



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

T E S I S

ESTUDIO Y DETERMINACIÓN
MEDIANTE MÉTODOS NUCLEARES
DEL CONTENIDO TOTAL DE POTASIO
Y LOS POSIBLES CONTAMINANTES
RADIATIVOS EN EL CAFÉ MEXICANO

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICA DE ALIMENTOS

P R E S E N T A:
ELISA DANAÍ FABIÁN MARTÍNEZ



CIUDAD DE MÉXICO, 21/01/2016



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.

Jurado asignado:

Presidente: María del Carmen Durán Domínguez

Vocal: Arturo Navarro Ocaña

Secretario: Guillermo Cirano Espinosa García

1^{er} Suplente: Roxana Isela Noriega Navarro

2^{do} Suplente: Esmeralda Paz Lemus

Lugar donde se realizó la tesis: Instituto de Física, UNAM. Proyecto de aplicaciones de la dosimetría, edificio Van de Graaff. Lab. A-23.

Asesor del tema:

Dr. Guillermo Cirano Espinosa García

Sustentante:

Elisa Danai Fabián Martínez

Índice

Glosario	6
Resumen	15
Introducción	16
1. Aspectos fundamentales	20
1.1. Antecedentes generales	20
1.2. Producción de café	20
1.3. Importancia en la dieta	22
1.4. Tipos de café	23
1.4.1. Café tostado	23
1.4.2. Productos del café [26]	23
1.5. Contaminación y fuentes de radiación	25
1.5.1. Contaminación en alimentos [29]	25
1.5.2. Transferencia atmosférica [30]	25
1.5.3. Radiactividad en cultivos	26
2. Aspectos fundamentales de la física	27
2.1. Radiactividad [6]	27
2.1.1. Elementos radiactivos naturales [33]	27
2.2. Partículas radiactivas [1]	28
2.3. Interacción de la radiación con la materia [1]	29
2.3.1. Efecto fotoeléctrico [2]	29
2.3.2. Efecto Compton [2]	30

2.3.3. Producción de pares [2]	31
2.4. Absorción y detección de la radiación gamma [1]	32
2.4.1. Espectroscopía gamma [1]	35
3. Metodología	38
3.1. Diagrama de bloques del proceso	38
3.2. Selección de muestras	38
3.2.1. Lista de muestras seleccionadas	40
3.2.2. Contenedor de la muestra (Marinelli)	40
3.2.3. Preparación de las muestras	41
3.3. Ajuste de condiciones de trabajo	41
3.3.1. Calibración de energía del analizador multicanal	42
3.3.2. Obtención del espectro de fondo	42
3.3.3. Elección de los estándares y adquisición de sus espectros	43
3.3.4. Análisis de las muestras	44
3.3.5. Análisis de los fotopicos	44
3.4. Análisis estadístico	47
4. Instrumentación	49
4.1. Sistemas de detección	50
4.1.1. Detector semiconductor tipo germanio hiperpuro	50
4.1.2. Preamplificador	50
4.1.3. Fuente de poder y fuente de alto voltaje	50
4.1.4. Amplificador	50
4.1.5. Analizador multicanal [42]	51
5. Análisis de resultados	52
5.1. Espectro de calibración	52
5.2. Espectro de fondo	53
5.3. Eficiencia de conteo	54
5.3.1. Linealidad del sistema	57
5.4. Muestras	58

5.4.1. Contenido de K	63
5.5. Contaminantes radiactivos	65
6. Conclusiones	67
Anexo I: Espectros	69
Anexo II: Análisis estadístico	76
Anexo III: Disposición controlada de los residuos	81

Glosario

- Actividad de una muestra radiactiva: Es el número de núcleos que desaparecen por unidad de tiempo y representa la velocidad de desintegración. Su unidad de medida en el SI es el Becquerel.
- *ADC (Analogic Digital Converter)*: Convertidor analógico-digital.
- Analizador multicanal: *Multichannel analyzer (MCA por sus siglas en inglés)*
- *A.O.A.C: Association of Official Analytical Chemists* que en español se conoce como Asociación de químicos analistas oficiales estadounidenses.
- Área neta del fotopico ANP (*NAP*): Es el número de cuentas bajo la curva de un fotopico dado. Se obtiene al restar las cuentas debidas a la radiación de fondo de las cuentas del fotopico de interés obtenido de la muestra analizada
- Becquerel (Bq): Es una unidad del Sistema Internacional de Unidades que mide la actividad radiactiva. Equivale a una desintegración nuclear por segundo.
- Centroide: Es el centro de un fotopico dado en unidades de energía o canales.
- Cuentas: Pulsos registrados a una energía de radiación correspondiente.
- Diodo: Es un dispositivo semiconductor que permite el paso de la corriente eléctrica en una única dirección con características similares a un interruptor.
- Eficiencia: La eficiencia de un detector es la medida de cuantos pulsos ocurren por un número dado de emisiones gamma.
- Eficiencia absoluta: Es la razón del número de cuentas producidas en el detector y el número de emisiones gamma producidas por la fuente.

- Eficiencia de energía total de pico: La eficiencia de un pulso que registra la energía total que ha dejado un fotón de radiación gamma en el detector y que va acumulando un pico en la distribución de pulsos.
- Eficiencia relativa: Es la resultante de comparar la eficiencia de un detector con respecto a otro.
- Energía (fotón): Cuando un rayo de luz es absorbido por la materia, la energía que ésta retiene es una cantidad finita o quanta o cuanto o cuanto. Un cuanto de luz es llamado fotón. Einstein y Planck demostraron que la luz se puede comportar como una onda, pero también como un haz de pequeñas partículas o cuantos de energía. La energía E de un fotón se expresa mediante la ecuación [1]:

$$E_{\gamma} = h\nu$$

donde E_{γ} es la energía del fotón

h es la constante de Planck

ν es la frecuencia

- Espectro: Es la distribución energética de las radiaciones gamma emitidas por una muestra radiactiva, que fueron producidas por la interacción de un detector y acondicionados por dispositivos electrónicos para finalmente ser desplegadas en un analizador multicanal (*MCA, por sus siglas en inglés*).
- eV (electrón-voltio): es la unidad tradicional para la medición de energía de radiación y representa la energía cinética obtenida por un electrón al ser acelerado a través de una diferencia de potencial de 1 voltio; $1 \text{ keV} = 10^3 \text{ eV}$ y $1 \text{ MeV} = 10^3 \text{ keV} = 10^6 \text{ eV}$ [1].
- Fotoelectrón: Electrón emitido a causa del efecto fotoeléctrico.
- Fotopico: Función gaussiana de un espectro, producida por las interacciones de la radiación a una energía dada por el efecto fotoeléctrico con el material detector.

- Frente Compton: Es el borde de un espectro, producido por las interacciones de mayor energía de emisión gamma mono energética, debido al efecto Compton producido en el material detector.
- FWHM: Ancho de un fotopico a la mitad de su altura máxima, dado en canales o unidades de energía, por sus siglas en inglés (*Full Width At Half Maximum*).
- GeHP: Germanio hiperpuro
- *Hiper pure germanium (HPGe)*: Germanio hiperpuro en inglés
- HPA: Siglas en inglés para análisis de alto pulso
- Impedancia: Es una magnitud que establece la relación (cociente) entre la tensión y la intensidad de corriente.
- Ionización: Es el proceso en el cual un átomo o molécula con carga eléctrica neutra, gana o pierde electrones, diciendo así que la partícula fue ionizada.
- NAP: Área neta del fotopico, por sus siglas en inglés *Net area of photopeak*
- Nucleones: Son las partículas componentes del núcleo atómico, los protones y los neutrones.
- Radioactivo: Cierta sustancia cuyos átomos, al desintegrarse espontáneamente, emiten radiaciones, y cuya unidad de medida en el sistema internacional es el becquerel.
- RDI: Región de interés (*ROI*, por sus siglas en inglés)
- Resolución de un detector: Es la capacidad de un sistema detector para distinguir fotopicos cercanos, es decir de energías de emisión muy similares. Se define como el AFMAM entre el número de canal o energía de su centroide por 100 para reportarse en unidades porcentuales.
- Semiconductor: Un semiconductor es una sustancia que se comporta como conductor o como aislante dependiendo de la temperatura del ambiente en el que se encuentre.

- Semiconductor tipo N: En el presente estudio se utilizó un detector semiconductor (*HPGe*) tipo N, el cual se obtiene llevando a cabo un proceso de dopado, en el que se añaden cierto tipo de átomos (impurezas) al semiconductor para poder aumentar el número de portadores de carga libres (en este caso negativas o e^-).
- Tiempo de respuesta: Es el tiempo que transcurre desde que el fotón impacta el detector hasta que la señal se procesa en una medida interpretable.
- USD: Dólares estadounidenses por sus siglas en inglés

Ecuaciones

- Energía cinética de un fotoelectrón producida en el efecto fotoeléctrico [2]

$$K_{e^-} = h\nu - B$$

donde:

K_{e^-} representa la energía cinética asociada al electrón emitido.

$h\nu$ representa la energía del fotón.

B representa la energía de enlace del fotoelectrón en su nivel original.

- Para radiaciones gamma con energías de algunos cientos de keV, el fotoelectrón conlleva la mayoría de la energía original del fotón [3]

$$K_{e^-} = E_{y'} - \frac{E_y}{1 + \frac{E_y}{m_e c^2} (1 - \cos \theta)} \quad (1)$$

donde:

K_e es la energía cinética del electrón dispersado

E_y es la energía del fotón incidente

$E_{y'}$ es la energía del fotón cuando es desviado

θ es el ángulo de desviación

y donde $m_e c^2$ es la energía de la masa en reposo del electrón (0.511 MeV) con m_e siendo la masa del electrón y c la velocidad de la luz

- La cantidad de potasio en la muestra está dada por [4]

$$gK_{es} = \frac{gK_{es} \cdot gK/mol}{gKCl/mol} \quad (2)$$

donde

gK_{es} son los gramos de potasio en el estándar

$gKCl_{es}$ son los gramos de KCl utilizados para preparar el estándar

- Ecuación para la base [5]

$$B = \left(\sum_{i=l}^{l+2} C_i + \sum_{i=h-2}^h C_i \right) \frac{h-l+1}{6} \quad (3)$$

donde B es el área de la base

l es límite menor (*low*) del pico

h es límite mayor (*high*) del pico

C_i son las cuentas del canal i

6 es el número de canales usados (tres en cada extremo)

- Ecuación de área gruesa, Ag [5]:

$$Ag = \sum_{i=l}^h C_i \quad (4)$$

Ag es el área gruesa

h es el límite mayor (*high*) del pico

C_i son las cuentas del canal i

l es el límite menos (*low*) del pico

- El área A_n es el área neta con el área de la base calculada de la siguiente manera [5]

$$A_n = A_{ag} \frac{B(h-l-5)}{(h-l+1)} \quad (5)$$

donde A_g es el área gruesa ajustada

B es la base del fotopico

h es el límite mayor del fotopico (high)

l es el límite menor del fotopico (low)

1 y 5 son los ajustes de sensibilidad dados por el equipo

- Partículas α [6]



donde X se conoce como el núcleo padre

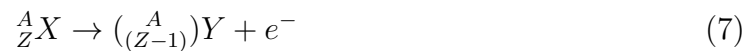
Y el núcleo hija

Z es el número atómico

A es el número de masa

y ${}^2_4 He$ representa al helio

- Partículas β [6]



donde X se conoce como el núcleo padre

Y es el núcleo hija

Z es el número atómico

A es el número de masa

y e^- se utiliza para designar al electrón

- Radiación γ [6]



donde X se conoce como el núcleo padre

X^* es el núcleo en estado excitado

Z es el número atómico

A es el número de masa

y γ se utiliza para designar a la radiación gamma

- La incertidumbre σ del área total del fotopico A_f está dada por [5]

$$\sigma A_f = \sqrt{A_{ag} + B \left(\frac{h-l-5}{6} \right) \left(\frac{h-l-5}{h-l+1} \right)} \quad (9)$$

donde 5 y 1 es la sensibilidad dada por el equipo

6 es el número de canales a partir del centro (3 a la izquierda y 3 a la derecha)

σA_f es la desviación estándar para el área del fotopico

A_{ag} es el área neta ajustada de la ecuación 4

B es el área de la base del fotopico

h es el límite mayor de la región de interés

l es el límite menor de la región de interés

- Eficiencia del conteo [4]

$$\frac{An_m - An_f}{As_K \cdot A_\gamma \cdot g_{est} \cdot t} \cdot 100 = \%Ef \quad (10)$$

donde A_γ es el porcentaje de emisión de radiación gamma

An_m es el área neta de la muestra

An_f es el área neta del fondo

g_{est} son los gramos del estándar

As_K es la actividad específica del potasio

y t es el tiempo de análisis en segundos

- Ecuación para la actividad específica As [4]

$$As = \frac{A_{est}/t}{m \cdot Ef \cdot A} \quad (11)$$

donde A_{est} es el área neta del estándar de KCl,

t es tiempo de análisis (s),

A es el porcentaje de radiación gamma del decaimiento de ^{40}K a ^{40}Ar ,

m es la masa de la muestra (g)

Ef eficiencia de detección del equipo.

- Actividad específica del K (As_K) [4]

$$As_K \frac{N_A a \ln 2}{100 MW T_{1/2}} = 31.45 \frac{Bq}{g} \quad (12)$$

donde $N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}$

a es abundancia ^{40}K (0.0118 %)

masa molecular (MW) de K es 39.1g/mol y

vida media ($T_{1/2}$) de ^{40}K es $4.037 \times 10^{16} \text{ s}$

- Eficiencia de la detección del equipo ($\%Ef_{equipo}$) [4]

$$\frac{C_{est} - C_f}{As_K \cdot A_\gamma \cdot MK_{est} \cdot t} \cdot 100 = 0.23 \% \quad (13)$$

donde C_{est} son las cuentas del estándar (157 662 de la Tabla 5.5)

C_f son las cuentas del fondo (4395 de la Tabla 5.3)

A_γ es el porcentaje de emisión de radiación gamma del $^{40}\text{Ar} = 0.11 \%$

As_K es la actividad específica del K = $31.45 \text{ Bq} \cdot \text{g}^{-1}$

MK_{est} es la masa molecular de estándar 192.64 g

y t es el tiempo = 86 400 s

- Actividad específica para el café [4]

$$As = \frac{C_{mtra} / t}{m_{mtra} \cdot A_\gamma \cdot Ef} = 0.64 \text{ Bq} \cdot \text{g}^{-1} \quad (14)$$

donde C_{mtra} son las cuentas de la muestra (café en grano Puebla) = 1588

t es el tiempo = 86 400 s

m_{mtra} es la masa de la muestra = 130.4 g

A_γ es el porcentaje de emisión de radiación gamma del ^{40}Ar = 0.11 %

y Ef es la eficiencia de detección del equipo = 0.002

usando el valor de área neta obtenido al inicio de la ecuación 5.2 para café Puebla

- Concentración de K en café [4]

$$\% K = \frac{0.64}{31.45} \cdot 100 = 2.03 \% K \quad (15)$$

donde A_s es la actividad específica para el café (café Puebla) = $0.64 \text{ Bq} \cdot \text{g}^{-1}$

y A_{sK} es la actividad específica del K = $31.45 \text{ Bq} \cdot \text{g}^{-1}$

Caracteres griegos

α : Empleado para nombrar a las partículas alfa

β : Empleada para nombrar a las partículas beta

γ : Empleada para nombrar a la radiación gamma

σ Empleada para nombrar a la incertidumbre

Resumen

El café es un alimento de importancia comercial ya que se produce en un gran número de países y se consume en todo el mundo. Al ser altamente consumido es necesario saber su composición bromatológica. En la actualidad existen diversos métodos para las matrices alimentarias con la finalidad de conocer su composición nutrimental. La elección de técnicas puede ser variada, pero el uso de técnicas nucleares en alimentos es muy poco utilizada. El aporte que se realiza en esta tesis es ofrecer un método moderno para evaluar el contenido de potasio en muestras de café mexicano y algunos productos comerciales de café que se expenden en México como la presentación de grano tostado (Oaxaca, Puebla, Arabi-k-fe y Santa Fe) así como grano de café tostado molido (San Jerónimo, World Table y Café Legal) y café soluble instantáneo en "polvo" (Nescafé, Café Oro y Aurrerá) que se obtuvieron de manera aleatoria en tiendas de autoservicio. Se realizó a través de la técnica de espectrometría gamma usando como instrumentación un detector de germanio hiperpuro. Después de realizar el análisis con el detector de germanio hiperpuro se obtuvo una cantidad de potasio presente congruente con su proceso de obtención ya que en las muestras de café de grano se midieron 2.07, 2.04, 1.52 y 1.79g de potasio por cada 100 g de muestra de Oaxaca, Puebla, Arabi-k-fe y Santa Fe, respectivamente. Las muestras de café de grano tostado y molido presentaron una cantidad de 1.87, 1.56 y 2.16g de potasio por cada 100 g de muestra de San Jerónimo, World Table y Café Legal, respectivamente. Esto datos son congruentes ya que del grano entero una vez molido no tendría motivo por el cual la cantidad de potasio debiera verse afectada. Por otro lado, en las muestras de café soluble o instantáneo se obtuvieron 3.63, 4.00 y 4.09g de potasio por cada 100 g de muestra de Nescafé, Café Oro y Aurrerá, respectivamente. Esto podría deberse a que durante el proceso de extracción aumentó la concentración de potasio al ser hidrosoluble. Los resultados mostraron que solamente el ^{40}K se presenta como elemento radiactivo ya que en los

espectros obtenidos los elementos radiactivos presentes eran parte del fondo ya que al restar al espectro de la muestra el espectro del fondo las cuentas obtenidas no eran significativas o eran nulas, es decir, los elementos radiactivos presentes pertenecen a aquellos del ambiente. Con esta investigación se determinó que la espectroscopía gamma puede ser una técnica alternativa para el análisis bromatológico en lo referente a la obtención de la cantidad de potasio presente en una matriz alimentaria. También se propone como un estudio con el cual se pueden identificar contaminantes radiactivos en alimentos que son importados y que no se conoce si son radiológicamente seguros. Se propone el uso de esta técnica para analizar el contenido de potasio en matrices alimentarias diferentes a los granos de café tomando en cuenta que es posible que requiera tratamiento previo en caso de alimentos perecederos ya que el tiempo de análisis es de 86 400 s y esto implica un posible cambio organoléptico en dichos alimentos.

Introducción

El café es el alimento más comercializado del mundo, cuyo uso es directamente para consumo humano. De acuerdo con datos de la *International Coffee Organization* (ICO), este producto representó exportaciones por un valor estimado de \$23.6 mil millones de *USD* en el año de 2014, con una cantidad física de aproximadamente 143 253 sacos [7].

Actualmente se consumen, dependiendo del país, desde 1.2 kg hasta 9.6 kg de café por persona anualmente. La cantidad en tazas varía de acuerdo con las técnicas empleadas para la extracción, ya sean hechas en casa o a nivel industrial [8].

Dado que el café tiene una movilidad importante en el mercado en cuanto a importación y exportación, se deben seguir lineamientos previamente establecidos para cumplir y proveer seguridad sanitaria.

Además, la legislación y los principios de protección y control deben aplicarse a los alimentos que son objeto de importación y exportación. Dado lo anterior, un acuerdo internacional sobre la aplicación de estos principios permite a los gobiernos nacionales determinar su respuesta a la contaminación causada por el comercio transfronterizo del suministro de alimentos.

En este trabajo se propone un protocolo que ofrece determinar el contenido radiactivo en los alimentos, cuantificando radionúclidos, para de esta manera evaluar si el alimento en estudio no rebasa los límites ya establecidos por instancias oficiales, obteniendo un resultado cuantificable y comparable para determinar si el consumo del alimento es seguro.

La técnica se basa en la espectroscopía gamma para la cuantificación del potasio 40 (^{40}K), isótopo radiactivo contenido de forma natural en cualquier alimento o producto con potasio [4].

La determinación se fundamenta en la medición de la radiación gamma emitida de for-

ma natural por el potasio inmerso en la matriz alimentaria, ocasionada por el decaimiento radiactivo de los núcleos de ^{40}K (0.018 %) del potasio total por unidad de tiempo [4].

Al considerar el equilibrio que existe entre los núclidos hijos y los padres de este radioisótopo, el índice de la emisión de radiación gamma proporciona la cantidad de ^{40}K en la muestra bajo estudio y, a partir de la relación entre la cantidad de potasio en la muestra problema (actividad específica de la muestra), y la actividad específica del potasio teóricamente establecida, se puede determinar la concentración total de ^{40}K en la muestra analizada [1].

Es bien sabido que para identificar y cuantificar el potasio en muestras alimenticias existen varios métodos y cada uno ofrece sus propias ventajas o desventajas. Este estudio intenta conocer y promover la espectroscopía gamma como un método alternativo y moderno de análisis que ofrece grandes ventajas sobre otros métodos como son:

- Es una técnica no destructiva
- No requiere preparación compleja de la muestra
- Tiene una alta eficiencia y sensibilidad

Así, el método puede proveer resultados de alta confiabilidad y con la precisión requerida para los estudios de interés.

El aporte que se realizará mediante este estudio será el desarrollo de un método nuclear para evaluar el contenido de potasio en alimentos a través de la espectroscopía gamma, usando como instrumentación un detector de germanio hiperpuro.

La importancia de analizar el contenido de potasio se debe a que es un nutrimento indispensable y requerido en cantidades mayores a 3510 mg por día para el funcionamiento óptimo del cuerpo, el cual no se evalúa con regularidad y por tanto el contenido de este macro mineral es desconocido en muchos alimentos [9].

Se eligió analizar granos de café tostado como matriz alimentaria, debido a su amplia difusión y consumo no solamente en México, sino en el mundo.

Otro factor determinante es la importancia costo-beneficio que puede figurar, debido a que es una fuente abundante y económica, siendo cerca de 125 millones de personas las que viven de este cultivo [10].

