

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO



FACULTAD DE QUIMICA



DETECCION TERMOLUMINISCENTE DE PIMIENTA NEGRA (*Piper
nigrum L.*) Y PIMENTON ROJO (*Capsicum annum L.*)
EXPUESTOS A RADIACION GAMMA

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
QUIMICA DE ALIMENTOS

PRESENTA:

ARELI TUFÍÑO VAZQUEZ

MEXICO D.F.

2007



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	Prof.	Guillermina Burillo Amezcua
Vocal	Prof.	Luís Cabrera Mosqueda
Secretario	Prof.	Epifanio Cruz Zaragoza
1er. Suplente	Prof.	Trinidad Martínez Castillo
2º. Suplente	Prof.	Inés Miranda Martínez

Esta Tesis se desarrolló en la Unidad de Irradiación y Seguridad Radiológica
del Instituto de Ciencias Nucleares UNAM.

Dr. Epifanio Cruz Zaragoza
Asesor

Areli Tufiño Vázquez
Sustentante

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios la fortuna de permitir sentirme viva para lograr lo que un día pensé inalcanzable, gracias por las dificultades que me fortalecen y el valor adquirido para continuar y más aún gracias por la gran oportunidad de conocer gente que me ayuda a ser mejor cada día, sobre todo a aquéllas que en los momentos difíciles me mostraron que lo mejor de un largo camino se encuentra en el esfuerzo mismo antes de llegar al final.

Gracias Dr. Epifanio Cruz Zaragoza por toda la paciencia y apoyo en la dirección de éste trabajo de tesis, a quien además agradezco recomendaciones y sugerencias que durante el desarrollo de éste trabajo me mostró, por su tiempo dedicado al crecimiento académico y personal de quienes fuéramos sus alumnas.

Agradezco a la Profesora Guillermina Burillo Amezcua por la revisión y observaciones hechas a éste trabajo. De igual manera agradezco al profesor Luís Cabrera Mosqueda por sus comentarios y aclaraciones para autorizar ésta tesis.

Gracias al Físico Francisco García Flores por el apoyo en las irradiaciones realizadas en la parte experimental, por su apoyo académico y moral que en todo el tiempo de conocerlo me ha brindado.

DEDICATORIAS

A mis padres Guadalupe Vázquez y Moisés Tufiño por todo el apoyo que me han brindado de manera incondicional, la paciencia con la que han compartido y tolerado los momentos difíciles, así como a mis hermanas Ivon, Lucero, Lupis y Leonardo, con quienes tengo la fortuna de compartir dificultades y alegrías.

A mis compañeros y amigos de la facultad con quienes compartí una de las experiencias más bellas que fue la del aprendizaje: Fernanda Valladares, Maribel Díaz, Ma. de Guadalupe Monsivais y a quienes en ésta última etapa solo han sabido mostrarme ese gran ser humano que cada uno de ellos es: Alejandra Torres, Blanca K. Torres, Benjamín Leal y Oscar Jiménez, a quienes agradezco sus consejos y comentarios que voluntaria o involuntariamente me animaron a continuar.

INDICE

	Página
LISTA DE FIGURAS	I
LISTA DE TABLAS	IV
RESUMEN	V
OBJETIVOS	VI
CAPITULO 1. ANTECEDENTES	
1.1. Generalidades de la Pimienta negra (<i>Piper nigrum L.</i>)	1
1.1.1 Taxonomía	2
1.1.2 Características morfológicas	3
1.1.3 Variedades cultivadas	4
1.1.4 Composición química	5
1.1.5 Producción nacional de la Pimienta	6
1.2. Generalidades del Pimentón rojo (<i>Capsicum annuum L.</i>)	8
1.2.1 Taxonomía	10
1.2.2 Características morfológicas	11
1.2.3 Composición nutricional	12
1.2.4 Producción de Pimentón	13
1.3. Irradiación de alimentos	15
1.3.1 Fuentes de irradiación	19
1.3.2 Finalidad y ventajas	20
1.3.3 Propósitos de la irradiación	23
1.4. Poliminerales en alimentos	26
1.4.1 Identificación de poliminerales	29

1.5. Interacción de la radiación con el medio material	32
1.6. Métodos para detectar alimentos irradiados	35
1.7. Los defectos en los sólidos	38
1.8. Fenómeno de termoluminiscencia (TL) en el sólido	41
CAPITULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	
2.1 Material, reactivos y equipo	45
2.2 Preparación de las muestras	46
2.3 Identificación de los poliminerales de la Pimienta negra y Pimentón rojo	47
2.4 Irradiación de las muestras de poliminerales	48
CAPITULO 3. RESULTADOS Y DISCUSION	
3.1. Comportamiento termoluminiscente (TL) de la Pimienta negra y Pimentón rojo a dosis bajas	54
3.2. Determinación por DRX del contenido de la fracción mineral de las muestras	56
3.3. Detección y análisis termoluminiscente de la Pimienta negra y Pimentón rojo a dosis altas	58
3.4. Reproducibilidad de la señal TL de la Pimienta y Pimentón	64
3.5. Detección y fading de la señal TL durante el almacenamiento de las muestras	66
3.6. Efecto de la luz en la pérdida de señal TL detectable de Pimienta y Pimentón	70
3.7. Efecto y fading generado por alta temperatura en la señal de detección TL	82
3.8. Comportamiento de la energía de activación de Pimienta negra y Pimentón rojo	95

3.9. Análisis del desvanecimiento de las señales TL de las muestras.	99
CONCLUSIONES	103
REFERENCIAS	106

LISTA DE FIGURAS

Página

Figura 1. Diagrama del Gammacell-200 con fuentes radiactivas de ^{60}Co .	49
Figura 2. Diagrama del irradiador Gammabeam 651PT.	51
Figura 3.1. Curvas de brillo TL de Pimienta negra y Pimentón rojo de tamaño de $10\ \mu\text{m}$ expuestos de 1 a 160 Gy.	54
Figura 3.2. Respuesta al intervalo de dosis 1-160 Gy de Pimienta negra y Pimentón rojo.	55
Figura 3.3. Difractograma de la Pimienta negra. En color rojo está las señales mayoritarias del cuarzo y las azules corresponden al fondo del soporte del aluminio.	56
Figura 3.4. Difractograma de Pimentón rojo. En color azul están las señales mayoritaria del cuarzo y las rojas corresponden al fondo del soporte de aluminio del porta muestra.	57
Figura 3.5. Comportamiento de las curvas de brillo de distintos tamaños de partícula de Pimienta negra y Pimentón rojo irradiadas desde 1-25 kGy.	59
Figura 3.6. Comparación de la respuesta TL de los distintos tamaños de partícula $10, 53, 74$ y $149\ \mu\text{m}$ irradiadas desde 1 a 25 kGy.	60
Figura 3.7. Dependencia de la respuesta TL respecto al tamaño de partícula de Pimienta.	60
Figura 3.8. Curvas de brillo de Pimienta negra y Pimentón rojo y comportamiento de cuatro tamaños de partícula distintos de las muestras expuestas a 5 kGy, para el cálculo de los parámetros E y s.	62
Figura 3.9. Variación de los valores de la energía de activación E respecto del tamaño de partícula para la Pimienta negra y el Pimentón rojo.	63
Figura 3.10. Reproducibilidad de las señales TL de la Pimienta negra y Pimentón rojo expuestos a 3 Gy.	65
Figura 3.11. Respuesta TL como producibilidad a 11 ciclos de irradiaciones a 5 kGy de la Pimienta negra y Pimentón rojo.	65
Figura 3.12. Evolución de las curvas de brillo de la Pimienta negra, y el decaimiento correspondiente de las señales como función de la temperatura ($1/T$). Tamaño de partícula $10\ \mu\text{m}$ e inicialmente irradiada a 80 Gy.	67
Figura 3.13. Comportamiento de la pérdida TL del Pimentón rojo de $10\ \mu\text{m}$ expuesto a 80 Gy, y la tendencia de sus señales TL en función de la temperatura ($1/T$).	68
Figura 3.14. Fading de Pimienta negra y Pimentón. Dosis inicial 80 Gy y $10\ \mu\text{m}$.	68
Figura 3.15. Curvas de estabilidad del fading durante el almacenamiento de las muestras Pimienta negra y Pimentón, ambos de tamaño de $10\ \mu\text{m}$ y expuestos inicialmente a 80 Gy.	69

Figura 3.16. Fading de Pimienta y Pimentón provocado por luz UV, para poliminerales de cuatro tamaños (10, 53, 74 y 149 μm), expuestos inicialmente a 15 kGy.	71
Figura 3.17. Ajuste al decaimiento TL de Pimienta y Pimentón con luz UV, tamaño de 53 μm e irradiados inicialmente a 15 kGy.	71
Figura 3.18. Comportamiento de las curvas de brillo de Pimienta negra a la dosis de 0.5 a 240 min de iluminación con luz UV e irradiadas previamente a 15 kGy.	73
Figura 3.19. Curvas de brillo de Pimentón rojo para los tamaños de 10, 53, 74 y 149 μm , con dosis inicial de 15 kGy y expuestos de 0.5 a 240 minutos con luz UV.	76
Figura 3.20. Comportamiento inicial de la intensidad TL en función de la temperatura (1/T) de Pimienta y Pimentón de 10 μm y pimentón de 53 μm , e irradiados al principio a dosis de 15 kGy.	78
Figura 3.21. Estabilidad de las señales TL de Pimienta y Pimentón 10 y 53 μm , expuestas a luz UV hasta 60 y 240 minutos.	81
Figura 3.22. Efecto de la temperatura de 70 $^{\circ}\text{C}$ en las curvas de brillo de Pimienta negra de 10 μm e irradiada a 1 kGy. A la derecha se muestra la relación lineal que tienen las curvas de brillo bajo calentamiento en distintos periodos de tiempo.	84
Figura 3.23. Curvas de brillo de polimineral de Pimentón rojo de 10 μm e irradiado a 1 kGy y expuesto a 70 $^{\circ}\text{C}$	84
Figura 3.24. Decaimiento de las curvas de brillo de polimineral de Pimentón de 149 μm , irradiado a 1 kGy y calentamiento de 70 $^{\circ}\text{C}$.	85
Figura 3.25. Curvas de brillo de poliminerales de Pimienta negra y Pimentón rojo de 10 μm , irradiados a 1 kGy y expuestos a la misma temperatura 86 $^{\circ}\text{C}$.	86
Figura 3.26. Curvas de brillo de polimineral de pimentón de 10 μm e irradiado a 1 kGy y calentamiento a 128 $^{\circ}\text{C}$.	87
Figura 3.27. Curvas de brillo de polimineral de pimienta negra de 10 μm irradiado a 1 kGy y calentamiento a 110 $^{\circ}\text{C}$. Las rectas indican el decaimiento de las señales TL a distintos periodos de tiempo a 110 $^{\circ}\text{C}$.	88
Figura 3.28. Curvas de brillo obtenidas a 180 $^{\circ}\text{C}$. Poliminerales de Pimienta negra de 10 μm e irradiados a 1 kGy. Las rectas muestran el decaimiento notable de las señales TL.	88
Figura 3.29. Curvas de brillo a 180 $^{\circ}\text{C}$ de Pimentón. Poliminerales de 10 μm , expuesto a 1 kGy. El decaimiento se muestra notable por el cambio de posición de las rectas.	89
Figura 3.30. Curvas de brillo a 250 $^{\circ}\text{C}$. Pimienta negra de 10 μm , dosis inicial 1 kGy, y comportamiento lineal a diferentes intervalos de tiempo.	90
Figura 3.31. Curvas de brillo de polimineral a 280 $^{\circ}\text{C}$. Pimienta negra, 10 μm , a 1 kGy. Las rectas muestran la disminución rápida que sufre la muestra en 0.5 min.	91
Figura 3.32. Curvas de brillo de polimineral de pimienta negra de 10 μm . Irradiado a 1 kGy y calentamiento a 330 $^{\circ}\text{C}$ Las curvas de brillo muestran un cambio abrupto en 0.5 y 1 minutos.	91

Figura 3.33 Fading provocado por el calentamiento de horneado de las muestras de Pimienta y Pimentón, de tamaño de 10 μm e inicialmente expuestos a 1 kGy.	98
Figura 3.34. Comportamiento de la estabilidad de las señales TL a altas temperaturas de Pimienta negra y Pimentón rojo.	101

LISTA DE TABLAS

Página

Tabla 3.1. Límites de detección TL para los distintos tamaños de partícula; 10, 53, 74 y 149 μm .	61
Tabla 3.2. Límites de detección a dosis bajas de 1-160 Gy	61
Tabla 3.3. Parámetros de energía de activación (E) y el factor de frecuencia s en función del tamaño de partícula irradiadas a 5 kGy.	63
Tabla 3.4. Pérdida de la señal TL inicial de 80 Gy, hasta 275 días.	68
Tabla 3.5. Energía de activación (E) y parámetro de frecuencia s, que indican los valores de las trampas cuyos defectos permanecieron atrapados aún hasta 275 días.	69
Tabla 3.6. Pérdida de la respuesta TL de cuatro tamaños de partículas de Pimienta negra y Pimentón rojo.	72
Tabla 3.7. Parámetros cinéticos de energía E y frecuencia s para Pimienta y Pimentón de 10 y 53 μm .	80
Tabla 3.8. Parámetros cinéticos; energía (E) y frecuencia (s) del pimentón rojo (<i>Capsicum annuum L.</i>), tamaño de 10 μm , dosis 1 kGy con diferentes tiempos de horneado a diferentes temperaturas (70, 86, 128, 180 $^{\circ}\text{C}$)	96
Tabla 3.9. Parámetros cinéticos E y s de Pimienta negra (<i>Piper nigrum L.</i>) de tamaño de 10 μm , irradiados a 1 kGy con diferentes tiempos de calentamiento y diferentes temperaturas (70, 86, 250, 280, 330 $^{\circ}\text{C}$)	97

RESUMEN

Se eligieron muestras de Pimienta negra (*Piper nigrum*) y Pimentón rojo (*Capsicum annuum*) comerciales de origen Mexicano. Se realizaron extracciones de poliminerales considerados como micronutrientes sólidos adheridos naturalmente en los alimentos, puesto que se sabe son portadores de información por largo tiempo acerca de los procesos de tratamiento y conservación que han sufrido los alimentos. Se hizo la identificación de los poliminerales de las muestras por difracción de rayos X (DRX), identificando al cuarzo como componente de la fracción inorgánica.

Se analizaron las propiedades termoluminiscentes (TL) de la fracción mineral de los alimentos referidos, previamente expuestos a la radiación gamma de las fuentes de ^{60}Co de los irradiadores Gammabeam 651 PT de alta intensidad y en el Gammacell-200 de la Unidad de Irradiación y Seguridad Radiológica del Instituto de Ciencias Nucleares UNAM. Se utilizó el fenómeno de termoluminiscencia para analizar la respuesta TL, las curvas de brillo, los límites de detección, así como los efectos del medio ambiente como la luz y temperatura en las respuestas TL de las muestras de la Pimienta negra y el Pimentón rojo. Para realizar el estudio se eligieron distintos tamaños de partícula (10, 53, 74 y 149 μm) de las muestras. Las muestras fueron expuestas a dosis altas (1-25 kGy) en el Gammabeam 651PT y las bajas (1-160 Gy) en el irradiador Gammacell-200. Se analizaron las respuestas TL a las distintas dosis para cada tamaño de partícula de la Pimienta negra y Pimentón rojo, se obtuvieron dos intervalos lineales a la dosis; entre 1-40 Gy y de 1-10 kGy, y los límites para la identificación TL de las muestras irradiadas.

Se analizaron todas las curvas de brillo a distintas dosis, la estabilidad de las señales TL durante el tiempo de almacenamiento de las muestras con el fin de reproducir a escala un almacenamiento industrial. Así también el desvanecimiento de las señales TL bajo una lámpara UV de mercurio. Se calcularon los parámetros cinéticos asociados como la energía de activación E y el parámetro de frecuencia s, así también se determinó la reproducibilidad de las señales a bajas y altas dosis también. Las muestras fueron expuestas a temperaturas altas de horneado para analizar la estabilidad termoluminiscente. De todas las muestras poliminerales, la mejor posible propuesta de utilización como probables detectores de radiación, que pueda emplearse en los procesos de irradiación de alimentos o productos comerciales corresponde al polimineral de la Pimienta negra y en menor grado del Pimentón rojo. Los resultados muestran que por un lado el fenómeno de TL es muy útil en la detección de los alimentos irradiados y por otro lado contribuye a la discusión en relación de dicho fenómeno en sólidos policristalinos naturales que están presentes en los alimentos, como el cuarzo en este caso. Los resultados obtenidos en esta tesis están siendo considerados para publicarse en una revista indexada internacional especializada en el área.

OBJETIVOS

El trabajo de tesis fue enfocado a estudiar la detección termoluminiscente (TL) de los alimentos Pimienta negra (*Piper nigrum*) y Pimentón rojo (*Capsicum annuum*) de origen Mexicano y de importancia comercial; analizar las propiedades TL de ambos tipos de muestra cuando se ve expuesta a la radiación ionizante gamma. Para realizar este trabajo se plantearon los siguientes objetivos:

- Obtener una metodología de extracción apropiada de los poliminerales (micronutrientes sólidos) que contienen la Pimienta negra y Pimentón rojo. Elegir los tamaños de partícula de los poliminerales extraídos y seleccionar el menor tamaño de 10 μm mediante el método de Zimmerman. Los poliminerales se identificarían por DRX.
- Encontrar los intervalos de dosis-respuesta lineal a dosis bajas y altas en ambos tipos de muestras. También definir la reproducibilidad TL, la pérdida de las señales TL durante almacenamiento de las muestras simulando condiciones industriales a temperatura ambiente en ausencia de luz y en presencia de luz UV.
- Analizar el fading provocado por el calor de alta temperatura y UV, encontrar los valores de los parámetros cinéticos tales como la energía de activación (E) y el parámetro de frecuencia (s) de las trampas responsables de las emisiones termoluminiscentes en ambas muestras.
- Proponer finalmente el mejor polimineral para la detección de la radiación ionizante gamma a dosis bajas y altas de la Pimienta negra y Pimentón rojo de origen Mexicano.

Cabe decir que esta tesis fue planteada con la hipótesis de que la fracción inorgánica de las especias y condimentos, los poliminerales, pueden proporcionar información sobre su historia radiológica cuando son expuestos a la radiación, entonces se espera que los poliminerales contenidos en los alimentos emitan señales luminiscentes estimuladas por calor controlado, conocidas como señales termoluminiscentes (TL) y a partir de ello analizar la detección y propiedades TL de la Pimienta negra y Pimentón rojo.

CAPITULO 1. INTRODUCCION

1.1. Generalidades de la Pimienta negra (*Piper nigrum L.*)

La Pimienta es una de las especias de uso más antiguo y ha sido cultivada desde la antigüedad, originalmente en la India, donde probablemente ocurrió su domesticación, de donde se extendió a diferentes zonas y llevada a Europa por comerciantes árabes permitiendo la comercialización de especias entre India y Europa. En los siglos X a XII la pimienta alcanzó altos precios y fue también incentivo poderoso en el siglo XV para las conquistas Europeas de territorios que cultivaban las especias. Actualmente su área principal de producción está en los trópicos asiáticos; en América Latina se le cultiva en la región amazónica entre Perú y Brasil siendo este último uno de los mayores productores. En la actualidad la India se encuentra entre las primeras posiciones, en el mundo, en la producción de Pimienta seguida por otros países como Indonesia, Malasia, Madagascar y Brasil.

La parte utilizada de la Pimienta son los frutos, cosechados a distintos grados de madurez se puede emplear entera o seca y en polvo como especia obteniendo distintas pimientas como la negra, blanca, o verde, con la única diferencia del procesamiento al que se someten. También de ellos se obtienen el aceite esencial y la oleoresina. Para la Pimienta negra los frutos se recogen cuando empiezan a ponerse rojos y se deshidratan secándolos al sol o con técnicas de deshidratación industrial; cambiando la textura y coloración, tornándose negros; si se deja madurar a los frutos hasta una coloración completamente

rojos que luego pasan por procesos de ablandamiento, fermentación y desecación, y también se puede obtener la pimienta blanca (Ulrich, 1975).

La Pimienta obtiene su sabor picante del compuesto piperina, que se encuentra en la cáscara de la fruta y en la semilla. La cáscara del grano también contiene los terpenos olorosos incluyendo el pineno, el sabineno, el limoneno, el caryophylleno, y el linalool que da ciertos toques cítricos, leñosos y florales. Estos olores faltan en la pimienta blanca, a la que se le quita la cáscara. En cambio, la pimienta blanca puede ganar diversos olores en su mayor etapa de fermentación. La Pimienta pierde sabor y aroma si se deja al aire libre una vez recogida, por lo que el almacenaje hermético preserva su aroma y sabor durante más tiempo. Otra forma de que pierda sabor es exponerla al sol demasiado tiempo, ya que puede transformar la piperina en isochavicina que es una sustancia casi insípida.

1.1.1. Taxonomía

<u>Reino:</u>	<u>Plantae</u>
<u>División:</u>	<u>Angiospermae</u>
<u>Clase:</u>	<u>Magnoliopsida</u>
<u>Orden:</u>	<u>Piperales</u>
<u>Familia:</u>	<u>Piperaceae</u>
<u>Género:</u>	<u>Piper</u>
<u>Especie:</u>	<u>Piper nigrum</u>

Perteneciendo a la familia de las piperáceas; el género *Piper* comprende unos 600 arbustos y plantas herbáceas tropicales. *Piper nigrum* es el nombre científico de la pimienta, esta es una planta tropical y fue cultivada desde la antigüedad en la India. Su nombre procede del latín pigmentum, que se diferencia en otros idiomas como el francés

(poivre), del alemán (pfeffer) o el inglés (pepper) en los que la palabra procede del sánscrito pippali. En México es conocida como Pimienta gorda o negra.

1.1.2. Características morfológicas

La Pimienta (*Piper nigrum L.*) es una planta perenne que mide de 3-5 metros de altura, tiene hojas coriáceas, de color verde grisáceo, aterciopeladas, ovaladas o suborbiculares, provistas de tres nervios medios prominentes y dos nervios laterales. La parte aérea comprende tres tipos de tallos: a) Estolones rastreros, b) Tallos de construcción (ortótopos), c) Tallos de producción (plagiótopos).

Las inflorescencias se presentan como espigas colgantes con 20-50 flores hermafroditas de color blanco que fructifican en color verdes de 7-15 mm de longitud, que más tarde se vuelven amarillas o rojas a medida que maduran. El fruto logra tener entre cuatro a ocho milímetros de diámetro. La especie comprende un número muy grande de variedades (<http://www.herbotecnia.com.ar/>).

La planta de Pimienta es de clima tropical húmedo, crece con éxito en los países de temperatura media elevada. Necesita un promedio de 23 a 26 °C a lo largo del año. Esta planta es afectada por el estancamiento del agua al pié de las mismas, así como vientos muy fuertes. El grado de humedad del aire debe mantenerse elevado entre 80 a 90 % de humedad relativa HR. El pimentero requiere suelos profundos, permeables, frescos; adecuadamente drenados, con buena estructura física, ricos en materias minerales y en humus. Son preferibles suelos arcillo-arenosos o areno-arcillosos. En zonas muy lluviosas conviene que el terreno presente una pendiente suave a fin de facilitar el drenaje, y se recomienda sean ricos en Nitrógeno y una relación carbono-nitrógeno elevada. En estado

silvestre, el pimentero vive en las selvas, en lugares con luz suficiente. Una intensidad luminosa alta puede perjudicar el vigor de las plantas. No obstante una nubosidad excesiva perjudica la fructificación y la maduración de los frutos.

1.1.3. Variedades cultivadas

Entre las variedades cultivadas se pueden distinguir dos clases principales con las cuales las demás están relacionadas:

Tipo "Lampong" o "Kawur": Esta clase de pimienta tiene hojas grandes, espigas largas y bayas pequeñas

Tipo "Muntok" o "bangka": Esta especie se caracteriza por sus hojas pequeñas, espigas cortas y frutos gruesos.

Las variedades de Pimienta que se conocen son debidas a la distinta maduración de los granos de la planta, así se encuentran:

- Pimienta negra - Cuando las bayas se recogen a la mitad de su maduración son desecadas por 7-10 días al sol hasta que toman el color negro. Se pueden encontrar enteras o en polvo.
- Pimienta blanca - Las bayas rojizas, casi maduras, son colocadas en agua hasta que pierden la membrana externa, antes de ser desecadas; son más pequeñas que la negra y tienen un sabor menos fuerte. Se encuentran enteras o en polvo.
- Pimienta verde - Son granos totalmente sin madurar, son conservadas en salmuera o en vinagre, se reducen fácilmente en una pasta, tienen un sabor fresco, no muy

picante, pero aromático. A diferencia de las anteriores se consume más en grano que en polvo y es algo rara en encontrar.

- Pimienta rosada - Son las bayas casi maduras, de un árbol de la América del Sur, que se ponen en salmuera o se desecan. Tienen un sabor aromático y resinoso. Si se consumen grandes cantidades pueden ser tóxicas.
- Pimienta larga - Son pequeños frutos negros de forma cónica, largos de más o menos 1,5 cm; tienen un gusto intenso, pero bastante dulce. Es raro su uso en Occidente, en cambio, es común en India y en el Extremo Oriente.
- Pimienta mignonette - Es una mezcla de bayas, blancas y negras, molidas en tamaño de granos grandes. Es común en Francia como condimento de mesa (http://www.desert-tropicals.com/Plants/Piperaceae/Piper_nigrum.html).

1.1.4. Composición nutricional

Por cada 100 g de fruto se reporta (Duke, 2000) que contiene 255 calorías, 10.5% de agua, 11 g de proteína, 3.3 g de grasa, 64.8 g de carbohidratos totales, 13.01 g de fibra, 4.3 g de cenizas, 437 mg de Calcio, 173 mg de Fósforo, 28.9 mg de Hierro, 44 mg de Sodio, 1259 mg de Potasio, 114 μm equivalentes de β -caroteno, 0.11 mg de tiamina, 0.24 mg riboflavina, y 1.14 mg de niacina. La Pimienta contiene además de 2-4% de aceite volátil; y de 5-9 % de piperina y piperidina, entre otros alcaloides.

Principales Componentes

La piperina es un compuesto cristalino, que por hidrólisis produce el alcaloide piperidina y ácido pipérico que es un aceite volátil e isómero de la piperina de sabor muy pungente denominado chavicina. La piperina refinada es alrededor de 1% de picante que la

Capsaicina del Chile. El aceite esencial obtenido de los frutos alcanza entre 1-3% y entre sus componentes se encuentran felandreno y cariofileno. Los frutos son cosechados a distintos grados de madurez, contienen el aceite esencial y la oleoresina.

La piperina es una sustancia acre y es el componente más importante de la pimienta, otros componentes aislados de la pimienta que también se hacen responsables del sabor picante como los dipentenos, felandreno y clorofila, aunque también la pimienta puede contener hasta un 50% de almidón que constituye su componente fundamental.

1.1.5. Producción Nacional de Pimienta

La Pimienta, una de las especias más importantes alcanza 509 millones de dólares (Gómez Cruz et al, 2005) en el comercio mundial, de aquí que resulte importante revisar la producción de la misma a nivel nacional, sería de suma importancia económica que el cultivo y cosecha se acrecentaran en la producción nacional pues reviste un importante factor económico para el mercado Mexicano e incluso para la exportación.

En México el Anuario Estadístico de la Producción Agrícola del Sistema de Información Agropecuario de Consulta (SIACON) de la Secretaría de Agricultura (SAGARPA), organismo encargado de reportar la producción nacional, abarca el período de 1995 al año 2004. En ese reporte se consideran productos cíclicos y perennes e incluyendo la producción total obtenida mediante sistema de riego y en épocas de lluvia llamada de "temporal". Las cifras de la producción están relacionadas a las superficies cosechadas indicándose el valor económico que se alcanzan y se muestran como sigue (www.siap.sagarpa.gob.mx):

Año	Superficie Sembrada (Ha)	Superficie Cosechada (Ha)	Producción (Ton)	Rendimiento (Ton/Ha)	Precio Medio Rural (\$/Ton)	Valor Producción (Pesos)
2004	1,656.00	1,590.00	1,065.00	0.670	22,265.54	23,712,800.00
2003	1,656.00	1,590.00	974.30	0.613	23,772.45	23,161,500.00
2002	1,658.00	1,656.00	605.00	0.365	20,201.98	12,222,199.47
2001	1,653.00	1,651.00	826.65	0.501	12,739.01	10,530,700.00
2000	5,812.00	3,435.00	4,893.10	1.424	7,669.20	37,526,179.68
1999	5,822.00	5,820.00	9,712.30	1.669	4,870.44	47,303,175.08
1998	5,812.00	5,573.00	4,553.80	0.817	4,749.92	21,630,192.38
1997	2,937.00	2,937.00	1,761.00	0.600	6,086.79	10,718,841.22
1996	5,386.00	5,108.00	4,120.00	0.807	8,320.87	34,282,000.00
1995	1,206.00	1,206.00	741.00	0.614	6,502.70	4,818,500.00

Para el año 2004 se reportan los Estados de mayor producción en México, considerando los productos cíclicos y perennes e incluyendo la producción total, es decir, abarcando la producción de riego más la de “temporal”, el reporte se resume en la siguiente manera:

Estado	Superficie Sembrada (Ha)	Superficie Cosechada (Ha)	Producción (Ton)	Rendimiento (Ton/Ha)	Precio Medio Rural (\$/Ton)	Valor Producción (Pesos)
Chiapas	435.00	435.00	69.60	0.160	18,000.00	1,252,800.00
Oaxaca	15.00	15.00	5.40	0.360	15,000.00	81,000.00
Tabasco	1,206.00	1,140.00	990.00	0.868	22,605.05	22,379,000.00
Total	1,656.00	1,590.00	1,065.00	0.670	22,265.54	23,712,800.00

La Pimienta ha sido cultivada por el aroma, sabor y aplicaciones de sus frutos, y constituye una de las especias de mayor importancia del comercio mundial. Se usa en todo el mundo como condimento tanto de embutidos como mezcla para salmuera y para dar sabor a todos los tipos de platos salados; los granos enteros se usan en los caldos, en las mezclas para la salmuera, en algunos salames y salchichas. La pimienta blanca sustituye a la pimienta negra en las salsas blancas, pero sólo por un hecho estético; los granos de pimienta verde molidos, en cambio, se agregan a la mantequilla, a las salsas de crema para diversos tipos de carne como pescado, pollo, y los filetes entre otros. Esta especia además de su uso extenso en la cocina también se le utiliza en algunos medicamentos

debido a que posee componentes importantes tales como aceites esenciales, ericolina, materias nitrogenadas entre otras.

Otro de los subproductos de la Pimienta es el aceite esencial que se obtiene a partir de la destilación de los frutos, dicho aceite no contiene piperina, que le da la característica de picor y posee en cambio un sabor agradable siendo esa la razón principal por la que es valorada en la industria de sustancias aromáticas y saporíferas. Por ejemplo, la oleorresina de la pimienta negra en fruto, tiene en su forma no dispersada o concentrada, una fuerza saporífera de 20-25 veces mayor que el mismo peso de Pimienta molida. Es la segunda oleorresina más utilizada después de la de pimentón.

1.2. Generalidades del Pimentón rojo (*Capsicum annum L.*)

América es considerada como el origen del Pimentón. Diversos estudios indican que fue cultivado en diversos lugares de Sudamérica antes del descubrimiento de América. Algunos autores han opinado que podría haber sido nativo de la India, sin embargo los reportes de mayor credibilidad indican que Perú y México cultivaron pimientos incluso antes de su colonización. Al arribo de los conquistadores, éstos confundieron el fruto con la Pimienta que ya conocían por influencia de los comerciantes en Europa, y le dieron el nombre de Pimentón o pimiento, curiosamente esa confusión incluso persiste hoy día en Europa. Su desarrollo como un cultivo a gran escala ha tenido una serie de altibajos, sin embargo en la actualidad su cultivo se encuentra extendido por diversas partes del mundo y tiene cada vez importancia con una amplia perspectiva de crecimiento en el área de exportación. Además de formar parte importante en la cocina tradicional de países como México y de América Latina.

El Pimentón rojo, que en forma de polvo recibe el nombre de pimienta morrón, pertenece a la familia de las solanáceas, del género *Capsicum* y especie *annuum* que presenta diversos colores, con olor y sabor característicos propios de la variedad; es una hortaliza que puede ser cultivada en campo abierto o con sistemas especiales de los cuales se aprovecha el fruto seco y molido de la planta. En este tipo de chiles la ausencia del sabor picante es una característica; propiedad atribuida a los constituyentes de tipo alcaloides de las semillas como la capsaicina, cuya proporción aunque pequeña, es muy variable (no suele superar el 1% salvo excepciones como el chile), que resultan ser compuestos acres e irritantes (<http://www.PC-022-2005>).

Se atribuye el color rojo a la presencia en pequeña cantidad de carotenoides, en los pimientos rojos constituyen una fuente muy elevada de vitamina C (puede alcanzar 200 mg%) e igual cantidad de vitamina A, y especialmente cuando está maduro y rojo contiene un componente denominado licopeno que al igual que la vitamina C, constituyen uno de los mejores antioxidantes, encargados de liberar al organismo de la influencia negativa de los radicales libres que se pueden generar por diversos factores como los mismos alimentos ingeridos o el medio ambiente del hombre, de aquí también la importancia de la ingesta balanceada de los alimentos.

