

<http://allchemistry.iq.usp.br/metabolizando/beta/01/lavoisie.htm>

[10]*

BUCHHOLZ, Andréa C. e SCHOELLER, Dale A. **Is a calorie a calorie?** *The American Journal of Clinical Nutrition*, 2004, 79(suppl): 899S – 906S.

[11]

HALLIDAY, David, RESNICK, Robert e MERRILL, John. **Fundamentos de Física**,
vol 2. 3ª edição, pág: 163 – 165, 181 – 183, 186.

[12]

<http://www.dq.fct.unl.pt/qof/chem2.html>

[* Novas referências]

ANEXOS

Anexo A: Burning Calories: How Much Energy is Stored in Different Types of Food?

A.1. Objective

The goal of this experiment is to determine the amount of chemical energy stored in food by burning it and capturing the heat given off in a homemade calorimeter.

A.2. Introduction

You know that the energy that keeps your brain and body going comes from the food you eat. Your digestive system and the cells in your body break down the food and gradually oxidize the resulting molecules to release energy that your cells can use and store.

In this project you will learn a method for measuring how much chemical energy is stored in different types of food. You will oxidize the food much more rapidly, by burning it in air. You'll use a homemade *calorimeter* to capture and measure the heat energy released by burning. The basic idea of a calorimeter is to capture the released heat energy with a reservoir of water, which has a high capacity for absorbing heat. The temperature of the water reservoir is measured at the beginning and at the end of the experiment. The increase in the temperature (in °C) times the mass of the water (in g) will give you the amount of energy captured by the calorimeter, in calories. We can write this in the form of an equation:

$$Q_{water} = mc\Delta T$$

where Q_{water} is the heat captured, in calories (cal); m is the mass of the water, in grams (g); c is the specific heat capacity of water, which is 1 cal/g°C; and ΔT is the final temperature minus the initial temperature, in degrees Celsius (°C).

A Note on Units

A calorie (lowercase "c") is actually defined by the heat capacity of water. One calorie is the amount of energy that will raise the temperature of a gram of water by 1°C. When we talk about food energy, we also use the word "Calorie," (note uppercase "C") but it is a different unit. It is the amount of energy needed to raise the temperature of a kilogram (= 1000 grams) of water by 1°C. So a Calorie is the same as 1000 calories. Or, to

put it another way, 1 Calorie = 1 kcal. So in this project, for food Calories we will be careful always to use an uppercase "C".

Eating a balanced diet is fundamental to good health. This project will give you a chance to learn about how much energy your cells can extract from different types of food. It is important to remember though, that energy is only one measure of nutritional value. As you are doing your background research on this project, try to find out about other measures of a balanced diet in addition to food energy

A.3. Materials and Equipment

To do this project, you will need the following materials and equipment:

- homemade calorimeter, (for diagram and instructions on assembling, see Experimental Procedure, below) requires:
 - two tin cans, one larger than the other,
 - wood dowel, pencil or other rod-shaped support,
 - cork,
 - needle or wire,
 - pliers,
 - old style beer can opener,
 - hammer and nail.
 - graduated cylinder,
 - water (preferably distilled),
 - thermometer (calibrated in °C, range 20–100 or greater),
 - safety glasses,
 - lighter or matches,
 - scale (calibrated in grams, for determining energy content per gram of food),
 - food items to test (dry items will obviously work better), for example:
 - roasted cashew nuts, peanuts or other whole nuts,
 - pieces of popcorn,
 - marshmallows,
 - small pieces of bread,

- dry pet food.

A.4. Experimental Procedure

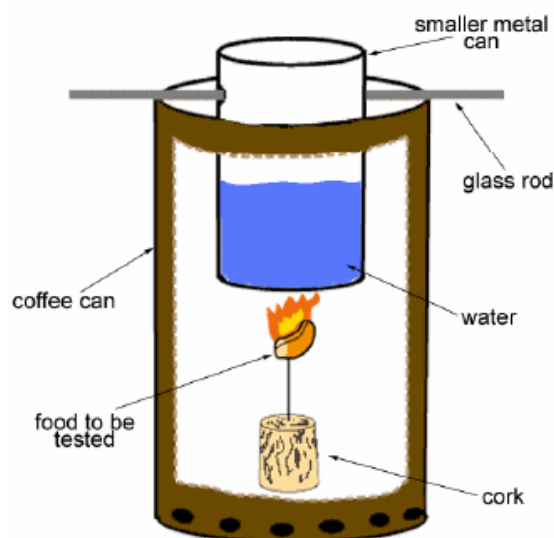


Figura A.1: Diagram of Homemade Calorimeter

1. **Safety note: adult supervision is required! As with any project involving open flame, there is a fire hazard with this project. Make sure you work on a non-flammable surface. Keep long hair tied back. Be careful handling the items used in this experiment as they may be hot! Wear safety glasses.**
2. Constructing the calorimeter (refer to the diagram above).
 - a. Select two cans to build your calorimeter. They should nest inside one another. The smaller can needs to sit high enough so that you can place the cork, needle and food item beneath it.
 - b. Remove the top *and* bottom from a coffee (or similar-sized) can, so that you have a cylinder open on both ends.
 - c. Use the beer can opener to make holes in the bottom (to allow air to in to sustain the flame).
 - d. Punch holes at opposite sides of the smaller can for the support to pass through. The diagram labels the support as a glass rod, but you can use a wood dowel, a

pencil, or a metal rod for the support. Your support needs to be longer than the width of your large can.

e. Use the pliers to grasp the needle (or wire) and push its blunt end into the cork. You will impale the food to be tested on the sharp end of the needle. (If you use wire, you can wrap it around the food item to be tested. Don't use insulated wire!)

f. The smaller can will hold the water to be heated by burning the food samples. Use the graduated cylinder to measure how much water you use; the can should be about half-full. Put the supporting rod in place through the two holes.

3. Weigh each of the food items to be tested and record the weight.
4. Fill the small can about half-way with a measured amount of distilled water.
5. Measure the initial temperature (T_i) of the water.
6. Impale the food item on the needle (or wrap the wire around it).
7. Have your calorimeter pieces close at hand, and ready for use.
8. Place the cork on a non-flammable surface. Light the food item (the nuts may take awhile to catch fire).
9. When the food catches fire, immediately place the large can around the cork, then carefully place the smaller can in place above the flame.
10. Allow the food item to burn itself out.
11. Carefully remove the small can by holding the ends of the supporting rod, and place it on a flat, heat-proof surface. The can will be hot, so be careful.
12. Carefully stir the water and measure the final temperature (T_f). Make sure the thermometer has reached a steady level before recording the value.
13. When the burnt food item has cooled, carefully remove it from the needle (or wire) and weigh the remains.
14. Repeat these steps for all of the food items. It's a good idea to repeat the measurement with multiple samples of each food item, to insure consistent results.
15. Analyze your data. Calculate the energy released per individual food item (in calories and Calories), and the energy per unit weight of each food item (in calories/gram and Calories/gram). From your individual results, calculate average values for each food type.

Anexo B: Wikipédia, a enciclopédia livre.

B.1. Caloria

Historicamente, a definição de **caloria** era quantidade de calor (energia) necessária para elevar em 1 grau Celsius a temperatura de 1 grama de água (lembrando que o calor específico da água é, então, por definição, igual a 1).

Com a evolução das técnicas de medida, verificou-se que o calor específico não era constante com a temperatura. Por isso buscou-se padroniza-lo para uma faixa estreita, e a caloria foi então redefinida como sendo o calor trocado quando a massa de um grama de água passa de 14,5 °C para 15,5 °C.

Contudo, com a evolução mais uma vez da técnica, sobretudo do desenvolvimento da eletricidade e da eletrônica, viu-se ser mais conveniente definir o Joule como unidade de energia, abolindo assim a necessidade de definir a caloria. Entretanto, o Bureau Internacional de Pesos e Medidas, organismo responsável pela convenção do metro e pelo Sistema Internacional de Unidades, resolveu colocar a caloria como sendo igual a 4,18 Joules *exatamente*.

Quando usamos **caloria** para nos referirmos ao valor energético dos alimentos, na verdade queremos dizer a quantidade de calor necessária para elevar em 1 grau Celsius a temperatura de 1 quilograma (equivalente a 1 litro) de água. O correto neste caso seria utilizar kcal (quilocaloria), porém o uso constante em nutrição fez com que se modificasse a medida. Assim, quando se diz que uma pessoa precisa de 2.500 calorias, na verdade são 2.500.000 calorias (2.500 quilocalorias).

,

Anexo C – Relatório da Bolsista Neiva Godoi **Área de Física**

RELATÓRIO Projeto FAPESP
Atividades desenvolvidas: Janeiro de 2005 a Janeiro de 2006
Programa: Ensino Público
Coordenadora: Yvonne Primerano Mascarenhas
**Projeto: “DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE UMA PEDAGOGIA UNIVERSITÁRIA
PARTICIPATIVA NO ENSINO MÉDIO:
Atividades com ênfase em matemática e ciências”**

C.1. ATIVIDADES DESENVOLVIDAS

C.1.1 - Segunda série do Ensino Médio

Retomada dos conteúdos estudados no ano anterior, começando com trabalho, potência e energia. Os alunos da licenciatura da USP também prepararam três aulas sobre estes conteúdos, utilizando multimídia e experimentos, nesse caso fizeram as avaliações.

- Termologia

- Termometria: foram medidas as temperaturas ambiente, fusão e ebulição da água utilizando dois termômetros, um na escala Celsius e outro na escala Fahrenheit e em conjunto com os alunos foram determinadas as relações entre as duas escalas.

- Dilatação térmica: foi utilizada uma placa metálica que permaneceu 10 horas no congelador, temperatura 0°C, e em seguida aquecida até 65°C para observar o aumento das suas dimensões. Com uma lata de metal com a tampa também de metal, foi realizado o mesmo procedimento: quando aquecida não fecha e quando gelada sobra uma pequena folga. Discutimos também o problema da água, que tem comportamento inverso.

- Calorimetria: construiu-se um calorímetro caseiro com uma lata de refrigerante, onde era queimada certa massa de amendoim, para aquecer certa quantidade de água. Medindo a sua variação de temperatura, calculava-se a quantidade de calor para aquecer a água. Com os conceitos aprendidos nesses experimentos foi trabalhado o saldo energético

diário de consumo e gasto diário de energia de cada aluno. Foram trabalhados vários rótulos de alimentos e tabelas de gastos energéticos de atividades físicas.

- Termodinâmica: utilizou-se um texto sobre combustão do gás de cozinha, onde era discutido o processo endotérmico e exotérmico, para aquecimento de uma certa quantidade de água. Foi estudada a combustão da gasolina num motor de automóvel e o funcionamento da geladeira principalmente para o estudo da segunda lei da termodinâmica. Realizamos o experimento utilizando palha de aço e ácido clorídrico, onde ocorre a liberação de gás hidrogênio e aumento de temperatura. Foram medidas a massa, variação de temperatura e volume do ácido, calculado o calor liberado na reação, e mostrado a semelhança que acontece com a gasolina.

Um gás nobre foi estudado em química e complementado pela física com a primeira e segunda lei da termodinâmica.

O tópico de termologia foi estudado de forma interdisciplinar em física e química.

Anexo D: Energy Content of Foods

Energy content is an important property of food. The energy your body needs for running, talking, and thinking comes from the food you eat. Energy content is the amount of heat produced by the burning of 1 gram of a substance, and is measured in joules per gram (J/g).