Aunque el café no se considera una fuente alimentaria suficiente como para suplir la ingesta diaria recomendada de macrocomponentes en las personas, es de principal importancia

para su explotación industrial contar con estándares confiables, precisos y exactos. En esta investigación pionera se da un primer paso usando al potasio como elemento que sirva para conocer sus características.

Objetivos

Estudiar la presencia del ^{40}K analizando la existencia de contaminantes radiactivos contenidos en algunas muestras de café mexicano, mediante el uso de métodos nucleares específicos.

Determinar el contenido total de potasio en algunas muestras de café mexicano mediante el uso de métodos nucleares específicos.

Alcances

El alcance de esta tesis es proponer una metodología para determinar elementos individuales con un método mas sencillo y preciso de los que se conocen actualmente. También permite ofrecer una metodología para reconocer a un alimento como relativamente seguro con respecto a su salud radiológica. Sus limitaciones son en principio el costo del equipo el cual oscila entre 1 y 1.5 millones de pesos, aunque ya que requiere un mínimo en mantenimiento y la cantidad de muestras que se pueden analizar sin inversión adicional permite que esta técnica, a largo plazo, no sea costosa.

Esta tesis se divide en los siguientes capítulos:

- En el capítulo 1 se presenta el marco teórico referente a los granos de café y su función en la dieta.
- En el capítulo 2 se revisan los aspectos teóricos para la comprensión y desarrollo del proyecto.
- En el capítulo 3 se revisa de la metodología oficial para la determinación de potasio en alimentos por medio de espectroscopía gamma.
- En el capítulo 4 se describe el protocolo experimental diseñado e implementado durante la realización del presente estudio, incluyendo el tipo de muestras seleccionadas y su origen.
- En el capítulo 5 se muestran los resultados obtenidos y su respectivo análisis.
- En el capítulo 6 se presentan las conclusiones del trabajo.

Capítulo 1

Aspectos fundamentales

1.1. Antecedentes generales

Con el nombre de café (café en grano) se designan las semillas de las plantas de la especie *Coffea* desprovistas por completo de sus vainas y en lo posible de sus tegumentos (envoltura plateada), en estado crudo (grano sin procesar) o tostado (grano procesado), enteras o molidas.

El arbusto de café más común en México pertenece a la familia de la *Rubiaceae*. Según la especie, puede alcanzar alturas de hasta 12m, aunque para facilitar la cosecha del fruto, las variedades comerciales son *canephora* (conocida como robusta) y *Coffea arabica* [11]. Estos arbustos pueden crecer hasta 5 m. Tiene hojas correosas de color siempre verde y corto pecíolo; sus flores son blancas y a partir de estas se forman frutos de drupa semejantes a las cerezas, de 1.5 cm de diámetro [11].

Para el próspero desarrollo del árbol del café están particularmente indicados los territorios tropicales. El arbusto inicia la floración a los 4 años, proporciona buenas cosechas pasando el 6° año y alcanza su producción máxima al cabo de 10-15 años. La maduración de los frutos tiene lugar de 8-12 meses después de la floración [12].

1.2. Producción de café

El café es la segunda mercancía más comercializada en el mundo después del petróleo. Se estima en 125 millones el número de personas que viven del cultivo del café, incluyendo 25

millones de pequeños productores. Según datos de la FAO en 2010, la producción mundial ascendió a siete millones de toneladas, frente a los 6.7 millones de toneladas en 1998-2000 [13].

Actualmente este grano se produce en más de 50 países. Los países que destacan en orden de importancia son Brasil, Vietnam, Indonesia, Colombia e India. En la Figura 1.1 se muestran a los principales países productores y exportadores de grano de café [14].



Figura 1.1: Producción de café verde de los 10 principales países productores de *Coffea arabiga* según las estadísticas de la FAO de 2013 [14]

Hoy en día el cultivo del café se ha extendido en México, siendo 12 los principales estados que dominan su producción. Estos estados se agrupan de acuerdo con su producción [15]:

- Alta
- Intermedia
- Baja

La Figura 1.2 muestra la participación de los 12 estados productores de grano de café [16].

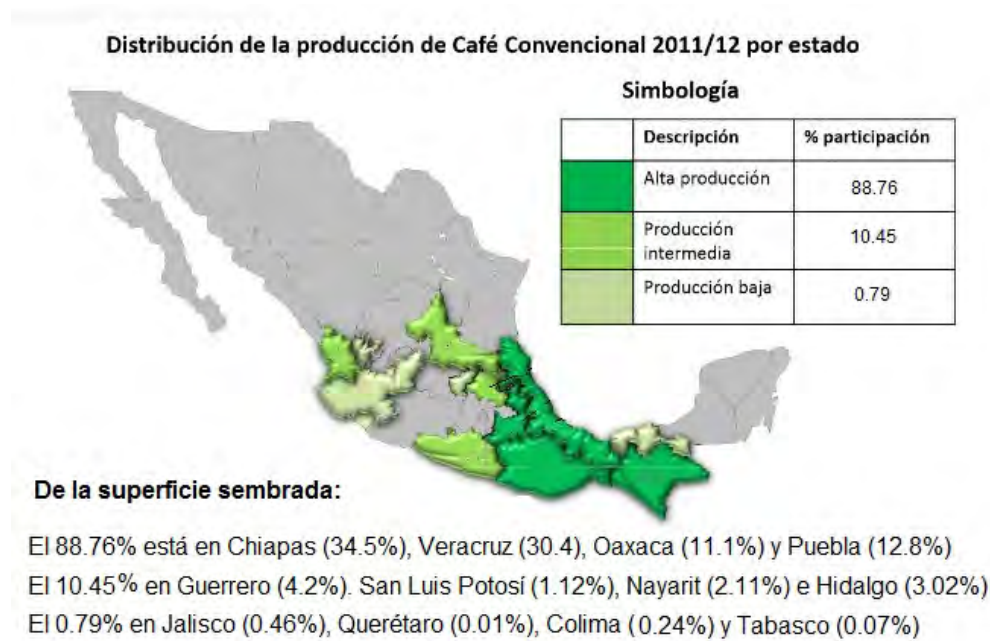


Figura 1.2: Distribución de producción de café para 12 estados agrupados de acuerdo a su participación en la producción de café según el SIAP, 2009 [16].

1.3. Importancia en la dieta

A pesar de 20 años de investigación acerca de daños o beneficios a la salud por parte del café, muchas personas evitan el café con cafeína ya que se preocupan por posibles efectos adversos sobre la salud. La edición de septiembre 2014 de la *Harvard School of Public Health, HSPH*, realiza una evaluación en cuanto a los pros y los contras de esta bebida popular [17].

Las investigaciones más recientes no sólo han confirmado que el consumo moderado de café no causa daño, sino que también se investigan posibles beneficios. Los estudios demuestran que el riesgo para la diabetes tipo 2 es menor entre los bebedores regulares de café que entre aquellos que no beben [18]. Además, reducir el riesgo de la enfermedad de Parkinson [19].

La cafeína, ingrediente principal del café, es un estimulante adictivo [20]. El café tiene efectos cardiovasculares que se deben considerar, como aumento del ritmo cardíaco, aumento de la presión arterial y ritmo cardíaco irregular ocasional [21]. Los efectos negativos del café tienden a surgir en el consumo excesivo, así que se debe tomar en cuenta la toxicología de este alimento para determinar el consumo diario para evitar efectos adversos a la salud [22].

1.4. Tipos de café

En México se cultiva principalmente el café de la especie Arábica y, en menor medida, el Robusta, que va dirigido casi exclusivamente al sector de los cafés solubles [13].

En este trabajo solamente se realizaron pruebas a muestras comerciales de café tostado y sus subproductos debido a que este producto es el disponible al consumidor final y no los granos verdes o crudos del café [23].

1.4.1. Café tostado

En el proceso del tostado se distinguen cuatro fases principales: desecación, crecimiento, disgregación y tostado completo. Los primeros cambios se presentan a 50°C, en las capas tisulares; se coagula la proteína y se evapora el agua. Por encima de los 90°C se pardean los granos debido a la pirólisis de los compuestos orgánicos. Aproximadamente a los 150°C aparecen productos gaseosos, que promueven el aumento del volumen. A 180-200°C se da el estallido de los granos, producción de humo azulado y aparición del aroma del café [24]. En la Tabla 1.1 se muestra la composición del café tostado. En ella no se señalan minerales en específico.

1.4.2. Productos del café [26]

Como productos del café tostado y molido se reúnen en este apartado café soluble y café descafeinado, subproductos altamente consumidos.

Café soluble

El café soluble se prepara mediante la extracción acuosa del café tostado. El café se somete a extracción en extractores continuos. El agua alcanza una temperatura de 200°C; el extracto se obtiene a una temperatura de 40-80°C. Las soluciones de extracto muestran concentraciones del 15 %, evaporándose hasta alcanzar el 35-40 % de extracto seco.

Posteriormente, se realiza una desecación por atomización o liofilización. En esta última el extracto líquido se congela; después se deseca al vacío en estado congelado. A partir del producto desecado por pulverización, se preparan mediante aglomeración los productos de

Tabla 1.1: Composición química del café tostado [25]

COMPUESTO	(g/100g) CAFÉ TOSTADO
Carbohidratos	
Sacarosa	4.2
Polisacáridos	31-33
Ligninas	3
Pectinas	2
Proteína	7.5-10
Cafeína	1.1-1.3
Trigonelina	1.2-0.2
Lípidos	
Aceites del café	17
Ésteres diterpenos	0.9
Ácidos y ésteres	
Ácidos clorogénicos	1.9-2.5
Ácidos alifáticos	1.6
Ácidos quinónicos	0.8
Melanoidinas	25
Minerales	4.5

solubilidad inmediata (café instantáneo). En la Tabla 1.2 se muestra la composición bromatológica del café soluble en la que sí se menciona el contenido de potasio.

Café descafeinado [28]

Para evitar los efectos fisiológicos de la cafeína, no tolerada por todas las personas, se han desarrollado métodos para sustraer al café la mayor parte de su cafeína. Los granos crudos de café se tratan primero con vapor de agua a presión. Los granos embebidos se someten a extracción para la separación selectiva de la cafeína con diversos disolventes; a continuación se secan los granos descafeinados para eliminar el medio disolvente .

Tabla 1.2: Composición química para café soluble Nescafé Classic (normal/descafeinado) [27]

Componente	Concentración (g/100g)
Agua	46
Proteína	13.8
Grasa total	0.2
Carbohidratos	15.25
Fibra	20.7
Sodio	0.096
Potasio	3.364
Calcio	0.144
Magnesio	0.288
Cloro	0.048

1.5. Contaminación y fuentes de radiación

1.5.1. Contaminación en alimentos [29]

El café y otros alimentos pueden estar contaminados con radionúclidos provenientes de varias rutas. Una ruta de importancia para este tema es la absorción de radionúclidos por las plantas a partir del suelo.

Fuentes de radiación

Los radionúclidos se encuentran naturalmente en el aire, agua y suelo, como productos de decaimiento de ^{235}U , ^{238}U , ^{232}Th , ^{235}Np y el ^{40}K , este último producto natural.

1.5.2. Transferencia atmosférica [30]

El material radiactivo puede ser liberado al ambiente como resultado de operaciones normales, liberaciones accidentales o como consecuencia del desecho de material radiactivo.

Los radionúclidos más importantes que contribuyen a la exposición humana mediante alimentos son generalmente aquellos que son móviles en el ambiente. Radionúclidos con movilidad ambiental potencialmente alta son generalmente análogos de elementos esenciales e incluyen $^{134/137}\text{Cs}$, ^{131}I , ^{90}Sr , ^{14}C , ^3H , ^{35}S , y ^{40}K , este último producto natural.

La absorción por medio del sistema de raíces puede variar significativamente dependiendo de factores como el tipo de radionúclidos, tipo de cosecha, características del suelo y el tiempo que transcurre desde que incide el radionúclido al suelo. Los factores más importantes que controlan las extensiones en las cuales migran libremente o pueden ser absorbidos son, en orden de importancia 1) tipo de radionúclido, 2) tipo de suelo y características y 3) uso de fertilizantes en prácticas agrícolas.

1.5.3. Radiactividad en cultivos

Durante la época de 1950 y 1960 a causa de los bombardeos estadounidenses y los accidentes nucleares, el Cs y Sr eran la principal preocupación como contaminantes en la cadena alimenticia. Uno de los principales factores afectando la contaminación de los cultivos es la cantidad de radionúclidos transferidos del suelo a las plantas. Para ^{131}I , el consumo por las plantas no es tan importante, ya que decae rápidamente [31].

Algunos productos alimenticios pueden acumular una alta concentración de radionúclidos naturales [32].

Para entender a fondo los aspectos esenciales de la radiación en cultivos de alimentos, en este caso el café, es necesario tomar en cuenta ciertos aspectos fundamentales de la física como es la radiactividad, también la interacción de la radiación con la materia. De esta manera se puede entender la importancia de cuantificar el contenido de elementos radiactivos en alimentos así como el fundamento de la técnica a emplear.

Capítulo 2

Aspectos fundamentales de la física

2.1. Radiactividad [6]

La radiactividad es el proceso por el cual un núcleo de un átomo inestable pierde energía emitiendo radiación ionizante. Un material que emite espontáneamente este tipo de radiación que incluye la emisión de partículas alfa, partículas beta, radiación gamma y electrones de conversión se considera radiactivo.

2.1.1. Elementos radiactivos naturales [33]

Los núcleos radiactivos por lo general se clasifican en dos grupos:

- Los núcleos inestables encontrados en la naturaleza, los cuales producen radiactividad natural.
- Los núcleos inestables producidos en laboratorio a través de reacciones nucleares, los cuales exhiben radiactividad artificial.

Cuando se habla de reacciones nucleares se hace referencia a todo tipo de interacción con los núcleos atómicos. Un tema más general, que engloba las reacciones nucleares, es el de las interacciones producidas por los fotones y partículas (agrupados bajo la denominación común de radiación) cuando inciden sobre la materia e interactúan con los núcleos o con los electrones atómicos, lo que se conoce como interacción de la radiación con la materia.

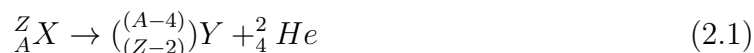
2.2. Partículas radiactivas [1]

Un núcleo radiactivo decae de manera espontánea según alguno de tres procesos: decaimiento α , decaimiento β o decaimiento γ .

Partículas α

Las partículas α son similares a los núcleos de helio, por lo que tienen un poder de penetración en la materia muy bajo. Las partículas α , al interactuar con la materia, pueden ocasionar excitación molecular, que puede resultar en fluorescencia, la cual permite la observación de las partículas nucleares.

Un núcleo que emite una partícula alfa (2_4He) pierde dos protones y dos neutrones. Por lo tanto, el número atómico Z se reduce en 2, el número de masa A disminuye en 4 y el número de neutrones disminuye en 2. El decaimiento puede expresarse de la forma



donde X se conoce como el núcleo padre y Y el núcleo hija.

Partículas β

El electrón emitido en esta desintegración no se encuentra presente desde antes dentro del núcleo; es creado durante la desintegración del núcleo. Cuando un núcleo radiactivo se somete a decaimiento beta, el núcleo hija contiene el mismo número de nucleones que el núcleo padre, pero el número atómico cambia en 1, por lo que el número de protones también cambia:



en donde se utiliza e^- para designar un electrón. Al igual que en el decaimiento alfa, el número de nucleones y la carga total son conservados durante el decaimiento beta. Puesto que A no cambia y, sin embargo, Z sí, se concluye que en el decaimiento beta un neutrón cambia a un electrón.

Radiación γ

Con mucha frecuencia un núcleo sometido a decaimiento radiactivo queda en un estado

de energía excitado. En tal caso, el núcleo puede someterse a un segundo decaimiento para alcanzar un estado de energía menor, quizá el estado fundamental, mediante la emisión de un fotón de alta energía [1]



en donde X^* indica un núcleo en estado excitado. La vida media representativa de un estado nuclear excitado es de 10^{-10} s. Los fotones emitidos durante procesos de desexcitación semejante es conocida como radiación γ . Estos fotones tienen una energía muy alta (1 MeV – 1 GeV), en relación con la energía de la luz visible (alrededor de 1 eV). Un fotón de radiación γ tiene una energía hf que es igual a la diferencia de energía ΔE entre dos niveles de energía nuclear. Cuando un núcleo decae al emitir radiación γ , el único cambio en el núcleo es que termina en un estado de energía inferior. No hay cambios en Z, N o A (ecuación 8 del Glosario).

2.3. Interacción de la radiación con la materia [1]

La radiación gamma no tiene una carga intrínseca y, por lo tanto, no crea ionización directamente o excitación del material o del medio por el cual atraviesa esta radiación. Así, la medición de esos fotones depende de su interacción con los electrones del medio.

Los fotones, al incidir, crean rápidamente electrones, los cuales nos permiten caracterizar y entender la naturaleza del fotón en sí mismo. Esos electrones tendrán una energía máxima que es equivalente a la energía de la radiación gamma incidida sobre ese electrón.

La interacción de la radiación con la materia conduce generalmente a una transferencia de energía que origina efectos físicos y químicos, los cuales permiten que se observe la radiación (espectros), sus efectos y se determine su naturaleza de transición dentro del núcleo.

Tres son los mecanismos de transferencia de energía entre la radiación gamma y la materia, los cuales son: efecto fotoeléctrico, efecto Compton y producción de pares.

2.3.1. Efecto fotoeléctrico [2]

El efecto fotoeléctrico es una interacción entre un fotón y un electrón fuertemente ligado cuya energía de enlace es igual o menor que la energía del fotón. En el efecto fotoeléctrico

el fotón desaparece, dando lugar a una partícula ionizante llamada fotoelectrón, la cual se produce a partir de una de las capas de electrones del material absorbedor. La energía cinética que posee el fotoelectrón producido es:

$$K e^{-} = h\nu - B \quad (2.4)$$

donde B representa la energía de unión del fotoelectrón en su nivel original. Para radiaciones gamma con energías de algunos cientos de keV, el fotoelectrón conlleva la mayoría de la energía original del fotón .

El vacío generado en la capa electrónica por la emisión del fotoelectrón se llena rápidamente mediante un reordenamiento de electrones. Este proceso hace que la energía de enlace B sea liberada también. Esta energía se libera en forma de una característica radiación electromagnética o un electrón *Auger*. El fenómeno se describe en la Figura 2.1.

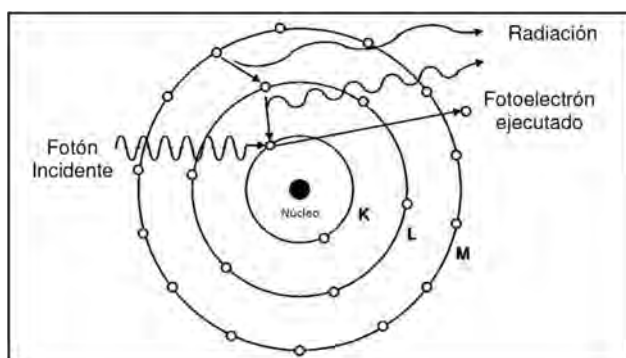


Figura 2.1: Efecto fotoeléctrico [34]

La interacción de absorción fotoeléctrica es la interacción ideal para el estudio del contenido de potasio mediante la técnica de espectroscopía de radiación gamma. El fotoelectrón se lleva la mayor parte de la energía de la radiación gamma, que es medida posteriormente.

2.3.2. Efecto Compton [2]

El efecto Compton se produce cuando interactúa un fotón incidente proveniente de la radiación gamma y un electrón en el material absorbente. Se produce una dispersión del fotón original, causada por el electrón del medio, transfiriendo al mismo parte de su momento lineal y energía; el electrón resultante se le conoce como electrón de retroceso. Como resultado, el fotón se desvía al ángulo θ respecto de su dirección de incidencia (ver Figura 2.2).

La dispersión Compton es la interacción dominante para energías de incidencia entre 1 MeV y 5 MeV. La energía del fotón original se divide entre el fotón dispersado y el núcleo de retroceso por una relación que depende del ángulo de dispersión.

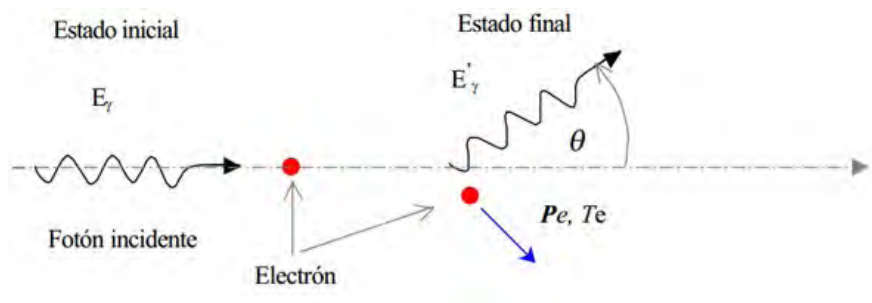


Figura 2.2: Esquema de una interacción Compton [2]

La expresión que describe la transferencia de energía y el ángulo de desviación para cualquier interacción dada se da por la ecuación:

$$K_e = E'_y - \frac{E_y}{1 + \frac{E_y}{m_e c^2} (1 - \cos \theta)} \quad (2.5)$$

donde:

K_e es la energía cinética del electrón dispersado

E_y es la energía del fotón incidente

E'_y es la energía del fotón cuando es desviado

θ es el ángulo de desviación

y donde $m_e c^2$ es la energía de la masa en reposo del electrón (0.511 MeV) con m_e siendo la masa del electrón y c la velocidad de la luz

2.3.3. Producción de pares [2]

La producción de pares se lleva a cabo cuando la radiación incidente es mayor que la energía en reposo de dos electrones (1022 keV). En este proceso, el fotón excedente de los 1.02 MeV puede desaparecer espontáneamente al pasar cerca de un núcleo y su energía puede reaparecer como un positrón y un electrón. Esta transformación de energía en masa debe tener lugar cerca de una partícula tal como un núcleo, de tal manera que se conserve la cantidad de movimiento. Todo el exceso de energía acarreado por el fotón con energía superior a los

1.02 MeV requerida para crear el par de iones, se disemina como energía cinética compartida entre el positrón y el electrón.

