



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

APLICACION DE TECNICAS DE ORIGEN NUCLEAR BASADOS EN ACELERADORES DE PARTICULAS A LA DETERMINACION DEL CONTENIDO DE ELEMENTOS EN PURE DE JITOMATE.

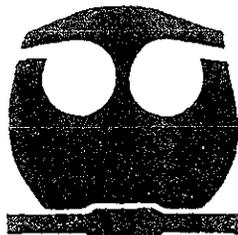
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

QUIMICA DE ALIMENTOS

P R E S E N T A :

ESTELA ROMERO DAVILA





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

ANEXO II

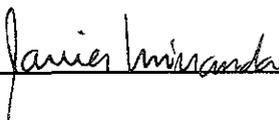
JURADO ASIGNADO:

Presidente	Prof. Ernestina Cervera Flores
Vocal	Prof. Francisca Iturbe Chinas
Secretario	Prof. Javier Miranda Martín del Campo
1 er. Suplente	Prof. Adolfo García Osuna
2 do. Suplente	Prof. Luz Sandra Sánchez del Ángel

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:
INSTITUTO DE FÍSICA

NOMBRE COMPLETO Y FIRMA DEL ASESOR DEL TEMA:

Javier Miranda Martín del Campo



NOMBRE COMPLETO Y FIRMA DEL SUSTENTANTE:

Estela Romero Dávila



La mayor parte de la gente cree que es el intelecto el que hace a un gran científico. Están equivocados: es el carácter.

Albert Einstein

Este Trabajo Está Dedicado e Inspirado en Hiromi

Agradecimientos

Siempre hay tanto que agradecer y a quienes agradecer que a veces cuesta trabajo aceptar esa responsabilidad; por eso hoy quiero decir gracias a:

- Hiromi, por iluminar cada uno de mis días con una sonrisa.
- Mi Madre por su amor, cariño, comprensión, ayuda y apoyo incondicional en la realización de este trabajo, que de alguna manera también es de ella.
- Mi Padre por su amor, cariño y por impulsarme con su ejemplo a ser mejor cada día.
- Mis hermanas Cynthia, Flor, Fabiola, Paulina y mi sobrina Fernanda por su infinita ayuda, apoyo y comprensión.
- Ana Lilia de la Torre, por su amistad incondicional.
- La M. en C. Jacqueline Cañetas por su ayuda en la preparación de muestras.
- Sr. Karim López por su ayuda y apoyo técnico en el Laboratorio del Peletrón del Instituto de Física.
- Sr. Francisco Javier Jaimes por su ayuda en el Laboratorio del Peletrón del Instituto de Física.
- Sr. Ernesto Santillana por su ayuda en el laboratorio de Van de Graaff 0.7 MV del Instituto de Física.
- Fís. Marcelo Lugo por su ayuda con las figuras.
- CONACYT, por los proyectos F036-9109, G-0010-E, J32159-U.
- Fondo Ricardo J. Zevada, por su apoyo parcial.
- Laboratorio de Metalurgia, del Instituto de Física, por facilitar equipo para preparación de muestras.
- A la M. en C. Esbaide Adem por sus valiosos consejos.
- En especial, agradezco al Dr. Javier Miranda por creer en mí, por sus atinados consejos y regaños, y por su infinito apoyo en la realización de este trabajo que también es suyo.
- Familiares, amigos y conocidos que estuvieron de alguna manera involucradas en la realización de este sueño que hoy culmina.

Mil Gracias.

ÍNDICE

Introducción	1
Capítulo 1. Antecedentes	3
1.1 Importancia de las técnicas de análisis en alimentos	
1.2 Clasificación de los elementos	
1.3 Breve historia del origen de las técnicas nucleares para el análisis de elementos	
1.4 Aplicación de PIXE y RBS en el análisis de elementos	
Capítulo 2. El Jitomate	11
2.1 Antecedentes histórico-económicos	
2.2 Nota dietética	
2.3 Desarrollo de la planta de jitomate	
2.4 Características morfológicas del jitomate	
2.5 Definición del puré de jitomate y sus principales usos	
2.6 Proceso de elaboración del puré de jitomate	
Capítulo 3. Principios físicos de PIXE, RBS y espectrofotometría	26
3.1 PIXE	
3.1.1 Principios físicos	
3.1.2 Sección eficaz	
3.1.3 Eficiencia de detección	
3.1.4 Análisis de blanco grueso	
3.1.5 Dispositivo experimental	
3.1.6 Variaciones de la técnica	
3.1.7 Análisis de un espectro	
3.2 Principios físicos de RBS	
3.2.1 Factor cinemático K	
3.2.2 Sección eficaz de dispersión	
3.2.3 Poder de frenamiento	
3.2.4 Dispositivo experimental	
3.2.5 Generación de la alta tensión	
3.2.6 Producción de iones positivos y aceleración	
3.2.7 Medición y regulación de la energía del haz iónico	
3.2.8 Análisis de un espectro	
3.3 Principios físicos de la espectrofotometría	
Capítulo 4. Desarrollo experimental	43
4.1 Selección de muestras	
4.2 Preparación de muestras	
4.2.1 Muestreo	
4.2.2 Secado y elaboración de pastillas	
4.3 Aplicación de PIXE	
4.3.1 Dispositivo experimental para PIXE	
4.4 Aplicación de RBS	
4.4.1 Dispositivo experimental de RBS	

4.5	Aplicación de la técnica espectrofotométrica	
4.6	Análisis de los espectros	
4.6.1	Análisis de los espectros de PIXE	
4.6.2	Análisis de los espectros de RBS	
4.6.3	Integración de la información obtenida	
Capítulo 5.	Resultados	53
5.1	Resultados de PIXE y RBS	
5.2	Resultados cuantitativos de PIXE, RBS	
5.3	Resultados del análisis con espectrofotometría	
Capítulo 6.	Conclusiones	64
6.1	Conclusiones del trabajo experimental	
6.2	Trabajo para el futuro	
Apéndice I		66
Apéndice II		72
Bibliografía		80

INTRODUCCIÓN

Actualmente se emplean técnicas de origen nuclear que permiten efectuar un análisis multielemental, ya que detectan elementos ligeros como el aluminio hasta pesados como el uranio; estas técnicas son: fluorescencia con rayos X (XRF), análisis con reacciones nucleares (NRA), análisis con activación por protones (PAA), análisis con activación por neutrones (NAA), retrodispersión de Rutherford (RBS), y emisión de rayos X inducida por partículas (PIXE), entre otras.

Estas técnicas tienen una amplia aplicación en análisis elementales dentro de diferentes áreas de investigación, como son: la calidad del aire, geología, contaminación de suelos y agua, antropología, medicina, y biología, sólo por mencionar algunas. Sin embargo, la aplicación para el análisis de alimentos ha sido muy limitada, a pesar de que son análisis rápidos, no destructivos y con una detección eficiente; además, la preparación de muestras no es tan elaborada como en las técnicas analíticas tradicionales.

También sirven para hacer comparaciones con otras técnicas; para adaptar a otros métodos y, para implementar como análisis rutinarios.

Es por ello que el presente trabajo pretende demostrar que las técnicas PIXE y RBS se pueden aplicar para el análisis en la industria alimenticia, para obtener datos más precisos y confiables con respecto al contenido elemental.

Se eligió trabajar con puré de jitomate por ser un producto de consumo popular; además por que el jitomate está en contacto directo con el suelo y agua de riego, de los cuales obtiene los nutrientes necesarios para su desarrollo. También es susceptible de contaminarse con pesticidas, abonos y otros; durante el proceso de elaboración, si no se tienen los cuidados y consideraciones necesarias, también puede contaminarse de metales que afecten su calidad.

En el presente trabajo se realizó el análisis a diversas muestras de puré de jitomate, tanto del mercado nacional como del extranjero, para hacer una comparación entre ellas y con la Norma Oficial Mexicana NOM-F-33-1982 "Alimentos para humanos-Puré de jitomate envasado". Adicionalmente, se determinará la cantidad de hierro presente en una de las muestras con la técnica analítica de espectrofotometría, dato que nos servirá para hacer una comparación de las técnicas aplicadas.

Estructura del trabajo:

En el capítulo 1, se dan los antecedentes generales de las técnicas de origen nuclear, la importancia del análisis elemental en alimentos y la clasificación general de los elementos.

El capítulo 2 trata de las características morfológicas y biológicas del jitomate; su cultivo y cosecha, así como la descripción del proceso para la elaboración del puré de jitomate, sus características y propiedades, y los parámetros de calidad que debe cumplir.

En el capítulo 3, se describen los principios físicos de PIXE, RBS, la espectrofotometría y sus respectivos dispositivos experimentales.

El capítulo 4, a su vez, describe la metodología empleada para la selección de las marcas, preparación de las muestras, y la aplicación de las técnicas PIXE, RBS y espectrofotometría.

En el capítulo 5, se presentan los resultados de los elementos encontrados en las muestras con las técnicas de origen nuclear, su análisis y relación con los procesos de elaboración, almacenamiento y con los parámetros de calidad establecidos por la NOM-F-33-“Alimentos para humanos- puré de tomate envasado”.

En el capítulo 6, se presentan las conclusiones que se derivan tras la aplicación y desarrollo de este experimento.

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

Este capítulo trata de la importancia del análisis elemental en la industria de alimentos con técnicas analíticas instrumentales y una breve reseña histórica sobre el uso de las técnicas analíticas de origen nuclear, aplicadas específicamente en la industria de alimentos. Además, se clasifican los elementos que son sujetos de estudio en un análisis elemental, como macronutrientes (que forman parte de la matriz orgánica), micronutrientes (elementos que son esenciales para el desarrollo de alimentos e importantes para la salud humana), por encontrarse en concentraciones por debajo de los límites permitidos, y elementos que, por estar en concentraciones mayores a las permitidas o establecidas, se consideran como tóxicos.

1.1 Importancia de las técnicas de análisis en alimentos.

El uso de instrumentos y técnicas especiales para el análisis de alimentos se ha incrementado mucho en los últimos 20 años y actualmente existen instrumentos que permiten hacer un análisis más rápido y más barato, con menos personal de trabajo. Estas técnicas analíticas modernas proporcionan una variedad de datos físicos y químicos que antes no se obtenían; por ejemplo, concentraciones de elementos pesados como el hierro, plomo, zinc, arsénico, entre otros; además de determinar los compuestos volátiles, los responsables de sabor, azúcares reductores, conservadores entre otros. [1]

Las técnicas más actuales de análisis instrumental son: espectroscopia de masas, análisis por activación con neutrones (NAA), cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), cromatografía de gases (GC), espectroscopia infrarroja (IR), espectroscopia de absorción atómica (AAS), espectrofotometría, y los métodos electroquímicos basados en electrodos.¹ [1]

¹ Para más información respecto a las técnicas instrumentales de análisis consultar apéndice 1.

El interés por el análisis elemental en alimentos deriva de la importancia de conocer la cantidad de elementos presentes, para determinar el papel que éstos tienen en el sabor, toxicología y nutrición, tanto en los alimentos frescos como en los alimentos procesados.

Además, se ha incrementado el conocimiento de las funciones de los elementos traza en la salud humana, por lo que los nutriólogos, y toxicólogos han aplicado técnicas analíticas instrumentales en diversos alimentos y han establecido los parámetros y clasificación de los elementos. [2]

También es importante conocer el contenido de los elementos traza presentes en alimentos para poder determinar el origen, manipulación, proceso y almacenamiento que han sufrido, tanto los alimentos frescos como los procesados. De esta forma, se sabrá si repercuten en el sabor, color, textura y los efectos en el hombre tras su ingesta diaria. El diccionario Webster define un elemento traza como cualquier elemento químico que se requiere en cantidades mínimas para el funcionamiento fisiológico. [3]

Sin embargo, con las técnicas modernas de análisis e instrumentación controlada por computadoras, se pueden determinar los niveles de concentración en fracciones de partes por millón (mg/kg) y en partes por billón ($\mu\text{g}/\text{kg}$). [2] Cabe mencionar que partes por billón en inglés no significa lo mismo que en español, pues billón en inglés es 10^9 y en español es 10^{12} , por lo cual es conveniente evitar el uso del símbolo ppb.

Hay algunos ejemplos de alimentos analizados con técnicas de origen nuclear. Por ejemplo, se pueden mencionar hojas de *Basella Alba*, en el cual se analizaron seis grupos de plantas con distintas condiciones de crecimiento; esto se hizo con la técnica de Emisión de rayos X inducida por partícula (PIXE), para determinar la relación entre el desarrollo de la planta con los nutrientes provenientes de fertilizantes [4]. También se analizó con PIXE leche en polvo, para ver si contenía metales traza y no encontraron ninguno en concentraciones que excedan los límites permitidos; además se realizó un análisis cualitativo, que se comparó con una leche estándar [5]. En té Mate se determinó el contenido de elementos traza en dos tipos: mate verde y mate tostado, y se comparó con otros té [6]. Para semillas de soya germinadas, se determinó la distribución espacial de elementos para saber cómo cambia la distribución durante el crecimiento y desarrollo de la planta [7]. En salsa de soya se

determinaron los elementos traza encontrando una gran cantidad de bromo, el cual se atribuye a un residuo químico proveniente de materia prima importada; se comparan salsas de América, Japón, Canadá y China, encontrando que las muestras de América contienen más de 10 veces la concentración de bromo que las de los otros países. [8-10]. En el caso de la alfalfa, se estudió la alteración en la composición de minerales presentes en esa planta en diferentes condiciones de pH, [11] y, finalmente, cebada, donde se encontró un exceso de hierro presente [12].

1.2 Clasificación de los elementos.

El contenido de metales en los alimentos de origen tanto animal como vegetal, depende de muchos factores como: condiciones climáticas, métodos de producción y procesos industriales entre otros, los cuales pueden diferir en mucho según la región de producción, tipo de alimentación, tipo de producción. Además, difieren en los alimentos procesados y de los frescos.

Por tal motivo no es de sorprenderse que, por el ambiente en el que vivimos, el aire que respiramos, el agua que bebemos y los alimentos que comemos, contengan una variedad de metales, y que nuestros cuerpos puedan mostrar una gran variedad y concentraciones de éstos. Cabe mencionar que muchos de los metales en nuestros cuerpos, provienen de nuestra comida. Sin embargo, no todos los metales que ingerimos son retenidos; algunos son eliminados en las heces fecales, orina, sudor, cabello, piel y uñas. Las cantidades que el cuerpo puede absorber dependen de la elección de dieta y de las necesidades vitamínicas, entre otros factores. La distribución de los metales no es uniforme; algunos son acumulados especialmente en tejidos y órganos como parte de su funcionamiento y estructura.

De los elementos encontrados en el cuerpo humano sólo un pequeño número son metales conocidos como esenciales para la vida. Esto es porque una deficiencia de ellos resulta en síntomas patológicos; muchos de los otros metales son significativamente no funcionales. (Apéndice II)

El carbono, nitrógeno, oxígeno, potasio, magnesio, calcio y sodio se clasifican como macronutrientes; a su vez, los últimos cuatro se pueden considerar como micronutrientes esenciales. [13]

Son esenciales porque no pueden sustituirse por otros, ya que son específicos para algunos procesos bioquímicos y tienen una influencia directa en el organismo, pues influyen en el desarrollo y crecimiento. [14]

Los elementos esenciales que se encuentran extensamente distribuidos en pequeñas cantidades en tejidos vivos, parecen estar involucrados en las actividades vitales; sin embargo, su ausencia frecuentemente no causa efectos adversos visibles. Estos elementos son clasificados como elementos benéficos, cuya naturaleza esencial no se ha determinado con exactitud. [13]

Las funciones metabólicas son afectadas no sólo por una deficiencia de micronutrientes, sino también por un exceso de éstos [14]; no siempre es posible distinguir entre metales esenciales y tóxicos, debido a que todos los metales probablemente son tóxicos si se ingieren en grandes cantidades. Algunas veces, el margen entre toxicidad y deficiencia es muy pequeña como en el caso del selenio. A estos metales se les conoce como metales tóxicos. [13,14]

Un metal tóxico se define como un elemento que pertenece a un grupo de elementos que no tiene ni efectos esenciales ni benéficos, pero sí tienen un efecto catastrófico sobre las funciones metabólicas normales, aun cuando se presentan en concentraciones muy bajas. [14]

En lo concerniente a los alimentos, no se pueden eximir de la presencia de metales tóxicos o de metales esenciales en cantidades suficientes para considerarse dañinas para la salud tras su ingesta; por ello es necesario conocer los requerimientos legales y los códigos de buenas prácticas de manufactura. Éstos se encargan de prevenir el contenido de metales que causen deterioros y alteren la calidad del producto, ya que los metales traza pueden ser responsables de un cambio de color durante el proceso de preparación y cocción de los alimentos. Sin embargo, a niveles de concentración de mg/kg se pueden formar complejos entre los iones metálicos y los pigmentos de los alimentos.

En el apéndice II se resumen las actividades de los elementos; de acuerdo con su clasificación, en el organismo humano y sus efectos en las plantas.

1.3 Breve historia del origen de las técnicas nucleares para el análisis de elementos.

Marie Curie realizó la primera separación radioquímica, con la cual descubrió el polonio (Po) y el radio (Ra). Años más tarde, Darleane y sus colaboradores, lograron una nueva separación radioquímica que permitió estudiar propiedades químicas de la nueva serie de elementos conocida como de los actínidos. La aplicación de estas técnicas ha servido para una gran variedad de áreas, incluyendo el análisis de los elementos traza en los alimentos. Se ha incrementado el interés de determinar el papel que tienen los elementos traza en el sabor y en la toxicidad de los alimentos.

Estos métodos se utilizan hoy en día, pero con muchos usos adicionales, comparaciones con otras técnicas y adaptación a otros métodos. [2]

Los primeros experimentos en la Física Nuclear se efectuaron por medio de dos fuentes productoras de partículas energéticas: las fuentes emisoras de partículas alfa (como el radio, el polonio y el torio), y los rayos cósmicos. Cuando Ernest Rutherford comenzó sus experimentos alrededor de 1907, contaba tan sólo con siete miligramos de radio, y por ello solicitó en préstamo a la Academia de Ciencias de Viena otro gramo, el cual tuvo que compartir con Sir William Ramsay, de la Universidad de Londres. La emisión de partículas alfa de estas fuentes es muy pequeña; no obstante, se pudieron descubrir varios fenómenos fundamentales, como son: el modelo nuclear del átomo, la primera transmutación artificial, la radioactividad artificial, el neutrón y la fisión nuclear.

Al principio de los años treinta se comenzaron a construir dispositivos que permitieran mejorar las condiciones experimentales para la investigación en la Física Nuclear. De esta manera aparecieron el acelerador de Cockroft-Walton (1932), el acelerador lineal de Sloan y Lawrence (1931), el ciclotrón (1931), y el acelerador Van de Graaff (1935). [15]

1.4 Aplicación de PIXE y RBS en el análisis de elementos.

Desde la introducción de la técnica de Emisión de Rayos X inducida por Partícula (PIXE) por Johansson, y colaboradores, en 1970, para la determinación de la concentración de elementos, su uso se ha incrementado; tiene aplicación en el análisis de la calidad del aire, geología, biología, medicina y arqueología, por ejemplo. Pero es en Julio de 1992, en el simposium internacional "Bio-PIXE 1992", celebrado en Sendai y Takizawa, Japón, que se discute el tema "cómo se puede aplicar PIXE para preservar la salud humana, de animales y plantas". Y es cuando esta técnica se afirma en el campo de la medicina y actualmente en la agricultura y en la industria alimenticia. [16]

Hoy en día las necesidades analíticas de la industria de alimentos y la agricultura se limitan a varias técnicas analíticas convencionales. Con algunas de estas técnicas se pretenden realizar análisis elementales, que requieren de una extensa preparación de muestra y sólo proveen resultados específicos o de un solo elemento. Sin embargo, estas técnicas son aplicadas rutinariamente para determinar la presencia y los niveles de concentración de una gran variedad de productos químicos, incluyendo pesticidas, micronutrientes esenciales y elementos traza, entre otros. [17]

La aplicación de PIXE permite realizar estos análisis de forma rápida, no destructiva y con una detección eficiente. Con esta técnica la preparación de muestras es más sencilla, se puede realizar a la atmósfera y se obtienen resultados confiables. PIXE permite efectuar un análisis multielemental, al ser capaz de detectar elementos ligeros como el aluminio hasta elementos pesados como el uranio.