You can determine energy content by burning a portion of food and capturing the heat released to a known mass of water in a calorimeter. If you measure the initial and final temperatures, the energy released can be calculated using the equation

$$Q = \Delta t \cdot m \cdot c_p \quad (3)$$

Where Q = heat energy absorbed (in J), Δt = change in temperature (in °C), m = mass (in g), and c_p = specific heat capacity (4.185 J/g°C for water). Dividing the resulting energy value by grams of food burned gives the energy content (in J/g).

Anexo E: Tabela de calorias

Tabela E.1: Caloria das bolachas de água e sal

<i>Produto</i>	<i>Quantidade</i>	<i>Kcal</i>
Água e sal Bela Vista	unidade	29
Água e sal Crokers	unidade	27
Água e sal São Luiz	unidade	32
Água e sal Tostines	unidade	32
Água Tostines	unidade	32

Anexo F: ANTOINE LAURENT LAVOISIER

Químico francês, Antoine Laurent de Lavoisier nasceu em Paris a 26 de agosto de 1743 e morreu na mesma cidade a 8 de maio de 1794. Filho de um rico negociante, estudou no colégio Mazarin, iniciando-se depois em matemática e astronomia, química e física experimental. A essa formação acrescentam-se estudos de botânica e geologia, concluídos em 1764. Quatro anos mais tarde ingressava na Académie des Sciences: Esta o havia distinguido com um prêmio (1766) por seu trabalho *Memóire sur le meilleur système d'éclairage de Paris (relatório sobre o melhor sistema de iluminação de Paris)*.

Em 1779, tornou-se coletor de impostos e foi nomeado inspetor-geral das pólvoras e salitres, ao mesmo tempo em que se dedicava a algumas de suas experiências químicas mais notáveis. Membro da comissão de agricultura, de 1785 a 1787, aplicou-se ao estudo dos problemas da economia e da química agrícolas, e em 1789 era eleito deputado suplente aos Estados Gerais, integrando, no ano seguinte, a comissão para o estabelecimento do novo sistema de pesos e medidas. Secretário do Tesouro (1791), defendeu o plano de recolhimento dos impostos, apresentando em seu tratado *De la richesse territoriale du royaume de France* (sobre a riqueza territorial do reino da França). Em agosto de 1793, a Convenção suprimia as academias e, em novembro, decretava a prisão dos coletores de impostos, que, incluindo Lavoisier, foram condenados e guilhotinados.

Fundador da química moderna, Lavoisier impõe-se como um dos maiores cientistas do séc. XVIII. Foi dos primeiros a conceber e elaborar um método objetivo de representação do universo material. Sistematizando o uso da balança, passa a definir a matéria por sua propriedade de Ter um peso determinado e enuncia as leis de conservação da massa. Em suas pesquisas mais importantes Lavoisier dedica-se a um conhecimento científico da natureza daqueles elementos que, desde a antigüidade, eram considerados insuscetíveis de análise científica: a terra, a água, o ar e o fogo.

Começa por esclarecer o fenômeno da oxidação dos metais em contato com o ar. Derrubando a teoria flogística, prova que o corpo simples, no caso, não é cal, mas o metal. Calcinando o estanho num recipiente fechado e em presença de ar, verifica a inalterabilidade da massa total. Retoma essa experiência em 1777 com o mercúrio e

descobre, a partir daí, a composição do ar atmosférico. Assim, Lavoisier mostra que a água se obtém através da combustão do hidrogênio e, quatro anos depois, submetendo o diamante à ação do fogo, determina a composição do gás carbônico.

Lavoisier também trabalha como pioneiro na medição calorimétrica. Em *Mémoire sur la chaleur* (1780; relatório sobre o calor), registra diferentes valores, quer de calores específicos, quer daqueles resultantes de reações químicas. Para a experimentação correspondente, emprega um calorímetro baseado na fusão do gelo.

Outra das grandes contribuições de Lavoisier é a de criar, juntamente com Berthollet e outros, uma nomenclatura racional da química, tomando como ponto de partida o conceito de ‘elemento químico’, que não se poderia estabelecer se a experiência pela qual havia demonstrando ser o oxigênio um dos componentes necessários dos ácidos e das bases. Em relatório de abril de 1787, expunha os fundamentos da nova nomenclatura e, em seu *Traité élémentaire de chimie* (1789; tratado elementar de química), já a utilizava sistematicamente.

Também um dos pioneiros da bioquímica, Lavoisier associa o calor animal ao produzido pelas combustões orgânicas dependentes do carbono e do hidrogênio, encontrando na combinação do oxigênio respirado com o ‘ar fixo’ proveniente do sangue o mecanismo de conservação dos calor nos seres animais.

Procura melhorar e incrementar a produção francesa de salitre – que entre 1776 e 1788 chega a dobrar; orienta em Essones o aprimoramento técnico da agricultura. Lavoisier não teve, porém, a mesma lucidez nos assuntos políticos e sociais. Empenhou-se em medidas de caráter reformista, as quais, em face das transformações que abalavam os próprios alicerces de sua sociedade, acabaram por levá-lo à guilhotina.

Anexo G: Do rato no gelo ao micro-joule

EoW.: Que fundamentos teóricos e instrumentais estão por detrás de técnicas como a calorimetria isotérmica de titulação e a calorimetria diferencial?

M.B.: Bom, a calorimetria em si é uma técnica muito antiga. O primeiro calorímetro que se conhece era de Lavoisier, em que ele tinha um ratinho num banho de gelo. Quando o animal se mexia, libertava-se calor e o gelo derretia. Lavoisier pesava a quantidade de água resultante, relacionando a actividade do animal com a quantidade de água final. Portanto, a ideia de medir calor já existe há muitos anos porque quase todos os processos envolvem ou a libertação ou a absorção de calor. O problema, muitas vezes, é sabermos o que fazer com a informação que o calorímetro nos dá, pois o calor é algo relativamente inespecífico. É por esta razão que precisamos de outras técnicas que nos dêem uma informação localizada para nos ajudar a perceber o que medimos (normalmente, uma quantidade global).

Anexo H: Erros Aleatórios e Sistemáticos

Os erros nas ciências experimentais são fundamentalmente de três tipos:

- Erros grosseiros
- Erros sistemáticos
- Erros aleatórios

Os erros grosseiros podem ser provocados por falhas ocasionais e/ou anormais dos instrumentos, do observador ou doutros parâmetros intervenientes. São normalmente facilmente detectáveis quer porque produzem medições substancialmente fora do esperado, ou por identificação do agente causador do erro. Como consequência exigem a repetição da experiência. São exemplo a falha decorrente no decurso da experiência, reagentes em más condições, alteração de factores supostamente controlados.

Os erros sistemáticos são entre outros, normalmente decorrentes de má condução da experiência, má calibração dos instrumentos, descuidos de planeamento. Em qualquer dos casos resultam na distorção da medição, alterando todos os resultados causando um desvio acentuado do valor correcto. Suponhamos que uma dada experiência é conduzida em diversos dias e o resultado depende das condições atmosféricas, como por exemplo a humidade. Não sendo esta constante é natural que não estando este factor controlado contribua para a distorção dos resultados. Outro exemplo pode ser considerado pensando numa análise onde uma dada mistura é feita num recipiente, sendo a experiência replicada para uma mesma amostra, a não limpeza do recipiente pode contribuir para a alteração da concentração dos reagentes, provocando sucessivas distorções nos resultados.

Erros aleatórios são naturalmente decorrentes da própria experiência, uma vez que o rigor absoluto ou reprodução exacta dos valores em sucessivas medições não são de esperar. Praticamente todo o trabalho experimental, ainda que muito dele automatizado, está sujeito a pequenas variações, pois mesmo a instrumentação tem limites quanto ao número de dígitos significativos do valor que pretende quantificar.

Is a calorie a calorie?¹⁻⁴

Andrea C Buchholz and Dale A Schoeller

ABSTRACT

The aim of this review was to evaluate data regarding potential thermodynamic mechanisms for increased rates of weight loss in subjects consuming diets high in protein and/or low in carbohydrate. Studies that compared weight loss and energy expenditure in adults consuming diets high in protein and/or low in carbohydrate with those in adults consuming diets low in fat were reviewed. In addition, studies that measured the metabolizable energy of proteins, fats, and carbohydrates were reviewed. Diets high in protein and/or low in carbohydrate produced an ≈ 2.5 -kg greater weight loss after 12 wk of treatment. Neither macronutrient-specific differences in the availability of dietary energy nor changes in energy expenditure could explain these differences in weight loss. Thermodynamics dictate that a calorie is a calorie regardless of the macronutrient composition of the diet. Further research on differences in the composition of weight loss and on the influence of satiety on compliance with energy-restricted diets is needed to explain the observed increase in weight loss with diets high in protein and/or low in carbohydrate. *Am J Clin Nutr* 2004;79(suppl):899S-906S.

KEY WORDS Weight loss, energy metabolism, protein, Atkins diet

INTRODUCTION

High-protein diets, low-carbohydrate diets, and combined high-protein and low-carbohydrate diets have been highly popularized, and this is particularly true of the Atkins diet (1). This is not an entirely new phenomenon because both the high-protein diet and the protein-sparing modified fast have been popular in the not-too-distant past (2-9). As a consequence of this more recent interest, however, several controlled trials were performed to test the efficacy of these diets (10-18). Despite the initial skepticism of many investigators, these recent studies found that high-protein and/or low-carbohydrate diets do yield greater weight losses after 3-6 mo of treatment than do low-fat diets (10-13).

We identified 9 studies of free-living adults in which weight losses in subjects consuming diets high in protein and/or low in carbohydrate were compared with those in subjects consuming diets high in carbohydrate and/or low in fat (**Table 1**). Of these studies, 6 lasted ≥ 12 wk. On average, consumption of the high-protein and/or low-carbohydrate diets resulted in 12-wk and 24-wk weight losses that were 2.5 ± 1.8 ($\bar{x} \pm SD$) and 4.0 ± 0.4 kg greater, respectively, than those that resulted from consumption of the high-carbohydrate and/or low-fat control diets. If these weight losses are assumed to have the typical composition of 80% fat and 20% fat-free mass (19), then this difference

in weight can be estimated to reflect a 19 500-31 300-kcal difference in energy balance, or 186-233 kcal/d. These findings, however, are enigmatic because the energy intakes of the treatment groups in most studies were similar. This has caused several investigators to ask whether a calorie is indeed a calorie or whether a calorie is dependent on the macronutrient composition of the diet. We herein review the possible explanations for this difference in energy balance.

THERMODYNAMICS

A calorie, by its simplest definition, is a unit of energy and is equivalent to 4.184 absolute J. In the popular press and in the labeling of food products in the United States, a food calorie actually refers to a kilocalorie, or 1000 cal. That is, 1 food cal equals 1 kcal, or the amount of energy needed to raise 1 kg water from 15 to 16 °C.

From a thermodynamic viewpoint, a calorie is of course a calorie. The first law of thermodynamics states that energy can be neither created nor destroyed, but only transformed. Thus, the human body is constantly transforming energy—in this case, kilocalories—by combusting foodstuffs to produce heat. Although this concept is widely held today, our knowledge of life as a combustion process is limited to the last 2-3 centuries and arose from a very old and fundamental question. Because humans and animals are warm and animal heat is the essence of being alive, that question, as variously phrased, was, What is the innate fire, the vital force, animal heat (20)? The Greek philosophers Plato, Aristotle, and Hippocrates and the Roman physician Galen thought that the innate fire was in the heart and that it was somehow related to food, but the scientific answer to this question arose, in part, only in the latter half of the 18th century from the work of Lavoisier in France (21, 22). Lavoisier's experiments involved the first-ever animal calorimeter, a device used to measure heat production. The outer shell of the calorimeter was packed with snow, which melted to maintain a constant

¹ From the Department of Nutritional Sciences, University of Wisconsin-Madison.