Debido a que el positrón será subsecuentemente aniquilado (con un electrón del medio) y después de disminuir de velocidad en el medio absorbente, son producidos dos fotones “de aniquilación” (de 0.511 MeV cada uno) como productos secundarios de la interacción. Estos fotones de aniquilación, a su vez pueden interactuar con la materia a través del efecto Compton o de absorción fotoeléctrica. Un esquema de la producción de pares puede ser visto en la Figura 2.3.

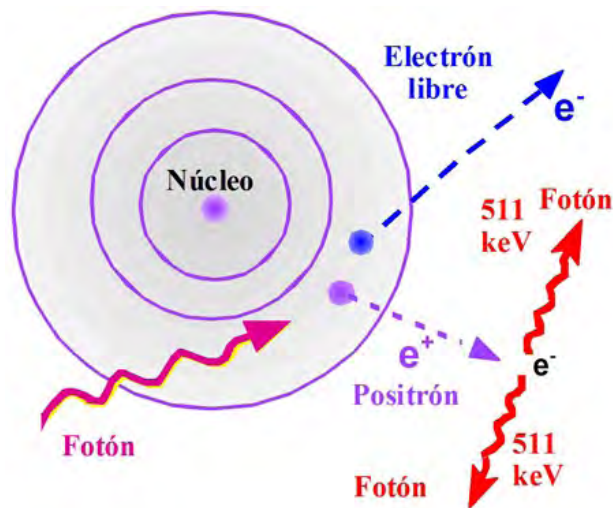


Figura 2.3: Efecto de producción de pares [2]

El efecto fotoeléctrico es dominante para fotones de baja energía y para materiales con alto número atómico (Z). La producción de pares es dominante para fotones altamente energéticos y para materiales con alto número atómico (Z). El efecto Compton es dominante para energías moderadas.

2.4. Absorción y detección de la radiación gamma [1]

Para la detección y cuantificación de la radiación gamma emitida por el ^{40}K , así como para la construcción del espectro de radiación de este radioisótopo se requiere de instrumentos capaces de detectar las radiaciones. Estos instrumentos deben convertir la radiación en señales que se puedan observar e interpretar.

Los detectores son los instrumentos capaces de convertir las radiaciones en información que se puede medir. De este modo la interacción generada permite caracterizar detalladamente a este tipo de radiación electromagnética.

La función del detector es convertir la radiación a través de él, tomando como base los principios de interacción de la radiación con la materia, mientras que los principios de los detectores de radiación nuclear son los fenómenos ya antes mencionados: la ionización y la excitación. Los detectores por ionización son los detectores de gas y los detectores semiconductores (estado sólido-GeHP) y los detectores por excitación son los detectores de centelleo.

Existen varios tipos de detectores de radiación; sin embargo, el detector semiconductor de germanio hiperpuro utilizado en este estudio se caracteriza por ser el detector con mayor eficiencia actualmente disponible. Dado que la radiación gamma es muy penetrante tiene una baja probabilidad de interactuar con la materia por lo que se puede elevar esta probabilidad haciéndola pasar por materia muy densa como lo es el germanio a diferencia de un detector de gas. Ese es el motivo por el cual los detectores de semiconductores son más recomendables para este tipo de estudios.

Detector de centelleo

Cuando los pares de iones se recombinan, o los electrones excitados regresan a su estado basal, se puede emitir luz visible. Sólo unos cuantos fotones son producidos cuando la radiación viaja a través de un centellador lo cual es difícil de detectar, de manera que se amplifica a través de un tubo fotomultiplicador convirtiendo los fotones de la luz visible en electrones y amplificando esa señal.

Cuando los fotones de la luz visible dejan el centellador, chocan con un fotocátodo, el cual convierte los fotones en electrones, siendo la señal generada por la radiación ionizante.

Los electrones se aceleran usando una carga eléctrica hacia una serie de electrodos en un patrón de zig-zag. Al cabo de cierto tiempo, los electrones son expulsados en una cantidad mayor a la inicial, amplificando la señal. Estos electrones chocan con el ánodo en el fin del tubo fotomultiplicador y se registrará una señal eléctrica. Los cristales más usados son yoduro de sodio (NaI) o yoduro de cesio (CsI), los cuales son baratos y eficientes, pero con una resolución pobre [1].

Una desventaja de usar un fotomultiplicador es que con su uso se pierde precisión debido a que la energía de la señal original se preserva dentro del tubo, teniendo una resolución pobre [2].

Detector de germanio hiperpuro [35]

Este detector funciona debido a que el germanio tiene una valencia con valor de 4. Las impurezas en el cristal pueden ser aceptores, con 3 átomos de valencia o 5 átomos en los casos de los donadores.

En un cristal de germanio o silicio existe una región de energías por encima de la banda de valencia en la que no están permitidos los niveles de energía, la cual se les conoce como espacio prohibido y por encima una banda de conducción, la cual permite la migración de electrones a través del cristal. Al remplazar un átomo de la red con una impureza donadora, provoca una ruptura de la red ya que queda libre un sitio. Este electrón podrá ser removido y puede ser promovido a la banda de conducción, provocando la conducción eléctrica a través del cristal. A estos se les conoce como semiconductores tipo N .

Cuando una impureza aceptora remplaza a un átomo de la red, un átomo del germanio queda libre, provocando un hueco de electrón en la red, ocupando un nivel de energía cerca de la banda de valencia, promoviéndola. A estos se les conoce como semiconductores tipo P.

Al suceder ambos fenómenos al mismo tiempo, los electrones de la capa N migran a través de la unión y llenan los huecos de la capa P, creando huecos en la banda de valencia y electrones en la de conducción y creando también un pulso eléctrico en la salida del dispositivo.

Cabe mencionar que la resolución de un detector semiconductor es en promedio diecisiete veces mejor que un detector de centelleo. Esto se puede realizar igualmente con una red de silicio, pero la resolución será menor debido a que se necesita más energía para formar este hueco electrón.

En aplicaciones donde es necesaria una buena resolución de energía se emplean los detectores semiconductores de germanio hiperpuro (*HPGe* por sus siglas en inglés). Sin embargo, su costo es más elevado, son menos eficientes y precisan enfriamiento criogénico durante su funcionamiento debido a que la zona prohibida en la red de germanio es tan pequeña que la excitación térmica a temperatura ambiente conlleva a la formación de pares hueco-electrón en el sólido, por lo que deben ser operados a la temperatura del nitrógeno líquido, -196.15°C

(77 K) para prevenir el ruido térmico electrónico de abrumar a las pequeñas señales de la ionización primaria.

2.4.1. Espectroscopía gamma [1]

La espectroscopía de radiación gamma es una de las técnicas más utilizadas en la caracterización cualitativa y cuantitativa de muestras con contenido radiactivo. Por este motivo el potasio elemental total puede ser cuantificado mediante el estudio de su isótopo radiactivo. Esta técnica de análisis tiene una gran cantidad de aplicaciones que incluyen el seguimiento ambiental, la cuantificación de contaminantes, la datación geológica, los estudios espaciales y los estudios médicos, entre otros.

Es una técnica que se caracteriza por ser no destructiva, que permite el análisis simultáneo de múltiples elementos, con requisitos mínimos en la preparación de las muestras y tiene un balance muy favorable entre la información proporcionada y los costos asociados.

El método de análisis de esta técnica consiste en la obtención de la distribución energética (espectro de energía) de las radiaciones gamma emitidas por una muestra con presencia de isótopos radiactivos, mediante la medición de la radiación gamma a través de un detector gaseoso o un sólido como en este estudio (*HPGe*). La utilidad de la técnica reside en el hecho de que es posible conocer la identidad y cantidad de los radionúclidos presentes en una muestra radiactiva a través de la medición de su espectro de energía.

El análisis cualitativo se lleva a cabo mediante la caracterización de la energía de la radiación gamma emitida y registrada por el detector, y el cuantitativo midiendo la intensidad (el número de cuentas por minuto) de la radiación gamma de interés, que en este caso es el de 1461 keV, pues en esta energía emite el ^{40}K .

Detección y absorción de la radiación gamma [36]

En este estudio se utilizó un detector de germanio hiperpuro, el cual se fundamenta en el uso del semiconductor de germanio como medio ionizable. Su funcionamiento se asemeja a una cámara de ionización en donde se establece un campo eléctrico para hacer migrar las partículas cargadas a los electrodos y producir así los pulsos eléctricos que van a ser procesados electrónicamente. Una vez que se han detectado las radiaciones gamma, los pulsos

de carga producidos en el dispositivo detector son recibidos en un preamplificador cuyo objetivo es entregar una señal de tensión de crecimiento y decrecimiento exponencial, la cual es llevada al amplificador. La función del amplificador es adecuar la forma de los pulsos y elevar el nivel de señal entregada por el preamplificador. Estos pulsos de tensión están listos para ser procesados por un sistema analizador.

En el sistema analizador de pulsos es del tipo multicanal (*MCA* por sus siglas en inglés), y su objetivo es obtener el espectro de energía procesando los pulsos de tensión del amplificador, para lo cual cuenta con un convertidor analógico-digital (*ADC* por sus siglas en inglés). La distribución de amplitudes de los pulsos permite la discriminación energética de las radiaciones incidentes. El *MCA* cuenta el número de veces que los pulsos de determinada altura son producidos (análisis de alto pulso, *HPA* por sus siglas en inglés) y con los datos obtenidos elabora un histograma, el analizador obtiene y guarda el espectro de energía de la radiación.

Cuantificación del potasio por espectroscopía gamma [37]

La presencia de un radioisótopo en el potasio natural proporciona un parámetro de medición del potasio total contenido en una muestra. La metodología de medición de potasio por medio de la radiactividad natural del ^{40}K , tiene como fundamento que 12 de cada 100 mil átomos de potasio poseen un neutrón de más en su núcleo que los hace inestables.

Aunque la probabilidad de que un átomo de ^{40}K emita radiación gamma por captura electrónica es menor, es más sencillo medir la radiación gamma generada en este tipo de decaimiento que medir la emisión beta, debido al gran poder de penetración de las radiaciones gamma, por lo que se realiza la medición gamma mediante espectroscopía. Por lo tanto, mediante captura electrónica, el ^{40}K produce una radiación gamma de 1460.75 keV, resultante de su decaimiento a ^{40}Ar ; esta radiación es detectada por el detector de *HPGe*, el cual con base en los fenómenos producidos por la interacción de la radiación gamma con la materia (detector), logra caracterizar cualitativa y cuantitativamente la(s) radiación(es) detectada(s) mediante los componentes electrónicos del equipo de espectroscopía gamma.

Todo el potasio presente en la naturaleza está compuesto por 3 isótopos: ^{39}K , ^{40}K y ^{41}K , donde ^{39}K y ^{41}K son estables y el ^{40}K es radiactivo (ver Tabla 2.1).

Finalmente, debido a que la abundancia isotópica del ^{40}K es 0.0118%, considerando

Tabla 2.1: Isótopos de K y sus abundancias [38]

Núclido	Vida media	Abundancia (%)	Masa atómica(g/mol)
^{39}K	Estable	93.2	38.96
^{40}K	1.29×10^9 años	0.0118	39.97
^{41}K	Estable	6.77	40.96

el equilibrio que existe entre los núclidos hijos y los padres de este isótopo, el índice de la emisión de la radiación gamma es proporcional a la cantidad de ^{40}K en la muestra de estudio. Asimismo, a partir de la relación entre la cantidad de ^{40}K en la muestra problema (actividad específica de la muestra) y la actividad específica del potasio, se determina la concentración de potasio elemental total en la muestra analizada.

Capítulo 3

Metodología

3.1. Diagrama de bloques del proceso

En la Figura 3.1 se presenta el diagrama de la metodología seguida en esta investigación.

3.2. Selección de muestras

Para seleccionar las muestras de estudio se tomaron en cuenta los siguientes factores

- Producción (porcentaje de aportación a la producción nacional)
- Importancia comercial
- Subproductos del café (tostado y soluble)

Estos factores permitieron enfocar el análisis hacia el cumplimiento de los objetivos del estudio presentados al inicio de esta investigación. También se buscó que los resultados fueran representativos.

En la Figura 1.2 se mostró a los estados de Chiapas, Veracruz, Oaxaca y Puebla como principales productores de café. Los granos obtenidos de Oaxaca y Puebla se consideran como los principales consumidos a nivel nacional. También son objeto de exportaciones y consumo mayoritario. Considerando lo anterior se realizó el análisis sobre muestras obtenidas de estos dos estados.

En cuanto a las muestras comerciales se procuró abarcar todas las marcas de café disponible en tiendas de autoservicio ya que representan productos de consumo principal y

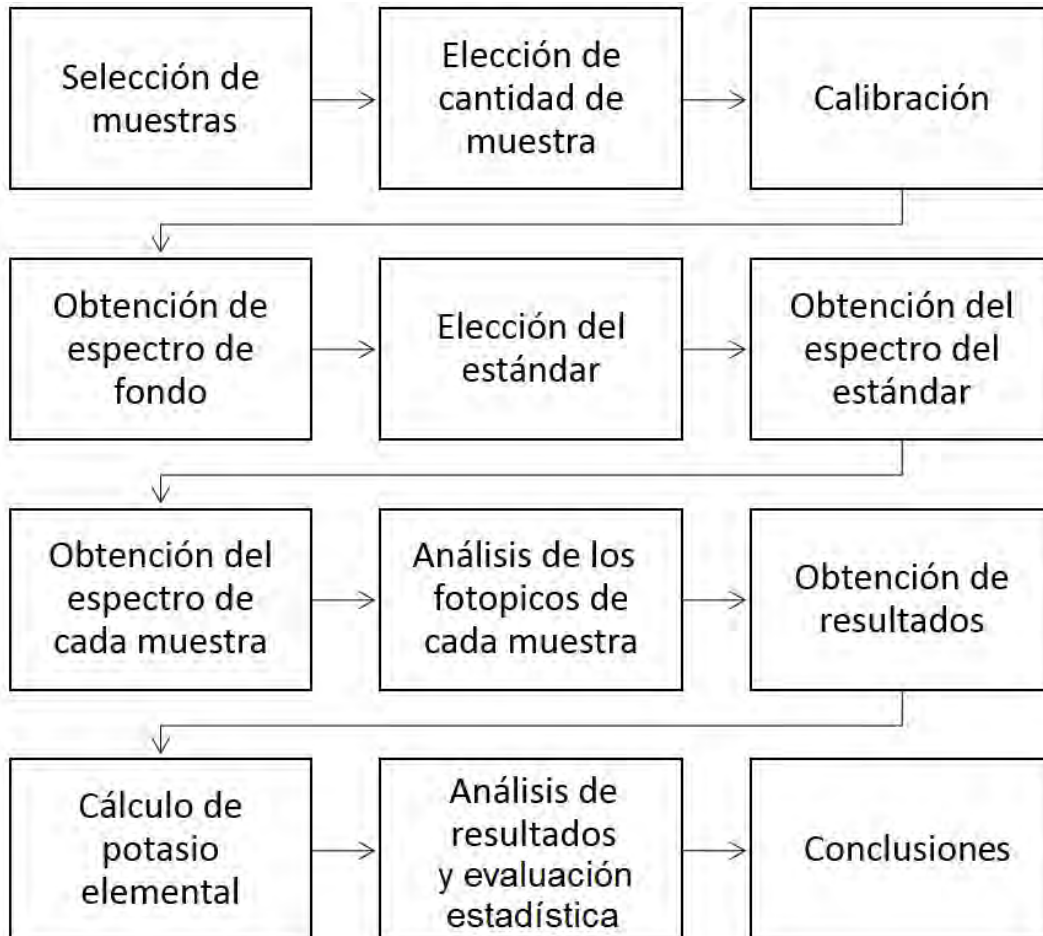


Figura 3.1: Diagrama de bloques de la metodología seguida

mayoritario. También fueron tomadas en cuenta por su fácil acceso. Los productos comerciales se pueden clasificar en café tostado y molido y café soluble o instantáneo, ya que esto depende de la preferencia del consumidor.

3.2.1. Lista de muestras seleccionadas

En la Tabla 3.1 se presenta el listado de muestras seleccionadas para el estudio.

Tabla 3.1: Muestras seleccionadas para el estudio, así como la masa empleada para su análisis en gramos (g)

PRESENTACIÓN	MARCA	Tamaño de la muestra 140 ± 20 (g)
Café de grano tostado entero	Oaxaca	130.5
	Puebla	130.4
	Arabi-K-fe	151.7
	Santa Fe	134.2
Café de grano tostado y molido	San Jerónimo	140.0
	World Table	150.6
	Café Legal	129.6
Café instantáneo de frasco de vidrio	Nescafé	140.8
	Café-Oro	120.5
	Aurrerá	120.0

Estas muestras seleccionadas de manera aleatoria provinieron de tiendas de autoservicio así como de distribuidoras de granos tostados y molidos. Se eligieron de la misma forma granos de café tostado de Oaxaca y Puebla solamente, ya que eran los granos que coincidían con sus características físicas con base en la descripción bibliográfica, así como los denominados comercialmente Arabi-K-fe y Santa Fe.

3.2.2. Contenedor de la muestra (Marinelli)

Se utilizaron recipientes de plástico llamados contenedores Marinelli en los cuales se deposita al analito sin tratamiento químico alguno, únicamente se le cuantificaba la masa a la

muestra de análisis para posteriormente introducirla en el contenedor Marinelli. Este recipiente posee un espacio anular, es fabricado de polipropileno grado alimenticio y tiene la forma de un cilindro en cuyo interior se deposita la muestra sólida o líquida; su forma cilíndrica favorece la incidencia de la radiación emitida por la muestra con el detector [39].

Los datos utilizados para analizar los espectros, así como los espectros de obtuvieron del software MAESTRO para el cual se hizo uso de una computadora que recibía información directa del equipo detector mencionado en el capítulo anterior [35].

3.2.3. Preparación de las muestras

Las muestras no requirieron preparación previa para su análisis por espectroscopía gamma, pero fue muy importante normalizar la masa y/o el volumen y la forma si fuera aplicable para cada una de ellas. La normalización de la masa se llevó a cabo para no introducir variables adicionales. Se eligió una masa promedio de 140 ± 20 g de café, cantidad suficiente para ocupar el volumen disponible del contenedor para el equipo empleado de la marca Marinelli dependiendo de su forma original (granos de café tostado entero, tostado y molido o polvo instantáneo).

Cada muestra de café se colocó dentro del Marinelli. Después de ser tapado se depositó sobre la superficie del detector *HPGe* rodeado de una cubierta blindada (cubierta de plomo viejo). Se cerró la cubierta para poder iniciar el análisis bajo las condiciones de trabajo descritas posteriormente. Dado que el equipo realiza una lectura completa por segundo, se realizaron 86 400 réplicas. Los resultados (de las cuentas) fueron el promedio aritmético de las réplicas.

3.3. Ajuste de condiciones de trabajo

Los ajustes involucran desde parámetros simples como el tiempo de análisis y el voltaje de alimentación hasta parámetros que exigen un conocimiento técnico específico como para establecer los ajustes del amplificador (ganancia gruesa: 20, ganancia fina 0.94 y tiempo de formación de $1 \mu s$) y del multicanal (voltaje máximo en el número de canales) [40].

3.3.1. Calibración de energía del analizador multicanal

El objetivo de la calibración de energía del analizador (*MCA* por sus siglas en inglés) es conseguir una relación entre un fotopico (ver glosario para la definición de fotopico) en el espectro y su correspondiente energía de radiación gamma. La calibración da la certeza de que cierto canal de medición del equipo equivale a cierta energía (relación entre el número de canal a la salida del conversor analógico/digital y la energía de la radiación incidente). Regularmente el equipo es calibrado en keV ($1 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$) [41].

- Calibración del *MCA*: La metodología de la calibración consiste en colocar el equipo Marinelli con fuentes de radiación gamma de energías conocidas. Se programa el equipo para que cuente alrededor de 6 a 7 horas y se obtiene el espectro gamma. Toda calibración debe realizarse al menos con tres fuentes de radiación gamma conocidas y es preferible que pueda abarcar un rango de energías amplio; es decir, que exista una separación considerable (energéticamente hablando) entre cada radionúclido. Con base en las aseveraciones mencionadas anteriormente, a continuación se describe el método utilizado para la calibración del *MCA* [42].

1. Se ajustaron los parámetros (de la fuente de poder y de los ajustes del amplificador) que se usaron durante todos los experimentos. Se hizo esto realizando una calibración electrónica.
2. Se colocaron fuentes de radiación gamma de energías conocidas. Se usaron fuentes de ^{241}Am (60 keV), ^{137}Cs (662 keV) y ^{60}Co (1170 keV y 1332 keV)[36].

Esta calibración permitió situar a los espectros que se analizaron posteriormente en sus energías adecuadas, es decir, que cada fotopico se encontrara situado en la energía de la radiación gamma que le correspondía.

3.3.2. Obtención del espectro de fondo

Cuando un detector es conectado y se le aplica un voltaje de operación comienza a registrar un número de cuentas (ver definición en el glosario) por unidad de tiempo sin muestra radiactiva en posición para ser detectada. Esto se debe a la radiación de fondo y, en menor medida, al ruido electrónico del detector mismo. La radiación de fondo tiene diversos orígenes;

radiación cósmica, ambiental y alguna otra fuente de radiación externa como radón alrededor de la instrumentación en uso [43].

La obtención del espectro de fondo es indispensable ya que recopila información acerca de la radiación del ^{40}K ambiental, cuyo valor absoluto posteriormente será sustraído del contenido de ^{40}K en la muestra de análisis, para así finalmente conocer el contenido real de ^{40}K en las diferentes muestras de café, por lo que debe hacerse antes de analizar cualquier muestra. El espectro de radiación gamma de fondo se obtuvo bajo las mismas condiciones operativas del equipo elegidas para el estudio de las muestras [44].

