



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

**ANÁLISIS DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS DE CURVAS
TERMOLUMINISCENTES DE MINERALES CONTENIDOS EN ALIMENTOS
IRRADIADOS MEDIANTE UNA CINÉTICA DE ORDEN GENERAL**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICA DE ALIMENTOS

PRESENTA

JESSICA GUTIERREZ SILVESTRE

ASESOR DE TESIS

DR. JESUS ROMAN LOPEZ



Ciudad Universitaria, CDMX, 2022



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: JUAN MANUEL DIAZ ALVAREZ
VOCAL: Profesor: ESMERALDA PAZ LEMUS
SECRETARIO: Profesor: JESUS ROMAN LOPEZ
1er. SUPLENTE: Profesor: ALEJANDRO RAFAEL ZAVALA RIVAPALACIO
2do. SUPLENTE: Profesor: RODOLFO FONSECA LARIOS

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: UNIDAD DE IRRADIACIÓN Y SEGURIDAD RADIOLÓGICA DEL INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES, UNAM.

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Jesús Román López

SUSTENTANTE:

Jessica gutierrez

Jessica Gutiérrez Silvestre

DEDICATORIAS

A mis padres,

A mis hermanos Francisco (†), Miguel Iván (†), Martin, Gris.

ÍNDICE GENERAL

	Página
RESUMEN	1
INTRODUCCIÓN	3
1.1 Planteamiento del tema	3
1.2 Justificación del tema.....	5
1.3 Objetivos.....	6
1.3.1 Objetivo general	6
1.3.2 Objetivos específicos	6
1.4 Hipótesis	6
MARCO TEÓRICO	7
2.1 Generalidades de los alimentos	7
2.1.1 <i>Capsicum annuum L.</i>	7
2.1.2 <i>Theobroma cacao L.</i>	9
2.1.3 <i>Arachis hypogaea L.</i>	11
2.2 Minerales en alimentos	13
2.2.1 Silicatos.....	13
2.2.1.1 Tectosilicatos (feldespatos y cuarzos)	14
2.3 Irradiación de alimentos	17
2.3.1 Historia	17
2.3.1.1 A nivel mundial	17
2.3.1.2 En México.....	19
2.3.2 Definición de irradiación de alimentos.....	21
2.3.3 Ventajas y desventajas	21
2.3.4 Proceso de irradiación en alimentos	24
2.3.4.1 Unidad de dosis absorbida	24
2.3.4.2 Fuentes de radiación ionizante	24
2.3.4.3 Interacción de la radiación con la materia y radiólisis del agua	26

2.3.4.4 Inocuidad de los alimentos irradiados.....	29
2.4 Detección de alimentos irradiados.....	32
2.4.1 Termoluminiscencia y teoría de bandas del sólido cristalino	36
2.5 Cinética del fenómeno de termoluminiscencia.....	38
METODOLOGÍA	41
3.1 Deconvolución computarizada de la curva TL (CGCD)	41
3.1.1 Primer orden.....	42
3.1.2 Segundo orden.....	44
3.1.3 Orden general	46
3.2 Uso de la aplicación DecMet	49
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	52
4.1 Respuesta TL.....	52
4.2 CGCD de chile ancho, chile chipotle, cacao y cáscara de cacahuete.....	57
4.3 Comportamiento de los parámetros cinéticos.....	64
4.4 Proceso luminiscente involucrado en la formación de la curva TL	69
CONCLUSIONES.....	72
REFERENCIAS	74