Su contenido en β -carotenos es considerable; inferior a la zanahoria, pero superior a la mayoría de los frutos. Al igual que el componente anterior ejerce un gran poder antioxidante. Igualmente, siendo ricos en uno de los aminoácidos esenciales como el triptófano (Maroto, 1986).

1.2.1. Taxonomía

<u>Reino:</u>	<u>Plantae</u>
<u>División:</u>	<u>Magnoliophyta</u>
<u>Clase:</u>	<u>Magnoliopsida</u>
<u>Subclase:</u>	<u>Asteridae</u>
<u>Orden:</u>	<u>Solanales</u>
<u>Familia:</u>	<u>Solanaceae</u>
<u>Género:</u>	<u>Capsicum</u>
<u>Especie</u>	<u>annuum</u>

El Pimentón o pimiento morrón llamado comúnmente tiene el nombre científico Capsicum annuum, en inglés se denomina Cayenne pepper. Debido a la complejidad taxonómica existente en general en pimientos es difícil establecer una clasificación homogénea que agrupe las distintas variedades. Existen diversas clasificaciones, algunos autores solo reconoce una especie que engloba toda la variabilidad genética. Otros distinguen dos especies: Capsicum annuum L. y Capsicum frutescens L. En esta última se llegan a incluir hasta siete variedades botánicas.

Desde un punto de vista práctico se acepta la existencia de tres grupos de variedades: *dulces*, con *sabor picante*, y *variedades para la obtención de oleorresinas*. El Pimentón rojo según las variedades y el país, es conocido con diversos nombres como pimiento morrón o chile dulce, chile bell, páprika, pimienta española, y chile o ají en las zonas andinas (<http://taninos.tripod.com/siembra2.htm>). Llama la atención que algunas variedades de chiles o pimientos han sido declaradas ya como denominación de origen como es el caso del Pimentón en España.

1.2.2. Características morfológicas

La planta del pimiento es herbácea de comportamiento anual y perenne de tallo erecto y leñoso de color verde oscuro, puede variar entre 0.5 – 1.5 m o mayores a ésta, con hojas planas, enteras, ovales o lanceadas de color verde; las flores, de pequeño tamaño, tienen corola blanquecina y a veces púrpura, aparecen solitarias en cada nudo de la rama, con fecundación autógama para obtener el fruto (<http://www.PC-022-2005>). Los frutos pueden variar en coloración y tamaño de acuerdo a la variedad; puede ser cúbico, cónico o esférico, de interior hueco, no jugoso y carnosa para algunas especies, está dividido en dos o cuatro costillas verticales interiores que portan las semillas. Dichos frutos cuelgan de la planta mediante un pedúnculo, y son de color verde debido a las altas cantidades de clorofila, cuando el fruto madura, según la raza y especie, toma color rojo o amarillo debido a pigmentos (licoperisina, xantofila y caroteno). Su sabor puede ser dulce o picante, según las variedades; la picosidad aunque mínima es debida al pigmento capsicina.

En el interior del fruto en la parte superior junto al tallo, se encuentra la mayor cantidad de semillas; redondeadas, pequeñas, aplastadas y de color amarillo pálido, que son el sitio donde se almacena la mayor concentración de capsicina, componente que da la característica de picor, cuya proporción aunque pequeña (menor al 1%), es muy variable en las diversas variedades de pimiento.

Para el cultivo, es necesaria una temperatura ambiente óptima alrededor de 20 °C, sin demasiados cambios bruscos y con humedad relativa de 50-70%. Requiere gran cantidad de luz, sobre todo durante el primer período de crecimiento después de la germinación. El suelo ideal son los bien drenados, requiere suelos de textura ligera a media con presencia

de arenas y materia orgánica abundante. Todos estos requerimientos hacen que sean cultivados en invernadero, principalmente las variedades dulces, donde el manejo de las condiciones ambientales son controlables.

1.2.3. Composición nutricional

Entre sus componentes inorgánicos se encuentran Potasio 177 mg, Fósforo 19 mg, Magnesio 10 mg y Calcio 9 mg por cada 100 g de pimiento crudo. Una composición típica de Pimentón rojo por 100 g se muestra en los siguientes datos (Duke, 2000):

Contenido	Crudos verdes	Crudos rojos
Agua	92,1 gr	92,1 gr
Energía	113 Kcal	113 Kcal
Grasa	0,19 gr.	0,19 gr.
Proteína	0,89 gr.	0,89 gr.
Hidratos de carbono	6, 43 gr.	6, 43 gr.
Fibra	1,8 gr.	2 gr.
Potasio	177 mg	177 mg
Fósforo	19 mg	19 mg
Magnesio	10 mg	10 mg
Calcio	9 mg	9 mg
Vitamina C	89, 3 mg	190 mg
Vitamina B2	0,03 mg	0,03 mg
Vitamina B6	0, 248 mg	0, 248 mg
Vitamina A	632 IU	5700 IU
Vitamina E	0, 69 mg	0, 69 mg
Niacina	0,5 mg	0,5 mg

1.2.4. Producción de Pimentón

La disponibilidad de exportación del Pimentón se da durante todo el año, con las mejores selecciones de octubre a finales de mayo. La exportación de pimiento Mexicano ocurre principalmente al mercado de Estados Unidos, en el año 2004 fue aproximadamente 363,192 toneladas (todos los tipos), y 180,366 toneladas de pimiento dulce (<http://www.economia.gob.mx/>). En México, el pimiento dulce se cultiva principalmente en el estado de Sinaloa, en donde se produce en campo abierto en suelo arenoso con acolchados de plástico y con sistemas de riego por goteo. Las nuevas tecnologías de invernadero permiten la producción de estos pimientos en la mayoría de climas fríos-cálidos del México central. La producción de pimiento de invernadero están localizadas en Jalisco, San Luis Potosí, Guanajuato y la península de Yucatán, en donde los rendimientos y la calidad son buenos (<http://www.economia.gob.mx>). Los informes oficiales Mexicanos no reportan la producción como Pimentón o pimiento morrón rojo, sino como un resumen anual de la producción de “chile verde morrón”. La producción en el periodo de los años 1995 a 2004, se consideran como productos cíclicos y perennes e incluyendo la producción obtenida mediante sistema de riego y temporal, están reportados en el anuario estadístico agrícola de la SAGARPA como sigue:

Año	Superficie Sembrada (Ha)	Superficie Cosechada (Ha)	Producción (Ton)	Rendimiento (Ton/Ha)	Precio Medio Rural (\$/Ton)	Valor Producción (Pesos)
2004	216.06	205.06	3,776.98	18.419	11,229.14	42,412,220.00
2003	80.00	80.00	862.00	10.775	4,222.85	3,640,097.60
2002	118.00	116.00	1,593.00	13.733	5,862.10	9,338,333.21
2001	143.85	131.60	2,126.25	16.157	9,897.84	21,045,291.02
2000	247.30	247.30	7,046.00	28.492	3,155.74	22,235,370.08
1999	95.00	94.00	2,032.60	21.623	3,477.03	7,067,413.10
1998	112.20	47.20	937.00	19.852	4,574.63	4,286,431.80
1997	72.00	70.00	1,003.00	14.329	4,209.22	4,221,845.05
1996	46.00	46.00	539.00	11.717	6,290.17	3,390,401.63
1995	7.00	7.00	42.00	6.000	2,000.00	84,000.00

Los principales Estados productores Mexicanos de chile verde morrón en el año 2004 fueron:

Estado	Superficie Sembrada (Ha)	Superficie Cosechada (Ha)	Producción (Ton)	Rendimiento (Ton/Ha)	Precio Medio Rural (\$/Ton)	Valor Producción (Pesos)
Puebla	60.00	60.00	300.00	5.000	5,700.00	1,710,000.00
San Luis Potosí	78.50	69.50	1,937.50	27.878	14,114.32	27,346,500.00
Tamaulipas	43.00	43.00	1,268.00	29.488	8,875.08	11,253,600.00
Yucatán	34.56	32.56	271.48	8.338	7,743.19	2,102,120.00
Total	216.06	205.06	3,776.98	18.419	11,229.14	42,412,220.00
Región Centro	60.00	60.00	300.00	5.000	5,700.00	1,710,000.00
Región Centro Occidente	78.50	69.50	1,937.50	27.878	14,114.32	27,346,500.00
Región NorEste	43.00	43.00	1,268.00	29.488	8,875.08	11,253,600.00
Región SurEste	34.56	32.56	271.48	8.338	7,743.19	2,102,120.00

Otro informe que refiere pimentones es el resumen anual de la producción de chile verde bell peper, de 2003 a 2004, considerado como productos cíclicos y perennes e incluyendo la producción obtenida mediante sistema de riego y temporal.

Año	Superficie Sembrada (Ha)	Superficie Cosechada (Ha)	Producción (Ton)	Rendimiento (Ton/Ha)	Precio Medio Rural (\$/Ton)	Valor Producción (Pesos)
2004	1,630.00	1,622.50	64,872.73	39.983	9,059.60	587,720,798.00
2003	1,334.00	1,333.00	51,808.00	38.866	3,019.55	156,437,005.00

De igual manera se reporta los principales estados productores de chile verde bell peper para el año 2004, considerados los productos cíclicos y perennes e incluyendo la producción total, es decir abarcando la producción de riego más la de época de lluvias, esta última es llamada de "temporal":

Estado	Superficie Sembrada (Ha)	Superficie Cosechada (Ha)	Producción (Ton)	Rendimiento (Ton/Ha)	Precio Medio Rural (\$/Ton)	Valor Producción (Pesos)
Baja California	67.00	67.00	1,256.00	18.746	5,312.94	6,673,058.00
Baja California sur	163.00	163.00	10,547.73	64.710	8,000.00	84,381,840.00
Sinaloa	1,400.00	1,392.50	53,069.00	38.111	9,358.87	496,665,900.00
Total	1,630.00	1,622.50	64,872.73	39.983	9,059.60	587,720,798.00

El Pimentón tiene un uso muy extendido como condimento incorporado a diversas salsas y encurtidos. Se les consume frescos, fritos o asados, en conservas y para pimentón en polvo, que se elabora triturando o moliendo la parte carnosa del fruto, los Mayas lo utilizaban en la preparación de Cacao caliente y los Aztecas en algunos ritos ceremoniales. Además de ser un importante ingrediente tradicional de las comidas de México, Perú y Bolivia. Es un ingrediente muy utilizado en la gastronomía de diversos países, tanto por su sabor no muy picante como para darle color a los platillos preparados, además posee mayor contenido de vitamina C que los cítricos y su oleoresina extraída es utilizada como un colorante natural para carnes principalmente.

1.3. Irradiación de los Alimentos

Con el descubrimiento y desarrollo de la radiación ionizante a finales del siglo XIX surge la idea de usar la radiación para la esterilización y destrucción de microorganismos patógenos presentes en alimentos de consumo humano y de animales, cuyo efecto inmediato es disminuir los riesgos de enfermedades transmitidas por los alimentos o como promotores de intoxicaciones que representan un problema de higiene y salud pública además de interferir en el intercambio comercial de dichos productos por plagas que pueden transportarse de un país a otro si no están sanitizados por radiación.

Diversos intentos de esterilización fueron realizados en varios productos de consumo como: leche, tabaco, cereales, y forrajes, utilizando fuentes de radiación de aceleradores de electrones (Cruz Zaragoza, 2004), rayos X, rayos gamma. Pero fue hasta 1958-1960

que países como la ex Unión Soviética y Canadá iniciaron investigaciones de aplicaciones directas para sanitización, desinfectación y conservación de alimentos.

A partir de 1963 se integraron más países interesados en el proceso de irradiación tales como Estados Unidos, Israel, Hungría, España, Japón, Francia, Italia, Bulgaria, etc. Así se iniciaron investigaciones sobre el tema con la finalidad irradiar alimentos y experimentar efectos secundarios sobre ellos. Para 1970 se creó el primer proyecto internacional en la Agencia Internacional de Energía Atómica (IAEA) en el área de irradiación de alimentos para facilitar y promover la investigación sobre este tema entre los Estados miembros.

Cabe decir que entre 1964 a 1977 se había ya creado una Sección de Preservación de Alimentos entre la Organización para Alimentación y la Agricultura (FAO, Food and Agriculture Organization) y la Agencia Internacional de Energía Atómica (IAEA, International Atomic Energy Agency). Habían numerosas reuniones y congresos, becarios y científicos visitantes, edición de manuales, etc., y un grupo de 40 expertos que supervisaban los avances de proyectos principalmente de los Estados miembros en vías de desarrollo que pertenecían a esos organismos internacionales, con la intención de promover esa tecnología e incidir en mejorar la higiene de los alimentos y en consecuencia la salud de sus poblaciones (FAO/IAEA, 1970). Más de 26 países unieron esfuerzos bajo el auspicio de la Agencia Internacional de Energía Atómica y la FAO, la Organización para la Cooperación Económica y el Desarrollo (OECD, Organization for Economic Cooperation and Development) y la Organización Mundial de la Salud (WHO, World Health Organization) para realizar y concluir estudios que permitieran establecer metas y límites en los alimentos tratados o procesados por radiación ionizante, para los que también se

formaron Comités de Expertos y se auspiciaron aún mayor cantidad de proyectos internacionales de investigación científica al respecto.

En 1983 la Comisión del *Codex Alimentarius* del Programa Conjunto sobre Normas Alimentarias, de la Organización de Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO) y OMS, aprobaron en forma de Norma de carácter mundial las conclusiones sobre irradiación de los alimentos que brinda garantías a los gobiernos y a los consumidores respecto de la inocuidad y la eficacia de esta tecnología, elaborando un protocolo general para alimentos irradiados y un código de recomendaciones internacionales sobre el correcto uso de radiaciones en alimentos, iniciando así la base legal para la aceptación de alimentos irradiados. Así el Comité de Expertos creado por la OMS/FAO/IAEA basaron sus conclusiones en resultados de todos los proyectos conjuntos que se habían realizados concluyendo finalmente que los estudios de química de radiaciones y toxicología mostraron que los alimentos tratados con radiación no presenta efectos adversos, esto es, que “los alimentos tratados con radiación hasta la dosis de 10 kGy no representan riesgo toxicológico” para los consumidores (Josephson and Peterson, 1982).

Actualmente países Europeos, principalmente, están aplicando esta tecnología para el tratamiento de alimentos con fines comerciales y de preservación. La normatividad legal de cada país están siendo revisadas rápidamente en función de la producción y comercio interesado, y la tendencia es de homologación e integración misma en la Comunidad Europea.

La situación histórica de esta área en México es distinta. Las primeras investigaciones se realizaron en la UNAM donde un grupo del Centro de Estudios Nucleares (CEN) participó en la década de 70-80 en los proyectos de alimentos irradiados patrocinados por la Agencia Internacional de Energía Atómica. En esos proyectos se utilizaron dos irradiadores un Gammacell 200, que ha sido todavía utilizado para la parte experimental de esta tesis, y un irradiador Gammabeam modelo 650 seco con contenedor de plomo como blindaje. Ese grupo cambió de proyectos del área por diversas razones. Hacia 1988, México construyó la primera planta de irradiación para el tratamiento de especias, alimentos secos, frutas, hortalizas y productos médicos. Esta planta de irradiación fue instalada en el Centro Nuclear "Nabor Carrillo" (Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares) de Salazar, en el Estado de México, con fines de esterilización de productos de materias primas comestibles.

Sin embargo, las investigaciones de los alimentos en México están enfocadas más al área biotecnológica y de nuevos procesos bioquímicos, en donde se han generado grupos y Centros de investigaciones dedicados a las conservaciones tradicionales y mejora de los alimentos. Hoy día el Instituto de Ciencias Nucleares UNAM (ex CEN) ha retomado el área de los alimentos irradiados contando con dos irradiadores gamma, estudiando los efectos de la radiación y detección de los alimentos de origen Mexicano generando así un proyecto largo y de colaboración con Instituciones nacionales y fuera del país.

En lo que respecta al aspecto normativo de la irradiación de alimentos, especias, condimentos así como materias primas y aditivos alimentarios en México fue aprobada una Norma en 1993, y se publicó en 1995 (NOM-033-SSA1-1993) donde se establecían los límites de dosis mínimas y máximas de irradiación permitidas en alimentos de especias y

condimentos, la cual aún resultaba insuficiente por aclarar las dosis en carnes rojas y blancas donde la incidencia de enfermedades transmitidas por los alimentos es alta en el país (De la Sancha Rivera, 2003). Sin embargo, la Norma referida fue derogada en el año 2004 y aún no se establecen criterios muy claros referentes a este aspecto normativo que es una prioridad en la salud de la población Mexicana.

En este rubro sería interesante investigar los aspectos legales y normativos para poner en práctica la nueva Norma que reemplazaría a la derogada en 2004, que se espera sea analizada y publicada pronto cuya importancia sea mayor probablemente para la exportación de frutas además de las especias en el futuro inmediato.

1.3.1. Fuentes de irradiación

Cuando se habla de irradiar un alimento se refiere al acto de exponer al mismo ante una fuente emisora de rayos gamma (normalmente ^{60}Co , el ^{137}Cs está casi en desuso), fuentes de electrones acelerados o de rayos X, éstos dos últimos se producen convencionalmente por aceleradores de electrones. La utilidad de los rayos gamma provenientes de ^{60}Co y ^{137}Cs , reside en que poseen una longitud de onda muy corta y una energía alta del orden de MeV. Esos fotones energéticos pueden atravesar los productos y envases y la ventaja es que estos no se vuelven radiactivos y por el contrario eliminarán los gérmenes patógenos. Los rayos gamma penetran el envase y el producto pasando a través de él sin dejar residuo alguno.

En el proceso por radiación, la cantidad de energía que permanece en el producto es insignificante y se retiene en forma de calor; el cual puede provocar un aumento muy

pequeño de temperatura entre 1 y 2 °C que se disiparán rápidamente del alimento o del envase que lo contiene (ICGFI, FAO/IAEA, 1999; Calderón, 2000).

La energía que la radiación ionizante imparte al alimento o que este absorbe al ser procesado por radiación, se le cuantifica como dosis absorbida. La unidad es el Gray (Gy), unidad adoptada por el Sistema Internacional de Unidades, y se le define en términos de energía como un joule por cada kilogramo de masa. Un Gy es equivalente a 100 rad (unidad en desuso); un rad era dosis absorbida también y equivale a liberar 100 ergios de energía en cada gramo de materia expuesta a la radiación (Navarrete y Cabrera, 1993; Martin and Harbison, 1993).

Cabe decir de paso, que los diseños de los irradiadores gamma dependen de las características de los alimentos o productos a irradiar. Los diseños para uso industrial ubican a irradiadores de hasta 4,000 000 Ci.

1.3.2. Finalidad y ventajas

Desde el punto de vista práctico la irradiación de los alimentos es un método más de conservación, que presenta dos cualidades básicas: alargar la vida media de anaquel del producto y aumentar las cualidades higiénico sanitarias del mismo constituyendo una alternativa para reducir las cargas bacterianas y eliminar microorganismos patógenos que ponen en peligro la salud del hombre o bien que llevan al deterioro de los mismos y consiste en la aplicación controlada de energía de radiación ionizante durante cierto tiempo, que es proporcional a la cantidad de energía que deseamos que el alimento absorba, esa energía proviene de una fuente de radiación permitida para tal efecto como los fotones gamma.

La ventaja principal de la irradiación de alimentos es que destruye las bacterias nocivas y otros microorganismos que pueden producir intoxicaciones por lo que resulta una tecnología segura para reducir el riesgo de las enfermedades transmitidas por alimentos.

Las ventajas y los efectos son (Diehl, 1995; Calderón, 2000):

- ✓ Retrasar la maduración y la germinación, prolongando así la duración de los alimentos.
- ✓ No se producen residuos tóxicos en el alimento, conservan su valor nutrimental, su calidad sensorial y hay pocos o ningún cambio fisicoquímico detectables.
- ✓ En el caso de alimentos frágiles, como el marisco o las bayas, la irradiación puede utilizarse para eliminar los microorganismos peligrosos y prolongar su conservación sin que se deteriore la textura del producto, como ocurre con tratamientos térmicos que ya no se aceptan en el comercio mundial.
- ✓ Evita o reemplaza el uso de tratamientos químicos que están prohibidos o en vías de serlo a partir del año 2015 como el óxido de etileno y antiparasitarios.

Entre las desventajas se pueden mencionar las siguientes:

- ✓ Se pierde una pequeña cantidad de algunas vitaminas, al igual que con otros métodos de procesado de alimentos como el enlatado y el secado.
- ✓ Puede producir ligeros cambios en color y textura de frutas sensibles a la radiación. En este sentido, esta tecnología de irradiación no puede mejorar la calidad de alimentos sensibles, ni tampoco prevenir contaminaciones que ocurran luego de la irradiación.

Cabe mencionar además que el efecto sobre las moléculas es tanto mayor cuanto mayor es su complejidad. Los ácidos nucleicos (material genético) son las moléculas más complejas de las células, por tanto la posibilidad de que sufran daños directos es muy elevada. Por otra parte, las moléculas de agua cuando son irradiadas dan lugar a radicales libres, con un marcado carácter oxidante ó reductor y elevada capacidad de reacción. La repercusión de estos radicales es tan importante que se considera que el efecto secundario es más intenso cuando es mayor el contenido acuoso (Calderón, 2000).

Algunos cambios indeseables producidos en los componentes de los alimentos a través de la radiación pueden ser controlados modificando o combinando factores: como atmósferas controladas o vacío, temperatura y la dosis de exposición. Para irradiar alimentos la dosis máxima permitida es de 10 kGy, dosis que varía en función del objetivo que desea lograr en el alimento. Para el caso de alimentos irradiados a las dosis permitidas únicamente se ha logrado identificar pocos o ningún cambio fisicoquímico que produzcan residuos toxicológicos o nutricionales, que no hayan sido observados con otros métodos de conservación, donde uno de los principales inconvenientes es la pérdida de algunas vitaminas poco estables a ese proceso como son: Vitamina A (retinol) y en menor escala B1, E (α -tocoferol) y C (ácido ascórbico); aunque la sensibilidad de éstas vitaminas depende de la complejidad del alimento y la solubilidad de las mismas (liposolubles o hidrosoluble), las pérdidas también pueden minimizarse irradiando al alimento congelado o en un empaque con atmósfera inerte como nitrógeno.

1.3.3. Propósitos de la irradiación

De acuerdo con la cantidad de energía depositada se pueden lograr distintos efectos. La Organización Mundial de la Salud (OMS) tiene la siguiente clasificación, según la dosis aplicada (ICGFI, FAO/IAEA, 1999):

- Dosis Baja (hasta 1 kGy): Se aplica para retardar los procesos fisiológicos, como maduración de frutas frescas y vegetales, además de controlar insectos y parásitos en los alimentos.
- Dosis Media (hasta 10 kGy): Para reducir microorganismos patógenos y de descomposición de distintos alimentos (*salmonella, lactobacillus, etc*); para mejorar propiedades tecnológicas de los alimentos, como reducir los tiempos de cocción de vegetales deshidratados; y para extender la vida en anaquel de varios alimentos (ciertas frutas, verduras y varios tipos de carne).
- Dosis Alta (superior a 10 kGy): Para esterilización de carne, pollo, mariscos y pescados, y otras preparaciones en combinación con un leve calentamiento para inactivar enzimas. Destrucción de microorganismos patógenos como *Sallmonella, Listeria, Estafilococos, Clostridium, etc.*

Existen además otros términos que definen el objetivo de la radiación (Josephson and Peterson, 1982) como son:

Radapertización: Tratamiento de los alimentos con una dosis de radiación suficiente para reducir el nivel de microorganismos para la esterilidad, de tal manera que prácticamente no se detecte ningún microorganismo (excepto virus) en el alimento tratado. Las dosis van de 20-45 kGy.

Raditización: Tratamiento de los alimentos con una dosis de radiación suficiente para reducir el nivel de patógenos no esporulados, incluyendo parásitos, hasta un nivel no detectable por cualquier método reconocido. La dosis está comprendida entre 2-8 kGy.

Radición: La dosis utilizada es suficiente para alargar la vida útil del alimento mediante la reducción sustancial de microorganismos esporulados. La dosis requerida está comprendida entre 0.4-10 kGy (Calderón, 2000).

Sin embargo el uso de la radiación de alimentos es de amplia utilidad y específica para determinado tipo de alimento, es decir que la dosis depende de las características propias del producto por ejemplo:

Producto	Dosis máxima	Finalidad de la irradiación
Productos pesqueros frescos y congelados.	a) 1 kGy b) 2.2 kGy	a) Control de infestación por insectos durante el almacenamiento. b) Reducir carga microbiana y reducir microorganismos patógenos.
Bulbos y tubérculos	a) 0.15 kGy	a) Inhibir germinación durante el almacenamiento (inhibición de brotes).
Cereales	a) 1 kGy b) 5 kGy	a) Control de infestación por insectos en el almacenamiento. b) Reducir la carga microbiana
Frutos frescos, vegetales y leguminosas	a) 1 kGy	a) Controlar infestación por insectos, reducir carga microbiana y retardar procesos de maduración
Espicias y condimentos	a) 1 kGy b) 10 kGy	a) Control de infestación por insectos. b) Reducir microorganismos patógenos.
Carne	a) 7 kGy	a) Controlar infestación por insectos, reducir carga microbiana y reducir microorganismos patógenos.

Las especias y condimentos que son valorados por sus propiedades de sabor, olor, color, y como potenciadores de sabores en la preparación de nuevos productos o alimentos más elaborados, son a menudo portadores de microorganismos adquiridos en el ambiente o las condiciones en las que se producen. Para que estos productos puedan ser empleados en la elaboración de otros, además de cubrir los parámetros de calidad requeridos, deben ser

inocuos, es decir libres de carga microbiana y microorganismos patógenos posibles de transmitir enfermedades o liberar toxinas.

Para los tipos de productos que presentan una alta sensibilidad a las pérdidas de sabor y aroma resulta ser un buen método de esterilización la radiación, debido a que no altera sus compuestos volátiles por ser éste un “proceso frío” de conservación, que permite una mejora en la calidad higiénico-sanitaria de las especias para su posterior utilización en otros productos, por estar libre de microorganismos patógenos o sustancias perjudiciales para el consumo humano, como lo son los productos fumigados con óxido de etileno que dejan residuos tóxicos en el producto haciéndolo nocivo para el consumidor y al medio ambiente, de ahí su prohibición inmediata en Europa.

La irradiación es un proceso seguro de conservación de alimentos que favorece el intercambio comercial de los productos irradiados al reducir el riesgo de transmitir enfermedades y prolongar su vida de anaquel. Aunque cabe decir que de ninguna manera la irradiación reemplaza a los procedimientos correctos de producción y manipulación de los alimentos, por lo que, debe llevarse a cabo bajo las mismas normas de seguridad utilizadas para cualquier otro tipo de alimento. Aunque es un hecho que generalmente las materias primas y los productos terminados irradiados no declaran en su etiqueta si han sido irradiados o no, decisión que contraviene a la ley; en los productos alimenticios tratados con radiación debe aparecer impreso en el etiquetado el símbolo radura de color verde, con la finalidad de llevar un control reglamentario de los productos alimenticios irradiados para cerciorarse de que el tratamiento se lleva a cabo de manera inocua y correcta, de conformidad con todas las normas y códigos de prácticas de higiene del *Codex Alimentarius* (CODEX STAN, 1983), así como para establecer un sistema de documentación que acompañe los productos alimenticios irradiados, de manera que en su

manipulación, almacenamiento y comercialización posteriores se pueda tomar en cuenta el hecho de que se han sometidos a irradiación; y finalmente para cerciorarse de que los productos alimenticios irradiados que son objeto de comercio internacional se ajustan a normas aceptables para el tratamiento de irradiación, razón por la que los etiquetados deben estar correctamente terminados. Todo ello con la finalidad de mantener la calidad e inocuidad de los alimentos, es decir mantenerlos aptos para el consumo.



Símbolo de radura para alimentos tratados o procesados por radiación.

Entre los productos alimenticios más frecuentemente irradiados se encuentran las hierbas y especias, frutas deshidratadas y frescas, verduras secas, arroz, papas, salsas y productos de complementos alimenticios.

1.4. Poliminerales en alimentos

Los alimentos contienen sólidos de origen natural, a los cuales se les denomina minerales (micronutrientes sólidos), que pueden ser portadores de información relativa a procesos de tratamiento que han sufrido los mismos, y que puede ser útil para establecer parámetros que sirvan para identificar la presencia de alimentos irradiados, ya que estando estos

presentes los minerales durante la irradiación guardan la información en forma de defectos en la red cristalina.

Los minerales, en condiciones normales, no tienen “fecha de caducidad”, lo que significa que esta información puede ser mantenida por largos periodos de tiempo y su lectura puede tener lugar meses o años después de que el tratamiento haya tenido lugar.

Dichos minerales se suelen agrupar según criterios químico-estructurales; es decir, se establecen distintas clases en función del anión o aniones predominantes en una estructura:

✦ Silicatos: Representan la combinación del silicio con átomos de oxígeno par formar unidades estructurales de tetraedros de SiO_2 solas o combinadas entre sí. Son el grupo de minerales más abundantes en la corteza terrestre, las estructuras de los silicatos están basadas en los grupos aniónicos tetraédricos $(\text{SO}_4)^{2-}$ estos grupos pueden presentarse en una estructura de forma aislada (nesosilicatos) o unidos entre sí por compartición de un vértice de oxígeno formando unidades dobles (sorosilicatos), ciclos (ciclosilicatos), cadenas (inosilicatos), planos (filosilicatos), o entramados tridimensionales (tectosilicatos). Los silicatos son clasificados de acuerdo al tipo o unidad estructural que forman las unidades tetraédricas (Hurlbut, 1997; Calderón, 2000; Diaz, 1976).

Tipo de unidad presente	Clasificación	Mineral representativo
Tetraedros aislados	Nesosilicatos	Olivino
Tetraedros dobles	Sorosilicatos	Epidota
Tetraedros en ciclos (3, 4 o 6)	Ciclosilicatos	Berilo, turmalinas
Cadenas simples	Ionosilicatos	piroxenos
Cadenas dobles		Anfiboles
Planos tetraedros	Filosilicatos	Micas
Tetraedros tridimensionales	Tectosilicatos	Cuarzo, plagioclasas(feldespatos Ca-Na , feldespatos potásicos)

El cuarzo (SiO_2) tiene una distribución de los átomos de silicio donde un átomo de oxígeno está entre cada par de átomos de Si. Como el Si y el O tienen diferentes electronegatividades, el enlace Si-O es polar. No obstante el cuarzo tiene gran dureza y el punto de fusión alto. Existen dos modificaciones del cuarzo, el tipo α , se forma a temperaturas inferiores a 573°C y cristaliza en la clase trigonal trapezoédrica del sistema hexagonal, esta modificación es la más común. El segundo tipo o modificación se llama cuarzo beta (β) y se forma a temperaturas entre 573 y 870°C , que al enfriarlo puede convertirse en cuarzo alfa, el cuarzo beta cristaliza en la clase hexagonal trapezoédrica y se encuentra en granitos y pórfidos y en algunas pegmatitas. Estas modificaciones se califican frecuentemente como cuarzo bajo y cuarzo alto respectivamente; aunque existen otras modificaciones del cuarzo, como la tridimita y la cristobalita que pueden verse atacadas por una solución de hidróxido de potasio. Generalmente presentan impurezas que pueden darles colores como amarillo, rojo, rosa, verde, azul y negro, que bajo algún tratamiento térmico desaparecen por recombinación de sus defectos. Algunas variedades del cuarzo generalmente presentan luminiscencia, y también propiedades piezoeléctricas.

En la naturaleza normalmente pueden encontrarse elementos nativos y óxidos también, que pueden clasificarse como sigue:

- Elementos nativos: Conjunto de elementos metálicos y no metálicos que pueden presentarse en la naturaleza como tales. El hecho más sobresaliente de los elementos nativos es que la estructura está formada solamente por una clase de átomos. Por ejemplo, oro (Au), plata (Ag).
- Oxidos: Conjunto de minerales formado por combinación del oxígeno con varios cationes, por ejemplo la periclasa (MgO) y el corindón (Al₂O₃).

Otros grupos de minerales presentes son sulfuros; galena (PbS), pirita (FeS₂), haluros; halita (NaCl), fluorita (CaF₂), hidróxidos; gibbsita [Al(OH)₃], carbonatos y nitratos; calcita (CaCO₃), magnesita (MgCO₃), por mencionar algunos.

1.4.1. Identificación de poliminerales

En las plantas o en la vegetación normalmente se les adhieren o bien absorben minerales diversos del suelo directamente donde nacen y crecen. Cuando las hojas, tallos, flores, tubérculos, etc., se pueden ver expuestos a alta radiación, es muy común que sus minerales o poliminerales absorban cierta cantidad de energía que será de suma importancia para la detección de los alimentos irradiados. Dado que la detección de los alimentos dependerá de los tipos de minerales que se encuentran presentes entonces es muy importante también identificar a los minerales presentes. La identificación de los poliminerales puede realizarse por cualquier procedimiento de caracterización de sólidos

ya sea por métodos ópticos como absorción, emisión, excitación, microscopía electrónica de barrido; o bien por técnicas de difracción como rayos X o de electrones; y/o espectroscopías como Raman y Resonancia Magnética Nuclear. Una de las técnicas más utilizadas, por su sencillez y rapidez, para la caracterización de minerales, es sin duda la difracción de rayos X (DRX).