3.3.3. Elección de los estándares y adquisición de sus espectros

Un parámetro indispensable para poder determinar el potasio total en cada muestra es la eficiencia de detección del parámetro del equipo que mide el porcentaje de radiaciones detectadas al colocar una muestra dada.

La eficiencia tiene un límite inherente, pero puede llegar a variar en relación con la “facilidad” con la que la radiación pudiese llegar al detector. Esta “facilidad” puede verse modificada en relación con el estado físico en que se encuentre la matriz (grano entero, grano molido, “polvo”). Es decir, que la radiación gamma puede verse favorecida para ser detectada en una matriz u otra.

Se eligió un estándar con una masa de potasio conocida, el estándar fue KCl en polvo. La masa de potasio en el estándar debe ser conocida. Los estándares preparados al ser de KCl, se obtienen de la forma que se explica a continuación [45].

El potasio tiene una masa molecular de 39 g/mol y el KCl tiene una masa molecular de 74.5 g/mol; el potasio en el estándar sólido y se obtiene con base en la siguiente ecuación

$$gK_{es} = \frac{gK_{es} \cdot 29.1gK/mol}{74.6gKCl/mol} \quad (3.1)$$

donde

gK_{es} son los gramos de potasio en el estándar

$gKCl_{es}$ son los gramos de KCl utilizados para preparar el estándar

Posteriormente, se adquirieron los espectros del estándar, se analizaron los fotopicos del ^{40}K y se obtuvieron los datos relevantes (cuentas del área gruesa y cuentas del área neta del

fotopico).¹

3.3.4. Análisis de las muestras

Una vez establecidos todos los parámetros de trabajo en el espectrómetro gamma y colocado el contenedor Marinelli con muestra sobre el detector, se le indicó al software MAESTRO 32 del equipo, el inicio del análisis. Después de 86400 segundos de análisis proporcionó los espectros gamma correspondientes.

3.3.5. Análisis de los fotopicos

En los espectros obtenidos del análisis se estudiaron los fotopicos correspondientes al ^{40}K (1460 keV) para obtener la información necesaria (cuentas del área neta) para el cálculo del potasio total en cada una de las muestras.

El análisis de los fotopicos de ^{40}K en los espectros gamma obtenidos se realizó a través del software MAESTRO 32, el cual permitió situarse en el sitio energético del espectro en el cual se registró el fotopico de potasio haciendo una selección de la región de interés del pico, RDI (*ROI*, región de interés por sus siglas en inglés). La región seleccionada fue iluminada por el software y fue la equivalente al área bajo la curva [5].

El software MAESTRO 32, una vez que se le ha indicado de forma manual el fotopico de interés (*region of interest*), calcula para este fotopico (ver Glosario):

- Cuentas del área gruesa
- Cuentas del área neta (área bajo la curva del fotopico de ^{40}K)
- El centroide
- Energía del fotopico
- *FWHM* (por sus siglas en inglés de *full width at half maximum*)

¹El fotopico corresponde a la energía de los fotones que llegan al centellador y el número de cuentas en el fotopico es proporcional a la cantidad de fotones incidentes en el centellador

A través del software MAESTRO se hace una selección del pico a analizar con un marcador “ROI” (que es la línea centroide del pico e ilumina toda el área bajo la curva). Automáticamente el programa arroja datos importantes y estos datos son:

- Energía del fotopico
- (Cuentas del) área gruesa
- (Cuentas del) área neta (con su incertidumbre)

En la Figura 3.2 se muestra la captura de la pantalla al usar el software de procesamiento “MAESTRO” con una ampliación sobre el fotopico de 1460 keV marcado sobre el espectro de fondo. En la Figura 3.3 se muestran las partes del fotopico empleadas por el programa para el posterior uso del modelo matemático para la obtención de los datos importantes (cuentas del área gruesa y cuentas del área neta del fotopico).

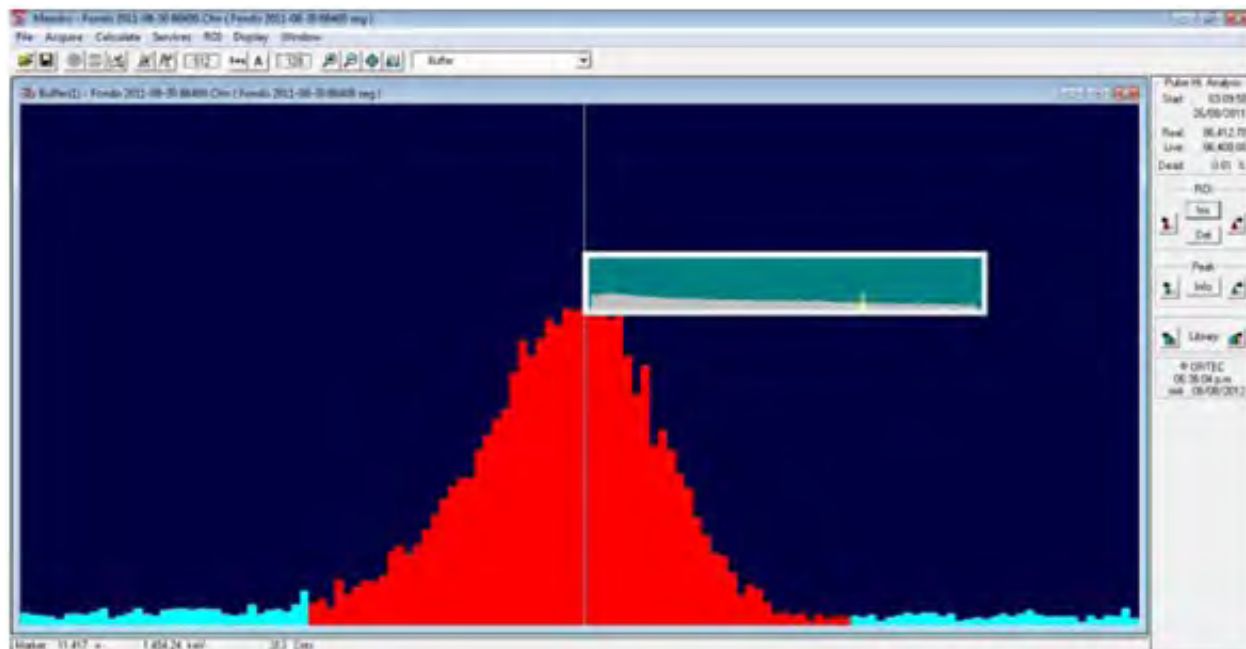


Figura 3.2: Ejemplo de una captura de pantalla del programa empleado para obtener los espectros en esta investigación

El dato más importante para la realización de los cálculos son las cuentas del área neta y la manera del software para realizar el cálculo, es la siguiente:

La base (B) está dada por la siguiente ecuación:

$$B = \left(\sum_{i=l}^{l+2} C_i + \sum_{i=h-2}^h C_i \right) \frac{h-l+1}{6} \quad (3.2)$$

donde B es el área de la base

l es el límite menor (*low*) del pico

h es el límite mayor (*high*) del pico

C_i son las cuentas del canal i

6 es el número de canales usados (tres en cada extremo)

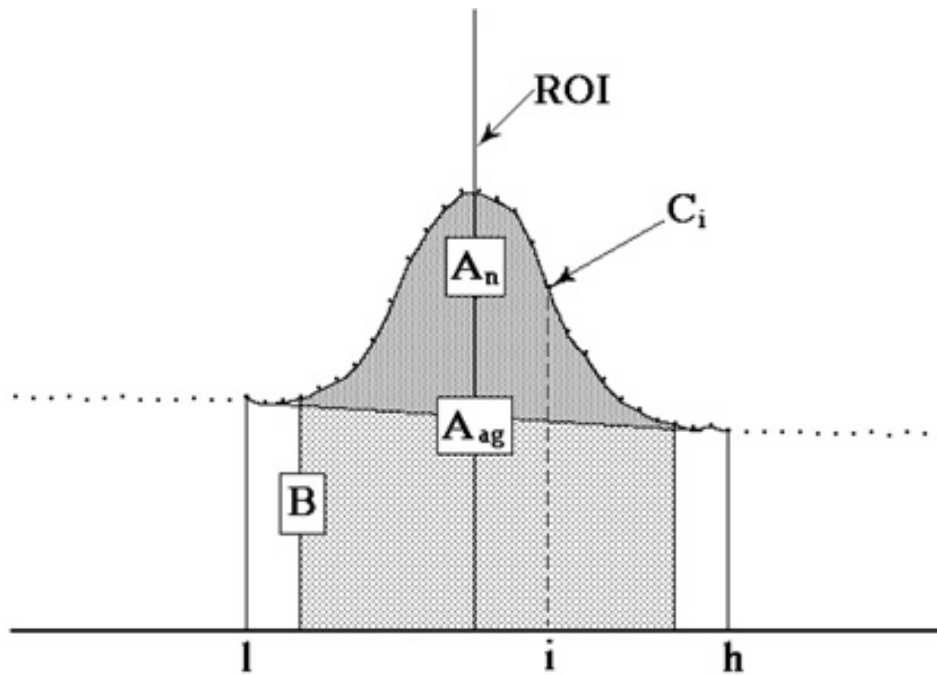


Figura 3.3: Descripción del llamado fotopico (función gaussiana de un espectro producida por las interacciones de la radiación a una energía dada por el efecto fotoeléctrico con el material detector) donde ROI es la región de interés, RDI , C_i son las cuentas del canal i , A_n es al área neta, A_{ag} es al área gruesa ajustada, B es la base del fotopico, l es el limite inferior, h es el límite superior

El área gruesa A_g es la suma de todos los canales (cuentas) marcadas en el fotopico de acuerdo con lo siguiente:

$$A_g = \sum_{i=l}^h C_i \quad (3.3)$$

El área A_n es el área neta con el área de la base calculada de la siguiente manera

$$A_n = A_{ag} \frac{B(h-l-1)}{(h-l+1)} \quad (3.4)$$

donde 1 la sensibilidad dada por el equipo

A_{ag} es el área gruesa ajustada

B es el área de la base

h es el límite mayor de la región de interés

l es el límite menor de la región de interés

La incertidumbre del área neta, está dada por la raíz cuadrada de la suma de los cuadrados de la incertidumbre en el área del fotopico y el error del ajuste de la base. La incertidumbre de la base es medida por la relación del ancho del pico ajustado al número de canales usados para calcular el ajuste de la base. La incertidumbre σ del área del fotopico A_f está dada por:

La incertidumbre σ del área total del fotopico A_f está dada por

$$\sigma A_f = \sqrt{A_{ag} + B \left(\frac{h-l-5}{6} \right) \left(\frac{h-l-5}{h-l+1} \right)} \quad (3.5)$$

donde 5 y 1 es la sensibilidad dada por el equipo

6 es el número de canales a partir del centro (3 a la izquierda y 3 a la derecha)

σA_f es la desviación estándar para el área del fotopico

A_{ag} es el área neta ajustada de la ecuación 4

B es el área de la base del fotopico

h es el límite mayor de la región de interés

l es el límite menor de la región de interés

Como observación debe decirse que el detector se debe operar a temperaturas de 210 K (-65°C). De esta manera se mantiene la difusión de los materiales. De otra forma no debe usarse pues causaría la destrucción total del detector.

3.4. Análisis estadístico

De acuerdo con la ecuación 3.5, se sabe que el equipo proporciona la incertidumbre asociada al fotopico de interés. El valor final corresponde a cantidad de K por cada 100 g de muestra por lo que es necesario propagar la incertidumbre de la siguiente manera:

Empleando la ecuación 5.5 y sustituyendo las incertidumbres de los fotopicos para la propagación como se muestra a continuación:

$$\frac{\sigma_{mtra} + \sigma_{fondo}}{m_{mtra} \cdot A_{\gamma} \cdot Ef} \cdot t = \sigma^* \text{ Bq} \cdot g^{-1} \quad (3.6)$$

y posteriormente se sustituye el dato obtenido de la ecuación anterior en la siguiente ecuación:

$$\sigma \% K = \frac{\sigma^*}{As_K} \cdot 100 \quad (3.7)$$

Con los datos obtenidos a partir de la propagación de la incertidumbre se puede conocer si las muestras son estadísticamente iguales o no.

Capítulo 4

Instrumentación

Los detectores deben utilizarse dependiendo del tipo de radiación que se desea medir y de las partículas que se obtienen con este tipo de radiación. El método de detección se realizó mediante espectrometría gamma de alta resolución, usando un detector de germanio hiperpuro (HPGe ORTEC) y el software MAESTRO de Ortec que se muestra en la Figura 4.1 [5].

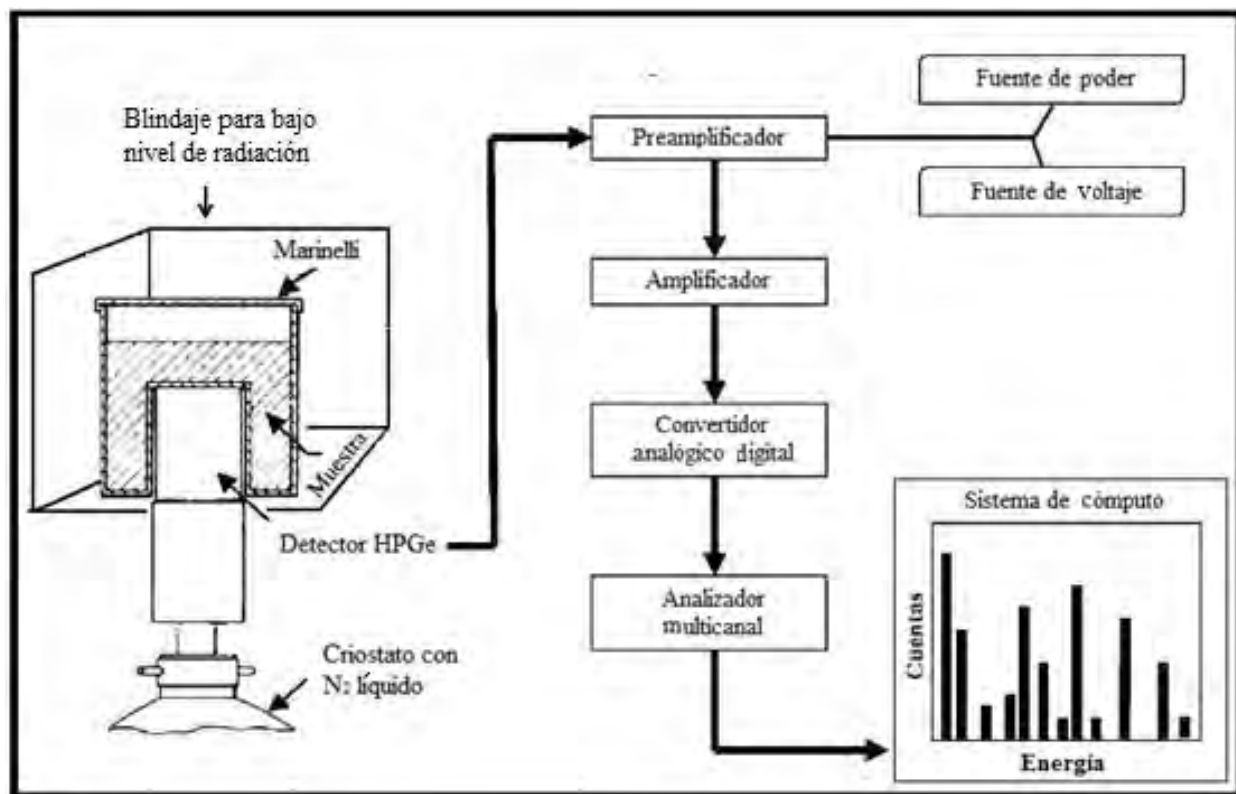


Figura 4.1: Diagrama del equipo de espectrometría gamma utilizado en este estudio [5]

4.1. Sistemas de detección

El método de análisis por espectrometría gamma consiste en la obtención de la distribución energética (espectro de energía) de las radiaciones gamma emitidas por una muestra (Figura 4.1).

4.1.1. Detector semiconductor tipo germanio hiperpuro

Se optó por la utilización de un detector semiconductor (de estado sólido) de germanio hiperpuro (*HPGe*, por sus siglas en inglés). Este equipo permite cuantificar radionúclidos y resolución energética, aunque requiere para su operación de una temperatura de -195.8°C (77 K). El detector utilizado es de la marca Ortec; está protegido con un blindaje de tres capas de aluminio, una de cobre y la exterior de plomo, lo que minimiza la interferencia por radiación de dispersión.

4.1.2. Preamplificador

Una vez detectada la radiación gamma, los pulsos de carga producidos en el dispositivo detector son recibidos en un preamplificador cuyo objetivo es acoplar la resistencia interna al flujo de corriente eléctrica (impedancia) entre el detector y el amplificador para mejorar la relación señal-ruido y optimizar el procesamiento de la señal.

4.1.3. Fuente de poder y fuente de alto voltaje

La fuente de poder es el dispositivo destinado a polarizar adecuadamente el detector de radiación nuclear. La fuente de alto voltaje regula la salida de esta corriente que se hará pasar por el detector. En esta investigación se usó una corriente de (+) 3500 V.

4.1.4. Amplificador

Las funciones de este dispositivo se refieren a amplificar el pulso de voltaje (milivolts) que emite el preamplificador a un valor máximo para que pueda ser analizado posteriormente por el multicanal (MCA).

Los ajustes del amplificador fueron ganancia gruesa: 20, ganancia fina 0.94, tiempo de formación $1 \mu\text{s}$ y el tiempo de análisis, 86400 segundos.

4.1.5. Analizador multicanal [42]

El principio del funcionamiento de un analizador multicanal (*MCA* por sus siglas en inglés), consiste en clasificar los pulsos de voltaje de entrada según su amplitud en diferentes categorías llamadas canales y acumular separadamente el número de pulsos generados en cada canal, para poder obtener el espectro de energía. Un analizador multicanal se constituye por:

- Selector: permite el paso de las señales que satisfacen algún criterio de aceptación, para su posterior análisis.
- Convertidor analógico-digital (*ADC* por sus siglas en inglés): clasifica las señales de entrada, emitiendo un número proporcional a su altura.
- Acumulador multicanal: acumula los eventos detectados, clasificados por su altura.

Un *ADC* mide y clasifica la salida de los pulsos entrantes respecto a su amplitud. El intervalo de amplitud del pulso va de los 0 a 12 volts y es dividido por el *ADC* en un número de intervalos separados (*discrete* en inglés). Para cada analizador por canal, existe una ubicación correspondiente de almacenamiento en la memoria del *MCA*. El ordenamiento de la información permite al sistema *MCA* desplegar y analizar las alturas de los pulsos que pueden ser producidos, en donde a manera de histograma las alturas de los pulsos (escala de energía) se ubican sobre un eje horizontal y el número de pulsos (actividad) sobre un eje vertical, lo que equivale al espectro gamma [42].

Capítulo 5

Análisis de resultados

A continuación se muestran los resultados, los cuales fueron obtenidos bajo las mismas condiciones de trabajo en el espectrómetro gamma-*HPGe* para cada muestra de café en estudio.

5.1. Espectro de calibración

La Figura 5.1 presenta el espectro de calibración del analizador multicanal.

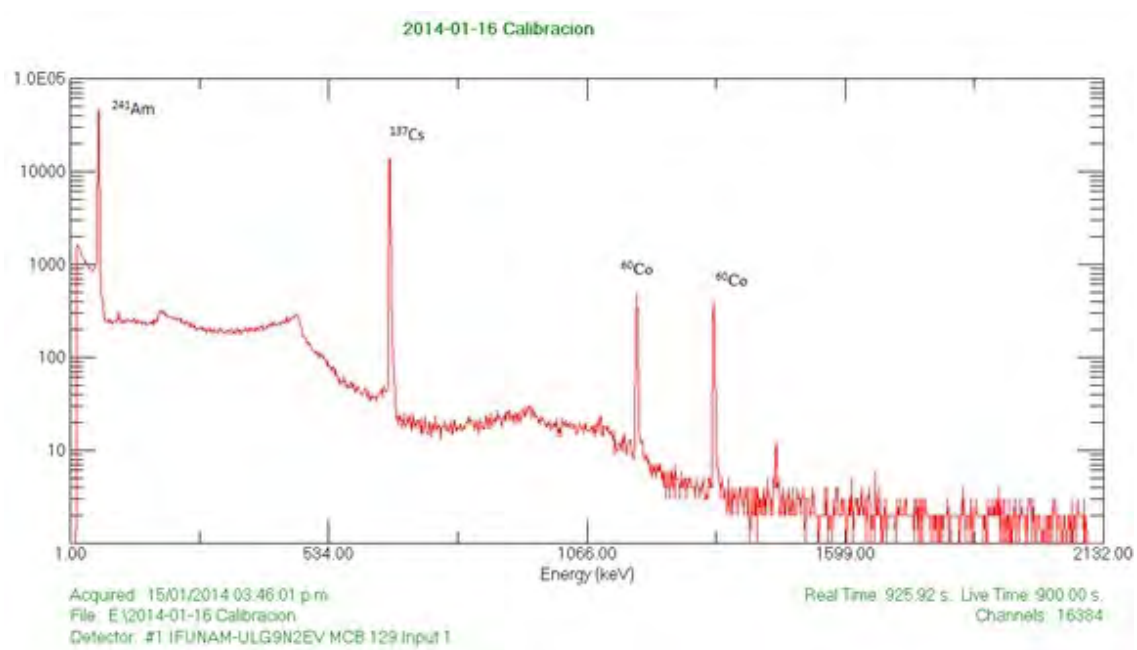


Figura 5.1: Espectro de calibración del MCA (Energía [keV vs. cuenta])

El espectro de calibración de radiación gamma obtenido con fuentes radioactivas de energías conocidas, que en este caso fueron ^{60}Co , ^{137}Cs y ^{241}Am , permitió calibrar el sistema multicanal y el detector utilizados. Los ajustes del amplificador fueron ganancia gruesa de 20, ganancia final de 0.94, tiempo de formación de $1 \mu\text{s}$, con un tiempo de análisis de 22000 segundos. La Tabla 5.1 presenta un ejemplo del área bajo la curva de los fotopicos obtenidos de un espectro de calibración.

