



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

***ANÁLISIS TERMOLUMINISCENTE DEL PIMENTÓN ROJO (CAPSICUM  
ANNUUM) EXPUESTO A RADIACIÓN GAMMA***

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
QUÍMICA DE ALIMENTOS**

**PRESENTA**

**MITZI PAULINA PÉREZ CALIXTO**



**MÉXICO, D.F.**

**AÑO 2012**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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:** Profesor: Juan Manuel Navarrete Tejero

**VOCAL:** Profesor: Sofía Guillermina Burillo Amezcu

**SECRETARIO:** Profesor: Epifanio Cruz Zaragoza

**1er. SUPLENTE:** Profesor: María Trinidad Martínez Castillo

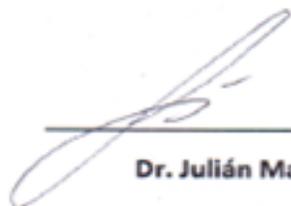
**2° SUPLENTE:** Profesor: Luis Orlando Abrajan Villaseñor

**ESTA TESIS SE DESARROLLÓ EN LA UNIDAD DE IRRADIACIÓN Y SEGURIDAD  
RADIOLÓGICA DEL INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES UNAM**

---

**Dr. Epifanio Cruz Zaragoza**

**ASESOR**



---

**Dr. Julián Marcazzó**  
SUPERVISOR TÉCNICO

---

**MITZI PAULINA PÉREZ CALIXTO**  
**SUSTENTANTE**

---

### **Adquiere sabiduría, adquiere inteligencia (...)**

No la dejes, y ella te guardará; ámala, y te protegerá. Lo primero es la sabiduría, adquiere sabiduría. Aunque te cueste todos tus bienes, adquiere inteligencia. Engrandécela, y ella te engrandecerá; te honrará, cuando la hayas abrazado”.

Di a la sabiduría: Tú eres mi hermana, y a la inteligencia llámala parienta”.

Proverbios 4:5-8; 7:4

---

## *AGRADECIMIENTOS*

Agradezco a **Dios** por las bendiciones recibidas y por permitirme culminar esta etapa tan importante en mi vida

A mis **Papás** quiero expresarles mi más sincero agradecimiento por todo el amor y apoyo que siempre me han brindado

A mi **Hermano** por su constante apoyo

A todos mis **Amigos** por acompañarme en este camino lleno de éxitos y aventuras

Al **Dr. Epifanio Cruz Zaragoza** por su paciencia, ayuda y orientación en la realización de esta tesis

A **Dr. Julián Marcazzó** por su amistad, consejos y sugerencias para este trabajo

Al personal de la Unidad de Irradiación del ICN por hacer más placentera mi estadía. A **Lulú Gonzales** por toda la ayuda que pudo brindarme. Al **Físico Francisco García Flores** un agradecimiento muy especial por su ayuda en las irradiaciones realizadas, sobretodo por ser una de las mejores personas que he conocido. De igual forma al **M. en C. Benjamín Leal** por su tiempo, apoyo y amistad.

**¡Muchas Gracias!**

# ÍNDICE

RESUMEN-----	1
OBJETIVOS-----	3
HIPÓTESIS -----	4
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN-----	5
CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES-----	7
2.1 Generalidades del pimentón rojo -----	7
2.1.1 Estructura química y estabilidad-----	8
2.1.2 Producción del pimiento-----	8
2.1.3 Principales usos en alimentos procesados -----	13
2.1.4 Propiedades funcionales-----	13
2.1.5 Calidad del pimentón -----	14
2.1.6 Valor nutricional -----	15
2.2 La radiación -----	16
2.2.1 Radiaciones ionizantes-----	17
2.2.2 Cobalto-60 ( <sup>60</sup> Co) -----	18
2.3 Interacción de la radiación-----	19
2.4 Dosimetría del irradiador Gammabeam 651 PT de alberca profunda -----	21
2.4.1 Dosimetría química-----	24
2.4.2 Dosímetro de Fricke-----	25
2.5 Irradiación de los alimentos -----	27
2.5.1 Irradiación de alimentos en México -----	33
2.5.2 Irradiación de especias-----	34
2.6 Normatividad de alimentos irradiados -----	35
2.6.1 Codex Alimentarius-----	35
2.6.2 Normatividad en México -----	36
2.6.3 Etiquetado de alimentos irradiados -----	37
2.7 Detección de alimentos irradiados -----	38
2.8 Poliminerales-----	41
2.8.1 Clasificación de los minerales -----	42
2.8.2 Defectos puntuales en un sólido cristalino -----	43
2.8.3 Identificación de los poliminerales-----	46
2.9 Termoluminiscencia. -----	47
2.10 Determinación de los parámetros termoluminiscentes -----	49
2.10.1 Método de levantamiento inicial -----	50
CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL-----	52
3.1 Obtención de los poliminerales del pimentón rojo -----	54
3.2 Tratamiento de residuos -----	54
3.3 Obtención del tamaño de partícula -----	55
3.4 Dosimetría de irradiación (Frike)-----	55
3.5 Irradiación de las muestras a dosis altas y bajas-----	55

3.6	Identificación de muestras irradiadas y no irradiadas mediante curvas de brillo -----	56
3.7	Pérdida de la señal TL a temperatura ambiente o fading -----	57
3.8	Efecto de la luz verde -----	57
3.9	Reproducibilidad de las Señales -----	57
3.10	Obtención de las señales termoluminiscentes (TL) -----	58

CAPITULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN ----- 59

4.1	Dosimetría Fricke -----	59
4.2	Rendimiento de poliminerales del Pimentón rojo -----	60
4.3	Caracterización de la Fracción polimineral del pimentón rojo. -----	61
4.4	Comportamiento TL del pimentón rojo -----	66
4.4.1	Irradiación de los poliminerales a dosis altas y bajas -----	66
4.4.2	Determinación de energía de activación (E) y parámetro de frecuencia (s) -----	71
4.4.3	Límite de detección -----	72
4.4.4	Identificación de muestras irradiadas y no irradiadas mediante curvas de brillo -----	74
4.4.5	Emisión termoluminiscente del LiF:Mg,Ti, comparado con poliminerales de pimentón rojo -----	77
4.4.6	Efecto Dosis- Respuesta TL -----	80
4.4.7	Desvanecimiento (fading) de la señal TL a temperatura ambiente -----	83
4.4.8	Efecto de la luz verde -----	87
4.4.9	Reproducibilidad de las señales -----	91

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES ----- 93

REFERENCIAS. ----- 97

ANEXOS ----- 104

## Listado de Figuras

Figura 2.1.1	Producción de Chiles y pimientos, secos en 2008 -----	9
Figura 2.2.1	Espectro electromagnético-----	17
Figura 2.2.2	Poder de penetración de la radiación ionizante -----	18
Figura 2.6.1	Radura, símbolo oficial de los alimentos irradiados-----	38
Figura 2.8.1	La composición de los feldespatos más comunes -----	44
Figura 2.9	Proceso del fenómeno de la termoluminiscencia -----	48
Figura 3.1.2	Diagrama de flujo del desarrollo experimental -----	53
Figura 3.5	Posición de irradiación de las muestras en la cámara de irradiación del irradiador gammabeam 651 PT del ICN UNAM ---	55
Figura 4.1	Posición 2 sobre el vértice interno a 130 cm del piso en la cámara de irradiación del irradiador gammabeam-----	59
Gráfica 4.1	Relación lineal de la Dosis en función del tiempo-----	60
Figura 4.3a)	Determinación por EDS de la composición de la fracción polimineral del pimentón rojo todos los tamaños -----	62
Figura 4.3b)	Determinación por EDS de la composición de la fracción polimineral del pimentón rojo 74 $\mu\text{m}$ -----	62
Figura 4.3c)	Determinación por EDS de la composición de la fracción polimineral del pimentón rojo 149 $\mu\text{m}$ -----	63
Figura 4.3.1	Micrografía por SEM de los poliminerales extraídos del pimentón rojo-----	64
Figura 4.4.1	Curvas de brillo de la fracción polimineral del Pimentón rojo Expuestas de 0.5-100 Gy (dosis bajas) en el irradiador Gammacell-200 -----	66
Figura 4.4.2	Curvas de brillo de la fracción polimineral del Pimentón rojo en el irradiador Gammabeam -----	67
Figura 4.4.3	Curvas de brillo de la fracción polimineral del Pimentón rojo (Dosis Altas) en el irradiador Gammabeam -----	70
Figuras 4.4.4	Curvas de brillo Pimentón rojo fondos de 74 $\mu\text{m}$ y 149 $\mu\text{m}$ -----	74
Figuras 4.4.5	Curvas de brillo Pimentón rojo Sin leer lectura de Fondo (SF) para ambos tamaños de partícula -----	75
Figuras 4.4.6	Curvas de brillo Pimentón rojo con sus respectivos fondos a dosis de 0.1 kGy y 0.2 kGy -----	76
Figura 4.4.7	Curvas de brillo de pimentón rojo con su fondo irradiados (0.5 Gy) con su fondo y LiF: Mg, Ti (5 Gy) -----	79
Figura 4.4.8	Curvas de brillo de cuarzo puro y del polimineral de pimentón, expuestos a 10 Gy-----	80
Figura 4.4.9	Respuesta TL a la dosis, tamaño de grano de 74 $\mu\text{m}$ y 149 $\mu\text{m}$ -----	82
Figura 4.4.10	Curvas de brillo por efecto de temperatura ambiente (fading) -----	84
Figura 4.4.11	Dosis-respuesta fading-----	85
Figura 4.4.12	Curvas de brillo por efecto de luz verde -----	88
Figura 4.4.13	Dosis-respuesta de luz verde -----	89
Figura 4.4.14	Reproducibilidad de la señal TL -----	91

## Listado de Tablas

Tabla 2.1.1	Producción- Chiles y pimientos, secos en 2008-----	9
Tabla 2.1.2	Países Exportadores de Pimentón rojo para México.-----	11
Tabla 2.1.3	Países Importadores de Pimentón rojo para México-----	12
Tabla 2.1.4	Especificaciones Sensoriales del Pimentón rojo en México -----	15
Tabla 2.1.5	Composición nutricional del Pimentón rojo -----	16
Tabla 2.4.1	Dosimetría directa e indirecta -----	23
Tabla 2.5.1	Propósitos de la irradiación en alimentos -----	31
Tabla 2.7	Métodos generales para la detección de alimentos irradiados -----	40
Tabla 2.8.1	Clasificación de los silicatos -----	43
Tabla 3.1	Materiales y equipos utilizados -----	52
Tabla 4.1	Dosimetría Fricke, absorbancia promedio y dosis -----	60
Tabla 4.2	Rendimiento de separación del polimineral en el Pimentón rojo-----	61
Tabla 4.3	Composición promedio de elementos presentes en la fracción polimeneral del pimentón rojo -----	65
Tabla 4.4.2	Cálculo de la energía de activación por el método de levantamiento inicial (IRM) -----	71
Tabla 4.4.3	Límite de detección -----	73
Tabla 4.4.6	Porcentaje de pérdida o fading de la señal TL de Pimentón rojo a dosis de 40 Gy-----	86
Tabla. 4.4.6.1	Porcentaje de pérdida de la señal TL de Pimentón rojo a temperatura ambiente con dosis de 1 kGy-----	87
Tabla 4.4.8	Porcentaje de pérdida de la señal TL de Pimentón rojo para los dos tamaños de partícula por efecto de luz verde con una dosis de 40 Gy-----	90

## RESUMEN

El trabajo de esta tesis se enfocó esencialmente al aspecto de las propiedades principales y la detección TL de los poliminerales del pimentón rojo en polvo, que fue irradiado con radiación gamma en los irradiadores del instituto de Ciencias Nucleares UNAM.

Se hizo un análisis termoluminiscente (TL) de la fracción inorgánica polimineral separada de la especia pimentón rojo. La importancia de estudiar las propiedades del pimentón es debido a su fracción inorgánica que presenta muy buena respuesta TL hasta dosis altas (0.5-20 kGy), de interés en dosimetría de alimentos comerciales irradiados. Además de la importancia de su conservación por radiación, se garantiza su inocuidad para el consumo.

Para el trabajo, primero se llevó a cabo la separación de los poliminerales del pimentón utilizando el método de separación de fracciones inorgánica-orgánica con agitación y lavados de peróxido y ácido, se prepararon las muestras y reposaron en incubadora. Antes de someter las muestras a irradiación y conocer con qué impurezas estaba relacionada la señal TL de los poliminerales extraídos del pimentón rojo, se determinó la composición de la fracción polimineral mediante la técnica microscopía SEM.

Se obtuvieron los valores de referencia TL (para dos tamaños de partícula 74  $\mu\text{m}$  y 149  $\mu\text{m}$ ) del fondo natural de las muestras, se analizó su propiedad termoluminiscente entre 0.5-20 kGy. Se determinó el límite de detección TL del polimineral irradiado a dosis distintas. Se determinó el intervalo de la dosis-respuesta, se evaluó la estabilidad de las señales TL durante el almacenamiento del alimento a temperatura ambiente y el efecto de la luz verde, se midió la reproducibilidad de sus señales y se analizó la estructura de las curvas de brillo a ciertas dosis para determinar los valores de la energía de activación y parámetro de frecuencia, relacionados a las trampas y defectos que son generados por la ionización de los poliminerales del pimentón. Se propuso un método para la identificación de muestras de pimentón rojo irradiadas y no irradiadas mediante

curvas de brillo, considerando la norma europea EN1788 para la identificación incluso a dosis baja (0.5 Gy).

Para la irradiación de las muestras se usaron los irradiadores gamma de  $^{60}\text{Co}$  Gammabeam 651PT de alberca profunda para dosis altas y el Gammacell-200 para lograr las dosis bajas.

El trabajo se realizó en la Unidad de Irradiación del Instituto de Ciencias Nucleares UNAM.

## OBJETIVOS

El desarrollo de esta tesis se enfocó a analizar las propiedades termoluminiscentes (TL) del pimentón rojo (*Capsicum annuum*) de origen mexicano cuando es expuesto a radiación gamma en dosis altas y bajas; y proponer una metodología de identificación mediante la forma de las curvas de brillo del polimineral irradiado. En base a esto se plantearon los siguientes objetivos:

- Identificar la composición de la fracción polimineral mediante microscopía SEM.
- Obtener la señal TL de los poliminerales obtenidos de muestras de pimentón rojo, en función de la dosis de radiación, encontrar los intervalos de linealidad a dosis altas y bajas para dos tamaños de partícula (74 y 149  $\mu\text{m}$ ) y la reproducibilidad de las señales TL.
- 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 la emisión TL. Se utilizó el método de levantamiento inicial (IRM).
- Obtener el límite de detección para identificar si el pimentón fue sometido a un proceso de radiación previa a su compra.
- Se comparan las formas de las curvas de brillo de una muestra blanco respecto de las irradiadas con y sin su lectura de fondo, para analizar la influencia de trampas profundas en las emisiones TL.
- Se considera la norma europea EN1788 para nuestra propuesta de identificación del pimentón rojo irradiado, incluso a dosis baja (0.5 Gy).
- Analizar la pérdida de las señales TL en función del tiempo sometidos a diferentes condiciones ambientales (fading y el efecto de Luz Verde) sobre las muestras.

## **HIPÓTESIS**

Los poliminerales contenidos en los alimentos proporcionan información cuando son sometidos a procesos de radiación, esta información se guarda en la estructura policristalina en forma de defectos. Es decir, los electrones liberados durante la radiación son retenidos en vacancias o en niveles metaestables, y dejan tras de sí huecos de cargas opuestas. De ello, se espera que mediante la recombinación éstos defectos puntuales emitan señales luminiscentes cuando la muestra sea calentada (excitada por calor controlado) y se pueda analizar como respuestas termoluminiscentes (TL), ya que estos cambios producidos en el proceso de radiación son característicos del tipo del sólido y permitirá la identificación del alimento procesado por radiación ionizante y su análisis de sus propiedades TL.

# CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

El mercado internacional de hierbas y especias es abastecido por distribuidores expertos y con exigencias estándares para la exportación. Para principios del 2007 se calculaba que el comercio de las especias se situaba alrededor de US \$6000 millones en el mercado mundial y el sector sigue creciendo entre 5 a 6% por año (Peter, 2001), es por esto, la importancia de las especias y condimentos que deben ser esterilizados y/o desinfectados por radiación a las dosis adecuadas.

Las hierbas y especias están a menudo contaminadas con altos niveles de bacterias, hongos y levaduras. La mayor parte de la microflora originaria de la planta, a saber, del suelo, agua y aire; está presente en la superficie de la misma, pero los patógenos muy a menudo pueden crecer dentro del tejido de la planta (Chmielewski, 2005) si no son tratadas, las hierbas y especias tendrán como resulta un deterioro rápido del producto. Cuando se contaminan con bacterias patógenas, pueden resultar en serias enfermedades transmitidas por los alimentos (ETA's), que es uno de los problemas más significantes de salud pública y una importante causa de fallecimiento en el mundo.

Actualmente el objetivo es lograr materias primas con óptima calidad sanitaria, libres de toxinas, materias extrañas y evitar las ETA's. Para su comercialización se debe de tomar en cuenta la presentación exigida por las normas nacionales o internacionales como lo es el Codex Alimentarius.

El pimentón al igual que otras especias su sanitización se lleva a cabo mediante irradiación. Pertenece a la familia botánica de las Solanáceas; posee una gran variabilidad genética y su nombre científico *Capsicum annum*. Es a nivel mundial uno de los productos hortícolas más cultivados, cuyo éxito radica en que tiene cuatro destinos de consumo diferentes. El más extenso es de consumo fresco; otro uso es la desecación para preparación de pimentón, que se obtiene de la molienda de la "cascara", formada por los restos del pericarpio deshidratado; este es también el origen de las oleorresninas que se utiliza en la industria alimentaria; y la fabricación de conservas usadas como especias son los empleos de esta hortaliza. México ocupa el lugar número once entre los países productores de pimientos a nivel mundial, para el año 2008 su producción fue de 60000 toneladas (FAO, 2008).

El *Codex Alimentarius* sugiere a los gobiernos implementar la tecnología de irradiación de alimentos, con el fin de alargar vida de anaquel o una sanitización adecuada, además de que es un método alternativo a la fumigación que pronto será prohibida (en el año 2015), por el impacto a la salud humana y ambiente.

La irradiación de alimentos es un proceso donde el alimento se somete a energía ionizante como los rayos gamma proveniente de isótopos tales como  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ , o también pueden exponerse a electrones de altas energías y rayos X de los aceleradores comerciales de alta potencia. El uso de energía ionizante ha demostrado ser benéfico y seguro. Dependiendo de la dosis a la que es expuesto el alimento se pueden lograr varios efectos como la extensión de vida de anaquel y/o mejoramiento en la seguridad microbiológica (Sádecká, 2007).

En México se irradia gran cantidad de productos y materias primas para consumo humano, aunque los alimentos irradiados son seguros y sanos, el consumidor debe de ser capaz de elegir entre alimentos irradiados y no; para esta propuesta el etiquetado es indispensable, y deben emitirse las normas correspondientes. Dado el alto volumen de alimentos irradiados en México, es importante desarrollar o contar con métodos confiables de detección para alimentos tratados por radiación.

Existen varios métodos para la detección de alimentos irradiados, métodos físicos, químicos y biológicos (Calderón, 2000). Sin embargo, para los alimentos deshidratados el más fiable es el método físico que se basa en el fenómeno de la termoluminiscencia (TL) (Montiel Espinoza, 2008). La identificación puede realizarse mediante las propiedades de emisión de luz de los poliminerales contenidos en el propio alimento.

## CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

### 2.1 GENERALIDADES DEL PIMENTÓN ROJO

Los pimientos según las variedades y países, se llama pimiento, pprika, chile, guindilla, ajíes, etc. Pertenecen a la misma familia de los chiles. Ambos son originarios de American del sur, de la zona de Bolivia y Perú. Recibieron el nombre de “pimientos” porque los exploradores españoles erróneamente los confundieron con los granos de la pimienta, con la que no tienen relación alguna. El pimiento pertenece a la familia botánica de las Solanáceas y la especie que engloba toda las variedades cultivadas es *Capsicum annuum*.

Según el grado de maduración los pimientos van del color verde al amarillo y al rojo. Los que se cosechan cuando estn verdes no llegarán a ser rojos, porque solo maduran en la planta, es decir, son frutos no climatéricos. Los pimientos se ponen más dulce a medida que maduran; por ese motivo los rojos son más dulces que los amarillos, que, a su vez, son más dulces que los verdes.

Diferentes variedades del género *Capsicum*, son ampliamente cultivadas por sus frutos, que se pueden comer frescos, cocidas, en polvo, en salsa, o se transforma en oleorresina. Hay cuatro productos mayoritarios de consumo del pimentón. Otro uso es la desecación para preparación de pimiento para pimentón, que se obtiene de la molienda de la “cascara”, formada por los restos del pericarpio deshidratados. Este es también el origen de las oleorresinas que utiliza la industria alimentaria para dar color y sabor. La fabricación de conservas y el cultivo de variedades picantes, usadas como especias, son los restantes empleos de esta hortaliza. El más extendido es el de consumo en fresco. Cada una de estas aplicaciones se asocia normalmente con un elenco específico de variedades.

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.

### 2.1.1 Estructura química y estabilidad

El principal compuesto que da el sabor picante al pimentón es el grupo alcaloide llamado capsaicina que son producidas en el fruto. La estructura de las capsaicinas es similar a la pimienta. La capsaicina ( $C_{18}H_{27}NO_3$ ), trans-8-metil-N-vanillil-6-nonenamida, es la más abundante, seguida de la hidrocapsaicina, con menor cantidad de nordihidrocapsaicina, homocapsaicina, homodihidrocapsaicina y otras. La capsaicina es un polvo blanco, soluble en grasa formada a partir del ácido homovanílico que es insoluble en agua, inodora e insípida. La cantidad de capsaicinas en una variedad puede variar dependiendo de la intensidad de luz y la temperatura a la cual las plantas crecen, la edad de la fruta, y la posición del fruto en la planta.

El color rojo del pimentón es debido a los pigmentos de los carotenoides, incluido *capsantina capsorubina*, *criptoxantina*, y *zeaxantina*, que están presentes como ésteres de ácidos grasos. Los pigmentos más importantes son las capsantinas y su isómero capsorubin, que componen de 30-60% y 6-18% respectivamente del total de los carotenoides del pimentón. La intensidad del color rojo es principalmente a la función de las cantidades de estos dos pigmentos; las variedades españolas y húngaras usadas para pimentón tienen una muy alta cantidad de capsantina y capsorubina comparada con otras variedades.

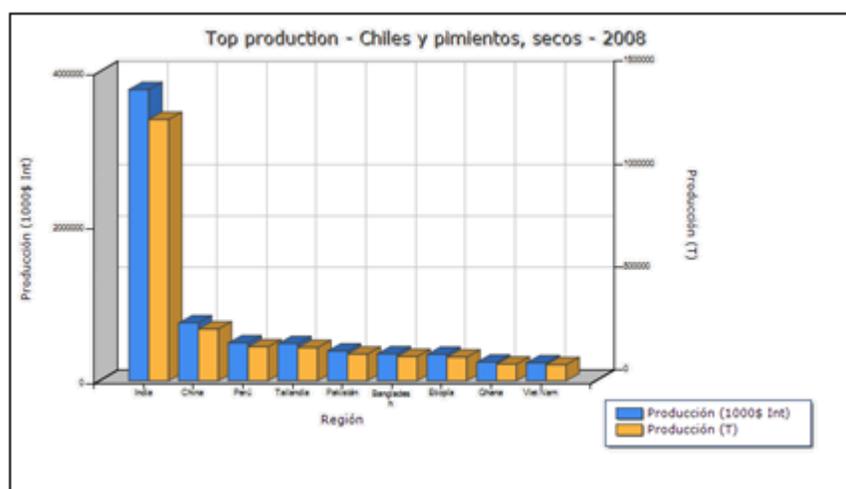
Las capsaicinas en la oleoresina son muy estables, incluso en tratamientos a temperaturas altas y periodos largos de almacenamiento.

### 2.1.2 Producción del pimiento

Los principales productores son, India, China, Perú, Tailandia y Pakistán. México se encuentra en el lugar número 11 (FAO, 2008).

En México se domesticó su cultivo y es donde se encuentra su centro de diversidad. Se cultiva en muchos de los climas tropicales y templados de todo el mundo, especialmente desde el norte de Colombia hasta el sur de Estados Unidos. También se cultiva en Argentina. Es un cultivo importante por su consumo en México y en República Dominicana.

**Fig. 2.1.1 Producción de Chiles y pimientos, secos en 2008.**



**Tabla 2.1.1 Producción- Chiles y pimientos, secos en 2008.**

Posición	Región	Producción (1000\$ Int)	Símbolo	Producción (T)	Símbolo
1	India	3771670	*	1269850	
2	China	748482	*	252000	F
3	Perú	490078	*	165000	F
4	Tailandia	479697	*	161505	
5	Pakistán	386122	*	130000	F
6	Bangladesh	349782	*	117765	
7	Etiopía	341569	*	115000	F
8	Ghana	240583	*	81000	F
9	VietNam	233158	*	78500	F
10	Myanmar	210882	*	71000	F
11	México	178210	*	60000	F
12	Nigeria	148508	*	50000	F
13	Egipto	135439	*	45600	F
14	República Democrática del Congo	100985	*	34000	F
15	Rumania	98015	*	33000	F
16	Bosnia y Herzegovina	89105	*	30000	F
17	Côte d'Ivoire	59403	*	20000	F
17	Turquía	59403	*	20000	F
19	Nepal	48597	*	16362	
20	Benin	44552	*	15000	F

\* : Cifras no oficiales

F : Estimación FAO

El cultivo en México es para el autoconsumo y para el comercio con Estados Unidos, país al que se destina, en invierno, buena parte de la producción del norte de México. La cosecha se realiza entre diciembre y junio, la cual se envía, a la costa oeste de Estados Unidos, principalmente. También se destina al comercio con el país del norte parte de la producción de los valles situados en la meseta central, donde la cosecha es entre junio y septiembre (Peter, 2001). En las siguientes tablas se muestran los principales países exportadores e importadores de pimienta roja para México.

**Tabla 2.1.2. Países Exportadores de México.**

País	2011 (ene-jun)		2010 (ene-dic)		2009 (ene-dic)		2008 (ene-dic)		2007 (jul-dic)	
	Valor (dólares)	Volumen (kg)	Valor (dólares)	Volumen (kg)	Valor (dólares)	Volumen (kg)	Valor (dólares)	Volumen (kg)	Valor (dólares)	Volumen (kg)
Ucrania	0	0	70,000	25,000	0	0	0	0	0	0
Turquía	0	0	65,000	20,000	170,500	75,000	0	0	0	0
Alemania	0	0	61,000	20,000	4	4	0	0	0	0
EUA	20,075	3,317	16,171	4,140	153,817	47,358	197,434	31,027	70,313	39,948
Canadá	2	15	9,500	10,000	173	43	230	52	96	24
Chile	6,102	600	5,069	750	0	0	157,300	13,000	0	0
Argentina	0	0	2,665	101	132	37	265	66	115	34
Guatemala	0	0	1,328	200	17	5	16,144	2,489	40	10
Belice	2,377	673	266	200	50	150	4,409	528	59	6
Costa Rica	0	0	203	20	34	8	35	13	52	17
Cuba	0	0	152	5	3,216	241	1,175	415	0	0
Honduras	0	0	113	30	0	0	0	0	0	0
Francia	0	0	15	10	0	0	0	0	0	0
Reino Unido	0	0	12	1	102	22	0	0	0	0
Brasil	0	0	5	1	28,926	6,578	60,178	13,802	0	0
Suiza	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0
Japón	0	0	1	0	0	0	1	1	0	0
Emiratos Árabes Unidos	0	0	0	0	53,475	23,000	0	0	0	0
Colombia	0	0	0	0	38	6	2,176	285	45	10
España	0	0	0	0	168	31	0	0	0	0
Hong Kong	0	0	0	0	0	0	109	25	0	0
Países no declarados	0	0	0	0	152	3	4,834	97	1,070	21
Lituania	0	0	0	0	25,850	11,000	0	0	0	0
Letonia	0	0	0	0	64,000	25,000	0	0	0	0
Panamá	0	0	0	0	9	2	38	7	47	14
El Salvador	664	100	0	0	0	0	20	7	6	3
Uruguay	0	0	0	0	9,969	1,224	7,928	1,040	83	16
Venezuela	0	0	0	0	41	8	75	14	22	7
<b>TOTAL</b>	<b>29,221</b>	<b>29,221</b>	<b>231,501</b>	<b>80,459</b>	<b>510,673</b>	<b>189,723</b>	<b>452,351</b>	<b>62,871</b>	<b>71,948</b>	<b>40,111</b>

**Tabla 2.1.3 Países Importadores de México.**

País	2011 (ene-jun)		2010 (ene-dic)		2009 (ene-dic)		2008 (ene-dic)		2007 (jul-dic)	
	Valor (dólares)	Volumen (kg)	Valor (dólares)	Volumen (kg)						
Brasil	5,843,388	1,340,374	4,286,143	1,512,220	4,399,661	1,728,487	8,282,986	2,670,955	3,014,811	850,701
España	65,327	1,662	145,910	4,923	47,065	1,766	126,145	2,892	51,162	1,578
India	90,279	5,685	139,049	11,121	107,221	11,276	47,234	4,195	38,269	9,323
Italia	41,754	1,515	48,712	1,641	21,511	794	31,715	1,486	15,264	2,400
Vietman	122,237	18,770	41,888	5,374	43,167	9,730	34,616	4,634	17,049	2,297
E UA	21,277	1,601	36,722	3,018	31,406	2,639	41,881	4,988	8,525	987
Indonesia	0	0	8,926	1,586	8,052	1,499	18,729	2,905	7,760	630
Francia	19,344	1,887	4,622	467	1,160	15	5,231	228	3,500	273
Alemania	0	0	2,905	106	0	0	189	15	0	0
Turquía	0	0	200	3	466	6	0	0	0	0
Argentina	0	0	0	0	0	0	0	0	176	7
Camerún	0	0	0	0	1,771	14	0	0	0	0
China	55	0	0	0	3,940	248	83	9	0	0
Guatemala	0	0	0	0	6,363	2,540	0	0	0	0
Sri Lanka	0	0	0	0	0	0	0	0	41,800	11,000
Marruecos	0	0	0	0	0	0	0	0	398	51
Madagascar	0	0	0	0	0	0	81	5	0	0
Malasia	0	0	0	0	0	0	22,404	3,193	0	0
Singapur	0	0	0	0	8	28	0	0	0	0
Sudáfrica	0	0	0	0	0	0	1,222	282	0	0
Países Bajos	0	0	0	0	0	0	0	0	48	6
<b>TOTAL</b>	<b>6,203,661</b>	<b>1,371,498</b>	<b>4,716,802</b>	<b>1,540,564</b>	<b>4,671,791</b>	<b>1,759,049</b>	<b>8,612,890</b>	<b>2,695,801</b>	<b>3,198,762</b>	<b>879,257</b>

### *2.1.3 Principales usos en alimentos procesados*

Hay importantes usos del pimentón en alimentos procesados, incluidos colorante, saborizante, picante y en algunos fármacos se usa como un analgésico y repelente. En muchos casos dos o más de estas propiedades están incluidas en el mismo producto; por ejemplo, el pimentón puede ser una fuente de color, picor y sabor.