La difracción de rayos X permite identificar cualitativa y cuantitativamente los compuestos cristalinos, y se refiere a la dispersión de los rayos X por los iones o átomos de un sólido cristalino (Cullity, 1978). Un patrón de difracción de rayos X es producido por interferencias de las ondas asociadas a los rayos X, el proceso se realiza cuando un haz de electrones acelerados desde el cátodo son frenados en el ánodo emitiendo así rayos X que al incidir en el blanco-objeto excitan a los átomos de este. La primera secuencia origina un espectro continuo mientras el segundo da origen a líneas agudas que se ubican en longitudes de onda bien definidas. La DRX es el método más preciso para determinar longitudes de onda y los ángulos de enlace de las moléculas de los compuestos generando espectros que muestran la densidad y longitud de onda del cristal que está emitiendo. Los patrones de difracción de rayos X son únicos para cada sustancia cristalina, por lo que es posible deducir el ordenamiento y finalmente la identidad química de una sustancia al hacer coincidir los espectros de la difracción con la de referencia que usualmente están en forma de bases de datos que tienen hoy día los equipos de difracción comerciales que normalmente tienen un monocromador de grafito y un filtro de Ni para radiación $\text{CuK}\alpha$, los patrones de DRX se comparan con los archivos de datos obtenidos de los polvos de difracción de los compuestos cristalinos de interés.

Actualmente existen alrededor de 60,000 sustancias analizadas en el Powder Diffraction File del Joint Committee on Powder Diffraction, cuyas composiciones se han obtenido a través de la identificación por DRX. Entre ellas están algunas especias, como el caso del Pimentón. Para la composición del Pimentón de origen Español se ha encontrado la siguiente composición mineral: en primer lugar cuarzo como la fracción mineral mayoritaria, seguida de feldespato Ca-Na, feldespato potásico y calcita. En el caso del Pimentón Mexicano se ha encontrado cuarzo solamente, de ello se dice más en el siguiente capítulo.

Por lo pronto diremos que el cuarzo, es un anhídrido silícico SiO_2 , que cristaliza en el sistema trigonal y es de los minerales más abundante de la corteza terrestre, presentándose en numerosas formas cristalinas, y elemento esencial de gran número de rocas magmáticas, metamórficas o sedimentarias (Hurlbut, 1997; Calderón, 2000). Mientras que la calcita es un carbonato de calcio natural cristalizado, y feldespatos constituidos químicamente por aluminosilicatos de Na, K, Ca y Ba, que forman uno de los grupos más abundantes en la litósfera, destacando la ortosa y las plagioclasas como sus constituyentes principales. Este grupo mineral de feldespatos son elementos fundamentales de las rocas ígneas y metamórficas que pueden ser utilizados como materia prima en la industria cerámica y cristalería. Los minerales presentes en alimentos siempre serán diferentes y variarán según la región, la composición química del suelo en el que haya crecido la planta, y también dependerá del metabolismo de la misma.

En este trabajo de tesis, identificación de la composición de la fase polimineral de las muestras de Pimienta negra y Pimentón fueron obtenidas por DRX y son expuestas en la sección de resultados.

1.5. Interacción de la radiación con el medio material

La materia es radiactiva cuando los núcleos atómicos emiten partículas subatómicas o radiación electromagnética sin masa ni carga, teniendo lugar un intercambio de energía al mismo tiempo. El Proceso por el cual los núcleos emiten partículas o rayos, perdiendo masa o únicamente energía, y convirtiéndose en otro elemento o cambiando solo su estado de energía del mismo elemento, es llamado decaimiento radiactivo. Existen en la naturaleza elementos radiactivos, constituidos principalmente por elementos pesados es decir con gran número de protones y neutrones o número de masa, sin embargo un elemento puede hacerse radiactivo cuando captura un neutrón incrementando así su masa atómica.

Las radiaciones emitidas por el núcleo atómico son básicamente: partículas α , que consiste de 2 neutrones y 2 protones, por lo que son considerados como núcleos de helio con masa de 4 una y 2 cargas positivas, las partículas β de carga negativa o positiva; las partículas β^- es un electrón emitido por el núcleo y transforma un neutrón en protón y las partículas β^+ son emitidas cuando un protón se transforma en neutrón, y por último los rayos γ que es la radiación utilizada para la conservación de alimentos y sobre la cual enfocaremos nuestra atención; son radiaciones electromagnéticas con longitud de onda pequeñas y en consecuencia con gran energía. La energía emitida en la radiación γ proviene de la excitación o transición entre los niveles de energía emitidas por el núcleo de los átomos (Navarrete y Cabrera, 1993).

Debido a su corta longitud de onda y alta energía, la radiación gamma puede propagarse e interactuar con la materia en general, siendo capaces de liberar electrones, esto es

ionizar, y dependiendo del medio de interacción se formarán iones o radicales libres muy reactivos que pueden agregarse y formar nuevos compuestos, principalmente en un medio acuoso. La radiación ionizante es por tanto, otra forma de ionizar átomos o moléculas para llevar a cabo reacciones. Esto es, que al incidir la radiación gamma sobre el material se provocan también dos efectos inmediatos: ionización o excitación. Para el caso con ^{60}Co el efecto producido con mayor probabilidad es la ionización, es decir que al ionizar puede formar iones dentro de un material, quitando electrones de los átomos o iones que constituyen la materia.

Los rayos γ son frecuentemente llamados fotones cuando se consideran como paquetes de energía, emitidos por un núcleo radiactivo al decaer lo que hará que ese núcleo se convierta en otro elemento con otro estado de energía, proceso denominado como decaimiento radiactivo dicho decaimiento se cuantifica por las vidas medias, que en el caso de ^{60}Co posee un vida media de 5.271 años, lo que significa que en ese periodo se reducirá a la mitad el número de átomos radiactivos.

Para alcanzar su estado base el ^{60}Co decae a ^{60}Ni mediante la desintegración vía emisiones β^- de 0.318 MeV que permite generar dos fotones gamma de energías de 1.33 y 1.17 MeV. Estos dos fotones energéticos permiten utilizar esa energía para las aplicaciones y experimentos como los de esta tesis.

Cuando los fotones gamma o los rayos X incide con la materia, la energía alta que llevan la pueden transferir a los electrones del medio con el cual interaccionan; y como consecuencia de la absorción de la energía de la radiación gamma con intervalo de KeV a

MeV (cerca a 1 MeV), esos tres mecanismos son: 1) Efecto fotoeléctrico, 2) Efecto Compton, y 3) Producción de pares. De los tres, el efecto Compton es el de mayor importancia el cual se lleva a cabo en un amplio intervalo de energía hasta 10 MeV, seguido de la creación de pares y por último el efecto fotoeléctrico.

1. Efecto fotoeléctrico: Producido por radiaciones electromagnéticas de baja energía (menores a 0.1 MeV), donde el fotón que interacciona como paquetes de energía $h\nu$ es cedida en su totalidad a un electrón que es liberado del átomo desde una capa exterior al núcleo, haciendo que este salga a cierta velocidad, perdiendo así energía y produciendo iones. La energía de los fotones es $h\nu$ y cuanto mayor es la frecuencia mayor es la energía, ya que la frecuencia es lo que controla la energía de los electrones. Por ello el fotón incidente debe tener mayor energía que la de enlace electrón-núcleo para poder desligar al electrón del potencial coulombiano que lo une al núcleo.
2. El Efecto Compton: Se produce en un intervalo de mayor energía que el efecto fotoeléctrico, que va de 0.1-10 MeV en medio acuoso y tiene lugar cuando un fotón choca con un electrón, ambos pueden ser desviados formando un ángulo con la trayectoria de la radiación. El fotón incidente cede parte de su energía al electrón y sale del material con menor energía, una mayor longitud de onda en consecuencia con mayor frecuencia, con mayor probabilidad de incidir sobre electrones.
3. Producción de pares: Se produce en un intervalo de energía menor a 10 MeV, como en el caso del plomo. Dado que la energía del rayo γ incidente es muy alta, se requiere que la energía del fotón γ incidente sea mayor a 1.02 MeV, la cual al ser

absorbida por la materia se transforma en masa y produce dos partículas β , una negativa y una positiva. El negatrón a su vez causa ionización y el positrón existe hasta que interacciona con otro electrón para aniquilar el par.

Sin embargo, uno de los efectos de suma importancia en la interacción de la radiación ionizante con la materia, son los defectos provocados por la ionización principalmente además de la excitación en los compuestos minerales.

1.6. Métodos para detectar alimentos irradiados

Es importante estudiar fenómenos y desarrollar metodologías a partir del comportamiento de los minerales principalmente que permitan diferenciar entre alimentos irradiados y no irradiados. Los métodos de detección se agrupan de acuerdo a características comunes y tipos de alimentos (Calderón, 2000):

1. Métodos del ADN	
2. Métodos biológicos y microbiológicos	<ul style="list-style-type: none"> a. Medidas de epifluorescencia b. Tests específico: ELISA c. Métodos histoquímicos d. Resistencia a la oxidación e. Bacterias resistentes a la radiación y radiosensibilidad.
3. Métodos Químicos	<ul style="list-style-type: none"> a. Determinación de hidrocarburos volátiles b. Determinación de o-tiroxina c. Determinación de ciclobutanonas d. Determinación de carbohidratos e. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) f. Electroforesis de proteínas g. determinación de grupos sulfhídricos
4. Métodos Físicos	<ul style="list-style-type: none"> 1) Sólidos <ul style="list-style-type: none"> a. Resonancia de espín electrónico b. Luminiscencia 2) Sistemas hidratados <ul style="list-style-type: none"> a. Medidas de viscosidad b. Calorimetría diferencial de barrido(DSC) c. Análisis por difracción de rayos X.

Un método de detección útil, debe ser específico para la radiación, es decir, no debe haber otros procesos que produzcan los mismos cambios en los alimentos. El cambio inducido debe ser medible y detectarse durante la vida útil del alimento. El método debe permitir cuantificar la “dosis absorbida” por el alimento, bajo que condiciones fue irradiado, el tipo de irradiación al que fue sometido, razón de dosis, disminución de las señales, temperatura y además que pueda aplicarse a una gran variedad de productos alimenticios.

De la clasificación de los métodos para la detección de alimentos irradiados, de ellos, el de mayor interés aquí es el de luminiscencia de los métodos físicos y específicamente en sólidos, en los que se puede considerar que generalmente cuando la radiación (rayos X, rayos gamma, electrones, ultravioleta, etc.) incide sobre un material, parte de la energía es absorbida por el medio y posteriormente puede ser reemitida bajo determinada excitación, con una longitud de onda (λ) mayor que la incidente, siendo dicha λ característica de la sustancia luminiscente y no de la radiación incidente, y además dicha excitación es capaz de estimular en el material una respuesta en forma de fotones luminosos, normalmente en el visible, ultravioleta o infrarrojo, es decir que bajo ciertas circunstancias el material emite luz, a lo que se le conoce como luminiscencia, que se puede detectar en el laboratorio.

Existen diferentes maneras de provocar la emisión de luz, dependiendo del tipo o modo de radiación utilizada para excitar el material y ésta va descrita con un prefijo al término luminiscencia el cual indica que el material recibe determinado tipo de energía para estimular por relajamiento o bien liberar la energía acumulada (Mahesh et al, 1989). Por ejemplo; la fotoluminiscencia (excitación por fotones ópticos: UV, IR), electroluminiscencia (por campo eléctrico), sonoluminiscencia (ondas de sonido), termoluminiscencia (emisión

acelerada térmicamente), etc. En el caso de que un sólido emita luminosidad al mismo tiempo que se está ionizando se dice que el material presenta fluorescencia, pero si la re-emisión toma cierto tiempo se habla de que el sólido es fosforescente.

Se puede definir la fluorescencia (McKeever, 1985) como el fenómeno luminiscente donde la luz es emitida en un tiempo menor de 10^{-8} s después de la absorción de la radiación, y ésta emisión fluorescente tiene lugar simultáneamente con la absorción de la radiación y se detiene inmediatamente al cesar la radiación que provoca la ionización. Mientras que la fosforescencia está caracterizada por un retraso entre la absorción de radiación y el tiempo para alcanzar la intensidad máxima. Tiene lugar en tiempos mayores de 10^{-8} s y se observa aún después de remover la fuente de excitación. Esta situación inicia cuando un electrón es excitado de un estado inicial E_0 a un estado metaestable E_m (trampas de electrón en la zona prohibida de energía ó gap), del cual no regresa al estado inicial hasta que se le proporcione suficiente energía para excitar y liberar al electrón para hacer que éste regrese a un estado inicial con la subsecuente emisión de luz, $h\nu$. Para la fosforescencia con tiempos de recombinaciones mayores a 10^{-8} s hay una división en dos periodos de tiempo; el tiempo corto menores a 10^{-8} s y el periodo largo de recombinaciones mayores a 10^{-4} s, en el cual aparece el fenómeno de la termoluminiscencia en donde el periodo de recombinaciones abarca un intervalo más amplio de minutos hasta 4.6×10^9 años, situación que permitirá identificar a los alimentos irradiados.

1.7. Los defectos en los sólidos

En el caso de la termoluminiscencia (TL), de interés en este trabajo, es un fenómeno que consiste en la emisión de luz, cuando se calienta un material, generalmente un sólido de naturaleza aislante previamente irradiado. A diferencia de otros tipos de procesos luminiscentes, la termoluminiscencia es una emisión térmicamente estimulada, que se produce en un sólido con posterioridad a la absorción de una energía previa como lo es la radiación gamma. La luz emitida procede de ciertos minerales inherentes a la muestra, y la intensidad de la emisión de luz, es proporcional a la dosis recibida. La luz emitida procede de las recombinaciones de las cargas debido al calentamiento paulatino de la muestra de mineral sólido.

Dado que el fenómeno de termoluminiscencia está asociado a los sólidos expuestos a la radiación, resulta de gran importancia el analizar sus comportamientos ante la radiación ionizante.

Aquí diremos que el término sólido se aplica a sustancias elásticas rígidas, no solo cuando se les somete a fuerzas hidrostáticas, sino también a esfuerzos de tensión y se dividen en dos categorías los amorfos y los cristalinos; éstos últimos se caracterizan por una periodicidad casi perfecta en su estructura atómica, esto es que los átomos están arreglados periódicamente.

Un sólido cristalino ideal está formado por un arreglo ordenado de átomos, y la red cristalina puede generarse repitiendo indefinidamente en todas direcciones un arreglo elemental. La estructura cristalina específica que ha de tomar el sólido, depende de

factores como las fuerzas de unión o atracción que mantienen unidos a los átomos, siendo precisamente ese tipo de fuerza lo que permite clasificar a los sólidos cristalinos en metálicos, covalentes e iónicos. Cabe decir que algunos sólidos que están presentes en los alimentos se les llama *propios* cuando forman parte natural, y *extrínsecos* cuando no forman parte esencial del alimento; que pueden ser agregados intencionalmente como por ejemplo el NaCl, y puede hablarse de “contaminantes” cuando se incorporan de forma indeseable al alimento durante su elaboración o tratamiento.

Cuando la radiación ionizante interacciona con la materia, hemos dicho que ocurre la ionización de los átomos o moléculas. Ese efecto puede explicarse ayudándose con la teoría de bandas de los sólidos (Dekker, 1968), donde se modela que los electrones más alejados del núcleo conforman una banda de conducción, y los cercanos al núcleo conforman una banda de valencia. Al ionizarse el material, los electrones generados tienden a viajar hacia la banda de conducción del sólido y los huecos por la banda de valencia, hasta que se estabilizan en trampas que pueden ser iones del mismo material. El concepto de trampa está muy ligado al de defecto, en realidad una trampa es un defecto capaz de atrapar electrones o huecos (Dekker, 1968). Diremos que en general un defecto en un sólido representa cualquier anomalía composicional, estructural o vibracional presente en un cristal, esta última no puede predecirse por la teoría clásica del cristal reticular.

Antes de seguir, nos detendremos para decir que los defectos en un sólido normalmente, se clasifican en función de la dimensión o número de átomos o moléculas que afectan, así existen:

- a) Defectos puntuales: Defectos que afectan un átomo o a un número muy reducido de ellos. Y éstos a su vez se clasifican en:
 - i) Intrínsecos. Tiene lugar en un cristal con una composición química definida y son considerados como propios o característico de esa estructura. Estos pueden ser a su vez de tipo *vacantes* (iónica, catiónica y electrónica), *intersticial* (átomos en posición no equivalente) y *antisitio* (ión en posición equivocada).
 - ii) Extrínsecos. Implica la existencia de átomos extraños en la red. Por ejemplo la presencia de impurezas (normalmente en cantidades de ppm) intrínseca o intencional.
- b) Lineales: Afectan a una fila reticular de átomos del sólido.
- c) Planares: Representan una anomalía que afecta a un plano reticular.
- d) Tridimensional: Afecta a un conjunto de átomos o a parte de la estructura cristalina.

Se puede establecer como un defecto tipo vacante aquel que simplemente representa la ausencia de un átomo o ión en una red cristalina; este átomo o ión puede estar cargado negativamente (anión) o positivamente (catión). Su ausencia viene considerada en el nivel electrónico como la presencia de un exceso de carga positiva o, lo que es lo mismo, la aparición de un hueco (Calderón, 2000).

Por su parte la radiación genera también defectos, éstos pueden ser de tres tipos:

- a) Defectos electrónicos; consisten en la absorción de la energía, produciendo ionización en átomos o impurezas de cristal. Las impurezas pueden ser iones monovalentes, o de varias valencias presentes.

- b) Iónicos; originados por desplazamientos de los iones o átomos de la red, por ejemplo la formación de vacancias o ausencia de átomos en la red, la agregación de vacancias y los defectos intersticiales (iones o impurezas fuera de su posición) y
- c) De gran extensión; electrones atrapados en vacancias y dislocaciones.

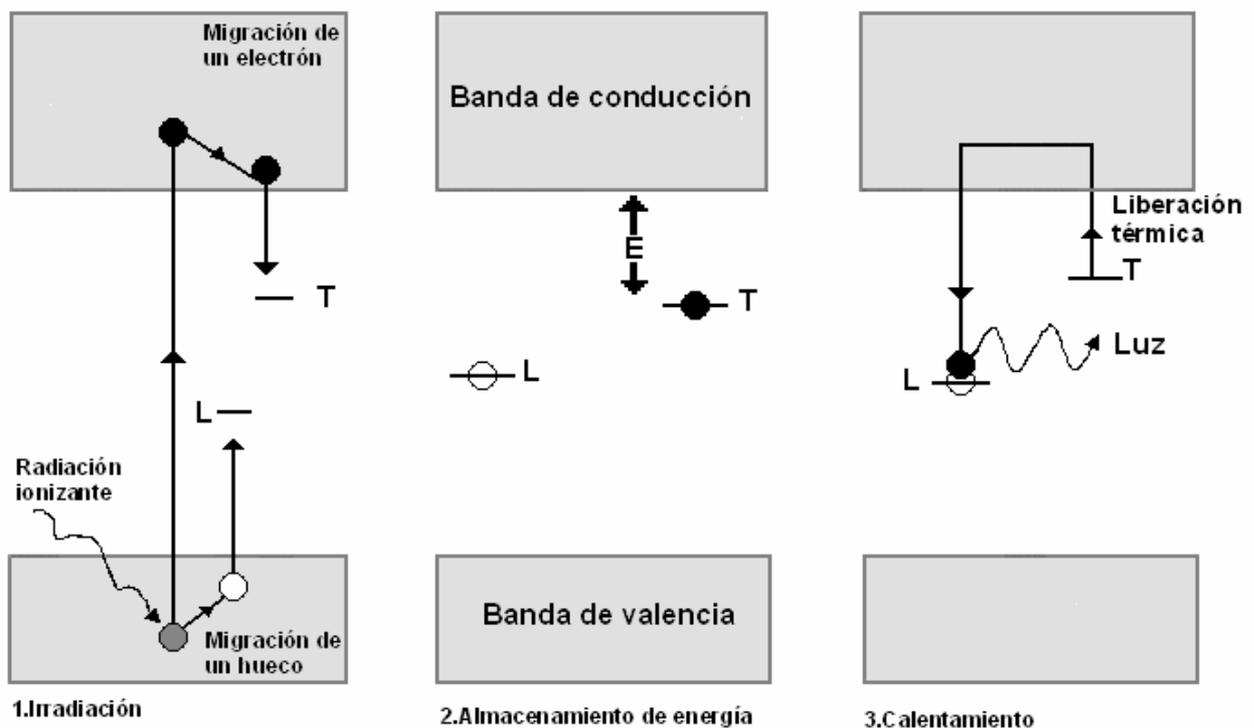
Volviendo, la interacción de la radiación con el sólido provocará la generación de defectos cuya importancia en los poliminerales de las muestras de Pimienta y Pimentón; radica en que podemos estimular con calor la recombinación de los defectos para obtener una emisión termoluminiscente que ayudará a determinar si el alimento está o no irradiado y analizar el comportamiento TL de las muestras sólidas de dichos alimentos.

Los poliminerales de los alimentos presentan iones o impurezas en sus estructuras y estos se verán reflejados en su emisión termoluminiscente para la detección de alimentos irradiados. En los sólidos se supone que las impurezas se localizan en una zona llamada banda prohibida o gap, que es donde se llevan a cabo las recombinaciones, y ésta banda está localizada entre la banda de conducción y la banda de valencia conformada por los electrones más cercanos al núcleo y que requieren de mayor energía para ser ionizados o arrancados del átomo.

1.8. Fenómeno de termoluminiscencia (TL) en el sólido

Como se ha dicho, los defectos pueden ser causados por la radiación ionizante debido a la ionización, y otros defectos también pueden estar presentes como impurezas naturales o agregadas intencionalmente en la región de banda del gap del material, que puede ser por ejemplo el cuarzo que está presente en las muestras aquí estudiadas.

Los electrones liberados por el efecto de la ionización, algunos quedan retenidos o atrapados en los defectos o trampas del cristal, y no pueden liberarse a menos que se les proporcione cierta cantidad de energía, lo cual puede conseguirse por excitación térmica o lumínica. La recombinación ocurre cuando en el laboratorio puede incrementarse la temperatura de la muestra, y cuya recombinación de los defectos emitirán luz que será detectada en el equipo. Ese proceso de ionización, atrapamiento y liberación o recombinación de defectos, se explica en el siguiente diagrama:



Modelo del fenómeno de TL en un cristal. 1). Exposición a la radiación ionizante, 2). Almacenamiento de energía, la trampa del electrón (T) es menos estable durante el calentamiento y el hueco es el centro emisor o luminiscente (L), 3). La trampa del hueco se vuelve inestable durante el calentamiento y se lleva a cabo la recombinación electrón-hueco, produciendo fotones (Mahesh K., Weng P.S., Furetta C., 1989).

En el paso 1 se expone el material a la radiación y se ioniza, enseguida se generan los defectos; los electrones migran en la banda de conducción y los huecos correspondientes van en la banda de valencia, se dice que se han generado los pares electrón-hueco. En el paso 2 las trampas retienen o estabilizan a los defectos, es decir absorben energía que es proporcional a la cantidad de defectos atrapados. Se distinguen así las trampas (cercas a la banda de conducción) y los centros luminiscentes que serán los más cercanos a la banda de valencia. Enseguida viene un periodo de tiempo en el que los pares electrones-huecos pueden estar estables, sin recombinarse, a menos que el medio ambiente lo provoque por aumento de temperatura o por luz externa que puede excitarlos y desatracar o liberar a los defectos que están retenidos por las trampas. En el paso 3 finalmente si el experimento o la naturaleza provoca un calentamiento del material cristalino donde están los defectos estabilizados, entonces se tiene la liberación de los defectos o cargas que podrán recombinarse con un centro luminiscente o bien con otros tipos de defectos más complejos generando así la emisión paulatina de luz que puede detectarse, que se conoce como curva de brillo.

La detección termoluminiscente de las intensidades de las emisiones o curvas de brillo y el comportamiento, dependerán generalmente de la dosis (Favalli et al, 2006) al que se expone el polimineral o el sistema policristalino, también de las condiciones ambientales tales como la temperatura y la luz ambiental (Cruz-Zaragoza et al, 2006) factores que deben cuidarse pues pueden provocar la pérdida de las señales TL.

En general, la intensidad de la emisión lumínica será proporcional al número de electrones o cargas atrapadas, y éstos a su vez dependen de la magnitud de la dosis que ha recibido el material expuesto a las fuentes radiactivas. Si los defectos se

recombinan por inestabilidad del material mismo a temperatura ambiente, entonces se habla de pérdida de termoluminiscencia que se conoce como fading. El fading puede provocarse ya sea por el medio ambiente, la naturaleza de la composición del material o por los tamaños de partículas (Teuffer, 2005), por re-irradiaciones, por luz ambiental (Torres, 2006) o bien puede ser provocado por calentamiento controlado. Esta característica de fading, o las veces que se reproducen las mismas señales luminosas o TL a las mismas dosis, es interesante estudiarlas para determinar cuidadosamente las propiedades y comportamiento termoluminiscente del material de interés en los alimentos, las cuales son de interés en el presente trabajo de tesis.

La luz emitida suele representarse en función de la temperatura aplicada al sistema dando lugar a una curva conocida con el nombre curva de termoluminiscencia (TL), representa las distintas recombinaciones de los pares electrón-hueco que, almacenados en el sólido en distintas trampas y diferentes energías de activación, tiene lugar en el mismo. Cuando al sistema se le incrementa la temperatura de forma creciente y uniforme la forma de la curva de TL es el resultado de varios factores que pueden influir en la misma como la velocidad de calentamiento, tamaño de partícula de la muestra, dosis de radiación utilizada, tratamiento previo dado a la muestra, entre otros parámetros que pueden variar la forma de la curva TL. Debido a lo anteriormente mencionado, es muy importante considerar esos factores principalmente ambientales, para llevar al cabo la detección de los alimentos que son expuestos a la radiación controlada.

CAPITULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En esta sección se explica la parte experimental desarrollada en esta tesis, cuyo fin es obtener resultados para el estudio o detección por termoluminiscencia (TL) de muestras de Pimienta negra (*Piper nigrum L.*), y Pimentón rojo (*Capsicum annuum L.*). Para ello se mencionan los materiales, equipos y la metodología que hicieron posible el estudio. La metodología se describe en mayor detalle para mostrar los pasos que se siguieron y se mencionan las dosis de irradiaciones en los irradiadores gamma, así también se describe de manera general el equipo lector TLD 3500 que permitió leer las muestras y capturar los datos para el análisis. Las muestras de este estudio fueron de tipo comercial y donadas directamente por la industria de condimentos deshidratados en polvo.

2.1. Material, reactivos y equipo

- Vasos de precipitados de 150, 250 y 1000 mL
- Matraz Erlenmeyer de 500 mL
- Probetas de 100, 250 y 1000 mL
- Pipetas de 10 mL
- Pipetas Pasteur
- Vidrios de reloj
- Cajas petri de vidrio
- Agitadores de vidrio
- Matraz bola de 600 mL
- Propipetas
- Espátulas
- Pizeta
- Cronómetro
- Mortero de ágata
- Viales con tapa esmerilada
- Parrillas de agitación Osyma Thermolyne
- Agitadores magnéticos
- Balanza digital Ohaus
- Canastilla de calentamiento
- Torre para destilación fraccionada
- Condensador de vidrio
- Cribas de No.100, 200 y 270 (tamaño de poro 149, 74 y 53 μm)
- Discos de aluminio
- Alcohol etílico ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) reactivo Baker.
- Agua bidestilada.
- Peróxido de hidrógeno (H_2O_2) al 30% reactivo Baker.
- Acetona reactivo Baker (q.p.)

- Sonicador Marca Branson 3210R-MT (117volts, 120wats)
- Irradiador Gammabeam modelo 651PT tipo alberca profunda con ^{60}Co
- Irradiador Gammacell-200 autoblandado con ^{60}Co
- Lámpara de luz ultravioleta (UV) de vapor de mercurio de $218 \mu\text{W}/\text{cm}^2$, modelo OS-9286, 120 VAC/60 Hz, marca Pasco Scientific
- Lector termoluminiscente modelo Harshaw TLD3500.

2.2. Preparación de las muestras

Se eligieron muestras Mexicanas de Pimienta y Pimentón que se comercializan en la industria de condimentos y especias. Estas muestras estaban secas y molidas, es decir que provienen de la industria antes de comercializarse, mismas que fueron donadas al laboratorio para su estudio.

a) Extracción: Para la extracción de los poliminerales de ambas muestras; pimienta negra y pimentón se realizó mediante la técnica de par de disolventes. Se pesaron 30 g de cada especia en un vaso de precipitados de 1 L, simultáneamente se preparó una solución etanol/agua en una proporción 70:30 respectivamente, de la cual se adicionaron 600 mL a la muestra seguido de agitación constante por más de 12 horas hasta obtener en el fondo del vaso un precipitado inorgánico que es el polimineral, y se decantó la solución.

La solución acuosa se destiló para recuperar el etanol. El sedimento se colocó en un vidrio de reloj y fue lavado con H_2O_2 al 30%, enseguida se decantó el H_2O_2 y se lavó el sedimento con agua bidestilada. La materia orgánica que quedaba junto con los poliminerales se eliminó por decantación hasta obtener el polvo del polimineral. Los poliminerales libres de materia orgánica, se lavaron con acetona y se secaron por 24 horas. Se pesó el polimineral para obtener el rendimiento de 0.08-0.1% para la Pimienta negra y alrededor de 0.24% para el Pimentón rojo.

b) Homogenización del tamaño de partícula (10, 53, 74 y 149 μm): Los poliminerales obtenidos se separaron en cuatro lotes para cada muestra de pimienta y pimentón. En el caso del menor tamaño de partícula, inicialmente el polimineral se pasó por el tamiz No. 270 (53 μm) para conseguir un tamaño más homogéneo de las partículas y se molieron en un mortero de ágata. para lograr el tamaño de 10 μm se utilizó el método propuesto por D. W. Zimmerman (Zimmerman, 1971). El polimineral se colocó en el baño de agua en un equipo de ultrasonido y se decantó la emulsión de acetona-poliminerales, la emulsión se evaporó a temperatura ambiente lográndose partículas de tamaño de 10 μm . Para obtener los tamaños de partícula de 53, 74 y 149 μm se pasaron los poliminerales obtenidos por mallas números 270, 200 y 100, respectivamente.

2.3. Identificación de los poliminerales de la Pimienta negra y Pimentón rojo

Se prepararon las muestras de tamaño de 10 μm y se pesaron 0.5 g para la realización de los difractogramas por difracción de rayos X (DRX). Los difractogramas de ambas muestras se obtuvieron en el Laboratorio de Radioquímica, Datación y Química Agrícola de la Universidad Autónoma de Madrid, laboratorio a cargo del Dr. Tomás Calderón. Los espectros obtenidos mostraron picos agudos que indican la presencia de mineral altamente cristalino que está presente en las muestras de Pimienta negra y Pimentón rojo. Los difractogramas se muestran en el capítulo de resultados. Se usó un difractómetro Siemens modelo 5000 con una velocidad de 1 $^\circ/\text{min}$ en el registro de los parámetros del difractograma correspondiente. Los difractogramas fueron comparados con los archivos de la American Standard of Test Materials (ASTM) que tiene ya integrado este equipo en su librería de comparaciones. Los resultados

mostraron que el cuarzo está en 100% en las muestras de poliminerale de Pimienta negra y en Pimentón rojo, aunque cabe decir que existe la posibilidad de que otros minerales estén presentes en ínfimos porcentajes pero éstos no fueron detectados en este equipo.

2.4. Irradiación de las muestras de poliminerale

Se utilizaron dos irradiadores gamma del Instituto para irradiar todas las muestras de poliminerale de la Pimienta negra y Pimentón rojo.

a).- Irradiación a dosis bajas (1-160 Gy). Para realizar la irradiación de los poliminerale de las muestras de pimienta y pimentón se calculó el tiempo de exposición adecuado para alcanzar la dosis deseada, utilizando el valor de la razón de dosis del Gammacell 200, que fue de 0.65 Gy/min para el mes de Abril 2005.

i) Respuesta TL: Se colocaron 4 mg de polimineral por duplicado en discos de aluminio de 5 mm de diámetro y 1 mm de altura, cada muestra por duplicado y con una gota de acetona para tener homogeneidad en la base del disco. Las muestras fueron colocadas en un porta-muestras de cartón con compartimentos en el interior conservando las mismas posiciones en la cámara del irradiador autoblandado. Las muestras de pimienta y pimentón se expusieron en el irradiador Gammacell-200 (Figura 1), logrando un intervalo de dosis de 1-160 Gy para generar las curvas de la respuesta TL correspondientes.