Por otro lado se requiere de otra técnica llamada Retrodispersión de Rutherford (RBS) para complementar la información proporcionada por PIXE. Esto es porque RBS permite determinar los elementos ligeros que forman parte de la matriz orgánica de las muestras, como el carbono, oxígeno y nitrógeno. [15]

El nombre de esta técnica de análisis de materiales proviene de las investigaciones realizadas por el físico Ernest Rutherford a principios del siglo XX, y con las cuales llegó a establecer su modelo atómico. Por las características del método también se le conoce como Retrodispersión de Iones. Las aplicaciones de RBS datan desde las más tempranas investigaciones nucleares usando aceleradores, cuando fue

común la práctica de reconocer los contaminantes de algunas muestras por medio de un análisis de partículas retrodispersadas. Las primeras aplicaciones a problemas de interés no nuclear fueron en el análisis del smog. [27].

De aquí deriva la importancia del presente trabajo: se eligió trabajar con Puré de Jitomate, ya que se ha convertido en un producto de consumo popular por las ventajas prácticas que ofrece; debido a que el consumidor puede disponer de él en cualquier época del año para sazonar y elaborar sus alimentos sin que el jitomate escasee y se encarezca. Como el jitomate es un vegetal que se encuentra en contacto con el suelo y el agua de riego de forma directa y absorbe nutrientes que afectan su desarrollo óptimo y por lo tanto necesarios para el hombre, es necesario analizar la concentración de los elementos provenientes de ese contacto. Ésta, además, puede variar de una cosecha a otra y por lo tanto de un lote de producción a otro. Cabe mencionar que al puré de jitomate se le han realizado diversos estudios con respecto el control de calidad, en el que se hace una comparación de los principales métodos analíticos utilizados tradicionalmente en la calidad de puré de jitomate como azúcares reductores utilizando el reactivo de Fehling, HPLC, y análisis enzimático; acidez total, por titulación volumétrica, acidez volátil con dos diferentes aparatos de destilación y columnas de separación, y ácido cítrico utilizando HPLC y métodos enzimáticos; esto con la finalidad de estandarizar los métodos a seguir para el control de calidad del puré de jitomate. [18] También se han analizado cuantitativa y sensorialmente los componentes volátiles del puré de jitomate, se determinó la concentración de 44 componentes de aroma presentes en el puré de jitomate y se comparó con el jitomate fresco, encontrando que decrece la concentración de algunos componentes como aldehídos alifáticos en el puré de jitomate, y que la concentración de otros componentes como cetonas, linalool, α -terpenol, se ve incrementada. El estudio se hizo con la finalidad de ver la utilidad del puré de jitomate para la elaboración de otros productos [19]. También con la técnica de fluorescencia de rayos X (XRF) se logró determinar el contenido de hierro en latas de conserva de jitomate, con la finalidad de determinar cuál de ellas es más conveniente para el envasado del alimento. [20]

Para el análisis en este trabajo se aplicaron las técnicas de PIXE y RBS para determinar los contenidos elementales en diversas muestras de puré de jitomate, tanto del mercado nacional como extranjeras, para poder comparar las marcas nacionales con las extranjeras; y de esta forma contrastar los resultados obtenidos, con la Norma

Oficial Mexicana NOM-F-33-1982 "Alimentos para humanos-puré de tomate envasado". También se aplicará la técnica espectrofotométrica para la determinación del contenido de hierro, dato que sirvió para comparar las técnicas nucleares con las tradicionales.

CAPÍTULO 2

EL JITOMATE

2.1 Antecedentes histórico-económicos

Los españoles introdujeron el jitomate, *Lycopersicum esculentum* Lin., a Europa después del descubrimiento de América, conservándole el mismo nombre con el que era llamado, en lengua náhuatl, por los mismos aztecas: Xitomatl, que significa tomate con ombligo.

México y Perú nunca consideraron al jitomate con fines alimenticios; tan fue así, que solo se difundió como planta ornamental. En un principio los europeos la consideraban nociva y peligrosa para la salud.

En 1800 la utilización del jitomate como planta de interés agrario empezaba a tomar fuerza. A mitad del siglo XVI se le atribuyeron propiedades excitantes y afrodisiacas; esta expresión valió a la especie el romántico nombre de “pomme d’amour”.

En Italia se le denominó por Matthioli en *Medici Senensis Commentarii* “Mala aurea” y “Pomi d’oro,” por lo cual se cree que los primeros frutos llegados a Europa eran de color amarillo. Éste es el origen de la palabra italiana pomodoro (pomodori en plural). [21]

En Italia el jitomate fue introducido hacia fines de 1600, procedente de Marruecos, razón por la cual fue llamado durante cierto tiempo “pomo dei Mori”, manzana de los moros.

En el siglo XIX se emprendió su cultivo y fue hasta el siglo XX que adquiere la importancia actual, cuando la industria conservera comenzó su actividad. Inicialmente los cultivos se desarrollaron en Sicilia y en Calabria, después en Campinia, Emilia y Liguria y en estas regiones alcanzó su actual importancia.

El destino del jitomate es, en un 50%, la industria y el otro 50% es el consumo directo. La producción no sufre prácticamente ninguna interrupción a lo largo del año, debido ya a las favorables condiciones climáticas y a la existencia de invernaderos. La exportación del producto fresco tiene lugar desde noviembre-diciembre hasta abril-mayo [21]

Durante 1987 a 1992, hubo un fuerte incremento en la producción de puré de jitomate en los principales países productores de jitomate, así como la exportación del producto sólo en países seleccionados; la tabla 2.1.1 se resume los datos de producción de distintos países. [22]

País	Producción de jitomate procesado		Producción de puré de jitomate		Exportación de puré de jitomate	
	1987	1992	1987-88	1992-93	1987-88	1992-93
	m. tons	m. tons	m. tons	m. tons	m. tons	m. tons
U. S. A.	6,896,000	7,962,000	675,000	780,000	9,296	73,000
Italia	3,100,000	3,200,000	220,000	301,000	230,000	250,000
Turquía	900,000	1,500,000	140,000	230,000	103,577	156,158
Grecia	865,000	985,000	146,078	155,476	190,000	175,000
España	743,000	768,000	57,000	94,700	35,500	62,000
Portugal	427,000	447,000	77,800	84,559	95,100	101,629
Francia	236,000	249,000	31,071	35,266	4,635	1,400
Israel	178,000	143,000	14,600	11,700	8,700	
Taiwán	278,000	133,000	22,000	11,000		
México	478,000	52,000	30,578	7,500	15,284	8,774
Canadá	478,000	585,000	47,000	57,000	3,200	8,600
TOTAL	14,372,000	16,024,000	1,461,127	1,768,201	695,625	836,561

Tabla 2.2.1 Producción y exportación de jitomate procesado y puré de jitomate de los principales países productores, 1987-1993.

La industrialización de jitomate en México, se ha incrementado mucho en los últimos años, debido al bajo costo de producción y al incremento en el consumo de productos procesados de jitomate. [23]

Los datos de cosecha y producción del jitomate se muestran en la tabla 2.1.2

	1995	1997	1998
Superficie cultivada de jitomate por hectáreas	75,506	69,554	75,920
Volumen de la producción en toneladas	1,935,470	1,875,697	2,172,054
Valor de la producción en miles de pesos	2,55,897	6,499,053	8,797,954

Tabla 2.1.2 Cosecha y producción de jitomate en México, años 1995, 1997 y 1998.

La producción y ventas del puré de jitomate en el año de 1998, se muestra en la tabla 2.2.3 [24]

Producto	Producción			Ventas netas		
	Cantidad	Valor	Total	Valor	Mercado nacional	Mercado extranjero
Puré de jitomate	101,059 (Tons)	713,302 (miles de pesos)	109,873 (Tons)	766,932 (miles de pesos)	639,278 (miles de pesos)	127,554 (miles de pesos)

Tabla 2.2.3 Producción y ventas de puré de jitomate en México durante 1998.

2.2 Nota dietética

Desde el punto de vista alimenticio el jitomate no puede ser considerado como alimento energético.

Al jitomate se le identifica como activador de la movilidad y de la secreción gástrica; su aroma estimula el apetito, aumenta la salivación y hace más apetecibles alimentos insípidos de alto valor nutritivo. Es rico en aminoácidos y ácidos orgánicos y contiene importantes cantidades de vitamina C y algo menos de vitamina B y D. Sus sales de hierro, de potasio, de sodio y de magnesio se encuentran en una relación cuantitativa perfectamente equilibrada para una buena alimentación. El jitomate es un eficaz catalizador del proceso asimilador y es el condimento que hace agradable al paladar aquel conjunto de hidratos de carbono integrado por las pastas alimenticias, las cuales de otra manera, serían menos apetecidas.

En los Estados Unidos se hace un gran uso del jugo de jitomate como producto vitamínico; es suministrado a los lactantes como integrante de la alimentación. También en Europa, tras la introducción de muchas costumbres, el jugo de jitomate ha empezado a formar parte de las bebidas alcohólicas, aderezado con limón, sal y pimienta. También ha aumentado de manera notable el consumo del jitomate fresco y un creciente número de consumidores no se priva de esta hortaliza ni siquiera en el período invernal. [21]

2.3 Desarrollo de la planta de jitomate

El desarrollo en altura de la planta se produce primero por obra de su tallo que, después de haber producido hojas en diversos nudos, se acaba en una inflorescencia apical o en un ramo estéril.

Una yema, que parte de la axila de la última hoja, prosigue el alargamiento produciendo más hojas y terminando de nuevo en una inflorescencia. Tal sistema de desarrollo puede repetirse muchas veces, de manera que en toda su longitud el eje principal lleva hojas. Según el vigor de la planta, se desarrollan otras yemas producidas de la forma descrita para el eje principal: se forman así las hojas, flores y frutos en los ejes secundarios. La figura 2.3.1 muestra cómo es el crecimiento de una planta. La disposición de las hojas en los tallos es alterna. Las hojas son compuestas, esto es, están formadas por 7, 9 y a veces por 11 hojas simples. [21]

Las inflorescencias pueden ser en racimos simples, bifurcados o ramificados. El tipo simple se presenta con más frecuencia en la parte baja de la planta, los tipos ramificados se encuentran en general en la parte superior. El número de flores es variable, y en el mismo racimo la floración no es contemporánea. Puede haber en la misma inflorescencia, pequeños frutos, flores abiertas y flores todavía cerradas. [21,29]

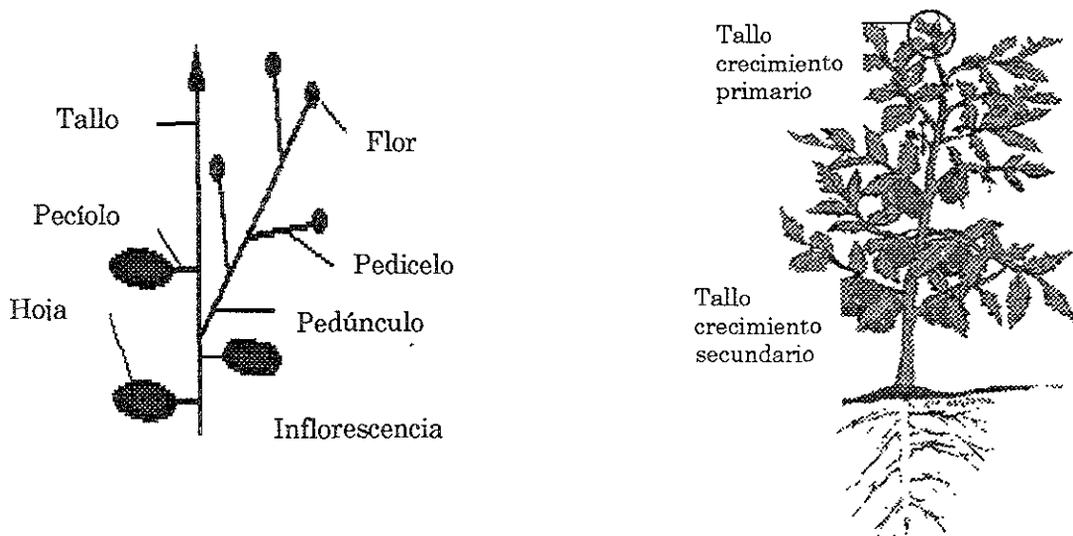


Figura 2.3.1 Representación esquemática de cómo se desarrolla la planta del jitomate.

2.4 Características morfológicas del jitomate.

El desarrollo del fruto depende de las condiciones del cultivo y atmosféricas más que de la variedad; el desarrollo del fruto ocurre al principio lentamente, después cada vez más deprisa hasta alcanzar el volumen máximo.

La coloración del fruto maduro se debe a la presencia de dos pigmentos: la licopina (rojo) y la carotina (amarillo). La proporción en que éstos intervienen determina la diversa intensidad del color de los frutos. A menudo la distribución de los pigmentos se diferencia entre piel y pulpa y puede estar influenciada en gran manera por la intensidad de la luz. Una sombra moderada favorece la formación de la licopina (rojo), mientras que la carotina (amarillo) se da de forma más abundante si el fruto está expuesto a luz intensa. [21]

El fruto se compone de piel, pulpa, placenta y semillas. El grosor de la piel aumenta en el primer estadio del desarrollo, después se adelgaza y va madurando. Así puede ocurrir que en los frutos redondos - lisos, al darse un rápido aumento del volumen, la epidermis se rompa en los puntos de menor resistencia. La figura 2.4.1 muestra la disposición de las semillas en el fruto.

La pulpa está formada por las paredes de los compartimentos y es siempre, en mayor o menor medida, rica en zumo, constituyendo la materia prima de la industria conservera. El zumo tiene un residuo seco, que oscila entre el 3 y el 8 por ciento.

En el interior de cada compartimiento, envueltas en el mucílago placentario, se encuentran las semillas; maduras tienen forma ovalada y están achatadas por los lados. No obstante, su forma puede variar notablemente, porque la longitud oscila de 3 mm a 5 mm y la anchura de 2 mm a 4 mm.

Las bayas pueden estar a veces desprovistas de semillas (frutos partenocárpicos) y por ello ser más pequeñas, más pulposas y con el pericarpio más delgado que los frutos normales. [20, 29]

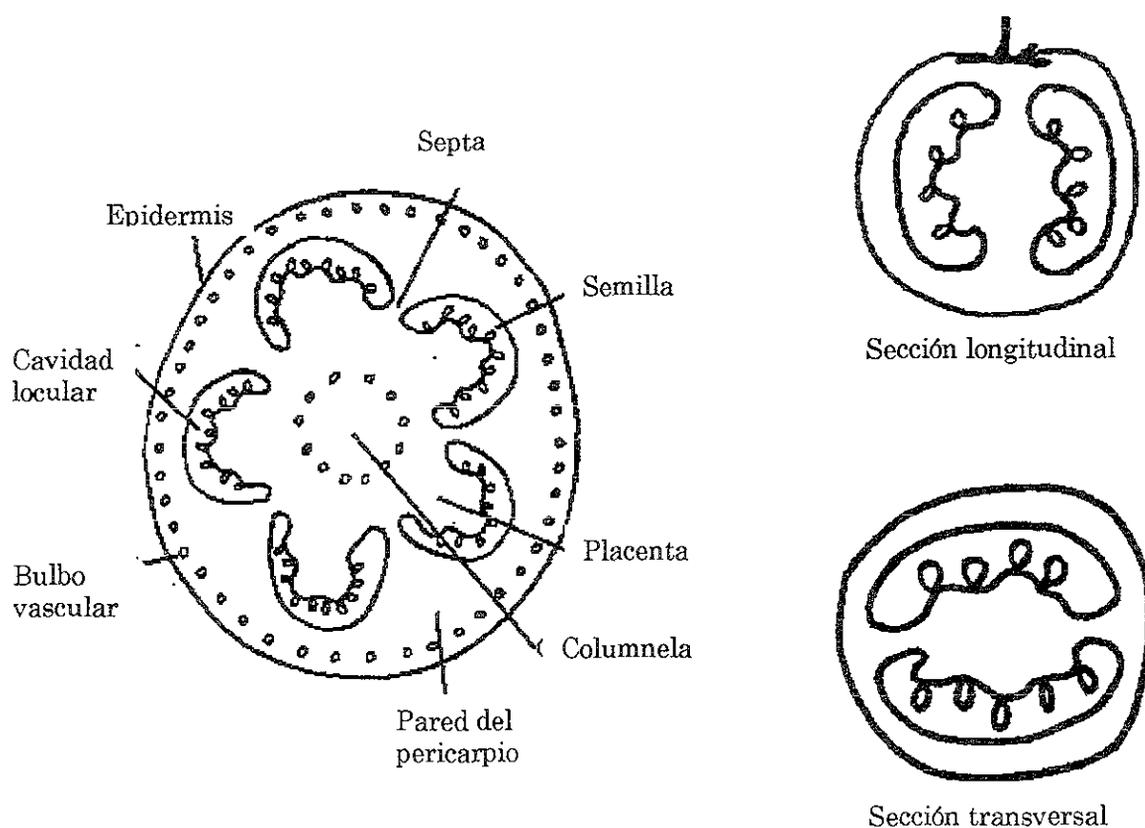


Figura 2.4.1 Disposición de las semillas en el fruto. Las semillas están inmersas en el mucílago de la placenta.

La pulpa está formada por las paredes de los compartimientos y es siempre, en mayor o menor medida, rica en zumo, constituyendo la materia prima de la industria conservera. El zumo tiene un residuo seco entre el 3% y 8% y cuya composición se muestra en la tabla 2.4.1 [20]

COMPOSICIÓN	PORCENTAJE %
Azúcares reductores (excluyendo celulosa)	55
Cenizas	10
Substancias nitrogenadas	10
Pulpa y celulosa	9
Ácidos libres	9
Azúcares no reductores	7

Tabla 2.4.1 Composición del residuo seco del jitomate.

El jitomate, al ser una planta de origen tropical, necesita temperaturas sensiblemente elevadas para asegurarse un ciclo total de vegetación y llevar sus frutos a una maduración completa. El ciclo estival ha de ser relativamente largo, resultándole necesaria, por término medio, una temperatura diurna de 23-24 °C y una temperatura nocturna de 14 °C. De 24 a 31 °C las plantas se desarrollan rápidamente, a 33 °C disminuyen el ritmo de crecimiento y a 35 °C se detienen.

El jitomate no puede cultivarse adecuadamente en aquellos lugares donde el período sin heladas es inferior a los cuatro meses; sabiendo además que a -2 °C puede ser destruido, hace falta ser muy prudentes a la hora de determinar la época de la siembra. Los vientos cálidos o fríos pueden provocarle el aborto a las flores.

Los terrenos en que mejor se desarrolla son los neutros o ligeramente ácidos (pH de 7 a 5.8), aunque se adaptan bastante bien a terrenos más ácidos, o aquéllos con un pH alcalino. [21]

2.5 Definición de puré de jitomate y sus principales usos

La Norma Oficial Mexicana NOM-F-33-1982. “Alimentos para Humanos Puré de jitomate envasado”, define el puré de jitomate envasado, como “el alimento obtenido de las variedades rojas del fruto maduro *Lycopersicum esculentum* Lin; molido, tamizado y concentrado, pudiendo adicionarse de sal (cloruro de sodio) y envasado en recipientes sanitarios de cierre hermético y sometidos a proceso térmico antes o después de cerrado para asegurar su conservación.” [25]

El puré de jitomate es un importante ingrediente que se utiliza en la elaboración de ketchup, salsa picante de jitomate, escabeches espesos dulces y salsas oscuras de frutas. En el caso de las salsas picantes y de los condimentos de jitomate, parte o todo el contenido del vegetal puede provenir de jitomates enteros, pero el puré de jitomate concentrado, enlatado, de buena calidad es el suministro ideal para aportar el contenido necesario de dicho vegetal, encontrándose en ese momento a su precio más bajo; se encuentra disponible durante todo el año y se puede usar sin ninguna preparación adicional. [27]

2.6 Proceso de elaboración del puré de jitomate

En la elaboración del puré de jitomate, es necesario que, el equipo de producción sea de acero inoxidable, higiénico y, además se requiere una construcción tal que permita mantener altos niveles de limpieza. [28]

También se requiere de operarios expertos y de un excelente control de calidad para asegurar un producto de color, textura y valor nutritivo aceptable. [28]

Los principales factores que afectan la calidad del producto son:

- Calidad y costo de los jitomates frescos.
- Longitud del periodo de cosecha de jitomate
- Tipo de envase.
- El agua que se utiliza para lavar los jitomates debe ser potable.