#### *Color*

La paprika se utiliza en varios productos donde el color y el sabor son deseados pero no el picante, en tales como; carne, salsas, quesos y productos lácteos, sopas, embutidos y botanas como papas fritas. La oleorresina es usada como aditivo de colorante y saborizante en una variedad de productos donde la textura es importante, pero pequeñas partículas del polvo de pimentón son indeseables.

#### *Sabor*

La oleorresina del pimiento rojo es usada como una fuente de picante en carnes enlatadas, salchichas, cerdo ahumado, sopas, cremas para untar, y en algunas bebidas como ginger ale. La oleorresina del pimentón tiene ventajas sobre las especias como el chile seco, por ser más fácil de manejar, mayor retención de color y su facilidad por mezclarse con otras sustancias.

#### *Farmacéutico.*

La oleorresina es la forma primaria del uso de los pimientos para fines farmacéuticos. El requisito son los niveles contenidos de capsaicinas. Sus principales uso son como analgésico y repelente.

### *2.1.4 Propiedades funcionales*

Los pimientos son bien conocidos por sus beneficios a la salud. Sus propiedades funcionales están basadas en el contenido de las capsaicinas; esto incluye limpiar los pulmones y los senos paranasales, protección del estómago al aumentar el flujo de jugos digestivos, provoca fluidos en la boca ayudando a neutralizar los ácidos causantes de caries y ayuda a proteger el cuerpo contra el cáncer a través de la actividad de antioxidantes (Peter, 2001).

El uso de capsaicinas principalmente es en el alivio del dolor, ya que, provoca que el cerebro libere endorfinas (analgésico natural), y genera una sensación de calor, que puede aliviar el dolor muscular y de articulaciones artríticas. También se ha

reportado que contiene un anticoagulante que ayuda a prevenir los coágulos sanguíneos, y por lo tanto, pueden prevenir los ataques al corazón. Además de su alto contenido de vitaminas como C, E y A.

### *2.1.5 Calidad del pimentón*

Los principales factores que afectan la calidad en los pimientos son el color y la pungencia. En los pimientos Húngaros existen ocho grados de calificación. La condición del fruto en la cosecha del fruto, y hasta cierto punto la manera en que se traten, determinará el grado de pimentón que se hará de los mismos. Las frutas se clasifican en cosecha de color, sabor picante y aroma. El Grado 1 se utilizan para hacer, las mejores notas de pimentón (especial, la capsaicina-libre, y delicatessen), mientras que los frutos de grado 2 se utilizan para hacer las categorías inferiores de pimentón (dulce y semi-dulce). Los frutos de las cosechas más tarde y los rechazados de los grados superiores se utilizan para aumento, mientras que las frutas que no pertenecen a cualquier otro grado se utilizan para el picante, que es el grado más bajo.

El Pimentón español se divide en tres tipos (dulces, semidulces, y picante) y cada tipo se divide en tres grados (extra, selecto y ordinario) por el contenido de cenizas, color y humedad. El mejor pimentón español es dulce, grado extra, sin grado de picante, de color rojo brillante y sólo el 8.0% de humedad.

En México el pimentón está clasificado según la NMX-F-001-1982, en tres tipos con tres grados de calidad:

Tipo I Pimentón dulce

Tipo II Pimentón semi-dulce

Tipo III Pimentón picante

Grado A. Corresponde al producto obtenido de la molienda de únicamente las cápsulas del fruto, sin mezcla de placentas ni semillas (dulce).

Grado B. Corresponde al producto obtenido de la molienda de la cápsula entera (semi-dulce)

Grado C. Corresponde al producto obtenido de la molienda de las placentas y semillas (picante).

El pimentón en sus tres tipos con tres grados de calidad debe cumplir con las especificaciones siguientes

La contaminación microbiana no debe contener microorganismos patógenos, toxinas microbianas ni otras sustancias tóxicas que puedan afectar la salud del consumidor o provocar deterioro del producto. Se permiten los siguientes límites: Por promedio de 3% con plaga o moho, por cada 454 g, 50 fragmentos de insectos, por cada 25 gramos, o 6 pelos de roedor por cada 25 gramos (NMX-F-001-1982).

**Tabla 2.1.4 Especificaciones Sensoriales del Pimentón rojo en México.**

<b>Grados de Calidad</b>			
	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>
<b>Olor</b>	Fresco, ligeramente dulce suavemente picante, aromático y libre de rancidez.	Fresco, ligeramente picante, aromático, libre de rancidez y de olores extraños.	Fresco, aromático, picante, libre de rancidez y de olores extraños.
<b>Color</b>	Rojo uniforme y característico del tipo y variedad.	Rojo uniforme y característico del tipo y variedad.	Rojo uniforme y característico del tipo y variedad.
<b>Sabor</b>	Fresco, dulce, suavemente picante y libre de sabores extraños.	Fresco, semidulce, ligeramente picante y libre de sabores extraños.	Fresco, picante, y libre de sabores extraños.
<b>Aspecto</b>	Polvo	Polvo	Polvo

### 2.1.6 Valor nutricional

El pimentón rojo posee un elevado valor nutritivo, principalmente vitaminas A, C y E, y una elevada cantidad de antioxidantes (componentes que previenen desordenes cardiovasculares, cánceres y cataratas).

Un pimiento de 125 g tiene sólo 40 kcal. El contenido vitamínico varía según el color. A igual peso, tienen más vitamina C que los cítricos. Un pimiento rojo aporta 400% del requerimiento de vitamina C para los adultos, y proporciona vitamina B<sub>6</sub> y folato, además de ser una excelente fuente de beta caroteno.

Los pimientos de color bien marcado son ricos en bioflavonoides, pigmentos vegetales que ayudan a prevenir el cáncer, el ácido fenólico, que inhibe la formación de nitrosaminas cancerígenas; y en esteroides vegetales, precursores de la vitamina D. Los pimientos también proporcionan luteína zeaxantina, antioxidantes que se relacionan con la reducción de degeneración muscular, principal causa de pérdida de la visión en adultos mayores. El contenido Nutricional del pimentón varía según la especie. En la tabla 2.1.5 se muestra la composición nutrimental de los pimientos dulces y picantes.

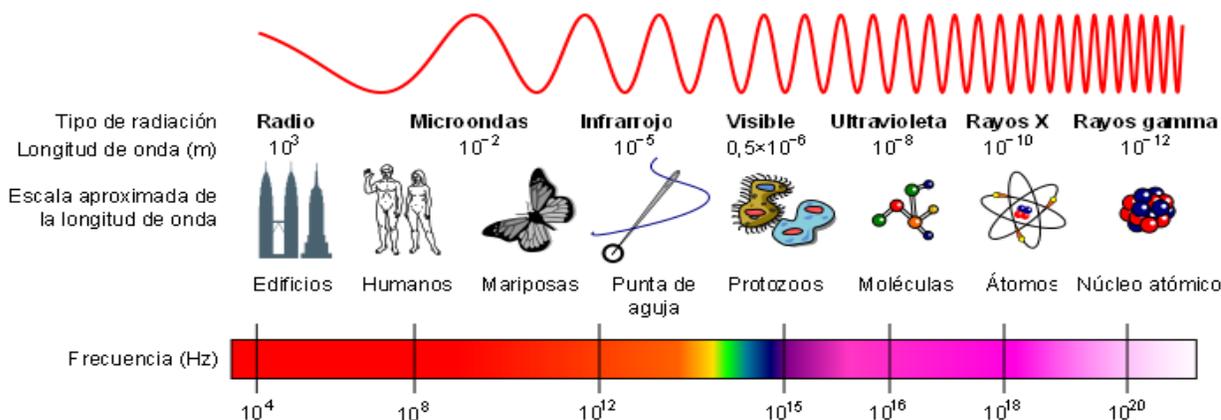
**Tabla 2.1.5 Composición nutricional: 100 g de parte comestible.**

<b>COMPUESTO</b>	<b>CANTIDAD</b>	
	<b><i>Picante</i></b>	<b><i>Dulce</i></b>
Agua	87.74 g	92.19 g
Calorías	40	27
Carbohidratos	9.46 g	6.43 g
Grasas	0.20 g	0.19 g
Proteínas	2 g	0.89 g
Fibra	1.5 g	2.0 g
Cenizas	0.6 g	0.3 g
Calcio	18 mg	9 mg
Potasio	340 mg	177 mg
Fósforo	46 mg	19 mg
Hierro	1.2 mg	0.46 mg
Vitamina A	10750 U.I.	5700 U.I.
Tiamina	0.09 mg	0.066 mg
Riboflavina	0.09 mg	0.030 mg
Niacina	0.95 mg	0.509 mg
Ácido ascórbico	242.5	190 mg

## **2.2 La radiación**

Radiación o energía radiante consiste en la propagación de energía en formas de ondas electromagnéticas o partículas subatómicas a través del vacío o en un medio material, es decir en la materia. La radiación se clasifica de acuerdo a su frecuencia; ondas de radio, microondas, infrarrojo, visible, UV, rayos X, rayos gamma (Figura 2.2.1).

El espectro electromagnético abarca un intervalo de frecuencia o longitudes de onda que pueden ser divididos en distintas regiones, las cuales se les denomina con nombre particular.



**Figura 2.2.1 Espectro electromagnético.**

La región de microondas, normalmente es utilizada para calentar alimentos y bebidas. El área que abarca el UV se utiliza principalmente en la industria de alimentos para esterilizar o disminuir daño microbiológico. Los rayos X se utilizan en medicina como una herramienta que ayuda al diagnóstico médico.

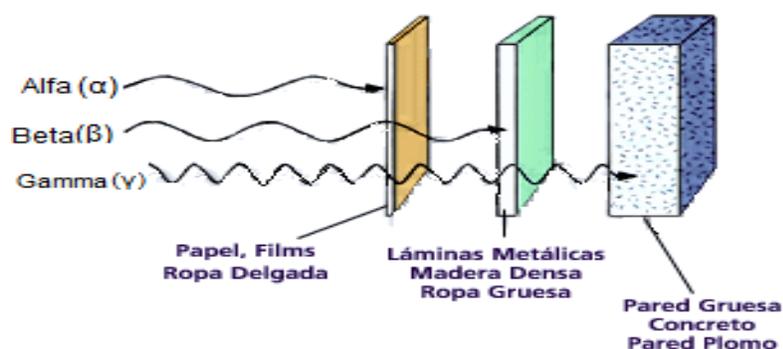
Cuando hablamos de irradiar alimentos se refiere a la acción de exponerlos ante una fuente emisora de rayos gamma, rayos X o aceleradores de electrones con la finalidad de esterilizar y/o alargar la vida de anaquel del producto. Los rayos gamma provenientes del  $^{60}\text{Co}$  y  $^{137}\text{Cs}$  que tienen una longitud de onda muy corta y energía alta. La energía proveniente del  $^{137}\text{Cs}$  tiene un valor de 0.661 MeV, mientras para el  $^{60}\text{Co}$  tiene dos energías principales de 1.17 y 1.33 MeV. Esos fotones gamma pueden atravesar los productos y envases, por lo que es una ventaja para la industria que no necesita re-ensavar o volver a empacar sus productos.

### 2.2.1 Radiaciones ionizantes

La radiación  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  tienen diferente alcance en los materiales, gracias a la energía que tiene cada tipo de radiación. De manera, si damos valor de 1 al alcance de penetración de las partículas  $\alpha$ , las partículas  $\beta$  tendrían un valor de 100, mientras que los rayos  $\gamma$  tendrían un valor de 10, 000 (Sears, 1999).

Mientras la radiación  $\alpha$  tan sólo penetra en las capas superficiales de la piel, la radiación  $\beta$  puede penetrar hasta tejido vivo del grosor de un dedo. Los rayos gamma, son tan energéticos que sólo pueden ser detenidos por materiales densos,

como una pared de concreto, plomo o varios metros de agua (Montiel Espinoza, 2008) como se observa en la figura 2.2.2



**Figura 2.2.2 Poder de penetración de la radiación ionizante.**

Irradiar, como se mencionó anteriormente, es la exposición de algún objeto frente a una fuente emisora que a veces tiene la suficiente energía para arrancar los electrones más externos de los átomos y moléculas convirtiendo a los mismos en iones. Cuando esto ocurre, se habla de ionización, por lo consiguiente, las radiaciones que produjeron este fenómeno son radiaciones ionizantes. La ionización de los átomos y moléculas es uno de los fenómenos que sucede cuando se irradian alimentos (Calderón, 2000).

El uso de la radiación ionizante es muy amplio y actualmente, las instalaciones como los irradiadores gamma emplean elementos radiactivos producidos en los reactores nucleares, tal es el caso del  $^{60}\text{Co}$ . Este isótopo es empleado como fuente de rayos gamma para tratar alimentos y otros productos industriales.

### 2.2.2 Cobalto-60 ( $^{60}\text{Co}$ )

El  $^{60}\text{Co}$  es la fuente de radiación gamma más usada en la investigación y procesos industriales, el cual es un isótopo radiactivo del  $^{59}\text{Co}$ . Para obtener al  $^{60}\text{Co}$  se expone el  $^{59}\text{Co}$  ante un haz de neutrones en un reactor nuclear, donde los átomos cambian su masa en una unidad, dando así al isótopo  $^{60}\text{Co}$ .

Las fuentes de cobalto para los irradiadores, se fabrica en pellets o pastillas y se encapsulan en doble barra de acero tipo lápices herméticos, los cuales son

sometidos por los fabricantes a pruebas estándares de calidad internacional contra fugas durante su uso en los irradiadores gamma.

### **2.3 Interacción de la radiación**

Los rayos gamma ( $\gamma$ ) son emitidos por el núcleo, cuando éste se encuentra en un estado excitado y decae a un nivel inferior de energía. Este tipo de radiación no posee carga eléctrica ni masa, por lo que, la interacción con la materia no es por atracción o repulsión eléctrica. Si bien, existen un gran número de tipos de interacción de la radiación con la materia, al menos tres son de importancia en el proceso de la interacción (Navarrete & Cabrera, 1993; Vértes & Kiss, 1987):

1. Efecto fotoeléctrico
2. Efecto Compton
3. Formación de pares

En estos tres mecanismos, la radiación será capaz de generar la ionización de la materia.

#### *1. Efecto fotoeléctrico*

En este proceso los rayos gamma pierden totalmente su energía en el choque con un electrón de las capas del átomo. Los electrones se retienen en sus capas electrónicas con cierta energía. Para que alguno de ellos pueda ser arrancado y haya efecto fotoeléctrico, es necesario que la radiación incidente tenga al menos una energía igual a la energía de unión del electrón. El efecto fotoeléctrico no es posible por interacción de un rayo gamma con un electrón libre, ya que debe de intervenir otra partícula para que se conserve la cantidad de movimiento. El efecto fotoeléctrico es más probable cuando el electrón está más fuertemente unido. La probabilidad de que tenga lugar el efecto fotoeléctrico es notablemente mayor a energías bajas (< 2 MeV) y alta sección eficaz como en el caso de un material atenuador como el plomo. (Vértes & Kiss, 1987). A energías bajas, los electrones son emitidos preferentemente formando un ángulo de  $90^\circ$  en relación con la dirección del fotón incidente. A energías más elevadas, la distribución se desplaza hacia adelante.

En esta interacción, la totalidad de la energía del fotón gamma se transfiere a un electrón de las capas L y K del átomo y es expulsado con cierta energía cinética. El

fotón desaparece por completo y el exceso de energía en relación a la energía de unión del electrón se convierte en energía cinética del electrón. El fotón no ioniza más que un solo átomo y el electrón desplazado puede excitar o ionizar numerosos átomos y moléculas. La ionización interna causada por el efecto fotoeléctrico termina con la emisión simultánea de rayos X, que también son un tipo de fotones.

## *2. Efecto Compton*

En este efecto, el fotón gamma sólo cede una parte de su energía al electrón de las capas. El fotón incidente se dispersa de su trayectoria con cierto ángulo respecto de su dirección incidente disminuyendo su energía y frecuencia. En esta interacción se conserva la energía y la cantidad de movimiento. El efecto Compton es una interacción elástica entre el fotón incidente y un electrón libre o ligado fuertemente a su núcleo, que se supone en reposo. Cabe decir que si el electrón está ligado fuertemente a su núcleo, todo el átomo experimenta retroceso por la interacción con el fotón incidente.

## *3. Formación de pares*

En este proceso, el fotón gamma desaparece totalmente y en su lugar aparece el par negatrón-positrón (por lo que se dice que el fotón es absorbido cerca del núcleo); se trata de una transformación de energía en materia. Como la suma de las masas en reposo del negatrón y positrón equivalen a una energía de 1.02 MeV, ésta habrá de ser la energía mínima de la radiación gamma para que pueda tener lugar la formación o producción de pares. Luego entonces la formación del par depende de la energía del fotón gamma y del número atómico generalmente alto del elemento de la interacción. La formación ocurre en el campo colombiano del núcleo atómico.

El negatrón y el positrón pierden rápidamente su energía cinética por colisiones con los átomos o partículas circundantes. Una gran cantidad de positrones formado en esta interacción se transforman con 0.51 MeV en radiación de aniquilación. Así, estos son los tres procesos responsables, principales, de la absorción de los fotones o rayos gamma. Cuando el fotón gamma posee alta energía, tanto el efecto Compton como el efecto fotoeléctrico disminuyen en ocurrencia, al considerar un absorbedor con Z alta como el plomo (Beiser, 1978). A elevadas energías del fotón,

el mecanismo predominante de pérdida de energía es la producción de pares. Por lo tanto la intensidad de la radiación puede disminuir exponencialmente con el espesor del material absorbente, de aquí que la radiación pueda atenuarse utilizando blindajes de espesores adecuados.

## **2.4 Dosimetría del irradiador Gammabeam 651 PT de alberca profunda**

Todo irradiador que utiliza fuentes radiactivas selladas necesita renovar sus fuentes periódicamente, para mantener un campo de radiación lo más uniforme posible en el transcurso del tiempo, debido a que la actividad del material radiactivo está sujeto a la vida del radionúclido utilizado.

El Instituto de Ciencias Nucleares UNAM cuenta con un irradiador semi-industrial tipo alberca profunda, llamado Gammabeam 651 PT. Es utilizado para irradiar principalmente muestras de laboratorio de investigación, productos industriales de empresas cosméticas y complementos alimenticios o materias primas. Utiliza fuentes radiactivas selladas de  $^{60}\text{Co}$ , la vida media del  $^{60}\text{Co}$  es de 5.2 años. Este irradiador cuenta con 9 módulos independientes para mover las fuentes radiactivas, en cada módulo se pueden colocar dos fuentes tipo lápiz, de lo que resulta una razón de dosis variable que permite irradiar distintos productos. Las fuentes están colocadas en posición de irradiación o de blindaje biológico por medio de un sistema neumático y una consola de control remoto con sus sistemas auxiliares de seguridad y protección radiológicas.

La actividad total de material que puede contener el irradiador es hasta 280,000 Ci. Las paredes de concreto reforzado que se utilizó para el blindaje en el irradiador, permiten igualar a los niveles de la radiación en el exterior, la cual es igual al fondo natural.

Las fuentes del irradiador lograron alcanzar una actividad aproximada de 80,000 Ci en una recarga realizada en agosto de 2011.

Para irradiar las muestras o los productos industriales, es necesario determinar la razón o tasa de dosis en los diferentes sitios en donde pueden colocarse las

muestras o los productos, de manera precisa. Las razones de dosis se pueden calcular por medio de una dosimetría, utilizando un sistema dosimétrico adecuado a la intensidad del campo de radiación (alejado o cerca de las fuentes de Co-60) y al tipo de material más frecuente a irradiar. Cada vez que se recarga o cambia la colocación de las fuentes se debe realizar la dosimetría porque el campo de radiación puede variar.

La dosimetría es la medida de un cambio físico o químico producido en un dosímetro por el paso de la radiación a través de él, dependiendo de la cantidad de energía absorbida, dicho cambio sirve como una medida de la dosis absorbida (Azamar, 1982). Existen dosímetros primarios, (como es el caso de los sistemas calorimétricos, por cámara de ionización o de semiconductores), los cuales permiten conocer la dosis absorbida en forma absoluta. Los dosímetros secundarios, se tienen que comparar con los dosímetros primarios para poder conocer la dosis absorbida. Los dosímetros pueden ser químicos o físicos, dependiendo del cambio que se produzca en él debido a la radiación. Por lo que se puede decir que la dosimetría física es una medición directa y la dosimetría química que es una medición indirecta (tabla 2.4.1)

Durante el tiempo de interacción de la radiación con la materia, la radiación deposita cierta energía medida como dosis, que comúnmente se llama dosis absorbida (Martin & Harbison, 1979).

La dosis absorbida está definida para cualquier tipo de radiación y cualquier medio absorbente, la dosis absorbida ha tenido dos unidades especiales, que fue el rad y el Gray (Gy) que se usa actualmente como unidad internacional aceptada. Un rad es la cantidad de energía absorbida por gramo de materia irradiada en cualquier medio y es igual a 100 erg/g,  $1 \text{ rad} = 6.24 \times 10^{13} \text{ eV/g}$  y su equivalencia a Gray es  $100 \text{ rad} = 1 \text{ Gy}$  Mientras que el Gray es la cantidad de radiación absorbida que disipa un Joule de energía por kilogramo de masa, esto es,  $1 \text{ Gy} = 1 \text{ J/kg}$  en el S.I. (Gray & Read, 1936).

**Tabla 2.4.1 Dosimetría.**

Tipo de Medición		
Directa	<b>Física</b>	<p>Calorimetría</p> <p>Mide la energía proveniente de la radiación gamma absorbida por un cuerpo que aumenta su temperatura.</p>
		<p>Cámara de Ionización</p> <p>Mide la ionización producida en un gas por la radiación.</p>
Indirecta	<b>Química</b>	<p>Fricke</p> <p>La dosis de radiación se determina por el cambio químico producido en un sustrato estable.</p>

Los materiales sólidos, líquidos o gaseosos, pueden responder a la ionización que provoca la radiación gamma, desde dosis relativamente pequeñas (del orden de mGy) hasta grandes (MGy). Para conocer una distribución de dosis alrededor de una fuente pequeña o grande, generalmente puede utilizarse un material o sistema dosimétrico ya sea del estado sólido o solución acuosa, que posea como características principales (ICRU, 1980):

Amplio intervalo de respuesta lineal a la dosis o que manifieste proporcionalidad del efecto a la dosis absorbida, sus señales reproducibles a dosis definidas, que sea idealmente independiente de la energía de los fotones que interaccionan, independencia de su respuesta a distintas razones de dosis y de la temperatura de irradiación, además que no pierda información del depósito de energía al transcurrir el tiempo. Un intento de tener esas cualidades dosimétricas han sido los llamados dosímetros primarios o de referencia, y a los cuales se refieren o comparan las propiedades de los dosímetros secundarios. Un buen dosímetro que ha sido utilizado con bastante frecuencia por sus buenos resultados para determinar dosis

en campos amplios de baja y alta intensidad de radiación, ha sido el dosímetro secundario o solución química de Fricke, de lo cual se describe más adelante.

#### 2.4.1 Dosimetría química

En un dosímetro químico la dosis absorbida por el dosímetro se puede determinar cuantificando los cambios químicos producidos por la radiación en el medio. Las sustancias dosimétricas que presentan cambios químicos cuando son expuestas a un proceso de irradiación se les llama dosímetro químico.

Para el cálculo de la dosis o energía absorbida por el dosímetro o sustancia (como el sulfato ferroso propuesto por Fricke y Morse en 1929) (Fricke & Hart, 1966), se requiere conocer el rendimiento radiolítico  $G$  (número de moléculas descompuestas o transformadas por cada 100 eV de energía absorbida de la radiación) del producto estimado en la reacción, la cual es determinada comparando el sistema químico con alguno de los dosímetros absolutos (Díaz Hernández, 1976; ICRU, 1980). Los dosímetros químicos, por esto son dosímetros secundarios, son utilizados por su gran conveniencia.

La cantidad que miden es la dosis exacta absorbida la cual puede convertirse a dosis absorbida en otros materiales. La dosis absorbida  $D$  por el dosímetro se puede calcular de la siguiente manera (McLaughlin et al., 1989; ASTM-E1026, 1984)

$$D = \frac{m_p}{G(p)}$$

Donde  $m_p$  es el número de moléculas del producto  $p$  producidas por la radiación por kilogramo,  $G(p)$  es el número de moléculas del producto  $p$  por Joule.

Se puede relacionar el número de moléculas producidas por kilogramo ( $m_p$ ) con el número de moléculas producidas por litro del producto  $p$  ( $C_p$ ), conociendo la densidad del medio ( $\rho$ ), por medio de la relación:

$$m_p = \frac{C_p}{\rho}$$

Por lo tanto, la dosis absorbida se puede escribir como:

$$D = \frac{C_p}{\rho G(p)}$$

Si el cambio químico producido por la radiación en el dosímetro, se puede cuantificar por medio de la absorción espectroscópica, utilizando un espectrofotómetro y una longitud de onda. Se puede utilizar la ley de Lambert y Beer, para escribir:

$$D.O. = \varepsilon L C_p$$

Donde

$D.O.$  es la densidad óptica o absorbancia

$L$  es la longitud del camino óptico

$C_p$  es el número de moléculas del producto  $p$  por litro

$\varepsilon$  es el coeficiente de extinción molar o absorptividad molar del producto  $p$

Por lo tanto la dosis absorbida se puede calcular mediante la expresión

$$D = \frac{D.O.}{\varepsilon L \rho G(p)}$$

$D$  es la dosis absorbida por el dosímetro en Gy

$\varepsilon$  es el coeficiente de extinción molar o absorptividad molar del producto en  $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

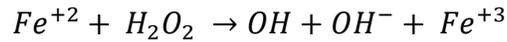
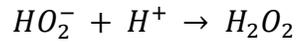
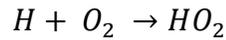
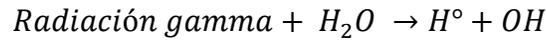
$L$  es el grosor de la celda del espectrofotómetro, que generalmente es 1 cm

$\rho$  densidad de la solución dosimétrica en  $\text{kg L}^{-1}$

$G_{(p)}$  es el rendimiento radiológico del producto  $p$  en  $\text{mol J}^{-1}$

#### 2.4.2 Dosímetro de Fricke

H. Fricke propuso este sistema como un dosímetro para rayos X en 1929 (Fricke, et al., 1929). La reacción fundamental en este dosímetro es la oxidación de una solución ácida de sulfato ferroso a la sal férrica en presencia de oxígeno y bajo la influencia de radiación. El intervalo del dosímetro puede ser de 20 - 400 Gy, y en este intervalo el cambio químico es proporcional a la dosis absorbida. La dosimetría acuosa se basa en las reacciones de solutos, formando nuevas especies vía radiólisis del agua. Se busca determinar la dosis absorbida en el medio expuesto a la radiación, a partir de los cambios de la concentración de los productos de la reacción. La solución ácida de ion ferroso se oxida fácilmente por la radiación ionizante y pasa a ion férrico y las reacciones que ocurren en el dosímetro acuoso de Fricke es de la siguiente manera:



En la preparación del dosímetro de Fricke se utiliza una solución de sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4$ ) o sulfato ferroso amoniacal ( $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ )  $10^{-3}\text{M}$ , de tal manera que, cuando se expone con rayos gamma, el ion ferroso ( $\text{Fe}^{+2}$ ) se oxida y se transforma en ión férrico ( $\text{Fe}^{+3}$ ). La producción de este ion es prácticamente proporcional a la dosis absorbida por la solución. La reacción se tiene que realizar en medio ácido, para ello se utiliza ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )  $0.4\text{M}$  ( $\text{pH}=0.5$ ). El rendimiento de la producción del ion  $\text{Fe}^{+3}$  decrece en ausencia de oxígeno, por lo tanto, la solución se tiene que saturar con oxígeno o prepararla en presencia de aire, la concentración de oxígeno en el aire es de alrededor de  $0.25 \text{ mol/m}^3$ .

También se utiliza cloruro de sodio ( $10^{-3}$ ) que se agrega para eliminar los efectos de cualquier impureza orgánica en la solución con agua tridestilada, y se utiliza material de vidrio lavados con mezcla crómica y secados en estufa. La linealidad de la respuesta del sulfato ferroso se restringe a dosis de 20 a 400 Gy, donde la cantidad baja de oxígeno no afecta al rendimiento radioquímico. Se elige la longitud de onda de 304 nm en un espectrofotómetro por ser la longitud de onda correspondiente al ion  $\text{Fe}^{+3}$ .

Para calcular la dosis absorbida por el dosímetro Fricke, se utiliza la relación siguiente (Miller & McLaughlin W, 1981; Spinks & Woods, 1990):

$$D = \frac{N(\text{DO})100}{\epsilon \cdot \sigma \cdot G(\text{Fe}^{3+}) \cdot f \cdot d} (\text{Gy})$$

Para este dosímetro:

$N$  = es el número de Avogadro,  $6.022 \times 10^{23}$  moléculas  $\text{mol}^{-1}$

$\epsilon$  = coeficiente de extinción molar,  $2174 \text{L/mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$

$f$  = factor de conversión para transición de eV  $\text{mL}^{-1}$ ,  $6.245 \times 10^{11}$

$L$  = longitud del paso óptico, 1cm

$\rho$  = 1.024 kg/L a 25°C

$G(\text{Fe}^{+3}) = 15.6$  moléculas/100eV

La ecuación general se reduce a:

$$D = 278 D.O. \text{ (Gy)}$$

Con esta última expresión se determina la dosis absorbida por el dosímetro de Fricke para radiación gamma del Co-60, pues para otro tipo de radiación se generará un rendimiento radiolítico  $G(\text{Fe}^{+3})$  de distinto valor.

## 2.5 Irradiación de los alimentos

A finales del siglo XIX cuando se descubre la radiación ionizante, 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 (Cruz Zaragoza, 2004; Kaempffer, 2005).

En 1905 se propone probablemente por primera vez la irradiación en alimentos como cereales y forrajes, mediante a una exposición a radiación procedente del radio o cualquier otro elemento radiactivo (Calderón, 2000). Entre las ventajas que describen, está la naturalidad del método, ya que, es una simple imitación de la naturaleza. En 1947 dos investigadores, Brasch & Hubert, co-inventores de un acelerador de electrones en Alemania, mencionan la posibilidad de emplear este tipo de energía para irradiar carnes, huevo, leche y otros bienes de consumo, aunque reconocen que es posible que los alimentos presenten cambios organolépticos, podrían ser evitados si se combina el proceso de irradiación con la ausencia de aire y baja temperatura. Sin haber tenido éxito en su país, la propuesta estaba muy planteada desde entonces. Enseguida de ese periodo, en Estados Unidos, la USAEC (United States Atomic Energy Commission) y la Armada Americana, y por su parte la Unión Soviética casi al mismo tiempo, iniciaron proyectos de investigación sobre la utilidad de la radiación ionizante en los alimentos; el principal logro de esta

investigación se materializó con la construcción de plantas específicas de cobalto-60 con la única finalidad de irradiar alimentos. La primera irradiación de alimentos con fines comerciales tuvo lugar en Alemania en 1957, cuando un industrial dedicado a comercializar especias, decide mejorar la calidad higiénica de sus productos irradiándolos con un acelerador de Van de Graff (Calderón, 2000).