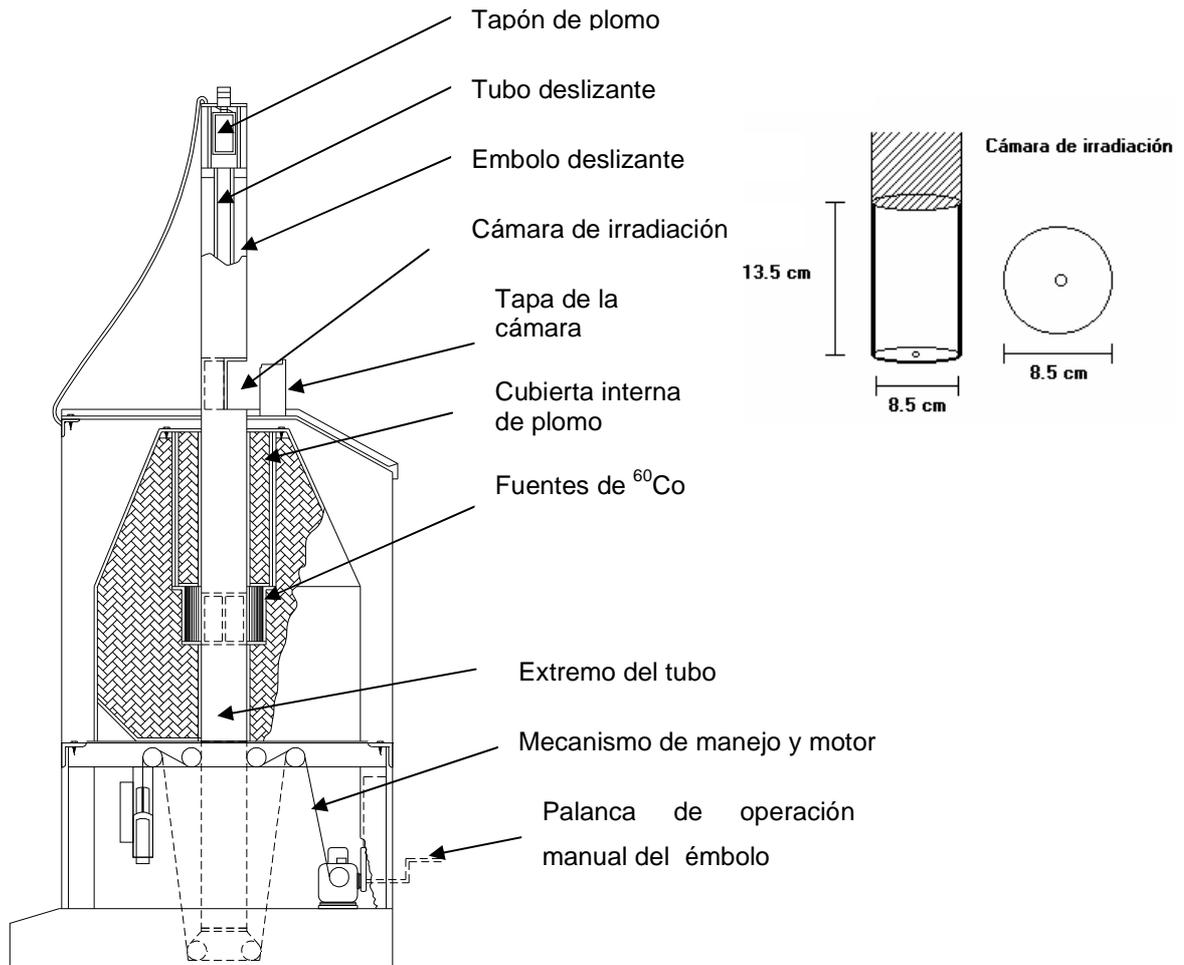


Figura 1. Diagrama del Gammacell-200 con fuentes radiactivas de ^{60}Co .

ii) Reproducibilidad de las señales TL: Se realizó una serie de irradiaciones de las muestras a la dosis de 3 Gy en el Gammacell-200 con el fin de buscar la reproducibilidad de las señales TL de los poliminerales de la pimienta y pimentón. Se eligió el tamaño de 10 μm para cada muestra y se irradiaron diez veces sucesivas en el irradiador a 3 Gy y se leyeron en el equipo termoluminiscente Harshaw TLD 3500.

iii) Decaimiento o fading de las señales en días: Se eligió el tamaño de partícula 10 μm de una cantidad de 13 mg de Pimienta y Pimentón. Estas fueron pesadas en

tubos de ensaye e irradiadas a 80 Gy en el Gammacell 200. Inicialmente se realizaron lecturas de referencia sin irradiar y luego una irradiada. Posterior a esto la cantidad de muestra irradiada se almacenó en condiciones de total ausencia de luz para evitar cualquier alteración de la información termoluminiscente de las muestras irradiadas. Conforme pasaban los días se tomaron las lecturas de la señal TL de las muestras irradiadas del polimineral de la Pimienta y el Pimentón. Periódicamente se obtuvieron las señales TL de las fracciones de las muestras de poliminerales hasta 275 días con el fin de analizar la variación en la intensidad TL y evaluar la pérdida de la respuesta TL.

b) Irradiaciones a altas dosis (1-25 kGy): Para alcanzar el intervalo de dosis altas, se usaron las fuentes de cobalto-60 del irradiador Gammabeam 651PT de alberca profunda del ICN UNAM. Se usaron 4 mg de polimineral de cada muestra duplicada de pimienta y pimentón para las irradiaciones. Durante las irradiaciones de las muestras se siguió siempre el mismo procedimiento experimental; tales como la misma ubicación de las muestras en el irradiador, sitios de colocación de discos en el porta-muestras, la distancia y altura respecto de las fuentes en el irradiador que tienen una distribución en forma de "V" (Figura 2). La razón de dosis utilizada en el sitio de irradiación de las muestras fue 88.22 Gy/min a Julio de 2005, para lograr las dosis de 1 a 25 kGy.

c) Decaimiento TL o fading con luz UV: Se eligieron los tamaños de partícula 10, 53, 74 y 149 μm para obtener la respuesta TL correspondiente. Se irradiaron las muestras a 15 kGy en el Gammabeam. Cada muestra se expuso a luz ultravioleta

(UV) en distintos intervalos de tiempo: 0.5, 1.5, 2, 6, 12, 20, 60, 90, 180 y 240 minutos para obtener su respectiva respuesta TL y o pérdida de las señales TL. También se realizó un experimento adicional para indagar si había regeneración de las señales TL al iluminar las muestras con UV; para esto se irradiaron las muestras de 10 μm de poliminerales de pimienta y pimentón a 1 y 15 kGy que fueron leídas y enseguida se expusieron a 5, 10, 30 y 60 minutos. Sin embargo no se encontró ninguna regeneración de las señales TL de las muestras y se descartó la posibilidad de que los minerales que componen a la pimienta y pimentón tengan la propiedad de regeneración de las señales, de haber sido lo contrario sería un buen material para detectar la radiación UV.

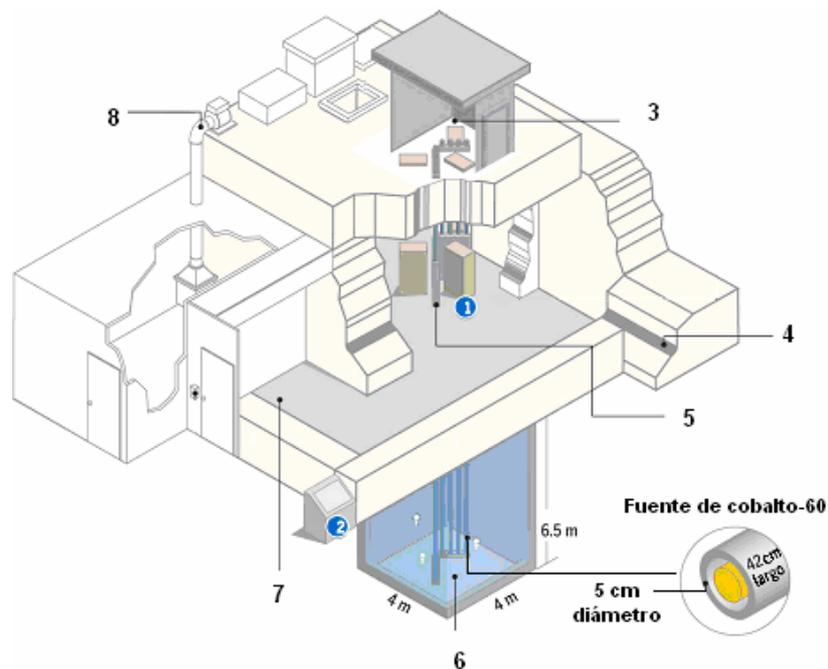


Figura 2. Diagrama del irradiador Gammabeam 651PT.

- 1) Ubicación de la cámara de irradiación y sitios de los productos y muestras a irradiarse.
- 2) Consola de control de todo el sistema del irradiador y de las fuentes.
- 3) Control del sistema neumático de las fuentes radiactivas.
- 4) Muros de concreto reforzado con óxido de concreto con 2.10 m de grosor.
- 5) Fuentes de Cobalto-60 protegidas con láminas de Aluminio.
- 6) Piscina profunda para blindaje de la radiación.
- 7) Laberinto de acceso y piso falso de seguridad.
- 8) Compresor, extractor de aire y deionización del agua.

d) Fading a altas temperaturas: Se irradiaron 84 mg de polimineral de distintos tamaños de partícula 10, 53, 74 y 149 μm de Pimienta y Pimentón a 1 kGy en el Gammabeam. Se pesaron 4 mg para cada muestra y se expusieron a temperaturas distintas (70, 86, 110, 128, 180, 250, 280 y 330 $^{\circ}\text{C}$) en el horno en lapsos de tiempos de 2, 5, 10, 20, 30, 60, 120, y 150 minutos de calentamiento. Se obtuvieron las respuestas TL correspondientes para analizar el fading de las señales TL de los dos tipos de muestras.

Todas las lecturas TL de las muestras irradiadas fueron obtenidas en el equipo Harshaw TLD 3500 con atmósfera de nitrógeno grado 4.8 de pureza para evitar oxidación de las muestras. En el equipo se leyó desde temperatura ambiente hasta 400 $^{\circ}\text{C}$ con velocidad de calentamiento de 2 $^{\circ}\text{C}/\text{seg}$. Los datos obtenidos se procesaron con el programa Origin y Excell para obtener las señales TL emitidas de las muestras llamadas curvas de brillo.

e) Hipótesis de trabajo: El trabajo desarrollado se realizó sobre las hipótesis siguientes:

i) Si los poliminerales contenidos en las plantas son absorbidos del suelo y éstos pueden proporcionar información sobre su historia radiológica cuando son expuestos a la radiación, entonces se espera que los poliminerales contenidos en los alimentos (especias y condimentos) emitan señales luminiscentes estimuladas por calor controlado, conocidas como señales termoluminiscentes (TL).

ii) Entonces con la metodología propuesta esperaríamos que a mayor exposición de las muestras a la radiación, la cantidad de energía que absorberá el polimineral

aumentará, luego es posible que exista un límite de absorción de energía del polimineral y por lo tanto a dosis altas disminuirán sus señales de detección (conocido como saturación TL). Esto permitirá identificar cuando una muestra ha sido irradiada, determinar las dosis-respuesta TL, conocer el comportamiento de la pérdida de las señales TL denominado como fading, y de las señales TL lograr calcular las energías de activación, esto es, las energías de las trampas que retienen a los defectos generados durante la ionización del polimineral de la Pimienta negra y del Pimentón rojo.

CAPITULO 3. RESULTADOS Y DISCUSION

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de las muestras de Pimienta negra (*Piper nigrum* L.) y Pimentón rojo (*Capsicum annuum* L.) que fueron expuestas a la radiación ionizante gamma, desde dosis bajas hasta dosis altas de interés comercial y también de investigación en los alimentos irradiados.

3.1 Comportamiento termoluminiscente (TL) de la Pimienta negra y Pimentón rojo a dosis bajas.

Las muestras de polimineral de ambos alimentos fueron expuestas de 1 a 160 Gy en el irradiador Gammacell-200 autoblindado, con el fin de evaluar el comportamiento TL a dosis bajas. Las curvas de brillo obtenidas muestran que tanto la pimienta negra y el pimentón son detectables por el fenómeno de termoluminiscencia aún a dosis relativamente bajas, intervalo en donde se pueden eliminar o esterilizar insectos que normalmente pueden afectar a los alimentos almacenados en la industria en los campos de recolección antes de llegar al consumidor e incluso aún en los supermercados en el punto de venta al público.

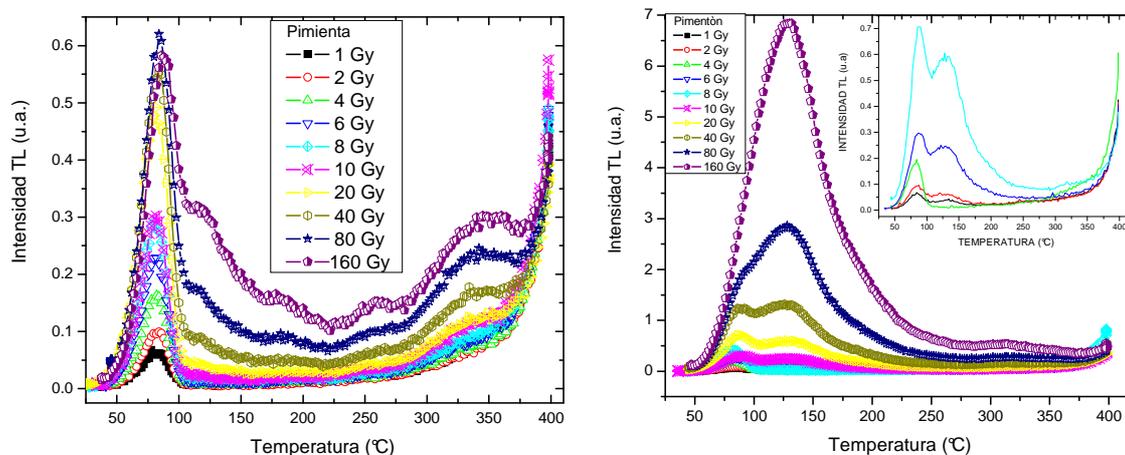


Figura 3.1. Curvas de brillo TL de Pimienta negra y Pimentón rojo de tamaño de 10 μm expuestos de 1 a 160 Gy.

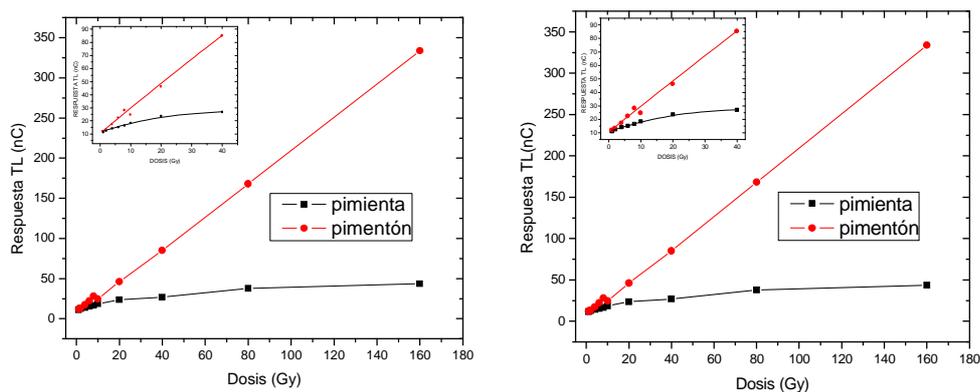


Figura 3.2. Respuesta al intervalo de dosis 1-160 Gy de pimienta negra y pimentón rojo.

Llama la atención que la estructura de las curvas de brillo en la pimienta aparecen picos conforme la dosis aumenta de menor a mayor, y mientras que en el pimentón los dos picos visibles, 86°C y 126 °C, se juntan a dosis mayores (Figura 3.1). Este comportamiento también se ha encontrado en muestras que usualmente contienen al cuarzo natural en mayor cantidad en otros alimentos de origen Mexicano y Europeo (Favalli et al, 2006b; Urbina et al, 1996; Gómez-Ros et al, 2006; Correcher et al, 1998) estudiados recientemente. Cabe decir que el cuarzo como mineral ha sido extensamente estudiado y su comportamiento en muestras geológicas son complejas de entender aún, incluso el cuarzo sintético que pareciera más simple, sin embargo el papel de las impurezas en el mismo lo hace comportarse distinto.

Al obtenerse la respuesta termoluminiscente a dosis bajas (Figura 3.2), indica que existe una relación lineal en todo el intervalo, lo que muestra que los poliminerales tienen un buen comportamiento TL al intervalo de las dosis relativamente bajas, aunque más adelante se muestra la reproducibilidad de las señales TL cuando son expuestos a dosis bajas y altas. Por el momento solo se señala que ambas muestras de alimentos mostraron buen comportamiento lineal a la dosis.

3.2. Determinación por DRX del contenido de la fracción mineral de las muestras.

Los difractogramas de la difracción de rayos X (DRX) mostró que los minerales de ambas muestras contienen cuarzo. La DRX se llevó al cabo en el Laboratorio de Radioquímica, Datación y química agrícola de la Universidad Autónoma de Madrid. Los espectros muestran picos agudos que indican que se trata de mineral altamente cristalino presentes en las muestras de Pimienta negra (Figura 3.3) y Pimentón rojo (Figura 3.4).

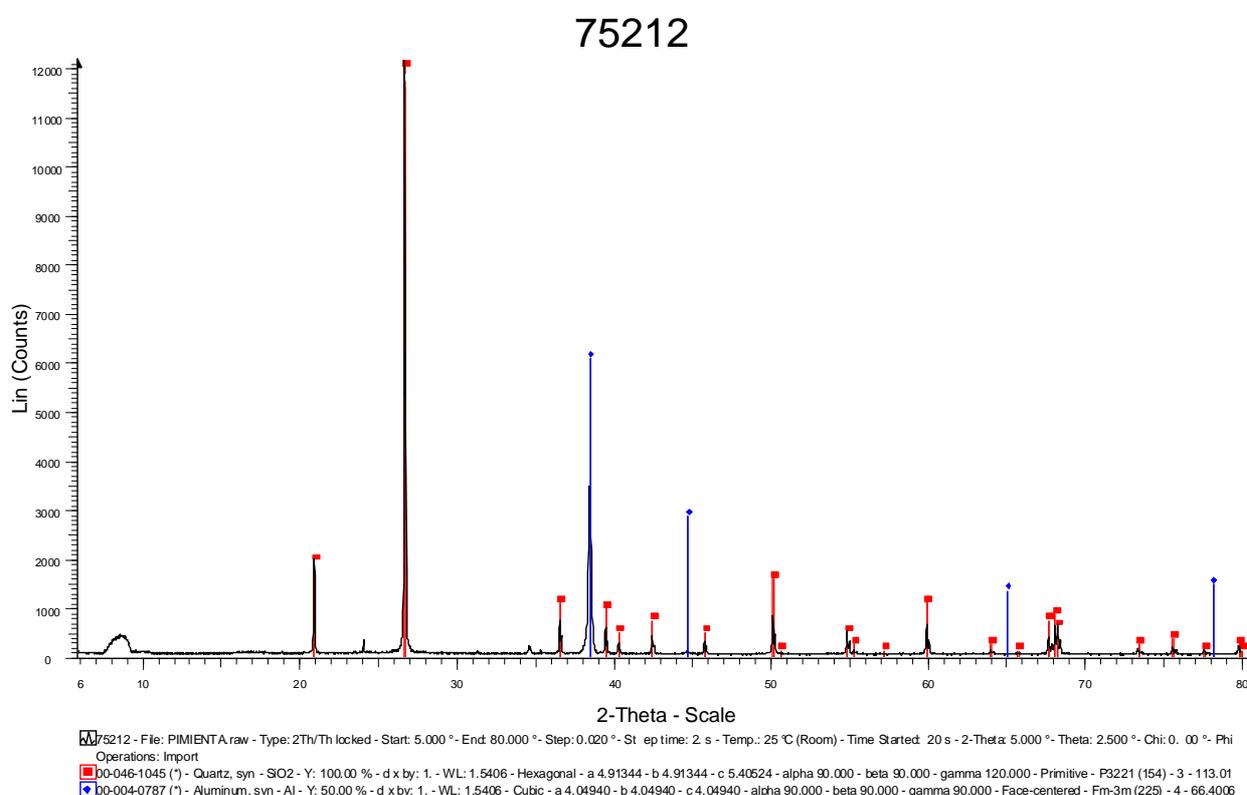


Figura 3.3. Difractograma de la Pimienta negra. En color rojo (cuadrados) están las señales mayoritarias del cuarzo y las azules (rombos) corresponden al fondo del soporte del aluminio.

Las mediciones del difractograma fueron tomadas en un difractómetro Siemens modelo 5000 a una velocidad de lectura de 1°/min con un filtro de Cu-Ni. Los difractogramas fueron comparados con los archivos de la American Standard of Test Materials (ASTM)

que tiene ya integrado este equipo en su librería de comparaciones. Los resultados mostraron que el cuarzo está presente en 100% en las muestras de poliminerales de la Pimienta negra y en Pimentón rojo, y además es un cuarzo altamente cristalino.

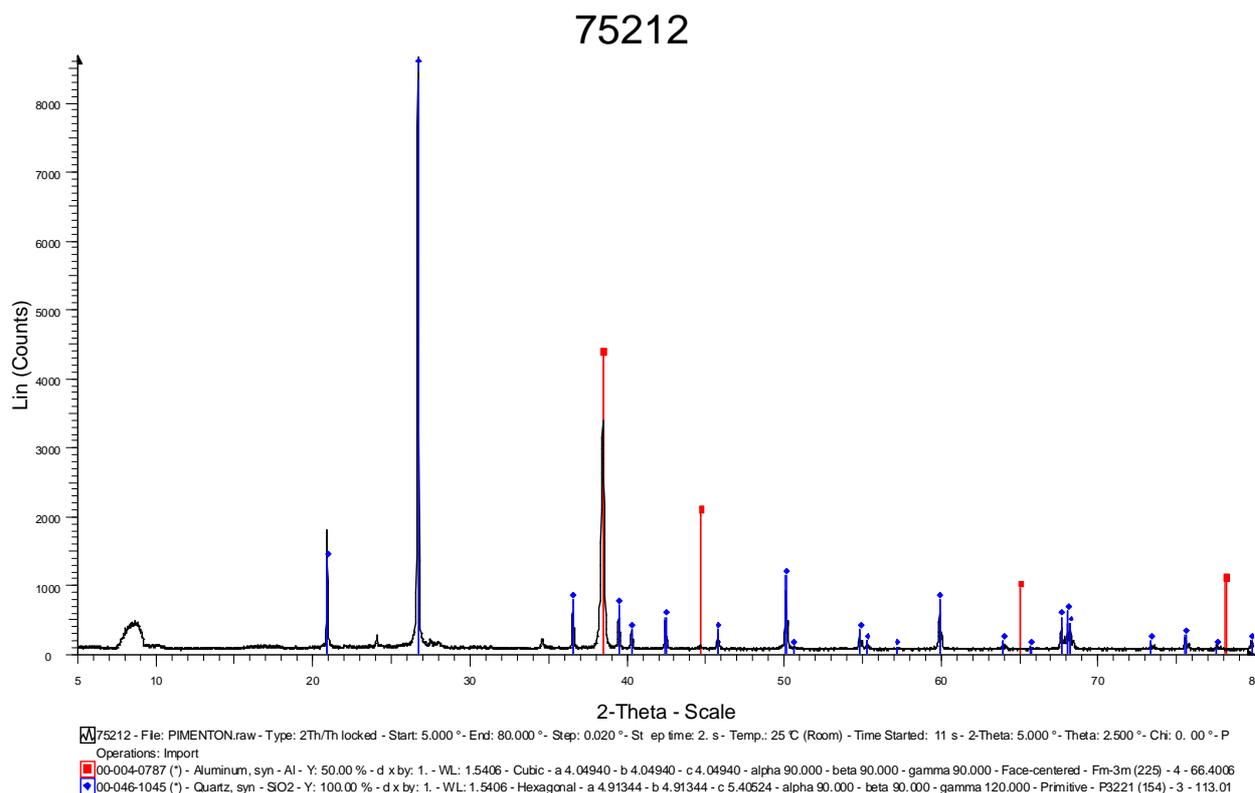


Figura 3.4. Difractograma de la Pimentón rojo. En color azul (rombos) están las señales mayoritaria del cuarzo y las rojas (cuadrados) corresponden al fondo del soporte de aluminio del porta muestra.

Después de la indentificación del polimineral de las muestras, se procedió a las irradiaciones con dosis mayores con el fin de analizar el comportamiento cuando el cuarzo de las muestras de Pimienta negra y Pimentón rojo fueron expuestas al intervalo de dosis altas.

3.3. Detección y análisis termoluminiscente de la Pimienta negra y Pimentón rojo a dosis altas

Se eligieron cuatro tamaños diferentes de partículas; 10, 53, 74 y 149 μm para las muestras de poliminerales de Pimienta negra y Pimentón rojo. Se analizaron el comportamiento TL de 1 a 25 kGy, el comportamiento de los valores de la energía de activación (E) y el límite de detección del polimineral de las muestras irradiadas, y la reproducibilidad de las señales termoluminiscentes de las muestras.

Las curvas de brillo de la Pimienta (Figura 3.5) muestran crecimiento de los picos en la región de baja temperatura (74 y 120 $^{\circ}\text{C}$) que son muy notorios para el tamaño de 10 μm , sin embargo cuando el tamaño de la partícula aumenta esos picos no crecen como antes y aparecen otros hacia la región de alta temperatura alrededor de 320 $^{\circ}\text{C}$; y el pico principal o de mayor intensidad se ubicó en 202 $^{\circ}\text{C}$. Con el tamaño mayor de 149 μm se notan claramente que los picos de menor temperatura están ubicados alrededor de 98-104 $^{\circ}\text{C}$ y el de mayor tamaño se ubicó en 206 $^{\circ}\text{C}$ y un pico ancho se ubicó entre 340-345 $^{\circ}\text{C}$. Este comportamiento puede pensarse que se deben a probable transferencia de cargas de una región de menor energía a una de mayor, sin embargo este comportamiento requiere de mayor análisis para entender tal comportamiento.

En el caso del Pimentón, el pico principal se ubicó alrededor de 110 $^{\circ}\text{C}$ como una banda ancha, y conforme aumenta el tamaño de partícula y la dosis es más notorio el crecimiento de al menos dos picos muy anchos que se ubicaron, uno en 206 $^{\circ}\text{C}$ y otro en 340 $^{\circ}\text{C}$ (Figura 3.5). Estos picos se muestran crecidos debido principalmente a la dosis alta de irradiación, aunque todavía para el tamaño de 10 μm las curvas de brillo son menos intensas pero aumentan al incrementar

la dosis. La ubicación de los máximos de las bandas TL son picos comunes que aparecen en el cuarzo de origen natural y aún sintéticos (Correcher et al, 1998; Charitidis et al, 2000).

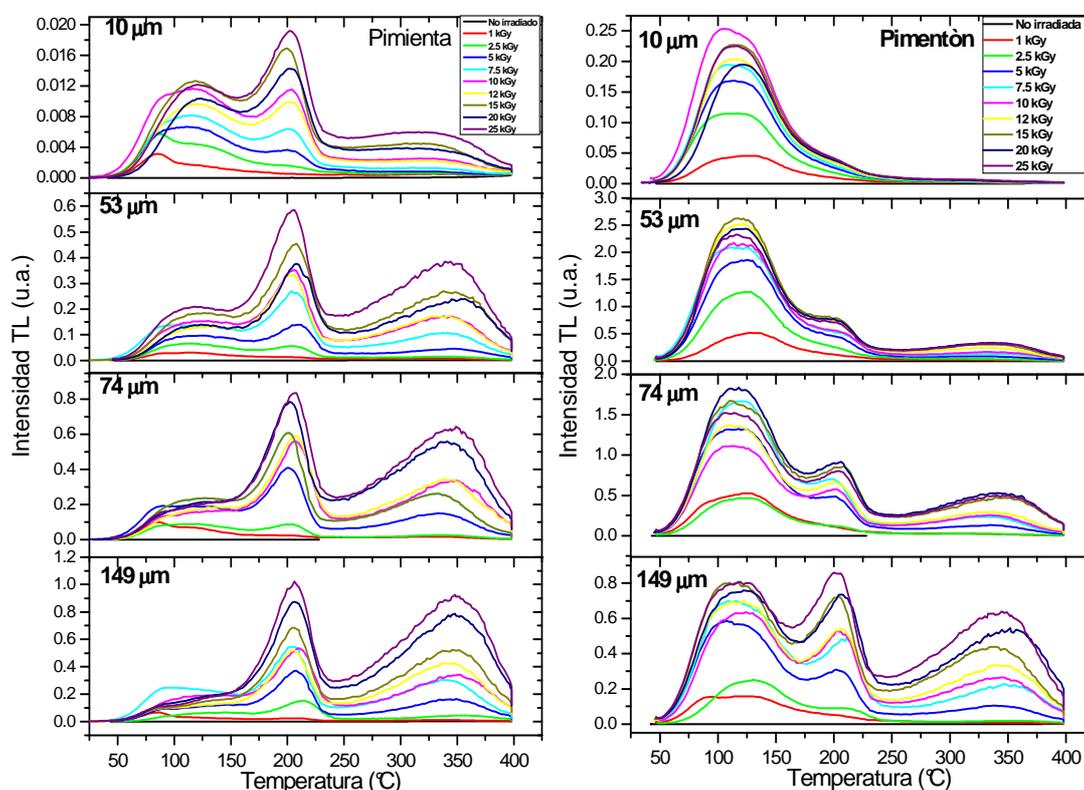


Figura 3. 5. Comportamiento de las curvas de brillo de distintos tamaños de partícula de Pimienta negra y Pimentón rojo irradiadas desde 1 a 25 kGy.

La respuesta a la dosis de los poliminerales se ven más lineal (Figura 3.6) conforme el tamaño de partícula es menor aunque en menor intensidad de sus correspondientes curvas de brillo, pero nuevamente la intensidad TL son mayores cuando el tamaño de partícula es mayor. Aunque cabe decir que es mejor utilizar un tamaño de partícula de 10 μm donde la señales TL varían uniformemente y se observa más lineal su respuesta TL.

Una variación clara de la respuesta en función del tamaño de partícula se muestra en la Figura 3.7, conforme al aumento de la dosis de 1 hasta 20 kGy para la Pimienta, donde se

corrobora que a mayor tamaño y dosis la intensidad tiende a ser mayor. Las curvas de brillo de la Pimienta y del Pimentón, fueron de utilidad para determinar los límites de detección TL de las muestras como se muestra en la Tabla 3.1.

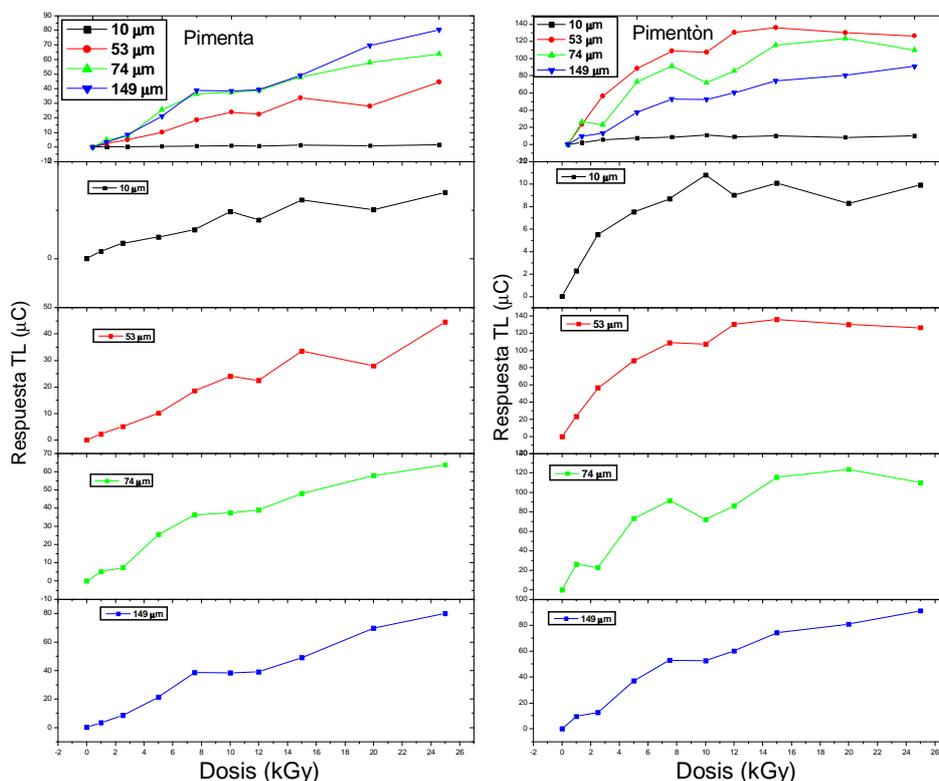


Figura 3.6. Comparación de la respuesta TL de los distintos tamaños de partícula 10, 53, 74 y 149 μm irradiadas desde 1 a 25 kGy.

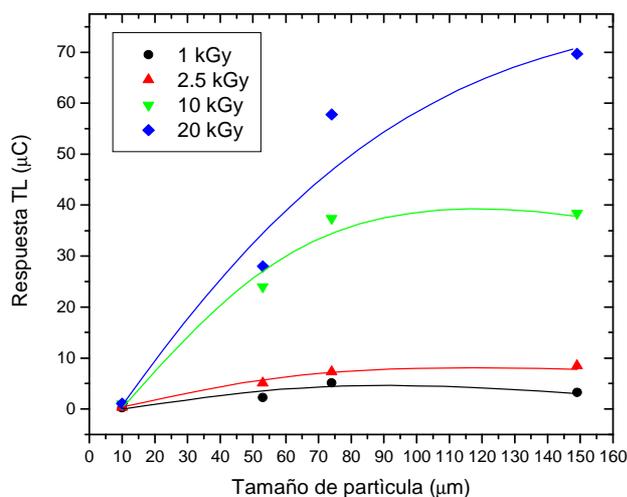


Figura 3.7. Dependencia de la respuesta TL respecto al tamaño de partícula de Pimienta.