Tabla 5.1: Área bajo la curva de los fotopicos para uno de los espectros de calibración

Radionúclido	Energía asociada	Área gruesa (cuentas/22000s)	Área neta (cuentas/22000s)
^{241}Am	60 keV	2753563	2291384 ± 2584
^{137}Cs	662 keV	3239446	3176578 ± 1939
^{60}Co	1173 keV	142456	127052 ± 522
^{60}Co	1332 keV	119579	106412 ± 481

El ^{60}Co decae por emisión β a ^{60}Ni y después emite dos energías de radiación gamma, como se puede observar en la Tabla 5.1 y en la Figura 5.1, de manera que es muy útil en la calibración del equipo, ya que con una sola fuente radiactiva se obtienen dos puntos asignados a la escala de energías del espectro.

Toda calibración debe realizarse al menos con tres fuentes de radiación gamma conocidas y es preferible que pueda abarcar un rango de energías amplio; es decir, que exista una separación considerable (energéticamente hablando) entre cada radionúclido (como se puede observar en la Figura 5.1). La adecuada calibración del equipo permitió encontrar y situar en su energía correspondiente al fotopico del ^{40}K pudiendo situar, si así se quisiera, a cualquier otro fotopico de interés.

5.2. Espectro de fondo

La radiación de fondo puede ser observada en el espectro de fondo (Figura 5.2) y los ejemplos de los fotopicos de diferentes radionúclidos obtenidos con sus energías y cuentas del espectro de fondo, pueden observarse en la Tabla 5.2.

El espectro de fondo se realizó sin colocar muestra o fuente alguna de radiación en el detector; de manera que solamente se registró la radiación de fondo por emisiones gamma,

compuesta de la radiación cósmica, ambiental y alguna otra fuente de radiación externa existente alrededor de la instrumentación en uso. La Figura 5.2 muestra los isótopos identificados.

Es importante la obtención de este espectro que tiene la función equivalente a un “blanco”, recopilando la información acerca de la radiación del ^{40}K ambiental, antes de analizar cualquier muestra.

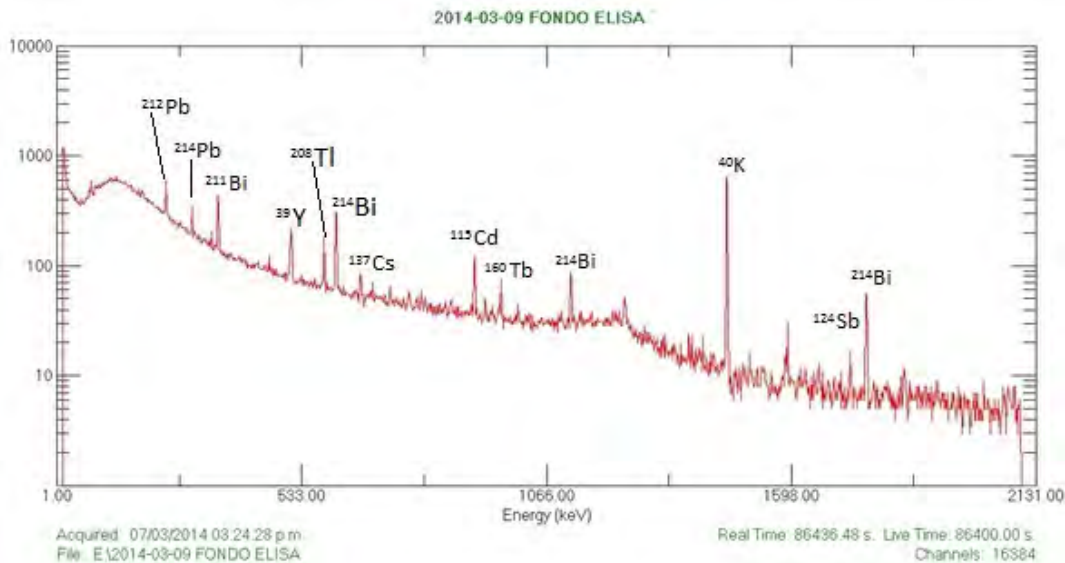


Figura 5.2: Ejemplo de un espectro de fondo (Energía [keV vs. cuenta])

Esta radiación de fondo suele ser ubicua, es decir que puede variar respecto del lugar en donde se realice la medición, de manera que siempre que se tenga un lugar diferente será necesario realizar este espectro.

5.3. Eficiencia de conteo

Para evaluar la eficiencia de conteo del equipo se requiere colocar un estándar de potasio en el detector y, dado que teóricamente se conoce la concentración de potasio en éste, se procede a verificar la capacidad del equipo para cuantificar las interacciones de la radiación gamma generadas por el decaimiento de los núcleos de ^{40}K a ^{40}Ar con el detector *HPGe*, lo que a su vez indicará el contenido neto de potasio que cuantificó el espectrómetro gamma.

La eficiencia de conteo involucra primeramente calcular el contenido de potasio presente en la masa total del estándar de KCl analizado (366.6g KCl). A continuación se muestra el

cálculo correspondiente:

$$366.6g \text{ KCl} \cdot \frac{1 \text{ mol KCl}}{74.6 \text{ gKCl}} \cdot \frac{39.1 \text{ gK}}{1 \text{ mol K}} = 192.14gK$$

Tabla 5.2: Área bajo la curva de fotopicos para el espectro de fondo

Fotopico	Isótopo	Energía (keV)	Área Neta (864000s)
1	²¹² Pb	238.3	338 ± 45
2	²¹⁴ Pb	295.06	335 ± 23
3	²¹¹ Bi	351.49	846 ± 85
4	³⁹ Y	510.91	1047 ± 25
5	²⁰⁸ Tl	582.45	449 ± 119
6	²¹⁴ Bi	609.14	1410.5 ± 56
7	¹³⁷ Cs	661.4	1441 ± 260
8	¹¹⁵ Cd	911.51	212 ± 40
9	¹⁶⁰ Tb	968.79	154 ± 38
10	²¹⁴ Bi	1120.61	209.5 ± 52
11	⁴⁰ K	1467.8	4395 ± 145
12	¹²⁴ Sb	1739.36	13.5 ± 4
13	²¹⁴ Bi	1774.94	254.5 ± 57

Por lo tanto, con base en las masas moleculares del K y del KCl, en 366.6 g del estándar KCl, 192.14 g pertenecen al potasio.

Finalmente el porcentaje de eficiencia se obtiene al sustituir los datos del análisis del estándar de KCl por espectroscopía gamma. La Tabla 5.3 muestra un ejemplo de cálculo de los resultados del análisis para la obtención del porcentaje de la eficiencia de conteo.

Tabla 5.3: Resultados del análisis para la obtención del porcentaje de la eficiencia de conteo

g estándar KCl	g K en estándar	Área neta ⁴⁰ K (cuentas en 86400 s)	Área neta fondo ⁴⁰ K (cuentas en 86400 s)	% Eficiencia
366.6	192.14	162057 ± 452	4395 ± 145	0.28

Este ejemplo del cálculo del porcentaje de eficiencia del equipo, para el estándar sólido de KCl es el siguiente (despreciando las desviaciones estándar) y queda así (ver Glosario):

$$\frac{An_m - An_f}{As_K \cdot A_\gamma \cdot g_{est} \cdot t} \cdot 100 = \%Ef \tag{5.1}$$

$$\frac{162057 \text{ cuentas} - 4395 \text{ cuentas}}{31.2 \text{ Bq/g} \cdot 0.11 \cdot 192.14 \text{ gK} \cdot 86400s} \cdot 100 = 0.2767 \%$$

donde A_γ es el porcentaje de emisión de radiación gamma

An_m es el área neta de la muestra

An_f es el área neta del fondo

g_{est} son los gramos de estándar

As_K es la actividad específica del potasio

y t es el tiempo de análisis en segundos

El sistema de espectroscopía gamma-*HPGe* utilizado en este ejemplo tendría una eficiencia de detección de 0.2767%, Este número sólo representa la razón del valor obtenido de la actividad del ^{40}K , comparado por cociente con el valor certificado de su actividad, pero tomando en cuenta el tipo de decaimiento que sufre durante el tiempo de análisis. Esta es la razón por la que el porcentaje de eficiencia de detección es diferente para cada isótopo.

Por lo tanto, este pequeño porcentaje de eficiencia obtenido para el equipo, no se debe asociar directamente a una baja eficiencia de detección del método, sino que este porcentaje se puede considerar como un factor resultante de la respuesta del equipo, el cual posibilita convertir la respuesta del sistema (número de cuentas del fotopico) en actividad de la muestra, lo que finalmente permite calcular el contenido de potasio total.

Para dimensionar lo que este porcentaje de eficiencia representa, a continuación se realiza la sustitución de los datos obtenidos del análisis por espectroscopía gamma realizado al estándar de KCl empleado. Esto dilucidará cuánto potasio es capaz de cuantificar el equipo de espectroscopía gamma-*HPGe* empleado al analizar un patrón con un contenido de potasio conocido.

Comprobación

1. Si 0.2767 es el porcentaje de eficiencia del equipo, se procede a calcular la actividad específica de los 366.6 g del estándar KCl analizado, As :

$$As = \frac{157662/86400s}{366.6 \cdot 0.002767 \cdot 0.11} = 16.39$$

donde 157662 (162057-4395) es el área neta del estándar de KCl,

86400 = tiempo de análisis (s),

0.11 (A) = porcentaje de radiación gamma del decaimiento de ^{40}K a ^{40}Ar ,

366.6 = masa de la muestra (g)

0.002767 = eficiencia de detección del equipo.

2. Finalmente para obtener los gramos de potasio cuantificados por el equipo en los 366.6 g de KCl analizados, se tiene:

$$gK \text{ en } 366.6 \text{ gKCl} = (16.39/31.19) \cdot 366.6 = 192.64 \text{ gK}$$

3. Teóricamente, de los 366.6 g del estándar KCl, 192.14g corresponden al potasio y el resto al cloro; en el gamma *HPGe* empleado, se cuantificaron 192.64g de potasio y, por el punto 2, se demuestra que el equipo de espectroscopía tiene un porcentaje de error de:

$$\%E = \frac{192.14 - 192.64}{192.14} = 0.28 \%$$

Los cálculos anteriormente realizados permiten manifestar que el espectrómetro gamma-*HPGe* empleado, el cual posee 0.2767% de eficiencia para la determinación de potasio, es capaz de cuantificar potasio de forma precisa y confiable, ya que proporciona resultados con un porcentaje de error de tan solo 0.28%.

5.3.1. Linealidad del sistema

La prueba de linealidad involucra evaluar la capacidad y/o sensibilidad de respuesta del espectrómetro gamma a la detección y cuantificación de la actividad (respuesta analítica) a diferentes niveles de concentración de potasio, así como también involucra evaluar la estabilidad de su respuesta analítica a lo largo del tiempo.

Para comprobar la linealidad del sistema, se generó un espectro de fondo previo al análisis de los patrones y posteriormente se analizaron los tres patrones de KCl, en polvo, durante un tiempo de análisis de 86400 s. Los resultados se observan en la Tabla 5.4.

A las cuentas del área neta del fotopico de ^{40}K de los patrones de KCl reportadas en la Tabla 5.4, se les resta el área neta del fotopico de ^{40}K registrado en el espectro de fondo y el valor del área neta resultante se divide entre el tiempo de análisis para obtener las cuentas por segundo (cs^{-1}); mismas que al graficarlas en función de las correspondientes masas del

Tabla 5.4: Resultados obtenidos de los espectros adquiridos del análisis por espectrometría gamma a los estándares de KCl y de fondo, previos a la comprobación de la linealidad

Patrón (g KCl)	Área neta (cuentas en 86400 s)
366.6 g	162067 ± 452
161.46 g	71374 ± 311
81.85 g	36182 ± 235

patrón se puede trazar la línea de tendencia con la que puede evaluarse la linealidad del equipo. Los resultados se observan en la Tabla 5.5.

Tabla 5.5: Resultados del análisis por espectrometría gamma a los patrones de KCl para la comprobación de la linealidad del sistema

Patrón (KCl)	Masa de KCl (g)	Área neta-Área fondo	Área neta-Área fondo/86400s
1	366.6	157662	1.82 ± 0.005
2	161.46	66979	0.775 ± 0.004
3	81.85	31787	0.368 ± 0.003

La Figura 5.3 muestra la línea de tendencia resultante de la evaluación de la linealidad del equipo de espectrometría gamma. La representación gráfica involucra los resultados de la Tabla 5.5 y se parte del supuesto de que en ausencia de materia que aporte radiación gamma en la energía del ^{40}K no se produce cuenta alguna.

Finalmente, la Figura 5.3 permite confirmar que la respuesta del equipo de espectrometría gamma utilizado es sensible y lineal en relación con las cuentas detectadas por unidad de tiempo en función de la masa, pues al graficar los resultados obtenidos experimentalmente (Tabla 5.5), estos se ajustan a una línea recta de manera que el coeficiente de correlación (r^2) correspondientes a dicho resultado es 0.998, valor muy cercanos al 1.0, que es el ideal.

5.4. Muestras

El análisis de los espectros de radiación gamma adquiridos del análisis de las diferentes muestras de café estudiadas permitió obtener los valores de las áreas netas bajo la curva del fotopico de ^{40}K respectivamente, siendo estos valores proporcionales a la cantidad de K

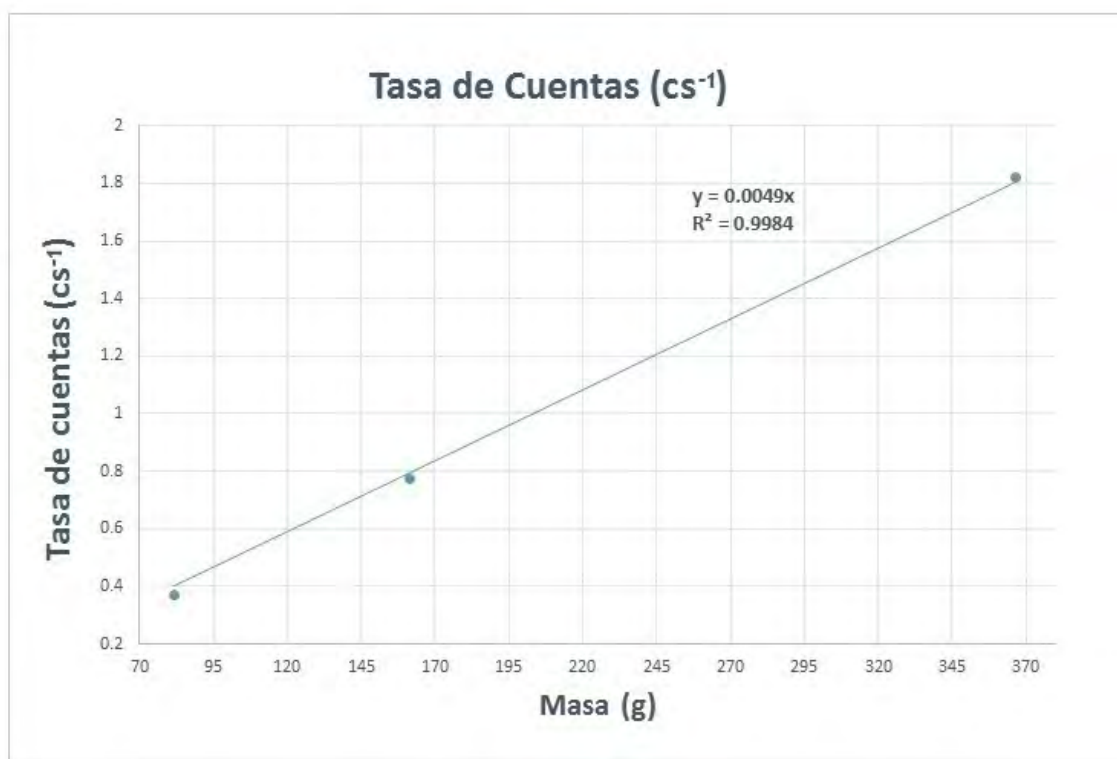


Figura 5.3: Ejemplo de la evaluación de la linealidad del espectrómetro gamma empleando KCl

total en cada muestra y, por tanto, a la radiación generada y registrada por cada gramo de muestra café.

Los valores de las áreas netas resultantes de los espectros generados por el análisis gamma de las muestras y del fondo se muestran en la Tabla 5.6 (Figura 5.4) .

Tabla 5.6: Ejemplo de las determinaciones de la masa de K en g obtenidas a partir de espectros correspondientes a cada una de las muestra en estudio. Área neta correspondiente al área neta bajo la curva del fotopico de ^{40}K resultante de la diferencia entre el área neta del fotopico de ^{40}K de la muestra problema menos el área neta del fotopico de ^{40}K del espectro de fondo.

Presentación	Marca	Masa(g)	Área neta de los fotopicos <i>NAP</i>	Actividad específica	g K/100g
Café de grano tostado	Oaxaca	130.5	1617 ± 3	0.6518	2.07
	Puebla	130.4	1588 ± 5	0.6406	2.04
	Arabi-K-fe	151.7	1381 ± 8	0.4789	1.52
	Santa Fe	134.2	1438 ± 9	0.5641	1.79
Café de grano tostado y molido	San Jerónimo	140	1568 ± 9	0.5892	1.87
	World Table	150.6	1407 ± 8	0.4915	1.56
	Café Legal	129.6	1675 ± 14	0.6799	2.16
Café instantáneo de frasco de vidrio	Nescafé	140.8	3055 ± 16	1.1415	3.63
	Café-Oro	120.5	2895 ± 16	1.26	4.00
	Aurrerá	120	2954 ± 16	1.2864	4.09

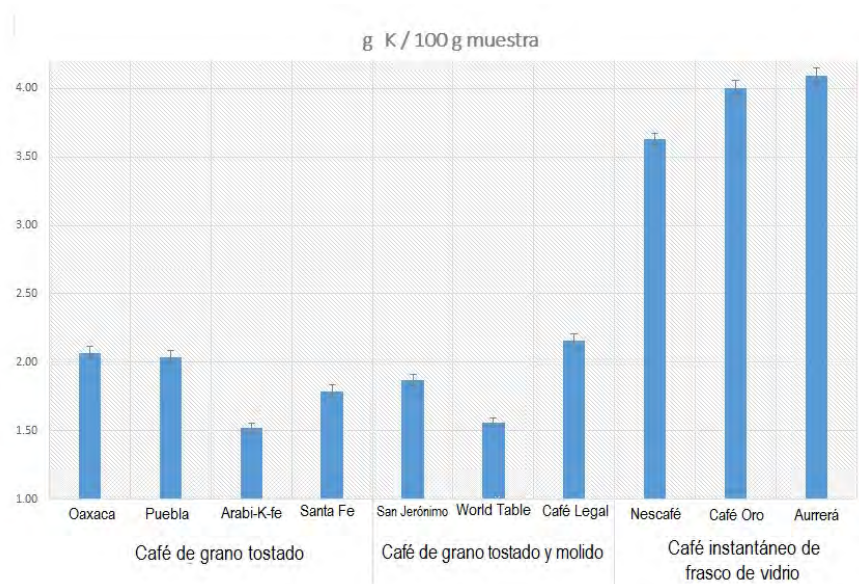


Figura 5.4: -Ejemplo de cálculo de los gramos de K por cada 100 gramos de muestra de café (tostado en grano, tostado y molido y en "polvo")

Ejemplo de cálculo del contenido de K en muestra de café

A continuación sólo se presenta las ecuaciones empleadas así como su sustitución con valores obtenidos experimentalmente. En la Figura 5.5 se muestra el espectro correspondiente a la muestra de café denominado Puebla que era grano tostado entero (Tabla 5.6) del cual se obtuvo el área neta del fotopico de ^{40}K .

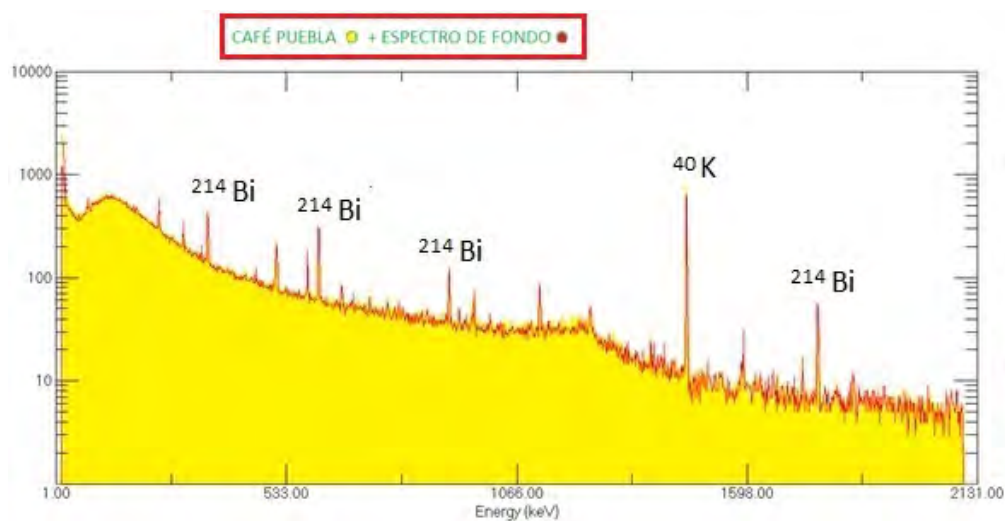


Figura 5.5: Espectro correspondiente a la muestras de café de grano tostado Puebla en grano (amarillo) más el espectro de fondo sobrepuesto (rojo)

Para obtener el valor del área neta de los fotopicos de ^{40}K (NAP)

$$NAP_{Muestra} (\text{CAFÉ PUEBLA}) - NAP_{Fondo} = NAP$$

$$5983 - 4395 = 1588 \quad (5.2)$$

El valor de 5983 corresponde al valor obtenido del fotopico correspondiente al ^{40}K en el espectro mostrado en la Figura 5.5. Es valor de 4395 corresponde al fotopico de ^{40}K en el espectro de fondo que se puede consultar en la Tabla 5.2 (Figura 5.4).