² Presented at the ASNS/ASCN Public Information Committee Symposium "The Weight Debate: Balancing Food Composition and Physical Activity," held in Washington, DC, at Experimental Biology 2004, April 19, 2004.

³ Supported in part by NIH grant DK30031 (to DAS) and research funds from the Institute for Molecular Virology at the University of Wisconsin-Madison (to ACB).

⁴ Reprints not available. Address correspondence to DA Schoeller, Department of Nutritional Sciences, University of Wisconsin-Madison, 1415 Linden Drive, Madison, WI 53706. E-mail: dschoell@nutrisci.wisc.edu.

TABLE 1

Comparison of weight losses attained with consumption of high-protein (HP) and/or low-carbohydrate (LC) diets with those attained with consumption of high-carbohydrate (HC) and/or low-fat (LF) diets¹

Study (reference)	Subjects	HP and/or LC diet	HC and/or LF diet	Length of study	Mean weight loss
<i>wk</i>					
Ad libitum energy intake ²					
Foster et al, 2003 (10)	63 obese men and women aged \approx 44 y (49 completed 12 wk, 42 completed 24 wk, and 37 completed 52 wk)	Total dietary energy intake not reported; subjects instructed to follow Atkins diet (1). Intake ad libitum.	Total dietary energy intake not reported; men and women instructed to consume 1500–1800 and 1200–1500 kcal/d, respectively; both 15%P, 25%F, 60%C.	52	HP diet for 12 wk, 6.7 kg; HC diet for 12 wk, 2.6 kg; difference: $P = 0.001$ HP diet for 24 wk, 6.9 kg; HC diet for 24 wk, 3.1 kg; difference: $P = 0.02$ HP diet for 52 wk, 4.3 kg; HC diet for 52 wk, 2.4 kg; difference: $P = 0.26$
Samaha et al, 2003 (13)	132 severely obese men and women aged 54 ± 9^3 y (79 completed 24 wk)	1630 ± 894 kcal/d (22%P, 41%F, 37%C); intake ad libitum.	1576 ± 760 kcal/d (16%P, 33%F, 51%C); intake fixed.	24	HP diet, 5.8 ± 8.6 kg; HC diet, 1.9 ± 4.2 kg; difference: $P = 0.002$
Skov et al, 1999 (11)	50 overweight and obese men and women aged 18–55 y (46 completed 24 wk)	0–12 wk, 2055 kcal/d (25%P, 29%F, 46%C); 12–24 wk, 2223 kcal/d (24%P, 29%F, 47%C); intake ad libitum.	0–12 wk, 2533 kcal/d; 12–24 wk, 2677 kcal/d; both phases 12%P, 29%F, 59%C; intake ad libitum.	24	HP diet for 12 wk, 7.5 kg; HC diet for 12 wk, 5.0 kg; difference: $P < 0.02$ HP diet for 24 wk, 8.7 kg; HC diet for 24 wk, 5.0 kg; difference: $P = 0.0002$
Brehm et al, 2003 (12)	53 obese women aged 31–59 y (42 completed 24 wk)	12 wk, 1156 kcal/d (28%P, 57%F, 15%C), 24 wk, 1302 kcal/d (23%P, 46%F, 30%C); intake ad libitum.	12 wk, 1245 kcal/d (18%P, 28%F, 54%C); 24 wk, 1247 kcal/d (18%P, 29%F, 53%C); intake fixed.	24	HP diet for 12 wk, 7.6 ± 0.7 kg; HC diet for 12 wk, 4.2 ± 0.8 kg; difference: $P < 0.001$ HP diet for 24 wk, 8.5 ± 1.0 kg; HC diet for 24 wk, 3.9 ± 1.0 kg; difference: $P < 0.001$
Fixed energy intake ⁴					
Luscombe et al, 2003 (16)	36 obese men and women aged 34–65 y	Energy restriction for 12 wk, 1520 kcal/d energy balanced for 4 wk, 1928 kcal/d; both phases 27%P, 27%F, 45%C.	Energy restriction for 12 wk, 1592 kcal/d (16%P, 27%F, 57%C) energy balanced for 4 wk, 1968 kcal/d (15%P, 28%F, 57%C).	16	HP diet, 7.9 ± 1.1 kg ($\bar{x} \pm$ SEM); HC diet, 8.0 ± 0.7 kg; difference: NS
Luscombe et al, 2002 (18)	32 obese men and women aged \approx 63 y (26 completed 8 wk)	Energy restriction for 8 wk, 1585 ± 42 kcal/d ($\bar{x} \pm$ SEM; 28%P, 28%F, 45%C); energy balanced for 4 wk, 1844 ± 78 kcal/d (28%P, 28%F, 43%C).	Energy restriction for 8 wk, 1583 ± 62 kcal/d ($\bar{x} \pm$ SEM; 16%P, 26%F, 55%C); energy balanced for 4 wk, 1777 ± 130 kcal/d (16%P, 26%F, 56%C).	12	HP diet, 4.9 ± 0.4 kg ($\bar{x} \pm$ SEM); HC diet, 4.3 ± 0.7 kg; difference: $P = 0.6$
Layman et al, 2003 (15)	24 overweight women aged 45–56 y	1670 ± 47 kcal/d ($\bar{x} \pm$ SEM; 30%P, 29%F, 41%C)	1659 ± 40 kcal/d ($\bar{x} \pm$ SEM; 16%P, 12%F, 58%C)	10	HP diet, 7.5 ± 1.4 kg ($\bar{x} \pm$ SEM); HC diet, 7.0 ± 1.4 kg; difference: NS
Baba et al, 1999 (14)	13 obese men	\approx 1790 kcal/d (45%P, 30%F, 25%C)	\approx 1763 kcal/d (12%P, 30%F, 58%C)	4	HP diet, 8.3 ± 0.7 kg ($\bar{x} \pm$ SEM); HC diet, 6.0 ± 0.6 kg; difference: $P < 0.05$
Piatti et al, 1994 (17)	30 obese women aged 40 ± 3 y (25 completed 3 wk)	800 kcal/d (45%P, 20%F, 35%C)	800 kcal/d (20%P, 20%F, 60%C)	3	HP diet, 4.5 ± 0.4 kg ($\bar{x} \pm$ SEM); HC diet, 6.4 ± 0.9 kg; difference: NS

¹ P, dietary protein; F, dietary fat; C, dietary carbohydrate. Intakes of P, F, and C are expressed as percentages of total energy intake.

² For at least one intervention group.

³ $\bar{x} \pm$ SD (all such values) unless otherwise noted.

⁴ For both intervention groups.

temperature of 0 °C around an inner shell filled with ice. In the core of the inner shell was a wire cage housing a guinea pig. As the ice melted from the heat produced by the guinea pig, the water flowed out of the calorimeter and was collected and weighed. Each kilogram of melted ice water represented 80 kcal heat given

off by the animal. Lavoisier noted that, in 10 h, the guinea pig melted 0.37 kg ice, thus producing 29.6 kcal heat (0.37 kg \times 80 kcal heat/kg). He concluded, “la respiration est donc une combustion.” That is, respiratory gas exchange is a combustion, like that of a candle burning.

Across the English Channel, Crawford was also conducting experiments on the heat of combustion in animals. Crawford noted that a given portion of pure air is "altered" by the respiration of an animal and that the extent of this alteration is nearly equal to that produced by combustion of an amount of wax or charcoal that used the same volume of oxygen during combustion. That is, the amount of heat produced per unit of oxygen consumed is nearly the same for animal catabolism as it is for the combustion of inanimate material (23). Lavoisier further concluded that a flame and an animal both consume oxygen, which combines with organic substance to release water and carbon dioxide. Thus, Lavoisier and Crawford showed that from a purely thermodynamic point of view, a calorie is indeed a calorie.

METABOLIZABLE ENERGY

The human body, however, is not a perfect engine, and thus the thermodynamics may not be so pure. It is now known that the energy liberated from the combustion of a food is not identical to the energy available to the body from consumption of that food. This is the concept of "metabolizable energy," or the difference between the gross energy (as measured by bomb calorimetry) of consumed food and the energy contained in feces and urine (also measured by bomb calorimetry) (24). The systematic investigation of the gross energy content of food and of the availability of that energy can be credited to Rubner in Germany and to Atwater in the United States. Both scientists' work is described in detail by Widowson (25). Using a bomb calorimeter, Rubner measured the heats of combustion of many different proteins, fats, and carbohydrates found in individual foods. He thus determined the energy density of dietary fat to be 9.3 kcal/g on the basis of the mean combustion values for olive oil (9.384 kcal/g), animal fat (9.372 kcal/g), and butterfat (9.179 kcal/g). The energy density of dietary carbohydrate (specifically of starch and sugar in a mixed diet) was determined to be 4.1 kcal/g on the basis of the average combustion values for glucose (3.692 kcal/g), lactose (3.877 kcal/g), sucrose (3.959 kcal/g), and starch (4.116 kcal/g), which were weighted for their average contribution to a mixed diet. Rubner, however, made no allowance for fecal losses in deriving his calorie-conversion factors for fat and carbohydrate. He did, however, conclude that the heat of combustion of protein in a bomb calorimeter is higher than the energy value available to the host because the body oxidizes protein only to urea, creatinine, uric acid, and other nitrogenous end products, which can themselves be further oxidized in a bomb calorimeter. From urinary and fecal combustion in one subject, Rubner determined that the loss of energy from the nitrogenous substances in urine and feces totaled 23% of energy intake, 16.3% from meat sources and 6.9% from vegetable sources. Thus, meat and vegetable protein differed in their metabolizable energy densities: the former provided 4.23 kcal/g and the latter provided 4.30 kcal/g (after correction for the heat of combustion of nitrogenous end products in urine and losses of nitrogen in feces). Assuming that 60% of dietary protein was from animal sources and 40% from vegetable sources and recognizing that the energy content of wheat and rye protein ("the most important sources of vegetable protein") was overestimated by 7.9% because of the higher nitrogen content in wheat and rye protein than in animal protein, Rubner suggested that 4.1 kcal/g be used as an average factor for determining the energy content of dietary protein. Thus, Rubner showed that a calorie is a calorie; however, he also showed that the human body cannot extract all the calories liberated from combustion of a food

TABLE 2

Atwater factors for heat of combustion, coefficient of availability, and "available energy" for nutrients in a mixed diet

Macronutrient	Heat of combustion	Coefficient of availability	Available energy
	<i>kcal/g</i>	<i>%</i>	<i>kcal/g total nutrients</i>
Protein	5.65	92	4.0 ¹
Fat	9.40	95	8.9
Carbohydrate	4.10	97	4.0

¹ Corrected for unoxidized material in the urine, ie, (5.65 kcal/g × 0.923) – 1.25 kcal/g.

and that macronutrients differ according to their chemical composition in the number of calories per unit of weight.