Para la Pimienta, de 10 μm cuya señal es menor de todas los tamaños, se tuvo que a 2.5 kGy su señal es 35 veces mayor que la señal de fondo de la muestra sin irradiarla, luego entonces las mediciones indican que la termoluminiscencia es capaz de distinguir por su sensibilidad cuando una muestra ha sido irradiada, mientras que el Pimentón presentó siempre señales más altas que la pimienta negra.

	Dosis kGy	Tamaño de partícula (μm)	Señal TL Irradiado	Señal TL sin Irradiar	TLi / TL sin i
Pimienta	2.5	149	8.433	0.0572	147.5
		74	7.262	0.0691	105
		53	5.078	0.0691	67
		10	0.324	0.0092	35
Pimentón	2.5	149	12.75	0.0182	686.6
		74	22.96	0.0413	555.8
		53	56.4	0.0549	1026.6
		10	5.522	0.0099	604.1

Tabla 3.1. Límites de detección TL para los distintos tamaños de partícula; 10, 53, 74 y 149 μm .

Cuando las dosis fueron pequeñas en el intervalo de 1-160 Gy, los límites de detección se presentaron desde 1 Gy para la Pimienta negra y el Pimentón rojo, como se puede ver en la Tabla 3.2.

	Dosis (kGy)	Tamaño de partícula	Señal TL Irradiado	Señal TL sin Irradiar	TLi / TL sin i
Pimienta	0.001	10	11.17	0.0057	1960
	0.002		12.48	0.0057	2190
	0.004		14.07	0.0057	2469.3
	0.040		26.78	0.0057	4699.9
	0.080		37.65	0.0057	6607.6
	0.160		43.44	0.0057	7623.7
Pimentón	0.001	10	11.9	0.0057	2105.8
	0.002		13.09	0.0057	2316
	0.004		17.12	0.0057	3029.5
	0.040		85.01	0.0057	15043
	0.080		168.1	0.0057	29746.9
	0.160		333.8	0.0057	59069.2

Tabla 3.2. Límites de detección a dosis bajas de 1-160 Gy

Para calcular la energía de activación (E) y el parámetro de frecuencia (s) se consideraron los cuatro tamaños de partícula 10, 53, 74 y 149 μm y se irradiaron a la misma dosis de 5

kGy (Figura 3.8). La variación de la intensidad TL en función de la temperatura se mostraron lineales cambiando sus pendientes conforme cambiaban las curvas de brillo con las dosis. Los valores de la energía de activación en promedio se situaron alrededor de 0.9 eV y el parámetro de frecuencia estuvo entre $2.34E+12$ y $5.43E+13$ s^{-1} .

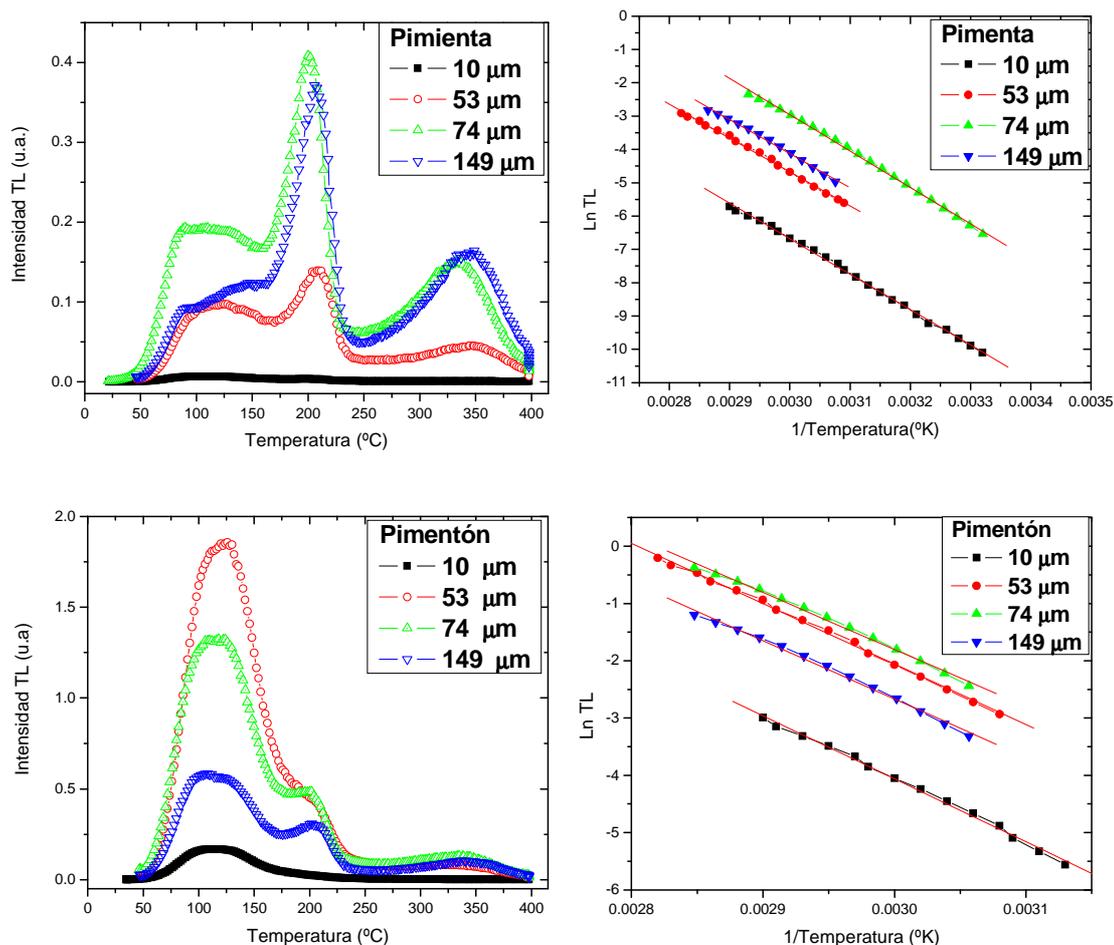


Figura 3.8. Curvas de brillo de Pimienta negra y Pimentón rojo y comportamiento de cuatro tamaños de partícula distintos de las muestras expuestas a 5 kGy, para el cálculo de los parámetros E y s.

Una estimación de la variación del parámetro de la energía de activación (E) se realizó normalizando los valores menores al más alto para la Pimienta negra y el Pimentón rojo para los cuatro tamaños de partícula, resultado que se exhibe en la Figura 3.9. Los valores de la energía en promedio se ubicaron cerca a 1 eV en ambos casos de poliminerales que

esencialmente es cuarzo natural. Las trampas que están involucradas en las emisiones TL son del mismo tipo y tienen la misma energía en promedio en ambas muestras. Estos valores de la energía E son del mismo orden que los obtenidos en muestras de páprika, de origen Española (Correcher et al, 1998) con muy alto contenido de cuarzo. Situación que cambia cuando el cuarzo está casi a la mitad de la composición en muestras de Hierbabuena y Manzanilla (Gómez-Ros et al, 2006) donde los valores de la energía de activación E son mayores a 1 eV, como era de esperarse.

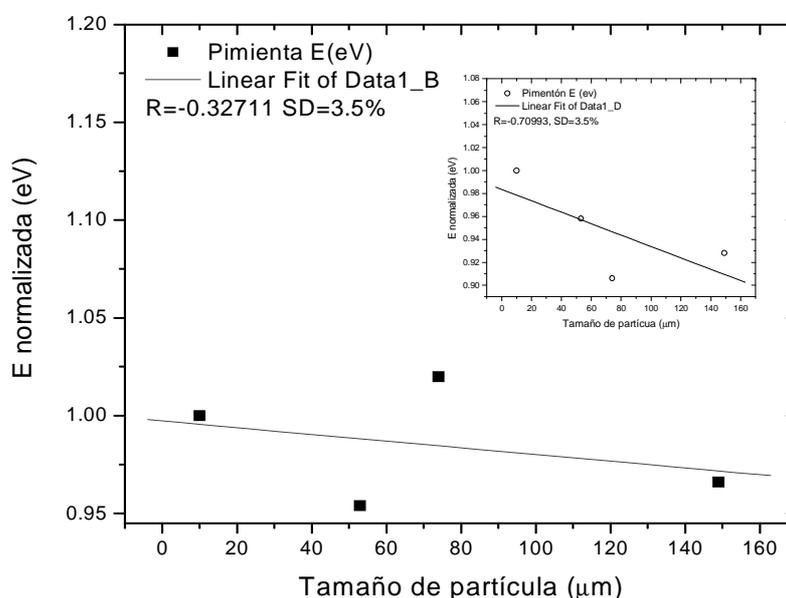


Figura 3.9. Variación de los valores de la energía de activación E respecto del tamaño de partícula para la Pimienta negra y el Pimentón rojo. El error asociado al valor de E fue del 3.5% aproximadamente.

	Tamaño de partícula (μm)	T máx (C)	T máx (K)	Pendiente	Energía (eV)	s (s ⁻¹)
PIMIENTA	10	110	383.15	-10632.295	0.917	2.24 E+13
	53	118	391.15	-10155.282	0.875	3.44 E+12
	74	108	381.15	-10899.908	0.940	5.43 E+13
	149	96	369.15	-10277.118	0.886	2.56 E+13
PIMENTÓN	10	114	387.15	-10986.166	0.947	4.25 E+13
	53	120	393.15	-10533.727	0.908	8.11 E+12
	74	116	389.15	-9956.991	0.858	2.34 E+12
	149	114	387.15	-10194.610	0.879	5.11 E+12

Tabla 3.3. Parámetros de energía de activación (E) y el factor de frecuencia s en función del tamaño de partícula irradiadas a 5 kGy.

Una característica importante de los materiales que pueden tener posibles aplicaciones en dosimetría, es la reproducibilidad de sus señales termoluminiscentes, para indagar esa característica del alimento, se realizaron tales mediciones del polimineral.

3.4. Reproducibilidad de la señal TL de la Pimienta y Pimentón

Una vez que se obtuvieron las curvas de brillo y calculados los parámetros de frecuencia, otra característica TL de las muestras de poliminerales a evaluar fue la reproducibilidad de las señales termoluminiscentes, esto es, que tan reproducible serían las señales de las muestras de los alimentos cuando se pueden exponer a la misma dosis varias veces.

Para evaluar la reproducibilidad se irradiaron a dosis bajas de 3 Gy y alta de 5 kGy una serie de muestras de poliminerales por duplicado de cada una. Se irradiaron y se leyeron diez muestras a dosis bajas y once veces a la misma dosis de irradiación de dosis altas. Las señales TL se consideraron como el área total bajo las curvas de brillo.

A dosis baja de 3 Gy la Pimienta presentó en sus lecturas mejor reproducibilidad (Figura 3.10) que el Pimentón. Pues este último sus señales disminuyeron conforme se aumentaba el número de lecturas. Por lo que en principio los poliminerales de la Pimienta podrían ser utilizados con mayor confianza de obtener una lectura promedio adecuada a dosis baja.

A dosis alta de 5 kGy los resultados de la reproducibilidad muestran que el Pimentón responde mejor en su reproducibilidad pues presenta mejor linealidad de sus respuestas TL en función del número de lecturas realizadas. Ambas muestras presentaron mejor

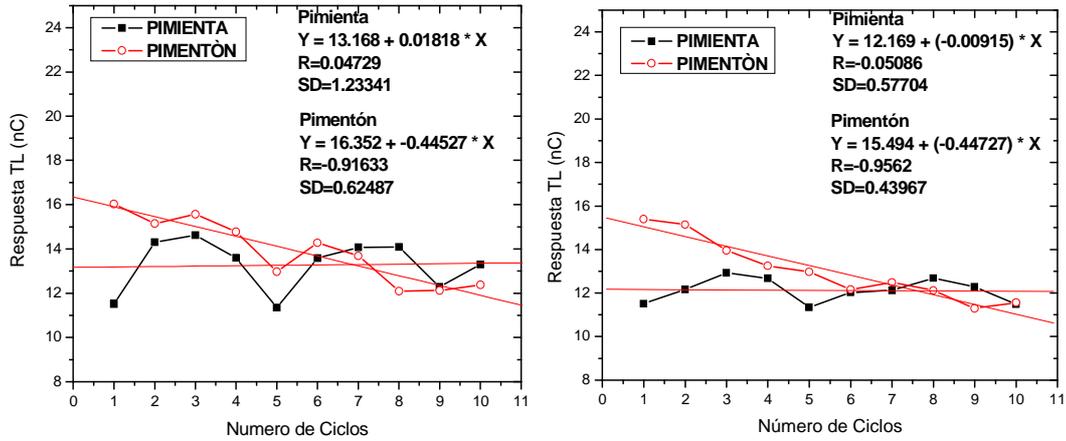


Figura 3.10. Reproducibilidad de las señales TL de la Pimienta negra y Pimentón rojo expuestos a 3 Gy.

reproducibilidad a tamaño de partícula de 10 y 53 μm (Figura 3.11). Por lo que cabe decir que se sugiere que si se utilizan dosis altas como en las irradiaciones de los alimentos, convendría utilizar esos tamaños de partícula y evaluar un mayor ciclo en caso de requerirse mayor número de veces de irradiaciones a la misma dosis pues es un factor determinante en la seguridad de obtener la misma dosis adecuadamente reproducible en las irradiaciones de productos o alimentos irradiados a dosis altas.

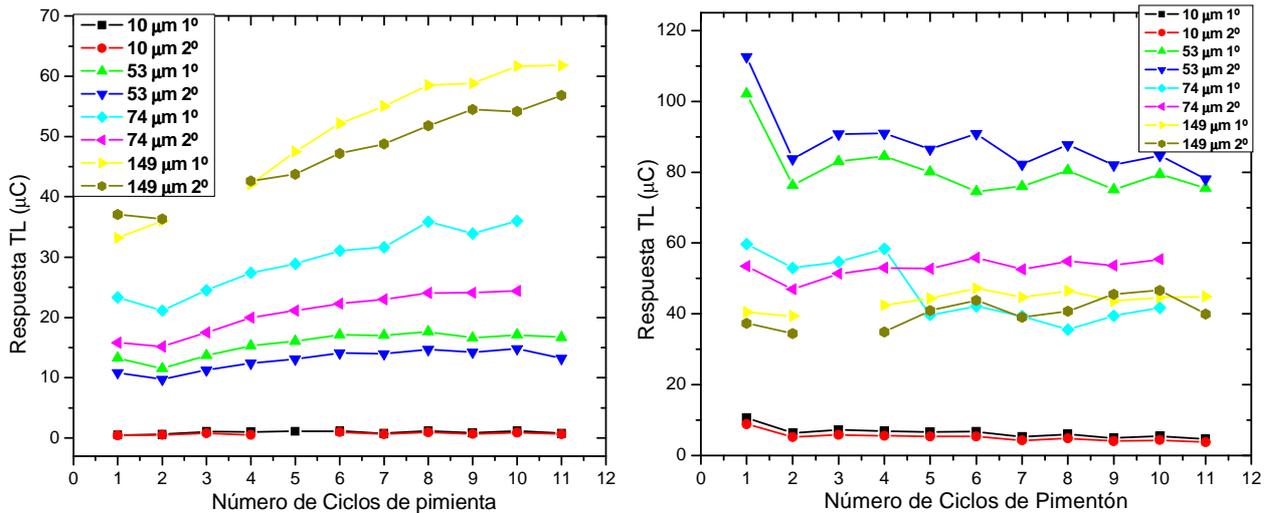


Figura 3.11. Respuesta TL como reproducibilidad a 11 ciclos de irradiaciones a 5 kGy de la Pimienta negra y Pimentón rojo.

Es de mencionar que la Pimienta negra a la dosis alta de 5 kGy sus señales aumentan cuando los tamaños de las partículas son de 74 y 149 μm , indicando que las muestras del polimineral se sensibilizan después de cuatro lecturas TL, mientras que el Pimentón permanece aún con buena reproducibilidad promedio a esos tamaños durante el ciclo de lecturas. Por lo que se debe tener presente que estos poliminerales son confiables hasta determinado número de veces de uso ante la radiación ionizante gamma.

Otra propiedad TL que se investigó en las muestras fue su detección termoluminiscente en función del tiempo de almacenamiento. Para ello se realizaron una serie de mediciones conforme pasaba un periodo largo de tiempo.

3.5. Detección y fading de la señal TL durante el almacenamiento de las muestras

Las muestras de poliminerales de 10 μm de Pimienta negra y Pimentón rojo fueron expuestas inicialmente a una dosis de 80 Gy en el Gammacell y se midieron sus señales TL durante el almacenamiento conforme transcurrían los días. Las muestras fueron almacenadas en obscuridad en el laboratorio para evitar posible influencia de la luz en la respuesta TL.

En las curvas de brillo obtenidas para la Pimienta negra (Figura 3.12), se observó una clara disminución en el primer día de almacenamiento comportamiento que se refleja en la pérdida de su intensidad TL respecto a la temperatura donde las rectas fueron cambiando de pendiente. En el primer día se tuvo 8.6 % de pérdida de la señal TL inicial y a los 9 días alcanzó 33 %, que resulta el valor mayor de pérdida de la intensidad TL durante el periodo de 275 días de almacenamiento. Los datos del fading o pérdida TL medidos, permitieron

analizar también el límite de la detección TL de las muestras, es decir, que en una muestra de pimienta irradiada y almacenada durante este periodo de tiempo es posible detectar si fue o no irradiada, ya que hay pérdidas apreciables de la respuesta TL pero no en su totalidad.

Para el caso del Pimentón, sus curvas de brillo presentaron un mejor comportamiento conforme pasaron los días (Figura 3.13) y la pérdida uniforme se refleja en el decaimiento de las pendientes que se observan en sus rectas que relacionan la intensidad TL con la temperatura ($1/T$). Aunque cabe señalar que el pimentón presentó una pérdida de la señal mayor (Figura 3.14) que para Pimienta negra ya que al primer día de almacenamiento tuvo una disminución del 33 % con respecto a la muestra irradiada a 80 Gy, y a diferencia de la Pimienta, el Pimentón tuvo una tendencia más rápida de la pérdida TL, llegando al 65 % al cabo de 275 días de almacenamiento (Tabla 3.4). Aún cuando el fading es menor para el Pimentón, también es posible detectarla por termoluminiscencia si fue o no expuesta a la radiación ionizante.

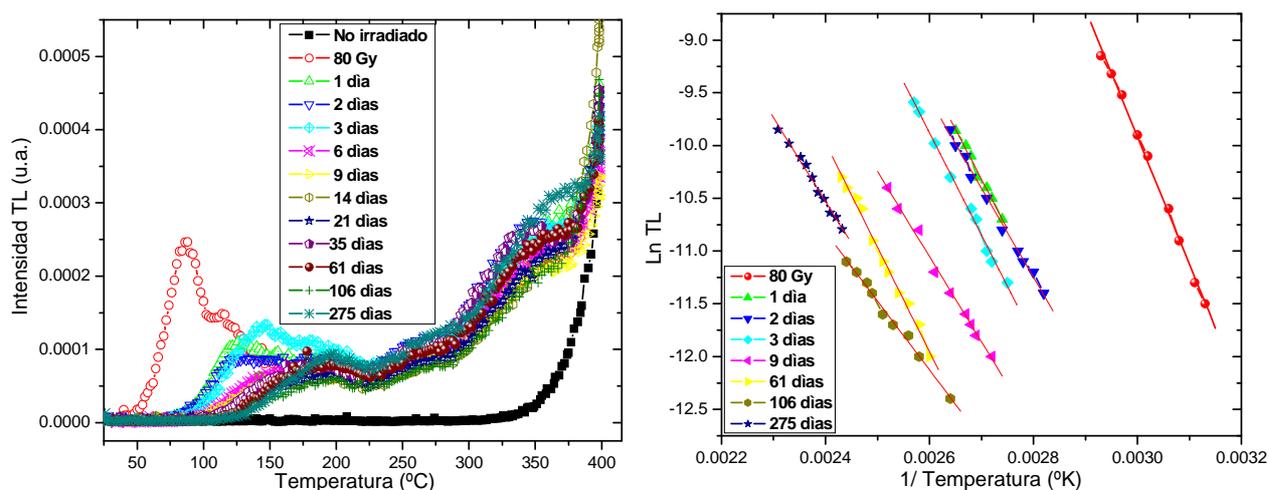


Figura 3.12. Evolución de las curvas de brillo de la Pimienta negra, y el decaimiento correspondiente de las señales como función de la temperatura ($1/T$). Tamaño de partícula $10 \mu\text{m}$ e inicialmente irradiada a 80 Gy.

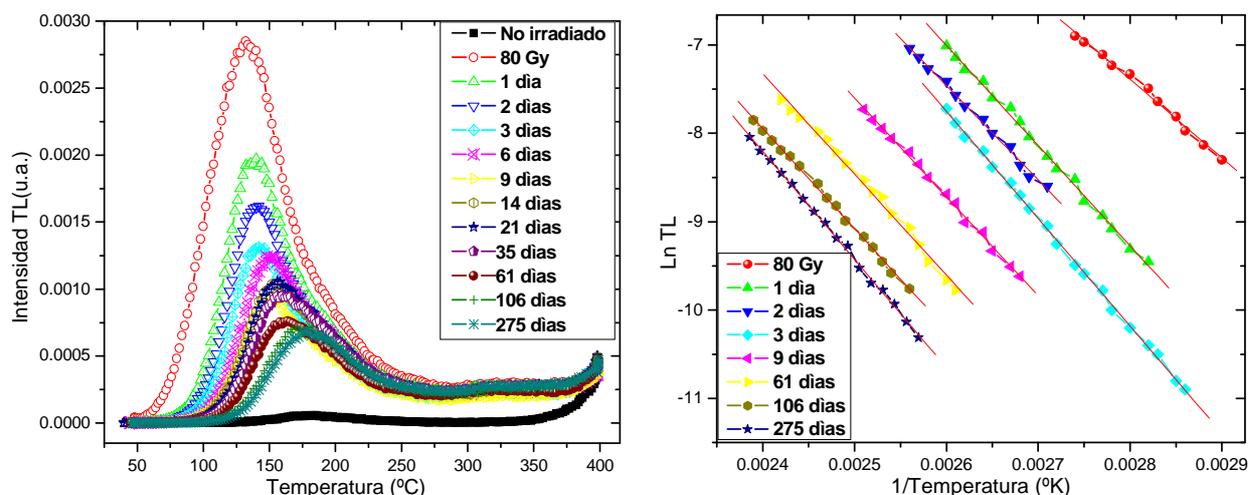


Figura 3.13. Comportamiento de la pérdida TL del Pimentón rojo de 10 μm expuesto a 80 Gy, y la tendencia de sus señales TL en función de la temperatura ($1/T$).

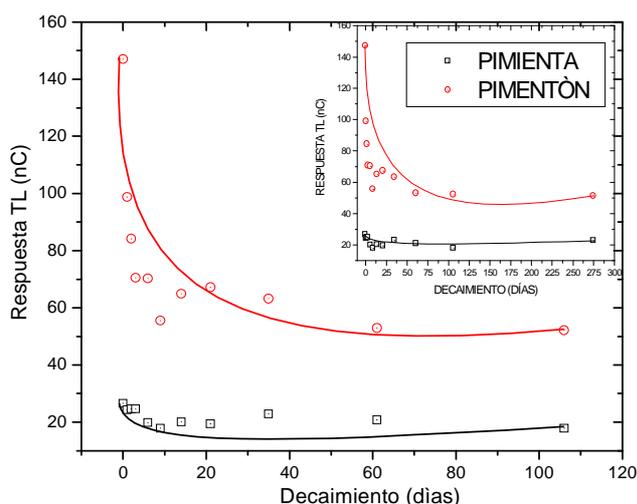


Figura 3.14. Fading de Pimienta negra y Pimentón. D inicial 80 Gy y 10 μm .

t (días)	PIMIENTA		PIMENTÓN	
	TL	% pérdida	TL	% pérdida
0	26.57	0	147	0
1	24.29	8.58	98.81	32.78
2	24.61	7.38	84.18	42.74
3	24.59	7.45	70.48	52.05
6	19.88	25.18	70.21	52.24
9	17.83	32.89	55.56	62.20
14	20.14	24.20	64.92	55.84
21	19.41	26.95	67.22	54.27
35	22.91	13.78	63.18	57.02
61	20.78	21.79	52.89	64.02
106	17.8	33.01	52.15	64.52
275	22.75	14.38	51.18	65.18

Tabla 3.4. Pérdida de la señal TL inicial de 80 Gy, hasta 275 días.

Los valores de los parámetros cinéticos de energía (E), relacionados a la “energía de activación” o la “profundidad de la trampa” y el factor de frecuencia (s) resultaron ser ligeramente mayores para Pimentón (Tabla 3.5), indicando la existencia de trampas de mayor energía y mejor comportamiento TL tanto en sus curvas de brillo como en el decaimiento en el almacenamiento en días, que hacen que el polimineral del Pimentón sea

atractivo para posible dosimetría a dosis bajas como 80 Gy donde las aplicaciones pueden ser para las irradiaciones de productos o muestras sensibles a la radiación ionizante gamma. Las curvas de estabilidad de las señales TL fueron calculadas (Figura 3.15), mientras que la Pimienta negra mostró recuperaciones en sus señales TL el Pimentón rojo mostró disminución rápida comparada con su primera señal. Esto es un indicativo más de que sus curvas de brillo se vieron disminuidas conforme pasaron los días de almacenamiento pero aún así las señales de la estabilidad también indican que ambas muestras son posibles de detectarse en estas condiciones de almacenamiento.

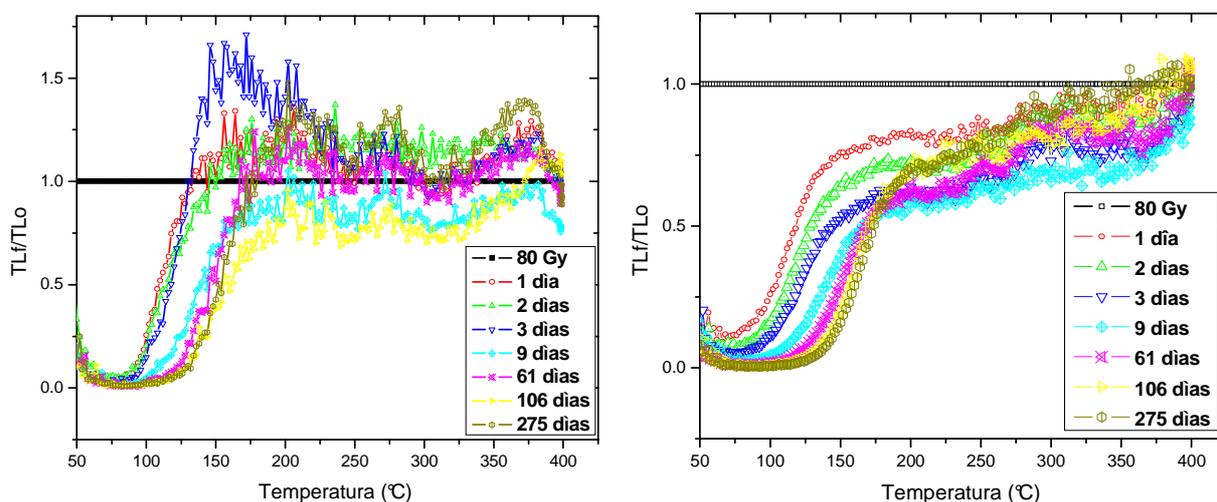


Figura 3.15. Curvas de estabilidad del fading durante el almacenamiento de las muestras Pimienta negra y Pimentón, ambos de tamaño de 10 μm y expuestos inicialmente a 80 Gy.

t (días)	Pimienta				Pimentón			
	T máx	T máx (K)	E (eV)	s (s^{-1})	T máx	T máx (K)	E (eV)	s (s^{-1})
0 (80 Gy)	86	359.15	1.041	1E+16	134	407.15	0.767	4.6E+10
1	126	399.15	0.816	3.3E+11	138	411.15	0.977	1.8E+13
2	140	413.15	0.726	9.8E+09	140	413.15	0.922	3.1E+12
3	146	419.15	0.836	1.7E+11	142	415.15	1.048	1E+14
9	172	445.15	0.696	8.5E+18	152	425.15	0.966	4.7E+12
61	188	461.15	0.853	2.7E+10	164	437.15	0.982	3.4E+12
106	190	463.15	0.563	1.1E+07	176	449.15	0.979	1.5E+12
275	194	467.15	0.683	2.3E+08	180	453.15	1.056	8.9E+12

Tabla 3.5. Energía de activación (E) y parámetro de frecuencia s, que indican los valores de las trampas cuyos defectos permanecieron atrapados aún hasta 275 días.

3.6. Efecto de la luz UV en la pérdida de señal TL detectable de Pimienta y Pimentón

Un aspecto interesante ha sido evaluar el efecto de la luz UV sobre las señales TL, que define los límites detectables aún de los minerales irradiados. Debido al interés de investigación y también comercial se evaluó a dosis alta la pérdida o fading de la señal TL de las muestras de Pimienta y Pimentón ante la luz ultravioleta. Los poliminerales fueron irradiados con luz UV de una lámpara de mercurio en distintos periodos de tiempo hasta lograr un desvanecimiento casi asintótico. Se eligieron cuatro tamaños de partícula 10, 53, 74 y 149 μm que fueron irradiados inicialmente a la dosis alta de 15 kGy en el irradiador Gammabeam 651 PT.

El tamaño de 10 μm de Pimienta presentó una respuesta termoluminiscente muy baja en intensidad comparada con los otros tamaños de partícula (Figura 3.16). La respuesta TL aumentó conforme aumentaba el tamaño de partícula. Sin embargo todas las curvas del decaimiento presentaron decaimiento rápido excepto la de 149 μm , aunque tuvieron recuperaciones en distintos periodos de iluminación UV, lo que indica que los poliminerales con esa composición de cuarzo 100%, probablemente presenten fading anómalo que debe evaluarse con mayor detenimiento. Al cabo de 4 h de irradiación con luz UV, se perdió aproximadamente 33.5% de la respuesta TL inicial, mientras que los tamaños de 10 μm tuvieron la mayor pérdida TL, para ambas muestras, lo que indica que una gran parte de las emisiones termoluminiscentes son generadas por defectos cuyas trampas son sensibles a la excitación con la luz ultravioleta.

Por su parte el Pimentón presentó un mejor comportamiento, a excepción del tamaño de 53 μm que es el de mayor intensidad TL y a los 90 minutos de irradiación con la luz UV

presentó recuperación de la intensidad TL (Figura 3.16) para después decaer su señal casi de manera asintótica donde ya no tiene mayor variaciones entre las dos lecturas TL (Tabla 3.6).

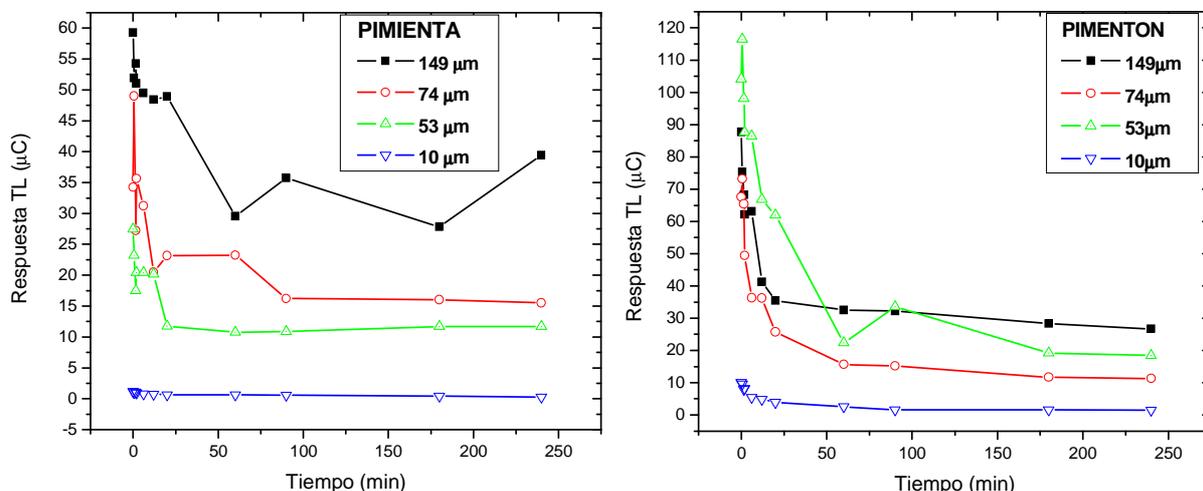


Figura 3.16. Fading de Pimienta y Pimentón provocado por luz UV, para poliminerales de cuatro tamaños (10, 53, 74 y 149 μm), expuestos inicialmente a 15 kGy.