Debe estar diseñada para procesar 15 t/h de jitomates frescos con 5.5% sólidos, producir 2.5 t/h de puré de jitomate con 32% sólidos y envasarlo asépticamente en recipientes adecuados. La fig. 2.6.2.1 muestra un diagrama de una planta de procesamiento de puré de jitomate [26].

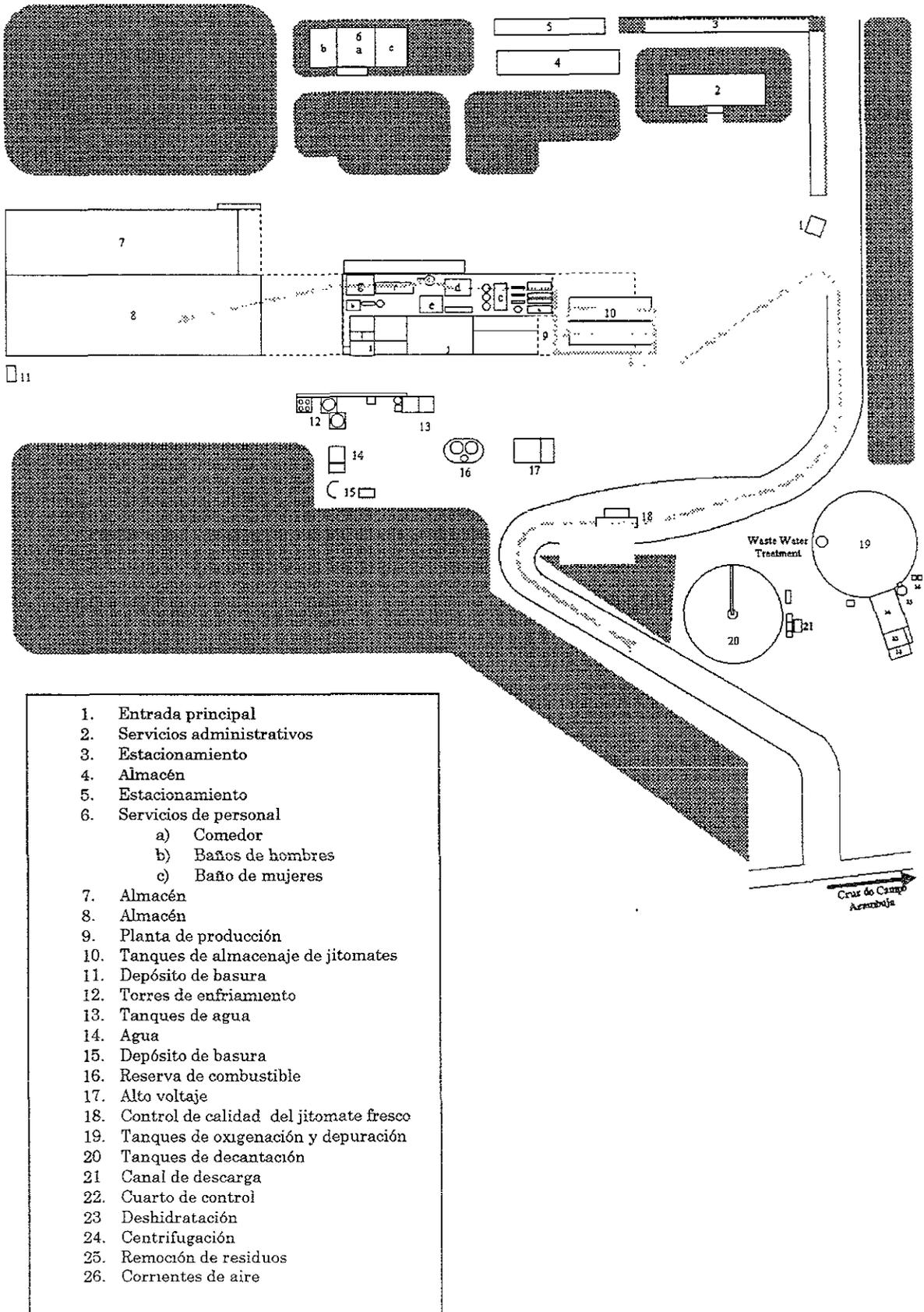


Fig. 2.6.2.1. Diagrama de una planta productora de puré de jitomate

Los jitomates del campo son recibidos en cajas, que contienen partículas de tierra, polvo, y otros materiales que se recogieron durante el crecimiento, la cosecha y la transportación del jitomate; como se sabe, la tierra y el polvo son ricos en metales, que si no se remueven adecuadamente pueden contaminar el proceso. [13]

Por tal motivo, los jitomates deben ser volcados en un depósito de agua, lavados y desinfectados para después conducirlos a dos mesas de clasificación, las cuales deben ser de un material tal que no reaccione con la materia prima y que se pueda limpiar fácilmente para que quede libre de microorganismos. Los operarios inspeccionan el producto, quitan materiales extraños, recortan las partes del jitomate que están en malas condiciones o descartan el fruto entero si es necesario.

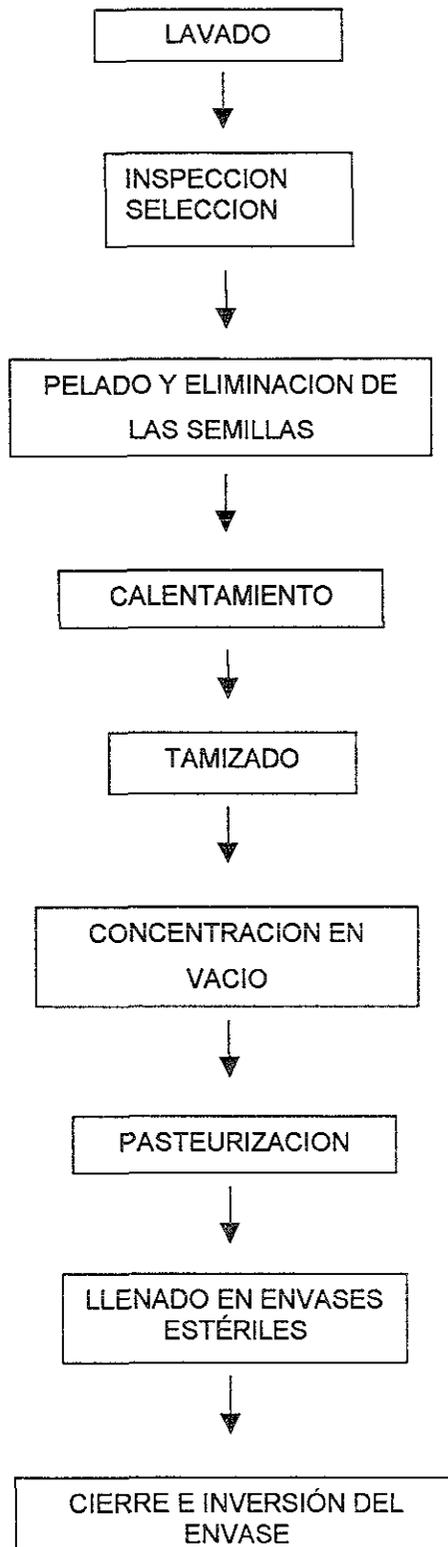
Los jitomates seleccionados caen en dos bombas cortadoras; ya cortados fluyen al tanque de ruptura por calentamiento, equipado con un serpentín rotatorio para lograr un calentamiento uniforme a 100 °C. La pulpa caliente se bombea al calentador esterilizante, donde se calienta hasta 112 °C para asegurar la inactivación de la enzima pectinasa.

La pulpa se enfría hasta 100 °C en el tanque y luego fluye por gravedad al acabador-pastador grueso para la eliminación de piel, pedúnculo y al acabador fino para eliminación de semillas y fibras. [27]

El jugo fluye por gravedad al tanque del evaporador, un tanque compensador en el cual el jugo se agita continuamente. De ahí se bombea al evaporador de doble efecto donde el jugo se concentra de 5.5% a 32% de sólidos, la pasta se bombea a un tanque de depósito y de ahí a un intercambiador de calor de placas, donde se pasteuriza por calentamiento a 104 °C, mantenidos durante 10 minutos, luego enfriada a 30 °C. La pasta finalmente se bombea al sistema de envasado aséptico, el cual llena y sella los envases. [27]

Los envases deben estar preferentemente recubiertos de estaño y aluminio, para evitar que se produzca alguna contaminación por el envase; se ha sugerido en los últimos años la utilización de envases de vidrio, ya que éstos son fáciles de lavar y por tanto no guardan microorganismos que contaminen el producto [13]

Secuencia de operaciones en la elaboración del puré de jitomate.



La valoración de la calidad se hace tomando en cuenta los siguientes parámetros:

a) Color y apariencia

La apariencia puede proporcionar una idea de cómo son la textura y la consistencia, especialmente respecto a la suavidad que aparenta el puré y si se ha producido separación de líquido. El puré debe tener un color rojo intenso, y estar libre de motas negras, insectos o cualquier otra materia extraña. Se han practicado diferentes propuestas para valorar el color. Entre ellas el método de Munsell, el tintómetro de Lovibond, la reflectancia espectrofotométrica usando el medidor de diferencia de colores de Hunter, y la caracterización por un fotómetro de absorción de los extractos acuosos del puré de tomate. Para el trabajo de rutina el color mínimo en unidades Munsell es rojo 53 %, amarillo 28%, negro o gris 19 %. [25, 27]

b) Aroma y olor

El producto no debe tener aroma y olores anormales. Ocasionalmente se presentan olores amargos, caramelizado, a cartón y metálico, aunque ahora mucho menos que en el pasado. La valoración del aroma dependerá de la naturaleza del producto al que se va a incorporar el puré de jitomate, si es un producto suave o fuertemente aromatizado, la naturaleza del procesado a realizar y la valoración por parte del elaborador de la aceptación del consumidor del producto acabado que resulta. [25]

c) Parámetros físico-químicos.

Se deben determinar en los contenidos de cada lata que se vaya a examinar, estando muy bien mezclado y tan pronto como sea posible una vez abierta. Las determinaciones incluyen sólidos refractométricos; sólidos solubles; pH; acidez (como ácido cítrico); contenido en sal; contenido total de azúcares reductores; contenido en cobre; trazas de otros metales (estaño, plomo, arsénico, hierro).

En las especificaciones comerciales del puré, pasta y concentrado de tomate se incluyen los siguientes valores límites: [25, 27]

PARÁMETRO	VALOR
Contenido total mínimo de azúcares reductores expresado en porcentaje de los sólidos de jitomate	45
Máxima acidez titulable (como ácido cítrico hidratado), expresada en porcentaje de sólidos de jitomate	1.0
Cloruros como NaCl en porcentaje, máximo	2
Sólidos solubles libres de sal en porcentaje, mínimo	10
Máximas impurezas orgánicas insolubles en agua, expresadas en porcentaje de sólidos de jitomate	0.1
Máximo contenido de cobre de los sólidos de jitomate	50 mg/kg
Máximo contenido de plomo de puré con 15 % a 25 % de sólidos	3 mg/kg
Máximo contenido de plomo en puré con más del 25 % de sólidos	5 mg/kg
Máximo contenido de arsénico	1 mg/kg
Máximo contenido de zinc	50 mg/kg
Máximo contenido de estaño	25 mg/kg
pH	4.0-4.5

Tabla 2.6.4.1 Parámetros de calidad del puré de jitomate en base húmeda.

d) Contenido microbiológico

A menos que el proceso sea insuficiente, el cierre no sea hermético, o se dañen las latas en el transporte, el puré de jitomate no debe contener bacterias no esporuladas ni levaduras. El pH del puré de jitomate es suficientemente reducido para evitar problemas de microorganismos patógenos. [27]

La contaminación fúngica es otra fuente de corrupción en el puré de jitomate y otros productos basados en jitomate. El recuento por el método de Howard se hace con una técnica microscópica normalizada.

Se utiliza una retícula especial observando un gran número de campos separados con el microscopio: los que contienen hifas de mohos se consideran positivos y los que no negativos. El recuento de Howard se expresa como porcentaje de campos positivos. [25]

Este valor es un índice de la contaminación fúngica o pudrición de los jitomates de los que se preparó el producto. Se establece un máximo de 40% de campos positivos. [25]

e) Textura y consistencia

Los principales factores implicados en la textura y consistencia del puré de jitomate son: la naturaleza péctica del puré (que depende en parte de cómo se haya minimizado la degradación efectiva por los enzimas pécticos en las primeras etapas de la elaboración del puré); el contenido en sólidos insolubles; y el tamaño de partícula del material insoluble.

Se pueden realizar diversas pruebas de laboratorio para valorar la textura y consistencia. Estas incluyen determinaciones de pectina; contenido en sólidos insolubles; la prueba del papel secante que mide la filtración de líquido a partir de una muestra; determinación de la viscosidad aparente por medio de medidas de flujo o de viscosímetro de torsión diluida. [27]

No está permitida la adición de colorantes ni espesantes en productos de jitomate. Como reguladores de pH están permitidos el carbonato o bicarbonato de sodio o potasio, ácido cítrico, ácido málico, ácido láctico, ácido tartárico y otros. [25, 28]

Cada envase del producto debe llevar troquelada en su tapa la clave de la fecha de fabricación, número de lote y clave de la planta otorgada por la Secretaría de Salud y además una etiqueta o impresión permanente, visible e indeleble con los siguientes datos:

- Nombre o marca comercial registrada, pudiendo aparecer el símbolo del fabricante.
- El "contenido neto" de acuerdo con las disposiciones de la Secretaría de Comercio.
- Nombre o razón social y domicilio del fabricante.
- Lista completa de ingredientes con orden de concentración decreciente.
- Otros datos que exija el reglamento respectivo o disposiciones de la Secretaría de Salud.

El producto se debe envasar en recipientes de tipo sanitario que tengan cierre hermético, elaborados con materiales resistentes a las distintas etapas del proceso de fabricación y a las condiciones habituales del almacenaje, de tal naturaleza que no reaccione con el producto, ni se disuelvan alterando las características físicas, químicas y sensoriales o produzcan sustancias tóxicas. [25]. El puré de jitomate terminado debe almacenarse en locales que reúnan los requisitos sanitarios que señala la Secretaría de Salud. [25]

Toda la información anterior refuerza la idea de aplicar las técnicas de origen nuclear por que son multielementales; y con un solo experimento se pueden obtener todos los elementos menciona la norma NOM-F-33-1982 además de otros que podrían ser influyentes en la salud; cosa que con las técnicas tradicionales sólo se puede obtener un solo elemento por cada experimento y con cada técnica aplicada.

CAPÍTULO 3

PRINCIPIOS FÍSICOS DE PIXE, RBS Y ESPECTROFOTOMETRÍA

3.1 PIXE

3.1.1 Principios físicos de PIXE

La emisión de rayos X inducida por partículas (PIXE), es una técnica analítica basada en la detección de rayos X característicos, en la cual los protones de alta energía expulsan electrones de las capas más internas de un átomo blanco.

Cuando una vacante se llena por un electrón de una capa superior hay una emisión de un fotón, cuya energía se encuentra en el intervalo correspondiente de rayos X, para eliminar el exceso de energía en el átomo. El proceso puede originar alternativamente la emisión de un electrón llamado Auger, o la emisión simultánea de un electrón Auger y un fotón de rayos X (efecto Auger radiativo). [30]

La energía que tiene el fotón emitido es característica del elemento en cuestión. Esto hace posible, con la medición de la energía, la identificación del elemento.

El espectro de rayos X emitido, está determinado por la existencia de niveles discretos de energía de los electrones que conforman átomo.

El electrón expelido en el proceso, puede corresponder a diferentes capas atómicas, ocurriendo lo mismo con el electrón que ocupa la vacante. Con esto se producen grupos de líneas de rayos X bien definidas, que tienen un nombre de acuerdo con la capa de la cual se removió el electrón original. [15]

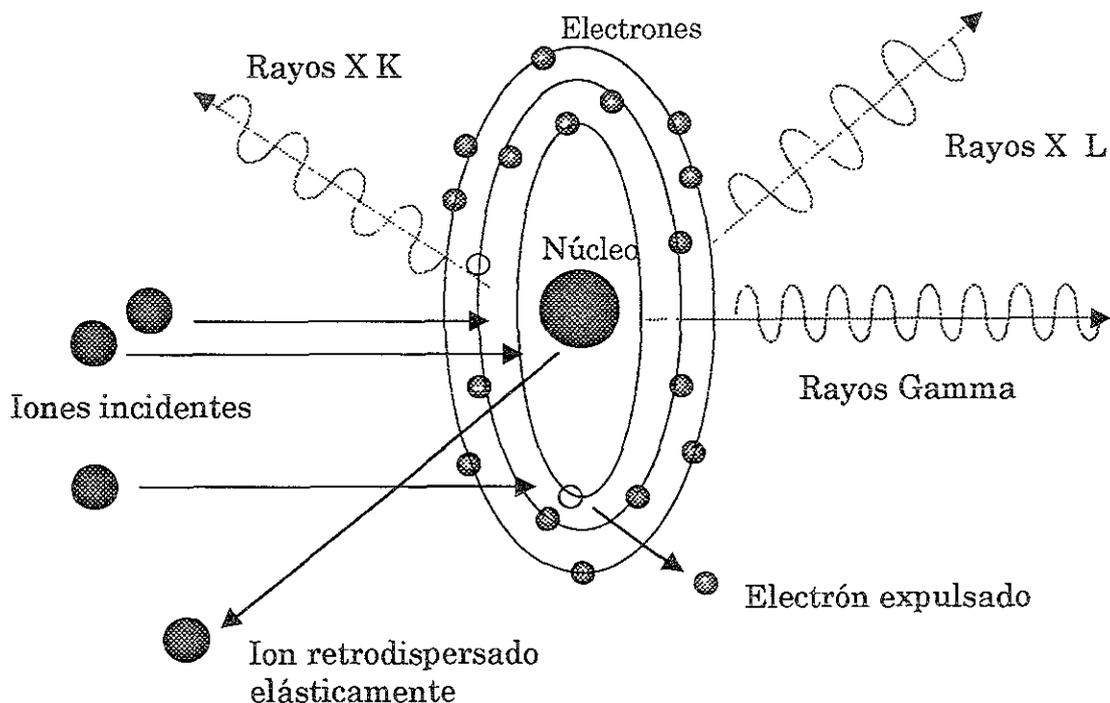


Figura 3.1.1 Procesos físico de interacción de un haz de iones con un átomo. La técnica PIXE se basa en la expulsión de un electrón, con la subsecuente emisión de un fotón de rayos X, posterior al llenado de la vacante por un electrón de capas superiores.

De esta forma, si la transición ocurre hacia una capa K (número cuántico principal $n=1$) se llama línea K; si el electrón que ocupa el lugar proviene de la capa L, la transición es K_{α} , y si proviene de la capa M es K_{β} .

Si la transición es en una capa L (número cuántico principal $n=2$) será una línea L y así sucesivamente. [30]

El electrón que llena la capa puede provenir de un gran número de subcapas, limitado solamente por las reglas de selección en transiciones atómicas. Esto hace que aparezca una cierta cantidad de líneas K, de líneas L, etc., que deben identificarse. La distinción es con base a la intensidad relativa que cada una de estas líneas tiene dentro de su grupo. De esta forma, la línea K más intensa será la línea K_{α} , y la siguiente es la K_{β} . Cada línea puede, a su vez, estar compuesta por cierto número de transiciones, que se reconocen por un subíndice (1,2,3,...), existiendo así las líneas $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$; $L_{\beta 1}$, $L_{\beta 2}$, ...