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1 Esquema representativo de los feldespatos dependiendo de su composición. Adaptado de Rodas (2021)	15
Fig. 2 Proyección de la red de α -cuarzo a lo largo de su eje c que muestra grandes canales de simetría tríada. La estructura cristalina está conformada por un prisma hexagonal (m) y formas romboédricas (r, z) inclinadas hacia el eje c. En una proyección perpendicular al eje c, el cuarzo α exhibe canales más grandes de simetría de tríada delineados por la posición de seis hélices trigonales de tetraedros de SiO_4 . Adaptado de Preusser et al. (2009)	16
Fig. 3 Interacción de radiación gamma con la materia - Un fotón de energía E_γ que incide desde la izquierda interacciona con un electrón de un átomo en la materia, dispersándolo en un ángulo θ con energía cinética T . El fotón disperso E_γ' sale en un ángulo ϕ en el lado opuesto. La energía y el impulso se conservan. Adaptado de Moreira y Castell-Perez (2021)	27
Fig. 4 Ionización del agua durante la irradiación de alimentos. Se muestra la formación de los radicales libres primarios como el hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) y el hidrógeno ($\bullet\text{H}$), altamente reactivos que pueden producir compuestos aún más reactivos como el peróxido de hidrógeno (H_2O_2). Adaptado de Ahn et al. (2017)	28
Fig. 5 Símbolo indicativo de que un producto alimenticio ha sido tratado con radiaciones ionizantes. Adaptado de FDA (2016)	31
Fig. 6 Diagrama de clasificación del proceso luminiscente de acuerdo al parámetro τ_c . Dónde τ_c se define como el tiempo transcurrido entre la absorción de la energía y la emisión de luz	36
Fig. 7 Diagrama de bandas de energía para explicar el fenómeno de termoluminiscencia. Se muestra la excitación electrónica por efecto de la radiación y la emisión luminosa termoestimulada	37
Fig. 8 Pantalla en la carpeta de documentos que muestra el ícono de la aplicación DecMet	50
Fig. 9 a) Interfaz gráfica de la aplicación utilizada en las deconvoluciones de curvas TL de minerales de los alimentos estudiados, b) Curva TL antes de iniciar la deconvolución, c) Deconvolución de la curva TL de cáscara de cacahuete irradiado a 5 Gy. Se muestra el ajuste de la curva TL experimental y los parámetros cinéticos obtenidos en cada pico	

termoluminiscente y d) Pantalla en la carpeta de documentos que muestran los tres archivos guardados de manera automática	51
Fig. 10 Comportamiento de las curvas TL de minerales de a) chile ancho, b) chile chipotle, c) cacao y d) cáscara de cacahuate mexicanos expuestos a diferentes dosis de radiación gamma	55
Fig. 11 Decaimiento TL de minerales expuestos a radiación gamma a 750 Gy de a) chile ancho, b) chile chipotle y d) cáscara de cacahuate y a 500 Gy para c) cacao, almacenados a temperatura ambiente, en la oscuridad, por diferentes periodos de tiempo	56
Fig. 12 Análisis por CGCD asumiendo el modelo de cinética de orden general para minerales de a) chile ancho y b) chile chipotle expuestos a dosis de 5, 100, 750 y 5000 Gy de radiación gamma	58
Fig. 13 Análisis por CGCD asumiendo el modelo de cinética de orden general para minerales de a) cacao y b) cáscara de cacahuate expuestos a dosis de 5, 100, 750 y 5000 Gy de radiación gamma	59
Fig. 14 Análisis por CGCD asumiendo el modelo de cinética de orden general para minerales de a) chile ancho y b) chile chipotle expuestos a 750 Gy de radiación gamma y almacenados por 1, 3, 120 y 960 h a temperatura ambiente en la oscuridad	61
Fig. 15 Análisis por CGCD asumiendo el modelo de cinética de orden general para minerales de a) cacao y b) cáscara de cacahuate expuestos a 500 y 750 Gy, respectivamente, de radiación gamma y almacenados a temperatura ambiente, en la oscuridad, por diferentes periodos de tiempo	63
Fig. 16 Esquema de bandas de energía en minerales de cacao irradiado con fotones gamma. Donde T_E = Trampas para electrones, T_H = Trampas para huecos y CR= Centros de recombinación o también llamados centros luminiscentes	69
Fig. 17 a) Emisión luminosa termoestimulada en minerales de cacao irradiado. Los valores de la energía de activación están dadas en eV, C=cuarzo y F=feldespatos, b es el orden de cinética; la flecha hacia arriba y abajo indica el re-atrapamiento de electrones y b) Curva TL con ocho picos asociados al número de trampas presentes. Se muestran las temperaturas en °C de los máximos de los picos TL	71