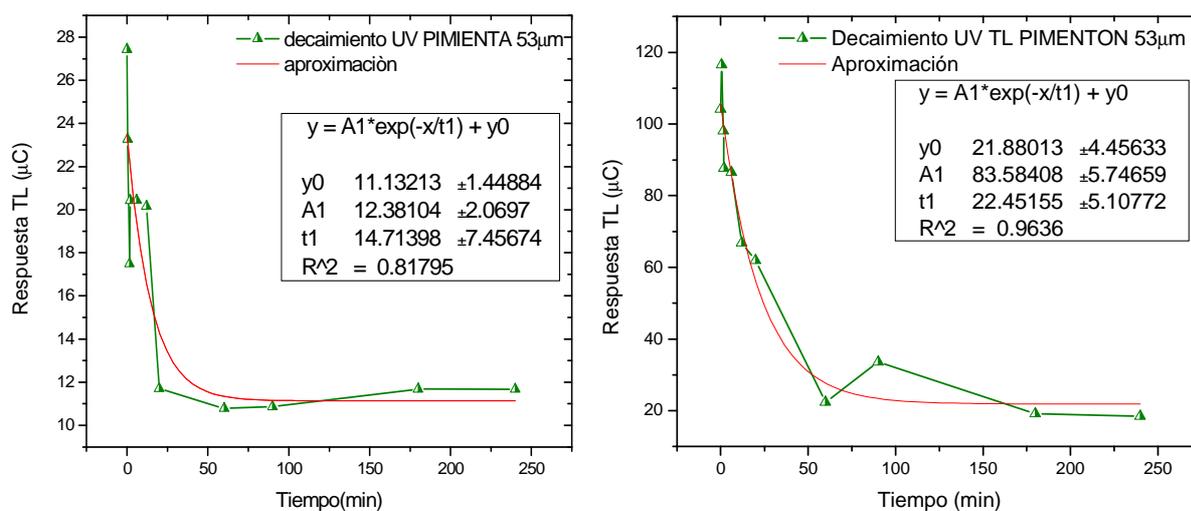


Figura 3.17. Ajuste al decaimiento TL de Pimienta y Pimentón con luz UV, tamaño de 53 μm e irradiados inicialmente a 15 kGy.

Para el tamaño de partícula de 53 μm de la Pimienta se aprecia claramente que existen varias recuperaciones de la señales (Figura 3.17), y se calculó un coeficiente de aproximadamente 0.81 mientras que para Pimentón donde se aprecia una tendencia más suave de la pérdida TL

se obtuvo un coeficiente de 0.96, ambas muestras presentaron un decaimiento exponencial de las señales termoluminiscentes.

PIMENTÓN	149 µm		74 µm		53 µm		10 µm	
	TL	% pérdida	TL	% pérdida	TL	% pérdida	TL	% pérdida
0	87.77	0	67.58	0	104.2	0	10.09	0
0.5	75.34	14.16	73.18	-8.29	116.5	-11.80	9.61	4.80
1.5	68.12	22.39	65.46	3.14	98.08	5.87	7.94	21.35
2	62.13	29.21	49.44	26.84	87.69	15.84	8.18	18.96
6	63.12	28.08	36.34	46.23	86.49	17.00	5.43	46.23
12	41.33	52.91	36.27	46.33	66.77	35.92	4.85	51.95
20	35.41	59.66	25.79	61.84	61.94	40.56	3.88	61.54
60	32.54	62.93	15.64	76.86	22.37	78.53	2.55	74.70
90	32.21	63.30	15.18	77.54	33.57	67.78	1.60	84.17
180	28.32	67.73	11.65	82.76	19.19	81.58	1.58	84.36
240	26.68	69.60	11.27	83.32	18.43	82.31	1.50	85.14

PIMIENTA	149 µm		74 µm		53 µm		10 µm	
	TL	% pérdida	TL	% pérdida	TL	% pérdida	TL	% pérdida
0	59.28	0	34.25	0	27.43	0	1.21	0
0.5	51.92	12.42	49.01	-43.09	23.26	15.20	0.99	18.30
1.5	54.29	8.42	27.24	20.47	17.49	36.24	1.08	10.67
2	51.06	13.87	35.65	-4.09	20.43	25.52	0.97	19.63
6	49.49	16.51	31.23	8.82	20.44	25.48	0.82	32.56
12	48.43	18.30	20.5	40.15	20.15	26.54	0.78	35.76
20	48.94	17.44	23.17	32.35	11.71	57.31	0.64	46.99
60	29.55	50.15	23.24	32.15	10.79	60.66	0.62	48.41
90	35.75	39.69	16.22	52.64	10.87	60.37	0.59	51.02
180	27.84	53.04	16.04	53.17	11.68	57.42	0.44	63.38
240	39.43	33.49	15.54	54.63	11.67	57.46	0.30	75.10

Tabla 3.6. Pérdida de la respuesta TL de cuatro tamaños de partículas de Pimienta negra y Pimentón rojo.

Las curvas de brillo de las muestras de Pimienta y Pimentón a distintos tamaños de partícula muestran más claramente como cambian paulatinamente la estructura conforme se aumentó la dosis de irradiación (Figura 3.18). Las figuras de la columna derecha muestran la evolución TL en periodos espaciados largos para mejor claridad. La Pimienta negra mostró picos

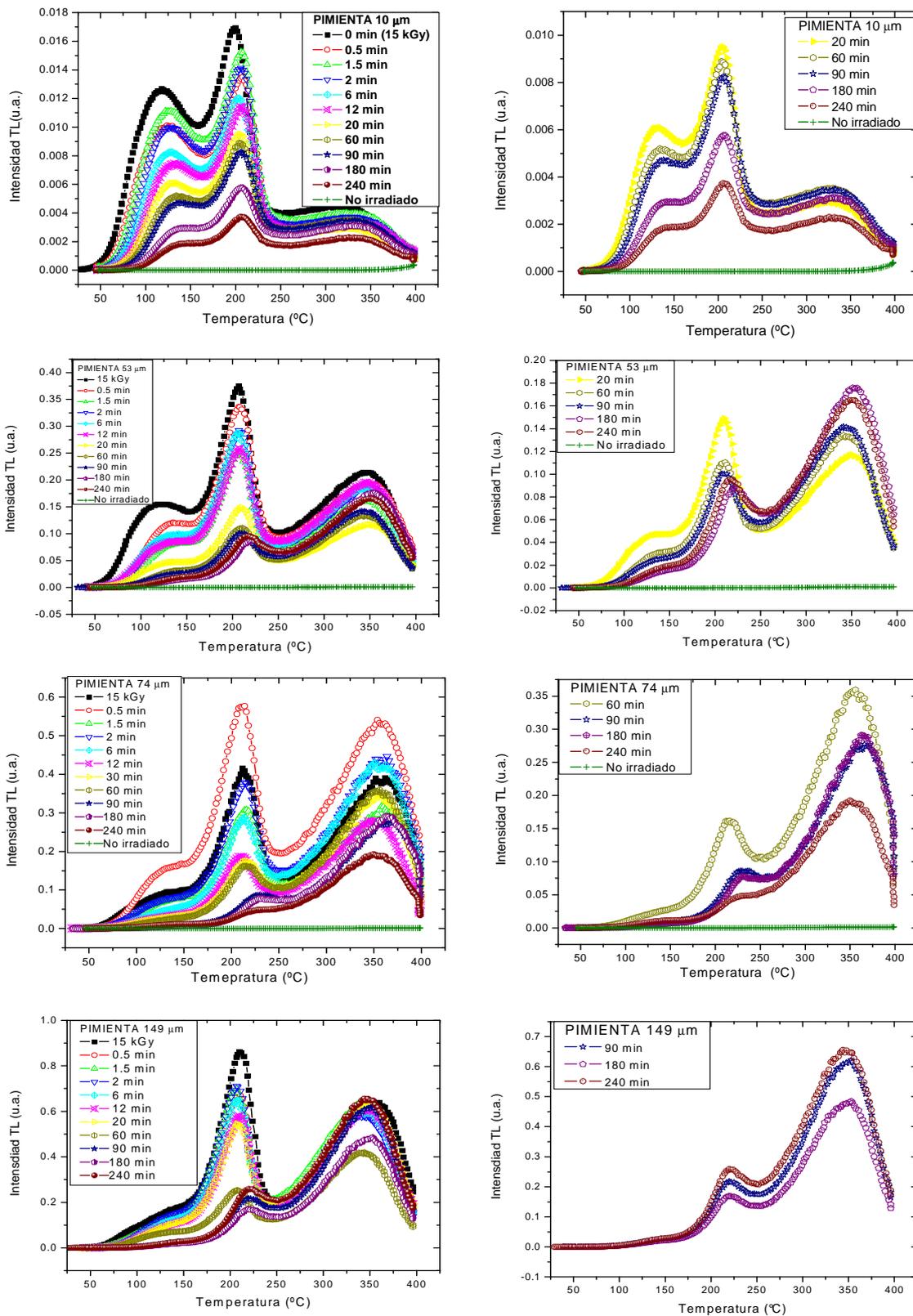


Figura 3.18. Comportamiento de las curvas de brillo de Pimienta negra a la dosis de 0.5 a 240 min de iluminación con luz UV e irradiadas previamente a 15 kGy.

definidos siempre hasta las señales termoluminiscentes más bajas por lo que sus defectos atrapados son probablemente superficiales excepto el pico principal ubicado alrededor de 204-209 °C que decae lentamente conservando su misma posición como el caso de 10 μm, hecho que contrasta con la disminución del pico que estaba ubicado hacia la región de menor temperatura en 130 °C.

Cuando el tamaño crece, 53 μm, el pico de mayor temperatura inicialmente ubicado entre 204-209 °C se corre de 208 a 217 °C conforme aumenta el tiempo de exposición con la luz UV, mientras el pico de menor temperatura sigue en la misma posición anterior pero disminuye su intensidad mientras crece rápidamente el pico de alta temperatura que se ubicó ahora entre 340-350 °C, e incluso crece más que la intensidad del pico principal central.

Para el tamaño de 74 μm, se observó similar comportamiento hasta los primeros 6 minutos, aunque a partir de 12 minutos el pico ubicado a mayor temperatura crece muy rápidamente muy probablemente a costa de disminuir el crecimiento del que era el pico principal y del ubicado a menor temperatura en la curva de brillo, y en 90 minutos de irradiación con UV se muestra que estos picos últimos han disminuido que ahora se observa mayormente el pico ubicado hacia 350 °C. En el caso del mayor tamaño de 149 μm se observó que el pico ubicado a mayor temperatura, alrededor de 350 °C, crece rápidamente y se disminuyen los picos ubicados a menores temperaturas.

Lo que puede decirse del caso de la Pimienta, es que el comportamiento de la intensidad de la estructura de las curvas de brillo se ven influenciadas por el tamaño de partícula, a menores tamaños probablemente se encuentran menos impurezas que pudieran

influnciar el comportamiento del crecimiento de los picos de las curvas de brillo. Mientras que conforme crece el tamaño hasta 149 μm , el papel dominante de las trampas profundas se hace más claro, aunque ya se ha sugerido que tal comportamiento obedece a la liberación de cargas y reatrapamiento de las mismas (Spooner et al, 1988) que van de trampas menos profundas a más profundas cambiando la intensidad y posición de los picos en las curvas de brillo.

Para el Pimentón del tamaño de 10 μm (Figura 3.19), se observó que el pico principal situado en 110 $^{\circ}\text{C}$ se desplazó hasta 142 $^{\circ}\text{C}$ al tiempo de 240 minutos de exposición con luz UV, el mismo se preserva pero inicia a un pequeño hombro alrededor de 204 $^{\circ}\text{C}$ y a más alta temperatura otro en 328 $^{\circ}\text{C}$. Estos se distinguen mejor cuando crece el tamaño de partícula a 53 μm ; donde el pico principal se ubicó alrededor de 129 $^{\circ}\text{C}$, el segundo en 207 $^{\circ}\text{C}$ y el tercero en 342 $^{\circ}\text{C}$ con un crecimiento apreciable.

En el siguiente tamaño de partícula, 74 μm , el primer pico se ubicó a la misma temperatura que antes mientras el segundo se desplazó de 206 $^{\circ}\text{C}$ a 226 $^{\circ}\text{C}$ y el tercer pico pasó de 344 $^{\circ}\text{C}$ a 362 $^{\circ}\text{C}$ y nuevamente ese último se ve creciendo superando a los otros dos picos ubicados a menores temperaturas. Este tamaño de partícula deja en claro que los picos de mayor temperatura respecto del primero, que era el pico principal inicialmente, se ven desplazados y crecen disminuyendo al primero. Es un caso interesante donde pareciera que la liberación de cargas de un nivel de menor temperatura pasa a otro de mayor temperatura donde las cargas se atrapan de nuevo y la recombinación de los defectos atrapados ocurren ahora de las trampas profundas generando los picos localizados a mayor temperatura.

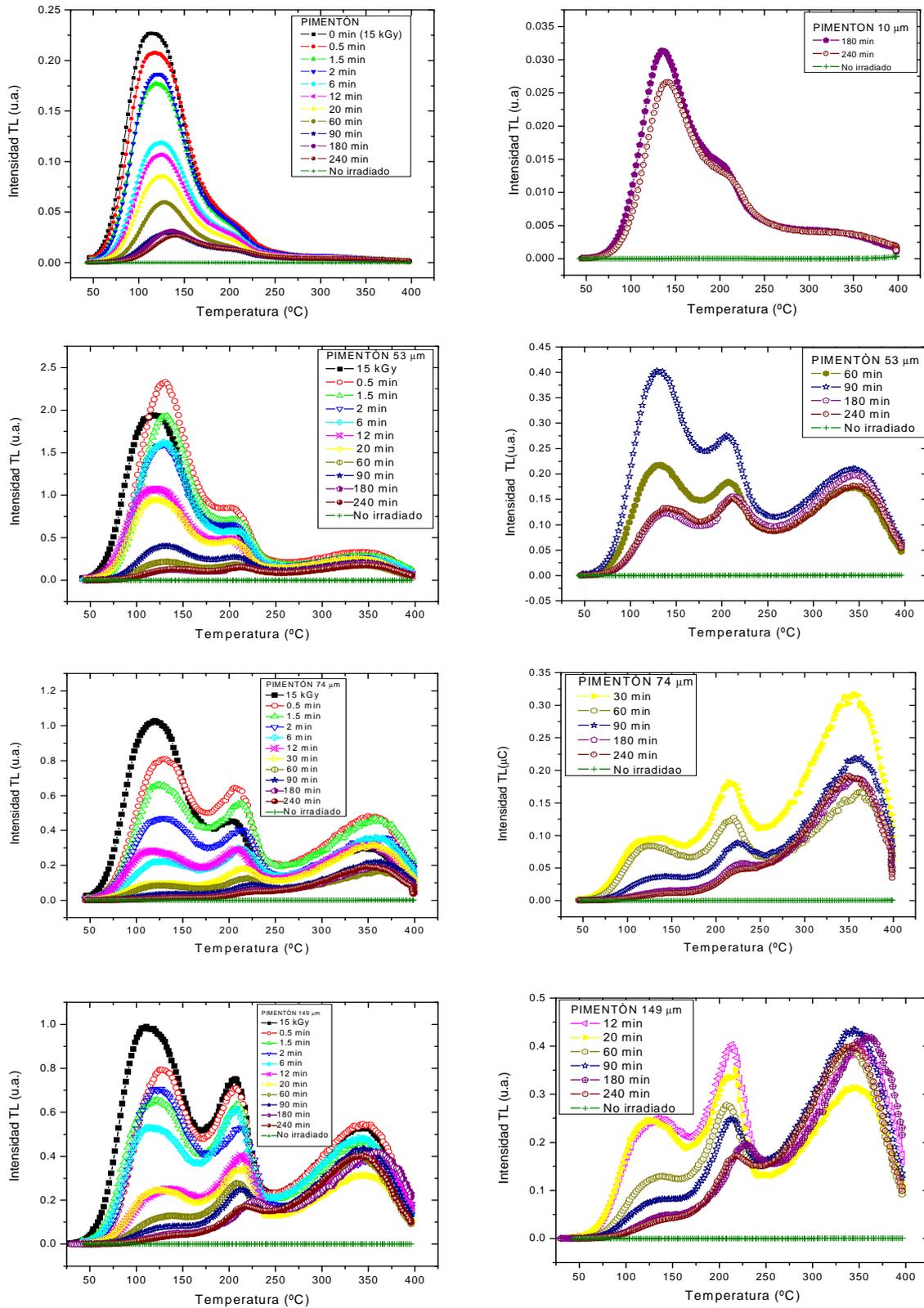


Figura 3.19. Curvas de brillo de Pimentón rojo para los tamaños de 10, 53, 74 y 149 μm, con dosis inicial de 15 kGy y expuestos de 0.5 a 240 minutos con luz UV.

Este tipo de comportamiento de recuperación de las señales TL de la Pimienta negra y Pimentón rojo, se había observado también en otros tipos de poliminerales donde la presencia del cuarzo es notorio (Kitis, 2005; Godfrey-Smith, 1994). El comportamiento de diversos tipos de cuarzo ha sido investigado (Spooner et al, 1988), pero el cuarzo natural de las plantas de origen Mexicano aún no está del todo aclarado (Cruz-Zaragoza et al, 2006b; Gómez-Ros et al, 2006, Torres Gómez, 2005). Se puede decir que tal comportamiento del crecimiento de picos de alta temperatura se puede deber al fenómeno de la liberación de cargas de un nivel a otro con sus reatrapamientos correspondientes de los defectos. Estos últimos como impurezas tales como Mg, Mn, Fe, Cu, Pb, que se han encontrado contenidas en muestras poliminerales de alimentos (Calderón, 2000; Urbina et al, 1996), juegan un papel relevante y pueden modificar las estructuras de las curvas de brillo aún en estructuras simples cristalinas (Cruz-Zaragoza et al, 2005). En estas muestras de estudio se está avanzando en un proyecto hacia la determinación de las impurezas contenidas en el polimineral encontrado en los alimentos de esta tesis. Por último se puede decir que similar comportamiento se presentó con los picos en el caso del tamaño mayor de 149 μm con la diferencia de que las intensidades de los picos son mayores debido al tamaño mismo donde la probabilidad de tener mayor cantidad de impurezas que pueden atrapar a los defectos hacen crecer a las curvas de brillo correspondientes. El efecto de la luz UV induce finalmente el fenómeno de la transferencia de carga de un nivel a otro generándose el crecimiento de los picos situados hacia altas temperaturas.

Una estimación del comportamiento inicial de las curvas de brillo suponiendo que al principio varían de manera exponencial en su crecimiento, caso de 10 μm , para la Pimienta negra y el Pimentón rojo, la variación encontrada de las curvas muestra que el Pimentón tiene un mejor comportamiento que la Pimienta negra, es decir que la variación de las

señales TL conforme pasa el tiempo bajo la luz UV se ve gradualmente disminuida mientras que la Pimienta no lo hace de la misma forma (Figura 3.20), debido en parte a las recuperaciones que fue capaz de presentar en sus curvas de brillo que se había ya notado en las curvas del decaimiento durante el almacenamiento de las muestras. Cabe señalar el

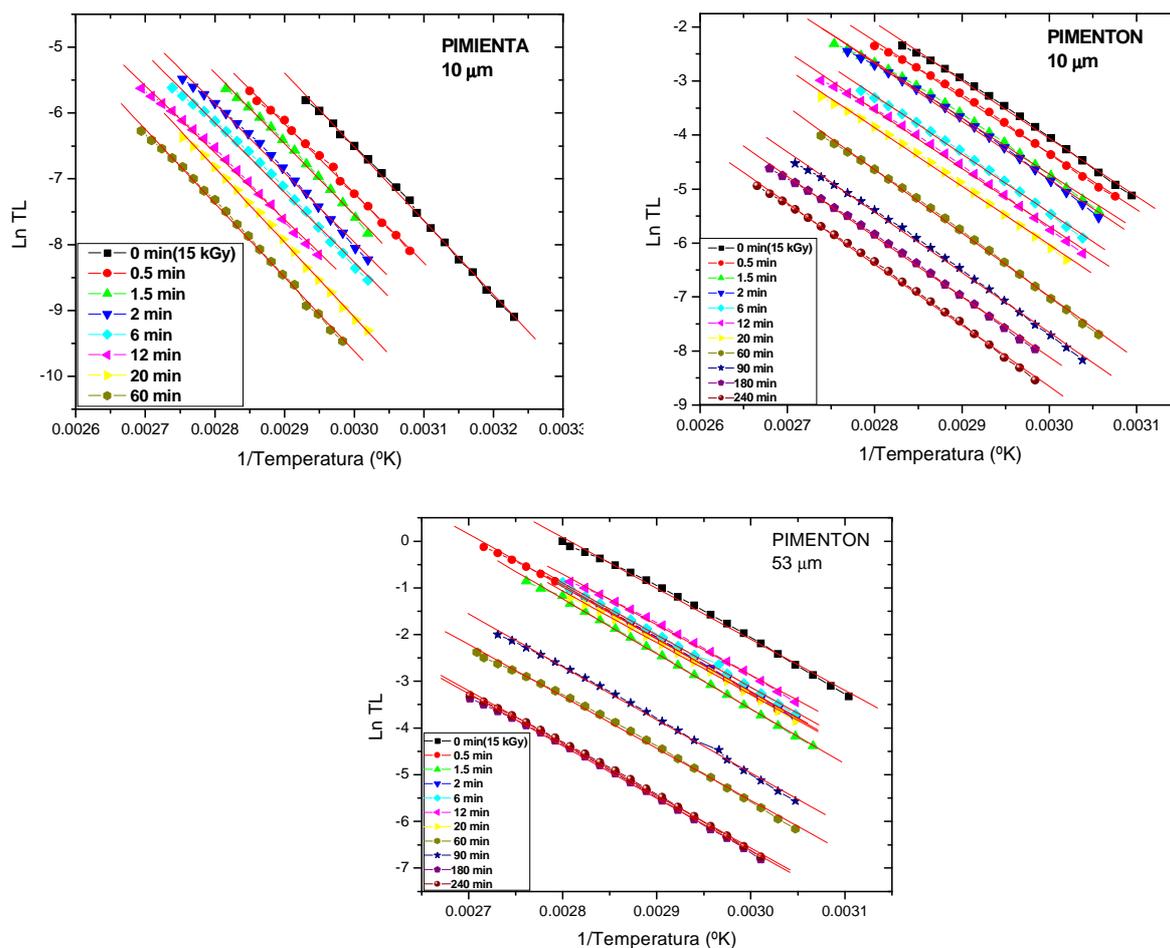


Figura 3.20. Comportamiento inicial de la intensidad TL en función de la temperatura (1/T) de Pimienta y Pimentón de 10 μm y Pimentón de 53 μm, e irradiados al principio a dosis de 15 kGy.

comportamiento que muestra el Pimentón de 53 μm está cambiado notoriamente, pues pareciera que tiene ahora un efecto de recuperación de su señal TL bajo la excitación de la luz UV, lo cual requiere de mayor investigación para aclararlo. Aunque de acuerdo a las formas de las curvas de brillo correspondientes, tal comportamiento de “recuperación” puede deberse en parte también al crecimiento rápido de los dos picos situados a alta

temperatura, que en este cálculo simple no está considerado un reatrapamiento de las cargas que pudiese evaluar el comportamiento de la intensidad TL conforme cambia la temperatura que va liberando a los defectos relevantes en el comportamiento termoluminiscente que generan al final las curvas de brillo aquí presentadas.

Una estimación de los valores de los parámetros cinéticos de la energía (E) y del factor de frecuencia (s), se muestran en la Tabla 3.7, donde se muestra que para el tamaño de 10 μm de la Pimienta negra, están alrededor de 0.95 eV y el Pimentón presenta un valor promedio cercano a 1 eV que se corrobora en el tamaño de 53 μm del mismo, mientras que los valores del parámetro de la frecuencia son también ligeramente menores para la Pimienta negra.

Aunado a estos valores, se encontró también que la estabilidad de las señales TL (Figura 3.21) fue mejor para el Pimentón rojo de 10 μm , mientras que lo hace similarmente con 53 μm pasados 90 minutos de iluminación con luz UV. La Pimienta negra de 10 μm no se logra observar buena estabilidad porque el tiempo de iluminación fue más corto, pero aún expuesta 60 minutos con UV continúan señales que no se aplanan como se observa para el Pimentón rojo en los primeros 2 minutos de iluminación.

Cabe aclarar que aún el mejor comportamiento del Pimentón rojo no logra tener una meseta plana, si no que las señales continuaron subiendo siempre con una pendiente que es apreciable, lo cual nuevamente es reflejo del crecimiento de los picos, ubicados en la región de alta temperatura en las curvas de brillo mostradas por los poliminerales. Sin embargo cierta región de la meseta, entre 250-350 °C, se puede observar en el tamaño de

10 μm	PIMIENTA				PIMENTÓN			
Luz UV	T máx. (°C)	T máx. (°K)	E (eV)	s (s^{-1})	T máx. (°C)	T máx. (°K)	E (eV)	s (s^{-1})
0 min (15 kGy)	118	391.15	0.9676	5.8701E+13	116	389.15	0.9247	1.826E+13
0.5	124	397.15	0.9084	6.1393E+12	118	391.15	0.8958	6.4556E+12
1.5	126	399.15	0.9268	9.2649E+12	120	393.15	0.8938	5.248E+12
2	128	401.15	0.9075	4.4972E+12	122	395.15	0.9268	1.244E+13
6	126	399.15	0.9127	6.0667E+12	124	397.15	0.9328	1.2851E+13
12	132	405.15	0.8752	1.3028E+12	124	397.15	0.9317	1.243E+13
20	132	405.15	0.9776	2.7323E+13	126	399.15	0.9335	1.1363E+13
60	134	407.15	0.9677	1.757E+13	128	401.15	1.0088	9.3714E+13
90	-	-	-	-	132	405.15	0.9617	1.7002E+13
180	-	-	-	-	136	409.15	0.9617	1.2744E+13
240	-	-	-	-	140	413.15	0.9744	1.3916E+13

53 μm	PIMENTÓN			
Luz UV	T máx (°C)	T máx (°K)	E (eV)	s (s^{-1})
0 min (15 kGy)	119	392.15	0.940	2.3609E+13
0.5	129	402.15	0.969	2.6772E+13
1.5	131	404.15	1.0152	8.9697E+13
2	127	400.15	0.9857	5.0638E+13
6	129	402.15	0.9627	2.1868E+13
12	119	392.15	0.9314	1.7893E+13
20	121	394.15	0.9562	3.2843E+13
60	131	404.15	0.9592	1.7008E+13
90	131	404.15	0.9780	2.9776E+13
180	141	414.15	0.9658	1.0084E+13
240	139	412.15	0.9675	1.2193E+13

Tabla 3.7. Parámetros cinéticos de energía E y frecuencia s para Pimienta y Pimentón de 10 y 53 μm .

partícula de 53 μm a partir de 60 minutos de exposición UV, en donde el tiempo largo de excitación puede permitir cierto equilibrio entre los efectos que fueron liberados y reatrapados en trampas de niveles relativamente más profundos, y coincide con el comportamiento estable en intensidad TL del tercer pico de ese tamaño de partícula que se observa en la Figura 3.19 donde el intervalo de 250-350 °C corresponde al inicio a la mitad del pico de la curva de brillo. Es en esa región donde el pico no crece sino que permanece casi en la misma intensidad TL, hecho que se ve reflejado en las curvas de la estabilidad de Figura 3.21. Así pues los resultados que se obtuvieron del efecto de la luz UV

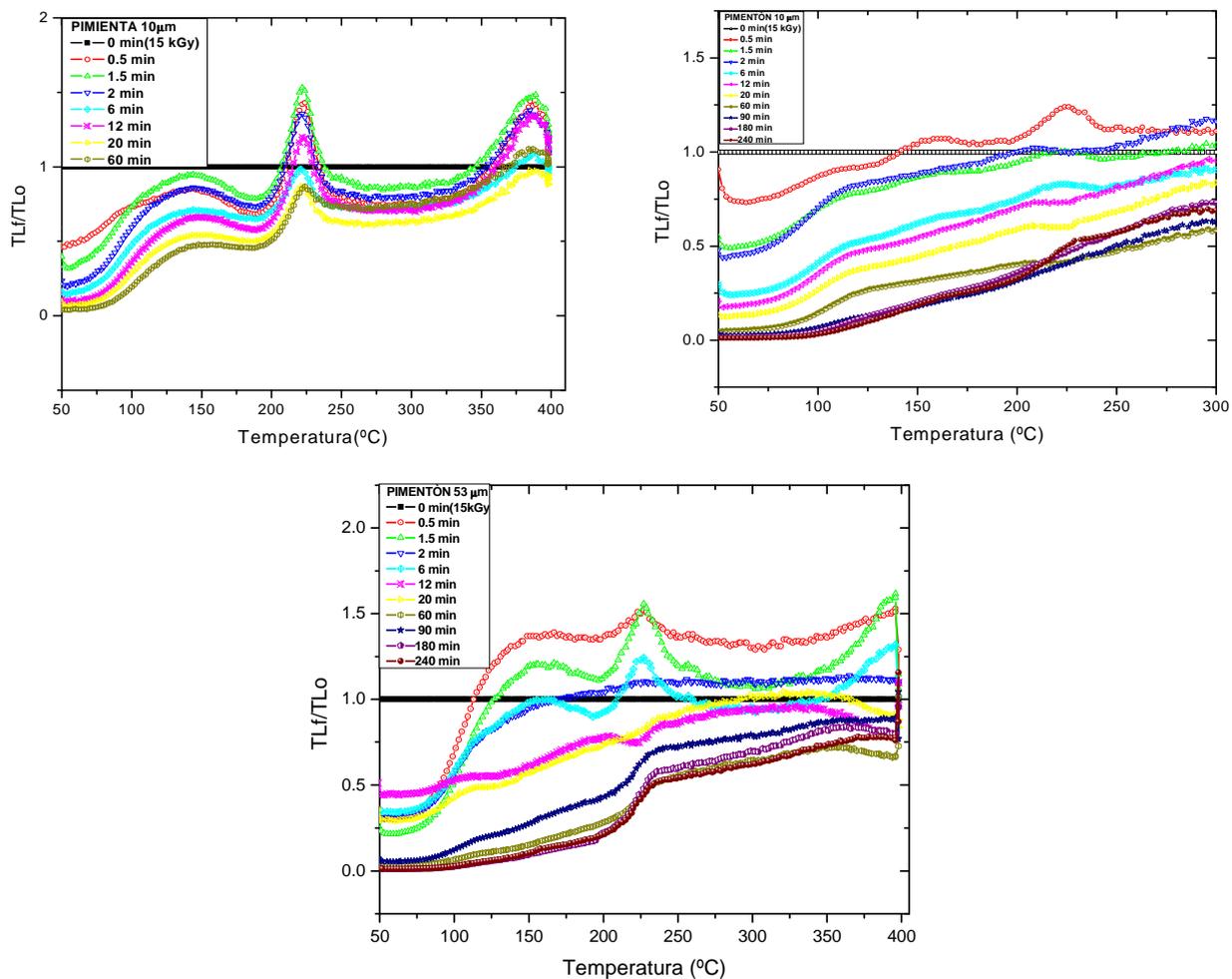


Figura 3.21. Estabilidad de las señales TL de Pimienta y Pimentón 10 y 53 µm, expuestas a luz UV hasta 60 y 240 minutos.

sobre las señales TL de ambos tipos de muestras, señalan que aún en un periodo largo de hasta 240 min de iluminación, es posible la detección TL de las muestras pues nunca se tiene una lectura de fondo con la tal iluminación. En este punto aún no hay un acuerdo sobre el comportamiento de que las señales TL iluminadas se disminuyan al equivalente a una lectura de fondo donde una muestra no ha sido irradiada.

3.7. Efecto y fading generado por alta temperatura en la señal de detección TL

Una de las preguntas que se planteó en el desarrollo de este trabajo, fue acerca de la influencia de la temperatura alta sobre el fading y los límites de detección TL de la Pimienta negra y Pimentón. En este primer intento se sometió a las muestras, a temperaturas que coincidieran con las posiciones de los picos TL, es decir, analizar el fading TL provocado por calentamiento en el laboratorio. Esto debido a un interés de investigación y también al aspecto comercial donde el interés se puede dar en relación a la pérdida de la información TL si las muestras o productos se vieran expuestos a altas temperaturas.

Para esta parte del trabajo experimental, se consideraron solamente los poliminerales de 10 μm de la Pimienta negra y el Pimentón rojo, dado que este tamaño es representativo del comportamiento del fading de los demás tamaños de partícula de las muestras.

Los poliminerales de las muestras fueron expuestos a una dosis de 1 kGy, y fueron sometidos a distintas temperaturas de horneado por periodos de tiempos definidos para cada muestra, dependiendo de los intervalos donde se ubicaron cada pico de las señales TL a la dosis fija de 1 kGy con radiación gamma en el irradiador Gammabeam 651PT.

Cuando la Pimienta negra se horneó a 70 °C durante 10 minutos (Figura 3.22), se observó una recuperación de la señal TL indicando que puede generarse mayor señal TL, fenómeno que todavía no es clara su explicación. Probablemente a esa temperatura se facilite la liberación de cargas atrapadas superficialmente y vuelvan a ser atrapadas en el

cuarzo que serían muy eficientes en las recombinaciones con el consecuente aumento de la intensidad termoluminiscente como se muestra en las curvas de brillo a los 10 minutos de calentamiento de la muestra. Cabe decir que el pico de mayor temperatura disminuye conforme se calienta la muestra en periodos mayores de tiempo lo que implica que las trampas superficiales se recombinan sin que las cargas sean transferidas a otros niveles de mayor temperatura, por lo que no se observaron el crecimiento de otros picos ubicados a mayor temperatura como en el caso del fading provocados por la luz UV discutidos anteriormente, donde la luz UV estaría generando una fototransferencia de cargas de un nivel a otro.