With Bryant, Atwater extended Rubner's work by studying the availability of the other macronutrients. Data from human digestion experiments were combined with other data in the literature to devise "coefficients of availability" (defined as intake minus fecal excretion divided by intake) for protein, fat, and carbohydrate. Atwater and Bryant applied these coefficients of availability to the heat of combustion of "mixed" diets that were typical of the time (consisting of foods such as beef, butter, ginger snaps, parched cereal, rye bread, baked beans, and canned pears) and were consumed by 3 adult male subjects. The foods consumed, as well as the subjects' urine and feces, were collected and analyzed for nitrogen and fat content; the difference between total organic matter and the sum of protein and fat was taken to represent carbohydrate. An additional correction was made for protein: for each gram of nitrogen in urine, there was sufficient unoxidized matter to yield an average of 7.9 kcal, or 1.25 kcal/g absorbed protein (7.9 divided by 6.25). Thus, after correction for the coefficient of availability, 1.25 kcal/g was subtracted from the heat of combustion of protein. The calculated availability of the mixed diets agreed closely with the actual availability as found by experiment.

The energy values obtained by Atwater and Bryant's experiments, to which we refer today as the Atwater factors, are presented in **Table 2**. The metabolizable energy values in the right column, ie, 4, 9, and 4 kcal/g protein, fat, and carbohydrate, respectively, are more appropriately known as the Atwater general factors for metabolizable energy and were proposed for application to mixed diets of similar composition to those used in Atwater's experiments. With the use of the Atwater general factors, metabolizable energy is calculated as $4.0P + 9.0F + 4.0TC$, where P is protein ($P = 6.25 \times$ nitrogen; in g), F is fat (in g), and TC is total carbohydrate (in g, calculated by dry weight difference). Not only have these factors been applied to the total amounts of protein, fat, and carbohydrate in a mixed diet, as Atwater and Bryant had intended, but they have also been used, and continue to be used, in assessing the energy value of individual foods.

At first glance, calculated metabolizable energy would appear to be equivalent to measured metabolizable energy. The work of Atwater and Bryant, however, clearly showed that these factors were average values. Although the general factors could be used to calculate the metabolizable energy of a mixed diet, they were in error to some degree for almost any particular single food item. This error results from differences in chemical structure that can alter the gross energy per unit weight by up to several percent and, to a slightly larger degree, from differences in availability. Thus,



TABLE 3

Comparison of gross energy and measured and calculated metabolizable energy between 2 diets with different fiber content that were fed to 12 healthy, free-living men for 5 wk¹

	High-fiber diet ²		Low-fiber diet ³	
	Value	Difference from measured metabolizable energy	Value	Difference from measured metabolizable energy
Gross energy	kcal/d 3069 ± 448 ⁴	kcal (%) 360 (13.3)	kcal/d 3032 ± 490	kcal (%) 249 (8.9)
Measured metabolizable energy	2709 ± 402		2783 ± 461	
Metabolizable energy (Atwater general factors)	2925 ± 427	216 (8.0)	2894 ± 468	111 (4.0)
Metabolizable energy (Atwater specific factors)	2892 ± 422	183 (6.8)	2927 ± 5472	144 (5.2)

¹ Adapted from reference 29.

² Containing 37 g fiber and 14% of energy from protein, 33% from fat, and 53% from carbohydrate.

³ Containing 16 g fiber and 14% of energy from protein, 36% from fat, and 50% from carbohydrate.

⁴ $\bar{x} \pm SD$ (all such values).

although a calorie is still a calorie from a thermodynamic point of view, calculations of the metabolizable energy of a diet that are obtained by using the Atwater general factors are not exact and could thus introduce an error in the calculated metabolizable energy content of a particular food or diet. In recognition of this, a modification of the general factors, the Atwater specific factors, was devised in the mid-1950s for specific classes of foods to account for the differences in the average digestibility of different food groups and thus reduce this potential for error (26).

The Atwater general factors, however, continue to be commonly used. In 1970 Southgate and Durnin (27) tested the Atwater general factors and determined that they were still valid, with one exception. Large amounts of unavailable dietary carbohydrate resulted in increased excretion of fecal fat, nitrogen, and energy, and these findings were subsequently confirmed by other researchers (28–31). Thus, Southgate and Durnin (27) found that the Atwater protein and fat factors overestimate the energy derived from these constituents. Others have since found that the Atwater general factors overestimate the measured metabolizable energy of mixed diets, especially those high in dietary fiber, by a mean ($\pm SD$) of $6.7 \pm 4.4\%$ (range: 1.2–18.1%) (28–30, 32–35). The reasons hypothesized to explain the effect of dietary fiber on metabolizable energy are many. Dietary fiber may decrease the transit time of food in the intestine (resulting in less time for digestion and absorption), increase bulk and water-holding capacity (reducing the rate of diffusion of digestion products toward the intestinal mucosal surface for absorption), or cause mechanical erosion of the mucosal surface (leading to increased endogenous material) (29, 36). Wisker and Feldheim (28) also note that in contrast with the energy content of protein and fat, the energy content of dietary fiber is liberated by fermentation. Thus, factors affecting the microbial degradation of dietary fiber—the chemical structure of nonstarch polysaccharides, the solubility and degree of lignification of the fiber components, and physiologic factors such as the composition of the colon microflora and the transit time—may affect metabolizable energy (28). This may be the reason why the Atwater general factors were found to overestimate measured metabolizable energy to a greater extent for diets high in nonavailable fiber than for diets high in available fiber (overestimations of 7.0% and 2.6%, respectively; $P < 0.05$) (35). Together, findings from the above studies show that not all dietary carbohydrates provide 4 kcal/g.

The differences between the general Atwater factors, the specific Atwater factors, and true metabolizable energy might explain some of the difference in weight loss observed after consumption of 2 diets with different fiber content. For example, Miles et al (29) carefully determined the metabolizable energy of 2 diets, one with 16 g fiber and one with 37 g fiber (Table 3). If the energy intakes in this study were extrapolated downward to 2 weight-loss diets each providing 1500 metabolizable kcal/d, one high and the other low in fiber, the Atwater general and specific factors would overestimate the measured metabolizable energy of the high-fiber diet by 120 and 102 kcal, respectively. Similarly, for the low-fiber diet, the Atwater general factors would overestimate metabolizable energy intake by 60 kcal, and the Atwater specific factors by 78 kcal. Thus, if a weight-loss study is performed and the energy intake of the 2 diets is calculated on the basis of the macronutrient content of the diets and the Atwater general factors, the 2 diets would differ in measured metabolizable energy by ≈ 60 kcal/d (120 – 60). If one assumes that weight loss averages 80% fat by weight, then this error could account for a difference in weight loss of 0.008 kg/d, or 0.6 kg over 12 wk. If the energy intakes were calculated by using the Atwater specific factors or tabulated food values from the US Department of Agriculture *Agriculture Handbook no. 8* (37), which are based on the Atwater specific values, then the 2 diets would differ by 24 kcal/d (102 – 78), and the weight-loss effect would be 0.003 kg/d, or 0.3 kg over 12 wk. This error, however, does not bring into question the thermodynamics of a calorie being a calorie, but it does point to the limits of our ability to determine the exact metabolizable energy intake from a given diet.

ENERGY EXPENDITURE

A second potential mechanism through which diets differing in macronutrient composition can produce differences in energy balance and hence weight loss is a change in energy expenditure. For example, if a particular diet were to increase energy expenditure relative to another diet, then for the same energy intake, energy balance would be more negative for the former diet, and weight loss would probably be greater. Although the most important consideration of energy expenditure with regard to energy balance is total energy expenditure, it is also helpful to look at the components of energy expenditure, ie, resting metabolic rate, the



thermic effect of food, and energy expended in physical activity, to understand the mechanism through which macronutrients can alter energy expenditure.

One difficulty in comparing the effects of macronutrients on energy expenditure is the problem of being unable to manipulate only one macronutrient at a time under the experimental restriction of eucaloric feeding. Ten studies of energy expenditure measured in a whole-room calorimeter have been performed; in these studies, protein intake was held constant, and the percentages of energy from fat and carbohydrate were varied (38–47). The fat content of the low-fat diets used in these studies ranged from 3% to 20% of energy, and the fat content of the high-fat diets ranged from 40% to 60% of energy; the protein content was held at 10%, 15%, or 20% of energy. When the protein content was held constant and fat was substituted for carbohydrate, the mean 24-h energy expenditure of the control groups did not differ. Two studies (43, 46) also included a postobese subgroup, in whom 24-h energy expenditure decreased 75–80 kcal/d after consumption of the high-fat diet. When the results of all 10 studies were averaged, the difference in 24-h energy expenditure between the high-carbohydrate and high-fat diets was not different from zero ($\bar{x} \pm \text{SD}$: -19 ± 54 kcal/d).

Resting or sleeping metabolic rates were reported in 7 of these studies (41–47) and were found not to differ between the 2 diets ($\bar{x} \pm \text{SD}$: -21 ± 77 kcal/d). The thermic effect of food was measured in 2 studies (43, 45) and was 58 kcal/d lower with the high-fat diet in one study (45) and tended to be higher with the high-fat diet in the other (43). This topic was also reviewed by Eisenstein et al (48); the average effect of replacing fat (50% of energy) with carbohydrate was 40 kcal/d. Another study was performed in which total energy expenditure was measured by doubly labeled water, and thus the study provided greater freedom for the subjects to expend energy in physical activity (49). This was a crossover study comparing diets in which the protein content was held at 10% of energy, and the carbohydrate content was set at either 7% or 83% of energy. Energy expenditure was measured with doubly labeled water in the free-living participants. Under these conditions, total energy expenditure for the low-carbohydrate diet was 365 kcal/d lower than that for the low-fat diet, but resting metabolic rate and the thermic effect of a meal did not differ significantly between the 2 diets, which indicates that the difference in total energy expenditure was due to a reduction in the energy expended in physical activity.

Although the above studies provide some evidence of a change in the thermic effect of food when fat is substituted for carbohydrate, the magnitude of this change is usually small, and the direction is opposite to the one that would be required to explain a greater weight loss after consumption of a low-carbohydrate diet. This change in the thermic effect of a meal, however, did not translate into a lower total energy expenditure, except when the carbohydrate intake was reduced to a ketogenic level (7% of calories). The reason for this decrease is unknown, but the authors speculated that it was due to reduced physical activity that was secondary to low glycogen stores.

There are fewer studies of the effect of changes in the percentage of energy from protein on total energy expenditure than there are of the effect of changes in total energy intake. The effect of changes in the percentage of dietary energy from protein on the thermic effect of food has been reviewed recently (48). On the basis of a meta-analysis, it was concluded that the thermic effect of food increases ≈ 7 kcal/1000 kcal of ingested food for each

increase of 10 percentage points in the percentage of energy from protein. Thus, if a subject is instructed to consume a 1500-kcal/d energy-restricted diet with 35% of energy from protein, then the thermic effect of food will be 21 kcal/d higher than if protein contributes only 15% of the dietary energy. Two studies also showed that a high-protein diet is associated with a higher resting metabolic rate. Mikkelsen et al (50) provided participants with a eucaloric diet having 29% or 11% of energy from protein and found that the resting metabolic rate was 51 kcal/d higher with the 29% protein diet. Whitehead et al (47) instructed participants to consume a diet that was energy restricted by $\approx 50\%$ and that had either 36% or 15% of energy from protein; the sleeping metabolic rate was 44 kcal/d higher with the high-protein diet. These investigators also measured 24-h energy expenditure by using a room calorimeter and reported that expenditure was 71 kcal/d higher with the high-protein diet ($P < 0.05$), which was in agreement with the increase in sleeping metabolic rate and the predicted increase in the thermic effect of food.