Actividad específica del K (As_K)

$$As_K \frac{N_A a \ln 2}{100 MW T_{1/2}} = 31.45 \frac{Bq}{g} \quad (5.3)$$

donde $N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}$

a es abundancia ^{40}K (0.0118 %)

masa molecular (MW) de K es 39.1g/mol y

vida media ($T_{1/2}$) de ^{40}K es $4.037 \times 10^{16} \text{ s}$

Eficiencia de la detección del equipo (%Ef)

$$\frac{C_{est} - C_f}{As_K \cdot A_\gamma \cdot MK_{est} \cdot t} \cdot 100 = 0.23 \% \quad (5.4)$$

donde C_{est} son las cuentas del estándar (157 662 de la Tabla 5.5)

C_f son las cuentas del fondo (4395 de la Tabla 5.3)

A_γ es el porcentaje de emisión de radiación gamma del $^{40}\text{Ar} = 0.11 \%$

As_K es la actividad específica del K = $31.45 \text{ Bq} \cdot \text{g}^{-1}$

MK_{est} es la masa molecular de estándar 192.64 g

y t es el tiempo = 86 400 s

Actividad específica para el café

$$As = \frac{C_{mtra} / t}{m_{mtra} \cdot A_\gamma \cdot Ef} = 0.64 \text{ Bq} \cdot \text{g}^{-1} \quad (5.5)$$

donde C_{mtra} son las cuentas de la muestra (café en grano Puebla) = 1588

t es el tiempo = 86 400 s

m_{mtra} es la masa de la muestra = 130.4 g

A_γ es el porcentaje de emisión de radiación gamma del $^{40}Ar = 0.11\%$

y Ef es la eficiencia de detección del equipo = 0.002

usando el valor de área neta obtenido al inicio de la ecuación 5.2 para café Puebla

Concentración de K en café

$$\% K = \frac{As}{As_K} \times 100 = \frac{0.64}{31.45} \cdot 100 = 2.03\% K \quad (5.6)$$

donde As es la actividad específica para el café (café Puebla) = $0.64 Bq \cdot g^{-1}$

y As_K es la actividad específica del K = $31.45 Bq \cdot g^{-1}$

5.4.1. Contenido de K

El componente metálico principal en el grano verde de café es el K. Se han reportado rangos en estudios individuales de 1.6-2.0% de K. El dato reportado en la Tabla 1.2 de 3.364 g/100g puede considerarse un poco alto, aunque en la Tabla 1.1 señalan 4.5g /100g de minerales. Estas cifras representan cerca del 40% de su contenido total de cenizas [46].

Es razonable pensar que la cantidad de minerales encontrados en el grano de café verde es altamente dependiente de los niveles presentes en el suelo. Se demostró que la adición de K al suelo no resultó en un aumento en los niveles absorbidos a través de las raíces. Este efecto se debe a la incapacidad de la planta para fijar el K que se obtiene de la absorción de las raíces en los granos de café aunque se encuentra altamente reflejado en las hojas de la planta [46].

El contenido de K no se ve afectado durante el tostado del café, pero su forma de reaccionar con otros elementos se puede alterar ligeramente. Un aumento aparente en su composición porcentual podría observarse como resultado de la pérdida de material orgánico y la proporción de este aumento depende del grado de tostado y, por ende, de la pérdida de masa.

El K presente en los granos de café (verde o tostado) está en forma de sal soluble, de modo que se extrae fácilmente durante la elaboración de las infusiones e incluso en mayor

medida durante la fabricación de café instantáneo. Por ejemplo, el 99.9 % del contenido de K del café tostado se reporta como extraído en la producción de café instantáneo. Este hallazgo permite emplearlo como parámetro para determinar las condiciones de procesamiento durante su manufactura [47].

De acuerdo con lo señalado en la bibliografía consultada, se puede hacer referencia a la Tabla 5.6 y la Figura 5.4, para analizar sistemáticamente los datos obtenidos. No se encuentra una diferencia significativa de acuerdo con los datos del ANEXO II en el contenido de K entre los granos de café enteros (Puebla, Oaxaca, Arabi-K-fe y Santa Fe) y el café de grano tostado molido (San Jerónimo, World Table y Café Legal). Esto se debe principalmente al efecto casi nulo que se presenta sobre los niveles de K durante el tostado para cada muestra y, consecuentemente, en la operación unitaria de molienda. Si no se presentan cambios químicos representativos durante estos procesos no hay motivo para que los niveles de potasio se vean modificados (ANEXO II).

Se puede confirmar que tomando en cuenta el tipo de procesamiento del café para obtener grano tostado entero o grano tostado molido no se esperan cambios significativos en el contenido de K independientemente de aquel que ya se encuentra naturalmente en el grano verde absorbido a través del sistema de raíces.

De acuerdo con los datos del ANEXO II se observó una diferencia entre las muestras de café en grano entero y molido con respecto a las muestras de café en polvo instantáneo (Nescafé, Aurrerá y Café Oro) ya que, de acuerdo con la referencia de Clarke [46], en el proceso tecnológico para la obtención del café instantáneo solamente se obtienen los componentes hidrosolubles lo que permite extraer casi en su totalidad el K contenido en el grano. Esto se ve reflejado en la relación masa-% K. Al momento de eliminar los componentes solubles y, posteriormente eliminar el agua del extracto se presenta un producto altamente concentrado en todos los componentes de café y, de particular interés, de su contenido de K.

De acuerdo con la comparación de datos con respecto a la información bibliográfica, se puede afirmar que la cuantificación de ^{40}K es congruente con los datos que se obtuvieron de las diferentes muestras. Con estos resultados es importante determinar que la metodología de espectroscopía gamma para la cuantificación de ^{40}K en matrices alimentarias proporciona información confiable que se obtiene de una manera eficaz y sencilla.

5.5. Contaminantes radiactivos

De acuerdo con la Figura 5.5, de páginas anteriores, que corresponde a la muestra aunada al espectro de fondo, se puede ver que el fotopico de ^{40}K correspondiente al del espectro de la muestra es superior al fotopico correspondiente al fotopico de ^{40}K del espectro de fondo. Esto indica que existe cierta cantidad de potasio en la muestra. Por otro lado, al restar al espectro de la muestra el espectro de fondo no se encuentran cuentas suficientes (la diferencia siendo en la mayoría de los datos experimentales de cero) para obtener el contenido de los elementos radiactivos. Esto permite decir que el contenido de contaminantes radiactivos se encuentra en niveles irrelevantes con respecto a lo que se describe en el CODEX Alimentarius [31]. Es resto de los espectros de las otras muestras de café analizadas se encuentran en el Anexo I.

De acuerdo con los datos de “Codex Guideline Levels for Radionuclides in Foods Contaminated Following a Nuclear or Radiological Emergency”, los niveles para el ^{40}K no se encuentran listados ya que al ser un radionúclido presente naturalmente en las matrices alimentarias y, así mismo, al ser hidrosoluble no se le reconoce como un contaminante que pudiera causar daños graves a la salud si es ingerido [31]. En la Tabla 5.7 se presenta el resumen de los contenidos de potasio total encontrados en las muestras en estudio mostradas.

Tabla 5.7: Muestras estudiadas de café con sus respectivos contenidos de K calculados en esta investigación

Presentación	Marca/Procedencia	g K / 100 g muestra
Café de grano	Oaxaca	2.07
	Puebla	2.04
	Arabi-K-fe	1.52
	Santa Fe	1.79
Café de grano molido	San Jerónimo	1.87
	World Table	1.56
	Café legal	2.16
Café instantáneo	Nescafé	3.63
	Café-Oro	4.00
	Aurrerá	4.09

Por otro lado, otros radionúclidos, a diferencia del ^{40}K , cuando se encuentran presentes en las matrices alimentarias y son ingeridos se acumulan en el cuerpo humano causando efectos

adversos a largo plazo llevando a un daño a la salud [14].

Con respecto a los elementos radiactivos mencionados a lo largo de esta investigación, como son los naturales (^{235}U , ^{238}U , ^{232}Th , ^{235}Np y el ^{40}K) y los artificiales ($^{134/137}\text{Cs}$, ^{131}I , ^{90}Sr , ^{14}C , ^3H , ^{35}S) con base en los espectros y datos obtenidos, no se encontró ninguno de ellos, observándose solamente el fotopico del ^{40}K con el cual se trabajó y se realizó el cálculo para obtener el contenido de K a cada una de las muestras seleccionadas. Estos elementos radiactivos no forman parte de la matriz alimenticia y, aunque se muestren algunos de estos en los espectros, debe considerarse que se restaron del espectro de fondo ya que si se cuenta con algunos de ellos en el ambiente, esto no implica que se encuentren embebidos en el alimento.

Capítulo 6

Conclusiones

De acuerdo con los objetivos y alcances de esta investigación a continuación se dan las conclusiones alcanzadas:

Se generó de forma pertinente el protocolo de la espectroscopía gamma-*HPGe*, que permite cuantificar el K total en alimentos, mediante la medición de la radiación gamma generada por el ^{40}K presente de forma natural en cualquier alimento con contenido de potasio elemental. La espectroscopía gamma, además de ser una técnica novedosa en el área de alimentos, simple, no destructiva, capaz de detectar contaminantes radiológicos y que no requiere tratamiento físico-químico de la muestra, es precisa y confiable para su aplicación en mediciones de K elemental sobre matrices alimentarias.

Es posible el uso de la espectrometría gamma (a través de la medición de la radiación generada por el ^{40}K presente naturalmente) para la cuantificación del K café de grano así como las numerosas variedades actualmente presentes en el mercado.

En las muestras comerciales del tipo instantáneas de tres marcas diferentes, se presentó la mayor concentración de K, mientras que en el café tostado en grano o molido se presentó una concentración menor. Esto se debe a que durante la extracción para la obtención del café soluble, simultáneamente, se extrae el potasio por su naturaleza hidrosoluble [28].

Este trabajo puede tener el alcance suficiente para ser la base de un protocolo en el cual se describan los pasos y metodologías necesarias para la detección de estos contaminantes al momento de importar algún producto de un país que tenga la probabilidad de tener contaminación radiactiva o al exportar algún producto a países que requieran garantizar que

los productos mexicanos están completamente libres de radiación. Actualmente no es común solicitar documentos que muestren de igual manera que los productos que se introducen a México son radiológicamente seguros (casos Chernobyl y Fukushima).

Mediante el empleo de esta técnica se puede determinar al momento del ingreso de cualquier producto alimenticio al mercado consumidor la seguridad del producto en cuestión, específicamente ^{137}Cs , radioisótopo considerado primordial ya que su presencia en cualquier matriz alimentaria podrá restringir el acceso a cualquier territorio.

De acuerdo con la A.O.A.C en el apartado de "Single Element Method" [48] se puede notar claramente que las metodologías requieren de un tratamiento de la muestra muy complicado para algunos casos y cada método se encuentra limitado para ciertos tipos de alimentos. Con el método empleado en esta investigación se demuestra que se pueden obtener simultáneamente los contenidos de varios elementos sin existir limitación en cuanto a la matriz alimentaria.

Como ventaja con esta metodología no se tiene un costo en cuanto a la preparación de la muestra ya que no requiere de ella y, a su vez, la muestra no se ve afectada por el análisis, por lo que al final se puede hacer uso de la totalidad de la muestra para cualquier método bromatológico en el cual sea necesario hacer uso de muestras intactas (determinación de macro componentes como son agua, lípidos, carbohidratos y proteínas entre otros).

En resumen, este trabajo presenta una técnica que en el área de alimentos ofrece un beneficio en cuanto a no requerir reactivos adicionales, obteniendo simultáneamente información para la determinación de contenido de elementos específicos. Los resultados que se obtienen son directos, es decir, no se requiere de una aproximación por eliminación como es en el caso de determinación de minerales por cenizas (metodología vigente en los laboratorios de análisis bromatológicos).

El estándar empleado en esta investigación y en general en la búsqueda de potasio en cualquier tipo de muestras es KCl. Este estándar se encuentra disponible con Sigma-Aldrich con un precio de 482.00 MXN con un contenido de 500 g lo que permite llenar en su totalidad al contenedor Marinelli. El estándar se puede usar para todas las muestras.

Con respecto a los contaminantes radiactivos naturales así como artificiales, no se encontró ningún contenido radiactivo producto de los accidentes nucleares de Chernobyl y Fukushima, o de algún incidente no registrado en las zonas de producción de los cafés analizados (Laguna Verde, por ejemplo). Las muestras de café se encuentran libres de contaminantes radiactivos

y solo presentan en su contenido ^{40}K natural.

Los costos de los estándares, de la operación del equipo y otros insumos pueden ser prorrateados entre el número total de muestras para comparar su aplicabilidad, especialmente cuando son importados por países con alto poder adquisitivo.

Anexo I: Espectros

En esta sección del trabajo se incluyen los espectros obtenidos para cada muestra de café((en estudio: Grano entero tostado (Oaxaca, Puebla, Arabi-K-fe, Santa Fe), café tostado y molido (San Jerónimo, World Table, Café Legal) y café instantáneo en polvo (Nescafé, Café Oro, Aurrerá).

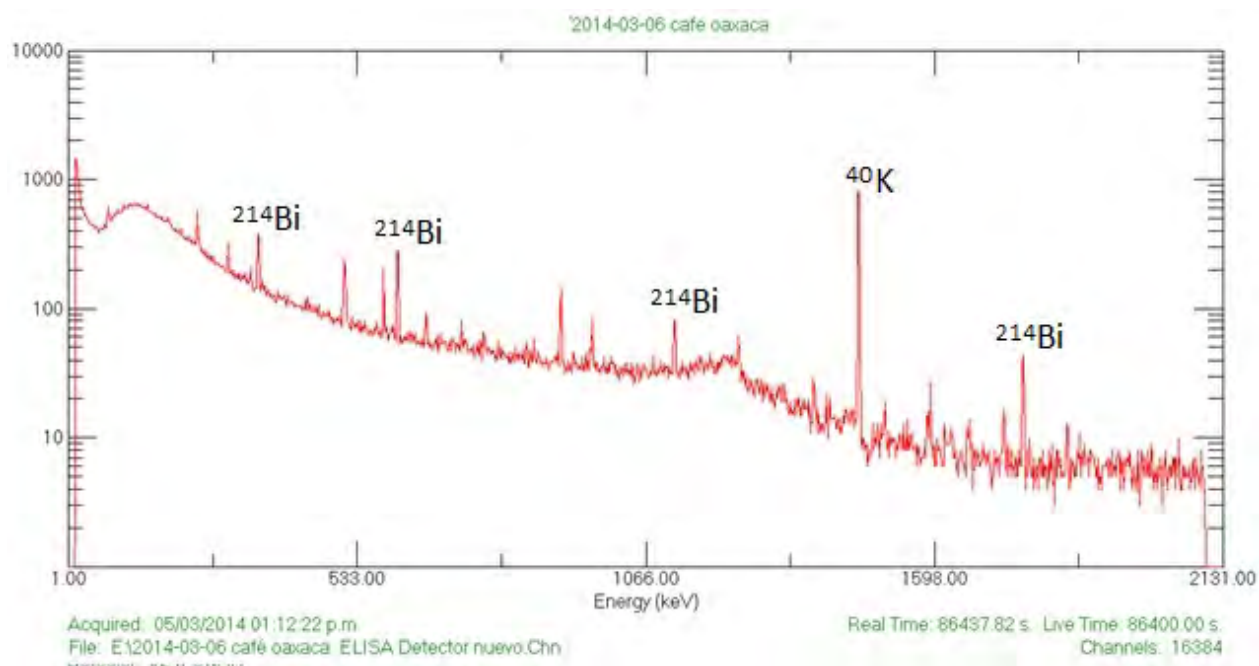


Figura AI.1: Gráfica logarítmica para café del estado de Oaxaca en grano

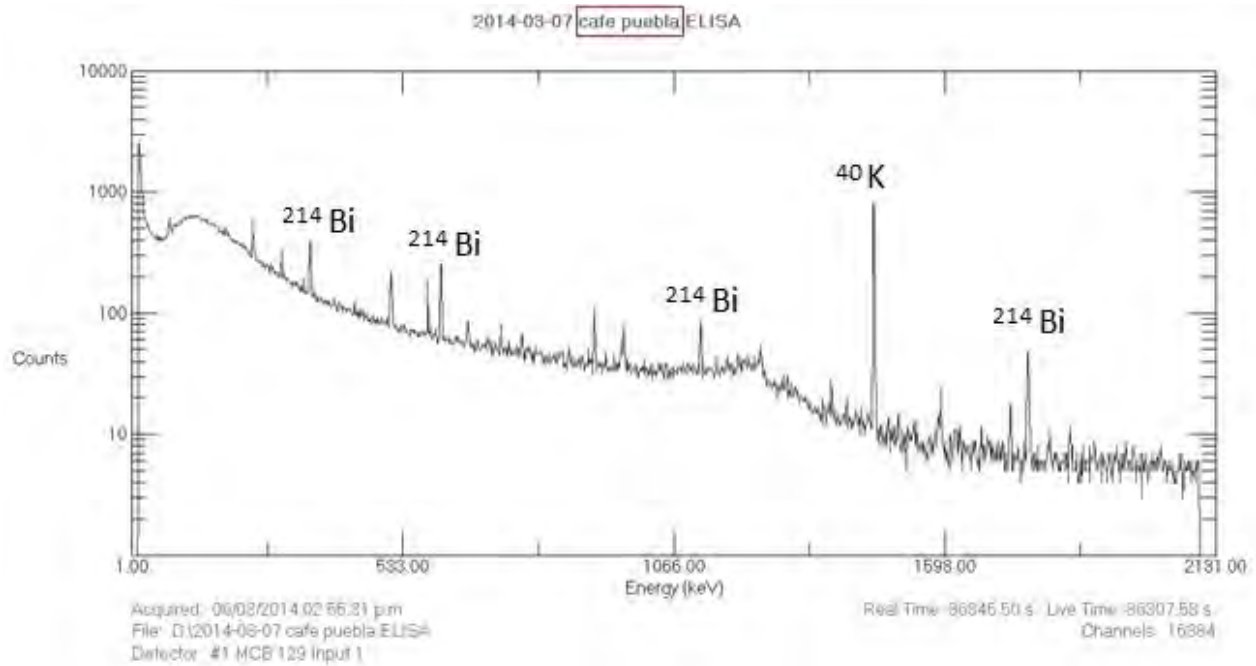


Figura AI.2: Gráfica logarítmica para café del estado de Puebla en grano.