El aumento del tiempo de calentamiento a la misma temperatura (70 °C), indica que la tendencia de la intensidad en función de la temperatura ($1/T$) tienen comportamiento lineal, es decir son rectas que corresponden a la región del levantamiento inicial donde suponemos que las curvas de brillo ascienden de manera exponencial (los primeros valores 10 o 20 % de la intensidad TL) se muestran que disminuyen conforme el tiempo largo de calentamiento de las muestras, resultado que está de acuerdo con el decaimiento de la intensidad TL de las curvas de brillo exhibidas de la muestra Pimienta negra.

A la misma temperatura, 70 °C, el Pimentón rojo presentó recuperaciones de 1-30 minutos de calentamiento, y después la tendencia de disminución TL se ve claramente en la Figura 3.23 y la variación en la parte inicial de las intensidades TL es muy similar presentando rectas muy cercanas unas de otras con pendientes similares, esto indica que las variaciones son pequeñas e incluso existen recuperaciones de las señales. Nuevamente es el comportamiento típico del cuarzo natural que a dosis bajas presentan recuperaciones

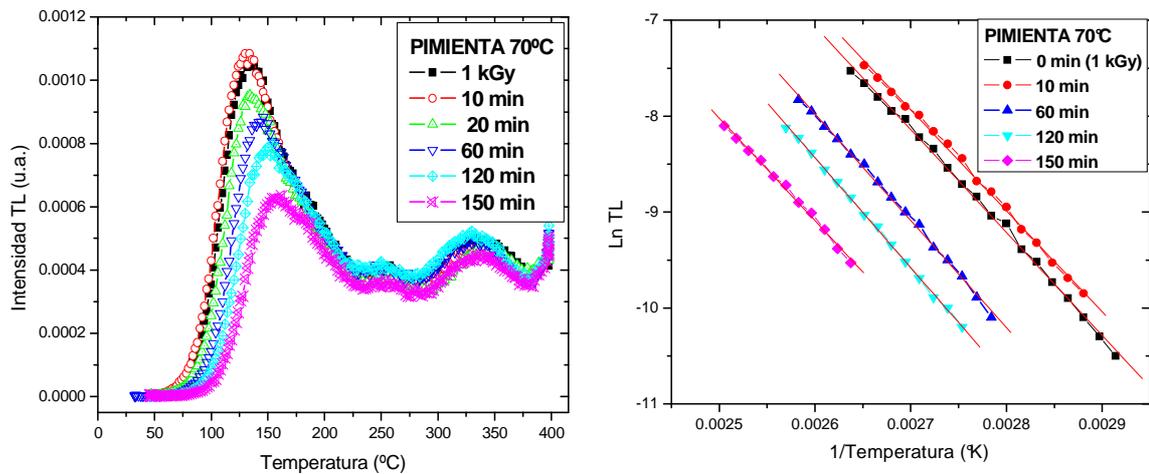


Figura 3.22. Efecto de la temperatura de 70 °C en las curvas de brillo de Pimienta negra de 10 μm e irradiada a 1 kGy. A la derecha se muestra la relación lineal que tienen las curvas de brillo bajo calentamiento en distintos periodos de tiempo.

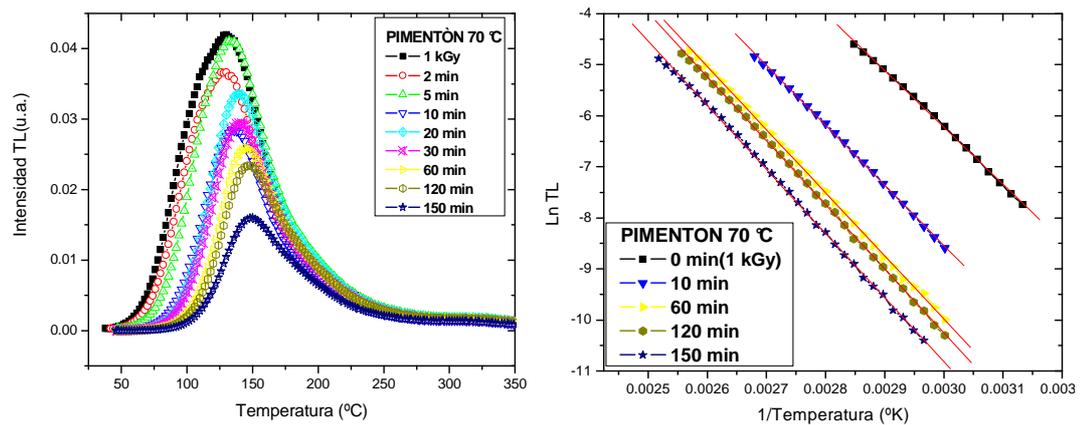


Figura 3.23. Curvas de brillo de polimineral de Pimentón rojo de 10 μm e irradiado a 1 kGy y expuesto a 70 °C.

de las señales termoluminiscentes. Esta situación no ocurrió cuando los poliminerales del Pimentón fueron de mayor tamaño de partícula, de 149 μm (Figura 3.24), expuestos a la misma dosis de 1 kGy y a la misma temperatura de 70 °C en los mismos intervalos de tiempo; cierta recuperación ocurre de manera notoria entre 60 y 120 °C y puede deberse nuevamente al mismo fenómeno que se explicaba para el intervalo de tiempo inicial de la

Pimienta negra. Sin embargo el Pimentón de tamaño de 149 μm sus señales TL fueron cuatro veces más intensas que las emitidas por los tamaños de 10 μm .

En ambos casos a 10 μm , Pimienta negra y Pimentón rojo, a la misma temperatura de calentamiento y tamaño de partícula con una misma dosis inicial (1 kGy), las temperaturas de los picos varían y se van desplazando lentamente entre 114 a 158 $^{\circ}\text{C}$ para la Pimienta y 128 a 150 $^{\circ}\text{C}$ para el Pimentón.

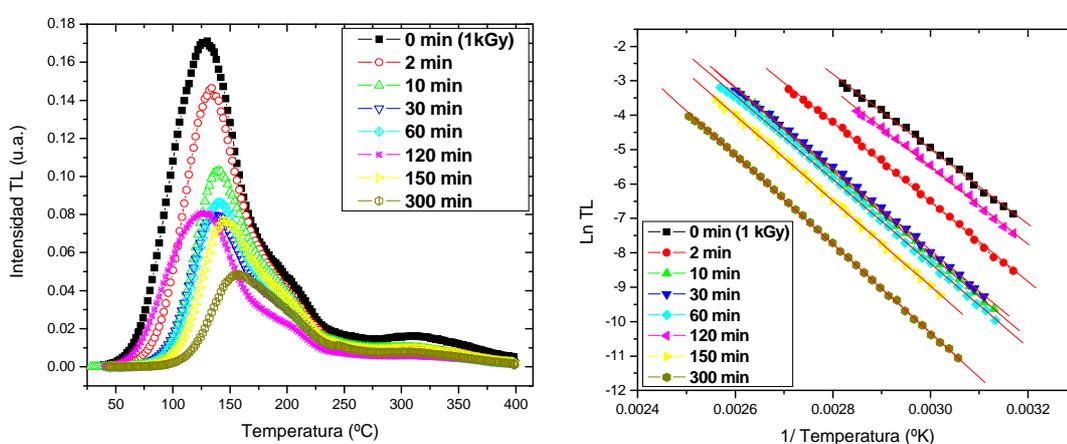


Figura 3.24. Decaimiento de las curvas de brillo de polimineral de Pimentón de 149 μm , irradiado a 1 kGy y calentamiento de 70 $^{\circ}\text{C}$.

Al exponer los poliminerales de las muestras a temperatura más alta (86 $^{\circ}\text{C}$) de horneado, la Pimienta y el Pimentón presentaron recuperaciones TL a los 30 minutos de horneado, y después a mayor tiempo de calentamiento la tendencia de las señales TL fue con un decaimiento lento en las rectas (Figura 3.25) indicando que las curvas de brillo tenían el mismo comportamiento en los primeros 15% de los datos de la intensidad TL aunque con un desplazamiento muy claro hacia mayores temperaturas como se muestran en las curvas de brillo correspondientes.

Cuando el Pimentón fue expuesto a 128 °C (valor de la temperatura máxima del pico de la curva de brillo a 1 kGy), la pendiente de las rectas de LnTL vs 1/T fue más pronunciado y la recta correspondiente a 1 kGy fue muy clara y con mayor linealidad comparada con las otras de calentamiento (Figura 3.26). Las curvas de brillo no exhiben recuperación aunque muestran un decaimiento lento a partir de 30 minutos. A esta temperatura de calentamiento de 128 °C, las trampas se están vaciando rápidamente y con ello tienden a disminuir los centros luminiscentes evitando recuperaciones y originan una pérdida de la

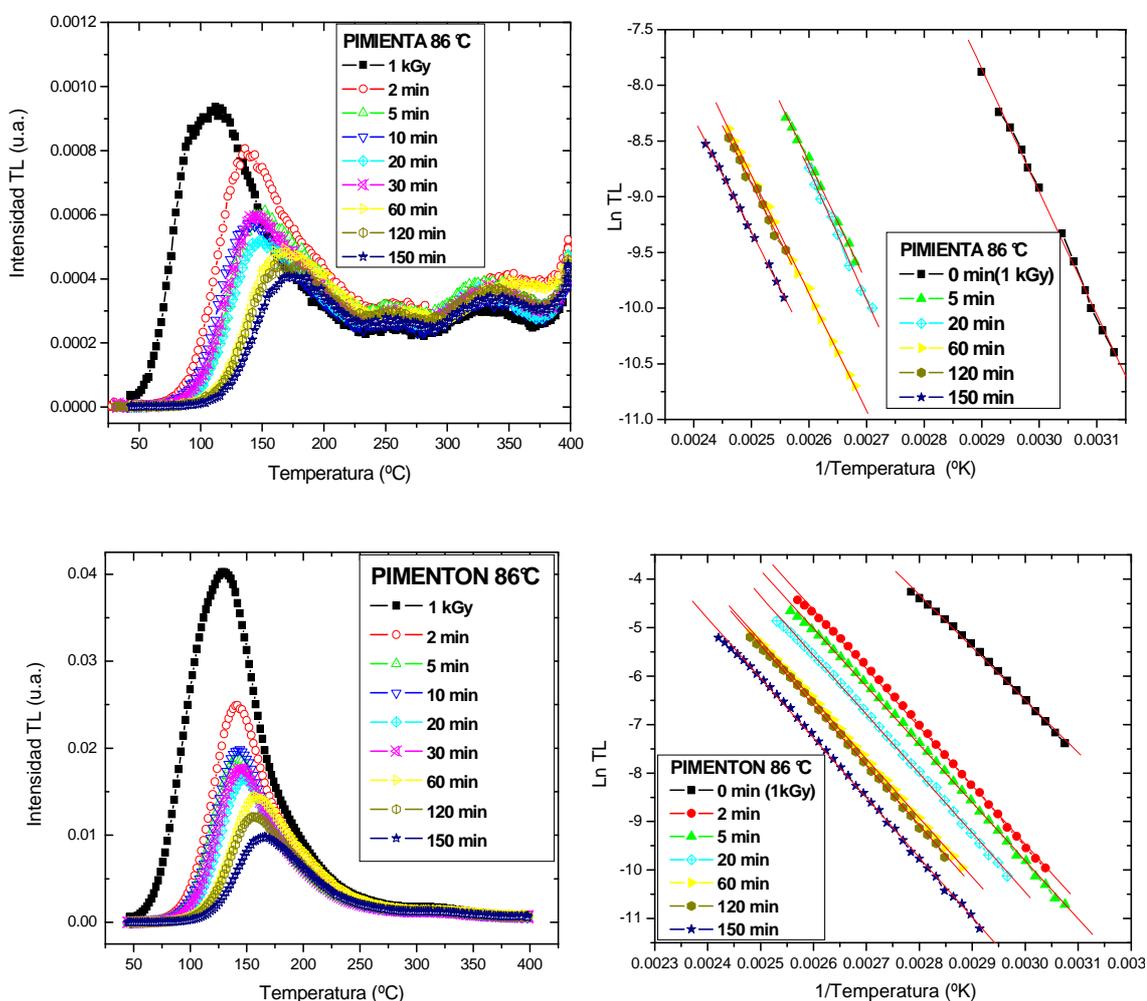


Figura 3.25. Curvas de brillo de poliminerales de Pimienta negra y Pimentón rojo de 10 μm , irradiados a 1 kGy y expuestos a la misma temperatura 86 °C.

señal TL de 59% a los 2 minutos de calentamiento. Este comportamiento implica que a esta temperatura alta 128 °C para el Pimentón, las trampas se vuelven rápidamente inestables y las cargas se liberan para causar recombinaciones con la consecuente disminución TL de las señales conforme se aumenta el tiempo de calentamiento de las muestras de poliminerales del Pimentón. Aún a esa temperatura, y pérdida termoluminiscente de 87% al cabo de 150 minutos, de calentamiento es posible obtener su detección TL.

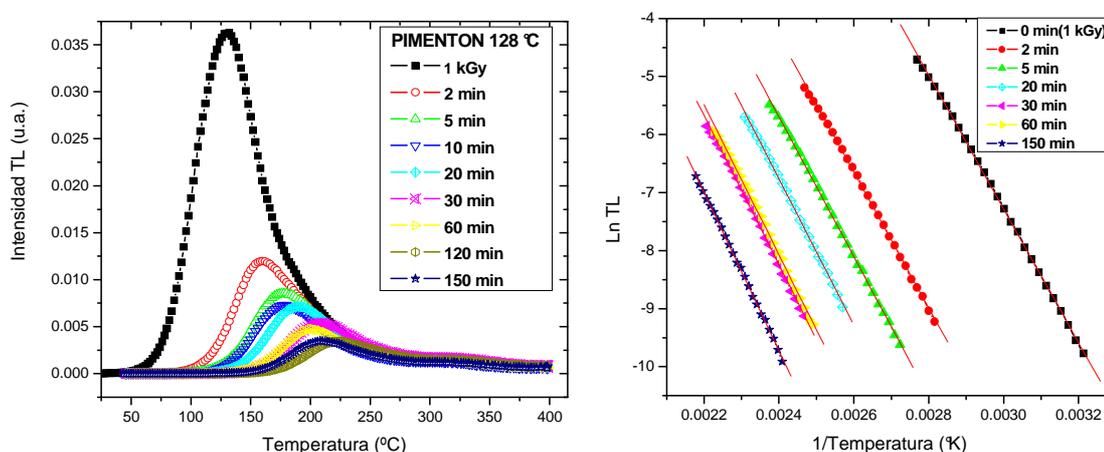


Figura 3.26. Curvas de brillo de polimineral de Pimentón de 10 µm e irradiado a 1 kGy y calentamiento a 128 °C.

La Pimienta por su parte, posee al menos tres bandas o picos TL en sus curvas de brillo que muestra la Figura 3.27, aún cuando es calentada a 110 °C, por lo que fue necesario calentarla a mayores temperaturas (180, 250 y 280 °C) con el fin de analizar el comportamiento de los picos de alta temperatura ubicados en 134, 258 y 335 °C pues el mecanismo de recombinación puede verse influenciado por el calentamiento a temperatura alta del horneado y en consecuencia las señales TL tenderían a disminuir rápidamente conforme se aumente la temperatura de horneado.

A 110 °C las pendientes de las rectas variaron visiblemente hasta 20 minutos de calentamiento como se muestra en la Figura 3.27. El efecto del calentamiento en el tiempo (150 minutos) produjo el corrimiento del pico principal de 134 °C a 198 °C y también la disminución de la intensidad TL de las curvas de brillo.

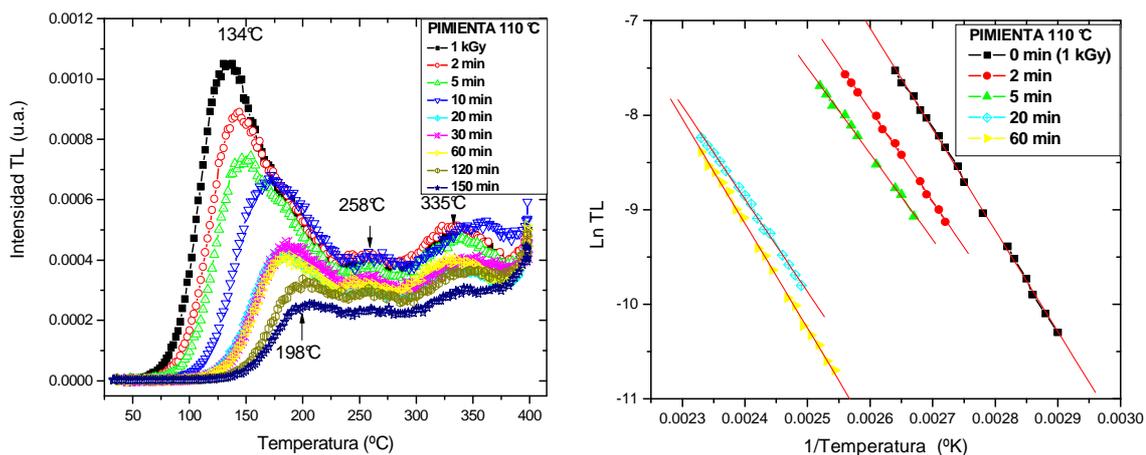


Figura 3.27. Curvas de brillo de polimineral de Pimienta negra de 10 μm irradiado a 1 kGy y calentamiento a 110 °C. Las rectas indican el decaimiento de las señales TL a distintos periodos de tiempo a 110 °C.

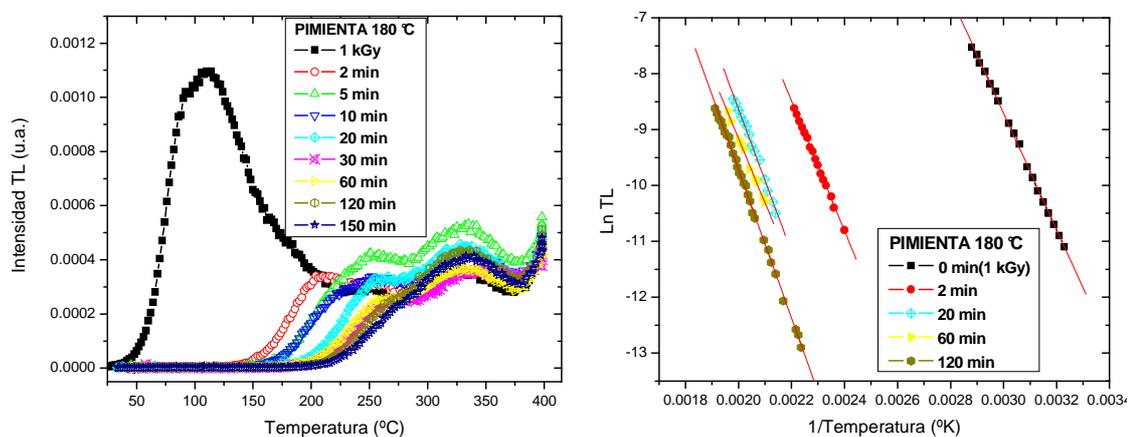


Figura 3.28. Curvas de brillo obtenidas a 180 °C. Poliminerales de Pimienta negra de 10 μm e irradiados a 1 kGy. Las rectas muestran el decaimiento notable de las señales TL.

Al aumentar la temperatura de horneado de la Pimienta, a 180 °C, para eliminar el pico principal de 134 °C cuya terminación posible se ubicaba cercano a 180 °C, el

comportamiento de la intensidad y ubicación de las curvas de brillo varían rápidamente (Figura 3.28) en los primeros 2 minutos de calentamiento con una pérdida de 90% de la curva de brillo respecto a la de 1 kGy, después varía lentamente a mayor tiempo indicando que solo permanecen las cargas atrapadas a niveles más profundos. La eliminación del pico principal de la Pimienta se consiguió a 5 minutos donde solo aparecen dos picos ubicados a mayor temperatura, los cuales a primera vista parecen estables, sin cambios apreciables en sus curvas de brillo aunque disminuyen en intensidad cuando han pasado 30 minutos de calentamiento. Todavía en 120 minutos se observa cierta influencia del segundo pico sobre el tercero ubicado a mayor temperatura.

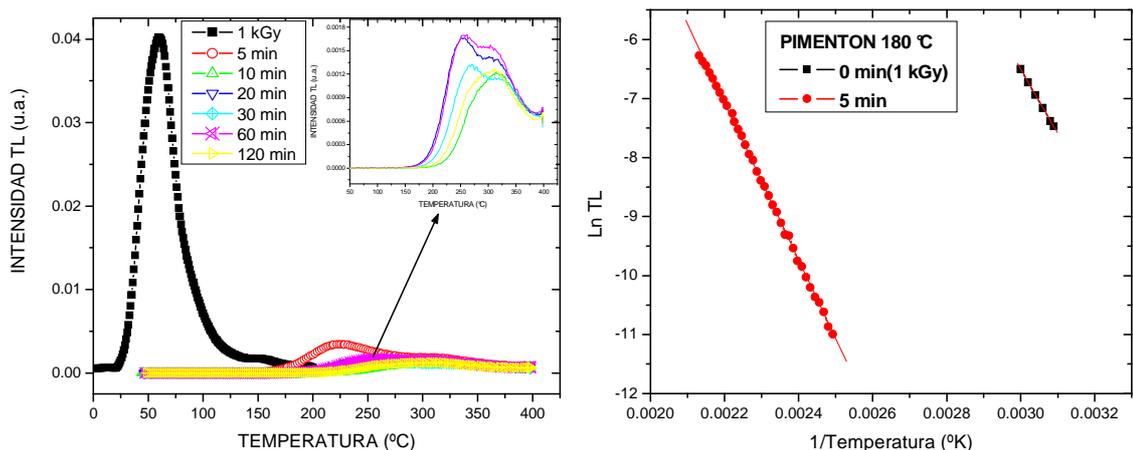


Figura 3.29. Curvas de brillo a 180 °C de Pimentón. Poliminerales de 10 μ m, expuesto a 1 kGy. El decaimiento se muestra notable por el cambio de posición de las rectas.

Por su otro lado, el Pimentón horneado a 180 °C, su único pico TL se desplazó rápidamente a mayor temperatura y con una muy apreciable pérdida de la intensidad TL (Figura 3.29) lo cual se reflejó en una apreciable disminución de la intensidad en 5 minutos respecto de la señal inicial de 1 kGy cuando se graficó la intensidad TL en función del inverso de la temperatura. En ese breve periodo, de 5 minutos, la drástica disminución de la señal TL y el alejamiento indican que a esa temperatura de horneado de 180 °C, en el

Pimentón se han recombinado una gran parte de las trampas y defectos gracias a la inestabilidad térmica en el cuarzo que compone a la muestra permaneciendo solo aquellas trampas de mayor profundidad que todavía permiten la identificación TL del Pimentón.

La Pimienta negra expuesta a la temperatura de 250 °C, mostró una variación rápida de las curvas de la intensidad TL a los 2 minutos (Figura 3.30) respecto del caso anterior de 180 °C (Figura 3.28). Las curvas de brillo en la Figura 3.30 exhiben una recuperación en 5 minutos de calentamiento que puede deberse a una posible falta de buen contacto entre el disco que contenía el polimineral con la plancheta del equipo lector de las señales TL. A mayor tiempo de horneado, las curvas de brillo muestran un comportamiento esperado donde ya no se presentan recuperaciones de las señales pues la temperatura alta se calentó a la muestra es suficiente para vaciar las trampas y disminuir las señales correspondientes. Después de 10 minutos de calentamiento, las curvas de brillo muestran aislado al tercer pico y al cabo de 120 minutos este también inicia una pérdida que tendería hacia niveles de una medida de fondo. Sin embargo muestra todavía cierta estabilidad de la forma indicando que tal comportamiento se debe a las trampas profundas o de mayor energía de activación, que analizaremos más adelante.

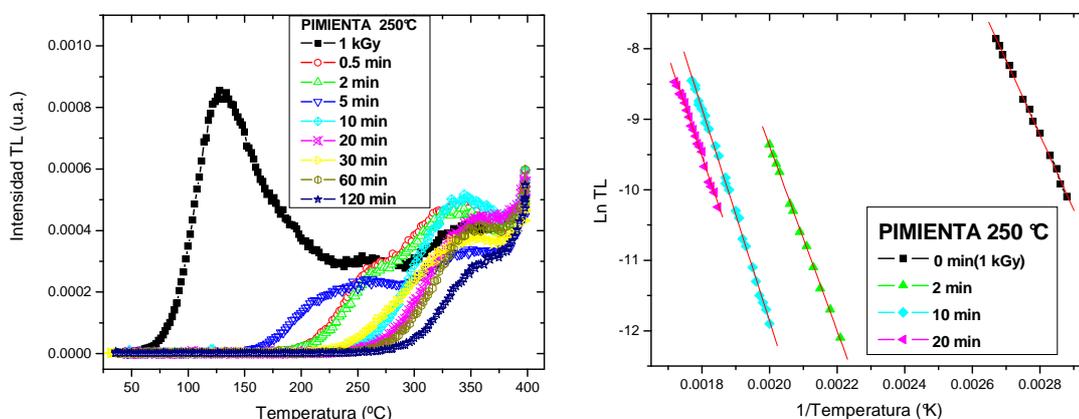


Figura 3.30. Curvas de brillo a 250 °C. Pimienta negra de 10 μm, dosis inicial 1 kGy, y comportamiento lineal a diferentes intervalos de tiempo.

Para analizar la desaparición del segundo pico de alta temperatura ubicado inicialmente con 1 kGy en 258 °C fue necesario calentar la muestra de Pimienta a 280 °C y se encontró que a los 5 minutos había decaído 84% de su valor inicial la señal TL y en 1 minuto todavía se apreciaba el pico de 258 °C (Figura 3.31), aunque en 2 minutos se vió disminuido y se va recorriendo el pico más allá de 250 °C, dando lugar a un decaimiento paulatino hasta verse equivalente a un fondo al cabo de 2 horas de calentamiento. El

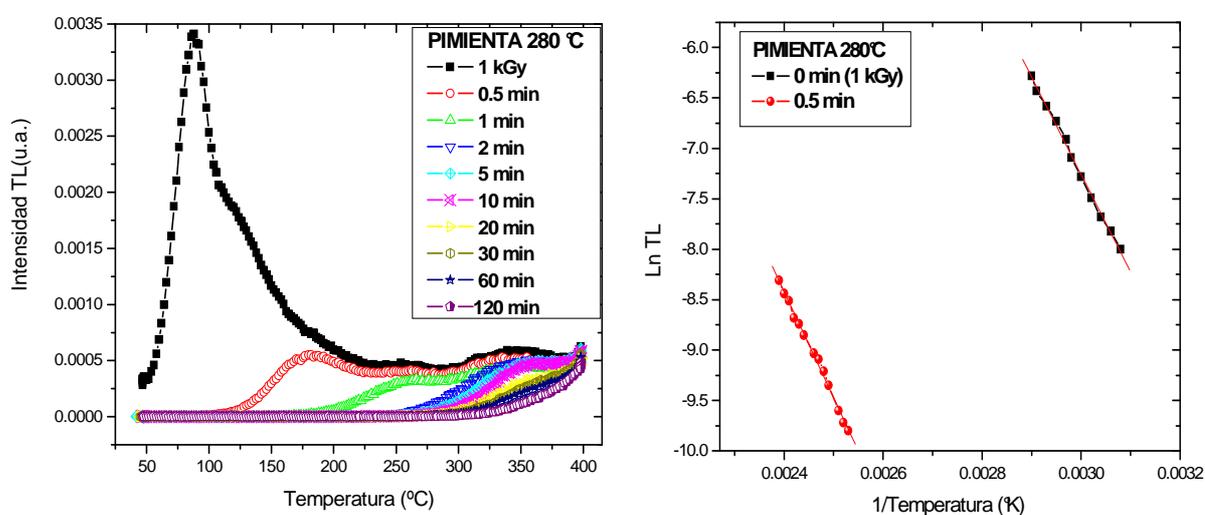


Figura 3.31. Curvas de brillo a 280 °C. Pimienta negra, 10 μm, a 1 kGy. Las rectas muestran la disminución rápida que sufre la muestra en 0.5 min.

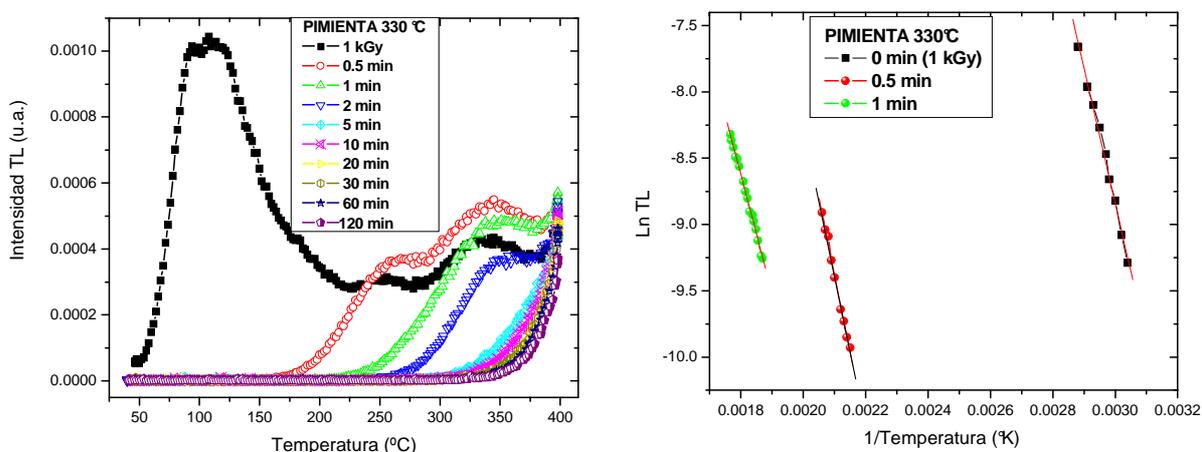


Figura 3.32. Curvas de brillo de polimineral de Pimienta negra de 10 μm. Irradiado a 1 kGy y calentamiento a 330 °C. Las curvas de brillo muestran un cambio abrupto en 0.5 y 1 minutos.

comportamiento de las relaciones lineales de la intensidad TL vs $1/T$ refleja una disminución rápida y una pendiente muy pronunciada para 1 kGy y 0.5 minutos de calentamiento indicando una pérdida abrupta de las señales TL .

Todavía se calentó la muestra a 330 °C (Figura 3.32) dado que el pico de más alta temperatura de Pimienta fue ubicado alrededor de 335 °C. El resultado de las curvas de brillo correspondientes, indican claramente todavía a un período de 5 minutos de calentamiento, la presencia de los picos segundo y tercero bien definidos. Sin embargo a 1 minuto se observó solamente el tercer pico claramente y se conservó hasta 2 minutos de calentamiento. Después de 5 minutos y hasta 120 minutos solo se observaron medidas comparables al fondo de las muestras sin irradiar. Esta similitud al fondo indica que en las muestras horneadas a esta temperatura de 330 °C y después de 2 minutos sería difícil decidir si la muestra ha sido irradiada o no, puesto que las medidas pueden confundirse con el fondo natural de las muestras.

Una comparación entre las rectas correspondientes a la intensidad TL vs $1/T$ del horneado de 280 y 330 °C (Figuras 3.31 y 3.32), muestra que a mayor temperatura de calentamiento se pierden las señales termoluminiscentes de la muestra más rápidamente. Ello indica que las trampas asociadas se encuentran a mayor profundidad, lo que hace que se requiera un mayor calentamiento para obtener el desatrapamiento de las cargas, cuyas trampas se vuelven inestables a esta temperatura alta de calentamiento de 330 °C generando disminución drástica de las respectivas señales TL de las muestras.