Thus, although substituting carbohydrate for fat in the diet does not appear to alter total energy expenditure, increasing protein intake to 30–35% of energy does increase energy expenditure. The increase, however, is only ≈ 70 kcal/d, or 2.7% of a median 2550-kcal/d total energy expenditure for an adult. If the difference in energy expenditure is assumed to be proportionally reduced with a 1500-kcal/d energy-restricted diet, then the increase in energy expenditure with the higher protein diet would be 41 kcal/d. Given identical energy intake, however, this would increase weight loss by ≈ 0.04 kg/wk, or 0.44 kg over a 12-wk course of weight-loss treatment. Note, however, that no measurements have been made by using doubly labeled water in free-living subjects to determine whether changes in energy expenditure from physical activity occur. Inclusion of measures of total energy expenditure in future studies is recommended to provide these data.

IS A CALORIE A CALORIE?

The effects of metabolizable energy and diet-induced changes in energy expenditure indicate that having 2 groups of subjects consume 2 different energy-restricted diets could introduce a different energy imbalance. Should this, however, be considered evidence that a calorie is not a calorie when comparing macronutrients? Dietary intakes calculated by using the Atwater general factors of 4, 9, and 4 kcal/g protein, fat, and carbohydrate, respectively, may be in error with respect to metabolizable energy content. This is particularly true for a high-fiber diet, in which incomplete absorption of the fiber reduces the metabolizable energy provided to the body. This is because the Atwater general factors are not exact constants for calculation of metabolizable energy. Indeed, that is one reason why the food tables from the US Department of Agriculture are calculated by using the Atwater specific factors. As reviewed above, however, even these latter values have been found to overestimate metabolizable energy by 3–7%, particularly when the fiber content of the diet is high. However, this overestimation would lead to a prediction of only a 0.2–0.6-kg weight difference over a 12-wk treatment for a 21-g difference in fiber intake. In addition, diets that are specially formulated from a small number of foods or from isolated proteins, fats, and carbohydrates can also differ in metabolizable energy from the metabolizable energy content calculated by using the Atwater factors because, as stated above,



the Atwater factors are average values for a mixed diet, and individual nutrients do deviate from the mean by a few percent. These effects, however, should not be interpreted as a thermodynamic advantage of one diet over another. The difference in energy can be totally explained by the increase in fecal energy, and the reality is that the difference is actually an error in calculating the metabolizable energy of the diets.

Of course, the increased energy expenditure associated with increased protein intake also does not violate the laws of thermodynamics, because the energy is conserved. It does, however, come close to the spirit of the argument that a calorie is not a calorie, because feeding diets that induce a difference in energy expenditure can introduce a difference in energy balance and thus a difference in weight loss. Of the macronutrients, only protein has been found to have this effect, but the magnitude of this effect is small and perhaps accounts for a 0.8-kg difference in weight loss between diet treatments over 12 wk. This difference in predicted weight loss could only account for one-third of the average greater weight loss of 2.5 kg reported for a 12-wk high-protein and/or low-carbohydrate weight-loss diet and thus should not be taken as evidence that a calorie is not a calorie.

OTHER EXPLANATIONS FOR DIFFERENCES IN WEIGHT LOSS

If a calorie is a calorie, then what other factors could account for the reported differences in weight loss between either high-protein or low-carbohydrate diets and low-fat diets? One obvious explanation is a difference in the composition of the weight loss. A greater loss of solids or water from fat-free mass for one treatment than for a second treatment would result in greater weight loss with the former treatment. One particular factor for a low-carbohydrate diet is, of course, the loss of glycogen stores and associated water, which can be as great as 2 kg (51). In this regard, note that the 2 short studies (3 and 4 wk; references 14 and 17 in Table 1) of weight loss with a high-protein and/or low-carbohydrate diet found an \approx 2-kg greater weight loss with the high-protein and/or low-carbohydrate diet than with the high-carbohydrate and/or low-fat diet, which is comparable to the average difference in weight loss in the 10–12-wk studies. This suggests that the difference in weight loss is an early event and is not one that increases with time; thus, this difference is more consistent with a rapid loss of extra water than with a loss of fat mass. Furthermore, the one 12-mo study (10) reported that the difference in weight loss between the 2 diets decreased after 3 mo, which is when the participants should have been adding back some carbohydrate to the low-carbohydrate diet (1) and would have been expected to regain the weight lost due to glycogen and water loss. Three studies (11, 12, 15), however, did measure changes in body composition after \geq 10 wk of treatment, and the composition of the weight lost with the high-protein and/or low-carbohydrate diet was quantitatively similar to that of the weight lost with the control diet, which reduces the likelihood that the difference in weight loss typically reported is simply water weight.

Participants with lower initial relative fatness lose more fat-free mass per unit of weight loss than do those with higher initial relative fatness (19), and men may lose more fat-free mass per unit of weight loss than do women (52). These differences could confound weight-loss results if the 2 diet treatment groups in a study are not well matched. Because fat loss and preservation of

fat-free mass are important goals in the treatment of obesity through weight loss, future comparisons between weight-loss treatments should include a measure of change in body composition to provide more specific information about the quality of the weight loss.

Another important consideration in clinical trials comparing weight-loss treatments is the accuracy of the participants' energy intake data. For studies in which intake is prescribed and actual intake is assumed to equal the prescription or in which intake is calculated from self-reported diaries, actual intakes are almost certainly higher than prescribed or reported intakes (53–57) because participants frequently underreport their energy intake. Even if meals are provided, noncompliance can occur and dietary intakes are likely to be higher than prescribed. However, this higher intake may not be apparent from the diet records because of underreporting and the tendency to report an intake similar to the intake prescription (53, 56).


Finally, there is no reason to speculate that underreporting is any greater for one diet treatment than for another unless there is a difference in satiety between the meals. Preliminary evidence, which was comprehensively reviewed by Yao and Roberts (58) and Eisenstein et al (48), indicates that both protein and a low energy density of the diet increase satiety. Thus, subjects who consume a prescribed diet high in protein or fiber may be more compliant with the diet than are subjects who consume other diets, but this speculation has been confirmed by only one long-term study to date. Skov et al (11) instructed 2 groups of subjects to consume ad libitum amounts of a diet high in protein (25% of energy from protein and 46% from carbohydrate) or high in carbohydrate (12% of energy from protein and 59% from carbohydrate) for 6 mo. The subjects who consumed the high-protein diet reported that they consumed \approx 22% fewer calories and subsequently lost 2.7 kg more than did those who consumed the high-carbohydrate diet, which led the authors to conclude that protein had a higher satiating effect than did carbohydrate. Further research into the dietary factors that increase satiety and decrease energy intake in the long term is recommended.

CONCLUSION

We conclude that a calorie is a calorie. From a purely thermodynamic point of view, this is clear because the human body or, indeed, any living organism cannot create or destroy energy but can only convert energy from one form to another. In comparing energy balance between dietary treatments, however, it must be remembered that the units of dietary energy are metabolizable energy and not gross energy. This is perhaps unfortunate because metabolizable energy is much more difficult to determine than is gross energy, because the Atwater factors used in calculating metabolizable energy are not exact. As such, our food tables are not perfect, and small errors are associated with their use.

In addition, we concede that the substitution of one macronutrient for another has been shown in some studies to have a statistically significant effect on the expenditure half of the energy balance equation. This has been observed most often for high-protein diets. Evidence indicates, however, that the difference in energy expenditure is small and can potentially account for less than one-third of the differences in weight loss that have been reported between high-protein or low-carbohydrate diets and high-carbohydrate or low-fat diets. As such, a calorie is a calorie. Further



research is needed to identify the mechanisms that result in greater weight loss with one diet than with another. 

ACB and DAS shared the tasks of drafting and revising the manuscript.