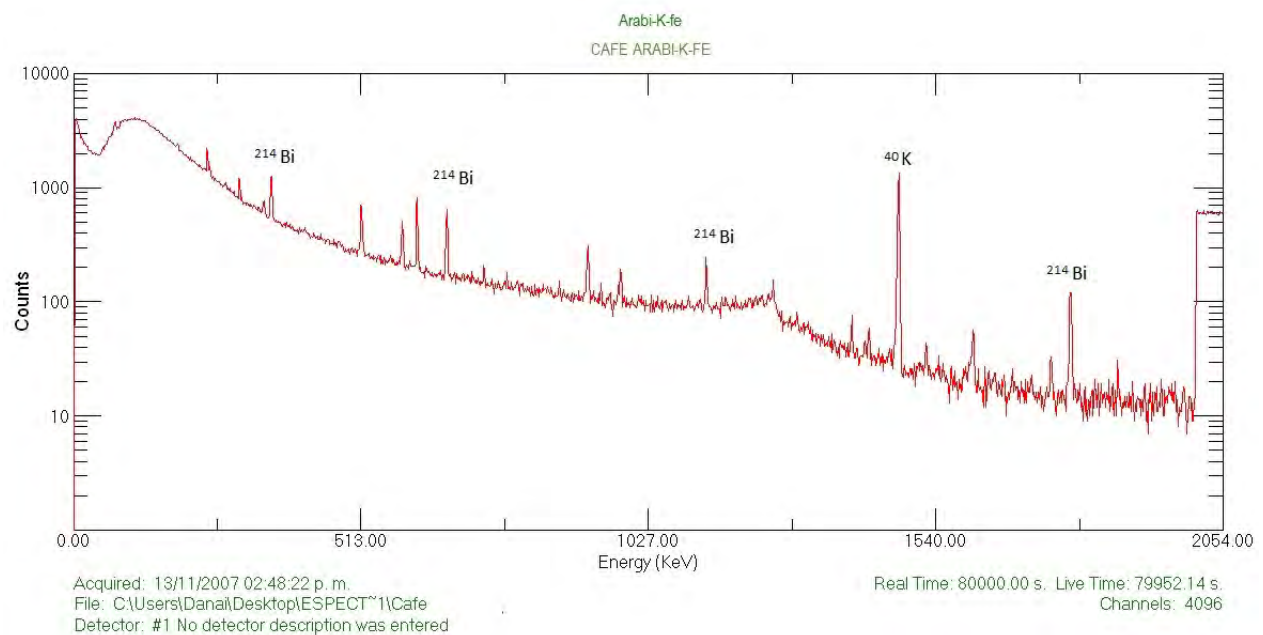


Figura AI.3: Gráfica logarítmica para café de grano Arabi-K-fe

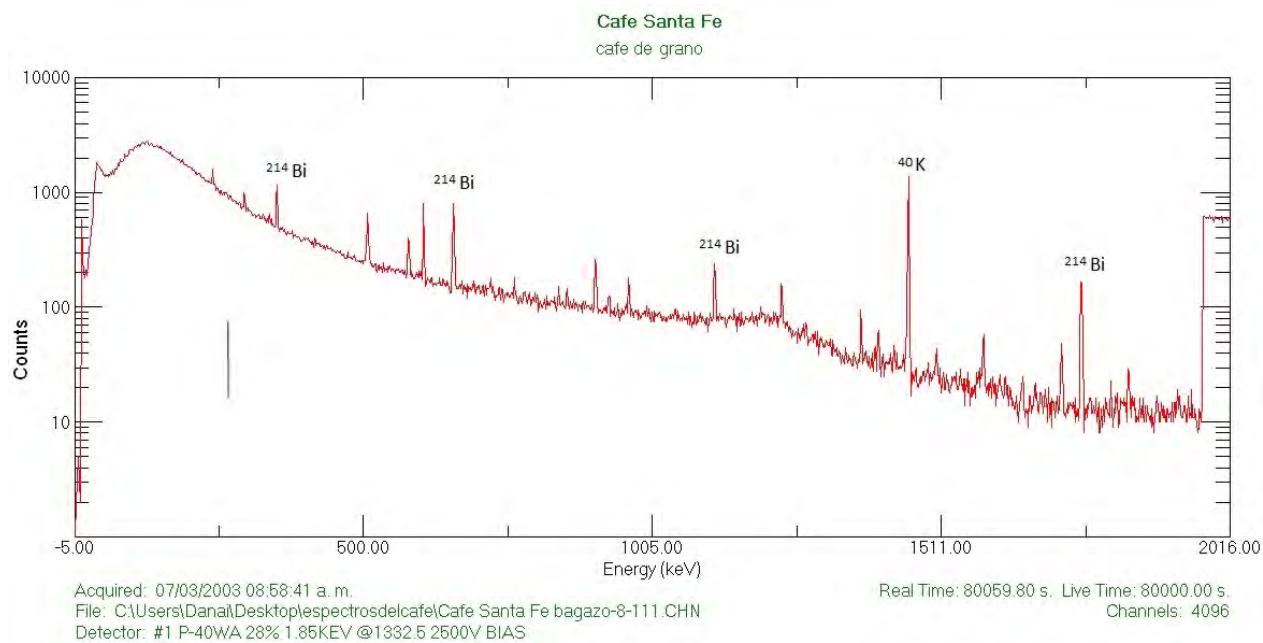


Figura AI.4: Gráfica logarítmica para café de grano Santa Fe

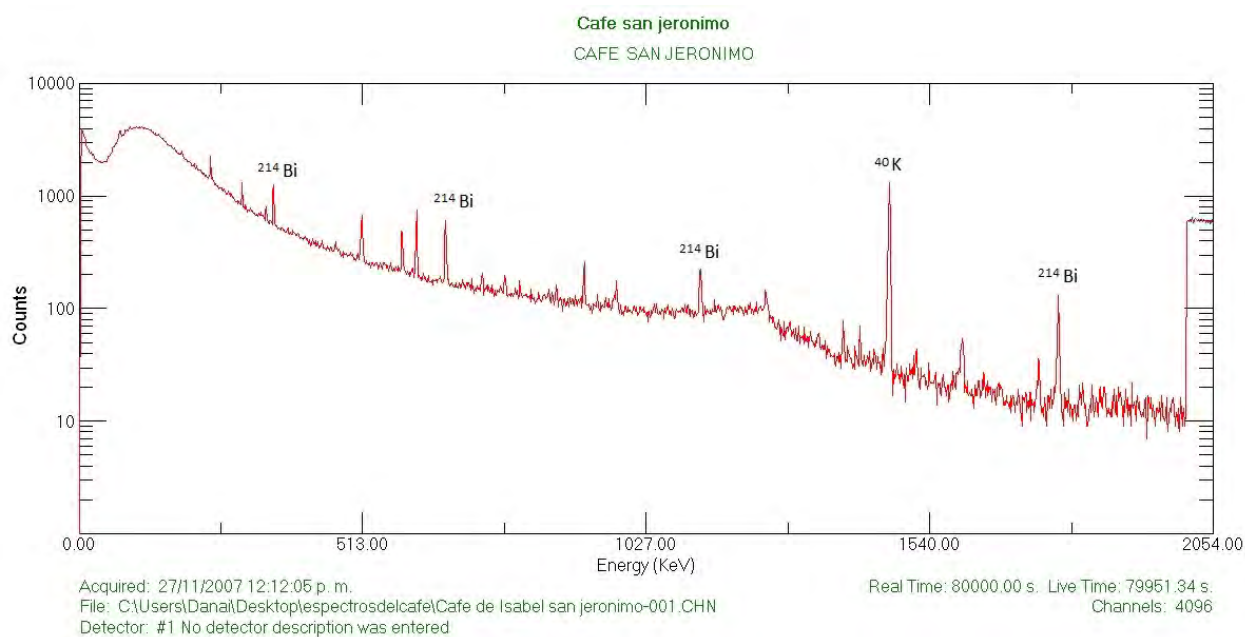


Figura AI.5: Gráfica logarítmica para café molido San Jerónimo

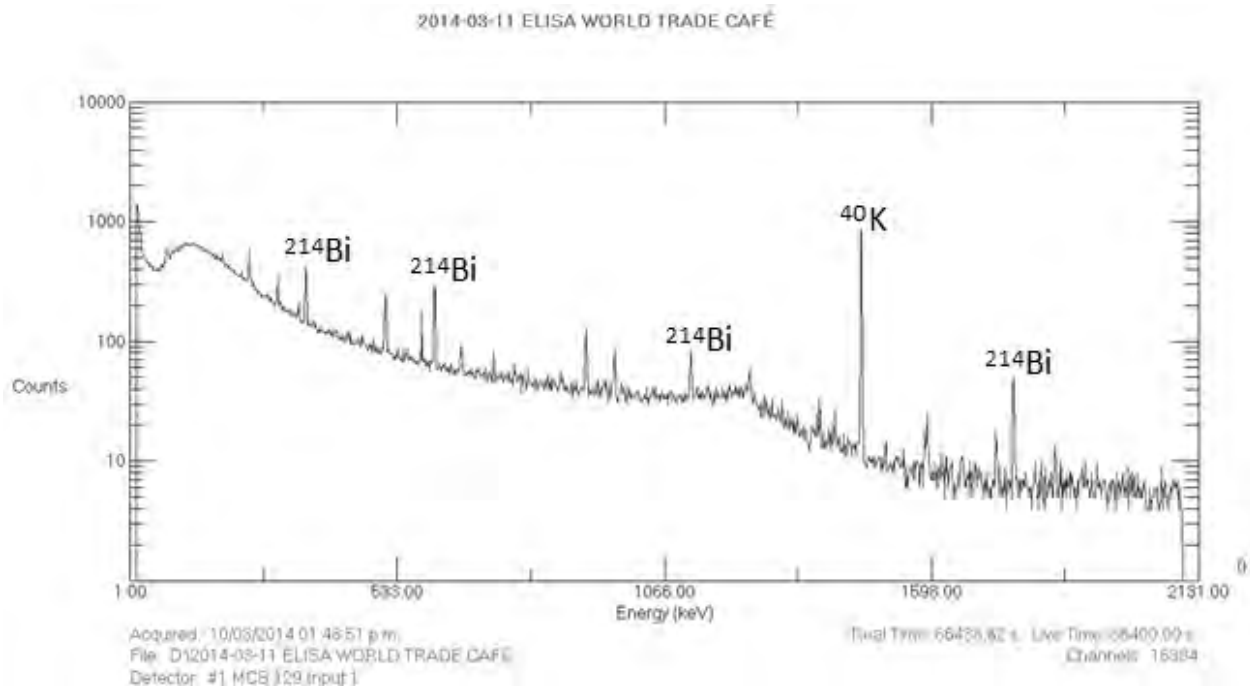


Figura AI.6: Gráfica logarítmica para café molido World Table

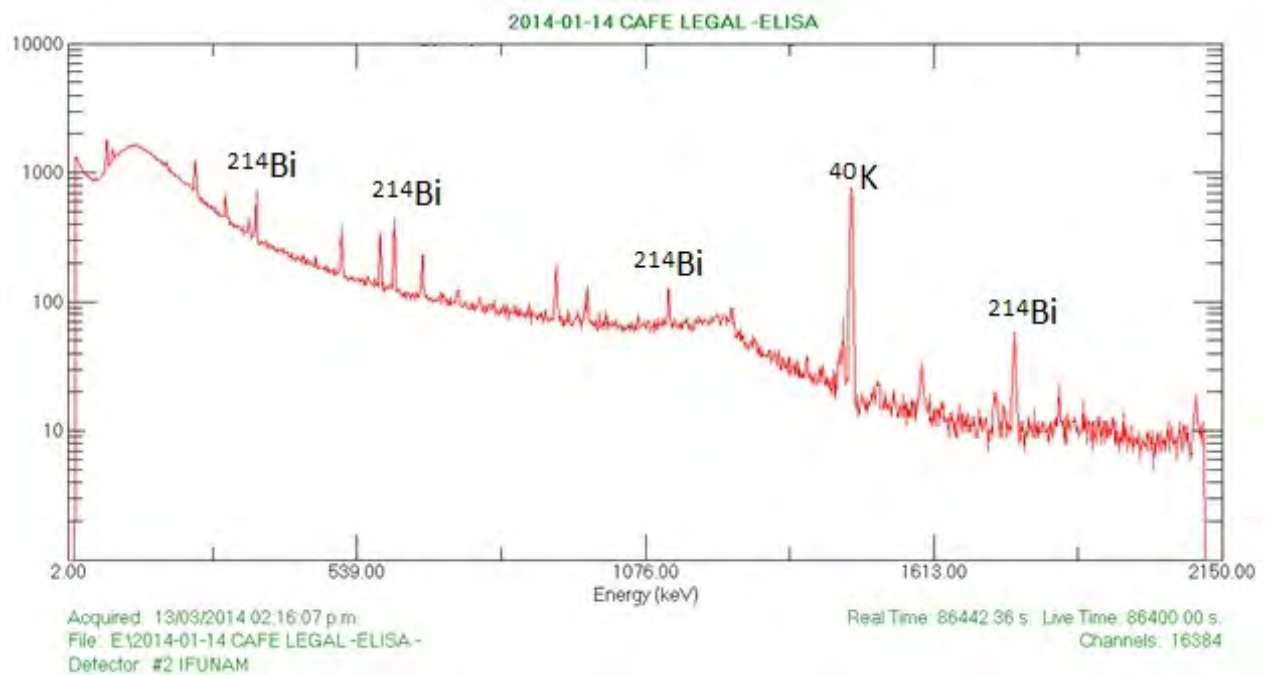


Figura AI.7: Gráfica logarítmica para café molido Legal

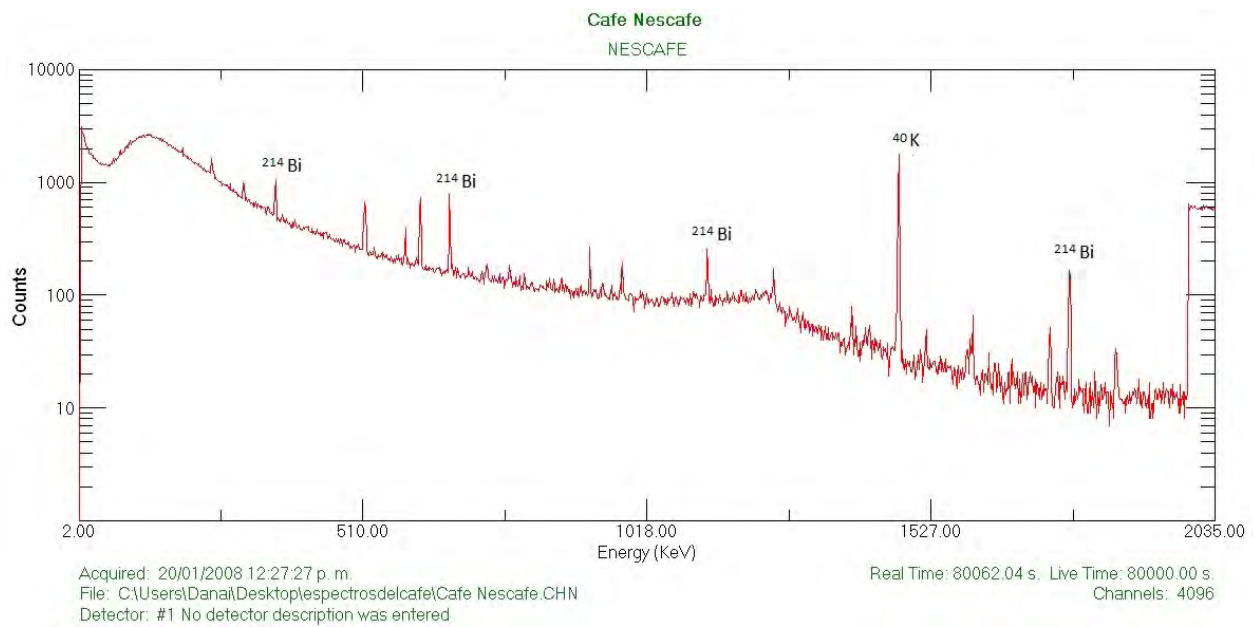


Figura AI.8: Gráfica logarítmica para café soluble (instantáneo) Nescafé

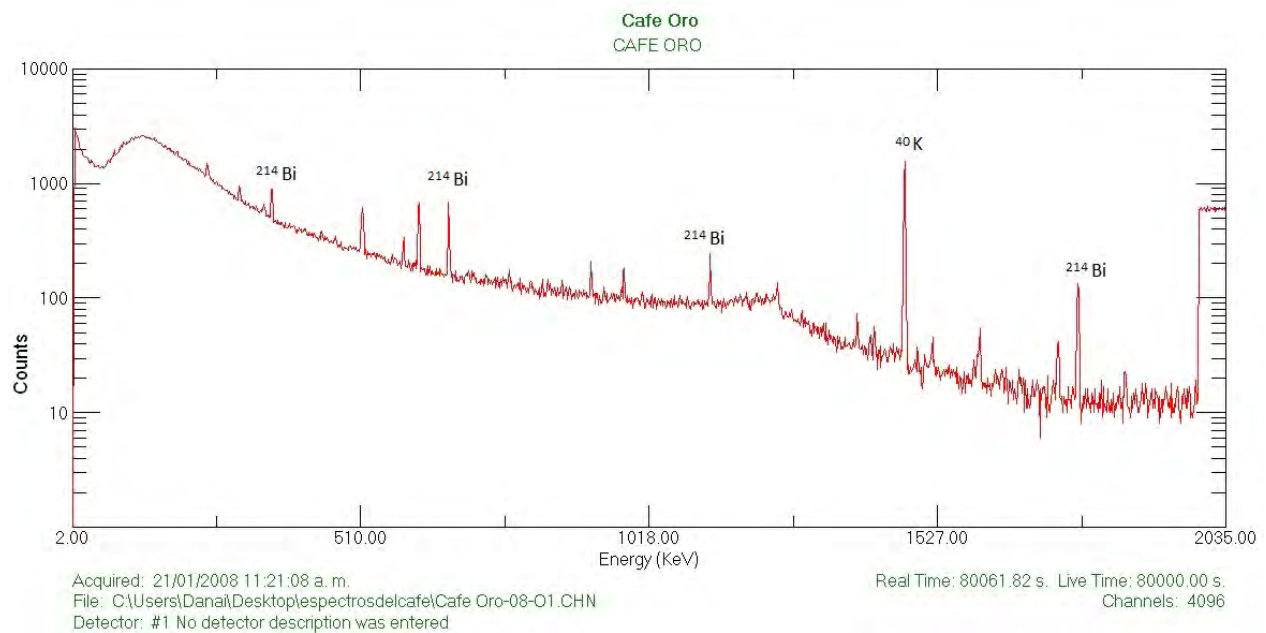


Figura AI.9: Gráfica logarítmica para café soluble (instantáneo) Café Oro

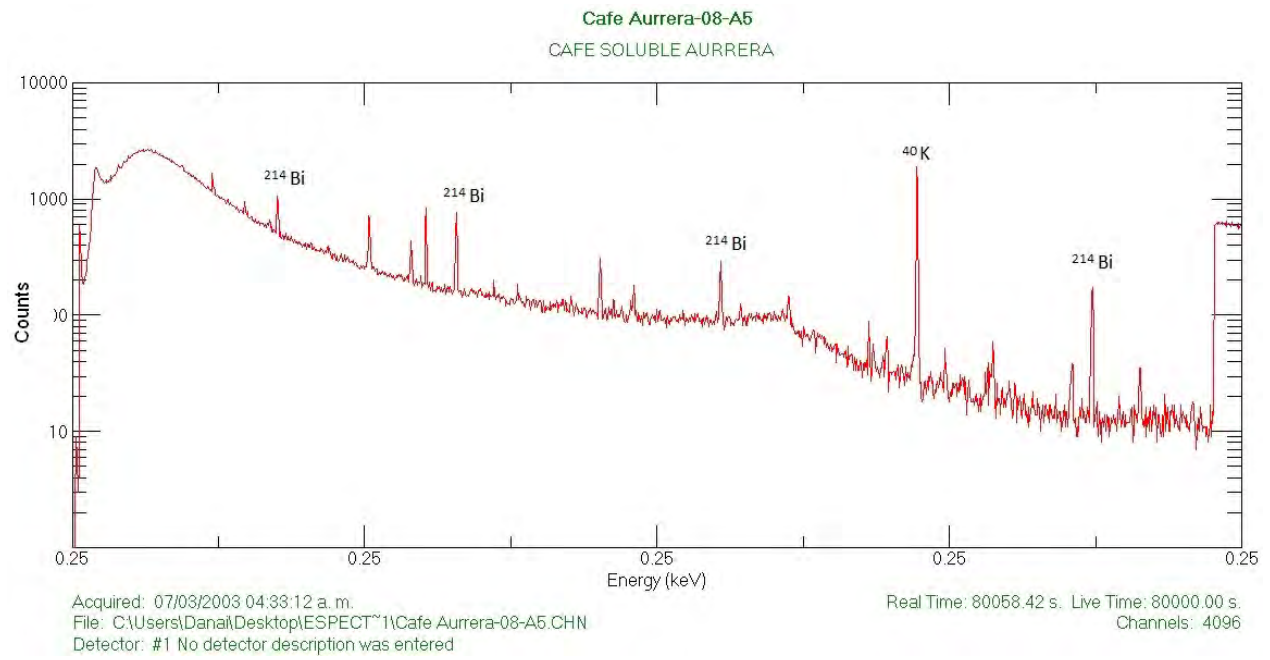


Figura AI.10: Gráfica logarítmica para café soluble (instantáneo) Aurrera

Anexo II: Análisis estadístico

En este apartado se muestra el análisis estadístico que se realizó mediante el uso de la desviación estándar de los fotopicos de ^{40}K y de fondo, obtenidos a partir de los espectros correspondientes.

Tabla 6.1: Datos obtenidos a partir de la propagación de la incertidumbre obtenida por el equipo (σ_{fotopico}) mediante el uso de las ecuaciones 5.5 y 5.6 para la obtención de σ_{gK} . De este modo obtuvimos $gK \pm \sigma$ para realizar la gráfica que se muestra en la Figura AI.11

Presentación	Muestra	gK/100g muestra	σ fotopico	σ_{gK}	$+\sigma$	$-\sigma$
Café de grano tostado	Oaxaca	2.07	3	0.0457	2.12	2.02
	Puebla	2.04	5	0.0464	2.09	1.99
	Arabi-k-fe	1.52	8	0.0350	1.55	1.49
	Santa Fe	1.79	9	0.0449	1.83	1.75
Café de grano tostado y molido	San Jerónimo	1.87	9	0.0413	1.91	1.83
	World Table	1.56	8	0.0355	1.60	1.52
	Café Legal	2.16	14	0.0498	2.21	2.11
Café instantáneo	Nescafé	3.63	16	0.0427	3.67	3.59
	Café Oro	4.00	16	0.0583	4.06	3.94
	Aurrerá	4.09	16	0.0588	4.15	4.03

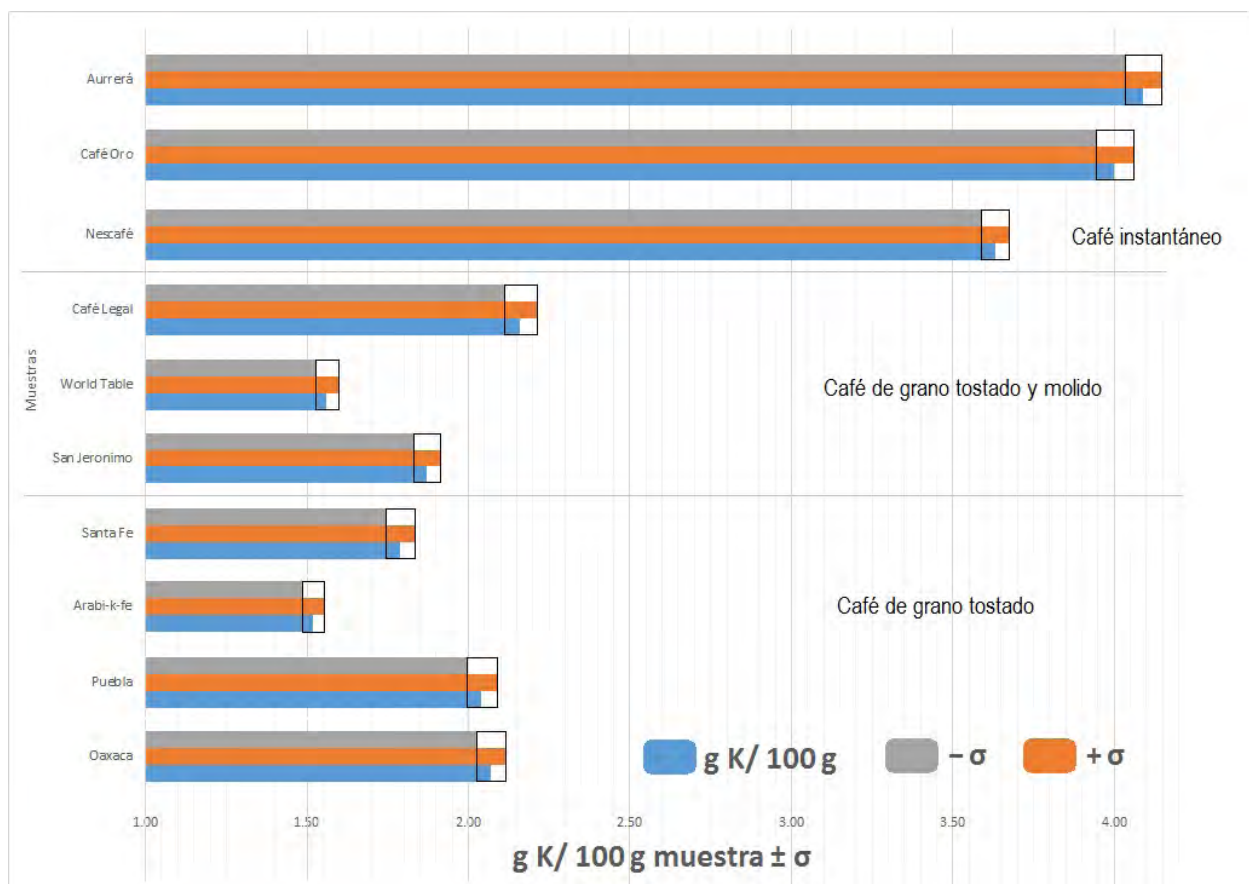


Figura AI.11: Gráfica donde se muestran los g de K y su desviación estándar ($gK/100g\ mtra \pm \sigma$) de cada muestra a partir de los datos obtenidos de la Tabla 6.1

En la Figura AI.12 se presentan las muestras de grano tostado con su respectiva desviación estándar. Se muestra que las muestras de café Puebla y Oaxaca no son diferentes con base en su desviación estándar. La muestra de café Santa Fe es diferente a todas las muestras de su grupo, la muestra de café Arabi-K-fe es diferente a todas las muestras de su grupo, la muestra de café Puebla es diferente a Santa Fe y Arabi-K-fe y la muestra de café Oaxaca es diferente a las muestras de Santa Fe y Arabi-K-fe.