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Ventajas y desventajas de la irradiación como método de conservación en alimentos	23
Tabla 2. Dosis de irradiación para el procesamiento de alimentos	24
Tabla 3. Características de las fuentes de radiación ionizante	25
Tabla 4. Métodos analíticos para la detección de alimentos post-irradiación	33
Tabla 5. Fenómenos de luminiscencia. Clasificación de acuerdo a la energía absorbida por el electrón	35
Tabla 6. Resultados del análisis por CGCD evaluados en las curvas TL de minerales. Se muestran las medias de los valores obtenidos expuestos desde 5 a 5000 Gy de radiación gamma en cada pico	66
Tabla 7. Resultados del análisis por CGCD evaluados en las curvas TL de minerales almacenados durante 1 h y aproximadamente 41 d	68
Tabla 8. Resultados del análisis por CGCD evaluado en la curva TL del mineral de cacao expuesto a 5 Gy de radiación gamma	70

RESUMEN

La irradiación como método de conservación de alimentos consiste en la aplicación de radiación ionizante para lograr ciertos objetivos deseados, esta tecnología no altera las propiedades nutricionales de los alimentos ni los hace radiactivos. Existen diversos métodos para detectar alimentos irradiados, el presente trabajo se enfoca en el método de termoluminiscencia (TL). Cuando un alimento es irradiado, los electrones de la banda de valencia de los minerales (tectosilicatos) presentes en la matriz alimentaria absorben dicha radiación y saltan a la banda de conducción donde se recombinan de forma inmediata. Otros, sin embargo, quedan atrapados en los defectos de la red cristalina, que son niveles de energía metaestables que existen entre la banda de valencia y la banda de conducción. El método de termoluminiscencia eleva la temperatura del mineral, de forma que los electrones atrapados en las trampas son excitados y se recombinan en los centros luminiscentes. En esta recombinación se emite luz, la cual es medida por un tubo fotomultiplicador. El lector de TL, a través de la luz que recibe el tubo fotomultiplicador, manda señales al microprocesador que las procesa y obtiene la intensidad TL en función de la temperatura del mineral, que se le denomina curva TL.

En esta tesis se analizaron las curvas TL de minerales de chile ancho y chipotle, cacao y cáscara de cacahuate mexicanos irradiados con fotones gamma; para establecer la influencia de la dosis y el tiempo de almacenamiento sobre los parámetros cinéticos del mineral. En primer lugar, se estudió la respuesta termoluminiscente de los minerales. Se observó que el aumento de la intensidad TL es dependiente de la dosis absorbida y con el incremento de la dosis el máximo de la curva TL se corre hacia temperaturas bajas en los minerales de chile ancho y chipotle y cáscara de cacahuate. En las muestras de cacao el máximo se situó en 140 °C y es independiente de la dosis de irradiación. En cuanto al tiempo de almacenamiento, existe una pérdida de la intensidad TL con el paso del tiempo por efecto de la temperatura ambiente y un corrimiento del máximo a temperaturas altas en los cuatro alimentos. La

forma, la posición del máximo y la intensidad en la curva TL pueden utilizarse para identificar de manera rápida y cualitativa alimentos irradiados.

El análisis cinético se realizó por deconvolución computarizada de la curva TL (CGCD) usando la aplicación DecMet, asumiendo una cinética de orden general, para determinar los parámetros cinéticos como la energía de activación (E), el orden de cinética (b), el factor de frecuencia (s) y la concentración inicial de portadores atrapados (n_0). Los resultados muestran la presencia de ocho picos TL para cacao y siete picos TL para cáscara de cacahuete y chile ancho y chipotle, los cuales se superponen generando una compleja curva experimental. Después de 41 d de almacenamiento, la curva TL está conformada por cinco picos TL para cacao y chile ancho, y por cuatro picos TL para cáscara de cacahuete y chile chipotle. Esto confirma la detección de estos alimentos como irradiados después de 41 d de almacenamiento.

El comportamiento de los parámetros cinéticos es independiente de la dosis de radiación ya que las muestras expuestas desde 5 a 5000 Gy tienen valores similares. A saber, la energía de activación (E) y el factor de frecuencia (s) se estimó desde 0.90 ± 0.09 a 1.27 ± 0.25 eV y $2.20 \times 10^8 \pm 1.31 \times 10^8$ a $4.88 \times 10^{14} \pm 4.40 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$. La cinética es de orden general con valores entre $b = 1.51 \pm 0.06$ a 2.00 ± 0.01 , indicando que el mecanismo de re-atrapamiento de electrones y huecos fue predominante durante la emisión TL. El efecto del almacenamiento de los minerales sobre la energía de activación se ve ligeramente modificado, lo cual puede utilizarse como parámetro para discriminar alimentos irradiados. El valor de la calidad del ajuste FOM (figure of merit) es menor al 5% y confirma la validez de la CGCD como método de análisis cinético, el cual, es esencial para analizar la curva TL experimental exhibida por los minerales. Además, es fundamental para el entendimiento del mecanismo de atrapamiento y transporte de electrones y huecos; llevados a cabo durante la irradiación, almacenamiento y estimulación térmica de los minerales.