La figura 3.1.2 describe las líneas más importantes para el análisis con PIXE, señalando la transición atómica a la cual corresponden. La nomenclatura descrita se conoce como de Siegbahn. [15]

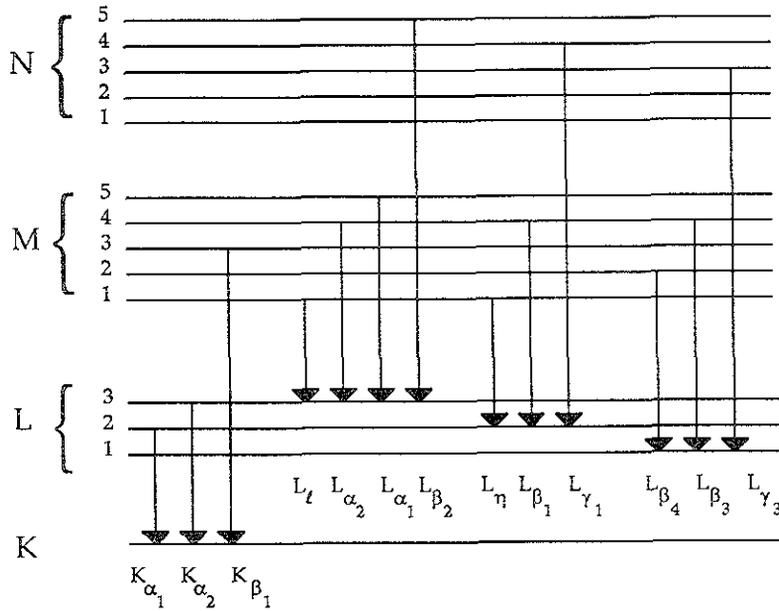


Figura 3.1.2. Niveles de energía atómicos y transiciones atómicas que dan origen a rayos X. La nomenclatura se señala en la figura.

3.1.2 Sección eficaz

La probabilidad de emitir los fotones de rayos X de una línea en particular, o Sección Eficaz de Producción de Rayos X, es una cantidad física que depende de diversos factores, como el proyectil, energía de incidencia, y el átomo en particular. En el caso de las líneas K existe una relación con la probabilidad de ionizar el átomo, conocida como sección eficaz de ionización, por medio de la ecuación

$$\sigma_{X_i} = \sigma_{I,K} \omega_K P_i \tag{3.1.1.}$$

Aquí, σ_{X_i} , es la sección eficaz de producción de rayos X, $\sigma_{I,K}$ es la sección eficaz de ionización, ω_K es la producción de fluorescencia y P_i es la intensidad relativa de todas las posibles transiciones que producen radiación en la línea i . La producción de

fluorescencia es el cociente del número total de fotones X emitidos entre el número de vacantes en la capa K. [15]

Existen varios modelos teóricos para calcular la sección eficaz de ionización de una capa interna por el impacto de los protones; los más importantes son:

- La Aproximación de Encuentro Binario (BEA)
- La Aproximación Semiclásica (SCA)
- La Aproximación de Onda Plana de Born (PWBA)
- La corrección ECPSSR a la PWBA.

Para una descripción más profunda de cada modelo, puede consultarse [15].

3.1.3 Eficiencia de detección

Algunos métodos de estandarización demandan la determinación de la eficiencia de detección, que es el número de cuantos de radiación registrados por el detector dividido entre el número de cuantos de radiación que fueron emitidos por la fuente. Dicha eficiencia depende del material que constituye al detector, del tipo de radiación que incide en el sistema, del ángulo sólido que subtende el detector con respecto a la fuente emisora, y de la energía de las radiaciones incidentes. [30, 31]

3.1.4 Análisis de blanco grueso

En el caso de un blanco grueso, cuando el proyectil deposita toda su energía en la muestra y queda detenida en ella, se requiere del conocimiento completo del frenamiento del proyectil en la matriz y la atenuación de los rayos X en la muestra.

Para obtener la ecuación para el número de fotones de rayos X que se producen a lo largo de la trayectoria del proyectil dentro del blanco, la energía final del ion debe ser cero, o algún valor para el cual la producción de rayos X sea ignorable. Así pues, la ecuación para el blanco grueso es:

$$Y(Z) = \frac{N_{Av} \omega_Z b_Z^{\alpha} \varepsilon_Z N_P C_Z}{A_Z} \int_{E_0}^0 \frac{\sigma_Z(E) T_Z(E)}{S(E)} dE \quad (3.1.3.1)$$

En donde N_P es el número de proyectiles que incidieron sobre la muestra, A_Z es la masa atómica del elemento, ω_Z es la producción de fluorescencia de los rayos X (K ó L), b_Z es la fracción de los rayos X K ó L totales que aparecen como $K\alpha$ ó $L\alpha$, E_Z es la eficiencia absoluta del sistema de detección para la línea en cuestión, N_{Av} el número de Avogadro, $\sigma_Z(E_0)$ es la sección eficaz de ionización a la energía de incidencia de los proyectiles E_0 , y S es la sección transversal del haz, que se supone tiene una distribución de carga uniforme, C_Z es la concentración del elemento. El término $T_Z(E)$, describe la transmisión de los fotones desde profundidades sucesivas dentro de la muestra, y se define como:

$$T_Z(E) = \exp \left\{ - \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_Z \frac{\cos \alpha}{\sin \theta} \int_{E_0}^E \frac{dE}{S(E)} \right\} \quad (3.1.3.2)$$

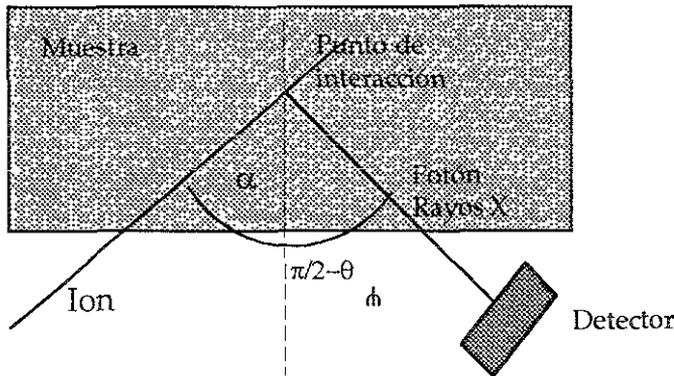


Figura 3.1.4.1 Geometría para el análisis cuantitativo de blanco grueso.

Para realizar el análisis cuantitativo en el blanco grueso, es necesario medir experimentalmente el número de fotones de rayos X de la línea y, mediante evaluaciones numéricas de las ecuaciones 3.1.3.1 y 3.1.3.2, se hace una comparación con los valores experimentales, realizando iteraciones hasta encontrar una concordancia entre éstos y los valores numéricos. [15, 30]

3.1.5 Dispositivo experimental

Para el análisis con PIXE, se utiliza el acelerador Peletrón que posee la ventaja de producir haces de mayor energía con el mismo potencial que el acelerador Van de Graaff en la misma terminal. Funciona con un proceso de doble aceleración de los iones. [15]

En el Peletrón se cargan la terminal a un potencial mediante uno o más cinturones, formados por barras metálicas y plásticas alternadas, sustituyendo la banda de los aceleradores Van de Graaff. Por otro lado, en el Peletrón hay fuentes de iones negativos, externas al tanque del acelerador. La terminal atrae a los iones negativos, proporcionándoles una energía eV , donde e es la carga del electrón y V es el potencial en la terminal.

En el centro del tanque existe un convertidor de iones negativos a positivos (que puede ser un gas a baja presión o una laminilla de carbono, llamado *stripper*), produciéndose iones con diversos estados de carga, dependiendo de factores como el átomo que forma el haz, la energía inicial, la densidad del gas, etc. Estos iones positivos ahora se ven empujados por la terminal, por lo cual se suma una energía neV al haz de iones, donde n es el estado de carga del ion, es decir, el número de electrones que perdió. Así pues, la energía final E de los iones es

$$E = (n + 1) eV. \quad (3.1.4.1)$$

Como se dijo antes, este tipo de acelerador permite obtener haces de iones con mayores energías al mismo potencial que un Van de Graaff, y por ello pueden ser más compactos. La ausencia de la banda hace que la estabilidad de la energía sea mayor.

El acelerador Peletrón cuenta con dos tipos de fuentes de iones. La primera es para gases, se conoce como *Alphatross*. Su funcionamiento se basa en un cilindro de cuarzo, al cual se inyecta el gas a ionizar. Una fuente de radiofrecuencia ioniza el gas, el cual se extrae del cilindro hacia una cámara rellena de vapores de rubidio. La interacción de los iones positivos con el rubidio provoca que dichos iones se conviertan en negativos mediante la captura de electrones. Puesto que la fuente se halla a un potencial de -50 kV, los iones negativos se ven empujados hacia la línea, donde se encuentra el electroimán inyector, que los conduce hacia el acelerador propiamente dicho. [15, 30]

La segunda fuente se conoce como SNICS. En este caso, el elemento del cual se desean producir iones se encuentra como sólido en un cátodo, formado fundamentalmente de cobre, el cual se bombardea con un haz de iones de cesio, produciendo un haz de iones negativos mediante la captura electrónica. Al igual que en la fuente Alphasross, los iones se encaminan al acelerador mediante el electroimán inyector.

El dispositivo experimental que se utiliza normalmente en PIXE depende del tipo de análisis que se esté realizando. La figura 3.1.4 muestra un dispositivo típico. La corriente del haz se mide con una caja de Faraday en la parte posterior de la cámara de análisis. [15]

Un detector se puede pensar como una caja negra que recibe radiación ionizante (fotones X), y que envía información sobre la radiación que incidió sobre él. Debido a que la radiación es ionizante, en el detector aparece con la misma interacción una cierta carga libre. Esta carga lleva la información de la partícula incidente, y por ello es necesario colectarla. Muchos cuantos de radiación inciden en el detector, y así hay una serie de pulsos de carga. [30, 31]

El primer circuito asociado a un detector es el preamplificador, que recoge la señal (pulso de tensión) del detector y aumenta su amplitud hasta un tamaño procesable por el amplificador. El preamplificador se coloca lo más próximo posible al detector, porque se trata de minimizar la impedancia capacitiva del circuito en su totalidad.

Otra función que tiene un preamplificador es la de proporcionar las tensiones de polarización necesarias para el detector. Normalmente esta función se lleva a cabo a través de una resistencia de carga conectada al circuito principal del preamplificador.[15]

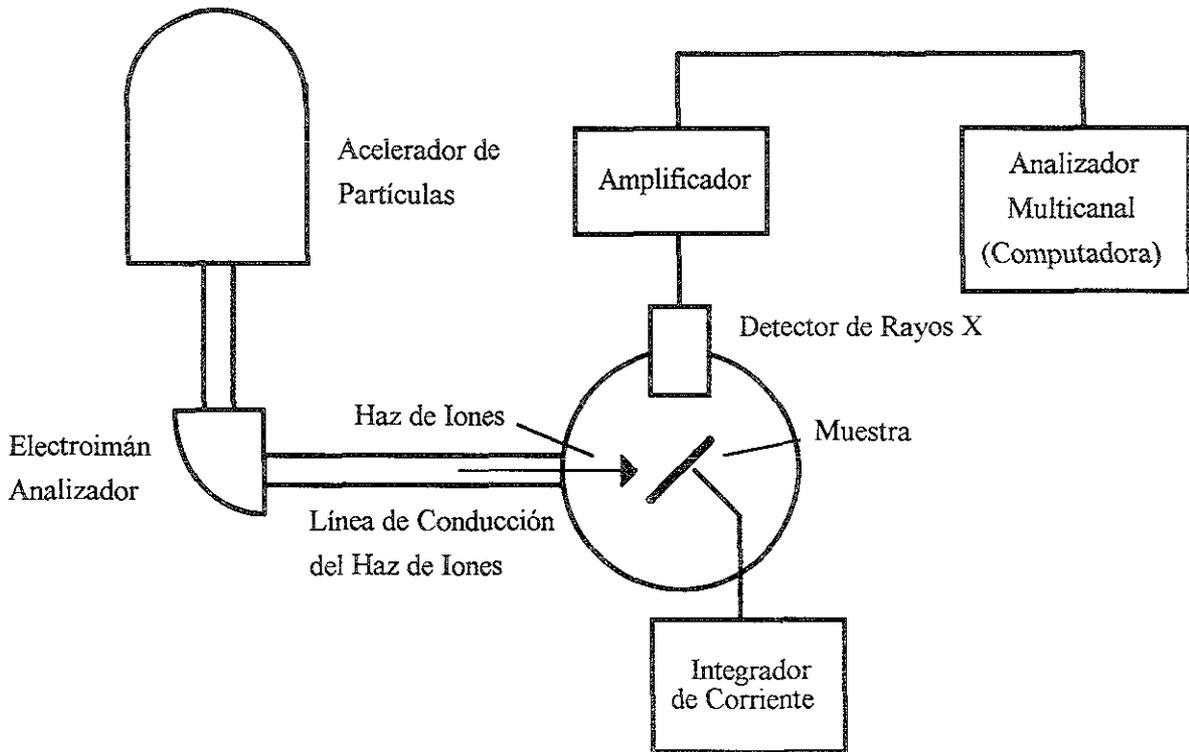


Figura 3.1.5.1 Dispositivo experimental típico para el análisis de PIXE.

El amplificador toma la señal del preamplificador y la aumenta hasta un tamaño que esté dentro del intervalo dinámico del resto de los aparatos para análisis (0-10 V en la norma NIM), con una cierta forma. La forma del pulso es importante para dos cosas: evitar el apilamiento de los pulsos, que consiste en la suma de dos pulsos si el tiempo entre ellos es demasiado corto, y la razón señal-ruido.

El analizador multicanal (*Multichannel Analyzer, MCA*), recibe las señales de diferentes amplitudes provenientes del amplificador, las clasifica según su amplitud, y acumula el número de pulsos de una cierta altura. De esta manera, registra el espectro de energía de la radiación incidente. Se dice que el MCA está en su modo de operación como analizador de altura de pulsos (*Pulse Height Analyzer, PHA*).

3.1.6 Variaciones de la técnica

Una variación de PIXE es la llamada técnica de haz externo en la que, como su nombre lo indica, el haz de protones se extrae a la atmósfera a través de una ventana que se encuentra al final del tubo de conducción del haz. La principal ventaja de esta técnica es que el analista no está limitado: se pueden analizar muestras de cualquier forma y tamaño. Esta técnica es especialmente importante cuando el análisis tiene que ser no destructivo y tiene su principal aplicación en arte y arqueología. [32]

3.1.7 Análisis de un espectro

Los factores que influyen en el análisis de un espectro de PIXE incluyen la preparación de las muestras y la consecuente homogeneidad de la misma, y la humedad de la muestra o el ambiente, la carga, la alineación del detector y su eficiencia, la corrección de la matriz y la base de datos usada. [30, 31]

Actualmente existen programas de cómputo que integran la información del espectro, cuantificando los elementos presentes en la muestra. [15]

3.2 PRINCIPIOS FÍSICOS DE RBS

La Retrodispersión de Rutherford se basa en la interacción de un haz monoenergético y colimado de partículas (iones) de hidrógeno, helio o cualquier otro elemento ligero, que choca con la superficie de una muestra. Los iones retrodispersados provenientes de la muestra como resultado de la interacción son detectados y su energía analizada.

Su fundamento es la colisión elástica entre un proyectil con un núcleo de un átomo. En este proceso el núcleo contra el cual ocurre el choque permanece en su nivel fundamental de energía después de la interacción; es decir, toda la energía cinética se conserva. La figura 3.2.1 representa la colisión entre el núcleo de un átomo y el haz monoenergético. [33]

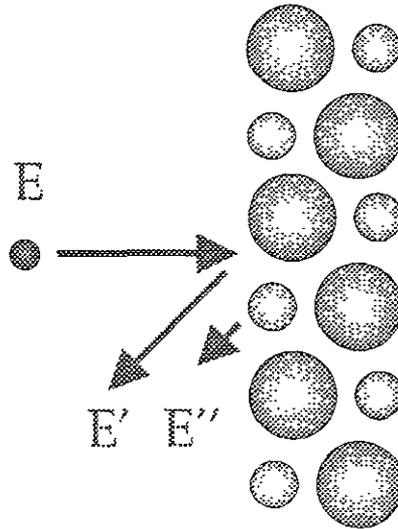


Figura 3.2.1 proceso físico de RBS. Un haz de iones con energía de incidencia E incide en las superficies de un material que contiene dos tipos de átomo, con masas distintas. La energía con la cual emerge un ion después de rebotar contra el átomo pesado, E' , es mayor que la energía E'' con la que rebotó otro ion al chocar un átomo ligero. Al medir la energía con la que se retrodispersaron los iones, se puede identificar la masa de los átomos en el blanco.

Esta técnica se basa en cuatro conceptos físicos básicos: [15, 33]

1. La energía transferida de un proyectil a un núcleo blanco en una colisión elástica. Este proceso se puede entender con el concepto de *factor cinemático de dispersión* y la capacidad de percepción de masa.
2. La probabilidad de que ocurra cada una de las colisiones. A este proceso se llama *sección eficaz de dispersión* y se asocia con la capacidad de cuantificar la composición atómica.
3. Pérdida de energía de un átomo en movimiento a través de un medio denso. Este proceso se conoce como el *poder de frenamiento* y ofrece resolución en profundidad.

4. Fluctuaciones estadísticas de la energía perdida por un átomo en movimiento a través de un medio denso. La distribución de las energías de los iones en el haz dentro del material se va ensanchando, hecho que empobrece la resolución en profundidad.

3.2.1 Factor cinemático de dispersión K

Este factor proporciona información acerca de la masa del átomo blanco.

Cuando una partícula de masa m_1 , se mueve con velocidad constante, y choca elásticamente con una partícula en reposo de masa m_2 , la energía se transmitirá de la partícula en movimiento a la partícula estacionaria. En el análisis, la masa m_1 corresponde al haz (proyectil) y la masa m_2 es la del átomo blanco. Para que ésta se lleve a cabo se requieren dos condiciones:

- 1) La energía del proyectil E_0 debe ser mucho más grande que la energía de enlace de los átomos blanco, que son del orden de 10 eV.
- 2) No debe haber reacciones nucleares ni resonancia. Los procesos nucleares dependen de la elección específica del proyectil y del átomo blanco. Con un haz de hidrógeno, los efectos nucleares pueden aparecer con energías menores que 1 MeV.

La colisión elástica simple de dos masas m_1 y m_2 se puede resolver con la aplicación del principio de conservación de energía y momento. La figura 3.2.2 muestra la representación esquemática de la colisión. El ángulo θ de dispersión y el ángulo ϕ se definen como números positivos.

Haciendo el análisis apropiado se puede demostrar que el factor cinemático en el sistema de laboratorio es:

$$K = \left(\frac{m_1 \cos \theta + \sqrt{m_2^2 - m_1^2 \sin^2 \theta}}{m_1 + m_2} \right)^2 \quad (3.2.1.1)$$

El factor cinemático depende de la relación de masa del proyectil y del átomo blanco y del ángulo de dispersión θ . [15, 31]

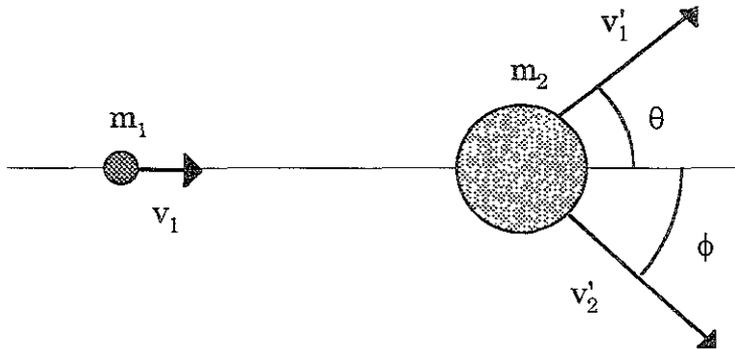


Figura 3.2.2. Representación esquemática de una colisión entre un proyectil de masa m_1 , velocidad v_0 , y energía E_0 y un átomo blanco de masa m_2 que está en reposo. Después de la colisión, el proyectil y el blanco tienen velocidades v'_1 , E_1 y v'_2 , E_2 , respectivamente. Los ángulos θ y ϕ son positivos.