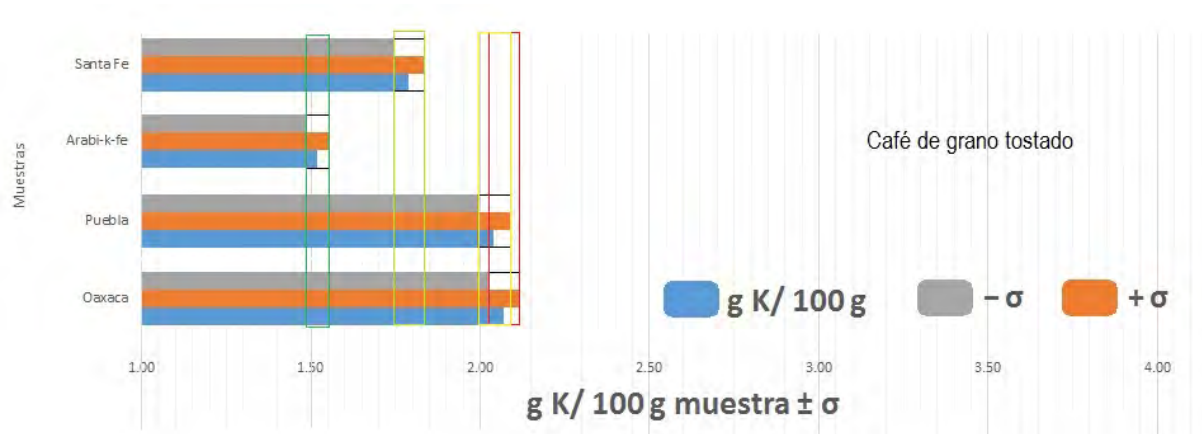


Figura AI.12: Gráfica donde se muestran los g de K y su desviación estándar ($gK/100g\ mtra \pm \sigma$) de las muestras del grupo de café de grano tostado a partir de los datos obtenidos de la Tabla 6.1

El la Figura AI.13 se presentan las muestras de grano tostado y molido con su respectiva desviación estándar. La muestra de Café Legal es diferente a todas las muestras de su grupo, la muestra de café World Table es diferente a todas las muestras de su grupo, y la muestra de café San Jerónimo es diferente a todas las muestras de su grupo.

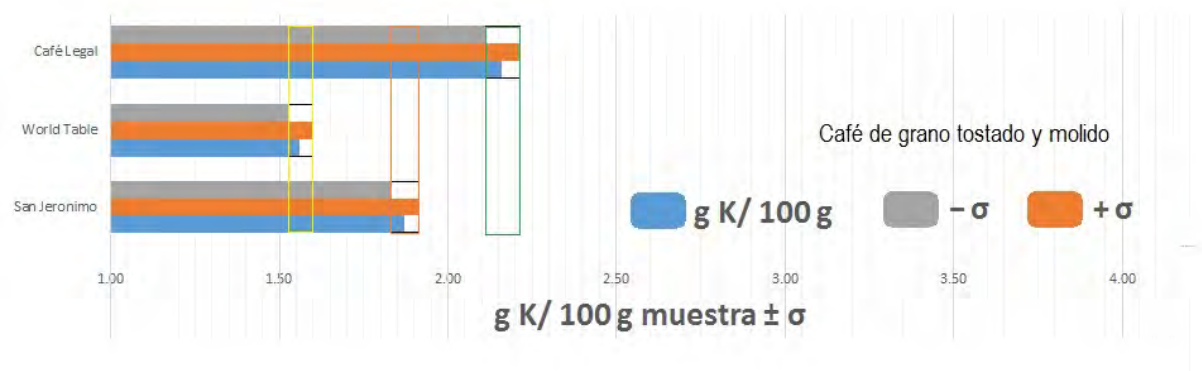


Figura AI.13: Gráfica donde se muestran los g de K y su desviación estándar ($gK/100g\ mtra \pm \sigma$) de las muestras del grupo de café de grano tostado y molido a partir de los datos obtenidos de la Tabla 6.1

El la Figura AI.14 se presentan las muestras de café instantáneo en polvo con su respectiva desviación estándar. La muestra de café Aurrerá es diferente a la muestra de café Nescafé pero no a la muestra de Café Oro, la muestra de café Café Oro es diferente a la muestra de café Nescafé pero no a la muestra de café Aurrera, y la muestra de café Nescafé es diferente a todas las muestras de su grupo.

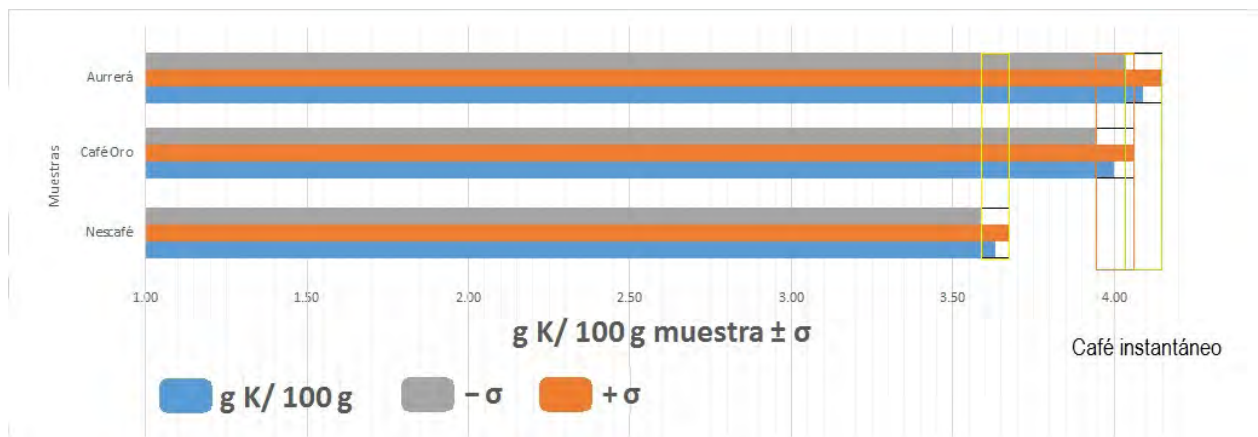


Figura AI.14: Gráfica donde se muestran los g de K y su desviación estándar ($gK/100g\ mtra \pm \sigma$) de las muestras del grupo de café instantáneo en polvo a partir de los datos obtenidos de la Tabla 6.1

En la Tabla 6.2 se presenta el promedio de los datos de los g de K de cada grupo así como el promedio de la desviación estándar (σ) de cada grupo.

Tabla 6.2: Datos obtenidos a partir del promedio de la cantidad de K en 100 g de muestra de cada grupo (presentación) y su incertidumbre propagada

Presentación	σ	$gK-\sigma$	gK	$gK+\sigma$
Café tostado	0.043023	1.81198	1.855	1.89802
Café tostado y molido	0.042209	1.82112	1.86333	1.90554
Café instantáneo	0.053293	3.85337	3.90667	3.95996

En la Figura AI.15 se muestra que de acuerdo con la desviación estándar los grupos de café tostado y café tostado molido no son diferentes entre ellos mismos pero si son diferentes al grupo de café instantáneo en polvo.

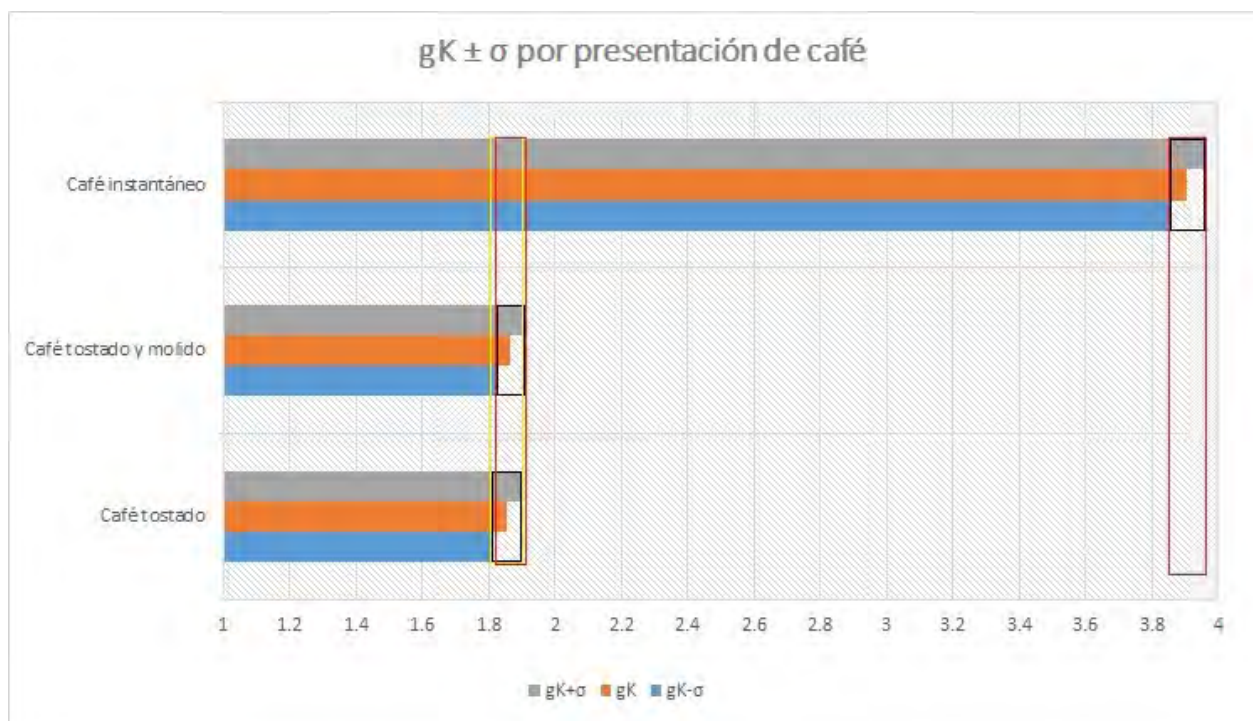


Figura AI.15: Gráfica del promedio de cada grupo de muestras con su desviación estándar asociada realizada a partir de los datos obtenidos de la Tabla 6.2

Anexo III: Disposición controlada de los residuos

Dado que esta técnica no es destructiva y no requiere preparación las muestras permanecen intactas. En ningún momento se exponen a radiación.

Las muestras se almacenaron como testigo de la medición.

Bibliografía

- [1] G. Knoll, Radiation Detection and Measurement, Wiley and Sons, 2010.
- [2] M. U. Khandaker, High purity germanium detector in gamma-ray spectrometry, International Journal of Fundamental Physical Sciences 1 (2011) 42–46.
- [3] 2001, Compton scattering, <https://www.hep.wisc.edu/~prepost/407/compton/compton.pdf>, [Fecha de consulta: 21 de enero de 2016] (Notas).
- [4] G. Espinosa, J. I. Golzarri, E. Padilla-Soriano, M. Navarrete, T. Martínez, Study of potassium contents in Mexican nopal , by nuclear methodology using the gamma spectrometry, 2014. Documento interno. Instituto de Física. UNAM.
- [5] ORTEC, MAESTRO®-32 MCA Emulator for Microsoft® 2000, manual de operación. (Mayo 1997).
- [6] R. A. Serway, J. W. Jewett, Física Para Ciencias e Ingeniería, Vol. 3, Cengage Learning, 2008.
- [7] I. C. O., Coffee prices: Production and exportation, ico.org/prices/po-production.pdf, fecha de consulta: 4 de febrero de 2015 (enero 2007).
- [8] C. Informer, Caffeine (coffee) consumption by country, <http://www.caffeineinformer.com/caffeine-what-the-world-drinks>, fecha de consulta: 21 de enero de 2016 (2014).
- [9] FAO, http://www.who.int/nutrition/publications/guidelines/potassium_intake_printversion.pdf, fecha de consulta: 20 de agosto del 2015 (2006).

- [10] I. C. O., The global coffee crisis: A threat to sustainable development, <http://www.ico.org/documents/globalcrisise.pdf>, fecha de consulta: 16 de junio de 2015 (Agosto 2002).
- [11] R. Sharma, *Agronomy Terminology*, Oxford Book Company, 2014.
- [12] H. D. Belitz, W. Grosch, P. Schieberle, *Food Chemistry*, Springer, 1999.
- [13] FAO, *Perspectivas a plazo medio de la producción de café*, Deposito de Documentos de la FAO: <http://www.fao.org/3/a-y5143s.pdf>, fecha de consulta: 16 de Agosto de 2014 (2011).
- [14] FAO, *Deposito de Documentos de la FAO*: <http://www.fao.org/docrep/007/y5143s/y5143s0v.htm>, fecha de consulta: 3 de Abril de 2014 (2011).
- [15] R. J. González, *Zapotec science: Farming and food in the northern sierra of Oaxaca*, Master's thesis, Austin, Texas: University of Texas Press., <http://www.journals.uchicago.edu/doi/abs/10.1086/345054> (2001.).
- [16] SIAP, México y café: Producción nacional, http://infosiap.siap.gob.mx/index.php?option=com_content&view=article&id=312:mexico-quinto-productor-de-cafe&catid=72:infogramas&Itemid=422, fecha de consulta: 31 de agosto del 2014 (2011).
- [17] HSPH, <http://www.hsph.harvard.edu/news/press-releases/increasing-daily-coffee-intake-may-reduce-type-2-diabetes-risk/>, fecha de consulta: 19 de noviembre de 2015 (2015).
- [18] R. van Dam, F. Hu, Coffee consumption and risk of type 2 diabetes: A systematic review, *JAMA* 294 (1) (2005) 97–104.
- [19] G. Ross, R. D. Abbott, H. Petrovitch, Association of coffee and caffeine intake with the risk of Parkinson disease, *JAMA* 283 (20) (2000) 2674–2679.
- [20] K. Silverman, S. Evans, E. Strain, R. Griffiths, Withdrawal syndrome after the double-blind cessation of caffeine consumption, *Journal of Medicine* 327 (16) (1992) 1009–1013.

- [21] E. Mostofsky, M. Rice, E. Levitan, M. Mittleman, Habitual coffee consumption and risk of heart failure: A dose-response meta-analysis, *Circulation Heart Failure* 5 (4) (2012) 401–405.
- [22] N. Benowitz, Clinical pharmacology of caffeine, *Annu Rev Med* 41 (1990) 277–288.
- [23] I. S. de Investigaciones del Café, Técnicas modernas para el cultivo del café, IICA, 1982, http://www.mag.go.cr/rev_meso/v08n02_143.pdf Fecha de consulta: 12 de Mayo de 2015.
- [24] C. Tarquino, C. Rómulo, Proyecto Integral Cafetalero Nacional: Producción de café tostado y molido, COFENAC, INIAPm ANACAFÉ, 2001, <http://amecafe.org.mx/backup/pcm2012.pdf> Fecha de consulta: 12 de octubre 2014.
- [25] Y.-F. Chu, *Coffee: Emerging Health Effects and Disease Prevention*, Vol. 5, Wiley-Blackwell, Oxford, UK, 2012. doi:10.1002/9781119949893.
URL <http://doi.wiley.com/10.1002/9781119949893>
- [26] N. D. Pintauro, *Soluble coffee manufacturing processes*, Park Ridge, N.J., 1969.
- [27] J. Mataix, M. Mañas, J. Llopis, E. M. de Victoria, *Tablas de composición de alimentos españoles (Spanish Food Composition Tables)*, INTA-Universidad de Granada, 2004, <http://www.sennutricion.org/es/2013/05/11/tablas-de-composicin-de-alimentos-mataix-et-al> Fecha de consulta: 19 de Marzo 2014.
- [28] R. Clarke, *Technology III: Instant Coffee*, Blackwell Science Ltd., 2008, Ch. Chapter 6, pp. 125–139.
URL <http://dx.doi.org/10.1002/978947.ch6>
- [29] S. Gold, H. Barkhau, B. Shleien, B. Kahn, *Measurement of naturally occurring radionuclides in air.*, Tech. rep., Robert A. Taft Sanitary Engineering Center, Cincinnati, <http://www.osti.gov/scitech/biblio/4518487-measurement-naturally-occurring-radionuclides-air> Fecha de consulta: 20 de Septiembre 2014 (1968).

- [30] La precipitación radiactiva sobre los suelos, los cultivos y los alimentos, Boletín de suelos de la FAO, Roma., <http://www.fao.org/soils-portal/resources/soils-bulletins/es/> Fecha de consulta: 27 de Julio de 2014 (1993).
- [31] CODEX Alimentarius, Código internacional recomendado de prácticas para el funcionamiento de instalaciones de irradiación utilizadas para el tratamiento de alimentos, <http://www.fao.org/docrep/meeting/005/y0474s/y0474s0g.htm> Fecha de consulta: 18 de Enero de 2015 (1979).
- [32] J. O. Nriagu, Mineral components in food. Chemical & Functional properties of food components, CRC Press, 2007.
- [33] A. F. Soria, Física nuclear y de partículas, Universitat de València, 2006.
- [34] A. Munsch, Lecture notes, <http://whs.wsd.wednet.edu/faculty/busse/mathhomepage/busseclasses/radiationphysics/lecturenotes/chapter12/chapter12.html>, fecha de consulta: 20 Diciembre 2015 (1999).
- [35] A. Brodsky, Handbook of Radiation Measurements and Protection, U.S.A.:CRC Press, 1997.
- [36] J. Hardy, Applied Radiation and Isotopes, Elsevier Science, 2002.
- [37] M. Agadakis, R. Yáñez., Determinación de la vida media del potasio 40: Radiactividad natural (Enero 1999).
URL http://www.fisicarecreativa.com/informes/infor_mod/vidamediak40.pdf
- [38] J. Kotz, P. Treichel, G. Weaver, Chemistry and chemical reactivity, http://www6.grafton.k12.wi.us/ghs/teacher/mstaude/APcalendar/documents/Chapter1and2notes_000.pdf Fecha de consulta; 18 de Noviembre 2014 (2005).
- [39] D. C. Vasconcelos, C. Pereira, S. Gallardo, Z. Rocha, T. O. Santos, Efficiency simulation of a hpge detector for the enviromental rradiactivity laboratory using mcnp-gammavision method, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ENERGIA NUCLEAR (163) (2011) 24–28.

- [40] G. Hasse, D. Tait, A. Wiechen, Determination of full energy peak efficiency for cylindrical volume sources by the use of a point source standard in gamma-spectrometry, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 361 (1995) 240–244.
- [41] J. P. Pérez-Moreno, E. G. S. Miguel, J. Bolivar, J. L. Aguado, A comprehensive calibration method of ge detectors for low-level gamma-spectrometry measurements, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 491 (2002) 152–162.
- [42] T. Sharshar, T. Elnimr, F. A. El-Husseiny, A. El-Abd, Efficiency calibration of HPGe detectors for volume-source geometries, *Applied Radiation and Isotopes* 48 (5) (1997) 695–697.
- [43] M. R. Calin, A. E. Druker, The energy and FWHM calibration of a gamma spectrometric system with a HPGe detector on the basics of the background spectrum, *Journal of Physics* 56 (301) (2011) 920–926.
- [44] I. Vukanac, M. Djurašević, A. Kandić, D. Novković, L. Nadjerdj, Z. Milošević, Experimental determination of the HPGe spectrometer for various samples, *Applied Radiation and Isotopes* 66 (6-7) (2008) 792–795.
- [45] D. Mabrouk, O. Allagi, Potassium-40 for the discrimination between honey and dates syrup, in: *U. Nuclear Engineering, University of Cambridge (Ed.), ICP-MS Radiation, 2003*, <http://iasir.net/AIJRSTEMpapers/AIJRSTEM15-517.pdf> Fecha de consulta: 16 de Noviembre de 2014.
- [46] R. Clarke, M. R., *Coffee Physiology*, Vol. 3, Elsevier Applied Science, 1988.
- [47] G. Debry, *Coffee and Health*, John Libbey Eurotext, 1994.
- [48] *Official methods of analysis*, AOAC International, 18th Edition, AOAC International, 2005.