En 1970 se crea el primer Proyecto en el Área de la irradiación de Alimentos, con la finalidad de facilitar y promover la irradiación de alimentos en más países con el patrocinio de la Agencia Internacional de Energía Atómica (IAEA, por sus siglas en Inglés; International Atomic Energy Agency) con sede en Viena. Así también la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO) y la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos (OECD) y más tarde la Organización Mundial de la Salud (WHO). Se logró reunir a 24 países para iniciar estudios serios sobre preservación, desinfestación y esterilización mediante la irradiación. Se realizaron varios congresos y comparaciones de resultados, entre ellos participó la UNAM por México, y finalmente en noviembre de 1980 el Comité de expertos para la irradiación de alimentos (JECFI) concluye que “la irradiación de alimentos a una dosis máxima de 10 kGy no representa ningún riesgo para la salud humana”, tampoco presenta problemas nutricionales y/o microbiológicos, es decir, se logra eliminar a las poblaciones bacterianas presentes en los distintos alimentos tales como vegetales y frutos secos y frescos analizados. Tampoco el alimento queda radiactivo, porque la energía de los fotones gamma para el tratamiento es tan alta para cambiar los niveles atómicos, y por lo tanto los productos tratados por radiación no se vuelven radiactivos. Sin embargo, el uso de la radiación en alimentos es de amplia utilidad y a la vez muy específica para determinado tipo de alimento es decir la dosis depende de las propias características organolépticas del producto; color, textura, aroma, y del contenido de agua o deshidratado, grasa, vitaminas, etc., propias del alimento (FAO/IAEA, 1970; Hirneisen et al., 2010; Molins, 2004; Cruz-Zaragoza et al., 2011).

Hoy en día la fuente de radiación principal que se utiliza para tratar a los alimentos es la de rayos gamma proveniente del  $^{60}\text{Co}$ , y también rayos X o electrones acelerados que se obtienen de los haces de electrones de aceleradores comerciales

diseñados para tal finalidad. Pero siempre de energías limitadas para evitar que se induzca radiactividad en los medios con los que interacciona la radiación, y los valores de energías son: igual o inferior a 5 MeV para rayos X y de 10 MeV para electrones generados por aceleradores. Dependiendo del tipo de alimento y el propósito (Tabla 2.5.1), es importante la recomendación de utilizar radiación (gamma, rayos X o electrones acelerados) que tengan una penetración mayor que pueda inactivar enzimas y microorganismos de la superficie, o bien tenga el mismo efecto en el interior del alimento.

Actualmente el *Codex Alimentarius* mundial (Codex Alimentarius Commission, 2003), sugiere a los gobiernos implementar la tecnología de irradiación de alimentos, con el fin de alargar vida de anaquel y aumentar las cualidades higiénico-sanitarias del mismo. Además es un método alternativo a la fumigación que usualmente es con óxido de etileno (EtO) que pronto será prohibida (en el año 2015 para países en vías de desarrollo), debido principalmente por el impacto a la salud humana y ambiente. El uso de energía ionizante ha demostrado ser benéfico y seguro, es un método de conservación, que presenta dos cualidades básicas: alargar la vida media del producto y aumentar las cualidades sanitarias del producto.

Los objetivos que se buscan al irradiar un alimento son diversos y se clasifican en función de la dosis que se requiere para alcanzar el fin propuesto (Tabla 2.5.1) (Calderón, 2000). Para tal finalidad se han determinado límites de dosis que son guías y no necesariamente las dosis exactas, pues depende del tipo de producto así como su etapa de maduración y región geográfica en donde se han cultivado y cosechados, es decir, mayor o menor humedad, altitud con mayor o menor oxígeno, y tipo de suelos, principalmente:

Dosis Baja (hasta 1 kGy). Se aplica para retardar procesos fisiológicos, como maduración de frutas frescas y vegetales, además de controlar insectos y parásitos en los alimentos.

Dosis Media (1-10 kGy). Reduce patógenos, mohos y levaduras presentes en la superficie o en el interior del alimento; ayuda a mejorar propiedades tecnológicas de

los alimentos, como reducir los tiempos de cocción de vegetales deshidratados; y para extender la vida de anaquel de varios alimentos.

Dosis Alta (10-45 kGy). Para esterilización de alimentos pre-envasados, pre-cocidos, y congelados, como; carne, pollo, mariscos y pescados. -Destrucción de patógenos como *Salmonella*, *Listeria*, *Staphilococcus*, *Lactobacillus*, incluyendo los esporulados, como *Clostridium botulinum* y virus.

Un grupo de expertos (Goresline et al., 1964) sugirió tres términos nuevos:

#### *Radapertización*

Tratamiento de los alimentos con una dosis de radiación suficiente para reducir el nivel de microorganismos según aspectos de esterilidad (excepto virus, se calcula una reducción del 99% para la mayoría). Las dosis requeridas van desde 25 a 45 kGy.

#### *Raditización*

Radiación ionizante suficiente para reducir el nivel de patógenos no esporulados, incluyendo parásitos, hasta un nivel no detectable por cualquier método reconocido. Las dosis requeridas son entre 2 a 8 kGy.

#### *Radacidación*

Tratamiento dado a los alimentos con una dosis de radiación ionizante suficiente para alargar la vida útil, mediante la reducción de microorganismo esporulados. Las dosis son de 0.4 a 10 kGy.

Sin embargo, esta terminología tiene un rango de uso bastante restringido, por lo que organismos internacionales (OMS) aprobaron dosis de tipo práctico por características del producto. Generalmente, estas dosis de tipo práctico están en armonía con estudios previos que verifican la viabilidad del proceso, así como la inocuidad en los alimentos. Por ejemplo en la Tabla 2.5.1 se muestran algunas dosis recomendadas para alimentos aprobadas por la Organización Mundial de la Salud (WHO) (FAO/OIEA/OMS, 1999).

**Tabla 2.5.1 Propósitos de la irradiación en alimentos.**

<b>Producto</b>	<b>Dosis máxima</b>	<b>Finalidad de la irradiación</b>
Productos pesqueros frescos y congelados	a) 1 kGy	a) Control de infestación por insectos durante el almacenamiento
	b) 2.2 kGy	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	a) Control de infestación por insectos en el almacenamiento
	b) 5 kGy	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
Especias y condimentos	a) 1 kGy	a) Control de infestación por insectos
	b) 10 kGy	b) Reducir microorganismos patógenos
Carne	a) 7 kGy	a) Controlar infestación por insectos, reducir carga microbiana y reducir microorganismos patógenos

Es un método el cual presenta varias ventajas como lo son, evitar o disminuir el uso de tratamientos químicos utilizados en la tecnología de alimentos, ya que están prohibidos o están en vías de serlo. Mientras el uso de EtO es permitido en Estados Unidos y en México también el bromuro de etileno, el uso de estos gases no es permitido en los países de Europa (Chmielewski et al., 2005) porque es carcinógeno, cuando se inhala, además de que deja residuos en las especias, y ataca a la capa de ozono. De aquí que en los acuerdos del Protocolo de Montreal y ratificados en Tokyo (UNEP, 2000) para abandonar el uso de esos gases para el año 2015 y probablemente al 2020 todavía por algunos países en pobreza.

Los expertos están de acuerdo en que la radiación no causa ningún cambio toxicológico, por lo tanto no son necesarios los estudios toxicológicos, otras de las ventajas que se tiene en este método es que se puede aplicar un gran número de productos en variedad de condiciones (envasados al vacío, baja temperatura, productos enlatados, etc.). Pero también presenta algunas desventajas, de las que podemos destacar y entre ellas una muy poderosa para el rechazo de este método es su propio nombre. Normalmente, viene asociado con alta tecnología, radiactividad, tratamiento radionúclidos, y sobre todo el público sensible a ciertas opiniones le asocia con cáncer, aunque bien se sabe que otros factores (gases, productos químicos muy tóxico en el medio ambiente, elementos como el Cd en el

agua, etc.) incluyendo la herencia genética puede predisponer al humano a la aparición del cáncer. Como se ha visto anteriormente la ionización de los átomos y moléculas es un fenómeno que tiene lugar cuando se irradia el alimento, por lo tanto, irradiación e ionización de alimentos son términos que vienen siendo utilizados de forma análoga. La palabra ionización es probablemente menos agresiva y provoca menos sensación de rechazo por parte del público (ICGFI, 1999).

Otra desventaja es que no puede ser utilizado para todos los productos, sin embargo no existe diferencia con otros métodos (como congelación) y llama la atención que el público no indique que la congelación sea un mal método de conservación para el alimento.

El argumento principal, que se utiliza tanto a favor como en contra, cuando se irradia los alimentos es la pérdida de vitaminas, particularmente vitamina A y en menor escala B<sub>1</sub> y E (Chmielewski et al., 2005). La radiación no actúa de forma semejante en todo tipo de productos, y el grado de destrucción mínima de la vitamina depende de la composición misma del alimento, por ejemplo: la Actividad acuosa ( $A_w$ ), tiempo transcurrido entre la irradiación y el análisis, condiciones de almacenaje previas y posteriores a la irradiación, dosis de radiación y tasa de dosis, naturaleza y concentración de la vitamina, presencia y/o ausencia de aire, temperatura y otras variables (Calderón, 2000). Así el efecto de la radiación gamma en alimentos expuestos a estas condiciones, depende de un conjunto de variables, que algunos se pueden controlar (temperatura, atmósfera del producto, tiempo de almacenaje, etc.) y se puede minimizar la pérdida de estos micronutrientes, es decir, la irradiación es un método que puede combinarse para el tratamiento del alimento.

Para los productos que presentan alta sensibilidad a las pérdidas de sabor y aroma, la irradiación es un buen método de esterilización, ya que, no altera significativamente los componentes responsables de éstas características. En general, los macronutrientes alimenticios (carbohidratos, proteínas y lípidos) y la mayoría de los micronutrientes (principalmente las vitaminas solubles en agua y en grasas) no son visiblemente afectados por una dosis ionizadora con un intervalo de 10 kGy en relación a los contenidos nutrimentales (Delincée, 1998).

Para el consumidor, esta técnica significa posibilidades de mayor inocuidad de los alimentos con la protección que confiere la irradiación de los alimentos. Está comprobado que los alimentos irradiados son seguros y no contienen restos radiactivos por la baja energía de los fotones utilizados como los provenientes del Co-60.

### *2.5.1 Irradiación de alimentos en México*

La investigación en alimentos irradiados en México comenzó a finales de 1960 en la UNAM, cuando el primer grupo de investigación determinó el efecto de radiación gamma sobre los insectos que infestaban el maíz almacenado (Bustos et al., 1987). En los años 70's dos grupos diferentes de la UNAM llevaron a cabo una investigación con frutas y vegetales de interés nacional, y con maíz. Los estudios contaban con el apoyo de la Agencia Internacional de Energía Atómica (IAEA), Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), y Almacenes Nacionales de Depósito (ANDSA). Estos estudios fueron para encontrar los niveles de dosis apropiados para cada producto y extender su vida de anaquel.

Durante el periodo de 1977 a 1982, El Centro Nuclear de Salazar, hoy el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ) llevó al cabo investigación en esterilización por radiación de productos tales como; jamón y tocino, control de pudrición por hongos en fresas, retrasar maduración en mangos, plátanos y nopal, y control de Salmonella en pollo. En 1983-1984, el ININ realizó un estudio dentro de la industria mexicana para identificar su interés en la investigación de alimentos irradiados.

La irradiación de alimentos en México dentro de la industria, comenzó formalmente a finales de 1984 con la instalación de un irradiador comercial en el Centro Nuclear de Salazar-ININ. Aunque desde 1967 la UNAM había comprado el primer irradiador Gammacell-200 para fines de investigación científica sobre la irradiación de alimentos como frutas y especias de consumo en México principalmente. Los proyectos de investigación prosiguieron en el Laboratorio Nuclear, hoy el Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM, con la adquisición de un primer irradiador panorámico Gammabeam 650 y luego en 1986 un segundo reemplazo con el

Gammabeam 651 de alberca profunda, que actualmente es utilizado para irradiación de productos de materia prima para la industria, así también para fines de investigación en el área de alimentos irradiados y sus métodos de detección. Los productos que más se irradian en México para la industria alimenticia son; las especias y condimentos seguido de verduras deshidratadas, cereales, carne congelada, pescado, cacahuates, coco, crema de cacao, setas deshidratadas, productos terminados como complementos alimenticios, cosméticos y plásticos (Piña, 1988; Cruz Zaragoza, 2004; Cruz Zaragoza, 1997)

### *2.5.2 Irradiación de especias*

Se irradian gran variedad de alimentos, a veces para su consumo interno y otras solamente con fines de exportación.

Entre los productos comerciales de mayor frecuencia para ser irradiados son las especias y vegetales; la irradiación es un método reconocido que, asegura la calidad higiénica y facilita el tratado de alimentos (Sádecká, 2007).

Las especias, incluso cuando son usadas en pequeñas cantidades, son una fuente potencial de microorganismos añadidos a los alimentos cocinados.

La mayoría de las especias son secadas al aire libre y los microorganismos pueden ser transmitidos por el aire y suelo en el que se encuentran. Los típicos microorganismos presentes en hierbas y especias son *E. coli*, *Clostridium perfringens*, *Bacillus cereus*, y hongos tóxicos, éstos son de significativa importancia en salud pública.

Por esta razón muchos productores fumigan las especias con bromuro de metilo para eliminar insectos o con óxido de etileno para eliminar bacterias y hongos. El tratamiento con energía ionizante es más efectivo contra bacterias que los tratamientos térmicos. La esterilización con calor pueden ser fácilmente remplazadas por irradiación para las especias, ya que, la pérdida de sustancias aromáticas termolábiles es menor en la irradiación (Sádecká, 2007).

Las propiedades sensoriales de la mayoría de las especias se mantiene en buenas condiciones con dosis entre 7.5-15 kGy (Chmielewski, et al., 2005) Generalmente las propiedades sensoriales de las especias son más resistentes a la irradiación que algunas hierbas. De hecho, las hierbas son más sensibles al tratamiento de

cualquier tipo. La radiación no cambia las propiedades sensoriales o propiedad funcionales en la misma medida que el EtO.

## **2.6 Normatividad de alimentos irradiados**

El consumo de alimentos irradiados, ha sido estudiado a fondo en gran escala. Los resultados de los estudios sobre nueve artículos alimenticios fueron evaluados críticamente en 1976 por un comité mixto de expertos (OMS/FAO/IAEA) sobre el consumo para humanos. El comité de expertos recomendó la “aceptación incondicional” de cinco productos irradiados (papas, trigo, pollo, papayas y fresas). Tres alimentos recibieron “aceptación provisional” (pescado, arroz y cebollas) y en otro caso (champiñones) se decidió que la evaluación se efectuaría más adelante (Vas, 1978).

A nivel global la falta de homologación internacional es el mayor impedimento al comercio internacional y constituye una barrera para el tráfico de mercancías. La unión Europea proporciona la regulación de alimentos e ingredientes tratados con energía ionizante. Hasta la fecha, solamente una categoría de alimentos ha sido incluida en la lista de alimentos que pueden ser irradiados; y estas son las hierbas, especias y condimentos. Aunque otras clasificaciones de alimentos han sido nominadas. En contraste, Holanda, Bélgica y Francia realizan la irradiación de gran cantidad de alimentos de manera rutinaria (Alcérreca Sanchez, 2007).

### *2.6.1 Codex Alimentarius*

En el año de 1983 la comisión del Codex Alimentarius del programa conjunto sobre normas alimentarias de la FAO y OMS, aprobaron en forma de carácter mundial las conclusiones sobre irradiación de los alimentos que brinda seguridad a los gobiernos y consumidores, en cuanto a la inocuidad y eficiencia de este método. En base a esto elaboraron un protocolo sobre el uso adecuado de la irradiación de alimentos, dando origen a la base legal para la aceptación de alimentos irradiados

La irradiación de alimentos está contemplada en el Codex Alimentarius, por lo que lo autoriza, y lo recomienda. La Norma General sobre alimentos irradiados (CODEX

STAN 106, 1983) menciona las condiciones generales de tratamiento, donde se ve lo siguiente:

- a) Podrán ser utilizadas las siguientes tipos de radiaciones ionizantes: rayos gamma procedentes de los núclidos  $^{60}\text{Co}$  o  $^{137}\text{Cs}$ , así como electrones generados por aceleradores cuya energía sea de hasta 10 MeV o rayos X generados por máquinas que funcionen con una energía igual o inferior a 5 MeV.
- b) La dosis absorbida para cualquier alimento deberá ser la suficiente para lograr la finalidad tecnológica sin comprometer la seguridad o salud del consumidor; la dosis no deberá exceder 10 kGy.
- c) Los requisitos en materia de seguridad, eficacia, personal y documentación necesarios para el funcionamiento y la inspección oficial en condiciones satisfactorias.

En cuanto a la manipulación de alimentos antes y después de la irradiación, menciona la aplicación de buenas prácticas de manufactura, aplicación de los puntos Críticos de Control (HACCP) cuando sea el caso, por consiguiente, los requisitos de envasado para preservar la calidad de alimentos irradiados (CODEX STAN 106, 1983, Rev. 1-2003).

Hasta ahora, se ha aprobado colectivamente en 41 países, la irradiación de más de 60 diferentes alimentos (Chmielewski et al., 2005).

### *2.6.2 Normatividad en México*

En lo que respecta a la normatividad en México la irradiación de alimentos, especias, condimentos así como materias primas y aditivos alimentarios, fue aprobada la NOM-033-SSA1-1993, que se publicó en 1995, en la cual, se decretaban los límites de dosis mínimas y máximas de irradiación permitidas en alimentos, pero aun faltaba contemplar algunos alimentos como carnes rojas y blancas. Sin embargo, esta Norma fue cancelada en el año 2004. Argumentado que las dosis que pueden aplicarse en nuestro país no representa un riesgo por sí misma, lo que ocasiona una salida de divisas, sin aportar contribución alguna a la reducción de riesgos sanitarios

y que no existe metodología analítica que permita demostrar que un producto ha sido irradiado. Esto provoca un trato discriminatorio con respecto a lo de otros países en que se permite la irradiación de materias primas y productos a dosis mayores que las establecidas en la Norma Oficial Mexicana (Aviso cancelación de NOM-033-SSA1-1993). Sin embargo, ésta Norma fue vetada sin el suficiente conocimiento de lo que se exponía, ya que, sí existen métodos para la detección de alimentos irradiados, y se han hecho suficientes investigaciones acerca del valor nutricional de estos alimentos, como se muestra en el *Codex Alimentarius* y en numerosas normas Europeas vigentes en su comercio actual. En México, el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ) hizo un comunicado cuando se objetó esta Norma, donde recalca que continuará con sus servicios de irradiación en alimentos, materias primas y aditivos alimentarios para el fin de sanitización, y se regirá bajo la normativa internacional (Norma del *Codex Alimentarius*) que siempre ha permitido la irradiación de productos deshidratados a dosis no mayores de 10 kGy. Este hecho ha permitido también continuar irradiaciones de alimentos en otros irradiadores en México.

### *2.6.3 Etiquetado de alimentos irradiados*

Los consumidores deberían de ser capaces hacer su propia elección entre un alimento irradiado y uno no irradiado y para este propósito el etiquetado es indispensable. Una forma de crear conciencia entre la gente sobre los alimentos tratados con energías ionizantes, es el etiquetado. No obstante, el JECFI llegó a la conclusión de que, al igual que, no se requiere el etiquetado para otros procesos de uso común, no existe razón científica válida para identificar los alimentos irradiados con una etiqueta. Sin embargo, pareciera que para el público puede ser importante.



**Figura 2.6.1. Radura es el símbolo oficial de los alimentos irradiados  
(Alcérreca Sanchez, 2007)**

En los casos de Estados Unidos y Canadá, los productos irradiados pre-envasados o a granel deben de estar etiquetadas con el símbolo internacional de irradiación, y algún texto que describa el procesos, como “irradiado” o “tratado con energía ionizante”. En algunos casos se recomienda describir los efectos tales como destrucción de bacterias dañinas (Chmielewski et al., 2005).

Sin embargo, en Canadá, cuando el producto contiene algunos ingredientes irradiados que representen el 10% o más, se pide etiquetarlos con la leyenda de “irradiado”, similar situación en la Unión Europea donde el etiquetado debe también incluir la fuente de la energía ionizante. Con el objetivo de una mejor protección e información objetiva al consumidor, respetando su libre elección. Es necesario crear un acuerdo internacional de etiquetado de productos alimenticios irradiados.

El etiquetado de un alimento irradiado es indispensable para comprobar el cumplimiento con los reglamentos, la detección de alimentos tratados con radiación es altamente deseable. En México, el etiquetado o logotipo de producto tratado con radiación, prácticamente no existe en el mercado y tampoco su vigilancia oficial.

## **2.7 Detección de alimentos irradiados**

Un método de detección debe de ser específico para la irradiación, es decir no debe de haber otros procesos que produzcan los mismos cambios en los alimentos. El método de ensayo debe ser capaz de identificar claramente si el alimento ha sido irradiado a lo largo de toda la vida de anaquel del alimento (Beneitez et al., 1994; EN 1788, 2001; Bortolin, et al., 2005).

Toda técnica de identificación depende de tres etapas: la primera tiene lugar enseguida de que la irradiación produce sus efectos, la segunda etapa es mientras el fenómeno es conservado como una memoria de ionización, y la tercera es la medida.

Algunas de las características que se deben considerar antes de seleccionar un método de detección son:

- a) Selectividad para detectar ingredientes irradiados mezclados con alimentos no irradiados.
- b) Dependencia del resultado con las variables del proceso: tasa de dosis, temperatura, etc.
- c) Dependencia con las variables de almacenamiento antes y después de la irradiación
- d) Precisión y reproducibilidad.

Los métodos para detectar alimentos irradiados se pueden clasificar en (Calderón, 2000; Molins, 2004):

1. Métodos del ADN
2. Métodos Biológicos y Microbiológicos
  - i. Medida de epifluorescencia
  - ii. Tests específicos: Elisa
  - iii. Métodos histoquímicos
  - iv. Resistencia a la oxidación
  - v. Bacterias resistentes a la radiación y radiosensibilidad
3. Métodos Químicos
  - i. Análisis de hidrocarburos volátiles
  - ii. Determinación de o-tiroxina
  - iii. Determinación de ciclobutanonas
  - iv. Determinación de carbohidratos
  - v. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)
  - vi. Electroforesis de proteínas
  - vii. Determinación de grupos sulfhidrilos
4. Métodos Físicos
  - a. Sólidos
    - i. Resonancia de espín electrónico
    - ii. Luminiscencia

b. Sistemas Hidratados

- i. Medidas de viscosidad
- ii. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)
- iii. Conductividad eléctrica
- iv. Análisis por difracción de rayos X

No existe un método universal de detección para todo el alimentos irradiado, los que existen son dependientes de las características del tipo de alimento. La Norma Codex, recomienda los siguientes métodos de detección de alimentos irradiados según su contenido.

**Tabla 2.7 Métodos generales para la detección de alimentos irradiados (CODEX STAN 231-2001).**

Producto	Método	Principio
Alimentos que contienen grasa	EN 1784:1996	Análisis de hidrocarburos mediante cromatografía de gases
Alimentos que contienen grasa	EN 1785:1996	Análisis de 2-alquilciclobutanonas mediante cromatografía de gases/espectrofotometría
Alimentos que contienen hueso	EN 1786:1996	Espectroscopía de respuesta espectral amplia
Alimentos que contienen celulosa	EN 1787:2000	Espectroscopía de respuesta espectral amplia
Alimentos que contienen minerales de silicato	EN 1788:2001	Termoluminiscencia
Alimentos que contienen minerales de silicato	EN 13751:2002	Luminiscencia fotoestimulada
Alimentos que contienen azúcar cristalina	EN 13708:2001	Espectroscopía de respuesta espectral amplia
Hierbas aromáticas, especias y carne picada cruda	EN 13783:2001 NMKL 137(2002)	Técnica de filtro epifluorescente directo/ Recuento aeróbico en placa (DEFT/APC) (Método de selección)
Alimentos que contienen ADN	EN 13784:2001	Ensayo cometa del ADN (Método de selección)

## 2.8 Poliminerales

Un polimineral es un sólido homogéneo con una composición química definida pero no fija, que tiene una determinada estructura cristalina, estable para unas condiciones termodinámicas definidas, y además formado normalmente mediante un proceso inorgánico. Sólido homogéneo significa que está constituido de una única sustancia sólida que no puede ser subdividida físicamente en simples componentes químicos. La estructura determinada es la parte fundamental y característica de cada mineral, que sirve para diferenciarlos de todos aquellos conjuntos de compuestos amorfos, etc.; además, que es estable en un rango de temperatura y presión determinada.

En los alimentos existen minerales, que pueden ser propios o intrínsecos del alimento y los extrínsecos los cuales no forman parte de alimento y se pueden clasificar en elementos de adición; que se agregan intencionalmente al alimento (como el NaCl) y contaminantes, los cuales se incorporan al alimento durante su elaboración o tratamiento.

Para fines de este trabajo definiremos poliminerales, a todo el conjunto de minerales extraídos en los alimentos. Los poliminerales que se encuentran en los alimentos se consideran micronutrientes naturales, éstos son portadores de información a procesos de tratamiento que han sufrido, y la mantienen aún en largos periodos de tiempo. Por lo tanto son de utilidad cuando se quiere establecer parámetros que sirven para identificar si el alimento fue sometido a alguna irradiación, ya que estando presentes durante la irradiación, guardan la información en forma de defectos en la red cristalina (Kitis et al., 2005; Guzmán, et al., 2011)

En los alimentos, los minerales están presentes en diferentes cantidades y tipos de minerales de silicato por ejemplo cuarzo y feldspatos (MAFF, 1993; Delincée, 1998; Gómez Ros et al., 2006; Cruz Zaragoza, et al., 2012).

### 2.8.1 Clasificación de los minerales

Generalmente los minerales suelen clasificarse según criterios químicos estructurales; esto es, se establecen distintas clases en función del anión o aniones predominantes en una estructura. Así se tienen las siguientes clases (Hurlbut, 1997; Aitken, 1998)

- 1) *Sulfuros*. Son todas aquellas combinaciones de aniones del azufre (S), arsénico (As), antimonio (Sb), telurios (Te), con varios cationes (Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Ag, Cd, Sn, Pt, Au, Hg, Pb, Bi). Los minerales de este grupo forman el cuerpo de lo que comúnmente se considera yacimiento de explotación industrial. Por ejemplo, galena (PbS); pirita (FeS<sub>2</sub>).
- 2) *Haluros*. Conjunto de minerales formados por la combinación de Cl, F y I, con varios cationes. Comprende una serie de compuestos, con enlace típicamente iónico. Ejemplo, halita (NaCl); fluorita (CaF<sub>2</sub>).
- 3) *Óxidos*. Conjunto de minerales formado por combinación del oxígeno con varios cationes, como; periclasa (MgO), corindón (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).
- 4) *Hidróxidos*. Grupo hidroxilo (OH) combinados con varios cationes, como la gibbsita (Al(OH)<sub>3</sub>).
- 5) *Carbonatos/nitratos*. Los carbonatos comprenden un total de 69 minerales (Calderón, 2000), en los cuales los grupos moleculares aniónicos CO<sub>3</sub><sup>-2</sup> están mantenidos juntos en la estructura mediante cationes intermedios. Los correspondientes nitratos son químicamente y estructuralmente muy parecidos a los carbonatos. Entre estos minerales están, la calcita (CaCO<sub>3</sub>); la magnesita (MgCO<sub>3</sub>); etc.
- 6) *Boratos*. Grupos aniónicos BO<sub>x</sub> combinados con varios cationes, tales como: bórax Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>·8H<sub>2</sub>O.
- 7) *Sulfatos*. Grupos SO<sub>x</sub> combinado con diferentes cationes. Entre ellos la anhidrita (CaSO<sub>4</sub>)
- 8) *Cromatos, tungstenatos y molibdatos*. Son un grupo de aniones CrO<sub>x</sub>, WO<sub>x</sub>, MoO<sub>x</sub>, combinados con varios cationes. Ejemplo; schelita (CaWO<sub>4</sub>).

- 9) *Fosfatos, arseniados y vanadatos*. Representan un grupo de 240 especies minerales, pero de presencia limitada. Están caracterizados por la presencia de grupos aniónicos  $PO_x$  (fosfatos),  $AsO_x$  (arseniados) y  $VO_x$  (vanadatos) combinados con cationes. Un ejemplo de ellos son  $(CePO_4)$ , apatito  $[Ca_5(PO_4)_3(F, Cl, OH)]$ .
- 10) *Silicatos*. Representan la combinación del silicio con átomos de oxígeno para formar unidades estructurales de tetraedros de  $SiO_2$  solas o combinadas entre sí. Son el grupo de minerales más cuantioso en la corteza terrestre. Los silicatos vienen siendo clasificados de acuerdo al tipo o unidad estructural que forman las unidades tetraédricas.

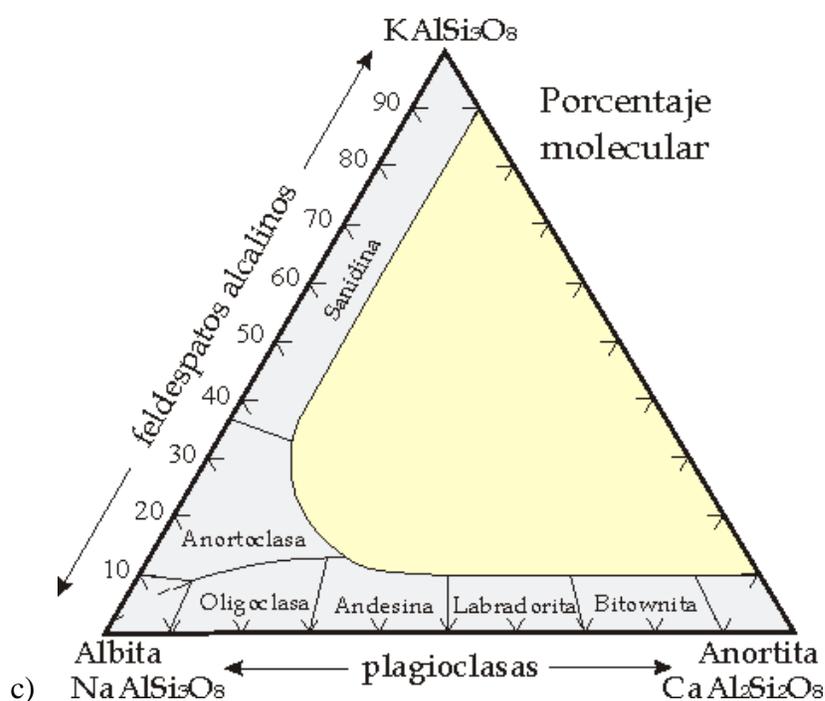
**Tabla 2.8.1 Clasificación de los silicatos de acuerdo al tipo o unidad estructural.**

Tipo de Unidad presente	Clasificación	Mineral característico
Tetraedros aislados	Nesosilicatos	Olivino
Tetraedros dobles	Sorosilicatos	Epidota
Tetraedros cíclicos	Ciclosilicatos	Berilo, turmalinas
Cadenas	Inosilicatos	Piroxenos
Planos tetraedros	Filosilicatos	Micas
Tetraedros tridimensionales	Tectosilicatos	Cuarzo, plagioclasas (feldespatos Ca-Na, feldespatos potásicos)

En el pimentón rojo los minerales están presentes en diferentes cantidades y tipos de silicatos como cuarzo y feldespatos.