01

INTRODUCCIÓN

1.1 Planteamiento del tema

El tema de la irradiación de alimentos es muy amplio; además, por sus características, permite la interacción con diversas áreas del conocimiento. Por ejemplo, puede ser estudiada desde la parte legal, sociología, científica, entre otros. Aunque algunas personas e instituciones creen que la irradiación es una tecnología alimentaria nueva, es la más estudiada en la historia de Estados Unidos ([Bruhn & Garaiz, 2004](#)). Korkmaz y Polat (2005) mencionan que en 1905 fue patentada por primera vez por dos científicos británicos, en 1921 se empleó rayos X para matar *Trichinella spiralis* en la carne de cerdo, pero la aplicación de radiación ionizante como método de conservación en alimentos comenzó en 1940 ([Ahn et al., 2017](#)).

Ciertos alimentos como el cacao, chiles deshidratados y cacahuete debido a su composición química, estado físico, microbiota y perecibilidad deben ser conservados mediante irradiación para garantizar su calidad e inocuidad. El uso de irradiación en alimentos surge como una respuesta a los problemas de los alimentos contaminados que han generado consecuencias negativas en el sector salud y económico. A raíz de esto, se ha buscado implementar tecnologías seguras que permitan alargar la vida útil sin modificar las propiedades funcionales, organolépticas y la calidad nutricional de los alimentos ([Onofre, 2015](#)).

En relación con este tema se han planteado varios factores psicológicos y políticos que impiden que esta tecnología pueda impulsarse en México, este lento avance a menudo basado en una falta de comprensión por parte del consumidor, la desinformación y miedo generados por diversos grupos activistas, resistencia de la industria a implementar el proceso y la pequeña cantidad de plantas comerciales hacen que la implementación del proceso de irradiación de alimentos sea gravemente obstaculizado. Como bien afirma Crawford (2001), el desafío que representa la aceptación del consumidor y la aprobación regulatoria requieren de la desmitificación de la irradiación de alimentos. Esta idea constituye una extensión de lo propuesto en Teisl et al. (2009), quienes afirman que la aceptación del consumidor es una cuestión de educación y una comunicación adecuada que minimice la imagen injusta de que la irradiación de alimentos es una tecnología nuclear.

En todo el mundo más de 55 países cuentan con una reglamentación que aprueba el uso de radiación ionizante en uno o más productos alimenticios y su seguridad está respaldada por la Organización Mundial de la Salud (Farkas & Mohácsi-Farkas, 2011). Aunque en nuestro país fue cancelada la norma oficial mexicana que establecía los límites máximos permisibles de irradiación que debían cumplir los alimentos (NOM 033, 2005), la Ley General de Salud (Secretaría de Salud, 1984) y el Reglamento de Control Sanitario de Productos y Servicios (Secretaría de Salud, 1988) establecen diversas disposiciones que regulan la irradiación de productos con el fin de garantizar la calidad sanitaria de los productos alimenticios y procesos. Asimismo, la Norma Internacional para los alimentos irradiados (Codex Alimentarius, 1983) y la Ley Federal de Sanidad Vegetal (Secretaría de Salud, 1994) sirven de guía para la producción y comercialización de alimentos de origen vegetal irradiados en territorio nacional o para importación.

En vista del creciente interés en esta tecnología, se necesitan metodologías analíticas fiables para la detección de alimentos irradiados, así como el estudio del fenómeno inherente que permita la correcta identificación. En este trabajo se aborda desde el punto de vista fisicoquímico, el análisis de los parámetros cinéticos de curvas TL de minerales de chile ancho, chile chipotle, cacao y cáscara de cacahuete por influencia de la dosis y el tiempo de almacenamiento.