REFERENCES

- Atkins RC. Dr. Atkins' new diet revolution. New York: Avon Books, 1998.
- Figuroa-Colon R, von Almen TK, Franklin FA, Schuftan C, Suskind RM. Comparison of two hypocaloric diets in obese children. *Am J Dis Child* 1993;147:160–6.
- Stallings VA, Archibald EH, Pencharz PB, Harrison JE, Bell LE. One-year follow-up of weight, total body potassium, and total body nitrogen in obese adolescents treated with the protein-sparing modified fast. *Am J Clin Nutr* 1988;48:91–4.
- Wadden TA, Stunkard AJ, Day SC, Gould RA, Rubin CJ. Less food, less hunger: reports of appetite and symptoms in a controlled study of a protein-sparing modified fast. *Int J Obes* 1987;11:239–49.
- Palgi A, Read JL, Greenberg I, Hoefler MA, Bistrrian BR, Blackburn GL. Multidisciplinary treatment of obesity with a protein-sparing modified fast: results in 668 outpatients. *Am J Public Health* 1985;75:1190–4.
- Yang SP, Martin LJ, Schneider G. Weight reduction utilizing a protein-sparing modified fast. *J Am Diet Assoc* 1980;76:343–6.
- Alford BB, Blankenship AC, Hagen RD. The effects of variations in carbohydrate, protein, and fat content of the diet upon weight loss, blood values, and nutrient intake of adult obese women. *J Am Diet Assoc* 1990;90:534–40.
- Larosa JC, Fry AG, Muesing R, Rosing DR. Effects of high-protein, low-carbohydrate dieting on plasma lipoproteins and body weight. *J Am Diet Assoc* 1980;77:264–70.
- Hendler R, Bonde AA III. Very-low-calorie diets with high and low protein content: impact on triiodothyronine, energy expenditure, and nitrogen balance. *Am J Clin Nutr* 1988;48:1239–47.
- Foster GD, Wyatt HR, Hill JO, et al. A randomized trial of a low-carbohydrate diet for obesity. *N Engl J Med* 2003;348:2082–90.
- Skov AR, Toubro S, Ronn B, Holm L, Astrup A. Randomized trial on protein vs carbohydrate in ad libitum fat reduced diet for the treatment of obesity. *Int J Obes Relat Metab Disord* 1999;23:528–36.
- Brehm BJ, Seeley RJ, Daniels SR, D'Alessio DA. A randomized trial comparing a very low carbohydrate diet and a calorie-restricted low fat diet on body weight and cardiovascular risk factors in healthy women. *J Clin Endocrinol Metab* 2003;88:1617–23.
- Samaha FF, Iqbal N, Seshadri P, et al. A low-carbohydrate as compared with a low-fat diet in severe obesity. *N Engl J Med* 2003;348:2074–81.
- Baba NH, Sawaya S, Torbay N, Habbal Z, Azar S, Hashim SA. High protein vs high carbohydrate hypoenergetic diet for the treatment of obese hyperinsulinemic subjects. *Int J Obes Relat Metab Disord* 1999;23:1202–6.
- Layman DK, Boileau RA, Erickson DJ, et al. A reduced ratio of dietary carbohydrate to protein improves body composition and blood lipid profiles during weight loss in adult women. *J Nutr* 2003;133:411–7.
- Luscombe ND, Clifton PM, Noakes M, Farnsworth E, Wittert G. Effect of a high-protein, energy-restricted diet on weight loss and energy expenditure after weight stabilization in hyperinsulinemic subjects. *Int J Obes Relat Metab Disord* 2003;27:582–90.
- Piatti PM, Monti F, Fermo I, et al. Hypocaloric high-protein diet improves glucose oxidation and spares lean body mass: comparison to hypocaloric high-carbohydrate diet. *Metabolism* 1994;43:1481–7.
- Luscombe ND, Clifton PM, Noakes M, Parker B, Wittert G. Effects of energy-restricted diets containing increased protein on weight loss, resting energy expenditure, and the thermic effect of feeding in type 2 diabetes. *Diabetes Care* 2002;25:652–7.
- Forbes GB. Body fat content influences the body composition response to nutrition and exercise. *Ann N Y Acad Sci* 2000;904:359–65.
- Webb P. The measurement of energy expenditure. *J Nutr* 1991;121:1897–901.
- Webb P. Human calorimeters. Westport, CT: Praeger Publishers Division, Greenwood Press Inc, 1985:11–22.
- Kleiber M. Energy. In: Kleiber M, ed. *The fire of life: an introduction to animal energetics*. New York: Wiley & Sons, Inc, 1961:105–28.
- Kleiber M. Life as a combustion process. In: Kleiber M, ed. *The fire of life: an introduction to animal energetics*. New York: Wiley & Sons, Inc, 1961:3–8.
- Moe PW. Future directions for energy requirements and food energy values. *J Nutr* 1994;124(suppl):1738S–42S.
- Widdowson EM. Assessment of the energy value of human foods. London: Cambridge University Press, 1955.
- Merrill AL, Watt BK. Energy value of foods, basis and derivation. Agricultural handbook no. 74. Washington, DC: Human Nutrition Research Branch, Agricultural Research Service, US Department of Agriculture, 1955.
- Southgate DA, Durnin JV. Calorie conversion factors. An experimental reassessment of the factors used in the calculation of the energy value of human diets. *Br J Nutr* 1970;24:517–35.
- Wisker E, Feldheim W. Metabolizable energy of diets low or high in dietary fiber from fruits and vegetables when consumed by humans. *J Nutr* 1990;120:1331–7.
- Miles CW, Kelsay JL, Wong NP. Effect of dietary fiber on the metabolizable energy of human diets. *J Nutr* 1988;118:1075–81.
- Goranzon H, Forsum E, Thilen M. Calculation and determination of metabolizable energy in mixed diets to humans. *Am J Clin Nutr* 1983;38:954–63.
- Baer DJ, Rumpler WV, Miles CW, Fahey GC Jr. Dietary fiber decreases the metabolizable energy content and nutrient digestibility of mixed diets fed to humans. *J Nutr* 1997;127:579–86.
- Kruskall LJ, Campbell WW, Evans WJ. The Atwater energy equivalents overestimate metabolizable energy intake in older humans: results from a 96-day strictly controlled feeding study. *J Nutr* 2003;133:2581–4.
- Brown J, Livesey G, Roe M, et al. Metabolizable energy of high non-starch polysaccharide-maintenance and weight-reducing diets in men: experimental appraisal of assessment systems. *J Nutr* 1998;128:986–95.
- Miles CW. The metabolizable energy of diets differing in dietary fat and fiber measured in humans. *J Nutr* 1992;122:306–11.
- Goranzon H, Forsum E. Metabolizable energy in humans in two diets containing different sources of dietary fiber. Calculations and analysis. *J Nutr* 1987;117:267–73.
- Southgate DA. Fibre and the other unavailable carbohydrates and their effects on the energy value of the diet. *Proc Nutr Soc* 1973;32:131–6.
- US Department of Agriculture. Composition of foods: raw, processed, and prepared. Agriculture handbook no. 8. Washington, DC: US Government Printing Office, 1976–1988.
- Davy KP, Horton T, Davy BM, Bessessen D, Hill JO. Regulation of macronutrient balance in healthy young and older men. *Int J Obes Relat Metab Disord* 2001;25:1497–502.
- Roy HJ, Lovejoy JC, Keenan MJ, Bray GA, Windhauser MM, Wilson JK. Substrate oxidation and energy expenditure in athletes and nonathletes consuming isoenergetic high- and low-fat diets. *Am J Clin Nutr* 1998;67:405–11.
- Thomas CD, Peters JC, Reed GW, Abumrad NN, Sun M, Hill JO. Nutrient balance and energy expenditure during ad libitum feeding of high-fat and high-carbohydrate diets in humans. *Am J Clin Nutr* 1992;55:934–42.
- Hill JO, Peters JC, Reed GW, Schlundt DG, Sharp T, Greene HL. Nutrient balance in humans: effects of diet composition. *Am J Clin Nutr* 1991;54:10–7.
- Rumpler WV, Seale JL, Miles CW, Bodwell CE. Energy-intake restriction and diet-composition effects on energy expenditure in men. *Am J Clin Nutr* 1991;53:430–6.
- Lean ME, James WP. Metabolic effects of isoenergetic nutrient exchange over 24 hours in relation to obesity in women. *Int J Obes* 1988;12:15–27.
- Abbott WG, Howard BV, Ruotolo G, Ravussin E. Energy expenditure in humans: effects of dietary fat and carbohydrate. *Am J Physiol* 1990;258:E347–51.
- Verboeket-van de Venne WP, Westerterp KR. Effects of dietary fat and carbohydrate exchange on human energy metabolism. *Appetite* 1996;26:287–300.
- Astrup A, Buemann B, Christensen NJ, Toubro S. Failure to increase lipid oxidation in response to increasing dietary fat content in formerly obese women. *Am J Physiol* 1994;266:E592–9.
- Whitehead JM, McNeill G, Smith JS. The effect of protein intake on 24-h energy expenditure during energy restriction. *Int J Obes Relat Metab Disord* 1996;20:727–32.
- Eisenstein J, Roberts SB, Dallal G, Saltzman E. High-protein weight-loss diets: are they safe and do they work? A review of the experimental and epidemiologic data. *Nutr Rev* 2002;60:189–200.
- Bandini LG, Schoeller DA, Dietz WH. Metabolic differences in



- response to a high-fat vs. a high-carbohydrate diet. *Obes Res* 1994;2:348–54.
50. Mikkelsen PB, Toubro S, Astrup A. Effect of fat-reduced diets on 24-h energy expenditure: comparisons between animal protein, vegetable protein, and carbohydrate. *Am J Clin Nutr* 2000;72:1135–41.
51. Kreitzman SN, Coxon AY, Szaz KF. Glycogen storage: illusions of easy weight loss, excessive weight regain, and distortions in estimates of body composition. *Am J Clin Nutr* 1992;56(suppl):292S–3S.
52. Pietrobelli A, Allison DB, Heshka S, et al. Sexual dimorphism in the energy content of weight change. *Int J Obes Relat Metab Disord* 2002;26:1339–48.
53. Kempen KP, Saris WH, Westerterp KR. Energy balance during an 8-wk energy-restricted diet with and without exercise in obese women. *Am J Clin Nutr* 1995;62:722–9.
54. Heymsfield SB, Darby PC, Muhlheim LS, Gallagher D, Wolper C, Allison DB. The calorie: myth, measurement, and reality. *Am J Clin Nutr* 1995;62(suppl):1034S–41S.
55. Clark D, Tomas F, Withers RT, et al. Energy metabolism in free-living, 'large-eating' and 'small-eating' women: studies using $^2\text{H}_2(^{18})\text{O}$. *Br J Nutr* 1994;72:21–31.
56. Racette SB, Schoeller DA, Kushner RF, Neil KM. Exercise enhances dietary compliance during moderate energy restriction in obese women. *Am J Clin Nutr* 1995;62:345–9.
57. Mertz W, Tsui JC, Judd JT, et al. What are people really eating? The relation between energy intake derived from estimated diet records and intake determined to maintain body weight. *Am J Clin Nutr* 1991;54:291–5.
58. Yao M, Roberts SB. Dietary energy density and weight regulation. *Nutr Rev* 2001;59:247–58.



Introducción

Imaginemos nuestro mundo si no existiera la transferencia térmica. ¿Cómo serían nuestras casas sin un sistema de calefacción o de enfriamiento? No sería cómodo, ¿verdad? Y aunque nos parezca increíble, así era la vida hace poco más de un siglo y medio. Así, lograr una temperatura agradable en nuestros hogares o movilizarnos en un automóvil a nuestros sitios de labor son hechos explicables a través de los principios de la termodinámica. En términos muy generales, podemos afirmar, que la termodinámica es el estudio de la energía y sus transformaciones, conceptos muy familiares, particularmente en esas noches frías cuando tratamos de calentar nuestros hogares. Sin embargo, la energía en la forma de calor también significa mucho más que esos sistemas que utilizamos para conseguir el objetivo de calentar*.

El calor es una forma de energía que se pone de manifiesto en un cambio de estado y se transfiere de un sistema con temperatura alta a uno con temperatura menor, hasta que se alcanza el equilibrio térmico. Como la transferencia de calor tiene lugar en los procesos físicos, químicos y biológicos, quienes nos dedicamos a la medida del calor encontramos en éste una forma de hacer un seguimiento al sistema, ya sea que la generación del calor se realice de manera rápida o lenta, o que se trate de un sólido, un líquido, un sistema reaccionante o un sistema vivo. La medida del calor se hace entonces de manera global e involucra todos los procesos que puedan generar calor, consiguiendo así una suma de todos los efectos térmicos que tengan lugar; esto hace a la calorimetría una técnica no específica, pero muy útil en el registro continuo del proceso que está observándose. De esta manera, las nuevas técnicas de registro de datos permiten conocer la historia de lo que ocurre con el sistema que nos interesa.



Figura 1

Retrato de Lavoisier y su esposa.

Tomado de: <http://www.chem.yale.edu/~chem125/125/history99/2Pre1800/Lavoisier/David/Lavoisierdavid.htm>.

* Tomado del doctor Joseph Shepherd en: <http://www.its.caltech.edu/~sciwrite/journal03/shiekh.html>.

Calorímetros, su historia y desarrollos

Un calorímetro es un instrumento, sencillo o complejo, que nos permite medir el cambio en la energía que sufre un sistema después de operar en este un proceso, que puede ser físico, químico o biológico. Si nos detenemos a estudiar el avance de la termodinámica, nos daremos cuenta de que una herramienta importante a través de la historia, ha sido el calorímetro^{1,2}.

El primer calorímetro utilizado, con el propósito específico de medir calor, fue desarrollado en 1783 por Lavoisier y Laplace, quienes midieron el cambio en el calor de un cuerpo caliente, capaz de derretir una cierta cantidad de hielo; se esperaba entonces hasta que el cuerpo caliente estuviera a la temperatura del hielo, y después se determinaba la masa del hielo derretido³.

En ese mismo año, 1783, Antoine L. Lavoisier, químico cuyo retrato junto a su esposa aparece en la figura 1, y Pierre L. Laplace, matemático y físico, sacaron a la luz pública una declaración de las dos teorías rivales del calor en un

artículo publicado en común. Éstas eran las dos teorías por las cuales se enfrentaban tanto físicos como químicos del siglo XVIII. Para los físicos, el calor era el *viva del vis* (movimiento del vivir), mientras que para los químicos era un fluido material sutil, a menudo llamado calórico. La publicación precisó que hay varias consecuencias comunes a ambas teorías; la más importante de éstas es: la cantidad total de calor es constante en una mezcla simple.

Como lo podemos apreciar en los párrafos anteriores, la evolución y la medida del calor han inquietado desde hace mucho tiempo a la comunidad dedicada a la observación y al estudio de los fenómenos naturales; y hacemos énfasis en el aporte de Lavoisier a la calorimetría porque es uno de los científicos más representativos del siglo XVIII y que contribuyó en varios aspectos al avance de la química.