- a) *Feldespatos*. Son los silicatos más abundantes en la litósfera. Grupo de minerales constituidos químicamente por alumosilicatos de Na, K, Ca y Ba. Los feldespatos son elementos fundamentales de las rocas ígneas y metamórficas. Están formados por tetraedros de dos tipos  $SiO_4^{-4}$  y  $AlO_4^{-5}$ , unidos unos con otros por medio de todos sus oxígenos activos en forma de andamiajes tridimensionales indefinidos.

b) *Cuarzo* ( $\text{SiO}_2$ ). El cuarzo es de los minerales más abundantes que forman parte esencial de la estructura de rocas ígneas, sedimentarias y metamórficas, y también es comúnmente encontrado en depósitos de cavernas o minas junto a otros materiales duros o preciosos. Su estructura es de tipo prismas trigonales (cuarzo-alfa) y hexagonales (cuarzo-beta), terminados en forma romboédrica o piramidal. También llamado cristal roca, dependiendo de la cantidad de iones como impurezas que estén presentes, su coloración varía, pudiendo ser blanco, gris, rojo, rosa, amarillo, verde, púrpura, negro e incoloro.



**Figura 2.8.1** La composición de los feldespatos más comunes puede expresarse en función del sistema: ortoclasa ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ) - albita ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) - anortita ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) Donde se distinguen las dos series de las plagioclasas y de los feldespatos alcalinos o potásicos.

### 2.8.2 Defectos puntuales en un sólido cristalino

En un sólido cristalino perfecto, los átomos ocupan posiciones ordenadas en una estructura reticular periódica, por lo que la existencia de cualquier alteración en esta estructura constituye un defecto. Los cristales reales no presentan estructura ideal sino que tienen una gran cantidad de imperfecciones o defectos de la red.

Cuando un sólido cristalino es expuesto a la radiación ionizante, se producen electrones libres y consecuentemente “huecos”. Estos portadores de carga migran por el cristal hasta quedar atrapados en las imperfecciones o trampas. El concepto de trampa está muy ligado al defecto. En realidad, una trampa es un defecto capaz de atrapar electrones (o huecos) (McKeever, 1985).

Un defecto en un sólido representa cualquier anomalía (composicional, estructura, vibracional) presente en un cristal. Cualquier desviación en la composición química, periodicidad estática o dinámica de un sólido debe tenerse en consideración para establecer la categoría de sus defectos. No sólo se consideran los defectos aquellos generados a escala atómica (sustitución de un átomo por otro), sino a nivel electrónico (creación de una vacante por expulsión de un electrón) o incluso vibracional (modificación de modos vibracionales de un átomo o molécula).

Los defectos en un sólido vienen clasificados en función del número o átomos o moléculas que afectan. Estos son (Galwey, 1967; Dekker, 1968)

1. Puntuales. Son aquellos que afectan a un átomo o a un número muy reducido de ellos.
2. Lineales. Afectan a una fila reticular (conjunto de átomos en una dirección); por ejemplo, las dislocaciones.
3. Planares. Representan una anomalía que afecta a un plano reticular, por ejemplo, una macla. En general, a este tipo de defectos se les conoce con el nombre de politipos.
4. Tridimensionales. Afectan a un conjunto de átomos o a una parte de una estructura cristalina; por ejemplo, las inclusiones fluidas o precipitados.

Los defectos puntuales, son alteraciones del cristal en algún sitio, y consisten en la ausencia o exceso de iones, estos a su vez pueden ser intrínsecos cuando exista un átomo o ión extra donde no debía de haber (denominado defecto Frenkel) ó que falte uno de los átomos o iones dentro del cristal (vacancia), esta puede ser de un ión negativo o positivo (defecto Schottky). Mientras los defectos extrínsecos son impurezas, iones distintos a los que forma la red pueden ser sustitucionales (impurezas que reemplazan a algún ion de la red), o intersticiales (impurezas o iones extraños que se acomodan en el espacio libre entre los iones de la red). Estos

defectos se agregan de manera que se mantiene la estequiometría y la neutralidad eléctrica. En particular las impurezas en los poliminerales jugarán el papel principal en el proceso termoluminiscente para la detección de alimentos irradiados.

En un modelo simple que describe a los sólidos. Los iones impureza, generan subniveles de energía en la banda prohibida o gap, ésta banda está localizada entre la banda de valencia y conducción. La banda de conducción corresponde a los electrones más externos y por lo tanto los más susceptibles a la ionización, ya que, están menos atraídos al núcleo, a diferencia de los electrones que se encuentran en la banda de valencia que requieren de mayor energía para ser ionizados. Las recombinaciones entre electrón-hueco se llevan a cabo en la banda denominada gap, ya que los subniveles de esta banda pueden actuar como trampas de electrones o cargas, y retenerlos hasta que se dé una estimulación con luz o calor, generando así la luminiscencia (Garlick & Gibson, 1948; Rendell, et al., 1994).

### ***2.8.3 Identificación de los poliminerales***

La forma e intensidad de la curva de brillo, está ligada con el tipo de mineral que constituye la muestra en estudio. Por lo que, es importante conocer e identificar los minerales presentes en la muestra de pimentón rojo. Las muestras se analizaron con la técnica SEM-EDS (Microscopía Electrónica de Barrido-Espectroscopia de Energía Dispersa).

El SEM es una herramienta muy útil para la investigación de materiales y análisis de fallas ya que puede generar imágenes de gran aumento (hasta 20.000X) comparado con el microscopio óptico con una mayor profundidad de campo. Además, el contraste en una micrografía electrónica representa la topografía y la composición de la superficie como elementos diferentes y la topografía de la superficie emite cierta cantidad de electrones característicos del elemento y de la superficie.

La EDS es una técnica analítica utilizada en conjunto con el SEM. La EDS se usa para la caracterización química de un espécimen utilizado en conjunto con el SEM para microanálisis composicional. Es útil para la caracterización de materiales ya que puede realizar microanálisis cualitativos y semi-cuantitativos de un espécimen

con un aumento relativamente bajo (~25X) hasta llegar a un aumento importante (~20.000X).

La técnica de caracterización SEM-EDS permite: La identificación química y las fases de un material desconocido, ayuda a determinar su morfología, y la determinación de la distribución elemental de fases a través de un mapeo con electrones acelerados que producen rayos X.

## **2.9 Termoluminiscencia.**

Para la detección de hierbas y especias se emplea el método de termoluminiscencia (TL).

El fenómeno de TL consiste en la emisión de luz al calentar, un material que ha sido expuesto previamente a la radiación, al calentarlo por debajo de su temperatura de incandescencia.

La energía almacenada, es liberada por calor estimulando en el mismo un tipo de respuesta en forma de fotones, normalmente en el visible, ultravioleta o infrarrojo (McKeever, 1985; Delincée, 1998).

La emisión luminiscente estimulada por calor, de ahí su nombre TL, muestra que la señales TL están relacionadas a la fracción mineral contenida en los alimentos. Siendo las señales TL irradiadas más grade en comparación con aquellas sin irradiar, es decir, la debida al fondo natural de radiación en la Tierra. (McKeever, 1985).

Usualmente la excitación inicial tiene lugar por cualquier tipo de energía (UV, X, etc.), y el tratamiento térmico generada por la plancheta sobre la muestra del polimineral en un equipo TL sólo sirve para vaciar o estimular por relajamiento (vaciado) la energía acumulada o impartida por la radiación ionizante.

Para que el fenómeno de TL pueda ser observado debe haber algunas condiciones:

- a) El compuesto a estudiar debe, preferiblemente, ser un sólido cristalino.
- b) Ser aislante o semiconductor.
- c) Haber sido expuesto a una fuente de energía radiante natural o artificial.

En otras palabras, bajo ciertas circunstancias el material es capaz de emitir luz bajo ciertas condiciones de calentamiento. Dicha luz es independiente, y debe ser

discriminada de aquella, procedente del sistema o de la misma muestra, de incandescencia.

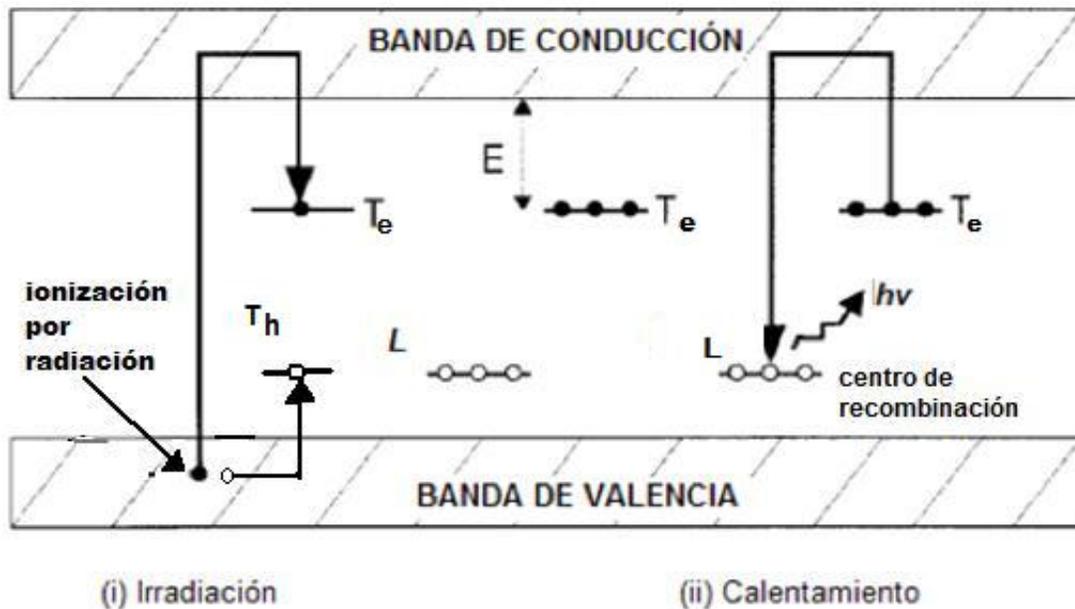


Fig. 2.9 Proceso del fenómeno de la termoluminiscencia.  $E$ , es la energía de activación,  $T_e$  es la trampa para electrón,  $T_h$  es la trampa para hueco,  $L$ , y  $h\nu$  es la energía del fotón que proviene de la recombinación.

El fenómeno de TL puede ser asociado a tres procesos:

#### *Ionización*

La energía ionizante arranca electrones de los orbitales atómicos, creando de esta forma pares de electrón-hueco (e-h). El electrón viaja por la banda de conducción hasta que queda atrapado en algún defecto cristalino denominado *trampa* que puede ser un subnivel o un ion que retiene a la carga. El correspondiente hueco quedará atrapado en otra trampa.

#### *Almacenamiento de la energía*

La energía que se imparte al cristal, en este se generan los pares e-h y serán retenidos por las trampas.

Las trampas normalmente relacionadas con algún tipo de defecto o imperfección cristalina, están localizadas en la denominada banda prohibida (banda gap) y su posición, en energía respecto a la banda de conducción (energía de activación  $E$ ), puede estar más o menos alejada de las correspondientes bandas de conducción y

valencia. A mayor dosis, se debe esperar mayor población de e-h, es decir, digamos que se almacena energía debido a las dosis que se traduce en forma pares e-h que serán retenidos o atrapados.

### *Recombinación*

Cuando el electrón es activado térmicamente, es decir se le suministra energía térmica al sistema, el mismo logra abandonar la trampa, viaja por la banda de conducción y va hacia subniveles donde se recombina con huecos atrapados, produciendo fotones. En esta situación el centro con hueco atrapado se convierte en lo que se conoce con el nombre de *centro de recombinación* (Calderón, 2000).

La luz emitida suele representarse en función de la temperatura aplicada al sistema, dando lugar a una curva conocida con el nombre de curva de brillo o de *termoluminiscencia* (TL).

La curva de TL está compuesta de uno o varios máximos (picos TL) pudiendo ser los picos simples o compuestos.

Las curvas representan las distintas recombinaciones de los pares electrón-huecos, que almacenados en el sólido en distintas trampas (con 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 TL es el resultado de varios factores, velocidad de calentamiento, tamaño de grano, tipo y dosis de radiación, tratamientos previos a la muestra, presencia de impurezas y de la estructura de la sustancia (Calderón, 2000; Heide et al., 1990; Teuffer Zúñiga, 2005).

## **2.10 Determinación de los parámetros termoluminiscentes**

Durante el fenómeno de TL parte de la energía absorbida por el cristal es emitida durante el calentamiento en forma de luz, obteniendo como resultado una curva de brillo característica del material. La forma de dicha curva depende del número, intensidad y posición de los picos que la conforman. Cada pico está caracterizado por ciertos parámetros cinéticos tales como: el orden de la cinética ( $b$ ), energía de activación ( $E$ ) y el factor de frecuencia ( $s$ ).

El parámetro  $b$  está relacionado con las probabilidades de reatrapamiento y recombinación de cargas. Cuando se considera nula la probabilidad que un electrón,

que ha sido liberado de una trampa vuelva a ser capturado por esa u otra trampa, se dice que es cinética de primer orden, pero cuando existe igual cantidad de centros y huecos probables para recombinarse de forma simultánea al excitar térmicamente el material hablamos de cinética de segundo orden (Furetta, et al., 1998).

El valor de  $E$  depende de la profundidad de la trampa y  $s$  está relacionado con los modos vibracionales de la red. Su valor debe esperarse cercano al orden de la frecuencia vibracional del cristal, esto es,  $10^{13} \text{ s}^{-1}$ . A menor energía  $E$ , mayor probabilidad de que el electrón intente salir de esa trampa y, por tanto, la probabilidad de éxito es mayor. Con lo cual el mismo resulta ser inestable. Estos estados se conocen con el nombre de *metaestables*.

En la actualidad se utilizan varios métodos experimentales para determinar dichos parámetros. Dentro de los métodos más usados están; el método de levantamiento inicial, métodos basados en diferentes razones de calentamiento y métodos basados en la forma de la curva de brillo (Furetta, 2003).

#### 2.10.1 Método de levantamiento inicial

El Método de levantamiento inicial o Initial Rise Method (IRM) fue propuesta por Garlick y Gibson (Garlick & Gibson, 1948) sirve para determinar la energía de activación de un pico aislado. Dicho método es independiente del orden de la cinética, y tiene en consideración la parte baja de la temperatura de un pico, la cantidad de electrones atrapados puede ser asumida como constante, siendo la dependencia con la temperatura despreciable (Furetta, 2003; Favalli, et al., 2006). Para evitar el error debido a una disminución en el número de electrones que quedan atrapados, es necesario restringir el intervalo de temperatura de tal manera que los datos de la intensidad alcanzada no sea mayor al 15% de la intensidad del máximo del pico, es decir, la parte inicial de la elevación del pico.

El método IRM utiliza la expresión

$$I(T) = C \exp(-E/KT)$$

donde  $C$  es una constante y  $k$  la constante de Boltzman ( $8.62 \times 10^{-5}$  eV/K). Trazando un gráfico de  $\ln(I)$  en función de  $1/T$  se obtiene una línea recta, con pendiente  $-E/k$ , a partir de la cual se puede calcular  $E$  como se ha realizado en la sección de resultados.

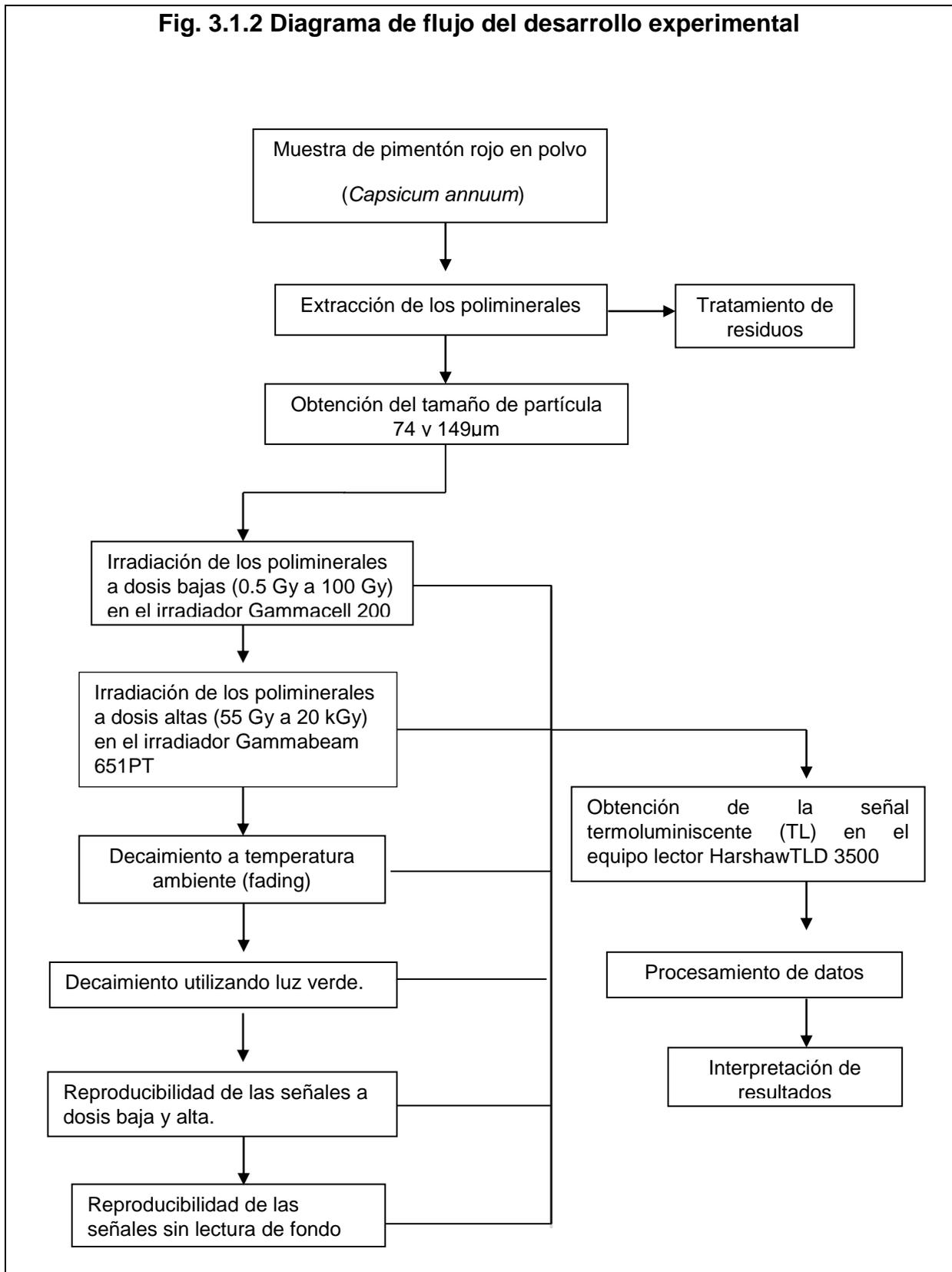
## CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe el desarrollo experimental que se siguió para la extracción de polimerales así como la irradiación y los experimentos realizados.

**Tabla 3.1 Materiales y equipos utilizados**

<b>Material</b>	<b>Equipos</b>
<ul style="list-style-type: none"><li>• Vaso de precipitado 1000 mL</li><li>• Vaso de precipitado 100 mL</li><li>• Probeta 500 mL</li><li>• Agitador magnético</li><li>• Agitador de vidrio</li><li>• Pipetas pasteur</li><li>• Vidrio de reloj</li><li>• Espátula</li><li>• Tamiz N° 100 y 200</li><li>• Viales de plástico con tapa</li><li>• Discos de aluminio de 6 mm de diámetro</li><li>• Pinzas para los discos</li><li>• Caja de cerillos</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Balanza analítica</li><li>• Equipo para destilación fraccionada</li><li>• Parrilla eléctrica con agitación magnética</li><li>• Irradiador autoblandado Gammacell 200 con <math>^{60}\text{Co}</math></li><li>• Irradiador Gammabeam 651PT alberca profunda con <math>^{60}\text{Co}</math></li><li>• Equipo termoluminiscente Harshaw modelo TLD 3500</li></ul>

**Fig. 3.1.2 Diagrama de flujo del desarrollo experimental**



### **3.1 Obtención de los poliminerales del pimentón rojo**

Se llevó a cabo la extracción de los poliminerales mediante la separación de las fases orgánica e inorgánica, basándose en la técnica par de disolventes. Se pesaron 25 g de la muestra entera en polvo en un vaso de precipitado de 1 L con una disolución de 400 mL de etanol/agua 60:40. Se agitó de manera constante durante 24 h hasta la precipitación de la materia inorgánica que es el polimineral en el fondo del vaso.

Se dejó sedimentar para la eliminación del etanol por decantación y se adicionó aproximadamente 400 mL de agua bidestilada y se procedió a la extracción del sedimento con una pipeta pasteur. Se hicieron varios lavados sucesivos con agua bidestilada hasta la remoción casi completa de restos de materia orgánica. Se agregó  $H_2O_2$  a los poliminerales en un vaso de precipitado de 100 mL y se dejó que terminara de oxidar la materia orgánica residual. Enseguida se lavaron con agua bidestilada y se les añadió HCl, se reposó por una semana para quitar color y la materia orgánica restante, y un último lavado de los poliminerales con agua bidestilada y se secaron con acetona en la estufa a 60 °C. El rendimiento de los poliminerales fue del 25%

### **3.2 Tratamiento de residuos.**

La disolución acuosa de etanol se recuperó mediante una destilación fraccionada, se agregó aproximadamente 600 mL de la disolución en un matraz de bola de 1 L y calentando con una parrilla hasta una temperatura de 80 °C, el etanol recuperado se colecto en una probeta de 1000 mL para una nueva extracción.

La parte orgánica del pimentón rojo se desecha en el contenedor respectivo de materia orgánica.

El peróxido se eliminó con suficiente cantidad de agua y se desecha a la tarja; el HCl se neutraliza con NaOH y es eliminado por la tarja.

### **3.3 Obtención del tamaño de partícula**

Los poliminerales obtenidos se pasaron por diferentes números de mallas para la obtención de los tamaños de partícula; para obtener el de 149  $\mu\text{m}$  se pasaron los poliminerales por la malla N° 100 y para el de 74  $\mu\text{m}$  se pasó por la malla N° 200.

### **3.4 Dosimetría de irradiación (Fricke)**

Para determinar el sitio de irradiación y las dosis requeridas para la muestra de pimentón rojo en la cámara del irradiador, se realizó una dosimetría de solución Fricke, que consta de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0.4 M), sulfato ferrosos amoniacal hexahidratado ( $10^{-3}$  M y  $\text{NaCl}$  ( $10^{-3}$  M), mL 0.1 g y 0.015 g respectivamente por litro de solución.

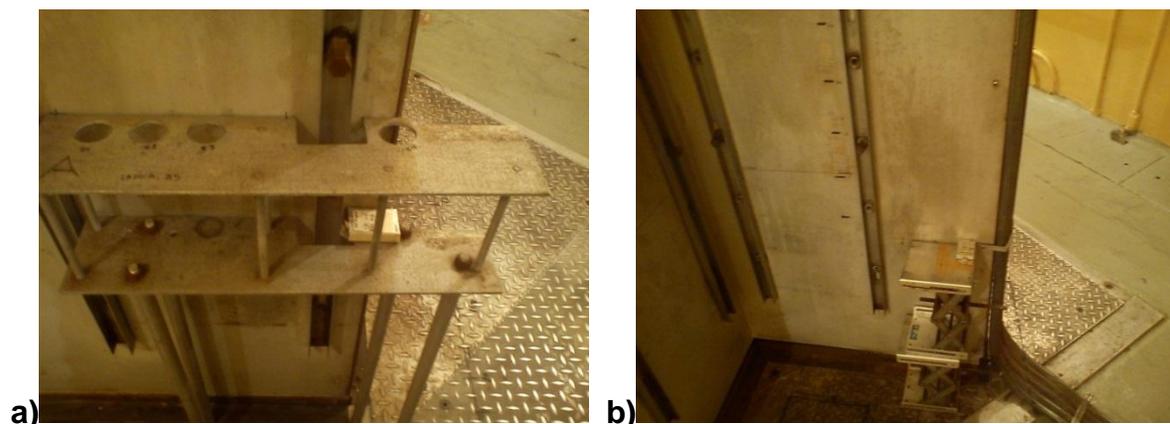
El agua purificada que se usó para la disolución fue preparada en un equipo especial, el material de vidrio se horneó 3 horas a 180 °C. Para este material se evitó tocar con la mano, la boca del tubo, todo esto para evitar contaminación de materia orgánica. La solución se vierte en tubos de ensayo 16x150 y se colocó en la posición número 2 sobre el vértice interno a 130 cm de piso. Se variaron los tiempos de irradiación de 1, 2, 3, 5, 7 y 10 min. El análisis de las soluciones irradiadas se hizo por espectrofotometría a 304 nm por ser la longitud de onda del  $\text{Fe}^{3+}$ .

### **3.5 Irradiación de las muestras a dosis altas y bajas**

Para la preparación de la muestra a irradiar se pesaron 4 mg de los poliminerales de pimentón rojo en discos de aluminio por duplicado para cada tamaño de partícula y se mezcló con una gota de acetona para distribuirlos en la base del disco en una cajita cerrada para evitar la luz del ambiente.

La caja de aluminio se colocó en la posición 4 exterior (figura 3.5 a) del irradiador Gammabeam 651PT con una razón de dosis de 50.7 Gy/min para el mes de marzo de 2011, mientras que el Gammacell 200 tenía una razón de dosis de 0.2804 Gy/min para abril de 2011. Para dosis de 1 kGy a 30 kGy se colocó la muestra en la posición número 1 (figura 3.5 b) con una razón de dosis de 90.27 Gy/min para agosto 2011. Se calculó el tiempo de exposición para alcanzar la dosis deseada. Las dosis de interés fueron de 0.5 Gy hasta los 30 kGy, donde dosis de 0.5 a 100 Gy fueron irradiadas en el irradiador Gammacell 200 y dosis de 55 Gy hasta 30 kGy. Se

irradiaron en el Gammabeam 651PT Ambos irradiadores instalados en la Unidad de Irradiación y Seguridad Radiológica del ICN UNAM.



**Figura 3.5 Posición de irradiación de las muestras en la cámara de irradiación del irradiador gammabeam 651 PT del ICN UNAM. a) posición 4 ext. b) Posición 1.**

### **3.6 Identificación de muestras irradiadas y no irradiadas mediante curvas de brillo**

Para comparar la forma de la curva de brillo de muestras irradiadas con lectura previa de fondo y sin lectura de fondo. Se pesaron 4 mg de muestra en discos de aluminio para ambos tamaños de partícula (74 y 149  $\mu\text{m}$ ) por duplicado y se irradiaron a 1 kGy, se obtuvieron cinco puntos, las muestras no se les tomó lecturas de fondo para ser sometidas a irradiación. Esto con el fin de saber si la lectura de fondo es proveniente de la radiación natural de fondo o la muestra fue sometida a un proceso de radiación anterior.

Se irradió el LiF: Mg, Ti, conocido como TLD-100 a 5 Gy. Se ocuparon dos muestras (A y B); el tratamiento térmico previo a la irradiación fue de 2h a 100 °C. Se leyó la lectura de fondo del TLD-100 y después se colocaron en una caja petri pequeña dentro de la mufla. Después se colocaron en un metal para su rápido enfriamiento y se procedió a la irradiación.

### **3.7 Pérdida de la señal TL a temperatura ambiente o fading**

El fading es la pérdida de la señal en función de tiempo. Muchas de las hierbas y especias que son irradiadas se almacenan por largos periodos de tiempo en diferentes condiciones y ambientes. En el laboratorio se trató de simular algunas condiciones a las que están expuestas, para después analizar la señal.

Para evaluar la pérdida de la señal, se eligieron las muestras etiquetadas como “a” de los tamaños 74 y 149  $\mu\text{m}$  debido a que presentaron mejor intensidad termoluminiscente. Se irradiaron los poliminerales a una dosis baja de 40 Gy y alta de 1 kGy en el irradiador Gammabeam. Las muestras irradiadas se dejaron en el laboratorio a temperatura ambiente y en obscuridad. Periódicamente se tomaron las lecturas de TL en diferentes intervalos de tiempo; para la dosis baja (40 Gy) los tiempos fueron de 0, 3, 6, 10, 15, 20, 30, 60, 90, 180, 360 y 720 minutos, 24 y 48 h; para las dosis altas (1 kGy) los tiempos fueron de 1, 2, 4, 8, 12, 24 y 48 h, 4, 7, 15, 20 y 30 días para la toma de las lecturas.

### **3.8 Efecto de la luz verde**

Para la realización de este experimento se eligieron las mismas muestras utilizadas en fading, ya que el objetivo era el mismo, analizar la pérdida de la señal en diferentes condiciones de almacenamiento. Se irradiaron a 40 Gy en Gammabeam. Después de ser irradiadas se expusieron a la luz verde en diferentes intervalos de tiempo: 0, 1.5, 3, 6, 10, 15, 20, 30, 60, 90 y 180 minutos para obtener la respuesta TL.

### **3.9 Reproducibilidad de las Señales**

Con el fin de saber si los poliminerales del pimentón rojo presentaban una buena reproducción de la señal. Se pesaron por duplicado nuevas muestras del polimineral en discos de aluminio, 4 mg para cada tamaño de partícula y se irradiaron a dosis relativamente baja (40 Gy) y alta (1 kGy) en Gammabeam para obtener 10 datos.

### **3.10 Obtención de las señales termoluminiscentes (TL)**

Para todas las señales TL obtenidas se utilizó el equipo Harshaw 3500 con atmósfera de Nitrógeno. Las lecturas se hicieron desde temperatura ambiente hasta los 400 °C utilizando una razón de calentamiento lineal de 2 °C/s.

## CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 Dosimetría Fricke

Antes de irradiar los poliminerales es necesario determinar la razón de dosis en la posición en la cual se pondrán las muestras. Se llevó a cabo la dosimetría en la posición número 2 (Figura 4.1) a 130 cm del piso del irradiador Gammabeam sobre el vértice interno.



**Figura 4.1 Posición 2 sobre el vértice interno a 130 cm del piso.**

La solución de Fricke se preparó de acuerdo a lo explicado en la sección anterior, y se expusieron los tubos de ensaye de 5 mL por duplicado. En esa posición 2. En el espectrofotómetro, se leyó la absorbancia en la longitud de onda en 304 nm, que es la longitud de onda correspondiente al  $\text{Fe}^{3+}$ .