Se particulariza en la deconvolución computarizada de la curva TL (CGCD) que es un método de análisis numérico basado en la teoría cinética que permite la discriminación de los diferentes picos que conforman la curva TL (Azorin, 1993). Este método es utilizado para calcular los parámetros cinéticos que caracterizan los centros de atrapamiento (defectos puntuales) involucrados en el fenómeno de emisión de luz estimulada térmicamente. Los parámetros cinéticos que se evalúan en la curva TL son la energía de activación (E), el orden de cinética (b), el factor de frecuencia (s) y la concentración inicial de portadores atrapados (n_0).

Debido a que habitualmente uno de los problemas experimentales más importantes en termoluminiscencia es la presencia de varios picos TL superpuestos dentro de la curva TL de minerales naturales extraídos de alimentos irradiados. Los métodos experimentales resultan poco eficientes para evaluar dichos parámetros, por lo cual, para realizar un análisis eficiente de la curva TL se deben separar los picos TL en sus componentes individuales, lo que comúnmente se conoce como deconvolución.

1.2 Justificación del tema

Los parámetros cinéticos de minerales naturales contenidos en alimentos irradiados son poco estudiados en el área de Química de Alimentos, debido a que la mayoría de las investigaciones se centran en el estudio de minerales naturales con fines de datación arqueológica y geológica. Lo que da lugar a que se estudie este tema con el fin de tener otra perspectiva. Uno de los motivos que nos incitan a abordar este trabajo son los comportamientos de los parámetros cinéticos del mineral. A diferencia de otras épocas, actualmente se pueden calcular los parámetros cinéticos por medio de programas de cómputo que permiten optimizar los tiempos en el tratamiento de muchos datos. Por consiguiente, la investigación realizada, nos permitiría entender desde un punto de vista fisicoquímico si los parámetros cinéticos de los minerales de chile ancho y chipotle, cacao y cáscara de cacahuate, se ven modificados al aumentar las dosis y los tiempos de almacenamientos. Además el análisis de los parámetros cinéticos de las curvas TL de

minerales nos permitiría comprender el mecanismo por el cual los portadores de carga (electrones y huecos) se recombinan.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo general

Analizar los parámetros cinéticos de curvas termoluminiscentes por deconvolución medidas en minerales de chile ancho, chile chipotle, cacao y cáscara de cacahuate para evaluar la influencia de la dosis y el tiempo de almacenamiento.

1.3.2 Objetivos específicos

- Estudiar la dependencia de la intensidad de las curvas TL de dosis-respuesta y desvanecimiento.
- Calcular los parámetros cinéticos por deconvolución computarizada de la curva TL (CGCD) utilizando la aplicación DecMet.
- Analizar el comportamiento de los parámetros cinéticos en función del incremento de la dosis y el tiempo de almacenamiento.
- Esquematizar el proceso luminiscente involucrado en la formación de la curva TL a partir de los parámetros cinéticos calculados con la deconvolución.

1.4 Hipótesis

Los parámetros cinéticos evaluados a partir de la deconvolución computarizada de la curva TL pueden ser utilizados para comprender y relacionar los procesos luminiscentes llevados a cabo en minerales extraídos de alimentos irradiados a diferentes dosis y almacenados durante diferentes periodos de tiempo.

02

MARCO TEÓRICO

2.1 Generalidades de los alimentos

2.1.1 *Capsicum annuum* L.

El género *Capsicum* (chile, chilli, pepper, paprika) de la familia *Solanaceae* fue una de las primeras plantas domesticadas más antiguas conocidas (Bosland, 1999). Sus frutos son de gran diversidad en color, forma, tamaño y en algunas variedades cuando se acercan a la madurez se hacen curvos, en tanto otros, toman colores rojos, amarillos y marrones. El color define el momento adecuado de la recolección (SAGARPA, s.f.) y el picor característico es el mecanismo que desarrolla la planta para defenderse de los depredadores secretando el alcaloide capsaicina que genera la sensación pungente.