3.2.2 Sección eficaz de dispersión

La sección eficaz para la dispersión, $d\sigma/d\Omega$, en una dirección dada dentro de un ángulo sólido $d\Omega$, se define para un átomo blanco como:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)d\Omega = \frac{\text{número de partículas dispersadas en el ángulo sólido } d\Omega}{\text{número de partículas incidentes por unidad de área}} \quad (3.2.2.1)$$

Para el sistema de referencia del laboratorio, la sección eficaz se puede escribir:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{2E_0 \sin^2 \theta}\right)^2 \frac{\left(\cos \theta + \left[1 - \left(\frac{m_1}{m_2}\right) \sin^2 \theta\right]^{1/2}\right)^2}{\left(1 - \left(\frac{m_1}{m_2}\right) \sin^2 \theta\right)^{1/2}} \quad (3.2.2.2)$$

ecuación en la que Z_1 es el número atómico del proyectil y Z_2 es el número atómico del blanco, e es la carga del electrón, θ es el ángulo de dispersión, y E_0 es la energía del proyectil antes de la dispersión. [15]

La sección eficaz diferencial para la dispersión $d\sigma/d\Omega$, tiene dimensiones de un área y se basa en la interpretación geométrica de la probabilidad de que la dispersión resulte en una señal hacia al detector. [33]

3.2.3 Poder de frenamiento

Cuando un ion atraviesa una capa de material blanco, interactúa con los electrones de éste, cediéndoles parte de su energía de una manera aleatoria. Así, después de recorrer una distancia dx dentro del material, pierde una cantidad de energía dE . Si el espesor de la capa se hace cada vez más pequeño ($dx \rightarrow 0$), se puede alcanzar un límite, de manera que se puede definir el *poder de frenamiento* $S(E)$ como:

$$S(E) = \frac{dE}{dx} . \quad (3.2.3.1)$$

A causa de la pérdida de energía de los iones en el material del blanco, la energía de los iones retrodispersados en el interior será menor. La diferencia de energía ΔE representa la cantidad de energía perdida por las partículas del haz cuando entran y salen del blanco. Hay una relación directa entre el espesor total del blanco y la diferencia de energía ΔE . [15]

En la figura 3.2.3.1 se grafica el poder de frenamiento de un ion en un material como función de su energía. Se observa un máximo en la región de energías más bajas, es decir, un ion cede más energía al material cuando tiene energías bajas que cuando son elevadas. Esto puede repercutir en daño a la muestra, cuando se hacen irradiaciones con iones en este intervalo de energías.

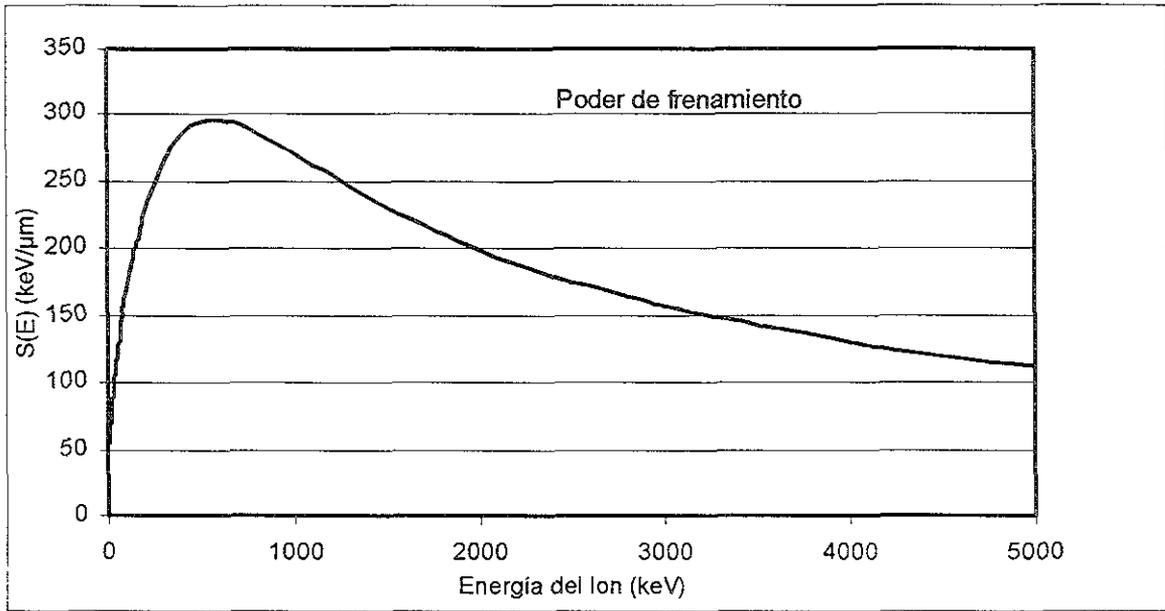


Figura 3.2.3.1 Poder de frenamiento de protones en cobre, en el cual se representa la pérdida de energía de las partículas del haz cuando entran a un material.

3.2.4 Dispositivo experimental para RBS

Para el análisis con RBS, se utiliza un acelerador Van de Graaff de 0.7 MV.

La figura 3.2.4.1 muestra un diagrama del acelerador Van de Graaff del Instituto de Física. [15]

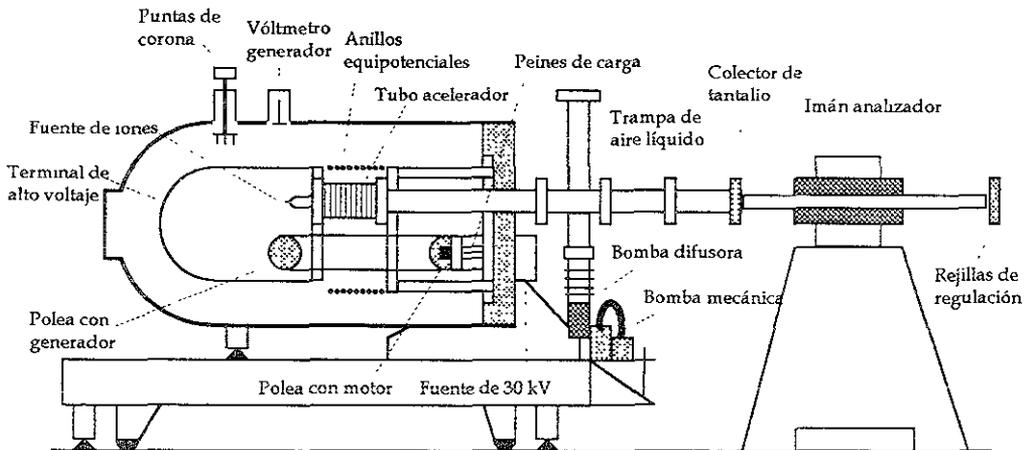


Figura 3.2.4 1 Dibujo esquematizado del Acelerador Van de Graaff de 0.7 MV.

El acelerador Van de Graaff, funciona en tres etapas básicas:

1. Generación de una alta tensión de corriente directa;
2. Producción y aceleración de un haz de iones positivos;
3. Medición y regulación de la energía del haz.

3.2.5 Generación de la alta tensión

1. Por medio de una fuente de alta tensión (0-30 kV), se induce carga en una banda aislante, a través de unos peines de carga;
2. La banda, con su movimiento, lleva la carga a la terminal;
3. Dentro de la terminal, la carga se transfiere a ella desde la banda. Queda a un potencial $V = Q/C$, con C la capacitancia de la terminal. El potencial se mantiene gracias a una corriente que baja a tierra a través de un divisor de potencial de alta resistencia;
4. La terminal queda aislada del tanque por medio de un gas dieléctrico (SF_6), el cual evita la aparición de chispas.

3.2.6 Producción de iones positivos y aceleración

1. Se introduce el gas en la fuente de iones, que consiste en una botella de cuarzo, por medio de una válvula térmica. Por una señal de radio-frecuencia, se ioniza el gas dentro de la botella. Con un potencial positivo en un electrodo y un cuadrupolo magnético, se envían los iones positivos fuera de la botella, hacia el tubo acelerador, que está al alto vacío. Todas las fuentes de poder dentro de la terminal están alimentadas por un generador en la polea superior;
2. Los iones positivos se aceleran y enfocan con campos eléctricos en el interior del tubo acelerador (construido en vidrio y metal, y protegido de campos magnéticos externos con un cilindro de *metal* μ). Las partes metálicas están conectadas a un anillo equipotencial, cuyo potencial se mantiene por el divisor de voltaje;
3. El haz de partículas positivas se acelera por la diferencia de potencial V , dentro del tubo acelerador. Su energía será qV , con q la carga del ion. Como el

potencial es de corriente directa, las partículas en el haz son homogéneas en cuanto a su energía. Si se regula el flujo de gas a la fuente, al igual que su potencial, se puede cambiar la corriente.

3.2.7 Medición y regulación de la energía del haz iónico

1. Por medio de un voltmetro generador se puede medir el potencial de la terminal. Consiste en un estator aislado montado sobre el plano a tierra del tanque de presión, de cara hacia la terminal de alto voltaje. El estator se ve bloqueado periódicamente por un disco seccionado rotando a velocidad constante. Así, la capacitancia entre el estator y la terminal varía periódicamente también, y la corriente inducida en el estator, que mide la tensión en la terminal, pasa a través de un circuito rectificador y se lee en un microamperímetro.
2. La energía y masa de los iones de interés se selecciona mediante un electroimán, pasando por en medio de unas rejillas verticales en la línea a donde se envía el haz;
3. Las rejillas reciben una corriente del haz si éste se desvía por la dispersión en la energía;
4. Las rejillas envían una señal de retroalimentación a las puntas de corona, las cuales se acercan o se alejan de la terminal para regular el potencial. Si se acercan, la corriente de corona aumenta, y el potencial en la terminal disminuye. [15]

3.2.8 Análisis de un espectro

La información por RBS se obtiene a partir de la energía de los iones retrodispersados. Pero la forma de estudiar dicha energía consiste en contar el número de partículas que son retrodispersadas con energías que están dentro de intervalos que cubren, a su vez, todo el intervalo de energías esperadas como resultado de esa retrodispersión. Por su relación con el espectro en un analizador multicanal, a los pequeños intervalos de energía se les denomina canales. La forma y la altura del espectro encierran información cuantitativa del blanco. Para un blanco grueso, se

tendrá en consideración sólo la región cercana a la superficie. La altura del espectro, que es el número de cuentas (partículas) por canal, depende del número total de iones incidentes, el ángulo sólido, la sección eficaz promedio y el número total de átomos por unidad de área, que da la diferencia de energía correspondiente al ancho del canal. [15, 33]

3.3 Principios físicos de la espectrofotometría

Esta técnica se basa en la medición de la concentración de un compuesto colorido en solución. El color de una solución puede ser inherente a la sustancia disuelta, o puede ser generado por adición de un reactivo que reacciona con un compuesto no colorido para formar un color. Dentro de ciertos límites, la intensidad del color formado será proporcional a la concentración del compuesto original colorido o sin éste en solución, y puede medirse instrumentalmente. Es posible estimar la concentración de un compuesto haciendo una comparación de la intensidad de color de la luz transmitida de la solución de prueba con la de soluciones estándares preparadas, o bien con cristales coloridos estándares permanentemente calibrados. Los espectrofotómetros, constan de una fotocelda sensible a la luz, y la fuente de luz es una lámpara incandescente. Se utilizan filtros ópticos para aislar las regiones espectrales de modo que solamente las longitudes de onda seleccionadas de la luz transmitidas por la solución colorida pueden llegar hasta la fotocelda detectora. La luz que cae sobre la fotocelda es amplificada e indicada como densidad óptica, absorbancia o transmitancia en un medidor o mediante un indicador digital. [1]

Para el análisis, la entidad colorida debe obedecer la Ley de Lambert y Beer en un intervalo de concentraciones de trabajo, de modo que se pueda obtener una curva de calibración reproducible de absorbancia como función de la concentración. El desarrollo de color debe ser relativamente rápido, el máximo color formado debe ser estable y sin cambio por un periodo lo suficientemente largo que permita una medición precisa. [1]

CAPÍTULO 4

DESARROLLO EXPERIMENTAL.

4.1 Selección de muestras

La selección de muestras de puré de jitomate se realizó tomando en cuenta: la disponibilidad de marcas existentes en el mercado, el tipo de envase y preferencia de la población. Adicionalmente se trabajó con muestras de puré de jitomate extranjero; debido a que la población en ocasiones prefiere los productos de importación. En el caso de la muestra de Japón se decidió trabajar con ella debido a que es una marca que se encuentra bajo la licencia de Del Monte Corporation y con la información obtenida se pueden comparar los productos Nacionales con los Internacionales.

En la tabla 4.1.1 se clasifican las muestras seleccionadas en cuanto a su país de origen y el tipo de envase.

4.2 Preparación de muestras

4.2.1 Muestreo

Las muestras se homogeneizaron perfectamente por medio de una vigorosa agitación y se tomó un volumen de 100 mL a 150 mL aproximadamente, para obtener alrededor del 10% de materia sólida seca.

Clasificación	Muestra	País de origen	Tipo de envase
M 1	Marca libre Aurrerá	México	Lata
M 2	Marca libre Gigante	México	Lata
M 3	Marca libre Comercial Mexicana	México	Lata
M 4	Puré de tomate La Costeña	México	Lata
M 5	Pomí (Parmalat)	México	Tetrapack ®
M 6	Puré de Tomate Del Monte	México	Lata
M 7	Puré de Tomate del Fuerte	México	Tetrapack ®
M 8	Hunt's (importado)	E. U. A.	Lata
M 9	Fruterry	México	Lata
M 10	Calmex	México	Lata
M 11	Great Value	México	Tetrapack ®
M 12	Puré de Tomate Herdez	México	Lata
M 13	Hunt's	E. U. A.	Lata
M 14	Contadina	E. U. A.	Lata
M 15	Shurfine	E. U. A.	Lata
M 16	Doña Paula	Colombia	Frasco de vidrio
M 17	Malloa	Chile	Lata
M 18	Lucchetti	Chile	Lata
M 19	Puré de tomate Del Monte	Japón	Bolsa metálica
M 20	Puré elaborado en el laboratorio con la formulación oficial de la Procuraduría Federal del Consumidor	México	Frasco de vidrio

Tabla 4.1.1. Descripción de las muestras de puré de jitomate estudiadas.

4.2.2 Secado y elaboración de pastillas

Por tratarse de muestras líquidas, fue necesario secarlas para obtener pastillas, con el fin de mejorar los límites de detección durante el análisis.

Se utilizó alcohol etílico absoluto anhidro con peso molecular de 44.04, por tratarse de un compuesto poco tóxico y formar un azeótropo con el agua facilitando la eliminación de la misma. Este azeótropo contiene 95 por ciento de etanol y 5 por ciento de agua. Se adicionaron 200 mL de etanol a 150 g del puré de jitomate, se agitó y una vez formado el azeótropo se dejó reposar y se decantó, procurando atrapar la mayor parte de los sólidos posibles. Finalmente se filtró. [34]

Para determinar la masa de la muestra se utilizó una balanza electrónica de marca OHAUS modelo SC 6010, alcance de 600 g y resolución de 0.1 g.

Como la muestra todavía estaba húmeda se colocó en un horno eléctrico a una temperatura de 50 °C durante 2 horas para eliminar los restos del azeótropo, de agua y de alcohol que quedó presente. Una vez secas las muestras, se pulverizaron y se elaboraron pastillas de aproximadamente 1 g, con dimensiones de 10 mm de diámetro y 5 mm de espesor.

4.3 Aplicación de PIXE

Para el análisis con PIXE se utilizó el acelerador Peletrón, National Electrostatics Corporation (NEC) 9SDH-2. [35]

Este acelerador es un caso especial de los *Tándem*, que se basan en dos aceleraciones sucesivas por una sola terminal. La figura 4.3.1 muestra el diagrama del laboratorio del Peletrón utilizado (Instituto de Física, UNAM).

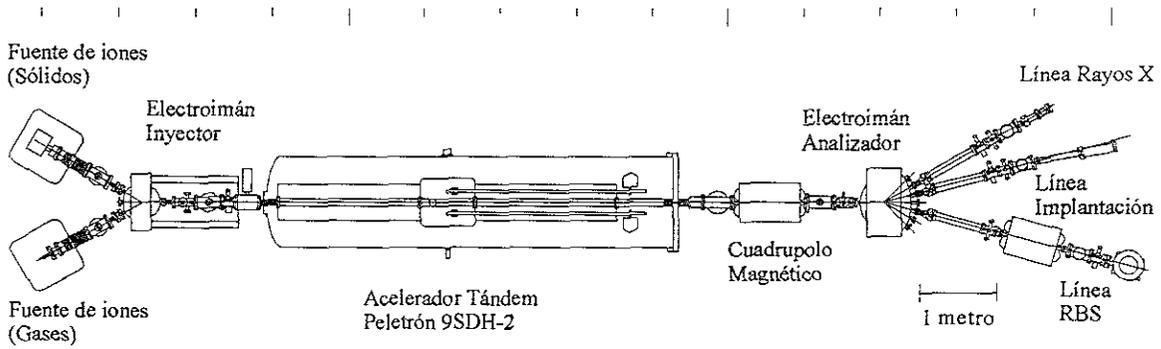


Figura 4.3.1. Diagrama a escala del acelerador Peletrón (Instituto de Física UNAM).

En el capítulo 3 se explicó el funcionamiento del Peletrón.

4.3.1 Dispositivo experimental para PIXE

El análisis de PIXE se realiza con haz externo con un dispositivo como el que se muestra en la siguiente figura:

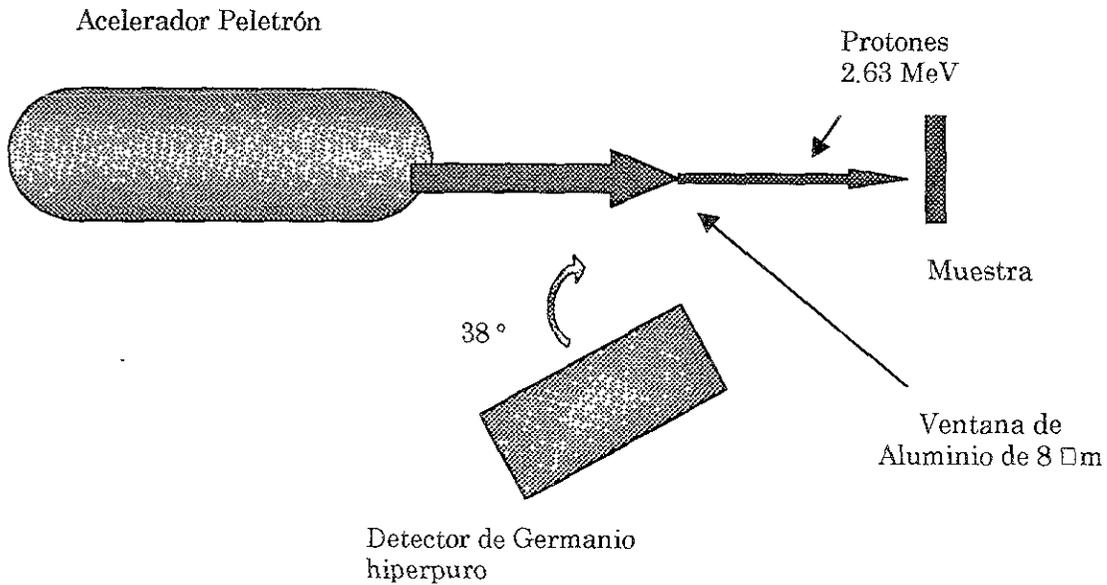


Figura 4.3.1.1 Dispositivo experimental para PIXE con haz externo.