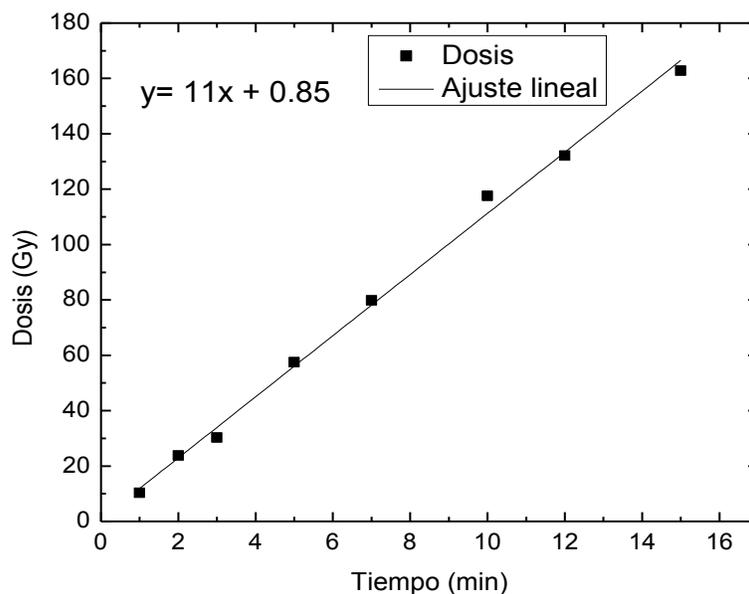
Se realizaron por duplicado las irradiaciones de la disolución Fricke para cada tiempo y se obtuvo un promedio de la absorbancia (la absorbancia promedio se muestran en la Tabla 4.1) Esta densidad óptica se multiplica por el factor antes calculado de valor 278, para cada valor obtenido, la cual nos da la dosis en Gy. Para obtener el valor de la razón de dosis, se realizó un gráfico de dosis en función del tiempo, obteniendo una recta. La pendiente resultante es la razón de dosis (gráfica 4.1).

**Tabla 4.1 Dosimetría Fricke, absorbancia promedio y dosis de la posición 2 a 130 cm del piso**

Tiempo(min)	Absorbancia	Dosis (Gy)
1	0.037	10.300
2	0.086	23.825
3	0.109	30.305
5	0.207	57.477
7	0.287	79.792
10	0.423	117.561
12	0.475	132.111
15	0.586	162.788

La gráfica 4.1 muestra que la pendiente es 11, por lo tanto, la razón de dosis es 11Gy/min para la posición 2.

Conociendo este valor, se puede calcular el tiempo necesario de exposición de la muestra, para alcanzar la dosis necesaria.



**Gráfica 4.1. Relación lineal de la Dosis en función del tiempo**

## 4.2 Rendimiento de poliminerales del Pimentón rojo

Tabla 4.2 Rendimiento de separación del polimineral en el Pimentón rojo

Masa de la muestra	Poliminerales obtenidos	Rendimiento
954.4699 g	2.432 g	<b>0.25%</b>

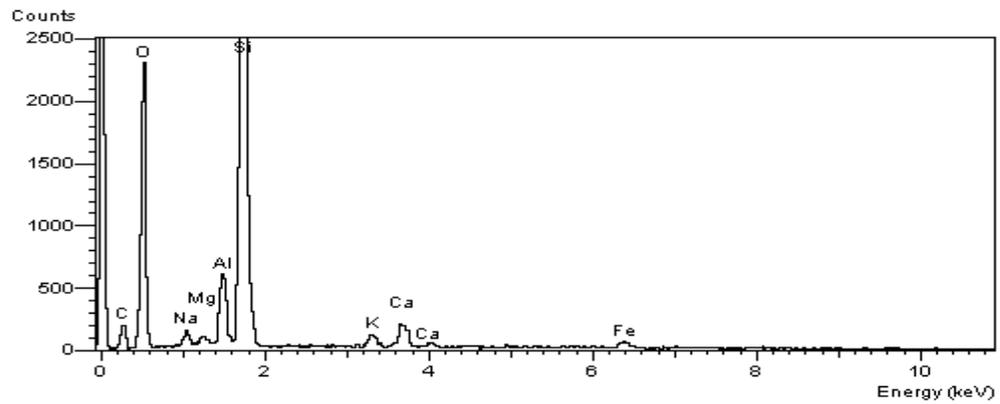
La cantidad de poliminerales obtenida fue de 2.432 g por lo que el rendimiento fue de 0.25%, ya que los minerales presentes en el pimentón rojo es del orden de miligramos, se trató de extraer la mayor cantidad posible

## 4.3 Caracterización de la Fracción polimineral del pimentón rojo

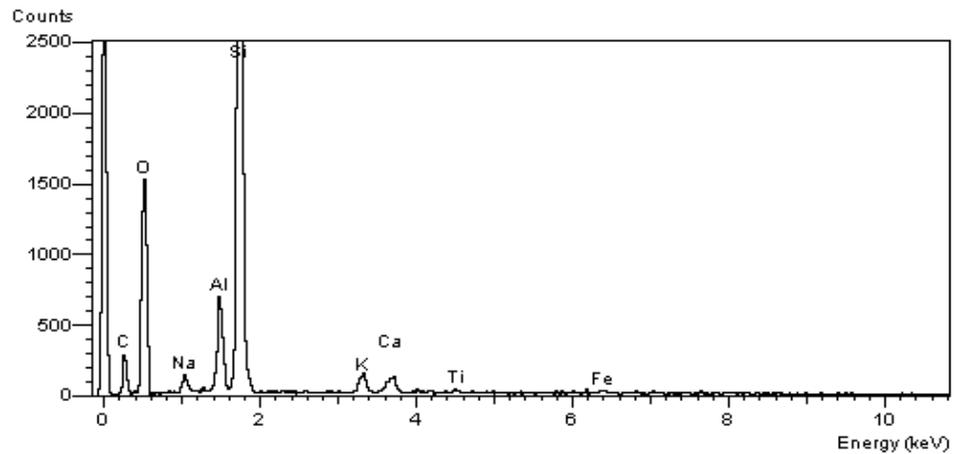
Para la fracción polimineral se llevó a cabo la caracterización de los poliminerales.

La identificación se hizo por medio de la espectroscopía electrónica de barrido (SEM) acoplado a un detector EDS para determinar la composición. Se utilizó el equipo SEM de la USAI de la Facultad de Química UNAM.

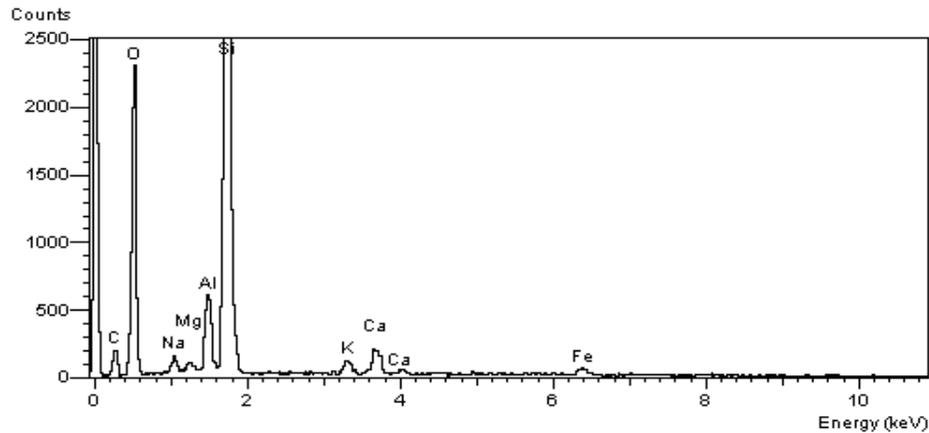
Los resultados de EDS (Figuras 4.3) muestran que la fracción polimineral del pimentón rojo, el principal componente es el cuarzo y elementos que generalmente lo acompañan como; feldespato sódico-cálcico y potásico, así como otros iones impurezas (Ti, Mg). Que están presentes dependiendo del tamaño de partícula. En estas figuras los picos más altos corresponden a los elementos con mayor abundancia en la muestra, así el pico del O<sub>2</sub> y Si, el mayor. Cada figura 4.3 corresponde a los elementos presentes en el tipo de tamaño. En la figura 4.3 a) los elementos que corresponden a todos los tamaños de partícula, pero cuando se separan los tamaños se observan diferentes elementos presentes, como el Ti en 74 μm y Mg en 149 μm (figuras 4.3a) y 4.3b)).



**Figura 4.3 a) Determinación por EDS de la composición de la fracción polimineral del pimentón rojo todos los tamaños**



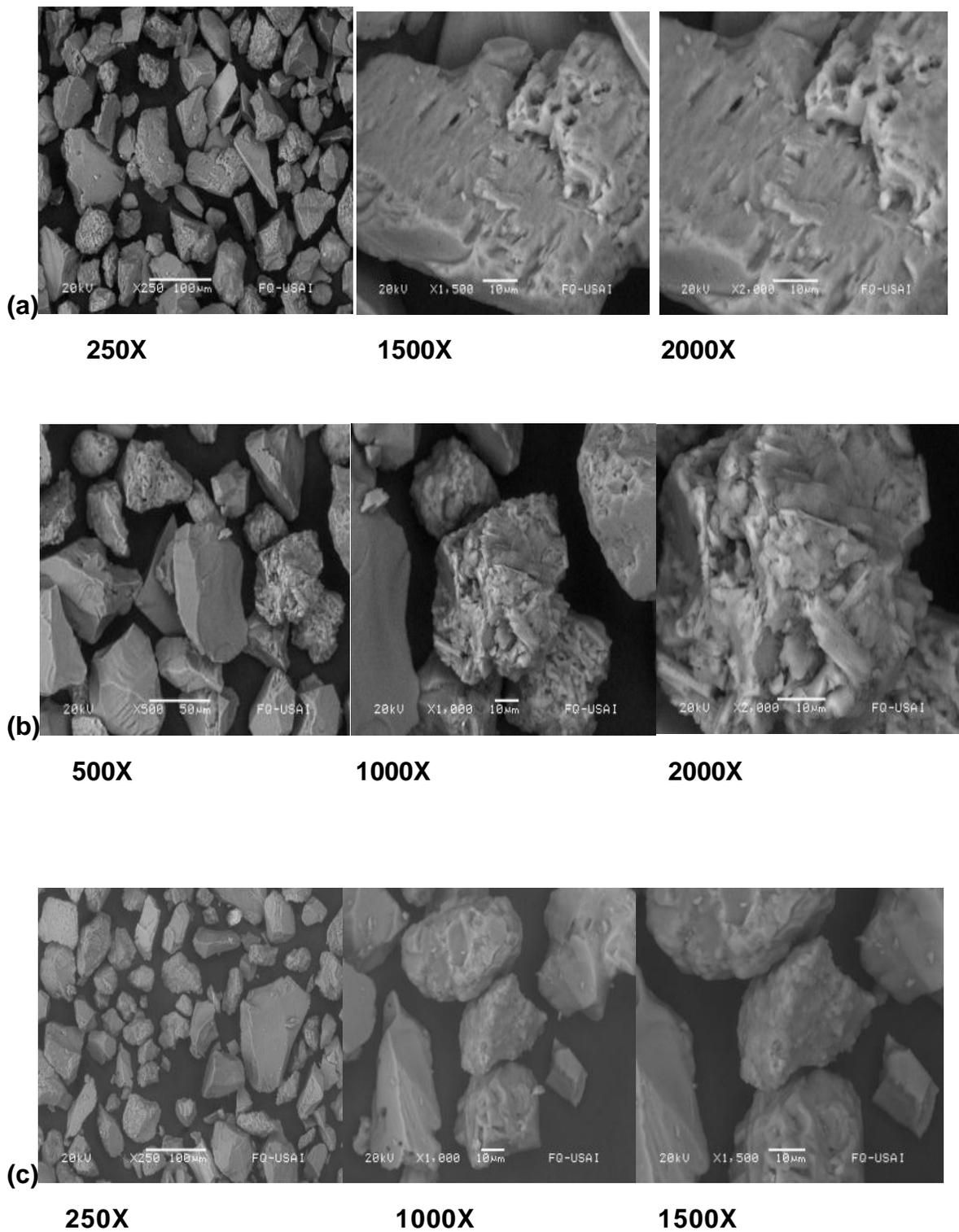
**Figura 4.3 b) Determinación por EDS de la composición de la fracción polimineral del pimentón rojo 74 µm**



**Figura 4.3 c) Determinación por EDS de la composición de la fracción polimineral del pimentón rojo 149  $\mu\text{m}$**

Los elementos llamados impurezas que se encuentran entre los diferentes tamaños del polimineral hacen que la respuesta TL sea diferente y la forma de la curva de brillo no sea igual en su forma, es decir, que los picos TL estén situados en diferentes temperaturas para los dos tamaños de grano.

Las imágenes o micrografías de los poliminerales del pimentón rojo se obtuvieron por medio del SEM (figuras 4.3.1). Las imágenes mostradas van desde 250 hasta 2000x de aumento; donde se puede observar la superficie de éstos. Los cortes bien definidos y grises corresponden al cuarzo mientras que los bloques porosos (74  $\mu\text{m}$ ) y los bloques que se observan crecimiento de algunos cristales (149  $\mu\text{m}$ ) generalmente corresponden a los elementos Titanio, magnesio y aluminio que son las impurezas.



**Figura 4.3.1** Micrografía por SEM de los poliminerales extraídos del pimentón rojo. (a) 74  $\mu\text{m}$  (b) 149  $\mu\text{m}$  (c) Todos los tamaños. Los números debajo de las imágenes muestran el acercamiento que se les hizo.

En la tabla 4.3 se exhibe un promedio de los elementos presentes en la composición de los poliminerales del pimentón rojo, y como se observa el O<sub>2</sub> es el elemento más abundante, seguido del silicio, esto es, porque son los elementos componentes del cuarzo y algunos feldespatos. Los demás elementos se encuentran en pequeñas cantidades porque son impurezas (como Mg, Ti y Fe) o son los elementos que forman parte de los feldespatos (Na, K, Ca, Al).

**Tabla. 4.3 Composición promedio de elementos presentes en la fracción polimeneral del pimentón rojo en los diferentes tamaños de partícula.**

**Tamaño**

**74 µm**

<b>Elemento</b>	<b>C</b>	<b>O</b>	<b>Na</b>	<b>Al</b>	<b>Si</b>	<b>K</b>	<b>Ca</b>	<b>Ti</b>	<b>Fe</b>
<b>%</b>	23.1	45.9	0.81	3.23	23.7	1.31	0.63	0.39	0.94

**Tamaño**

**149 µm**

<b>Elemento</b>	<b>C</b>	<b>O</b>	<b>Na</b>	<b>Mg</b>	<b>Al</b>	<b>Si</b>	<b>K</b>	<b>Ca</b>	<b>Fe</b>
<b>%</b>	18.95	47.09	1.19	0.08	3.18	27.16	1.23	0.69	0.42

## 4.4 Comportamiento TL del pimentón rojo

### 4.4.1 Irradiación de los poliminerales a dosis altas y bajas

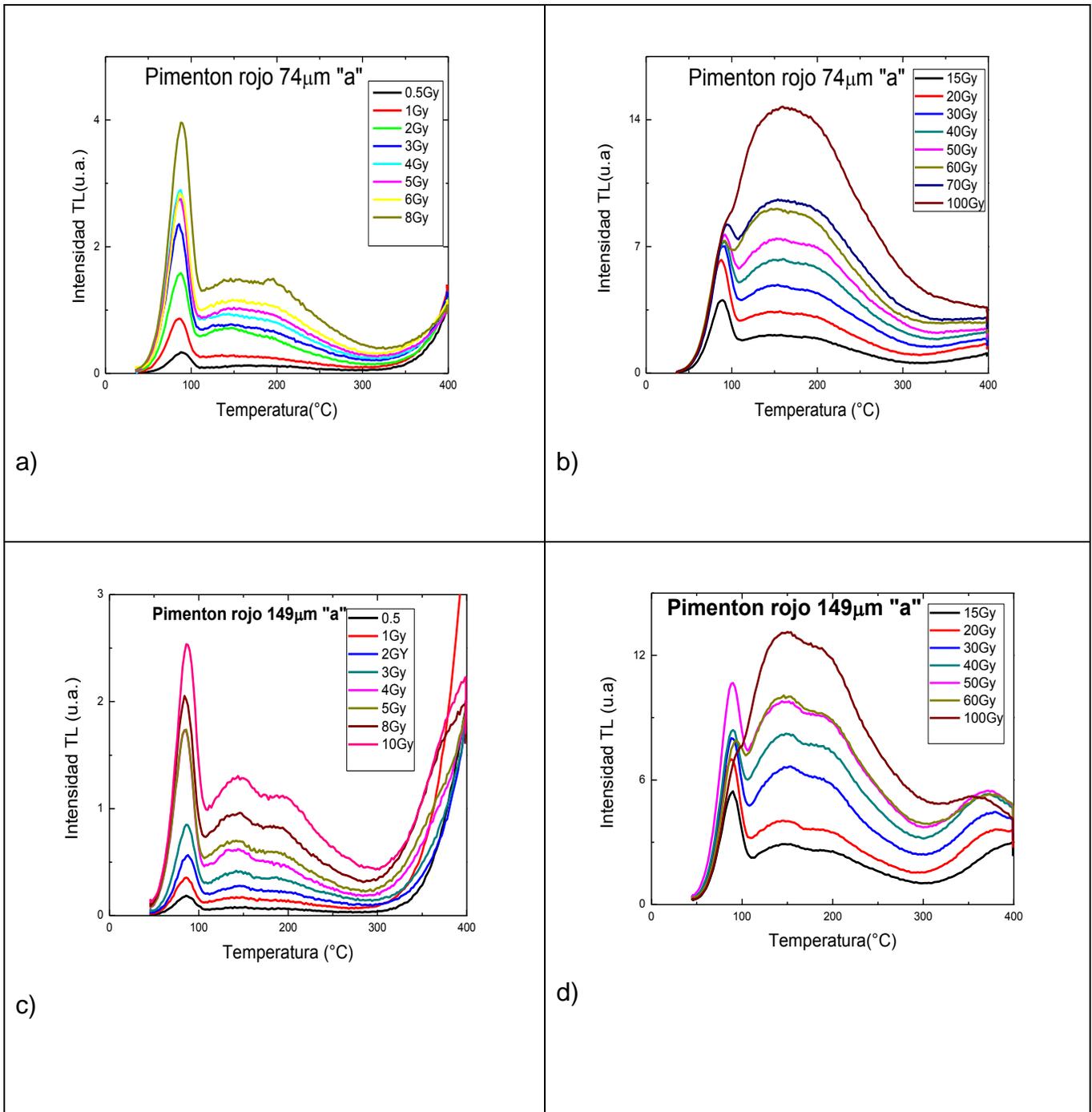
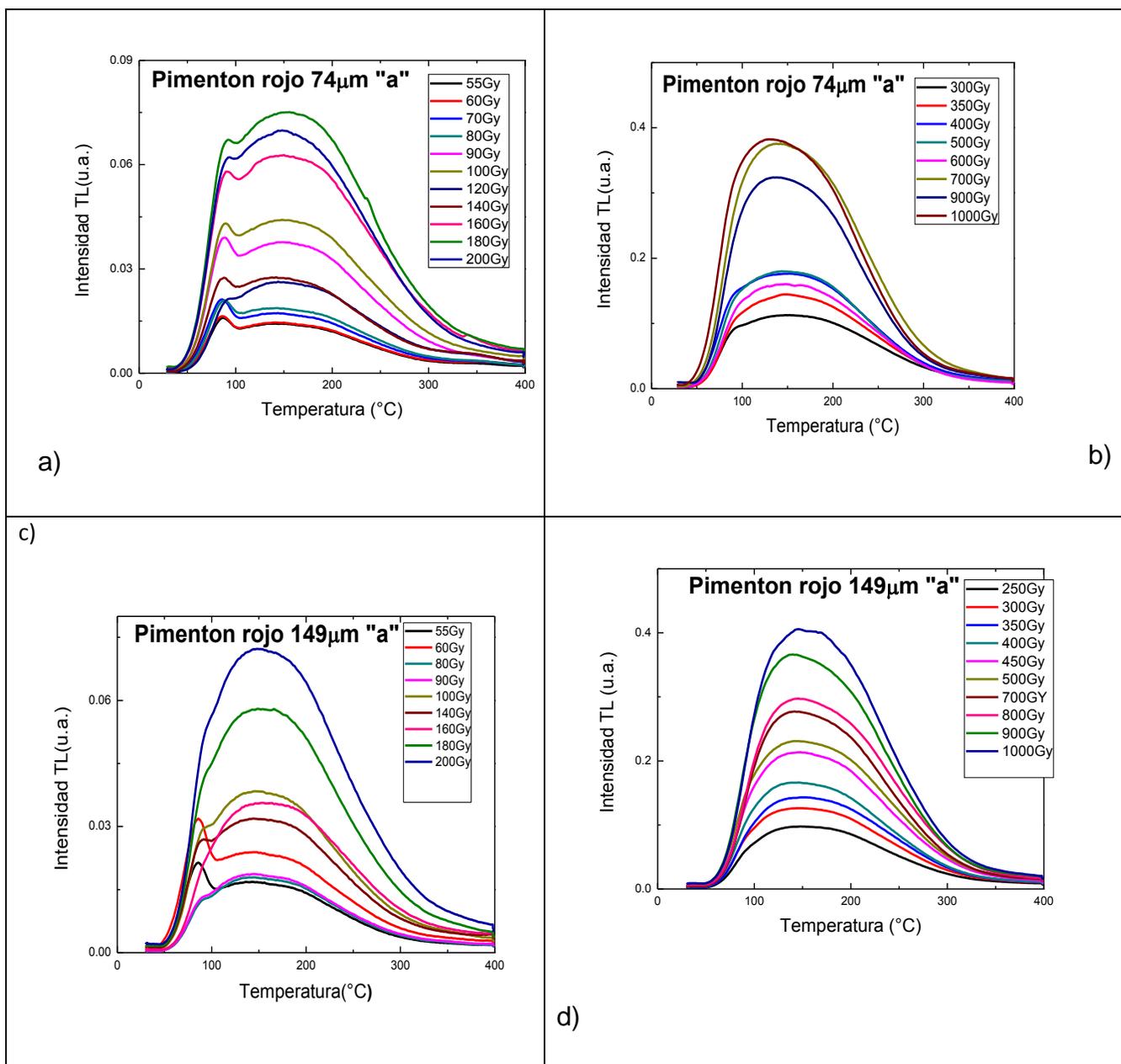


Figura 4.4.1 Curvas de brillo de la fracción polimineral del Pimentón rojo. Tamaños de granos de 74  $\mu\text{m}$  y 149  $\mu\text{m}$ , expuestas de 0.5-100 Gy (dosis bajas) en el irradiador Gammacell-200.



**Figura 4.4.2 Curvas de brillo de la fracción polimineral del Pimentón rojo para 74 µm y 149µm de 55-1000 Gy en el irradiador Gammabeam.**

Las figura 4.4.1 y 4.4.2 muestran las curvas de brillo de TL del pimentón rojo, en el intervalo de dosis 0.5-1000 Gy. Cada pico en la curva TL se debe a una clase distinta de trampa, los máximos de temperatura en la figura 4.4.1 a), se observan bien definidos y se localizan alrededor de 90 °C y 140 °C. En ambos tamaños de partícula se nota la diferencia de las estructuras de las curvas de brillo, mientras que para el tamaño de 74µm el pico de TL ubicado en 130 °C después de 70 Gy empieza a unirse con el siguiente pico, en 100 Gy

comienza a crecer más que el primero, formando ahora un pico más grande y ancho pero manteniendo su máximo en 130 °C. Es decir, a mayor dosis se van llenando más eficientemente las trampas porque hay mayor ionización y en consecuencia más electrones libres para ser atrapados con lo que se definen mejor los picos TL.

El tamaño de 149  $\mu\text{m}$  muestra la aparición de un pequeño hombro alrededor de 200 °C que va en aumento con el incremento de la dosis desde 15-100 Gy. Se nota la aparición de otro pico en 360 °C, a partir de 15 Gy, estos dos últimos picos de mayor temperatura son característicos del cuarzo que posee picos TL hacia regiones de alta temperatura de la curva de brillo (Kitis, et al, 2005; Montiel Espinoza, 2008).

El efecto de la dosis es notable, ya que al aumentar la dosis los picos aumentan su intensidad. Aunque los máximos se situaron casi siempre en el mismo valor de temperatura lo que indica que se trata del mismo tipo de trampa involucrada en las recombinaciones que generan a los picos termoluminiscentes. La altura del pico y el área bajo la curva son proporcionales a la energía que se deposita por la radiación ionizante.

En un cristal, la energía necesaria para activar un mecanismo de recombinación u otro será diferente, por lo que durante el calentamiento predominará a temperaturas más bajas aquel proceso que necesite proporcionar a los electrones una menor energía. Tanto si la recombinación se debe a la liberación de huecos, como a la liberación de electrones, ambos electrón-hueco se pueden re-combinar.

Al incrementar la temperatura de la plancheta en la muestra, aumenta el número de electrones que escapa de los estados intermedios produciéndose un incremento de la intensidad registrada. A mayor tamaño de partícula pueden tener mayor probabilidad de que las trampas re-atrapen las cargas que previamente fueron liberadas en otros subniveles de menor energía o profundidad.

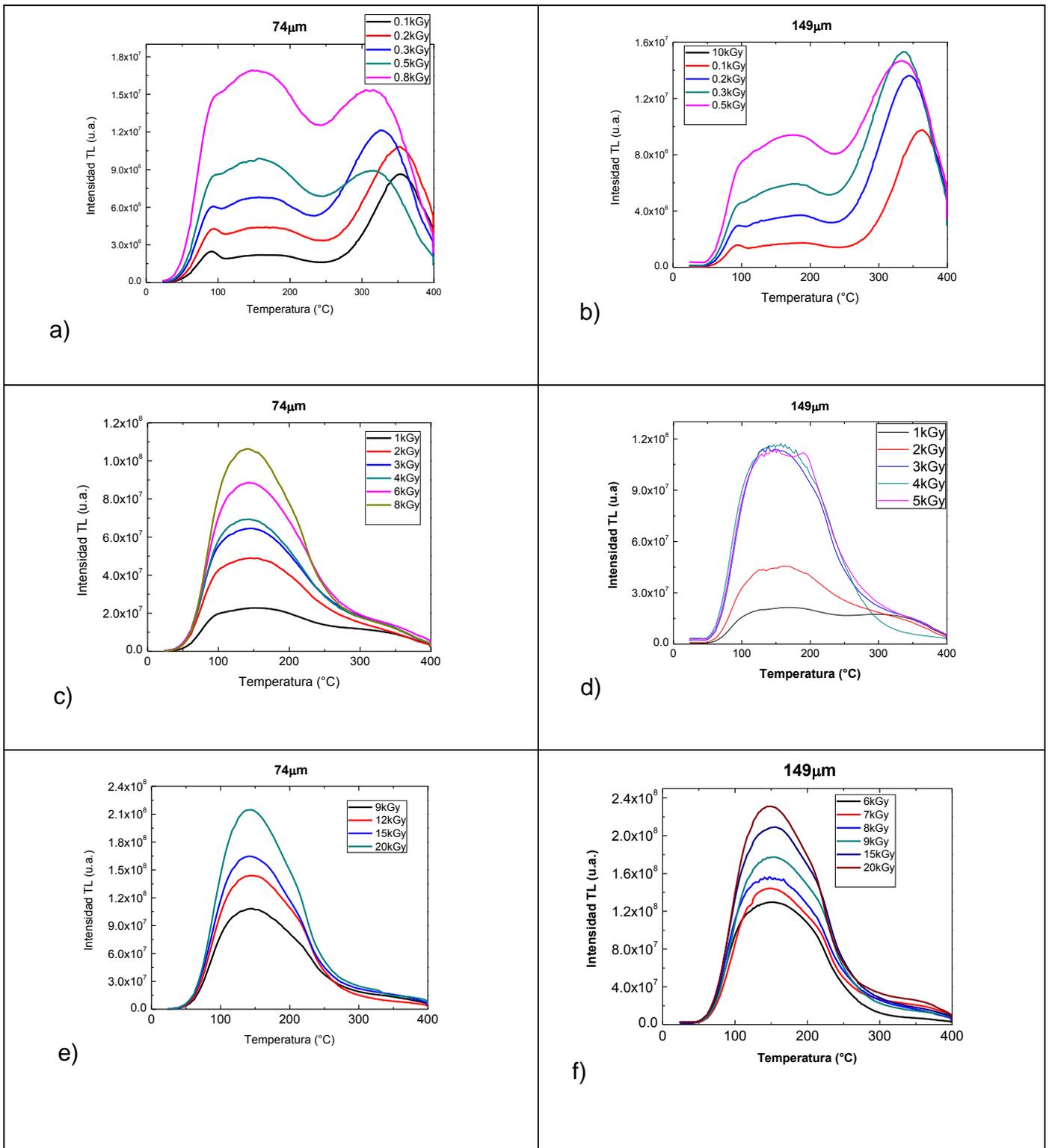
Cuando las muestras fueron irradiadas a dosis mayores de 55-1000 Gy (figura 4.4.2) muestran cambios en las estructuras de las curvas de brillo, como puede apreciarse para el tamaño de 74  $\mu\text{m}$  el primer pico ubicado en 90 °C crece hasta saturarse con dosis alta y se une al segundo pico ubicado a los 130 °C en dosis arriba de 300 Gy.

Para el tamaño de 149  $\mu\text{m}$  el primer pico en 90 °C se observa hasta las dosis de 55 y 60 Gy. Para las dosis posteriores ese mismo pico se desplaza hacia una temperatura mayor a 100 °C, disminuyendo en intensidad, lo que indica que la alta ionización hace el efecto de que

posiblemente solo permanezcan estables las trampas más profundas. Cuando estas son excitadas por calor la recombinación de los defectos provoca que se note como un solo pico (Montiel, 2008), lo que antes se observaba en dosis más bajas. También se puede percibir que a partir de 250 Gy las curvas de brillo solo se presentan como una sola banda ancha, es decir, una curva sin picos TL. Esto es debido al proceso de emisión TL que prácticamente la totalidad de los electrones o cargas que en un principio se encontraban atrapados en los estados intermedios se han recombinado y provoca un límite de emisión termoluminiscente (TL) en donde se agota la liberación y recombinación de las cargas con los huecos en los centros luminiscentes (Kitis et al, 2005; Ramos Reyes, 2010).

Conforme el Codex Alimentarius establece que las dosis máximas de irradiación para especias y condimentos son hasta un máximo de 10 kGy, se consideró el intervalo de dosis altas para la radiación de las muestras hasta la dosis de 20 kGy.

Cuando las muestras se irradiaron a dosis altas (0.1-20 kGy) (figura 4.4.3), la estructura de las curvas de brillo son diferentes en dosis de 0.1-0.8 kGy (figura 4.4.3 a) y b)). Para 74  $\mu\text{m}$ , se observan dos máximos TL, el primer pico (80-82 °C) va creciendo conforme aumenta la dosis, y se va uniendo con un segundo pico hasta generar una sola banda en 8 kGy, es decir, llega a la saturación (figura 4.4.3 d)). Este desplazamiento del primero pico (fig. 4.1.3) a una temperatura mayor que en figuras anteriores no se observaba, indica que se liberan trampas de los niveles menos profundos, cercanos a la banda de conducción, y van llenando las trampas más profundas por lo que los máximos TL se van formando a temperaturas más altas.