La construcción de calorímetros ha ayudado a entender la ciencia de la energía y sus transformaciones, incluso un experimento simple en el cual puede deducirse el cambio de calor que ocurre, y que implica el conocimiento y utilidad de conceptos como capacidad calorífica, entalpía del proceso, entalpía de reacción, potencia térmica, etcétera. Esto nos ha llevado, desde hace mucho tiempo, a la construcción de gran variedad

Cuadro 1. Calorímetros con compensación del efecto térmico.

Año	Autor	Determinación
1760	Black	Calor latente de fusión del hielo. Reporte de sus estudiantes.
1781	Wilke	Calorímetro de hielo. Determina el calor latente de fusión del hielo.
1783	Lavoisier y Laplace	Construyen el calorímetro de hielo y lo utilizan en medidas de calor de diferentes sistemas.
1870	Bunsen	Construye un calorímetro de hielo de alta precisión.
1870	Regnault	Calores de reacción por compensación del efecto térmico.
1887	Bunsen	Construye un calorímetro de vapor.
1901	Steinwehr	Calores por compensación eléctrica.
1910	Duane	Construye un calorímetro isotérmico gemelo con compensación eléctrica.
1923	Tian	Construye un calorímetro de calentamiento y enfriamiento por compensación eléctrica.
1923	Perrier y Roux	Construyen un calorímetro adiabático de barrido con compensación eléctrica.
1952	Clarebrough	Construye un calorímetro adiabático de barrido con operación eléctrica.
1957	Muller y Engelter	Construyen un calorímetro isoperibólico gemelo con compensación eléctrica.
1960	Wollenberger y Wuttig	Construyen un calorímetro diferencial con fuente de energía.

de equipos cada vez más complejos y que permiten medir cantidades de calor pequeñas, o que se genera en períodos prolongados.

A manera de ilustración, presentamos los cuadros 1 y 2², en los que se resumen la construcción de calorímetros desde finales del siglo XVIII hasta mediados del siglo XX. En el cuadro 1 se registran los calorímetros cuya medida se hace gracias a una compensación del efecto térmico producido y en el cuadro 2 se consignan los calorímetros en los que gracias a su diseño se mide una diferencia de temperatura, para evaluar el calor generado o absorbido.

Cuadro 2. Calorímetros que registran diferencia de temperatura.

Año	Autor	Determinación
1760	Black	Construye un calorímetro de mezcla, de acuerdo con los reportes de sus estudiantes.
1781	Wilcke	Utiliza calorimetría de mezcla.
1788	Crawford	Construye calorímetros de mezcla en diferentes versiones.
1840	Regnault	Realiza medidas de precisión en calorímetros de mezcla.
1845	Joule	Medidas de capacidades caloríficas con calentamiento eléctrico, en arreglo gemelo.
1870	Jamin	Construye un calorímetro de flujo con calentamiento eléctrico para la medida de capacidades caloríficas específicas.
1881	Berthelot	Construye la bomba calorimétrica.
1895	Junkers	Construye un calorímetro de flujo para la determinación del poder calorífico de gases combustibles.
1909	Eucken y Nernst	Realizan medidas de capacidades caloríficas específicas a bajas temperaturas.
1910	Nernst	Construye un calorímetro anaeróbico.
1923	Tian	Construye un calorímetro de flujo de calor con termopilas.
1925	Eucken y Meyer	Construyen un calorímetro de combustión anaeróbico.
1926	Klinkhardt	Medidas de capacidades caloríficas con fuente de energía eléctrica.
1935	Sykes	Construye un calorímetro con enfriamiento eléctrico.
1948	Calvet	Construye un calorímetro gemelo de flujo de calor con termopilas.
1955	Boersma	Desarrolla un equipo de análisis térmico diferencial.

En la actualidad disponemos de calorímetros comerciales y marcas especializadas en la construcción y calibración de este tipo de equipos; pero aún así sigue investigándose en instrumentación calorimétrica, que permite el estudio adecuado de sistemas y procesos muy específicos.

Nuestros trabajos en instrumentación calorimétrica comienzan a mediados de 1986

Calorímetros pioneros

A continuación relacionamos algunos de los diseños utilizados en los comienzos de la calorimetría que nos parecen equipos interesantes y muy ingeniosos.

El calorímetro del hielo

La cantidad de calor desarrollada en cualquier reacción que ocurre dentro del calorímetro es igual a la masa del hielo derretida multiplicada por el calor de la fusión del hielo, 333,51 kJ/kg.

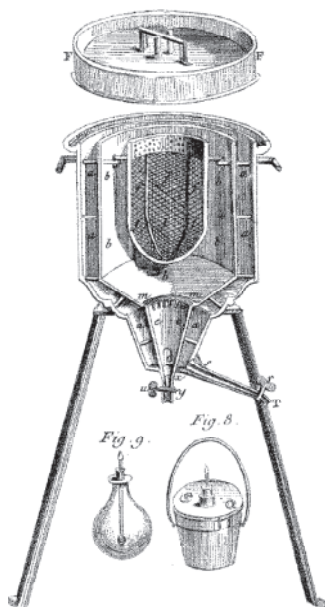


Figura 2
Calorímetro de hielo utilizado por Lavoisier.
Tomado de:
<http://www.chem.yale.edu/~chem125/125/history99/2Pre1800/Lavoisier/Instruments/calorimeter.html>.

B. Calorímetro de combustión.

Mide el calor producido cuando ocurre la combustión de un compuesto.

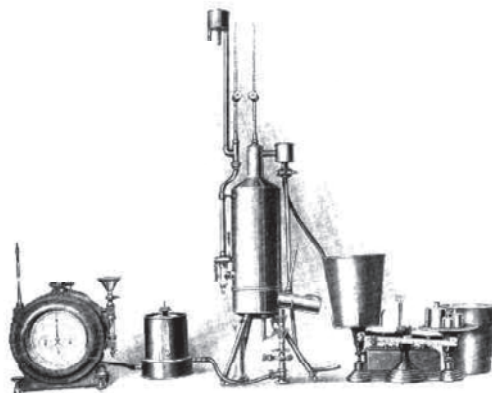


Figura 3
Partes principales del calorímetro de combustión.
Tomado de: http://physics.kenyon.edu/EarlyApparatus/Thermodynamics/Heating-Power_of_Gas/calorimeter.jpg.

Calorímetro para la medida de capacidad calorífica

En este modelo se determinaron capacidades caloríficas de distintos materiales.



Figura 4
Tomado de:
<http://www.chem.yale.edu/~chem125/125/history99/2Pre1800/Lavoisier/Instruments/calorimeter.html>.

Calorímetro de la taza de café



Es un calorímetro aislado que utilizamos actualmente para la medida de efectos térmicos relativamente grandes y que generen cambios en la temperatura del orden de 5°C. Nos causa admiración porque está construido por un vaso de poliestireno (icopor) y su tapa; pero con estos se obtienen resultados satisfactorios.

Figura 5

Calorímetro tipo taza de café.

Tomado de: <http://www.dartmouth.edu/~chemlab/techniques/calorimeter.html>.

El calor producido depende del tipo de vía catabólica por la cual el sustrato orgánico es metabolizado

Nuestros diseños y construcciones en instrumentación calorimétrica

Nuestros trabajos en instrumentación calorimétrica comienzan a mediados de 1986 y nos impulsan a diseñar y construir calorímetros para la medida de pequeñas cantidades de calor, para lo cual se deben mejorar los sistemas de aislamiento y los termómetros, de manera que puedan medirse con buena precisión temperaturas pequeñas del orden de 0,001 °C o un poco menos de ser posible. Afortunadamente, esto se consigue en la actualidad con termómetros electrónicos, que son relativamente fáciles de construir, pero de cuidadosa calibración^{4, 5, 6}.

A continuación presentamos algunos de nuestros diseños y construcciones en instrumentación calorimétrica.

Calorímetro isoperibólico de inmersión

Este calorímetro consta de una chaqueta aislante metálica, una celda calorimétrica tipo Dewar y un termómetro de arreglo de termistores. Se utiliza para la medida de calores de mezcla, de reacción y de inmersión.



Figura 6

Calorímetro Isoperibólico de inmersión.

Calorímetro de adsorción

Permite la medida del calor que se genera cuando un adsorbente sólido se pone en contacto con un gas.

Figura 7

Calorímetro de adsorción.
En la página siguiente.

Calorímetro de conducción de calor

En este instrumento se mide el flujo de calor entre la celda calorimétrica y los alrededores; los sensores utilizados son termopilas y la respuesta obtenida es un potencial eléctrico proporcional al flujo de calor.

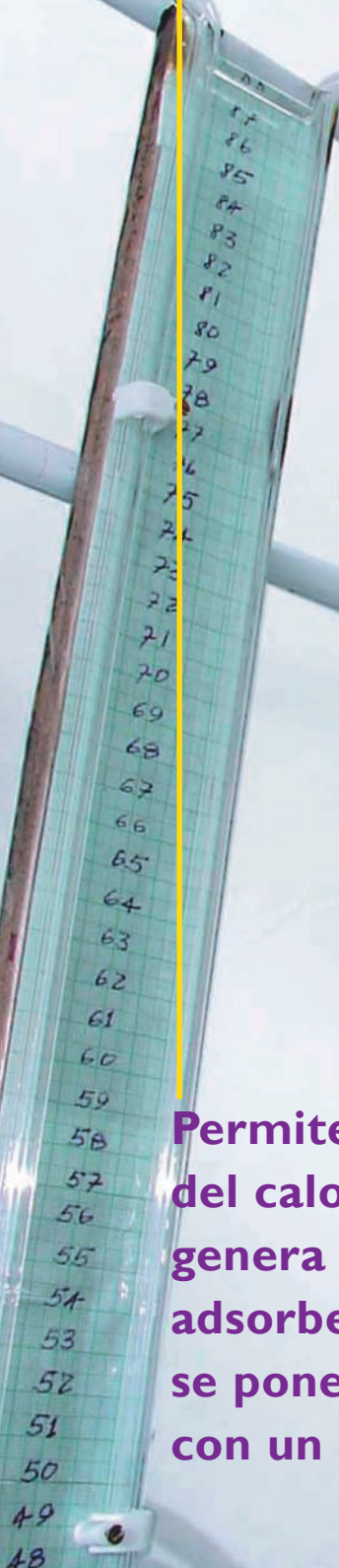


Figura 8

Calorímetro de conducción
de calor tipo Calvet.



Permite la medida del calor que se genera cuando un adsorbente sólido se pone en contacto con un gas



Aplicación en nuestros laboratorios a procesos microbiológicos

Generación de calor

El crecimiento de microorganismos está relacionado con la generación de calor, ya sea en forma aeróbica o anaeróbica y que el producto final sean biomasa o metabolitos. Gran parte del calor generado se debe a la degradación del sustrato orgánico, que sirve como fuente de carbono y de energía.

Los procesos catabólicos se asocian con un decrecimiento de la energía libre; parte de la energía liberada se conserva en enlaces de alta energía de adenosín trifosfato (ATP) o en otros compuestos almacenadores de energía, que suministran cuando se requiere la energía para la biosíntesis y la actividad metabólica. El resto de energía de los sustratos originales es liberada como calor; además, la producción de calor durante el catabolismo de nutrientes ricos en energía más la energía liberada como calor en la utilización del ATP en la actividad celular suministran un medio para el crecimiento microbológico y otras funciones celulares⁷.