El análisis de las pastillas se hace con el dispositivo de haz externo [35]. Debido a que el haz de protones se extrae a la atmósfera atravesando una ventana que se encuentra al final del tubo del haz, es más fácil manipular las muestras, reduciendo el tiempo de análisis, ya que si se hiciera en vacío, tardaría mucho tiempo en evacuarse la cámara de irradiación, por la dificultad que presentan las muestras orgánicas. Además, hay un límite de seis muestras por cada portamuestras; de esta forma, con haz externo se pueden colocar hasta 10 pastillas. [36]

Se irradiaron las muestras con protones cuya energía era 2.63 MV. Los rayos X se captaron con un detector de germanio hiperpuro (tipo LEGe, marca Canberra), con resolución de 150 eV a 5.9 keV. Éste se conectó a un amplificador Canberra 2026. Los espectros se colectaron en una tarjeta analizador multicanal Oxford PCA3.

Como el puré de jitomate es un blanco grueso, el proyectil deposita toda su energía en la muestra y queda detenido en ella, por lo cual es necesario el conocimiento completo del frenamiento del proyectil en la matriz y la atenuación de los rayos X en la muestra. Entonces, es necesario usar el método de análisis por blanco grueso descrito en el capítulo 3.

4.4 Aplicación de RBS

4.4.1 Dispositivo experimental de RBS

El dispositivo experimental utilizado para la aplicación de la Retrodispersión de Rutherford se puede apreciar en la figura 4.4.1.1 El acelerador provee un haz de iones H^+ con una energía de 0.7 MeV para hacerlo incidir sobre el blanco. La corriente del haz se integró mediante un digitalizador de corriente o escalador. En la cámara, y a un ángulo lo más aproximado posible a 180° , se colocó un detector del tipo PIPS, marca Canberra. A éste se le conectó un preamplificador Ortec 142B, el cual envió la señal al amplificador (Canberra 2022), transfiriendo finalmente la señal al analizador multicanal (tarjeta Ortec ADCAM insertada en una computadora personal), donde se colectaron los espectros.

El multicanal se encuentra conectado a una computadora, con la cual es posible hacer el análisis del espectro mediante programas adecuados, para así obtener las características de la muestra, tanto en concentración como en profundidad. [15]

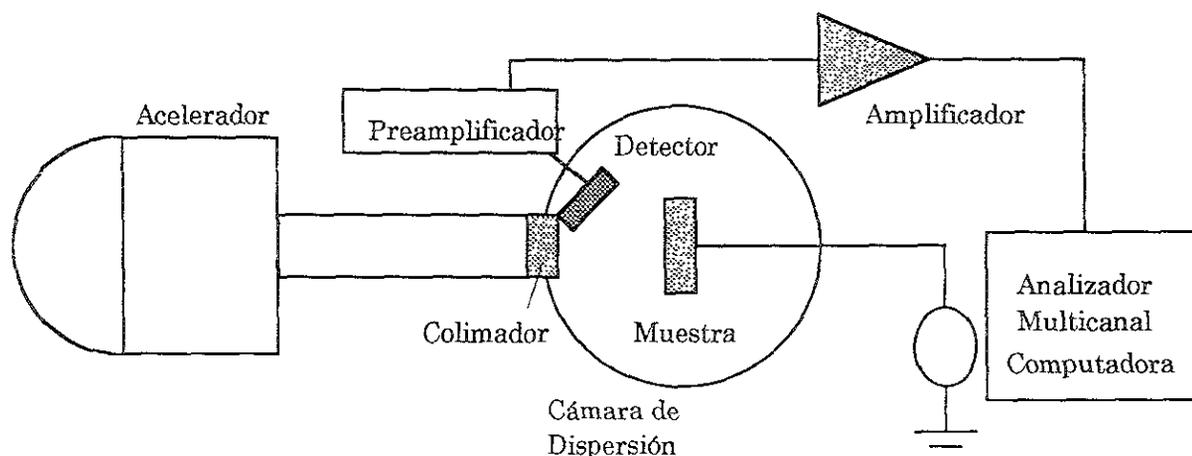


Figura 4.4.1.1 Diagrama del dispositivo experimental para RBS.

4.5 Aplicación de la técnica espectrofotométrica.

Para hacer el análisis espectrofotométrico de una muestra, fue necesario desecarla con la técnica mencionada en la sección de preparación de muestras. Posteriormente, se pesaron por duplicado 3.5 g de muestra en un crisol previamente calibrado y se obtuvieron cenizas; para lo cual, primero se quemaron con mechero y posteriormente se calcinaron en la mufla a 550 °C durante 3 horas. Al crisol ya frío, se añadieron 2 mL de ácido clorhídrico concentrado para disolver las cenizas; posteriormente se añaden 1 mL de ácido clorhídrico concentrado y 3.5 mL de agua destilada, tratando de disolver todas las cenizas. Se pasó cuantitativamente el líquido a un matraz aforado de 50 mL. Se lava el crisol con agua dos o tres veces, pasando los líquidos de lavado al matraz y después se aforó. Se filtraron y del filtrado se tomaron dos alícuotas de 10 mL. Se desarrolló color con hidroxilamina y ortofenantrolina.

Para la curva estándar, se tomaron 0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 4.0 y 6.0 mL de la solución estándar de hierro y se colocaron en tubos de ensayo; se ajustó cada uno de los tubos a 10 mL con agua y se añadió en el siguiente orden: 1 mL de clorhidrato de hidroxilamina, se agitó; 5 mL de buffer de acetatos, se agitó, y 1 mL de ortofenantroleína, agitando. Se dejó en reposo entre 10 y 15 minutos.

Tanto las muestras como la curva estándar, se leyeron en un espectrofotómetro a 530 nm, y se utilizó el tubo sin solución estándar de hierro como blanco para calibrar el equipo.

4.6 Análisis de los espectros

4.6.1 Análisis de los espectros de PIXE

El análisis de los espectros por PIXE consiste en la identificación de elementos en el espectro, por medio de las energías “características” de emisión de rayos-X y la determinación de las áreas correspondientes. Esto se realizó utilizando el programa AXIL. [30]

Los espectros de PIXE presentan una radiación de fondo, a la cual se superponen las líneas de rayos X característicos emitidos por la muestra. Las causas de este fondo son, principalmente, la radiación de frenado (*bremstrahlung*) de los electrones secundarios y los mismos iones al perder energía dentro de la muestra; la dispersión de la radiación en el detector (*dispersión Compton*); radiación gamma emitida por otras interacciones nucleares entre los iones y el blanco o el sustrato (como es el caso de protones interactuando con flúor). Todos estos factores complican el análisis de un espectro con PIXE, por lo cual su deconvolución se efectúa actualmente con programas de cómputo, que tienen como parte fundamental el ajuste de las líneas (aproximadamente gaussianas) y del fondo. [15]

4.6.2 Análisis de los espectros de RBS

Como la información por RBS se obtiene de la energía de los iones retrodispersados, es necesario contar el número de partículas que son retrodispersadas con energías en un cierto intervalo. Dichas energías cubren a su vez todo el intervalo de energías esperadas como resultado de esa retrodispersión. La forma y la altura del espectro encierran información cuantitativa del blanco. [15] Los espectros de RBS se analizaron con el programa RUMP. [37]

4.6.3 Integración de la información obtenida.

La información obtenida por RBS y PIXE se integró con la ayuda de un programa llamado PIXEINT, que da la información cuantitativa (concentraciones) de los elementos ligeros y pesados, presentes en las muestras de puré de Jitomate.

Por tanto, se siguen procesos iterativos para encontrar las concentraciones elementales.

Un problema experimental frecuente al llevar a cabo análisis cuantitativo con PIXE es la medición de la carga total incidente sobre el blanco. Es conveniente buscar un proceso que permita hacer este análisis cuando la integración de la corriente de haz es difícil.

Para ello, se propone un método en el que se considera un número de fotones de rayos X normalizados para el elemento i , $Y_R(Z_i)$:

$$Y_R(Z_i) = \frac{Y(Z_i)}{\sum_{j=1}^N Y(Z_j)} \quad (4.6.3.1)$$

donde las $Y(Z_i)$ se calculan con la ecuación (3.1.3.1) y la suma se hace sobre todas las líneas de los elementos a partir de las cuales se hará el análisis cuantitativo. Estas cantidades son independientes de la carga total incidente. El programa *PIXEINT*, entonces, realiza un cálculo numérico de estos números de fotones normalizados. A partir de estos cálculos iterativos, se obtienen las concentraciones de los elementos encontrados. [45]

PIXEINT utiliza como base de datos para cada magnitud física involucrada en PIXE lo siguiente:

- Sección eficaz de ionización:
Procedimiento de Smit [38];
- Producción de fluorescencia y transiciones Coster-Krönig :
Tablas de Krause [39];
- Coeficientes másicos de atenuación:
Procedimiento de Leroux y Tinh [40];

- Razones de transición atómicas:
Tablas de Scofield [41];
- Sección eficaz de frenado:
Procedimiento de Ziegler [42];
- Cálculo de fluorescencia secundaria:
Procedimiento de Reuter y colaboradores. [43]

Para todos los datos que hasta aquí han de obtenerse se debe ser claro en que no todos los datos cuantitativos que se obtienen son exactos; por ello es necesario resaltar las limitaciones de los instrumentos de medición utilizados a las cuales se les denomina incertidumbre. La incertidumbre es necesario calcularla para saber qué tan exactas son las determinaciones que se hacen experimentalmente. [44]

CAPÍTULO 5

RESULTADOS

5.1 Resultados de PIXE y RBS

Para la calibración del equipo en el análisis de PIXE, se utilizaron como patrones pastillas de los materiales de referencia de Sedimento Lacustre, SL-1, SL-3 y el suelo Soil-7. Todos ellos fueron aprobados por el Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA); con ellos se determinó la eficiencia del sistema de detección (mencionada en el capítulo 3).

En la figura 5.1.1 se aprecia la eficiencia de detección en función de la energía de los fotones emitidos por los elementos componentes de los materiales de referencia.

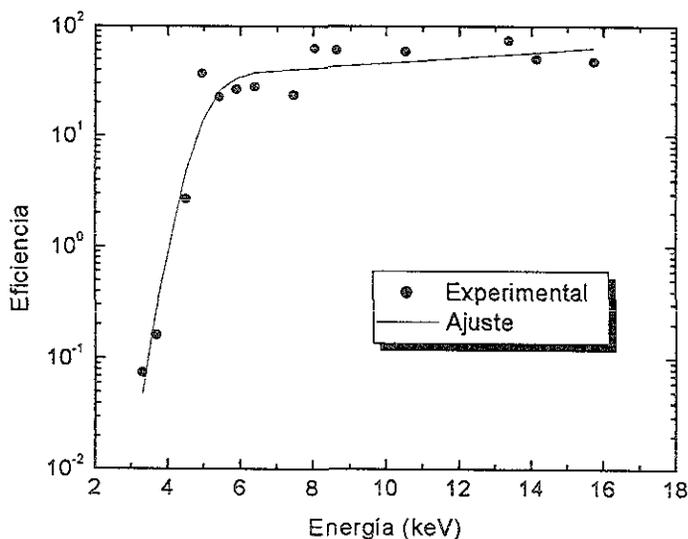


Figura 5.1.1 Eficiencia de detección basado en un detector de germanio hiperpuro del material de referencia.

La figura 5.1.2 corresponde al espectro del Sedimento Lacustre, material que se utilizó como referencia para la calibración del equipo en el que se pueden apreciar los elementos correspondientes a cada línea de Rayos X encontrados.

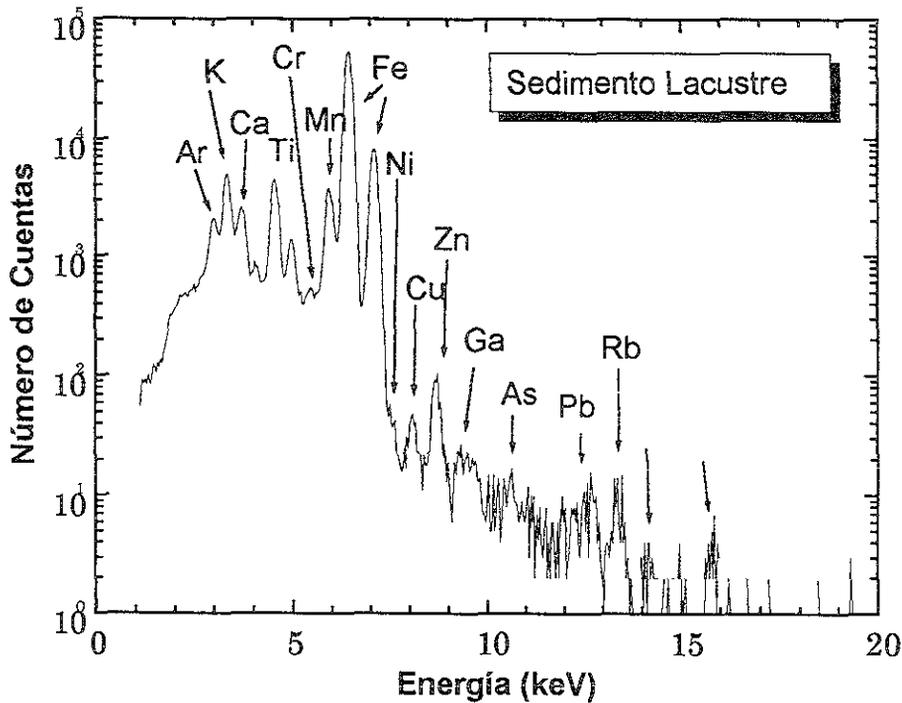


Figura 5.1.2 Espectro de Sedimento Lacustre, obtenido con PIXE, utilizando un haz de protones de 2.63 MeV. Se muestran los elementos correspondientes a cada línea de rayos X encontrada.

La figura 5.1.3 Corresponde al espectro de puré de jitomate Malloa (Chile), en el que se indican los elementos correspondientes a cada línea de rayos X encontrada.

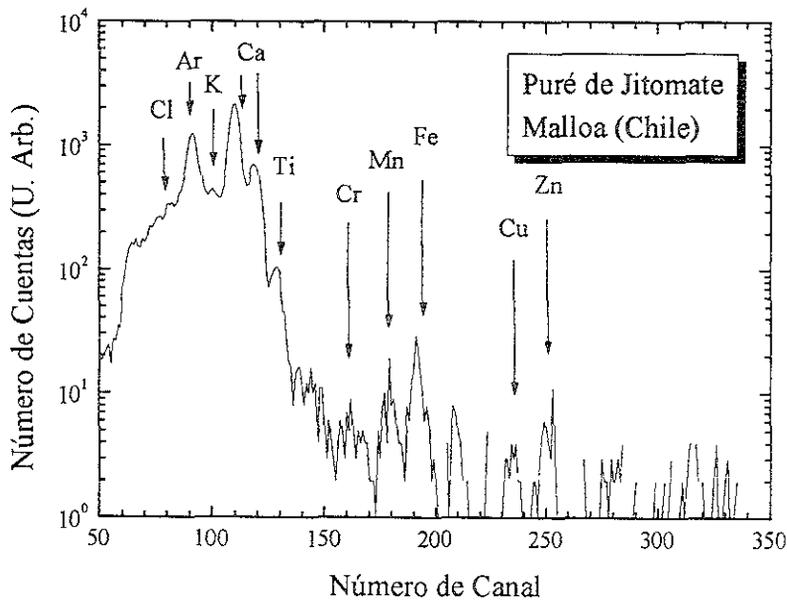


Figura 5.1.3 Espectro de puré de Jitomate Malloa. Se muestran los elementos encontrados.

Con RBS, como ya se mencionó, se obtuvieron los elementos que forman la matriz orgánica y otros elementos ligeros; la figura 5.1.4 corresponde al espectro del puré de jitomate japonés en el que sólo se indican los elementos más representativos, que son el carbono, oxígeno, sodio, y calcio. Los demás elementos ligeros no se indican en el espectro.

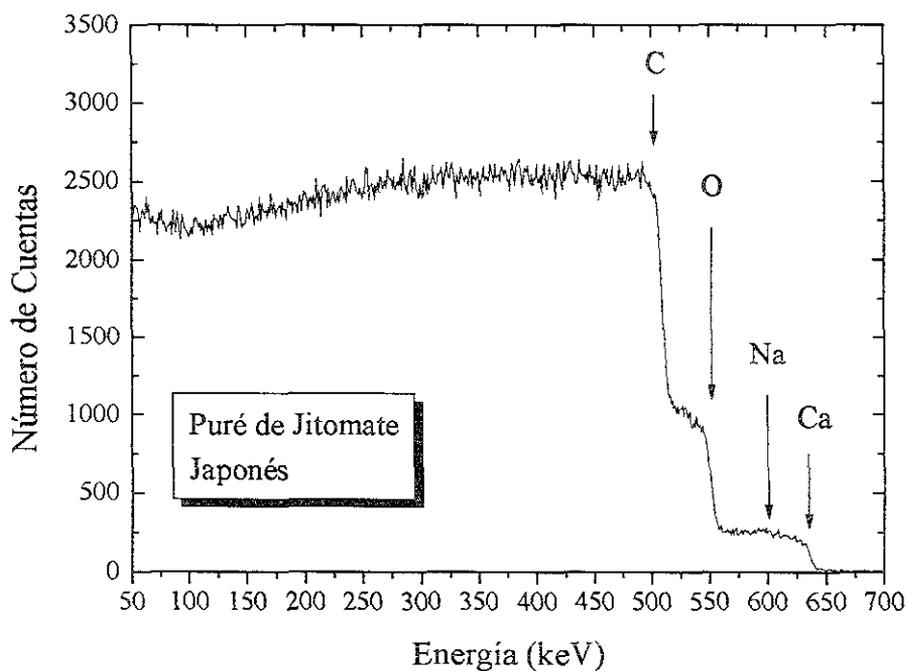


Figura 5.1.4 Espectro de puré de jitomate Japonés, obtenido por RBS, utilizando un haz de protones de 0.7 MeV. Se muestran los elementos encontrados en cada línea de iones retrodispersados.

5.2 Resultados cuantitativos de PIXE y RBS

Los análisis realizados al puré de jitomate de las marcas mencionadas en el capítulo 4, con las técnicas de PIXE y RBS, mostraron el contenido de elementos presentes en ellas y se presentan en la tabla 5.1 en términos cuantitativos.

Con RBS, se detectó la composición de la matriz orgánica, que incluye los elementos C, N, y O; además se obtuvieron el Na, Mg, P, S, K, y Ca, que se consideran macronutrientes esenciales para el ser humano y para la materia prima con la cual se elaboró el puré (jitomate). Aunque también podrían considerarse como parte de la matriz orgánica. [13]

Estos elementos son esenciales debido a que no se pueden sustituir por otros elementos, porque son de gran importancia en los procesos bioquímicos y son específicos para algunas funciones vitales. Además proporcionan alguna idea sobre el proceso al que se sometieron los jitomates para la elaboración del puré; ya que, como se mencionó en el capítulo 2, los elementos más abundantes en el jitomate son el hierro, el potasio, el calcio y el magnesio en forma de sales, que se encuentran en una relación equilibrada cuantitativamente, para una buena alimentación. Si esto no fuese así, se observaría una variación en la concentración de estos elementos y sería un indicativo de mala calidad, o de un proceso deficiente. [13, 25]

Aunque en algunas muestras tanto el magnesio como el azufre se encuentran en concentraciones por debajo de los límites de detección, esto no quiere decir que no estén presentes en las muestras. [14]

Con PIXE se obtuvieron los elementos considerados como micronutrientes esenciales (por su baja concentración): Cl, Cr, Mn, Fe, Cu, y Zn. Estos elementos en el puré son los restos de los nutrientes que contribuyeron al crecimiento y maduración de los jitomates (materia prima), que fueron absorbidos durante la siembra y la cosecha y por esta razón se encuentran en bajas concentraciones. [13 y 14]

A su vez, estos elementos se convierten en micronutrientes para el hombre, ya que tras la ingesta del puré, el cuerpo humano los asimila y los utiliza en diversas funciones y procesos bioquímicos, además de formar parte de estructuras celulares, de sistemas enzimáticos, de proteínas, y de otras funciones a escala celular. [14]

Si estos elementos se encontraran en concentraciones más elevadas, se considerarían elementos no deseables en el puré ya que puede afectar la calidad del

mismo, alterando su color, olor, sabor y consistencia. Y en el caso de ser ingerido por el hombre, resultan tóxicos. Por esta razón existen Normas que rigen la calidad de los productos alimenticios, que establecen los parámetros de calidad para brindar un producto seguro e inocuo que no afecte la salud del hombre tras la ingesta de los alimentos. [25] Las concentraciones de los elementos obtenidos con PIXE y RBS se muestran en la tabla 5.2.1.