**Figura 4.4.3** Curvas de brillo de la fracción polimineral del Pimentón rojo para 74  $\mu\text{m}$  y 149  $\mu\text{m}$  de 0.1-20 kGy (Dosis Altas) en el irradiador Gammabeam.

El tamaño de partícula de 149 para las misma dosis (0.1-0.8 kGy), se observa apenas un pequeño pico en 80 °C que alcanza la saturación, el segundo pico que se encuentra a una temperatura de 320-350 °C va en aumento conforme aumenta la dosis, esto es, que trampas más profundas se activan y tienen una mayor contribución a las emisiones TL de las muestras.

Estos picos que aparecen en (320-350 °C) son característicos del cuarzo, ya que éste posee picos TL hacia regiones de alta temperatura en las curvas de brillo (Montiel, 2008).

Para dosis mayores a 1 kGy, en ambos tamaños de partícula, las curvas de brillo resultan ser bandas anchas, porque a altas dosis se ocupan casi en su totalidad todas las trampas y se genera una sola banda. Es importante destacar que el pico de menor temperatura que se encuentra en 80°C correspondiente al pico del cuarzo, cuando la dosis tiende a aumentar ese pico se une a otro de mayor temperatura, lo que indicaría un despoblamiento de cargas atrapadas debido a la alta ionización y las cargas son re-atrapadas hacia trampas profundas.

#### 4.4.2 Determinación de energía de activación ( $E$ ) y parámetro de frecuencia( $s$ )

Una vez que se obtuvieron las curvas de brillo de todas las dosis de interés, se procedió a realizar los cálculos de los parámetros cinéticos  $E$  y  $s$  por el método de levantamiento inicial. Para la realización de estos cálculos se tomaron en cuenta las curvas de brillo de las figuras 4.4.1 y 4.4.2 Las dosis se eligieron a partir de 15 Gy, de modo que los picos en las curvas se pudieran observar de manera definida.

Para obtener el valor de  $E$ , se realizó un gráfico de  $\ln(I)$  en función de  $1/T$ , obteniendo una recta de pendiente  $m=E/k$ . Los resultados de la energía de activación que se muestran en la Tabla 4.4.2 son un promedio que se generó de las dosis calculadas.

**Tabla 4.4.2 Cálculo de la energía de activación por el método de levantamiento inicial (IRM) para ambos tamaños de partícula**

Tamaño de partícula ( $\mu\text{m}$ )	$T_m(\text{K})$	$E(\text{eV})$	$s(\text{s}^{-1})$
74	362±2.3	0.95±0.06	2.25x10 <sup>12</sup>
149	364±3.3	0.93±0.05	1.21x10 <sup>12</sup>

Cada pico TL en la curva de brillo, indica la presencia de diferentes trampas o centros de recombinación con distintos valores de energía. A cada valor de  $E$  corresponde un valor de temperatura para liberar el electrón, por consiguiente cada tipo de material corresponderá un máximo de temperatura y una curva de brillo. La energía calculada fue para distintas dosis, pero se trata de un mismo pico y por lo tanto, del mismo tipo de trampa y profundidad por lo que los valores de  $E$  son muy parecidos para ambos tamaños de partícula.

En cuanto a una posible interpretación de los parámetros cinéticos ( $E$  y  $s$ ) Randall y Wilkins dieron un significado físico de acuerdo a su modelo. Describieron la trampa como un pozo de potencial con valores de energía  $E$  de profundidad, y  $s$  es el valor de la frecuencia con la que los electrones golpean las paredes de la barrera de potencial y el coeficiente de reflexión, cuyo valor permite escapar a la carga de la trampa que la mantenía retenida. De acuerdo a esta definición, el valor de  $s$  se debe esperar cercano al orden de la frecuencia vibracional del cristal (Furetta, 2003). Es de señalarse que los valores del factor de frecuencia están dentro de lo esperado en la teoría que son de  $10^5$  a  $10^{13} \text{ s}^{-1}$  (Chen & Kirsh, 1981).

El cálculo de  $s$  es una medición indirecta por lo que se ve afectado por otras variables tales como  $E$  y  $T_m$ . Se calculó el error de  $s$  por medio del método de propagación de errores, siendo dicho error despreciable, dando del orden de  $\Delta S = 10^{-12}$ . El cálculo del error de  $s$  se puede ver en el Anexo 2.

#### **4.4.3 Límite de detección**

Dado que el consumidor debería de ser capaz de elegir si quiere un alimento que fue tratado por irradiación o no. Para este propósito el etiquetado de los alimentos que son expuestos a la radiación es indispensable, pero en México prácticamente eso no ocurre y las etiquetas son retiradas por el comerciante, se hace necesario desarrollar metodologías de laboratorio para identificar a los alimentos tratados por radiación ionizante. De aquí que la detección TL, entre otros como ya hemos referido antes, sea una alternativa eficaz para la identificación. Entonces es muy importante su detección o identificación TL.

Para determinar el límite de detección que indica si el alimento en estudio fue expuesto a una fuente de radiación ionizante. Se analizaron las respuestas TL de las muestras irradiadas.

Se utilizó el valor de la señal TL de la muestra irradiada (TLi) y la señal de la muestra sin irradiar (TLf) es decir la lectura de fondo; si el cociente de estas señales (TLi/TLf) es menor que 1 entonces la muestra no fue irradiada; si es igual a 1 no se sabe si la muestra fue irradiada, y si el cociente  $TLi/TLf > 1$  la muestra fue irradiada y tiene un límite de detección TL. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 4.4.3

**Tabla 4.4.3 Límite de detección para los diferentes tamaños de partícula y muestras.**

Tamaño de partícula	74"a"			74 "b"			149"a"			149"b"		
	Señal TL de fondo(nC)	Señal TLi(nC)	TLi/TLf	Señal TL de fondo(nC)	Señal TLi(nC)	TLi/TLf	Señal TL de fondo(nC)	Señal TLi(nC)	TLi/TLf	Señal TL de fondo(nC)	Señal TLi(nC)	TLi/TLf
Dosis (Gy)												
0.5		32.49	0.29		31.95	0.28		40.9	0.37		43.91	0.65
1		58.95	0.53		86.02	0.74		99.72	0.90		85.68	1.27
2		94.71	0.86		115.3	0.99		97.64	0.88		63.62	0.95
3		119.1	1.08		120.8	1.04		110.8	1.00		81.04	1.20
4		138.3	1.25		147	1.27		138.1	1.24		113.6	1.69
5		144.8	1.31		158.8	1.37		162.9	1.46		125.3	1.86
6		160.6	1.45		167.4	1.44		183.9	1.65		159.6	2.37
8	110.6	207.4	1.88	116	220	1.89	111	247.3	2.22	67.26	160.8	2.39
10		169.5	1.53		254.5	2.19		291.9	2.63		198.3	2.95
15		259.8	2.35		341	2.94		400.7	3.60		295.6	4.39
20		421.5	3.81		442.8	3.81		552.4	4.97		399.8	5.94
30		569.3	5.15		606.6	5.22		791.8	7.12		567.7	8.44
40		705.7	6.38		755.7	6.51		979.8	8.81		682.7	10.15
50		816.4	7.38		965.4	8.32		1153	10.37		593.8	8.83
60		959.5	8.68		712.7	6.14		1114	10.02		640.8	9.53
70		1034	9.35		981.3	8.45		798.7	7.18		762	11.33
100		1489	13.46		1607	13.84		1341	12.06		995.8	14.81

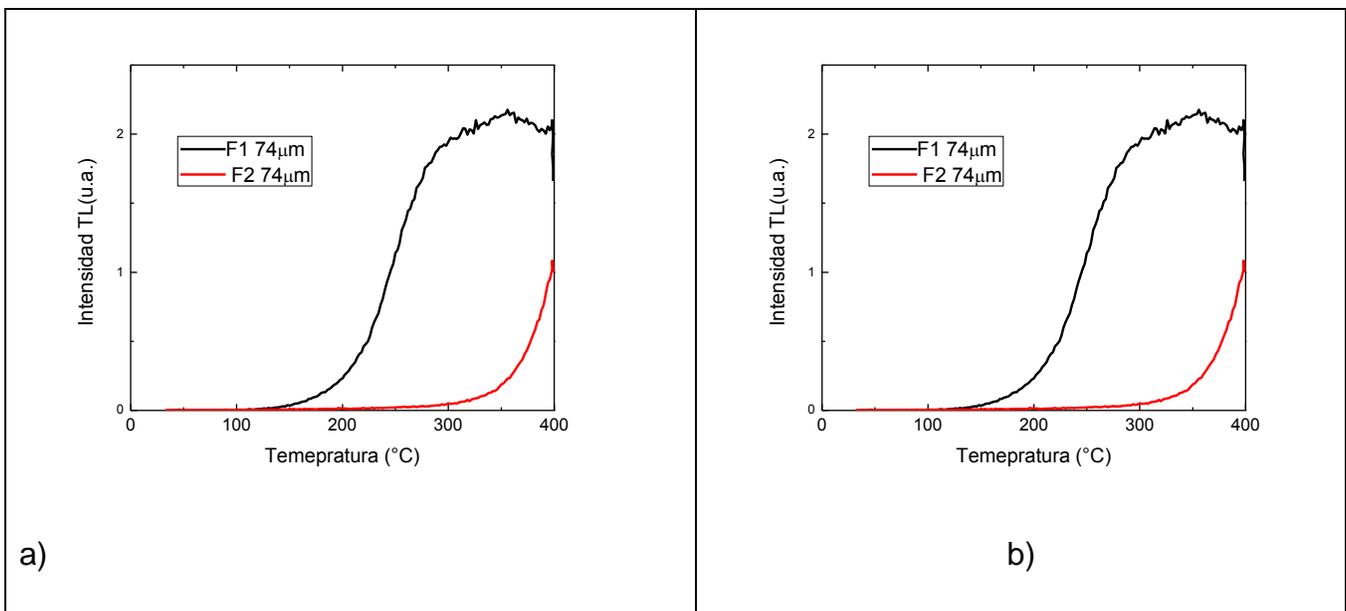
\*La tabla completa se muestra en el Anexo 1

A partir de estos resultados se estima que las muestras del pimentón irradiado pueden ser identificadas a partir de 4 Gy para todos los tamaños de partícula.

#### 4.4.4 Identificación de muestras irradiadas y no irradiadas mediante curvas de brillo

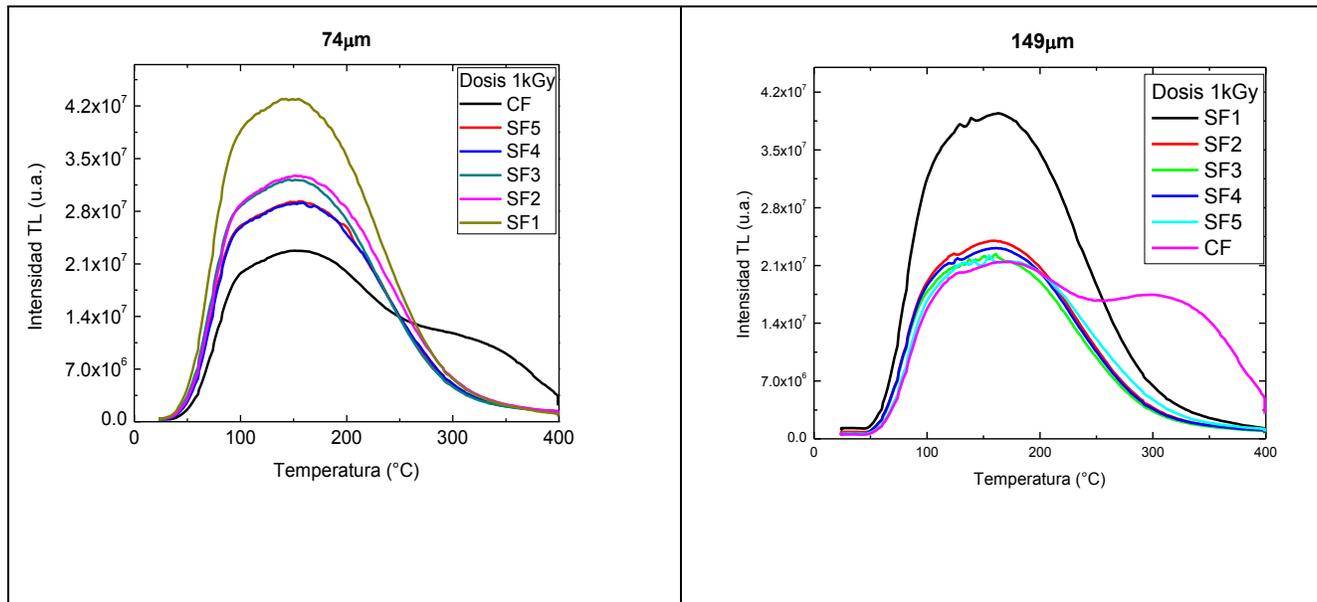
El fondo o blanco de los minerales, es una medida del efecto de la radiación ambiental a la que estuvo expuesta la muestra. Es necesario medir esta señal de fondo ya que de no hacerlo existen trampas ya ocupadas en los minerales (fig.4.4.4 a)), entonces al irradiar el material el número de trampas ocupadas aumenta obteniendo así una mayor intensidad TL como se observa en las figuras 4.4.5 y por lo tanto existe una señal y un pico TL más alto que el obtenido cuando se obtiene previamente el fondo (F1).

Se observó que el pico TL de las muestras sin irradiar (fondo1, F1), es decir, así como se obtuvo de la separación, se situó a una temperatura elevada (aproximadamente en 300°C), figura 4.4.4, que fue provocado por la irradiación del ambiente. Mientras una segunda lectura, fondo 2 (F2), ya no muestra la curva de brillo con su máximo como en el caso de la primera lectura llamado fondo 1. La señal TL como F2 se forma o corresponde a trampas más estables que se liberan después del calentamiento de la muestra hasta 400°C, al final prácticamente todas las cargas se han liberado de sus trampas. En dosis pequeñas que van de 0.5-10Gy (fig. 4.4.1 a) y 4.4.1 c)) el final de la curva de brillo toma la forma del fondo 2 (fig. 4.4.4) ya que se trata de las mismas trampas, y estas se llenan más eficientemente a dosis mayores a 15 Gy, como el caso de la figura 4.4.4.1 c) para el mayor tamaño de partícula.



Figuras 4.4.4 Curvas de brillo Pimentón rojo fondos de 74 µm y 149 µm.

Dado que en la muestra polimineral, sin irradiar todavía, puede influir el fondo (F1), se analizó el caso de las muestras pero irradiando a 1 kGy. En las curvas de brillo (figura 4.4.5), se observa una contribución mayor de trampas ocupadas que influyen en la forma de la curva TL, para lo cual se hicieron 5 repeticiones para cada muestra a la dosis fija.—Las formas de las curvas de brillo son parecidas entre sí cuando no se tomó lectura de fondo (SF) (figura 4.4.5). Para ambos tamaños de partícula la intensidad de la señal en la que se tomó lectura de fondo o blanco (CF), están por debajo de todas las señales SF (muestras irradiadas con 1 kGy y sin haberse leído su fondo natural). Para 74  $\mu\text{m}$  existe una disminución de la señal TL gradual conforme se sigue irradiando (SF1 a SF5) a la misma dosis, pero no así para 149  $\mu\text{m}$ , que después de la primera irradiación tiene un descenso de la intensidad TL de la señal y se mantienen en el mismo valor. En este experimento la intensidad de la señal no aumenta conforme aumenta el tamaño de partícula, sino que es inverso, porque el tamaño más pequeño que es el de 74  $\mu\text{m}$  presenta una mayor intensidad que el de 149  $\mu\text{m}$  (figura 4.4.5). Esto puede ser debido al tipo de impurezas presentes en cada muestra, y debería de evaluarse la influencia de tales impurezas en las muestras.

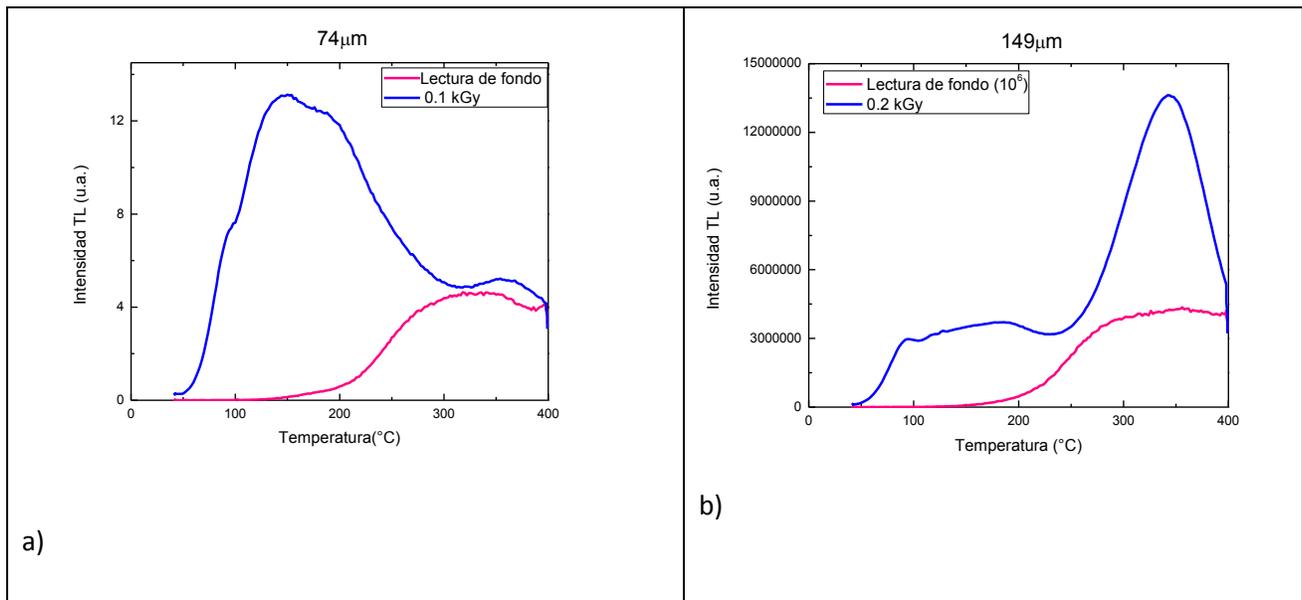


**Figuras 4.4.5 Curvas de brillo Pimentón rojo Sin leer la lectura de Fondo (SF) para ambos tamaños de partícula.**

En las Figuras 4.4.5, la muestra a la cual se leyó su lectura de fondo y posteriormente se irradió a 1 kGy (CF), muestra un pequeño hombro por arriba de 300 °C, (lo cual no aparece en las curvas de SF), ello debido a que durante la primera lectura de su fondo se habían

liberado las cargas de sus trampas. Estas últimas, se vuelven a poblar con la dosis de 0.1 y 0.2 kGy. Este efecto de la dosis se puede observar muy claro la figura 4.4.6, donde la última parte de las curvas de brillo tienen forma similar a la del fondo correspondiente. El pico TL observado en 320°C puede corresponder al cuarzo y se sabe que este es muy sensible a la radiación por lo que su intensidad TL aumenta con la dosis incluyendo los picos de alta temperatura (Guzmán, et al., 2011).

Como puede apreciarse de las curvas de brillo (figura 4.4.6), las muestras irradiadas presentan picos TL hacia la región de menor temperatura (<200°C), mientras que el fondo (lectura del fondo) indican que las curvas de brillo aparecen anchas y con máximo cercano hacia 320°C. De aquí que se pueda inferir, observando la forma de las curvas de brillo si han sido o no irradiadas las muestras de un condimento.



**Figuras 4.4.6 Curvas de brillo Pimentón rojo con su respectiva lectura de fondo a dosis de 0.1 kGy y 0.2 kGy.**

#### **4.4.5 Emisión termoluminiscente del LiF:Mg,Ti, comparado con poliminerales de pimentón rojo**

Sin embargo para la identificación, se puede considerar un criterio no tanto cualitativo, sino considerando el criterio del estándar europeo contenido en la norma EN 1788 (EN1788, 2001). En esta, se toma en cuenta la curva de brillo del LiF:Mg,Ti (conocido comercialmente como TLD-100) en la región de la curva entre 150-250 °C. Si se observa que las curvas de brillo de las muestras poliminerales forman una banda o picos en ese intervalo se presume que la muestra ha sido irradiada. En el intervalo de 150-250°C el TLD-100 irradiado forma los picos llamados IV y el V principalmente como centros de color o llamados F (un electrón atrapado en una vacancia catiónica). Luego entonces cuando se ioniza una muestra policristalina o cristalina, debe formar centros F. De aquí que ese criterio de identificación normado puede considerarse más apropiado para la identificación de las muestras irradiadas.

Además el LiF:Mg,Ti es un cristal iónico y pertenece a la familia de los materiales TL que posee propiedades muy interesantes, a saber; linealidad, estabilidad, reproducibilidad, etc., características útiles para realizar dosimetría de la radiación.

Por las características mencionadas, a continuación se presenta la metodología que se siguió para las medidas TL y se comparan las curvas de brillo del pimentón rojo con el intervalo del pico V del TLD-100, el criterio nos ayuda a determinar también si las muestras fueron irradiadas.

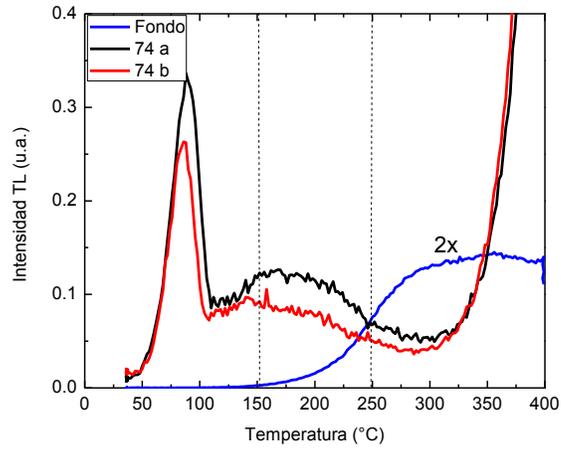
Se utilizaron un par de cristales de TLD-100 comercial, de la marca Harshaw TLD. De acuerdo a protocolos de tratamiento de este tipo de cristal, se expusieron previamente a un tratamiento térmico de 200 °C durante 2 horas para vaciar todas las trampas ocupadas. Las muestras de LiF se depositaron en una placa metálica a temperatura ambiente para que el enfriamiento ocurriera rápido. Una vez realizado el proceso térmico se irradió el material a 5 Gy, aunque la norma europea considera 0.5 Gy. En nuestro caso, fue más clara la curva de brillo obtenida a 5 Gy tanto en intensidad como en los límites del pico V. Las muestras de poliminerales de pimentón rojo que se utilizaron en este experimento se irradiaron 0.5 Gy con gammas de  $^{60}\text{Co}$  debido a que es la dosis más baja considerada en la tesis y también porque el límite de detección fue de 4 Gy como se mostró en la tabla 4.4.3.

La curva de brillo del LiF:Mg,Ti que se irradió a 5 Gy mostró 5 picos (Figura 4.4.7c), aunque más claramente el el pico principal conocido como el V que normalmente está junto con el IV, pero consideraremos el criterio del intervalo entre 150-250 °C. La curva de brillo del pimentón presenta una señal TL en el área donde se sitúa el pico máximo del LiF, se puede decir que la muestra fue tratada con radiación.

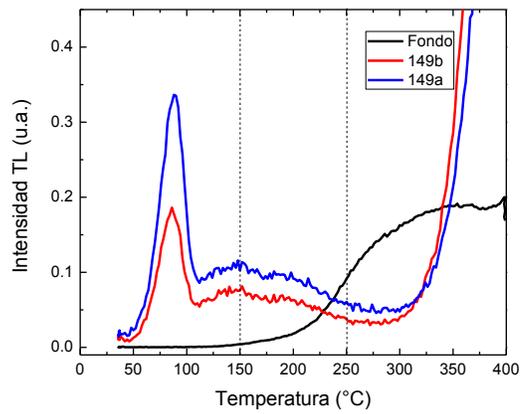
En las figuras 4.4.7 se marcaron las zonas de temperatura (150-250°C) donde también se muestra el pico de referencia del LiF, y se comparó con las curvas de brillo del pimentón rojo irradiadas a 0.5 Gy y su señal de fondo. Las curvas de brillo del pimentón rojo presentan señal TL, en la zona marcada, no así el fondo de las muestras, porque el fondo como se mencionó anteriormente, es la radiación que recibió del ambiente natural. De acuerdo con ese criterio del intervalo de temperatura en la norma EN 1788 podemos decir que las muestras del pimentón han sido irradiadas, su identificación por los picos a menor temperatura también para los dos tamaños de partícula, por lo que este criterio es adecuado para la identificación y aún más si las dosis son del orden de kGy. Este método por comparación, ha indicado que se puede saber aun en dosis muy bajas si la muestra ha sido tratada con radiación.

Se puede proponer, como continuación de este trabajo de identificación, considerar ya sea el cuarzo o el feldespato como muestras patrón para la identificación de poliminerales de alimentos.

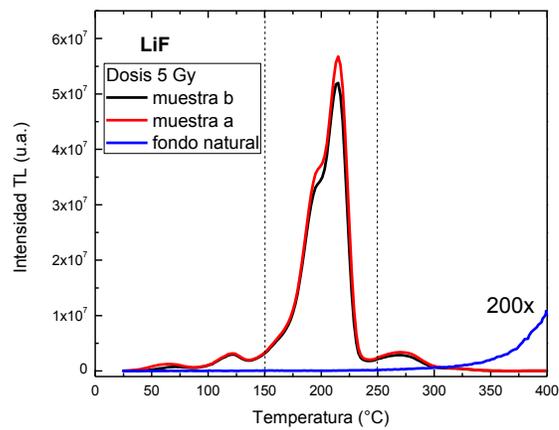
Se realizó una prueba con muestra de cuarzo puro (99.99%) de roca, y como este no tiene impurezas iónicas en su estructura, las emisiones TL fueron bandas anchas y de intensidad muy bajas (figura 4.4.8) pero se identifica de su fondo o primera lectura del fondo (sin irradiar en el laboratorio). En tanto el polimineral del pimentón contiene impurezas que ya habíamos identificado por EDS y por lo tanto sus emisiones TL fueron intensas comparadas con el cuarzo y un pico alto situado a menos de 100 °C que se forma típicamente en muestras de cuarzo irradiado, el cual lo contiene el pimentón también. Por lo que se puede proponer que en lugar de utilizar un cristal iónico como el TLD-100, sería deseable y mejor una muestra de cuarzo de referencia pero con ciertas impurezas en concentraciones controladas.



a)

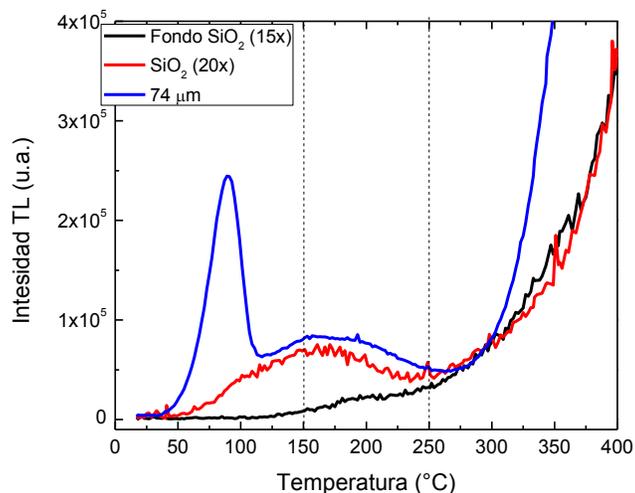


b)



c)

Figura 4.4.7 Curvas de brillo de pimentón rojo con su fondo irradiados a 0.5 Gy a)74  $\mu\text{m}$  b)149  $\mu\text{m}$  c)LiF: Mg, Ti Irradiado a 5 Gy con su respectivo fondo.



**Figura 4.4.8 Curvas de brillo del cuarzo puro y del polimineral de pimentón, expuestos a 10 Gy.**

#### **4.4.6 Efecto Dosis- Respuesta TL**

Para conocer si existe una relación directa entre la dosis aplicada a las muestras y la emisión TL en poliminerales de Pimentón rojo que fueron expuestos a radiación gamma a dosis de 0.5-1000 Gy (dosis bajas) y de 0.1-20 kGy (dosis altas). Se muestran a continuación las gráficas donde se aprecia esta relación. En todas estas figuras se ve que conforme aumenta la dosis que se le imparte a la muestra, la señal aumenta y cuando el tamaño de partícula es más grande la señal aumenta poco, no tan apreciable como en otras muestras poliminerales de otras hierbas y especias (Pineda Calzada, 2004; Tufiño Vázquez, 2007; Ramos Reyes, 2010).

De la Figura 4.4.9 a), los dos tamaños de partícula (74 y 149  $\mu\text{m}$ ), existe una relación lineal de la respuesta TL en función de la dosis hasta 50 Gy: A medida que aumenta la dosis de radiación también aumenta la respuesta TL de los poliminerales del pimentón rojo. La región lineal se encuentra entre las dosis de 10 Gy a 50 Gy para los dos tamaños de partícula. Sin embargo la respuesta TL aumentó conforme aumentaba la dosis hasta 1000 Gy; de aquí que se eligió una dosis adecuada (40 Gy) para realizar los demás experimentos como fading y efecto de luz verde. A partir de dosis mayores a 50 Gy se inicia aparentemente una región

de saturación, relacionada con la región de daño posible de la fracción mineral del pimentón rojo, en la Figura 4.4.9 b) donde las respuestas corresponden a dosis más altas se puede observar que no existe una región lineal por lo que hay una región de daño TL, que se entiende como la disminución de la respuesta TL a la dosis. En la muestra de 149  $\mu\text{m}$  se puede percibir una pequeña región lineal a partir de 180 Gy hasta 400 Gy, pero no en la muestra de 74  $\mu\text{m}$ . Por lo que se hizo un seguimiento a dosis altas hasta los 20 kGy (Figura 4.4.9 c), con el objetivo de buscar si en estas dosis existe otra región lineal y buscar las regiones de daño posibles de la fracción mineral del Pimentón. Lo cual se debe a que el cuarzo (uno de los minerales contenidos en la muestra de poliminerales extraídos del pimentón) tiene regiones de saturación alta (Kitis, et al, 2005). Se encontró que ambos tamaños de partícula presentan una segunda región lineal que comprende de 0.1 a 3 kGy y a partir de esta dosis comienza la disminución en la señal de las muestras, es decir, comienza la región de saturación. Esta evidencia de la saturación, debe investigarse todavía más.