El calor producido depende del tipo de vía catabólica por la cual el sustrato orgánico es metabolizado; variaciones en el calor microbológico reflejan la actividad y el grado en el cual se completan el catabolismo y anabolismo celular. El calor total generado en un período de crecimiento microbiano puede ser representado como sigue:

$$\Delta Q = (-\Delta H_s)(-\Delta S) + (-\Delta H_n)(-\Delta N) - (-\Delta H_c)(\Delta X) - (-\Delta H_{pi})(\Delta Pi)$$

Donde:

$-\Delta H_s$: calor de combustión del sustrato de carbono.

ΔH_n : calor de combustión de la fuente de nitrógeno.

ΔH_c : calor de combustión de las células microbiológicas.

ΔH_{pi} : calor de combustión de los productos.

ΔS : cantidad de sustrato utilizado.

ΔN : cantidad de nitrógeno utilizado.

ΔX : cantidad de células producidas.

ΔPi : cantidad de productos producidos. I

En nuestros laboratorios hemos logrado obtener resultados en un microcalorímetro de conducción de calor cuando levadura seca se coloca en soluciones diluidas de sacarosa y como se modifica el valor del calor total cuando se varían las concentraciones.

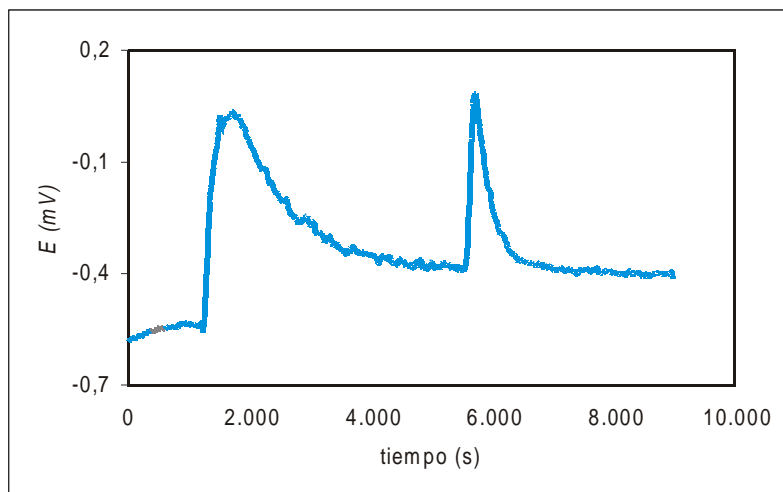


Figura 9
Potenciograma de levadura seca
en solución de sacarosa
 $0,093 \text{ gmL}^{-1}$ a 25°C

Aspectos experimentales

Determinamos satisfactoriamente el calor total que se desprende cuando se ponen en contacto levadura seca, de la que se usa para la elaboración de pan y diferentes soluciones de azúcar (sacarosa). Lo realizamos en un calorímetro de conducción de calor, que permite medir cantidades pequeñas de calor y que en adición se genera en forma lenta, hasta que el proceso se lleva a cabo totalmente.

Resultados y discusión

Los resultados que se muestran a continuación forman parte de una serie de medidas que se efectuado a cabo para determinar el calor total que se genera cuando la levadura seca usada en la elaboración de pan se pone en contacto con soluciones de azúcares como fuente de car-

bono¹⁰. De esta forma, no sólo es interesante evaluar el calor producido sino también observar la curva calorimétrica y la información que puede suministrar respecto a los tiempos de desarrollo del efecto y la intensidad del mismo.

La figura 9 muestra un registro microcalorimétrico típico para el efecto térmico que tiene lugar cuando se colocan aproximadamente 100 mg de levadura seca en una solución de sacarosa con una concentración de $0,093 \text{ g ml}^{-1}$. En la gráfica se pueden apreciar dos picos: el primero corresponde al calor total desarrollado en el proceso y el segundo es la respuesta a un calentamiento eléctrico que se realiza como calibración del sistema.

En el cuadro 3 se presentan algunos resultados del calor desarrollado por la levadura seca en soluciones de sacarosa de diferentes concentraciones.

Cuadro 3. Determinación microcalorimétrica del calor generado por la levadura seca de panadería en contacto con soluciones de sacarosa de diferente concentración a 25°C .

Concentración de sacarosa [g ml^{-1}]	Peso de la levadura [mg]	Cantidad de calor desarrollado [J]
0,079	109,8	7,96
0,093	108,1	50,7
0,139	106,2	82,3
0,155	105,2	172,4
0,205	102,3	216,1

Según el cuadro 3, a medida que se aumenta la concentración de la sacarosa, para un peso de aproximadamente 100 mg de levadura seca, el calor total producido también aumenta, siguiendo un comportamiento lineal tal como lo muestra la figura 10 en la que se grafican los resultados del cuadro 1, del calor producido en función de la concentración de la solución de sacarosa.

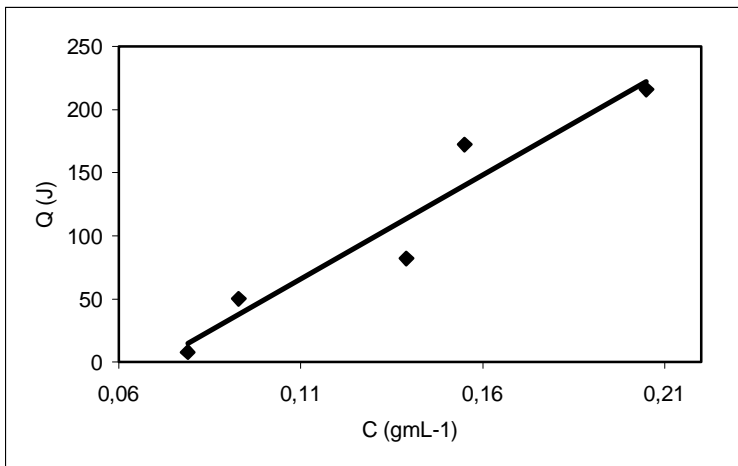


Figura 10

Resultados del calor total producido por la levadura seca en soluciones de sacarosa de diferente concentración. Peso constante de levadura en 100 mg.

Por último, en la figura 11 se muestran dos curvas microcalorimétricas en las que se han modificado las condiciones experimentales.

En la primera curva, en azul, se muestra el registro microcalorimétrico correspondiente a 200 mg de levadura seca en una solución de 0,139 g/L y en la otra curva, en rosado, se muestra el registro obtenido para una cantidad de levadura menor, 50 mg que se pone en contacto con una solución de sacarosa de menor concentración 0,079 g/L. Como se puede observar, para esta última condición el calor desarrollado es menor y lo interesante es que se puede realizar su registro y el cálculo del mismo de una manera muy clara.

Conclusiones

La calorimetría como una técnica permite el seguimiento de procesos muy variados, dentro de los que se destacan procesos en las áreas de biología y medicina.

Varios equipos calorimétricos pueden utilizarse en la medida de pequeñas cantidades de calor.

Una aplicación de la técnica calorimétrica para un sistema microbiológico involucra levaduras en un medio que proporciona carbono como la sacarosa.

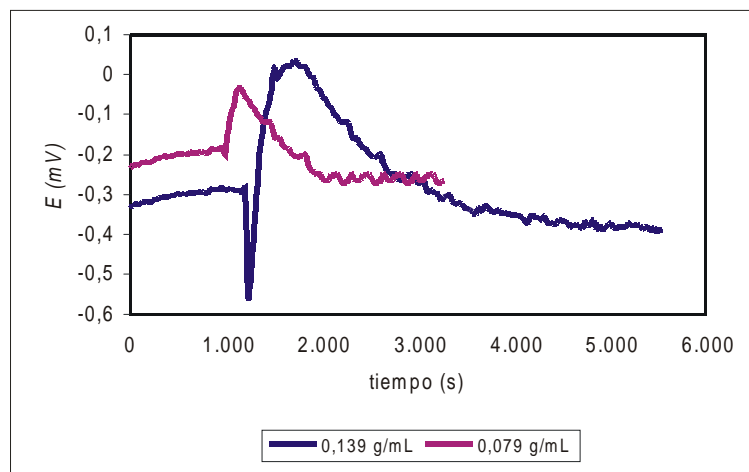


Figura 11

Registros microcalorimétricos de levadura seca para condiciones experimentales diferentes.

Referencias

- [1] Buckton, G., Applications of isothermal microcalorimetry in the pharmaceutical sciences. *Thermochim. Acta*, **248**, 117. (1995).
- [2] Wadso, I. Standards in isothermal microcalorimetry. *Pure Appl. Chem.*, **73**(10), 1625. (2001).
- [3] Hemminger, W. and Hohne G. *Calorimetry fundamentals and practice*. Ed. Verlag Chemie. Florida. (1984).
- [4] Giraldo, L. Construcción de un Microcalorímetro de Conducción de Calor de Flujo y su aplicación a la determinación de entalpías de transferencia de solutos. Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá. (1997).
- [5] Wadso, I. Isothermal microcalorimetry near ambient temperature: An overview and discission. *Thermichim. Acta*, **294**, 1. (1997).
- [6] Giraldo, L., Moreno, J.C. y Gómez, A. Desarrollos Instrumentales en Microcalorimetría de Conducción de Calor. *Rev. Col. Quím.*, **24**, 57. (1995).
- [7] Luong, L. H. Heat evolution during the microbial process. In *Advances in Biochemical Engineering Bitechology*. Ed. Frichter. Beuling Fleindelbing. New York. (1993).
- [8] Moreno, J.C., Giraldo, L., Gómez, A. A Batch-Type Heat Conduction Microcalorimeter For Immersion Heat Determinations: Design And Calibration. *Thermochim. Acta*, **290**, 1. (1996).
- [9] Moreno, J.C., Giraldo, L. Determination of the Immersion Enthalpy of Activated Carbon by Microcalorimetry of the Heat Conduction. *Instrumentation Science & Technology*, **28**(2), 171. (2000).
- [10] Giraldo, L., Moreno, J.C. Microcalorimetric Determination of the Global Heat Generated Between Dry Yeast Used for Elaboration of Bread and Sucrose, Glucose and Fructose Solutions. *Instrumentation Science & Technology*, **29**(4), 329. (2001).

Reseñas de los autores

Juan Carlos Moreno Piraján

Químico (1989) y doctor en Ciencias-Química (1997) de la Universidad Nacional de Colombia. Actualmente ejerce como profesor asociado y director del Departamento de Química de la Universidad de los Andes. Sus áreas de interés son los carbones activados, zeolitas y el desarrollo en calorimetría, en las cuales trabaja en coordinación con el INCAR (Oviedo-España), Universidad de Alicante (España) y la Universidad Nacional de Colombia. Además, es punto focal para Colombia del CYTED (Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo) de la sub-red V. F. (catalizadores y adsorbentes para la protección ambiental). jumoreno@uniandes.edu.co

Liliana Giraldo Gutiérrez

Se graduó como Química en 1989, obteniendo como distinción la beca profesional de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Colombia y terminó sus estudios de doctorado en Ciencias-Química en 1997 en la misma Universidad. Actualmente ejerce como profesora del Departamento de Química de la Universidad Nacional de Colombia y se desempeña como jefe de la sección de Físicoquímica. Sus áreas de interés son la termodinámica de interacción sólido-líquido, sólido-gas y el desarrollo en instrumentación Calorimétrica, y dirige el Grupo de Calorimetría perteneciente a la red CYTED (sub-red V.F. -catalizadores y adsorbentes para la protección ambiental-) en las cuales trabaja en coordinación con el INCAR (Oviedo-España), Universidad de Alicante (España). lgiraldogu@unal.edu.co