TABLA 5.2.1 Concentraciones de elementos encontrados en puré de jitomate correspondiente a los insolubles en alcohol y agua, reportados en base húmeda, con sus incertidumbres entre paréntesis.

<i>Clave</i>	<i>Muestra</i>	<i>% Masa seca</i>	<i>C %</i>	<i>N %</i>	<i>O %</i>	<i>Na %</i>
M 1	Aurrerá	6.40	4.46(0.45)	0.07(0.007)	1.4(0.15)	0.14(0.01)
M 2	Gigante	8.12	5.04(0.51)	0.29(0.03)	2.35(0.23)	0.06(0.01)
M 3	C.Mexicana	7.89	4.72(0.47)	0.44(0.04)	2.20(0.22)	0.14(0.02)
M 4	Costeña	8.02	5.06(0.51)	0.24(0.02)	2.30(0.23)	0.12(0.02)
M 5	Pomi	4.49	3.65(0.37)	0.23(0.02)	0.29(0.02)	0.14(0.04)
M 6	Del monte	7.96	5.21(0.52)	0.13(0.01)	2.32(0.23)	0.11(0.02)
M 7	Del fuerte	6.10	4.28(0.43)	0.01(0.001)	1.68(0.16)	0.05(0.01)
M 8	Hunts imp.	5.71	3.62(0.36)	0.32(0.03)	1.61(0.16)	0.04(0.01)
M 9	Fruterry	2.97	2.09(0.21)	0.06(0.006)	0.76(0.07)	0.003(0.002)
M 10	Calmex	8.63	5.51(0.55)	0.30(0.03)	2.41(0.24)	0.09(0.01)
M 11	Great V.	7.98	4.01(0.40)	0.04(0.004)	3.17(0.31)	0.27(0.03)
M 12	Herdez	6.97	4.38(0.44)	0.25(0.02)	2.05(0.2)	0.08(0.01)
M 13	Hunt's	6.09	3.98(0.40)	0.05(0.005)	1.59(0.16)	0.06(0.01)
M 14	Contadina	8.58	5.91(0.59)	0.05(0.005)	2.36(0.23)	0.01(0.001)
M 15	Shurfine	12.07	10.25(1.03)	0.01(0.001)	1.59(0.16)	0.02(0.002)
M 16	Doña Paula	7.67	5.23(0.53)	0.10(0.01)	2.04(0.2)	0.01(0.001)
M 17	Malloa	6.95	4.46(0.45)	0.26(0.02)	1.96(0.2)	0.01(0.001)
M 18	Lucchetti	9.25	5.98(0.60)	0.33(0.03)	2.66(0.2)	0.05(0.01)
M 19	Japonés	6.00	3.99(0.40)	0.05(0.005)	1.60(0.1)	0.01(0.002)
M 20	Natural	13.30	8.70(0.87)	0.10(0.01)	3.48(0.35)	0.17(0.02)

Tabla 5.2.1 (CONTINUACIÓN)

Clave	Mg %	P %	S %	Cl %	K %
M 1	0.03(0.003)	PDL D	0.02(0.002)	0.14(0.01)	0.045(0.004)
M 2	PDL D	0.054(0.005)	0.036(0.004)	0.01(0.002)	0.030(0.003)
M 3	0.048(0.005)	0.12(0.01)	PDL D	0.17(0.02)	0.040(0.004)
M 4	PDL D	0.12(0.01)	0.017(0.002)	0.050(0.005)	0.01(0.001)
M 5	PDL D	0.051(0.005)	PDL D	0.060(0.006)	0.06(0.006)
M 6	PDL D	0.029(0.003)	0.046(0.005)	0.090(0.009)	0.020(0.002)
M 7	PDL D	0.065(0.006)	PDL D	0.020(0.002)	0.007(0.0007)
M 8	PDL D	0.038(0.004)	PDL D	0.090(0.009)	0.008(0.0008)
M 9	0.022(0.002)	0.022(0.002)	PDL D	0.0020(0.0002)	0.008(0.0008)
M 10	PDL D	0.038(0.004)	PDL D	0.010(0.001)	0.02(0.002)
M 11	0.014(0.001)	0.180(0.02)	PDL D	0.20(0.02)	0.06(0.006)
M 12	PDL D	0.080(0.008)	0.033(0.003)	0.05(0.005)	0.04(0.004)
M 13	PDL D	0.10(0.01)	PDL D	0.10(0.01)	0.19(0.019)
M 14	PDL D	0.081(0.008)	PDL D	0.040(0.004)	0.1(0.01)
M 15	0.028(0.003)	0.022(0.002)	PDL D	0.10(0.01)	0.03(0.003)
M 16	0.0080(0.0008)	0.088(0.008)	PDL D	0.10(0.01)	0.05(0.005)
M 17	0.18(0.02)	0.012(0.001)	PDL D	0.050(0.006)	0.019(0.002)
M 18	PDL D	0.073(0.007)	0.034(0.003)	0.030(0.003)	0.07(0.007)
M 19	0.12(0.01)	0.010(0.001)	PDL D	0.030(0.003)	0.2(0.02)
M 20	0.15(0.02)	0.34(0.03)	0.095(0.009)	0.050(0.005)	0.1(0.01)

PDL D: Por Debajo de los Límites de Detección

Tabla 5.2.1 (CONTINUACIÓN)

<i>Clave</i>	<i>Ca %</i>	<i>Ti mg/kg</i>	<i>V mg/kg</i>	<i>Cr mg/kg</i>	<i>Mn mg/kg</i>
M1	0.0028(0.0003)	0.20(0.02)	PDL	0.06(0.01)	0.06 (0.006)
M2	0.002(0.0002)	0.20(0.02)	0.080(0.008)	PDL	0.08 (0.008)
M3	0.003(0.0003)	0.80(0.08)	0.30(0.03)	0.08(0.01)	0.08 (0.008)
M4	0.0012(0.0001)	0.20(0.02)	0.080(0.008)	0.08(0.01)	PDL
M5	0.0040(0.0004)	0.40(0.04)	0.20(0.03)	0.10(0.01)	0.04 (0.005)
M6	0.0030(0.0003)	0.20(0.02)	0.16(0.01)	0.08(0.01)	0.08 (0.008)
M7	0.0010(0.0001)	0.20(0.02)	0.12(0.01)	PDL	PDL
M8	0.0010(0.0001)	0.20(0.02)	0.050(0.006)	0.05(0.01)	PDL
M9	0.0006(0.0001)	0.10(0.01)	0.030(0.003)	PDL	0.03 (0.003)
M10	0.0020(0.0002)	0.20(0.02)	0.090(0.009)	0.08(0.01)	0.08 (0.009)
M11	0.0050(0.0005)	1.3(0.1)	0.40(0.04)	0.10(0.02)	0.1 (0.02)
M12	0.0020(0.0002)	0.60(0.06)	0.10(0.01)	0.07(0.01)	0.07 (0.007)
M13	0.012(0.001)	2.6(0.3)	0.80(0.09)	0.30(0.03)	0.3 (0.03)
M14	0.0040(0.0004)	0.70(0.07)	0.20(0.02)	0.10(0.02)	PDL
M15	0.0050(0.0005)	0.10(0.01)	PDL	0.10(0.01)	PDL
M16	0.0060(0.0007)	0.60(0.06)	0.10(0.01)	0.10(0.02)	0.2 (0.02)
M17	0.0030(0.0003)	0.10(0.01)	PDL	PDL	PDL
M18	0.0050(0.0006)	0.80(0.08)	0.30(0.03)	0.09(0.01)	0.09 (0.009)
M19	0.020(0.002)	PDL	PDL	PDL	PDL
M20	0.11(0.01)	PDL	0.10(0.01)	PDL	1.3 (0.1)

PDL: Por Debajo de los límites de Detección

Tabla 5.2.1 (CONTINUACIÓN)

<i>Clave</i>	<i>Fe mg/kg</i>	<i>Cu mg/kg</i>	<i>Zn mg/kg</i>
M 1	0.20(0.02)	0.100(0.006)	0.060(0.006)
M 2	1.7(0.2)	PDL D	PDL D
M 3	0.30(0.03)	0.20(0.02)	0.16(0.02)
M 4	0.20(0.02)	PDL D	0.080(0.008)
M 5	0.30(0.03)	0.100(0.009)	0.18(0.02)
M 6	0.70(0.07)	0.100(0.008)	0.080(0.008)
M 7	0.10(0.01)	PDL D	PDL D
M 8	0.60(0.06)	PDL D	PDL D
M 9	0.30(0.03)	PDL D	PDL D
M 10	0.70(0.07)	PDL D	0.090(0.009)
M 11	0.20(0.02)	0.20(0.02)	0.16(0.02)
M 12	0.30(0.03)	0.100(0.007)	0.070(0.007)
M 13	2.4(0.2)	1.0(0.1)	0.61(0.06)
M 14	0.90(0.09)	0.100(0.009)	0.26(0.02)
M 15	0.20(0.02)	0.10(0.01)	0.12(0.01)
M 16	0.60(0.06)	0.100(0.008)	0.15(0.02)
M 17	0.70(0.07)	0.70(0.07)	0.70(0.07)
M 18	0.40(0.04)	0.100(0.009)	0.18(0.02)
M 19	0.20(0.02)	0.100(0.006)	0.060(0.006)
M 20	2.1(0.2)	PDL D	0.13(0.01)

PDL D: Por Debajo de los Límites de Detección.

La presencia de V se puede considerar como micronutriente, aunque no se ha establecido bien su función biológica; se cree que forman parte de porfirinas y hemoproteínas e interviene en el metabolismo de los lípidos, fotosíntesis y la posible fijación del nitrógeno. [14]

El Ti no se puede clasificar como un nutriente, ya que aún no se determina su función biológica. Más aún, no se encuentra reportada la presencia de este elemento en el caso particular del puré de jitomate, en estudios realizados con técnicas analíticas instrumentales clásicas. [14] (Tabla 5.2.3.).

La norma NOM-F33-1982 "Alimentos para Humanos-puré de tomate envasado," establece las concentraciones máximas de elementos considerados tóxicos para el hombre, que puede contener el puré de jitomate; éstos se encuentran en la tabla 5.2.2.

Los resultados obtenidos en el análisis con PIXE y RBS, tabla 5.2.1, no se pueden comparar directamente con los datos de la tabla 5.2.2, debido a que en el tratamiento que sufrieron las muestras se pudo perder parte de los elementos como el cobre y el zinc presentes en el puré, al existir sales de estos metales que son solubles en alcohol. Sin embargo, no se encontraron plomo, estaño ni arsénico en las muestras lo cual indica que cumplen con un adecuado proceso de calidad y que además el jitomate no tenía trazas de estos elementos.

Tabla 5.2.2 Concentraciones de elementos de la NOM-F-33-1982

<i>Elemento</i>	<i>Límite máximo</i> <i>(mg/kg)</i>
Plomo	0.36
Arsénico	0.1
Estaño	250
Cobre	5.0
Zinc	5.0

En la tabla 5.2.3. se muestran las concentraciones de los elementos encontrados en jitomates frescos, obtenidas con técnicas analíticas instrumentales diferentes a las técnicas nucleares; informadas en base húmeda y en base seca, los cuales nos sirven como referencia para hacer constar que las técnicas PIXE y RBS arrojaron datos confiables. Esto es porque, haciendo una comparación de los datos de la tabla 5.2.1. con esta tabla, se observa que las concentraciones obtenidas en el análisis del puré son muy similares a las publicadas con técnicas diferentes. [14]

Tabla 5.2.3 Concentración de elementos encontrados en jitomates frescos con técnicas de origen no nuclear.

<i>Elemento</i>	<i>Bh (mg/Kg)</i>	<i>Bs (mg/Kg)</i>
Cobre	0.65	8.8
Estroncio	ND	9
Bario	ND	2
Zinc	1.4	26
Cadmio	0.02	0.18
Mercurio	1*	34,3.1*
Boro	ND	6
Aluminio	ND	20
Zirconio	0-1.79	ND
Arsénico	0.46*	9-120*
Vanadio	ND	0.5*
Cromo	0.004	0.074
Molibdeno	0.042; 0.024	0.82
Bromo	ND	10
Manganeso	1.1	12
Hierro	3	58
Cobalto	3.2*	62-200*
Níquel	0.03	0.43-0.48

ND: No Detectado

* $\mu\text{g}/\text{kg}$

5.3. Resultados del análisis con espectrofotometría

Se analizó un puré de jitomate de la marca Hunt's (M 13), de un lote diferente a la muestra antes analizada con PIXE, con la técnica espectrofotométrica para determinar la concentración de hierro y se comparó con la concentración obtenida con PIXE. Los resultados se presentan en la Tabla 5.2.4.

Tabla 5.2.4 comparación de las técnicas de PIXE y espectrofotometría para la concentración de hierro.

<i>Muestra</i>	<i>PIXE</i>	<i>Espectrofotometría</i>
Hunt's	10 ± 1 mg/kg	12 ± 5 mg/kg

En dicha tabla se puede apreciar que las técnicas aplicadas para el análisis de puré de jitomate con respecto a la concentración de hierro, con técnicas de origen nuclear y con espectrofotometría dan resultados confiables y muy cercanos entre sí (coincidentes dentro del intervalo de incertidumbre); por lo cual se afirma que sí se puede aplicar la técnica de PIXE para facilitar el estudio de los elementos en los alimentos. La única diferencia es que con PIXE se determinan más de un elemento (capítulo 1) y con las técnicas aplicadas tradicionalmente sólo se puede determinar un elemento.

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES

6.1 Conclusiones del trabajo experimental

- Se desarrolló un método sencillo para la preparación de las muestras de puré de jitomate, que se analizarían con las técnicas de origen nuclear PIXE y RBS, a través del desecado del alimento.
- PIXE tiene la ventaja de que se pueden determinar varios elementos con un solo análisis, es más rápido y eficiente que las técnicas tradicionales.
- Es indispensable complementar el análisis PIXE con RBS, para determinar confiablemente la matriz orgánica.
- La técnica utilizada para la preparación de muestras podría eliminar elementos que son solubles en agua o en alcohol; por lo tanto no podemos hacer una comparación absoluta con los elementos establecidos en la NOM-F-33-1982. Además de que no existe información de qué metales en alimentos podrían ser solubles.
- La Norma Oficial Mexicana NOM-F-33-1982 “Alimentos para humanos-puré de tomate envasado”, es una norma antigua que no se sujeta a los cambios económicos y agrícolas que se han tenido en las últimas décadas en la Republica Mexicana ni a las tecnologías analíticas. Por eso, éstas podrían utilizarse para desarrollar una nueva propuesta de Norma.
- Las técnicas de origen nuclear PIXE y RBS se pueden aplicar al análisis de casi todo tipo de alimentos, siempre y cuando la preparación de las muestras sea la adecuada; como en otras técnicas, este paso es muy importante, ya que en ocasiones la composición de los alimentos dificulta el análisis elemental.
- El costo del equipo de análisis es elevado, pero considerando que se pueden analizar muchas muestras en corto tiempo y considerando que es multielemental, resulta ser más económico.

- Los resultados obtenidos entre lote y lote de una muestra de la misma marca, no son iguales ya que puede ser que el jitomate tenga diferente procedencia o algún evento durante el proceso y por ende, el contenido de elementos.

6.2 Trabajo para el futuro

- Se pretende establecer una técnica de preparación de muestras más sencilla y que mejore los límites de detección, usando las técnicas de origen nuclear PIXE y RBS, haciendo también una digestión ácida de la muestra, para analizar sólo los elementos metálicos.
- Habrán de analizarse los elementos posiblemente disueltos en el alcohol y el agua del proceso de preparación de las muestras.
- Se deben extender los estudios a otros alimentos frescos y procesados, puesto que, en general, se carece de la información sobre contenidos elementales.

APÉNDICE I

Apéndice I A. Técnicas analíticas instrumentales

TÉCNICA	PRINCIPIO	INSTRUMENTACIÓN
Espectroscopia de absorción atómica (AAS)	Se basa en la absorción por átomos o iones elementales. Los espectros se obtienen mediante un adecuado tratamiento térmico que convierte los componentes de una muestra en átomos o iones elementales gaseosos. La absorción de la mezcla gaseosa sirve para la determinación cualitativa y cuantitativa de uno o varios elementos presentes en la muestra. [40]	Espectrofotómetros de un haz consiste en un atomizador de flama, una lámpara de cátodo, un monocromador y una fuente de alimentación de pulsos. El espectrofotómetro de doble haz, tiene una fuente de cátodo hueco que se divide y una mitad pasa a través de la llama y la otra mitad por fuera de ella. [40, 13]
Análisis por activación con neutrones (NAA)	Permite un análisis multielemental, en el cual la muestra es bombardeada por neutrones de tal forma que algunos de sus átomos son convertidos en isótopos radiactivos. La radiación gamma es emitida durante el decaimiento de esos núcleos. La energía de la radiación emitida, es característico de el elemento presente y esta radiación se puede medir con un espectrofotómetro gamma. [13]	Reactor nuclear.

Espectrometría de masas	Los espectros de masas se obtienen por conversión de una muestra en iones gaseosos que se mueven rápidamente y se separan en función de su relación masa-carga. [40]	El espectrofotómetro de masas consta de un sistema de entrada, una fuente de iones conectado a un sistema de vacío, un analizador de masas, un detector, un procesador de la señal y de un dispositivo de lectura. [40]
Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC)	La cromatografía líquida es una técnica de separación en la que los componentes se reparten en dos fases: una fase que tiene una gran área de superficie y una fase líquida móvil que fluye sobre la fase estacionaria; los componentes disueltos en la fase móvil viajarán a diferentes velocidades, ocasionando una separación [1]	Recipientes para la fase móvil y sistemas para el tratamiento de los disolventes, sistema de bombeo, sistemas de inyección de muestras, columnas para cromatografía de líquidos, y detectores. [40]
Cromatografía de gases (GC)	La muestra se volatiliza y se inyecta en la cabeza de una columna cromatográfica. La elusión se produce por el flujo de una fase móvil de un gas inerte, la fase móvil no interacciona con las moléculas del analito; su única función es la de transportar el analito a través de la columna.	El sistema consta de una portador, sistema de inyección de muestra, columna, horno, y detector.