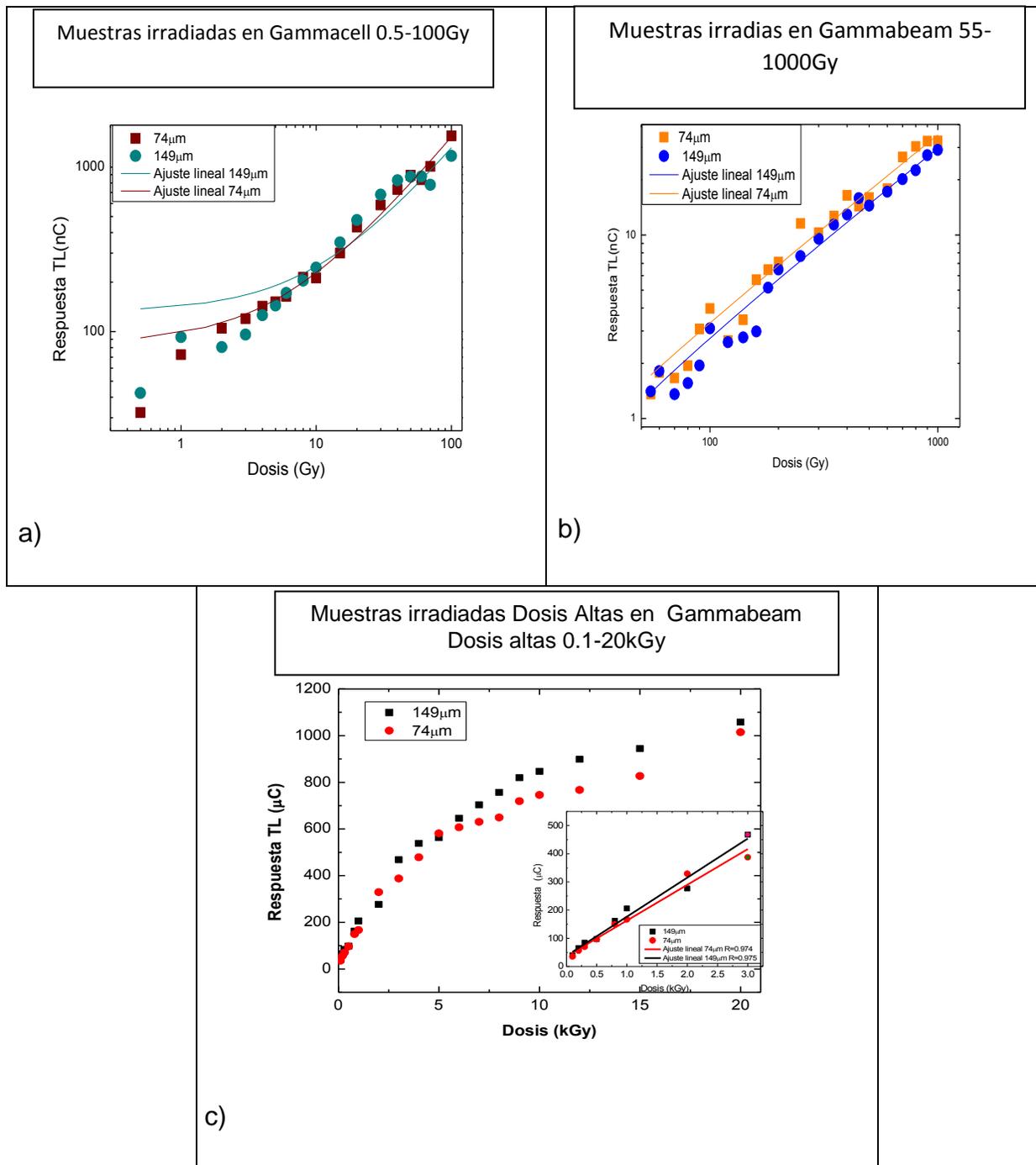


Figura 4.4.9 Respuesta TL a la dosis, tamaño de grano de 74  $\mu\text{m}$  y 149  $\mu\text{m}$ , a) 0.5-100Gy, b) 55-1000Gy c) 0.1-20kGy.

#### 4.4.7 Desvanecimiento (fading) de la señal TL a temperatura ambiente

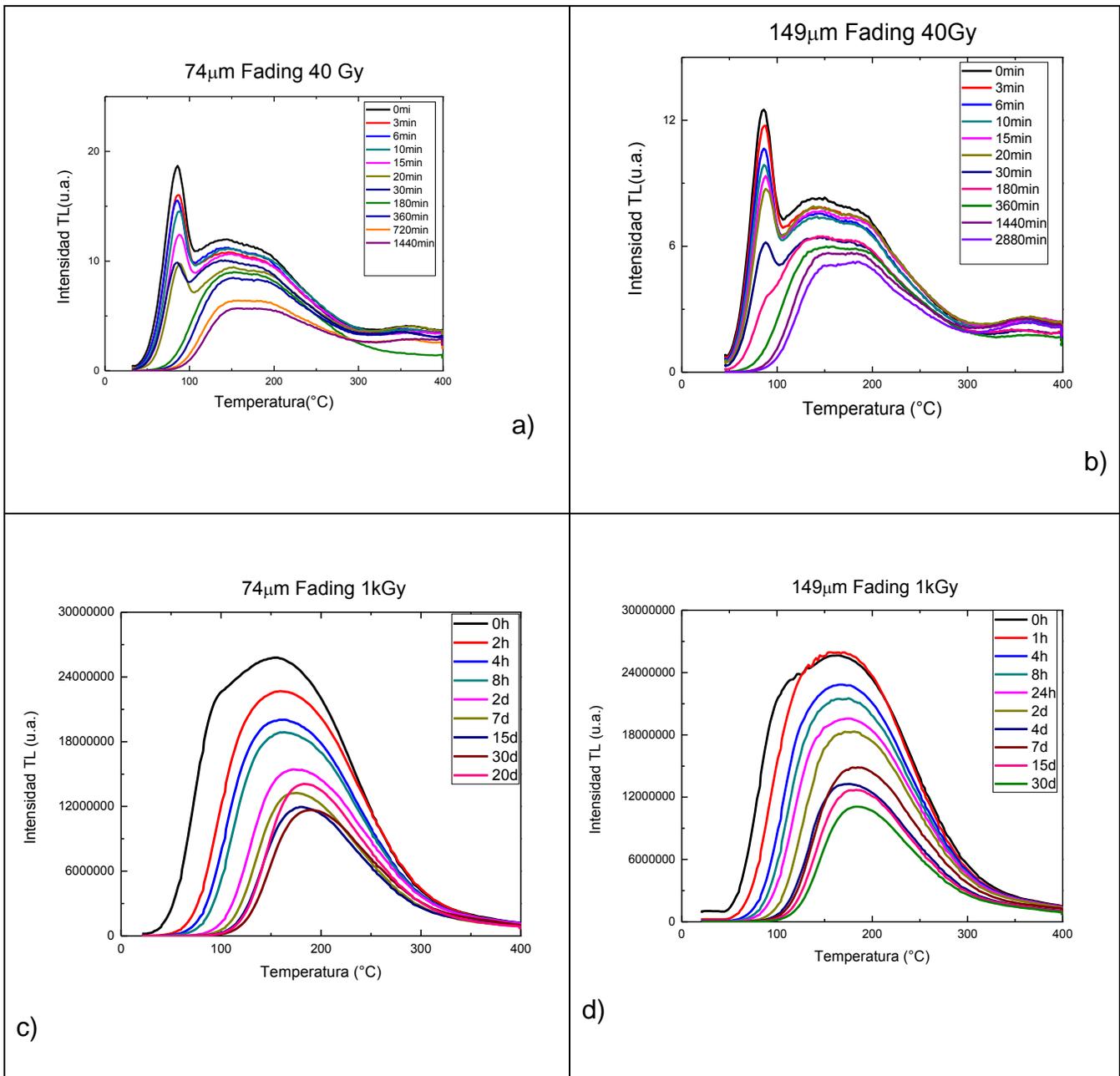
Para analizar la estabilidad de las señales TL de los poliminerales de pimentón rojo cuando éste es almacenado, se realizó un fading a temperatura ambiente (28-30 °C) a dosis de 40 Gy y 1 kGy. Los periodos variaron dependiendo de la dosis. A dosis baja (40 Gy) se realizó hasta 48 h. El Fading a dosis alta (1 kGy) los tiempos fueron hasta 30 días. La dosis de 1 kGy fue escogida para este experimento porque, a esta dosis según la OMS (FAO/OIEA/OMS, 1999), es la dosis permitida para Control de infestación por insectos en especias y condimentos.

El decaimiento TL integrado como señal se muestra en las figuras 4.4.11. Ambas muestras presentan una pérdida exponencial similar de la señales TL. Cuando los alimentos son irradiados y almacenados a temperatura ambiente y en ausencia de luz, se promueve una pérdida de la señal TL en los minerales contenidos en éstos.

En la Figura 4.4.10 a) se observa un primer pico alrededor de 90° C, para la dosis de 40 Gy se puede ver una banda hacia los 110 °C, conforme pasa el tiempo disminuye la intensidad de las señales y ese pico desaparece a partir de 180 minutos. Para 149 µm este mismo pico desaparece a los 360 min del fading (Figura 4.4.10 b))

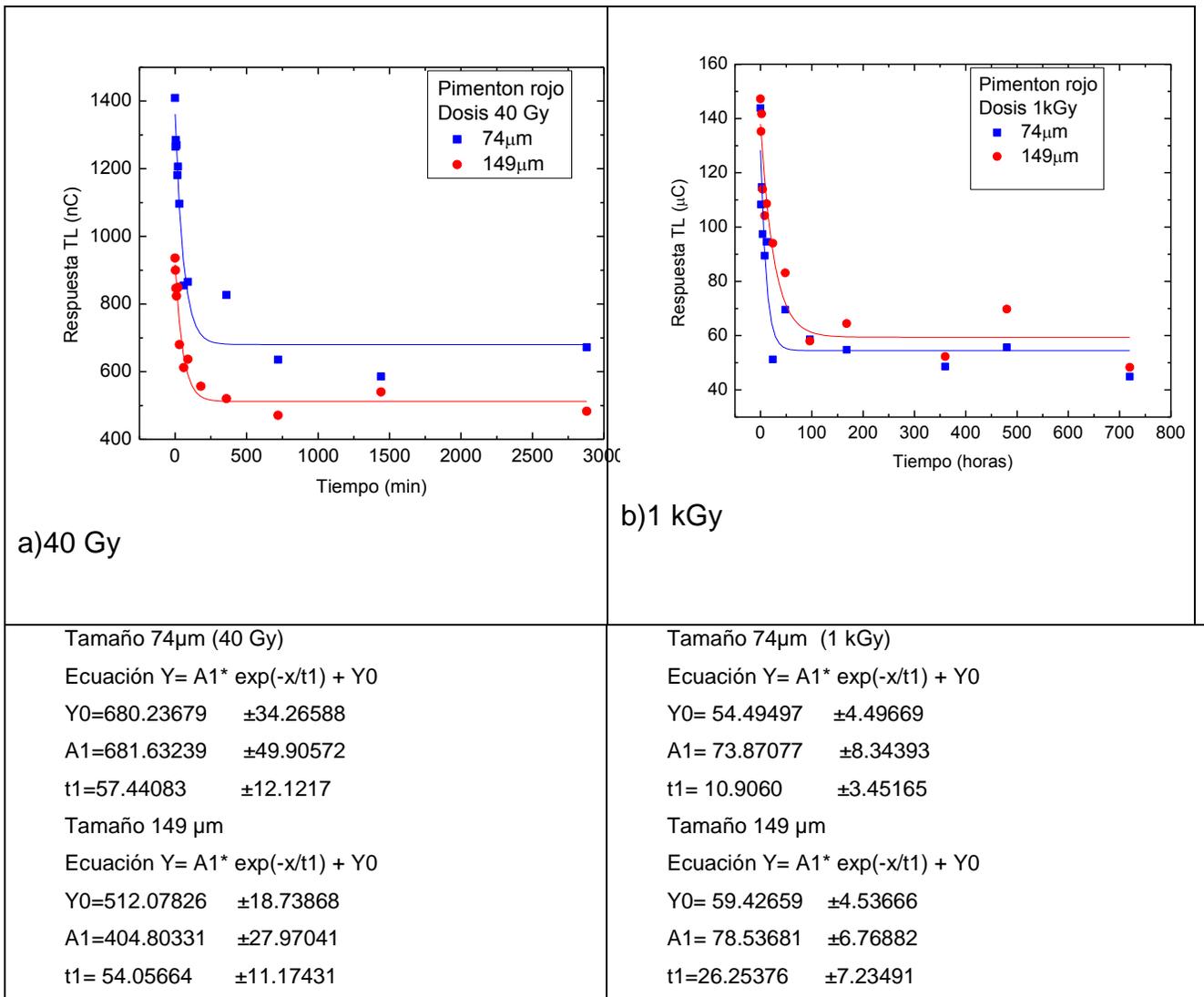
La inestabilidad de dicho pico se debe a la formación de subniveles superficiales formados por trampas poco profundas, que mediante el almacenamiento a temperatura ambiente y sin luz provoca su inestabilidad y por ende su recombinación hasta desaparecer (Correcher, et al., 1998; Montiel Espinoza, 2008).

En cuanto a dosis de 1 kGy, la forma de la curva se observa como una envolvente, con un solo pico. Se puede ver (figura 4.4.10) que va disminuyendo la intensidad de la señal conforme pasa el tiempo, pero no se logra observar un pico claro, eso indica que las trampas en esta curva son más estables profundas que para 40 Gy, por eso se necesita un tiempo mayor para liberar a los electrones atrapados en dichas trampas.



**Figura 4.4.10 Curvas de brillo por efecto de temperatura ambiente (fading) 74 µm y 149 µm a 40 Gy y 1 kGy.**

Se observa que conforme el tiempo de espera va en aumento, la temperatura del pico máximo se va recorriendo, esto es más evidente en la Figura 4.4.10 c). Cuando el pico máximo comienza en 150 °C y después de 30 días el máximo se recorrió hasta una temperatura de 200 °C. Esto es, porque las trampas que se encontraba allí, eran más inestables vaciándose primero y quedando las menos variables.



**Figura 4.4.11 Dosis-respuesta fading 74 μm y 149 μm a 40Gy y 1 kGy.**

De acuerdo a estos resultados, se calculó el porcentaje de decaimiento de la señal TL para cada tamaño de partícula.

Los resultados de las Tabla 4.4.6. y Tablas 4.4.6.1 muestran que para el tamaño de partícula de 74 μm, la señal TL decae más rápidamente que para el tamaño de 149 μm para las dos dosis. El decaimiento de las señales TL fue de tipo exponencial y la ecuación general es del tipo  $Y = A1 * \exp(-x/t1) + y0$  para ambos tamaños de partícula. Donde A1 es el valor inicial de la señal, x es el tiempo que transcurre antes de la lectura de las muestras, y y0 es el valor que tendría la señal en intervalos muy grandes de tiempo. Esto es, después de algún tiempo se puede seguir calculando el fading y saber su valor aproximado.

Las señales para 40 Gy, decae más rápido ya que después de 48 h la señal perdió casi el 50% de su señal, pero para dosis de 1 kGy después de 1 mes la señal perdió cerca del 70%. La disminución de la señal tiene diversas causas entre las que destacan agentes externos como la temperatura y la luz. La disminución de la señal también se puede deber a la disminución de los portadores de carga en los niveles “metaestables” (trampas) antes de hacer la lectura de la señal TL (Ramos Reyes, 2010; Beneitez, et al., 1994; Cruz Zaragoza, et al., 2012).

Por lo tanto la información obtenida de las mediciones TL del fading es muy útil para establecer el tiempo con que se cuenta para detectar al pimentón rojo después de haber sido irradiado y almacenado a temperatura ambiente. Se obtuvieron señales claras y detectables, aunque todavía se puede seguir evaluando por un largo periodo de almacenamiento. El tiempo de espera para aun ser detectado ha sido observado también por otros autores y nuestro resultado está de acuerdo (Bortolin, et al., 2005; Marcazzó, et al., 2012).

**Tabla 4.4.6 Porcentaje de pérdida o fading de la señal TL de Pimentón rojo para los dos tamaños de partícula a temperatura ambiente (28-30°C) con dosis de 40 Gy.**

Tamaño de partícula (µm)	74µm		149µm	
	Señal TL (nC)	% Pérdida	Señal TL (nC)	% Pérdida
Tiempo de espera				
0	1409	0.00	935.6	0.00
3 min	1265	10.22	899.9	3.82
6 min	1285	8.80	846.2	9.56
10 min	1270	9.87	823.6	11.97
15 min	1181	16.18	846.1	9.57
20 min	1206	14.41	849.3	9.22
30 min	1096	22.21	680.1	27.31
1 h	854.9	39.33	611.8	34.61
1.5 h	865.5	38.57	636.6	31.96
2.5 h	782.2	44.49	556.6	40.51
6 h	826.7	41.33	520.1	44.41
12 h	635.8	54.88	470.8	49.68
24 h	585.5	58.45	539.9	42.29
48 h	671.9	52.31	482.7	48.41

**Tabla. 4.4.6.1 Porcentaje de pérdida de la señal TL o fading del Pimentón rojo para ambos tamaños de partícula a temperatura ambiente (25 °C) con 1 kGy.**

Tamaño de partícula (µm)		149µm		
74µm				
Tiempo de espera	Señal TL (µC)	% Pérdida	Señal TL (µC)	% Pérdida
0	143.8	0.00	147.2	0.00
1 h	108.3	24.69	135.2	8.15
2 h	114.7	20.24	141.7	3.74
4 h	97.41	32.26	113.9	22.62
8 h	89.4	37.83	104.2	29.21
12 h	94.53	34.26	108.6	26.22
24 h	51.22	64.38	94.07	36.09
2 días	69.58	51.61	83.11	43.54
4 días	58.58	59.26	57.95	60.63
7 días	54.77	61.91	64.44	56.22
15 días	48.61	66.20	52.3	64.47
20 días	55.71	61.26	69.78	52.60
30 días	44.93	68.76	48.34	67.16

#### 4.4.8 Efecto de la luz verde

Se hizo un seguimiento periódico de la pérdida de señal TL provocado por la exposición de los poliminerales a la luz verde en condiciones de temperatura ambiente y oscuridad.

El decaimiento TL es similar para ambas muestras, (figura 4.4.13) y se ajustan a una regresión exponencial. Para ambos tamaños de partícula existe un comportamiento decreciente de la señal TL con respecto al tiempo, con excepción de los tiempos que mostraron recuperación en sus señales como lo indica la tabla 5.

Al igual que en fading a temperatura ambiente, el decaimiento de las señales TL por luz verde se ajusta a un tipo exponencial. La ecuación es del tipo  $Y = A1 * \exp(-x/t1) + y0$  para

74 y 149  $\mu\text{m}$ . Por lo tanto, se puede seguir calculando la pérdida de la señal en periodos más largos y así conocer el valor aproximado de la pérdida de la señal.

Las curvas de brillo obtenidas se muestran en la figura 4.4.12 Para los dos tamaños de partícula se puede observar que el primer pico, que aparece entre 85 y 90  $^{\circ}\text{C}$  que se atribuye a la presencia de cuarzo, disminuye conforme aumenta el tiempo de exposición, pero el máximo se mantiene en la misma temperatura hasta desaparecer a los 90 min para el tamaño de 74  $\mu\text{m}$  y 60 min para 149  $\mu\text{m}$ .

Este efecto se interpreta como la liberación de las cargas de las trampas o de los centros de recombinación por acción de la luz verde. Esto sugiere que la luz verde afecta de igual manera a todas las trampas generadas por la radiación ionizante a la que se sometieron los poliminerales al irradiarlos.

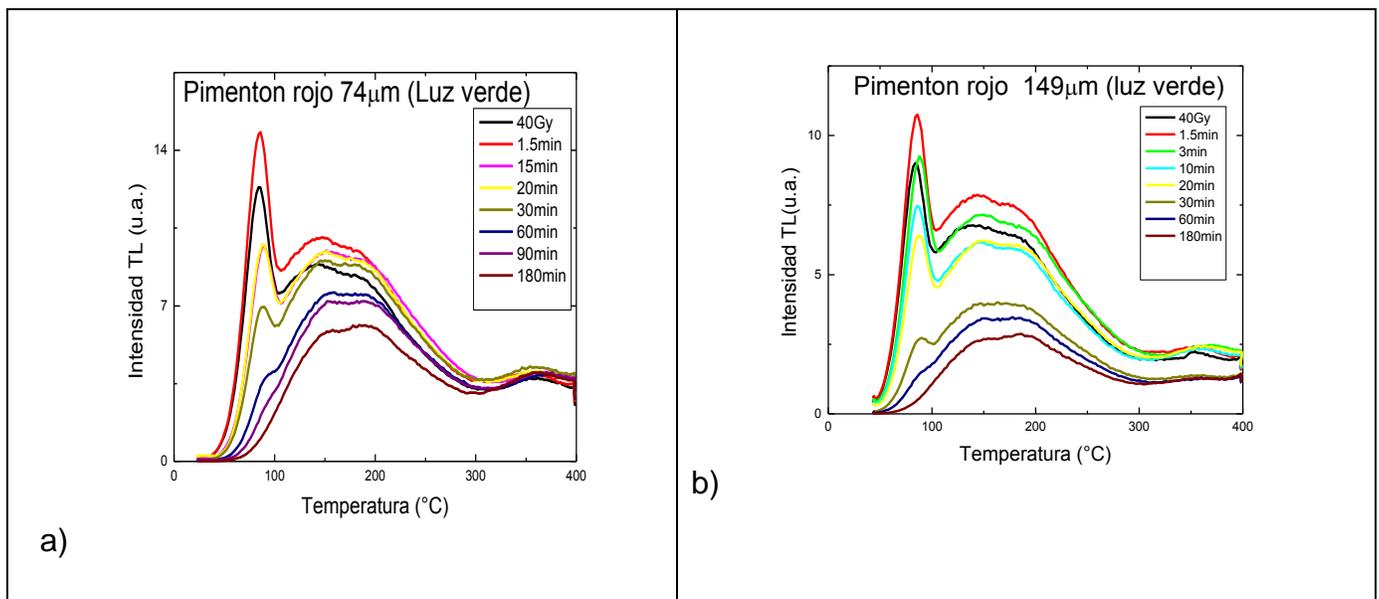
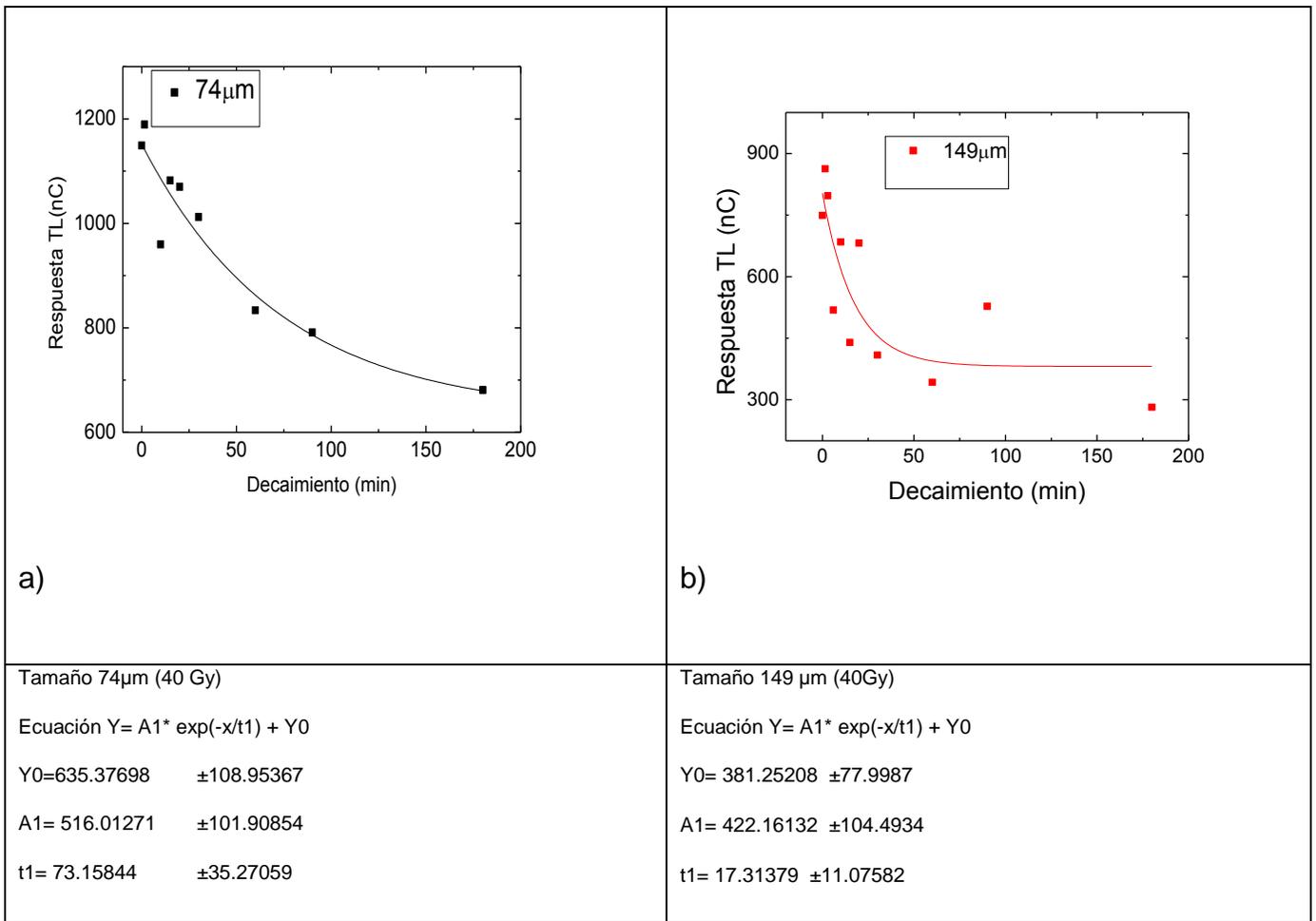


Figura 4.4.12 Curvas de brillo por efecto de luz verde tamaño de grano de a) 74  $\mu\text{m}$  y b) 149  $\mu\text{m}$ .



**Figura 4.4.13 Dosis-respuesta de luz verde tamaño a)74 μm y b)149 μm.**

**Tabla 4.4.8 Porcentaje de pérdida de la señal TL de Pimentón rojo para los dos tamaños de partícula por efecto de luz verde con una dosis de 40 Gy.**

Tamaño de partícula ( $\mu\text{m}$ )		Señal TL		
		74 $\mu\text{m}$		149 $\mu\text{m}$
Tiempo de espera (min)	Señal TL (nC)	% Pérdida	(nC)	% Pérdida
0	1149	0.00	749	0.00
1.5	1189	-3.48*	862.7	-15.18*
3	904.2	21.31	797.3	-6.45*
6	762.9	33.60	518.3	30.80
10	959.9	16.46	684.5	8.61
15	1082	5.83	439.4	41.34
20	1070	6.88	682.1	8.93
30	1012	11.92	408.9	45.41
60	833.5	27.46	342.5	54.27
90	791	31.16	527.7	29.55
180	681.1	40.72	281.8	62.38

\*El signo negativo se debe al aumento de la señal

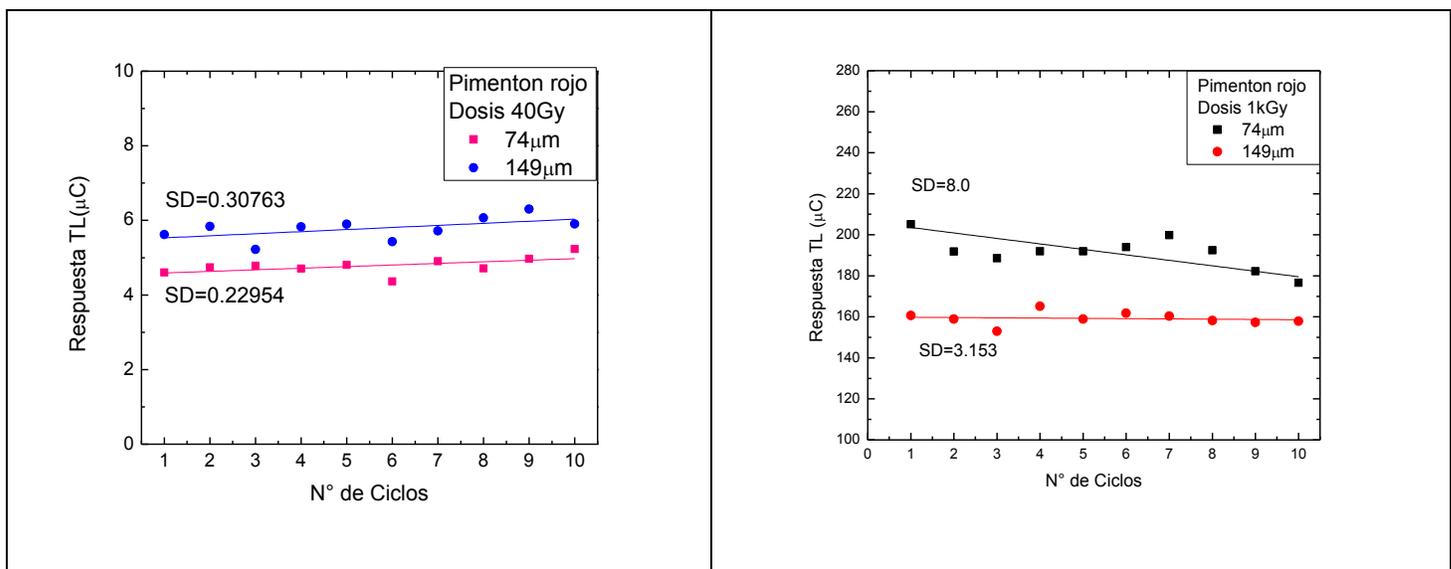
El tamaño de partícula de 149  $\mu\text{m}$  tuvo mayor porcentaje de pérdida de la señal TL que el tamaño de 74  $\mu\text{m}$ . Después de 6 minutos de exposición a la luz verde, el tamaño de 74  $\mu\text{m}$  perdió el 33.6% de la señal TL inicial mientras que el tamaño de 149  $\mu\text{m}$  perdió el 30.8% de la señal TL. Sin embargo al cabo de tres horas de exposición a la luz verde, el porcentaje de pérdida de la señal TL de los dos tamaños de partícula que no aumentó demasiado mientras que el tamaño de 74  $\mu\text{m}$  tuvo una pérdida del 40.7% con respecto a la señal original. El de 149 fue 62.38, más del 50%, Esto último indica que a partir de tres horas de exposición a la luz verde, los poliminerales del pimentón siguen perdiendo intensidad en la señal TL pero de manera menos acelerada que durante las primeras tres horas. Ya que generalmente no todas las trampas pueden ser desalojadas totalmente por estimulación óptica. La pérdida mayor de la señal en el tamaño 149  $\mu\text{m}$  probablemente se debe a los restos orgánicos todavía presentes en esa muestra.

#### 4.4.9 Reproducibilidad de las señales

Con la finalidad de determinar la estabilidad de las señales TL y saber si se puede usar como dosímetro. Se realizaron medidas de reproducibilidad de las señales a dos diferentes dosis.

Las reproducibilidad de las señales se hicieron para ambos tamaños de partícula, sometidos a una dosis baja y otra alta; la dosis baja fue de 40 Gy, mientras que la dosis alta fue de 1 kGy. Se escogió esta última dosis de 1 kGy, porque como se mencionó anteriormente, es la dosis que se utiliza para desinfectar.