Un resumen de los porcentajes de pérdidas de las señales TL y parámetros se muestran en las tablas siguientes, donde los datos indican que la pérdida es mayor cuando la temperatura se eleva:

a).- Porcentaje de pérdida de la respuesta TL para Pimienta negra y Pimentón de tamaño 10 μm irradiado inicialmente a 1 kGy, expuesto a diferentes tiempos y temperatura:

PIMIENTA	70 °C		86 °C		110 °C		180 °C	
	TL	% pérdida	TL	% pérdida	TL	% pérdida	TL	% pérdida
t (min)								
0	0.077	0	0.072	0	0.09	0	0.085	0
2	0.094	-21.81	0.069	4.87	0.08	6.92	0.039	53.53
5	0.085	-9.88	0.058	19.50	0.07	18.21	0.046	45.84
10	0.086	-10.85	0.053	26.83	0.069	19.34	0.038	54.56
20	0.079	-2.26	0.052	27.95	0.046	45.91	0.036	57.76
30	0.071	8.72	0.056	22.48	0.049	43.07	0.028	66.67
60	0.077	-0.21	0.052	28.69	0.047	45.18	0.029	65.71
120	0.075	3.29	0.049	32.88	0.040	53.41	0.031	63.86
150					0.033	61.70	0.028	66.84

PIMIENTA	250 °C		t(min)	280 °C		330 °C	
	TL	% pérdida		TL	% pérdida	TL	% pérdida
t (min)							
0	0.071	0	0	0.175	0	0.087	0
0.5	0.035	50.37	0.5	0.062	64.56	0.040	53.83
2	0.035	50.93	1	0.038	78.47	0.030	65.79
5	0.031	56.24	2	0.028	83.78	0.021	76.30
10	0.029	59.07	5	0.025	85.59	0.010	87.93
20	0.024	65.83	10	0.023	86.87	0.009	89.39
30	0.025	65.55	20	0.017	90.36	0.008	91.34
60	0.022	69.09	30	0.015	91.17	0.007	91.37
120	0.016	77.71	60	0.013	92.40	0.007	92.20
150			120	0.010	94.20	0.006	93.59

PIMENTÓN	70 °C		86 °C		128 °C		180 °C	
	TL	% pérdida	TL	% pérdida	TL	% pérdida	TL	% pérdida
t (min)								
0	1.94	0	1.082	0	1.521	0	1.824	0
2	1.613	16.86	1.005	7.15	0.619	59.33	0.272	85.09
5	1.758	9.38	0.764	29.41	0.423	72.22	0.220	87.94
10	1.139	41.29	0.805	25.61	0.357	76.54	0.215	88.19
20	1.345	30.67	0.696	35.68	0.362	76.23	0.121	93.37
30	1.178	39.28	0.732	32.39	0.297	80.45	0.127	93.05
60	1.042	46.29	0.667	38.39	0.252	83.42	0.124	93.21
120	0.978	49.57	0.559	48.38	0.210	86.17	0.083	95.45
150					0.201	86.81	0.077	95.78

Por su parte los parámetros cinéticos asociados a la muestra de pimentón con mayor tamaño (149 μm), expuesto a diferentes intervalos de tiempo y 70°C de temperatura; se observó que al aumentar el tiempo de exposición a dicha temperatura, los valores de energía de activación muestran una tendencia al observarse un incremento en sus valores. Esto indica que las trampas responsables asociadas a esos valores están atrapadas a mayor energía, lo cual, también se indica por los valores altos de los parámetros cinéticos como el factor de frecuencia, ubicados entre 1.18E+13 y 1.88E+14 s^{-1} .

b).- Parámetros cinéticos de Pimentón 149 μm expuesto a diferentes tiempos y temperatura de 70°C:

Pimentón 149 μm, 70 °C	T máx (°C)	T máx (°K)	Energía (eV)	s (s^{-1})
0 (min)	128	401.15	0.9398	1.18593E+13
2	134	407.15	0.9953	3.97041E+13
10	140	413.15	1.0454	1.09444E+14
30	138	411.15	1.0221	6.46796E+13
60	142	415.15	1.0512	1.11361E+14
120	126	399.15	0.9685	3.26063E+13
150	146	419.15	1.0713	1.46551E+14
300	158	431.15	1.1121	1.88729E+14

3.8. Comportamiento de la energía de activación de Pimienta negra y Pimentón rojo

Para analizar los valores de la energía de activación de las trampas que mantienen atrapadas a las cargas en las muestras de Pimienta y Pimentón, se consideró el inicio del pico principal de sus respectivas curvas de brillo. Se usó el método de levantamiento inicial (Furetta, 2003), considerando entre el 10-15% de los valores iniciales de la intensidad TL de las curvas de brillo correspondientes. Se encontraron valores asociados a las trampas de cada curva de brillo y para cada dosis a distintos tamaños de partícula, de ambas muestras.

Para el caso del Pimentón sometido a calentamiento de 70 °C, los valores de la energía de activación (E) resultaron mayores a los correspondientes de la Pimienta, lo que significa que las señales TL resultaron provenir de trampas más profundas en el Pimentón (Tabla 3.8), así también los valores de la frecuencia (s) son mayores, lo que indica que las cargas requerirían de mayor temperatura para provocar la excitación suficiente para el desatrapamiento de las cargas de las trampas correspondientes en los minerales irradiados.

Cuando el Pimentón y la Pimienta fueron calentados a 86 °C, los valores de la energía (E) resultan en promedio aún mayores que los de Pimienta y también los parámetros de frecuencia (s), aunque tienen cierta tendencia de similitud (Tablas 3.8 y 3.9). A mayor temperatura de calentamiento (128 y 180 °C) el Pimentón sigue mostrando valores de energía todavía mayor (Tabla 3.8). Mientras que la Pimienta incrementa sus valores de energía cuando sus trampas son excitadas con 250°C, cuyos valores de energía

PIMENTÓN (70 °C)	T máx (°C)	T máx (°K)	Energía (eV)	s (s⁻¹)
0 min (1 kGy)	128	401.15	0.9604	2.20001E+13
10	138	411.15	1.0133	5.00278E+13
60	146	419.15	1.0651	1.22794E+14
120	150	423.15	1.0807	1.42002E+14
150	152	425.15	1.0821	1.27421E+14
(86 °C)	T máx(°C)	T máx (°K)	Energía (eV)	s (s⁻¹)
0 min (1 kGy)	132	405.15	0.9346	7.60337E+12
2	142	415.15	1.041	8.28891E+13
5	142	415.15	1.0322	6.4253E+13
20	148	421.15	1.0525	7.38359E+13
60	158	431.15	1.0500	3.35599E+13
120	158	431.15	1.0695	5.77176E+13
150	166	439.15	1.0626	2.73261E+13
(128 °C)	T máx(°C)	T máx (°K)	Energía (eV)	s (s⁻¹)
0 min (1 kGy)	130	403.15	0.9918	4.82803E+13
2	160	433.15	1.0089	9.31901E+12
5	178	451.15	1.0386	6.46243E+12
20	190	463.15	1.0853	1.03318E+13
30	206	479.15	1.1086	6.98976E+12
60	204	477.15	1.1132	8.86143E+12
150	210	483.15	1.1779	3.09165E+13
(180 °C)	T máx(°C)	T máx (°K)	Energía (eV)	s (s⁻¹)
0 min (1 kGy)	132	405.15	0.9324	7.12757E+12
5	142	415.15	1.1481	1.82333E+15

Tabla 3.8. Parámetros cinéticos; energía (E) y frecuencia (s) del Pimentón rojo (*Capsicum annuum L.*), tamaño de 10 μm , dosis 1 kGy con diferentes tiempos de horneado a diferentes temperaturas (70, 86, 128, 180 °C).

corresponden al segundo pico de alta temperatura mencionado anteriormente. Al excitar los poliminerales a 280 y 330 °C los valores de la energía de activación disminuyeron lo que indica que solo excitamos las trampas de mayor temperatura correspondientes al tercer pico de las curvas de brillo.

Resumiendo aquí los resultados del efecto producido por altas temperaturas o fading, y el comportamiento de los parámetros cinéticos, se puede decir que el vaciado de las

PIMIENTA (70 °C)	T máx. (°C)	T máx (°K)	Energía (eV)	s (s⁻¹)
0 min (1 kGy)	135	408.15	0.9264	4.82716E+12
10	132	405.15	0.9078	3.43099E+12
60	144	417.15	0.9611	7.15486E+12
120	154	427.15	0.9878	7.74533E+12
150	162	435.15	0.9247	7.92185E+11
(86 °C)	T máx. (°C)	T máx (°K)	Energía (eV)	s (s⁻¹)
0 min (1 kGy)	108	381.15	0.9520	8.03987E+13
5	152	425.15	0.9233	1.42391E+12
20	150	423.15	1.0024	1.54046E+13
150	176	449.15	0.8796	1.02506E+11
(250 °C)	T máx. (°C)	T máx (°K)	Energía (eV)	s (s⁻¹)
0 min (1 kGy)	130	403.15	0.9133	4.6479E+12
2	333	606.15	1.1296	2.4036E+10
10	344	617.15	1.3007	4.532E+11
20	357	630.15	1.2304	6.8057E+10
(280 °C)	T máx. (°C)	T máx (°K)	Energía (eV)	s (s⁻¹)
0 min (1 kGy)	88	361.15	0.8321	8.2535E+12
0.5	180	453.15	0.9055	1.6468E+11
(330 °C)	T máx. (°C)	T máx (°K)	Energía (eV)	s (s⁻¹)
0 min (1 kGy)	106	379.15	0.8835	1.0763E+13
0.5	344	617.15	1.0055	1362464119
1	351	624.15	0.7722	10832658.8

Tabla 3.9. Parámetros cinéticos E y s de Pimienta negra (*Piper nigrum L.*), tamaño de 10 μm , irradiados a 1 kGy con diferentes tiempos de calentamiento y diferentes temperaturas (70, 86, 250, 280, 330 °C).

trampas en los poliminerales de ambas muestras, fue acelerado con el calentamiento a temperaturas de 70, 86, 128, 180, 250, 260, 280 y 330 °C, el fading correspondiente a las distintas temperaturas de horneado fue lento para la temperatura de 70 °C, y ocurrió más rápido conforme aumentó la temperatura de horneado, como se aprecia en la Figura 3.33. Se observó que la intensidad TL de las señales del Pimentón fue aproximadamente diez veces mayor que la de la Pimienta (Figura 3.33). A la temperatura de 180 °C el decaimiento TL fue rápido indicando un vaciado rápido de las trampas, aun cuando todavía se observó cierta recuperación de las señales TL alrededor de 30 minutos de calentamiento en el horno, esto hace indicar que los defectos o cargas todavía emigran a

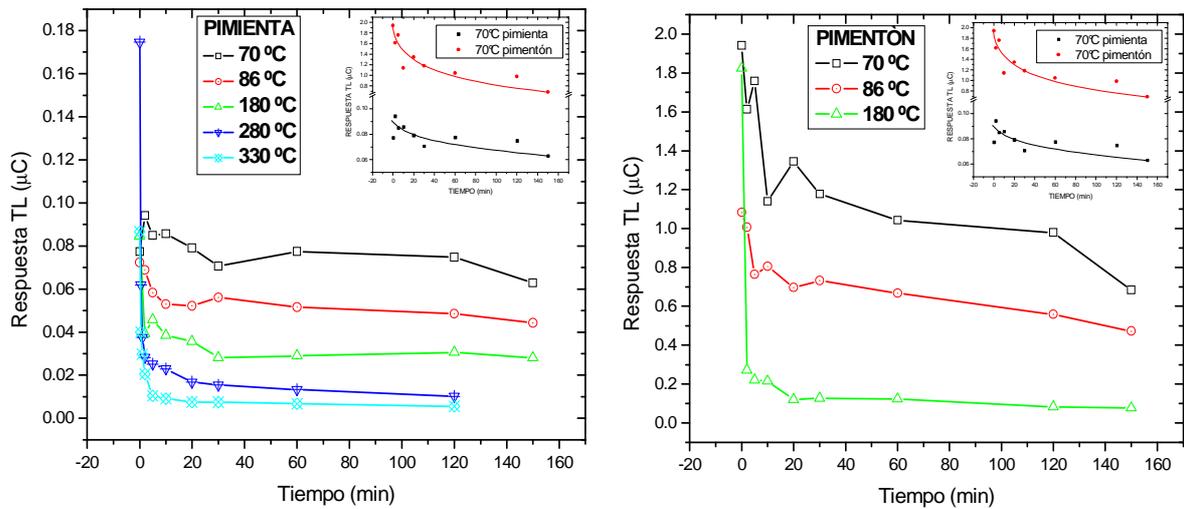


Figura 3.33. Fading provocado por el calentamiento de horneado de las muestras de Pimienta y Pimentón, de tamaño de $10 \mu\text{m}$ e inicialmente expuestos a 1 kGy .

otras trampas más profundas, donde las recombinaciones ocurrirían en centros de recombinación profundos generando señales TL ubicadas a mayores temperaturas.

En general se encontraron mayores valores de energía de activación para el Pimentón, esto debido a la posible existencia de una distribución de trampas continuas (Favalli et al, 2006b) que formarían solo un pico como el encontrado para el Pimentón. Ese modelo de distribución de trampas aún está en discusión (Kitis et al, 2006; Furetta and Cruz-Zaragoza, 2007).

3.9. Análisis del desvanecimiento de las señales TL de las muestras

En un análisis del desvanecimiento TL en el tiempo, a partir de las señales termoluminiscentes para cada temperatura de 70, 86, 128, 180, 250 y 280 °C y diferentes tiempos de horneado, se obtuvo la estabilidad de las señales TL de la Pimienta negra y el Pimentón rojo. Se graficaron las señales TL obtenidas para cada desvanecimiento (TL_t) en el tiempo entre la señal inicial (TL_0) que se obtuvo a 1 kGy.

La Pimienta y Pimentón con calentamiento de 70 °C alcanzaron la estabilidad (meseta plana de las señales TL) en 160 °C para los cuatro tiempos de calentamiento (Figura 3.34). A medida que aumentó el tiempo de calentamiento hasta 150 minutos las señales disminuyeron indicando la ocurrencia de las recombinaciones de las trampas menos profundas, menores a 160 °C donde se observó claramente las separaciones en el cociente de las señales TL_t/TL_0 . En la pimienta llama la atención que existió una recuperación a 10 minutos de calentamiento, donde se observa en la gráfica que al inicio la señal TL va por encima de la de 1 kGy, lo que hace pensar en una recuperación de las señales debidas a las trampas superficiales o menos profundas. Probablemente el calentamiento generó cierta cantidad de vacancias que fueron eficientes en atrapar cargas que son liberadas al inicio del calentamiento del polimineral, y nuevamente son atrapadas aumentando así la población de recombinaciones y en consecuencia el aumento de las señales TL.

A mayores temperaturas de calentamiento la Pimienta (Figura 3.34) mostró claramente que las recombinaciones ocurrían rápidamente, es decir, las curvas del cociente de la TL vs

temperatura suben casi verticalmente desde temperatura baja (50 °C) hacia 160 °C. A temperaturas más altas (86, 128, 180, 250 y 280 °C) las señales subieron más rápidamente desplazándose hacia mayores temperaturas de lectura indicando que ocurrían las recombinaciones de las trampas más profundas, lo que está de acuerdo con la tendencia del comportamiento del fading provocado por el calentamiento que se mostró en la Figura 3.33 de las muestras. Los desplazamientos de las señales TL se observaron también para el Pimentón hasta 180 °C, donde las señales fueron eliminadas casi por completo a los 5 minutos de calentamiento, lo que indica que el Pimentón tiene mayor fading que la Pimienta a pesar de que esta última tiene al menos tres picos de alta temperatura.

Se encontró finalmente que las señales TL del Pimentón se desplazaron más rápidamente que las de Pimienta. Sin embargo las señales TL de la Pimienta siempre que alcanzaron la estabilidad (cercano al valor de la TL de 1 kGy), esas señales estuvieron por encima del valor de la TL de 1 kGy, tal comportamiento puede explicarse debido a que el severo calentamiento de la alta temperatura desatrapó a las cargas de las trampas menos profundas y esos mismos defectos se ven atrapados por otras más profundas provocando que las recombinaciones se logren en trampas más profundas y con ello sobrepasen a los valores TL que corresponden a 1 kGy. Tal situación no ocurrió para el Pimentón hasta 180 °C de calentamiento, donde la situación del crecimiento de la señal a 5 minutos de calentamiento, puede explicarse nuevamente mediante el reatrapamiento de las cargas superficiales por las profundas, originando las recombinaciones y el comportamiento del corrimiento de las señales TL.

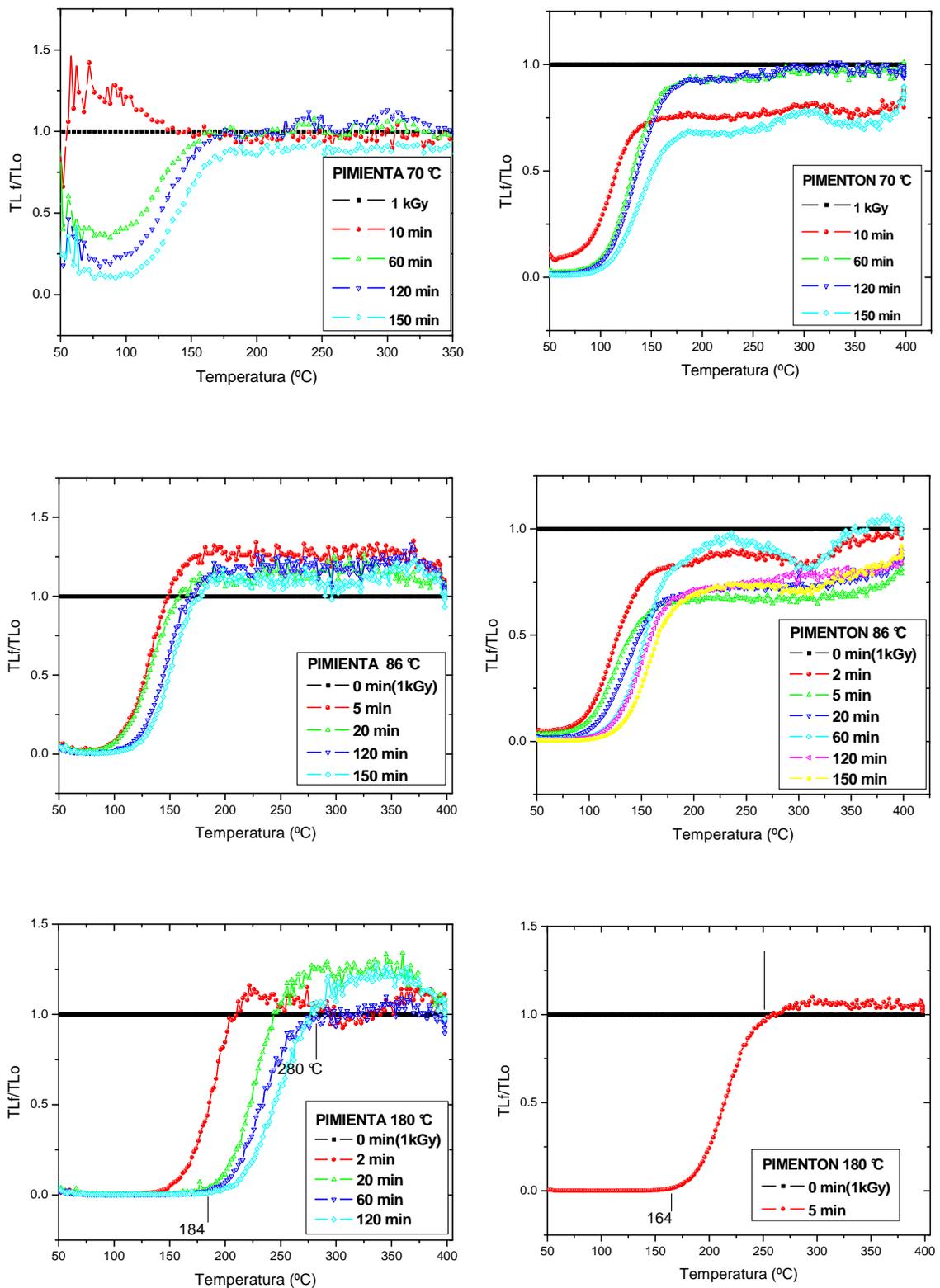


Figura 3.34. Comportamiento de la estabilidad de las señales TL a altas temperaturas de Pimienta negra y Pimentón rojo.

Estos comportamientos de recuperaciones anómalas también se han observado en muestras de cuarzo naturales y sintéticas (Gastélum, 2001; Gastélum et al, 2002; Charitidis et al, 2000), la situación aún no es del todo clara y se ha propuesto la existencia de fading anómalo en el cuarzo, que se genera aún sin la excitación externa como el calor o la luz (Furetta and Cruz-Zaragoza, 2007; Spooner et al, 1988; Aitken and Smith, 1988). Se requiere todavía mayor trabajo para aclarar esos comportamientos, sin olvidar la posible existencia de transferencia de cargas de niveles cuyos comportamientos TL se vuelven críticos a ciertas temperaturas. Así, los poliminerales de la Pimienta serían de mayor facilidad para la detección de los alimentos a altas dosis comparados con el comportamiento del Pimentón, aunque para fines de detección a bajas dosis se comporta mejor el Pimentón hasta 70 °C de horneado y sus señales TL son mayores en intensidad respecto de las emitidas por los poliminerales de la Pimienta negra.

Conclusiones:

El fenómeno TL permitió identificar a la Pimienta negra y Pimentón rojo irradiados. Los poliminerales fueron identificados por difracción de rayos X, resultando el cuarzo como el contenido de la fracción mineral. Estos alimentos, Pimienta y Pimentón, se detectan a partir de 1 Gy en adelante con este fenómeno de termoluminiscencia, por lo que es capaz de detectar al alimento irradiado. La contribución de esta tesis se puede resumir en los siguientes logros:

1. En el intervalo de dosis bajas y tamaño de partícula 10 μm , el polimineral de Pimentón presentó mejor respuesta termoluminiscente (TL) en el intervalo de 1 a 40 Gy. Mientras que para Pimienta negra fue 1 a 20 Gy. Ese comportamiento lineal hacen útiles a los poliminerales de estos alimentos para la detección de dosis en intervalos de bajas dosis con aplicaciones en investigación principalmente.
2. Para las dosis altas (1-25 kGy), y los tamaños de partícula 10, 53, 74 y 149 μm , la mejor linealidad de la dosis-respuesta fue mejor a menor tamaño, es decir 10 y 53 μm , siendo lineal entre 1-10 kGy. Para fines de aplicación de medición de dosis, en irradiaciones de productos industriales, será mejor emplear estos tamaños de partículas pues tienen mejor respuesta lineal en ese intervalo de dosis.
3. Las señales TL presentaron dependencia con los distintos tamaños de partícula del polimineral en ambos tipos de muestras, cuya linealidad se presentó mejor para los tamaños de 10 y 53 μm .
4. El Pimentón presentó mayor pérdida de la respuesta termoluminiscente o fading, tanto generado por la luz UV como por efecto de calor. Aún con la luz UV es posible

detectar las señales TL de la Pimienta negra y el Pimentón irradiados hasta después de 4 horas continuas de exposición.

5. Los valores de los parámetros de energía de la Pimienta negra, fueron en promedio ligeramente mayores que los encontrados para el Pimentón, debido a la formación de tres picos al menos, en la Pimienta y además se ubicaban a mayores temperaturas que los del Pimentón.
6. La reproducibilidad de las señales TL se presentó mejor para el caso de la Pimienta negra hasta 10 lecturas consecutivas. Mientras que el Pimentón presentó una pérdida paulatina de las señales en todas las lecturas consecutivas, lo que indica que este no sería muy confiable para su uso como posible detector de la radiación en procesos de irradiación a dosis bajas de 3 Gy. Ambos poliminerales mejoraron la reproducibilidad de sus señales a dosis alta de 5 kGy, aún así debe tenerse en cuenta la reproducibilidad en función de los ciclos de irradiación que deberán evaluarse para asegurar si el polimineral de este tipo de alimentos (Pimienta y Pimentón) continúa reproduciendo su respuesta TL o no.
7. Durante el almacenamiento ambos, la Pimienta y Pimentón, aún se puede detectar hasta 275 días. El Pimentón presentó una pérdida aproximada de 65% de la señal TL, mientras la Pimienta negra aproximadamente 33%. Similar comportamiento se tuvo del fading de ambas muestras cuando se provocó el desvanecimiento de las señales TL con luz UV de la lámpara de mercurio.
8. En el experimento con temperatura alta, la Pimienta negra mostró mayor estabilidad en la pérdida de las señales TL, es decir, que todavía los defectos soportaron mayor calentamiento antes de recombinarse que en el caso del Pimentón, lo cual se reflejó en el fading correspondiente.

9. Las recuperaciones que mostró el polimineral durante el fading con UV y calor controlado con alta temperatura, deja en claro que aún no está claro el hecho de tales recuperaciones de las señales, por lo que este trabajo de tesis puede influir en la realización de mayor trabajo tendiente a tratar de responder tal comportamiento TL de las muestras de cuarzo en ambos tipos de muestras analizadas en este trabajo de tesis.
10. Para los cuatro tamaños de partícula 10, 53, 74 y 149 μm los valores de la energía de activación E se ubicaron en 1 eV en promedio. Este comportamiento se ve contrastado con el comportamiento de los valores de E para poliminerales de alimentos ya estudiados tales como la Manzanilla, Hierbabuena, Chile guajillo, y Nopal; donde los valores de E crecen conforme aumenta la dosis de irradiación y el tamaño de partícula. Este contraste se debe esencialmente a que en esos poliminerales existen cuarzos y feldespatos mezclados, mientras que en la Pimienta negra y el Pimentón rojo solo se tuvo al cuarzo como polimineral por lo que su comportamiento no varía apreciablemente con el tamaño de partícula pues se trata del mismo tipo de trampas que se generan con las distintas dosis de irradiación.

Los resultados de esta tesis se están complementando con cálculos adicionales para enviarse a publicación en una revista científica especializada del tema de TL.

Referencias

- Aitken M.J. and B.W.Smith. *Optical dating: Recuperation after bleaching*. Quaternary Science Reviews 7, 387-393 (1988).
- Calderón, T. *La irradiación de los alimentos. Principios, realidades y perspectivas de futuro*. (Madrid, España: McGraw-Hill) (2000).
- CODEX STAN 106-1983. Norma Mundial del *Codex Alimentarius* para Alimentos Irradiados. (Roma, Italia: Organización de las Naciones Unidas/FAO/OMS) (1983).
- Correcher, Virgilio, José L. Muñiz and José M. Gómez-Ros. *Dose dependence and fading effect of the thermoluminescence signals in γ -irradiated Paprika*. J. Sci. Food Agric. 76, 149-155 (1998).
- Charitidis, C., G.Kitis, C.Furetta, S.Charalambous. *Superlinearity of synthetic quartz: Dependence on the firing temperature*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research **B** 168, 404-410 (2000).
- Cruz Zaragoza, E. La irradiación de alimentos en otros países y en México, en *Experiencia Mexicana en aceleradores de partículas*. María de la Paz Ramos Lara, coordinadora. (México D.F.: Siglo XXI editores) (2004).
- Cruz-Zaragoza, E., C.Furetta, G.Kitis, B.Torres Gómez, G.S.Polymeris, N.Tsirliganis and Z.Loukous. *Thermoluminescence characterization of the irradiated minerals extracted from nopal*. Radiation Effects & Defects in Solids **161** (5), 267-278 (2006).
- Cruz-Zaragoza, E., C.Furetta, G.Kitis, C.Teuffer and M.Barboza-Flores. *Oregano and paprika spices: Their thermoluminescent characteristics for food irradiation dose assessment*. En prensa en American Journal Food Technology (2006b).
- Cruz-Zaragoza E., M. Barboza-Flores, V.Chernov, R.Meléndrez, S.Gastélum, S.Ramos B, J.Hernández A. and H.Murrieta S. *F-center effects in the luminescent properties of $KCl_{1-x}Br_x$ with divalent lead impurity*. Phys. stat. sol. (C) **2** (1), 568-571 (2005).
- Cullity, B.D. *Elements of X-ray diffraction*. (New York: Addison-Wesley Publishing Co., second edition) (1978).
- Dekker, J., Adrianus. *Solid state physics*. (Englewood Cliffs, N.J.: Prentice-Hall, Inc.) (1968).
- De la Sancha Rivera, M. *Análisis comparativo de los métodos actuales para la conservación de carne en canal utilizados en los rastros de México y otros países*. Asesor: E. Cruz Zaragoza. (Tesis de Maestría, Instituto Nacional de Salud Pública, Escuela de Salud Pública de México. Junio de 2003).
- Díaz, M. C. *Iniciación práctica a la mineralogía*. (España: Editorial Alhambra S. A.) (1976).

Diehl, J.F. *Safety of irradiated foods*. (New York: Marcel Dekker) (1995).

Duke, James A. *Handbook of medicinal herbs*. (Florida: CRC press Inc. Boca Raton) (2000).

FAO/IAEA. Division of Atomic Energy in Food and Agriculture. *Training Manual on Food Irradiation Technology and Techniques*. Technical Reports Series No. 114. (Vienna: FAO/IAEA) (1970).

Favalli A., C.Furetta and E.Cruz Zaragoza. *Variation of the peak temperature at the maximum as a function of dose in thermoluminescent phosphors*. Radiation Effects & Defects in Solids **161** (5), 279-287 (2006).

Favalli, A., C. Furetta, E. Cruz Zaragoza and A. Reyes. *Computerized glow curve deconvolution of thermoluminescent emission from polyminerals of Jamaica Mexican flower*. Radiation Effects & Defects in Solids **161** (10), 591-602 (2006b).

Furetta Claudio. *Handbook of thermoluminescence*. (Singapore: World Scientific Publishing Co.Pte.Ltd.) (2003).

Furetta, C., and E. Cruz-Zaragoza. *Thermoluminescent (TL) trap characteristics in irradiated oregano herb*. Aceptado número GRAD211848, en Radiation Effects & Defects in Solids (2007).

Gastélum Acuña, S. *Aplicación del fenómeno de termoluminiscencia en la detección de alimentos irradiados*. Asesor: M. Barboza Flores. (Tesis de Licenciatura, Universidad de Sonora, Hermosillo, Sonora, 2001).

Gastélum, S., I.Osuna, R.Meléndrez, E.Cruz-Zaragoza, V.Chernov, T.Calderón, M.Barboza-Flores. *Application of a thermoluminescence method for the detection of irradiated spices*. Radiat. Prot. Dosim. **101** (1-4), 137-140 (2002).

Godfrey-Smith, D.I. *Thermal effects in the optically stimulated luminescence of quartz and mixed feldspars from sediments*. J.Phys. D: Appl. Phys **27**, 1737 (1994).

Gómez Cruz, M.A., R.Schwentesius y M.R.Meraz. *Agricultura, Apicultura y Ganadería orgánicas de México*. Reporte. (México: Universidad Autónoma de Chapingo, Centro de Investigaciones Económicas, Sociales y Tecnológicas de la Agroindustria y la Agricultura Mundial, 1ª edición) (2005).

Gómez-Ros, J.M., C. Furetta, E. Cruz-Zaragoza, M. Lis, A. Torres and G. Monsivais. *Dose dependence and thermal stability of the thermoluminescence emission in inorganic dust from mint and camomile*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research **A 566**, 727-732 (2006).

Hurlbut, Cornelius S. *Manual de Mineralogía*. (México: Reverté, 14ª. Edición) (1997).

<http://taninos.tripod.com/siembra2.htm> (acceso el 29 de Agosto, 2006).

http://www.desert-tropicals.com/Plants/Piperaceae/Piper_nigrum.html (acceso el 6 de Diciembre, 2006).

<http://www.economia.gob.mx/> (USDA Fruit Facts IFIC, WHO, SAGARPA/Supreme quality assn.1994). Sistema Nacional de Información e Integración de Mercados (SNIIM). (2006).

<http://www.herbotecnia.com.ar/> (acceso el 28 de Noviembre, 2006).

<http://www.PC-022-2005>. Pliego de condiciones para el uso de la marca oficial. México Calidad Suprema, pimiento morrón para comercialización. SAGARPA, Secretaría de Economía. México. (2006).

<http://www.siap.sagarpa.gob.mx> (Anuario estadístico de la producción agrícola del Sistema de Información Agropecuario de Consulta, SIACON) (acceso el 29 de Agosto, 2006).

ICGFI, FAO/IAEA. *Facts about food irradiation*. A series of Fact Sheets from International Consultive Group on Food Irradiation ICGFI. (England: World Links/Vienna) (1999).

Josephson Edward S. and Peterson, Martin S. *Preservation of food by ionizing radiation*. Vol.1. (Florida: CRC Press Inc.) (1982).

Kitis G., E.Cruz Zaragoza, C.Furetta. *Thermoluminescence properties of Chile Guajillo (paprika) Mexicano*. Applied Radiation and Isotopes **63**, 247-254 (2005).

Kitis, G., E.Cruz Zaragoza and C.Furetta. *Critical analysis of the peak-shape methods based on only one temperature value*. Radiation Effects & Defects in Solids **161** (3), 149-160 (2006).

Mahesh, K., P.S.Weng, C.Furetta. *Thermoluminescence in solids and its applications*. (England UK: Nuclear Technology Publishing) (1989).

Maroto, J. *Horticultura herbácea y especial*. (Madrid, España: Editorial Mundi-Prensa, 5^{ta} edición) (1986).

Martin, A. and S.A.Harbson. *An introduction to radiation protection*. (London: Chapman and Hall) (1979).

McKeever, S.W.S. *Thermoluminescence of solids*. (London, New York: Cambridge University Press) (1985).

Navarrete, M. y L. Cabrera. *Introducción al estudio de los radioisótopos*. (México: Facultad de Química UNAM, 2^a edición) (1993).

NOM-033-SSA1-1993, Norma Oficial Mexicana. Bienes y servicios. *Irradiación de alimentos. Dosis permitidas en alimentos, materias primas y aditivos alimentarios*. (Cancelada en 2004).

Spooner, N.A., J.R.Prescott and J.T.Hutton. *The effect of illumination wavelength on the bleaching of the thermoluminescence (TL) of quartz*. Quaternary Science Review **7**, 325-329 (1988).

Teuffer Zúñiga, C. A. *Dependencia termoluminiscente con el tamaño de partícula en alimentos ionizados por radiación*. Asesor: E. Cruz Zaragoza. (Tesis de Licenciatura, Facultad de Química UNAM, México D.F., 2005).

Torres Gómez, B. K. *Extracción de poliminerales de nopal deshidratado (Opuntia ficus-indica), irradiación e identificación termoluminiscente*. Asesor: E.Cruz Zaragoza. (Tesis de Licenciatura, Facultad de Química UNAM, México D.F., 2005).

Ulrich, G. *Espicias y condimentos*. (Zaragoza, España: Editorial Acribia) (1975).

Urbina, M., P. Beneitez, A. Millán and T. Calderón. *The use of calcite mineral thermoluminescence for the determination of previously received gamma radiation dose in foodstuffs*. Food Science and Technology International **2**, 249-254 (1996).

Zimmerman, D.W. *Thermoluminescence dating using fine grains from pottery*. Archaeometry **13**, 29-52 (1971).