<p>Espectroscopia infrarroja</p>	<p>Se utiliza principalmente para la identificación de compuestos orgánicos. Para absorber radiación infrarroja la molécula debe experimentar un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento de vibración o de rotación. Sólo en estas circunstancias, el campo eléctrico alternante de la radiación puede interaccionar con la molécula y causar así cambios en la amplitud de alguno de sus movimientos. Si la frecuencia de la radiación iguala exactamente a la frecuencia de vibración natural de la molécula, ocurre una transferencia neta de energía que da lugar a un cambio en la amplitud de la vibración molecular; como consecuencia se absorbe la radiación. [40]</p>	<p>Se requiere de una fuente de radiación infrarroja continua y un transductor, o detector sensible en el infrarrojo. [40]</p>
<p>Espectrofotometría</p>	<p>Se basa en la medición de la concentración de un compuesto colorido en solución. El color de una solución puede ser inherente a la sustancia disuelta, o puede ser generado por adición de un reactivo que reacciona con un compuesto no colorido para formar un color. Dentro de ciertos límites, la intensidad del color formado será proporcional a la concentración del compuesto original colorido o sin éste en solución. [1]</p>	<p>Se requiere de una fotocelda sensible a la luz, una fuente de luz incandescente, filtros ópticos para aislar las regiones espectrales, una fotocelda detectora, porta muestras. [1]</p>

Métodos potenciométricos	Se basan en las medidas del potencial de las celdas electroquímicas en ausencia de corrientes apreciables. Es deseable que el potencial de uno de los electrodos sea conocido, constante y completamente insensible a la composición de la solución en estudio. [40]	Se requiere de un electrodo de referencia, un electrodo indicador, y un dispositivo para medir el potencial. [40]
--------------------------	--	---

Apéndice I B. Técnicas empleadas en el análisis de elementos traza. [46]

Técnica	Abreviatura	Características					Composición			
		Des. ¹	Volumen ²	Sp. ³	Vacío ⁴	Prep. ⁴	Especies ⁵	Med. ⁶	Multi. ⁷	Sen. ⁸
Análisis con Reacciones Nucleares	NRA	-	NS	Me	HV	-	I, Se	Q,A	F	Ma, T
Emisión de Rayos X inducida por partículas	PIXE	-	NS, B	Me	HV,N	-	E (Z>12)	Q,A	M	T
Retrodispersión de Rutherford	RBS	-	NS,S	F	HV	SRP	I	Q,A	F	MA,T
Espectrometría de masas de iones secundarios	SIMS		S	Me	UHV	-	I	Q,St	S	UT
Espectrometría de electrones Auger	AES	-	S	Me	UHV	-	E,Cb	Q,St	S	MA
Espectroscopia de electrones para análisis químico	ESCA	-	S	S1	UHV	SPR	E,M,Se,Cb	Q1	S	MA
Absorción de Rayos X en estructuras finas extendidas	EXAFS	-	NS,B	S1	N	-	E,M,Sw,Cb	Q1	S	T
Infrarrojo con transformada de Fourier	FTIR	D	NS,B	F	N	-	Mo,Se,Cb	Q1	S	MA
Difracción de electrones de baja energía	LEED	-	S	S1	UHV	SPR	-	-	-	-
Espectrometría de masas	MS	D	B	F	HV	SPR	I,	Q,St	M	UT

Análisis por activación con neutrones	NAA	-	B	S1	N	-	I,Se	Q,A	M	TU
Fluorescencia de rayos X	XRF	-	NS,B	Me	N	-	E(Z>12)	Q,St	M	T
Difracción de Rayos X	XRD	-	NS,B	Me	N	-	Mo,Se	Q1	F	MA

¹ Descripción: D=Destructivo

² Volumen Analizado: S=superficie; NS=cerca de la superficie; B=grueso

³ Rapidez de análisis: S1=lento; Me=media; F=rápido

⁴ Vacío utilizado: UHV=ultra alto (<10⁻⁸ Torr); HV=alto (10⁻⁵ a 10⁻⁷ Torr); NV=no vacío

⁵ Preparación: SPR=preparación de muestras

⁶ Especies analizadas: I=isótopos; E=elementos; Mo=molécula; Cb= enlaces químicos; Se= casos seleccionados

⁷ Medida: Q=cuantitativa; A=absoluta; Q1=cualitativa; St=con estándares

⁸ Multi: S=sencillo; F=pocos; M=multiisótopos o elementos

⁹ Sensibilidad: MA=mejor (>0.1%); T=trazas (ppm); UT=ultra trazas (<0.1ppm); mejor límite de detección (µg/g o ML=monocapas)

APENDICE II

Apéndice II A. Principales funciones de elementos esenciales en plantas y humanos

ELEMENTO	EFECTOS EN PLANTAS	EFECTOS EN HUMANOS
Sodio, potasio y cloro	Participan en las actividades celulares.	Usualmente son llamados electrolitos, debido a sus funciones en la actividad eléctrica de las células, los potenciales eléctricos de las membranas celulares y la regulación del equilibrio ácido-básico, además de la regulación de la distribución de líquidos intra- y extracelulares la transmisión de los impulsos nerviosos, el control de la contracción muscular, el mantenimiento de la presión arterial, y la producción del jugo gástrico. [13]
Magnesio		Juega un papel fundamental en numerosas reacciones enzimáticas, procesos biosintéticos mediados por el complejo Mg-ATP, la transferencia de grupos fosfato, la oxidación de ácidos grasos, y la síntesis y degradación del ADN. [13]
Fósforo	Forma parte de la estructura celular de las plantas.	Contribuye a la estructura del esqueleto y forma parte de compuestos esenciales para la energía requerida en el metabolismo intermedio, como lo

		son el ATP y la fosfocreatinina. [13]
Calcio		Alrededor del 99% del calcio está en huesos y dientes, el resto está en los fluidos extracelulares, estructuras intracelulares y membranas celulares. Participa en la activación de enzimas, transmisión nerviosa, transporte a través de membranas, coagulación de la sangre, contracción de músculos voluntarios, y funciones hormonales.[13]
Titanio	Posible acción en la fotosíntesis y fijación del nitrógeno. [14]	Existe evidencia de poca absorción gastrointestinal, no se asocia con ninguna función vital. [13]
Vanadio	Interviene en el metabolismo de lípidos, fotosíntesis y la posible fijación del nitrógeno. [14]	Se absorbe pobremente gastrointestinalmente, se acumula en huesos y dientes, se encuentra en el esmalte dental.
Cromo		Cofactor que potencia la acción de la insulina, interviene en el metabolismo de las lipoproteínas, mantenimiento de la estructura de los ácidos nucleicos y expresión genética. [13]
Manganeso	Fotoproducción de oxígeno en cloroplastos e indirectamente en la reducción de NO ₃ . [14]	Se encuentra en las metaloenzimas mitocondriales piruvato carboxilasa y super-óxido dismutasa. Actúa como activador no específico de carboxilasas, hidrolasas y kinasas. [13]

Hierro	Interviene en la fotosíntesis, fijación del nitrógeno, y en el cambio de valencias. [14]	Forma parte de la hemoglobina, cuya función primordial es el transporte de oxígeno, forma parte de la mioglobina y citocromos, que están involucrados en el almacenamiento y utilización celular del oxígeno, así como en diversos sistemas enzimáticos.
Níquel	Actúa posiblemente en la acción de la hidrogenasa y translocación del nitrógeno. [14]	Su distribución en el organismo no es uniforme, se relaciona con el cabello y su concentración va a depender del sexo masculino femenino. [13]
Cobre	Interviene en la oxidación, fotosíntesis, en el metabolismo de proteínas y carbohidratos, en la fijación simbiótica del nitrógeno, y en el intercambio de valencia en la pared celular. [14]	Forma parte de varias metaloenzimas que catalizan reacciones de oxido-reducción involucradas en eritropoyesis, formación de tejidos conectivos, síntesis de calecolaminas y fosforilación oxidativa. [13]
Zinc	Se involucra en el metabolismo de carbohidratos, ácidos nucleicos, y lípidos. [14]	Forma parte de diferentes metaloenzimas para el metabolismo de proteínas, ácidos nucleicos, carbohidratos y lípidos. Es importante para el crecimiento normal, para la actividad de los fotorreceptores en la retina, y forma parte de la proteína salivar, gustina, que estimula las papilas gustativas. [13]

Apéndice II B. Síntomas por deficiencia de algunos elementos en plantas y humanos.

ELEMENTO	PLANTAS	SER HUMANO
Sodio, potasio y cloro		Debido a los mecanismos fisiológicos de regulación en el organismo, y a la ubicuidad de estos elementos en los alimentos, bajo condiciones normales, no se producen deficiencias dietéticas. [13]
Magnesio		La deficiencia de magnesio es usualmente secundaria a malabsorción intestinal o diarrea profusa, desnutrición, y alteraciones renales. [13]
Fósforo	No se ha determinado una deficiencia. [14]	La deficiencia dietética del fósforo es casi inexistente por la amplia difusión de este elemento en los alimentos. [13]
Calcio		Descalcificación de los huesos, osteoporosis. [13]
Manganeso	Necrosis de hojas jóvenes, y reducción del tallo. [14]	No se ha determinado los efectos cuando hay una deficiencia dietética. [13]

<p>Hierro</p>	<p>Clorosis de órganos jóvenes. [14]</p>	<p>La deficiencia de hierro es la principal causa de anemia nutricional, también ha sido asociada con alteraciones del sistema inmunológico, apatía y bajo rendimiento escolar en niños y disminución en la capacidad física de adultos. [13]</p>
<p>Cobre</p>	<p>Marchitamiento, torsión de las puntas de las hojas, poca fertilidad del polen. [14]</p>	<p>La deficiencia dietética del cobre es sumamente rara bajo condiciones normales, y generalmente es de tipo iatrogénica, alteraciones renales, gastrointestinales o lipoproteinemia severa. Produce anemia, neutropenia y desmineralización de los huesos. [13]</p>
<p>Zinc</p>	<p>Clorosis, crecimiento atrofiado, y desarrollo de color en las hojas de algunas plantas. [14]</p>	<p>Produce retraso, en el crecimiento, pérdida de apetito, alteraciones cutáneas, y anomalías inmunológicas, hipoglandismo en hombres, reducción de la sensibilidad gustatoria y olfatoria, ceguera nocturna, y alteraciones en la cicatrización de heridas. [13]</p>

Apéndice II C. Efectos tóxicos de algunos elementos en plantas y humanos.

ELEMENTO	PLANTAS	HUMANOS
Arsénico	Las hojas tienen apariencia vieja, de color rojizo, las raíces se tornan amrillentas.[14]	Los arseniatos (As III), son más tóxicos que los arseniatos (As V) y son fácilmente absorbidos en el tracto gastrointestinal. Se unen a los grupos sulfhídrico, inhibiendo a varias enzimas, posee efecto de dilatación y aumento de la permeabilidad capilar del intestino. Se producen alteraciones en el sistema respiratorio, gastrointestinal, cardiovascular y nervioso.[13, 48]
Boro	Se presenta clorosis en las hojas, puntos cafés.[14]	
Cadmio	Obscurecimiento de las hojas, clorosis, se reduce el crecimiento de las raíces. [14]	Inhibe a las enzimas con grupos sulfhídricos en el sitio activo, disfunción renal, hipertensión, arteriosclerosis, inhibición del crecimiento, daño en el sistema nervioso central y desmineralización ósea.[13]

Cobre	Hojas verdes, oscuras, seguidas de clorosis por hierro, las raíces se debilitan, hay cambios en el contenido de lípidos, y pérdida de polipéptidos involucrados en actividades fotoquímicas.[14]	La intoxicación aguda de cobre como resultado de una ingestión oral excesiva puede provocar la muerte. Una deficiencia, tiene efectos sobre los huesos, el color del cabello, y la actividad citocrómica disminuye. [13, 48]
Cromo	Clorosis de hojas nuevas, daños en las raíces, necrosis y manchas violáceas.[14]	Una deficiencia de éste se relaciona con la alteración del metabolismo de la glucosa y de lípidos, que puede provocar diabetes, y arterosclerosis.[13]

Hierro	Se forma follaje verde oscuro en las raíces, y hay cambio de coloración de las hojas de café a violáceas.[14]	Una deficiencia ocasiona anemia, la presencia de plomo puede bloquear la incorporación de hierro en la molécula porfirina.[13]
Mercurio	Clorosis, y puntos cafés en las hojas.[14]	El mercurio orgánico afecta el cerebro, penetrando fácilmente a través de membranas, circula en sangre unido a eritrocitos, depositándose en el cerebro. El metilmercurio causa atrofia en células del cerebro, cerebelo y corteza, provocando entumecimiento de los dedos, labios y lengua, falta de coordinación, sordera, visión borrosa, y disminución del campo visual. El mercurio inorgánico daña al hígado, riñón, especialmente a los túbulos y nefrones e intestino delgado.[13, 48]
Manganeso	Lesiones de clorosis y necrosis en hojas viejas, acumulación de MnO ₂ en células epidérmicas.[14]	Se considera uno de los metales menos tóxicos en el organismo.[13]
Plomo	Raíces cortas, hojas muy oscuras y desarrollo de follaje.[14]	Pigmentación en glóbulo rojo, un retraso en la maduración de glóbulos rojos de la médula ósea e inhibición de la síntesis de hemoglobina debido a la insuficiencia del ácido aminolevulínico y de coproporfirina. Irritabilidad, dolor de cabeza, temblores musculares, pudiendo llegar en caso extremo a coma y muerte.[48]

BIBLIOGRAFÍA

1. S. Ronald, *Composición y análisis de alimentos de Pearson*, Continental, México, 1996.
2. E. T. Contis, *Use of nuclear techniques for the measurement of trace elements in food*, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Vol. 243, No. 1, 2000, 53-58.
3. *Random House Websters dictionary*, Ballantine Books, N.York, 1993, pag. 695.
4. C. Stihl y I. V. Popescu, *Particle Induced X-ray emission (PIXE) analysis of Basella Alba leaves*, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Vol. 246, No. 2, 2000, 445-447
5. G. Desales-Galeana y D. Tenorio, *A trace element study of powdered milk by PIXE*, International Journal of PIXE, Vol. 3, No. 3, 1993, 243-253.
6. Y. Masae y W. Yoshito, *Determination of trace elements in Mate using PIXE Analysis*, International Journal of PIXE, Vol. 6, No. 3 y 4, 1996, 505-509.
7. Y. Masae y K. Ayami, *Distribution of elements in Bean Sprout determined by PIXE Analysis*, International Journal of PIXE, Vol. 5, No.2 y 3, 1995, 69-77.
8. H. Yoichi y S. Mannabu, *Trace element analysis in Soy Sauce*, International Journal of PIXE, Vol. 3, No. 4, 1993, 301-305.
9. H. Yoichi y S. Manabu, *Trace element analysis in Soy Sauce II*, International Journal of PIXE, Vol. 4, No. 2 y 3, 1994, 117-121.
10. H. Yoichi y S. Manabu, *Elemental Balance in Soy Sauce*, International Journal of PIXE, Vol. 6, No. 1 y 2, 1996, 263-268.
11. Y. Satoshi y I. Keizo, *PIXE análisis of mineral composition of Alfalfa Root-tip exposed to low pH or aluminum stress condition*, International Journal of PIXE, Vol. 4, No. 4, 1994, 263-268.
12. S. Thorsten y P. Bogdan, *Micro-PIXE evaluation of Fe distribution in Barley Roots*, International Journal of PIXE, Vol. 9, No. 3 y 4, 1999, 353-364.
13. R. Connor, *Metal contamination of food*, Applied Science Publisher LTD, London, 1993.
14. A. Kabata-Pendias, *Trace Elements in Soils and Plants*, tercera edición, CRC Press, N. York, Washington D. C., 2001.

15. J. Miranda, *Técnicas Analíticas de Origen Nuclear: un curso introductorio*, segunda edición, Instituto de Física, UNAM, 2000.
16. R. G. Flocchini, *The use of PIXE in Agricultural Science perspective from the University of California, Davis*, International Journal of PIXE, Vol. 2, No. 3, 1992, 351-355.
17. R. G. Flocchini, *Applications of X-ray emission to elemental analysis of foods*, International Journal of PIXE, Vol. 6, No. 1 y 2, 1996, 387-394.
18. P. Sebastiano y S. Luca, *Comparison of the analytical methods used in quality control of tomato paste*, International Journal of Food Science and Nutrition Vol. 27, 1992, 145-152.
19. R. G. Buttery y R. Teranishi, *Quantitative and Sensory studies on Tomato Paste Volatiles*, Journal of Agricultural Food Chemistry, Vol. 38, 336-340.
20. M. Dailoff, M. A. Miranda, *Determinación de Hierro en el contenido de latas de conserva de tomate ,morrón y choclo*, Anales del V Seminario Latinoamericano de Análisis por Técnicas de Rayos X, 1996, 92-94.
21. A. Roberto, *El Cultivo del Tomate*, Guías de agricultura y ganadería, segunda edición, Zaragoza, España, 1996.
22. http://ag.arizona.edu/AREC/WEMC/papers/tomato_industry/Tomato_industry.html
23. SAGAR. Anuario estadístico de la producción agrícola de los Estados Unidos Mexicanos, 1995, 1997 y 1998.
24. XV Censo Industrial. Censos Económicos 1999. Industrias manufactureras, subsector 31. Producción de Alimentos, Bebidas y Tabaco. Productos y materias primas.
25. Secretaría de Patrimonio y Fomento Industrial, *Norma Oficial Mexicana NOM-F-33-1982 "Alimentos para Humanos-Puré de tomate envasado"*. Dirección General de Normas.
26. M. D. Ranken, *Manual de Industrias de los Alimentos*, segunda edición, Acribia S. A., Zaragoza, España, 1993.
27. B. Alfred, *Fábricas de Alimentos, Procesos, Equipamiento y Costos*, Acribia S. A., Zaragoza, España, 1991.
28. [www. Cmpil.web.pt/pla_cpl.htm](http://www.Cmpil.web.pt/pla_cpl.htm)

29. S. A. E. Johansson, J. L. Campbell y K. Malmqvist, Eds., *Particle-Induced X-ray Emission Spectrometry (PIXE)*, John Wiley, Chichester, 1995.
30. S. A. E. Johansson y J. L. Campbell, *PIXE: A Novel Technique for Elemental Analysis*, John Wiley, Chichester, 1988.
31. W. K. Chu, J. W. Mayer y M. A. Nicolet, *Backscattering Spectrometry*, Academic Press Inc., Orlando, Florida, 1978.
32. M. A. Respaldiza y J. Gómez-Camacho, *Applications of Ion Beam Analysis techniques to Arts and Archaeometry*, Universidad de Sevilla, España, 1997.
33. G. P. Ellis, *Química Orgánica*, Limusa, México, 1979.
34. J. Miranda, L. Rodríguez, O.G. de Lucio, K. López y J. A. Harada, *A new beam line for characteristic X-ray experiments at the Pelletron accelerator*, *Instituto de Física, UNAM*, *Revista Mexicana de Física*, Vol. 46, No. 4, 2000, 367-372.
35. J. L. Ruvalcaba, M. Monroy, J. G. Morales y K. López, *The new external set-up of the Pelletron Accelerator at UNAM, México*, Abstracts of Ninth International Conference on PIXE and its Analytical Applications, Guelph, Canadá, 2001, 62.
36. L.R. Doolittle, *Nuclear Instruments and Methods Secc. B*, Vol.15, 1986, 227.
37. Z. Smit, *K-Shell ECPSSR Cross Sections for Analytical Applications*, *Nuclear Instruments and Methods Sec. B* Vol. 36, 1980, 254-258.
38. M.O. Krause, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 8, 1979, 307.
39. J. Leroux y T.P. Tinh, *Revised Tables of X-ray Mass Attenuation Coefficients*, Corp. Scientifique Claisse, Quebec, 1977.
40. J.H. Scofield, *At. Data and Nucl. Data Tables* 14, 1974, 121.
41. J.F. Ziegler, J.P. Biersack y U. Littmark, *The Stopping and Range of Ions in Solids*, Pergamon, Nueva York, 1985.
42. W. Reuter, A. Lurio, F. Cardone y J.F. Ziegler, *J. Appl. Phys.* 46 (1975) 319.
43. V. Valkovic e I. Bogdanovic, *Nucl. Instr. and Meth.* B109/110 (1996) 488
44. D. C. Baird, *Experimentation, An Introduction to Measurement Theory and Experiment Design*, third edition, Prntice Hall, inc. England Cliffs, New Jersey, 1995.
45. D. A. Skoog y J. J. Leary, *Análisis Instrumental*, cuarta edición, Mc Graw-Hill, España 1994.

46. J. Miranda, O. G. de Lucio, E. Santillana, M. Lugo y D.L. Aguilar, Resúmenes del XL congreso Nacional de Física, Sociedad Mexicana de Física, México, 1997, 27.
47. J. R. Bird y J. S. Williams, Eds., *Ion Beams for Materials Analysis*, Academic Press Australia, 1989.
48. O. Díaz, *Concentración de arsénico, cadmio, cobre, mercurio, plomo y estaño en alimentos de alto consumo poblacional*, Curso Taller, Situación de la toxicología de Metales pesados y metaloides e alimentos frescos y procesados, México D. F. 2001, 24-31.