Se graficaron las señales obtenidas para cada ciclo y tamaño de partícula (figuras 4.4.14), se hizo un ajuste de datos para conocer la dispersión entre los puntos, y se encontró una desviación muy buena para 40 Gy de 0.3 y 0.22 para 149 y 74  $\mu\text{m}$  respectivamente.



**Figura 4.4.14 Reproducibilidad de la señal TL a 40 Gy y 1 kGy.**

Se puede ver que al aumentar la dosis, la dispersión de los datos también aumenta. Para la dosis de 1 kGy los poliminerales de 149  $\mu\text{m}$  presentan mejor reproducibilidad, ya que su desviación es de 3.15, y de 8.0 para 74  $\mu\text{m}$ . No obstante los dos tamaños de partícula muestran buena reproducibilidad a ambas dosis; inclusive están dentro del rango para ser utilizados como dosímetros en productos industriales porque la desviación de éstos puede ser de hasta 15% (Calderón, 2000).

En las dosis altas, se puede observar que el tamaño de 74  $\mu\text{m}$  después de varias irradiaciones la señal va decayendo, no es significativo ya que la desviación está aún por debajo del 15%, y puede usarse como dosímetro, pero se tiene que hacer más mediciones a dosis más altas para saber si existe un límite, en el que ya no sea posible que este material se utilice como dosímetro.

## CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

Es muy común irradiar hierbas y especias para su desinfestación y sanitización, de aquí la importancia de tener un método adecuado para la identificación de alimentos tratados con radiación. Los resultados en esta tesis muestran que la termoluminiscencia (TL) es un método adecuado para la detección de tratamiento con radiación ionizante del pimentón rojo.

Los poliminerales extraídos del pimentón rojo fueron identificados por espectroscopía SEM-EDS, mostrando que el principal componente es el cuarzo y elementos que generalmente lo acompañan como feldespato sódico-cálcico y potásico, así como otros iones impurezas, los cuales estarán presentes dependiendo del tamaño de partícula, el ión Mg estaba presente en 149  $\mu\text{m}$ , mientras que en 74  $\mu\text{m}$  en lugar de este elemento se encontró Ti. La sensibilidad termoluminiscente muestra incremento cuando se aumenta la concentración de iones titanio, por lo que podemos decir que el tamaño de 74  $\mu\text{m}$  presenta mejor sensibilidad para estos experimentos respecto al tamaño de 149  $\mu\text{m}$ , posiblemente, el fading está relacionado con estas impurezas, ya que el tamaño de 149  $\mu\text{m}$  su señal decae más rápido que la señal de 74  $\mu\text{m}$ .

La forma de las curvas de brillo depende de la dosis administrada y la composición de los minerales. En las curvas de brillo se notó un pico a temperaturas mayores, alrededor de 110°C y 320-350°C, que es el característico del cuarzo. Este mineral fue identificado mediante la caracterización de la fracción polimineral utilizando espectroscopia SEM-EDS.

Se calcularon los parámetros cinéticos, el valor de la energía de activación  $E$  y el factor de frecuencia  $s$ . Estos valores se obtuvieron por medio del Método de Levantamiento Inicial (IRM, por sus siglas en Inglés). La energía de activación varía conforme al tamaño de grano. La energía calculada fue  $0.95 \pm 0.06$  eV para 74  $\mu\text{m}$ , y  $0.93 \pm 0.05$  eV cuando es para 149  $\mu\text{m}$ . La frecuencia de escape para los tamaños de grano, fueron:  $s_{74} = 2.25 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$  y  $s_{149} = 1.21 \times 10^{12}$ , valores que están dentro del rango encontrado en la literatura.

El límite de detección para el pimentón rojo fue de 4 Gy, es decir, se puede detectar si la muestra fue irradiada a dosis de 4 Gy o mayores. Para la propuesta en esta tesis de identificación del pimentón rojo irradiado se consideró el criterio de identificación de muestras de la norma europea EN 1788. De acuerdo con esa norma, comparación de las

curvas de brillo entre 150-250°C con el mismo intervalo de temperatura del LiF:Mg,Ti (TLD-100), se encontró que la muestra había sido irradiada incluso a dosis pequeña (0.5 Gy). Por lo tanto, con la propuesta vertida en esta tesis se logró identificar que aun en dosis muy bajas la muestra había sido tratada con radiación.

Sin embargo, para aplicar la norma europea EN1788 consideramos que sería mejor la comparación con una muestra de referencia de cuarzo, porque el pimentón rojo contiene al mismo. Además se ha encontrado que las muestras de especias y condimentos de origen mexicano contienen casi siempre al cuarzo como el mineral mayoritario en la composición inorgánica del mismo. Por lo que el cuarzo podría ser considerado como muestra estándar para la identificación de poliminerales de alimentos irradiados, al que también debe primero evaluarse.

Como característica de material expuesto a la radiación, el polimineral del pimiento rojo presentó una respuesta lineal de 10-40 Gy para ambos tamaños de partícula. A dosis mayores no existe un amplio comportamiento lineal de la respuesta TL, sólo la muestra de 149  $\mu\text{m}$  fue la única que presentó nuevamente región lineal a partir de 300 Gy. En dosis mayores a 400 Gy, las muestras presentaron una zona de saturación que se ve disminuido con el decrecimiento de las señales, por lo que se supone que existe un daño por efectos de la dosis. Sin embargo, existe otra región lineal en ambos tamaños de partícula para dosis altas que va de 0.1-1 kGy. Después de estas dosis el pimentón rojo presentó región de saturación.

Respecto a la estabilidad de las señales por efecto de luz verde y a temperatura ambiente, claramente existe una pérdida de TL conforme avanza el tiempo de exposición; sin embargo la mayor pérdida de la señal fue por efecto de luz verde. La pérdida de la señal a temperatura ambiente es menor por lo que se puede decir que solo afecta las trampas superficiales. La pérdida de la señal a temperatura ambiente a 40 Gy fue de 52.31% para 74  $\mu\text{m}$  en un periodo de 2 días (2,880 minutos) y 48.41% para 149  $\mu\text{m}$  en un periodo igual. En la dosis de 1 kGy que se aplica para retardar procesos fisiológicos, y control de insectos y parásitos en los alimentos, la señal es aún más estable, pues la pérdida de la señal fue de 68.76% y 67.16% después de 30 días para 74 y 149  $\mu\text{m}$  respectivamente. Las expresiones del decaimiento TL permiten también calcular la pérdida de la señal a mayor tiempo posterior

a la irradiación puesto que generalmente, las especias después de ser tratadas por irradiación se almacenan antes de llegar a su destino final.

Se observó de los resultados, que el tamaño de partícula influencia a las señales TL y presumiblemente es debido a las concentraciones de las impurezas que se encontraron mediante espectroscopía SEM-EDS. También se atribuye el comportamiento similar en la pérdida de la señal TL, ésta decae más rápido cuando el tamaño del grano es menor. Sería interesante en otro trabajo a seguir, realizar un estudio sistemático sobre distintas concentraciones de impurezas en tamaños de grano.

Con la finalidad de evaluar la estabilidad de la respuesta TL, considerando una misma dosis y varias ocasiones a las muestras, éstas fueron irradiadas a una dosis de 40 Gy. Presentaron mayor estabilidad, con una desviación estándar de 0.229 para 74 y 0.307 para 149  $\mu\text{m}$ . Lo que indica una variación menor en la señal con respecto a la dosis de 1 kGy que da un margen de  $\pm 8.0$  para 74  $\mu\text{m}$  y para 149  $\mu\text{m}$   $\pm 3.15$ . La variación más grande de 74  $\mu\text{m}$  puede deberse a la posible presencia de trazas de Ti, por lo que va disminuyendo la señal conforme se aumentan las réplicas. Sin embargo la variación sigue siendo aceptable. En esta tesis se ha medido el límite de detección TL de la muestra, reproducibilidad de la señal y su variación ante esta, de manera que el mineral del pimentón rojo pudiera utilizarse como detector de radiación o para fines de dosimetría.

Se puede decir que el fenómeno de Termoluminiscencia es un método efectivo para la detección de alimentos irradiados sólidos como lo son las especias. Comercialmente las hierbas y especias se irradian a menos de 1 kGy para su desinfección y mayor a 10 kGy para sanitización, por lo que permite la detección comercial de hierbas y especias a esas dosis. Sin embargo, en este caso del polimineral del pimentón rojo no se observó linealidad a dosis mayores de 0.6 kGy, pero podría ser de utilidad en dosimetría de alimentos que requieran dosis relativamente bajas (0.5 kGy).

Este método puede considerarse nuevamente en México para reforzar las exportaciones de frutas y especias principalmente, porque la Norma Oficial Mexicana NOM-033-SSA1-1993 ya fue cancelada objetando que no existían métodos de detección para alimentos irradiados y sin mejora de los productos mexicanos. Los productos alimenticios comerciales más irradiados son las especias y condimentos, por lo tanto, es común la irradiación del

pimentón deshidratado, usando radiación gamma; por lo que se debería de reconsiderar nuevamente la NOM-033, especificar métodos de detección como los sugeridos por el Codex Alimentarius y por la FDA para el tratamiento fitosanitario de los alimentos que se exportan e importan en México. Así también se debiera aplicar la norma NOM-055-SCFI/SSA1-2009 para el control y supervisión efectiva por las autoridades sobre el etiquetado de los productos tratados con radiación, pues existen tres irradiadores comerciales en el país que tratan a los alimentos. Ello también daría la oportunidad del derecho al consumidor de elegir entre los productos del mercado y cubrir la laguna normativa que tiene el país.

## REFERENCIAS.

1. Aitken M.J. (1998) *An introduction to optical dating*. Oxford: Oxford Science Publications. Chapters 1 & 7.
2. Alcérreca Sanchez M. I. (2007) *La irradiación de alimentos, su NORMATIVA Y ETIQUETADO*. Contacto Nuclear 48, pp 13-15.
3. ASTM. (1984) *Method for Using the Fricke Dosimeter to Measure Absorbed Dose in Water*, ASTM Standard E1026 (Phyladelphia: American Society for Testing and Materials).
4. AVISO de cancelación de la Norma Oficial Mexicana NOM-033-SSA1-1993, *Bienes y servicios. Irradiación de alimentos. Dosis permitidas en alimentos, materias primas y aditivos alimentarios*, publicada el 3 de julio de 1995. <http://www.salud.gob.mx/unidades/cdi/nom/compi/avican033ssa1.html>
5. Azamar B. (1982) *Dosimetria de las fuetes de irradiación gamma de  $^{60}\text{Co}$  del centro de estudios nucleares, UNAM, Gammabea,-650 y Gammacell-200. (Informe técnico Q-01-82. Departamento de Química CEN-UNAM)*.
6. Beiser A. (1978) *Conceptos de Física Moderna* Cap. 2, Segunda edición, México. McGraw-Hill.
7. Beneitez P., Correcher V., Millán A., Calderón T. (1994) *Thermoluminescence analysis for testing the irradiation of spices*. J. Radioanal. Nucl. Chem. 185 (2), 401- 410.
8. Bortolin E., Bustos Griffin E., Cruz Zaragoza E., De Coste V. & Onori. S. (2005) *Electron paramagnetic resonance detection of Mexican irradiated spices*. International Journal of Food Science and Technology 40, 1-8.
9. Bustos E., Luna P.C., Reyes J. (1987) *Status report on food irradiation*. Mexico. Food Irradiation Newsletter, 11, 2, 48.
10. Chen R. y Kirsh Y. (1981) *Analysis of Thermally Stimulated Processes*, Pergamon Press.
11. Calderón T. (2000) *La irradiación de los alimentos. Principios, realidades y perspectivas de futuro*. (Madrid, España. McGraw-Hill)
12. Chmielewski A., Wojciech M. (2005) *Radiation decontamination of herbs and spices*. NUKLEONIKA 50(4) 179–184.
13. Correcher V., Muñiz L.J., Gómez-Ros J.M. (1998) *Dose dependence and fading effect of the thermoluminescence signals in  $\gamma$ -irradiated paprika*. J. Sci. Food Agricu 76 149-155

14. Cruz Zaragoza E. (1997) *Diversos usos de la fuente de rayos gamma en la UNAM*. Educación Química 8 (1), 8-11.
15. Cruz Zaragoza E. (2004) *“La irradiación de alimentos en otros países y en México”*. María de la Paz Ramos Lara, coordinadora. Experiencia Mexicana en Aceleradores de Partículas. (México: Siglo XXI Editores).
16. Cruz Zaragoza E., Ruiz-Gurrola B., Wachter C., Flores Espinosa T., Barboza Flores M. (2011) *Gamma radiation effects in Coriander (Coriander sativum L) for consumption in Mexico*. Revista Mexicana de Física, S 57 (1), 80-86.
17. Cruz Zaragoza E., Marcazzó J., Chernov V. (2012) *Photo- and thermally stimulated luminescence of polyminerals extracted from herbs and spices*. Radiation Physics and Chemistry, doi:10.1016/j.radphyschem.2012.01.024
18. Dekker, J., Adrianus. (1968) *Solid state physics*. (Englewood Cliffs, N.J.: Prentice-Hall, Inc.).
19. Delincée H. (1998) *Detection of food treated with ionizing radiation*. Trends in FoodScience and Technology 9.73-82
20. Díaz Hernández R. R. (1976) *Comparación entre los dosímetros de Fricke, Fricke modificado y el Acrílico Rojo, para su uso en fuentes de irradiación industrial* (Tesis de licenciatura, Facultad de Química, UNAM, México, D.F.)
21. EN 1788 (2001) *Thermoluminescence detection of irradiated food from which silicate minerals can be isolated*. European Committee for Standardization, Brussels, Belgium
22. Estrada Garcia A. (2004) *Método y Caracterización del TLD-100 como detector de Ultravioleta*. (Tesis de licenciatura, Facultad de Ciencias, UNAM, México, D. F.)
23. Favalli A., Furetta C., Cruz Zaragoza E. & Reyes A. (2006) *Computerized glow curve deconvolution of thermoluminescent emission from polyminerals of Jamaica Mexican flower*. Radiation Effects and Defects in Solids Vol. 161, 10 591-602.
24. FAO/IAEA. Division of Atomic Energy in Food and Agriculture. (1970). *Training Manual on Food Irradiation Technology and Techniques*. Technical Reports Series No. 114. (Vienna: FAO/IAEA) .
25. FAO/OIEA/OMS. (1999) *Informe de grupo mixto. Irradiación en dosis altas: salubridad de los alimentos irradiados con dosis mayores de 10 kGy*. OMS, Serie de Informes técnico 890; Ginebra.

26. Furetta C. (2003) *Handbook of Thermoluminescent*, World Scientific.Singapur
27. Furetta C., Weng P. (1998) *Operational Thermoluminescence Dosimetry*. World Scientific. Singapur.
28. FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION of the United Nations: *essential documents, statistics, maps and multimedia resources*, FAO, [En línea] (Actualizado al 12de marzo de 2011). Disponible en: (<http://faostat.fao.org/site/339/default.aspx>)
29. Fricke H., Hart E.J. (1966) *Chemical dosimetry*. In "Radiation Dosimetry" (F.H. Attix, W.C. Roesch, eds.), 2<sup>nd</sup> Ed., 2,167-239. Academic Press
30. Fricke H., Morse Am., Roentgenol J. (1927) 18, 430 Mag Phil, (1929) 7, 129 Fricke H. & Hart E.J. (1935) Chem. Phys. Vol. 3, pag 60
31. Galway Andrew K. (1967) *Chemistry of Solids, An introduction to the chemistry of solids and solid surfaces*.(London: Chapman and Hall LTD) .
32. García Sosa I. Ma. (1974) *Química de una fuente de irradiación de alta actividad de cobalto-60* (Tesis de licenciatura, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Veracruzana, Orizaba Veracruz)
33. Garlick G.F.J., Gibson A.F. (1948) *The electron trap mechanism of luminescence in sulphide and silicate phosphors*. Proc. Roy. Soc. A 60 574-590
34. Gómez Ros J. M., Furetta C., Cruz Zaragoza E., Lis M., Torres A., Monsivais G. (2006) *Dose dependence and thermal stability of the thermoluminescence emission in inorganic dust from mint and chamomile*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research (A) 566, 727-732. Disponible en: [www.elsevier.com/locate/nimadoi:10.1016/j.nima.2006.08.113](http://www.elsevier.com/locate/nimadoi:10.1016/j.nima.2006.08.113)
35. Goresline H.E., Ingram M., Macúch P., Mocquot G., Mossel D. A. A., Niven C. F., Tatcher F.S. (1964) *Tentative classification of food irradiation processes with microbiological objectives*. Nature, 204,237.
36. Gray L.H., Read J. (1936) *An ionization method for the absolute measurement of gamma-ray energy*. Proc. Roy. Soc., Ser. A 156,578.
37. Guzmán S., Ruiz Gurrola B., Cruz Zaragoza E., Tufiño A., Furetta C., Favalli A. & Brown F. (2011) *Study of the glow curve structure of the minerals separated from black pepper (Piper nigrum L.)*, Radiation Effects and Defects in Solids, 166:4, 288- 296

38. Heide L., Guggenberger R & Werner Bögl K. (1990) *Applications of Thermoluminescence Measurements To Detect Irradiated Strawberries*. J. Agric. Food Chem. 38, 12, 2160-2163.
39. Hirneisen K.A., Black E.P., Cascarino J.L., Fino V.R., Hoover D.G., Kniel K.E. (2010) *Viral inactivation in Food: A review of traditional and novel food-processing technologies*. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety 9, 3-20
40. Hurlbut Cornelius S. (1997) *Manual de Mineralogía*. (México: Edit. Reverté, 14ª edición)
41. ICGFI, FAO/IAEA (1999) *Facts about food irradiation*. A series of Fact Sheets from International Consultive Group on Food Irradiation ICGFI. (England: World Links/Vienna).
42. International Commission on Radiation Units and Measurements, (ICRU). (1980) *Radiation Quantities and Units*. ICRU Report 33 Washington, D.C.
43. International Metals, Inc. <http://es.rtiintl.com/sem-eds.html> (octubre 2011).
44. Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares  
 a. *CANCELACION DE LA NOM-033-SSA1-1993 "BIENES Y SERVICIOS. IRRADIACION DE ALIMENTOS. DOSIS PERMITIDAS"* Disponible en: [http://www.inin.gob.mx/notasimportantes/NoticiasCancelaci%C3%B3nNorml\\_Sep05.pdf](http://www.inin.gob.mx/notasimportantes/NoticiasCancelaci%C3%B3nNorml_Sep05.pdf) (Noviembre 2011).
45. Iturbe J.L (2001) *Fundamentos de radioquímica*, Universidad Autónoma del Estado de México.
46. Kaempffer, R. (2005) *"Utilización de radiación ionizante como método de eliminación de microorganismos patógenos en nuggets de pollo"*, Nanotecnica, núm. 24, pp. 1-8.
47. Norma Oficial Mexicana PROY-NOM-051-SCFI/SSA1-2009-*Especificaciones generales de etiquetado para alimentos y bebidas no alcohólicas preenvasados-Información comercial y sanitaria*. México, 2009.
48. Kitis C., Cruz-Zaragoza E., Furetta C. (2005) *Thermoluminescence properties of Chile Guajillo (paprika) Mexicano*. *Applied Radiation and Isotopes* N°63 247-254.
49. MAFF, Ministry of Agriculture Fisheries, Foods, (1993) *MAFF validated methods for the analysis of foodstuffs, V27, Detection of irradiated herbs and spices: Scottish Universities Research and Reactor Centre Procedure for thermoluminescence detection of irradiated*

*herbs and spices using renormalized separated minerals*. J. Assoc. Publ. Analysts 29, 187-200.

50. Marcazzó J.; Cruz-Zaragoza E., Montiel L., Chernov V., Calderón T. (2012) Thermoluminescence characteristics of the irradiated minerals extracted from red pepper (*Capsicum annuum L.*) spice. Enviado a la Revista Mexicana de Física, 2012.

51. Martin A, Harbison S.A. (1979) *An introduccion to radiation protection*. London. Chapman and Hall.

52. McKeever S.W.S. (1985) *Thermoluminescence of solids* (Cambridge: Cambridge University Press)

53. McKeever S.W.S., Moskvich M., Townsend P.D. (1995) *Thermoluminescence Dosimetry Materials: Properties and Uses* (England: Nuclear Technology Publishing)

54. McLaughlin W.L., Boyd A. W., Chadwick K.H., McDonald J.C., and Miller A. (1989) *Dosimetry for Radiation Processing*. London: Taylor & Francis.

55. Miller A. & McLaughlin W. (1981) *Evaluation of Radiochromic Dye Films and other Plastic dose Meters under Radiation Processing Conditions*. Technical Reports Series No. 205. High-Dose Measurements in Industrial Radiation Processing. International Atomic Energy Agency. Viena. pp 119-137

56. Molins R. (2004) *Irradiación de los alimentos. Principios y aplicaciones*. (Zaragoza España: Editorial Acirbia, S.A)

57. Montiel Espinoza, L. (2008) *Caracterización termoluminiscente e influencia de dosis altas en pimentón rojo (Capsicum annum L.) irradiado*. (Tesis de licenciatura, Facultad de Química, UNAM, México, D. F.)

58. Namesny V. A. (2006) *Pimientos*, segunda edición, ediciones de horticultura. España

59. National Nutrient Database for Standard Reference USDA. Disponible en: [http://www.nal.usda.gov/fnic/cgi-bin/nut\\_search.pl?pepper](http://www.nal.usda.gov/fnic/cgi-bin/nut_search.pl?pepper) (septiembre 2011).

60. Navarrete J & Cabrera L. (1993). *Introducción al estudio de los radioisótopos*. Segunda edición, UNAM, México. Pp 13-17, 23.

61. *NORMA GENERAL DEL CODEX PARA LOS ALIMENTOS IRRADIADOS*, CODEX STAN 106-1983. REV. 1-2003. Roma, 2003.

62. NMX-F-001-1982. ALIMENTOS. ESPECIAS Y CONDIMENTOS. PIMENTON. FOODS SPICES AND CONDIMENTS. PAPRIKA. NORMAS MEXICANAS. DIRECCIÓN GENERAL DE NORMAS.
63. Peter K.V. (2001) *Handbook of herbs and spices*. Woodhead Publishing Limited. Cambridge, England.
64. Pineda Calzada S. (2004) *Detección termoluminiscente de alimentos (Chile guajillo y oregano) procesados por radiación ionizante*. (Tesis de licenciatura, Facultad de Química, UNAM, México, D. F.)
65. Piña G. (1988). *Radiation research and processing in Mexico*. A III-Newletter, 19,159.
66. Sears F. W., Zemansky M. W., et al. (1999) *Física Universitaria Vol. II*. Novena edición, Editorial Pearson-education. México.
67. Sistema de Información Arancelaria Vía Internet- SIAVI (2011). Disponible en:<http://www.economiasnci.gob.mx:8080/siaviWeb/subPartidaAction.do?tigie=090412&pape r=cm1exp>
68. Spinks J.W.& Woods R.J. (1990) *Introduction to Radiation Chemistry*. John Wiley and Sons. Inc. pp. 95-109
69. Ramos Reyes, E. (2010) *Respuesta Termoluminiscente de la mejorana (Origanum majorana) irradiada y su detección ante factores ambientales*. (Tesis de licenciatura, Facultad de Química, UNAM, México, D. F.)
70. Rendell H.M., Townsend P.D., Wood R.A., Luff B.J. (1994) *Thermal treatment and emission spectra of TL from quartz*. Radiation Measurements 23 441.
71. Sádecká J. (2007) *Irradiation of Spices – a Review*. Food Research Institute, Bratislava, Slovak Republic Vol. 25, No. 5:pp 231–242.
72. Teuffer Zuñiga C. (2005) *Dependencia termoluminiscente con el tamaño de partícula en alimentos ionizados por radiación*. (Tesis de licenciatura, Facultad de Química, UNAM, México, D. F.)
73. TufiñoVázquez A. (2007) *Detección termoluminiscente de pimienta negra (Pipernigrum L.) y pimentón rojo (Capsicum annum L.) expuesto a radiación gamma*. (Tesis de licenciatura, Facultad de Química, UNAM, México, D. F.)

74. United Nations Environment Programme (UNEP) (2000) The Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer.
75. Vas K. (1978) *Elaboración de normas internacionales para los alimentos irradiados*. OIEA BOLETIN. Vol. 20, N°5.
76. Vértes A., Kiss I. (1987) *Nuclear Chemistry* Cap.4. Elsevier, Amsterdam.

# ANEXOS

## ANEXO 1.

Tamaño de partícula		74 "a"			74 "b"			149 "a"			149 "b"		
Dosis (Gy)	Señal TL de fondo(nC)	Señal TLi(nC)	TLi/TLf	Señal TL de fondo(nC)	Señal TLi(nC)	TLi/TLf	Señal TL de fondo(nC)	Señal Tli(nC)	TLi/TLf	Señal Tlni(nC)	Señal Tli(nC)	TLi/TLf	
	0.5		32.49	0.29		31.95	0.28		40.9	0.37		43.91	0.65
1		58.95	0.53		86.02	0.74		99.72	0.90		85.68	1.27	
2		94.71	0.86		115.3	0.99		97.64	0.88		63.62	0.95	
3		119.1	1.08		120.8	1.04		110.8	1.00		81.04	1.20	
4		138.3	1.25		147	1.27		138.1	1.24		113.6	1.69	
5		144.8	1.31		158.8	1.37		162.9	1.46		125.3	1.86	
6		160.6	1.45		167.4	1.44		183.9	1.65		159.6	2.37	
8	110.6	207.4	1.88	116	220	1.89	111	247.3	2.22	67.26	160.8	2.39	
10		169.5	1.53		254.5	2.19		291.9	2.63		198.3	2.95	
15		259.8	2.35		341	2.94		400.7	3.60		295.6	4.39	
20		421.5	3.81		442.8	3.81		552.4	4.97		399.8	5.94	
30		569.3	5.15		606.6	5.22		791.8	7.12		567.7	8.44	
40		705.7	6.38		755.7	6.51		979.8	8.81		682.7	10.15	
50		816.4	7.38		965.4	8.32		1153	10.37		593.8	8.83	
60		959.5	8.68		712.7	6.14		1114	10.02		640.8	9.53	
70		1034	9.35		981.3	8.45		798.7	7.18		762	11.33	
100		1489	13.46		1607	13.84		1341	12.06		995.8	14.81	
55		1443	13.05		1275	10.99		1694	15.26		1114	16.56	
60		1501	13.57		2062	17.78		2492	22.45		1131	16.82	
70		1790	16.18		1531	13.20		1269	11.43		1442	21.44	
80		1902	17.20		1979	17.06		1614	14.54		1501	22.32	
90		3742	33.83		2408	20.76		1694	15.26		2194	32.62	
100		4404	39.82		3549	30.59		3528	31.73		2675	39.77	
120		2516	22.75		2808	24.21		2981	26.86		2233	33.20	
140		2730	24.68		4171	35.96		3087	27.81		2442	36.31	
160		6287	56.84		5121	44.15		3351	30.19		2616	38.89	
180		7383	66.75		5569	48.01		5341	48.12		4995	74.26	
200		6656	60.18		7569	65.25		6742	60.63		6235	92.70	
250		7165	64.78		8034	69.26		8758	78.76		6582	97.86	
300		11100	100.36		9477	81.70		11290	101.53		7790	115.82	
350		13390	121.07		11990	103.36		12660	113.85		10120	150.46	
400		16530	149.46		16340	140.86		14500	130.40		11340	168.60	

450	13340	120.61	15420	132.93	18590	167.18	13190	196.10
500	16210	146.56	15770	135.95	15770	141.82	13170	195.81
600	14050	127.03	21690	186.82	18900	169.96	15490	230.30
700	23030	208.23	30150	259.69	23140	208.09	17160	255.13
800	24420	220.80	36260	312.32	25380	228.24	19650	292.15
900	26780	242.13	38130	328.42	30530	274.55	23870	354.89
1000	28070	253.80	37020	318.86	33560	301.80	24580	365.45

---

## Anexo 2.

### Calculo del error para la frecuencia de escape.

Por medio del método propagación de errores se calculó el error de  $s$  para cada tamaño de partícula del polimineral de pimentón rojo. A partir de la siguiente ecuación es posible calcular el error al resolver las derivadas parciales.

$$\Delta s = \left| \Delta E \left( \frac{\partial s}{\partial E} \right) \right| + \Delta T_m \left| \frac{\partial s}{\partial T_m} \right| \dots \dots \dots (1)$$

Donde los siguientes valores corresponden a los valores obtenidos del tamaño de partícula de  $74\mu\text{m}$  para la frecuencia de escape  $s$ , energía de activación ( $E$ ), así como el promedio de la temperatura máxima ( $T_m$ ) correspondiente al primer pico de la curva de brillo y el valor de la constante de Boltzman ( $k$ ).

$$s = 2.25 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$$

$$E = 0.95 \text{ eV} \pm 0.06$$

$$T_m = 89^\circ \text{C} = 362 \text{K} \pm 2.3$$

$$k = 8.62 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$$

considerando la expresión (1), se puede derivar respecto de la energía de activación y luego la variación de la temperatura ( $T_m$ ), obteniendo:

$$\frac{\partial s}{\partial E} = \left[ -\frac{kT_m^2}{\beta} * \frac{1}{E^2} * \exp^{-\frac{E}{kT_m}} \right] + \left[ \frac{kT_m^2}{\beta E} * \exp^{-\frac{E}{kT_m}} * \frac{1}{kT_m} \right] \dots \dots \dots (2)$$

$$\frac{\partial s}{\partial T_m} = \left[ \frac{2kT_m}{\beta E} * \exp^{-\frac{E}{kT_m}} \right] + \left[ \frac{kT_m^2}{\beta E} * \exp^{-\frac{E}{kT_m}} * \frac{E}{kT_m^2} \right] \dots \dots \dots (3)$$

Sustituyendo valores en las ecuaciones (2) y (3) se tiene

$$\text{De (2): } -1.6515 \times 10^{-11}$$

$$\text{Y de (3) } 3.1574 \times 10^{-13}$$

y haciendo la suma de la ec. (1) se encuentra el valor del error asociado para el factor  $s$ :

$$\Delta s = 006(1.65 \times 10^{-13}) + 2.3(3.157 \times 10^{-36}) = 1.717 \times 10^{-12}$$

El valor obtenido para el error de  $s$  es despreciable, ya que, el valor del parámetro de frecuencia es de  $s = 2.25 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ .

De la misma forma se obtiene el valor de error de  $s$  para  $149 \mu\text{m}$ . Las constantes para este tamaño de grano son:

$$s = 1.21 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$$

$$E = 0.93 \text{ eV} \pm 0.05$$

$$T_m = 91^\circ \text{C} = 364 \text{K} \pm 3.3$$

$$k = 8.62 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$$

De la ecuación (2):  $-2.7142 \times 10^{-11}$

Y de la ecuación (3) :  $7.1605 \times 10^{-14}$

Entonces el valor de  $\Delta s$  calculado es:

$$\Delta s = 1.6 \times 10^{-12} \text{ para el tamaño de } 149 \mu\text{m}.$$