Actualmente existen 45 especies, de las cuales, seis son domesticadas y reconocidas mundialmente como *Capsicum annuum*, *Capsicum pendulum*, *Capsicum minimum*, *Capsicum chinense*, *Capsicum frutescens* y *Capsicum pubescens*. En México la clasificación admitida considera dos especies: *C. annuum* y *C. frutescens* con seis y una variedad, respectivamente (García-Jiménez et al., 2018). Las variedades cultivadas en orden descendente son chile jalapeño, pimiento morrón, chile poblano, chilaca, anaheim, mirasol, serrano, de árbol, piquín y bola. Los términos pimiento y chile cubren todo el espectro de tipo pungente y no pungente, se le llama chile a los frutos que tienen pungencia moderada y pimiento a los frutos dulces. En los chiles, a mayor cantidad de capsaicina mayor será la pungencia.

Aproximadamente el 89% de las áreas totales cultivadas en el mundo están localizadas en China, India, Corea y el Sudeste asiático. La segunda región más importante está conformada por Estados Unidos y México, con el 9.2% del área total. El restante del área cultivable corresponde a los demás continentes (Ibarra, 2020). La India es el líder mundial en producción de chile seco. En la industria se procesa una gran diversidad de productos: chiles encurtidos y enlatados, congelados y deshidratados. Además, se utiliza como materia prima en la industria de sabores y fragancias para la obtención de colorantes y de resinas para uso alimentario y farmacéutico.

En México, el *Capsicum annuum L.* seco se conoce como ancho y chipotle que provienen del chile poblano y jalapeño, respectivamente. Según el SIAP, la producción de chile ancho en orden de prioridad lo integran los estados de Zacatecas, Durango, San Luis Potosí y Guanajuato. En tanto el chipotle se produce en el estado de Chihuahua siendo este el principal productor, le siguen Oaxaca, Puebla, Veracruz y Yucatán. Cabe añadir, que el chile chipotle chihuahuense es uno de los más apreciados en el mundo. Se estima que para 2030 la producción de chiles secos será de 4.5 millones de toneladas y se registre una exportación de 2.1 millones de toneladas.

El chile ancho presenta un color rojizo característico, sabor con diferentes matices y grado de pungencia variado. Tiene forma triangular, con un hundimiento del pericarpio en la unión con el pedicelo, posee textura rugosa, la longitud promedio es de 12 cm de largo y 6.5 cm de ancho. El contenido nutrimental de 100 g de chile ancho es 385 kcal; 62.7 g de hidratos de carbono, 11.5 g de proteínas, 9.8 g de lípidos, 76 mg de vitamina C, 0.18 mg de tiamina, 1030.5 mg de vitamina A, 1.03 mg de riboflavina y minerales como K, Na, P, Mg, Fe y Ca. Tiene entre 1000-1500 grados Scoville.

Por el contrario, el chile chipotle es el resultado de la deshidratación con sol y ahumado del chile jalapeño maduro de color rojo escarlata (PROFECO, 2020). El ahumado es realizado con la combustión de maderas aromáticas, especialmente frutales; como nogal, encino y mezquite. El producto final es de color rojo claro a oscuro, el tamaño de 5-8 cm y comprende un intervalo de pungencia entre 2500-8000 unidades Scoville. El Instituto Nacional de

Estadística y Geografía (INEGI) señala que a nivel nacional el 60% del cultivo de chile jalapeño se destina a la producción de encurtidos, el 20% se consume fresco y el porcentaje restante para la elaboración de chipotle. Existen diversas variedades regionales de estos chiles, aunque la variedad del chile ancho y chipotle son propias de México.

La producción de chile seco tiene un impacto comercial significativo en el país, con 120 mil toneladas producidas en 2017 (SIAP, 2018). Los chiles secos muestran un sobreprecio del 5-10% respecto al fruto fresco (Bravo et al., 2006). De acuerdo con la SAGARPA, el principal destino de estos productos fueron EE.UU. con 77.99%, seguido de Canadá con 55.45% y Guatemala con 52.25% de importaciones mexicanas. El chile ancho y chipotle se exporta con destino a los Estados Unidos en vaina y polvo. El primero sin tratamiento y el segundo irradiado con fotones gamma con intervalo de dosis de 5-30 kGy, para evitar la infestación y contaminación microbiológica durante la molienda, el transporte y almacenamiento (Roman-Lopez et al., 2020). Los meses con mayor flujo comercial al extranjero son noviembre y marzo.

2.1.2 *Theobroma cacao* L.

Theobroma cacao L. es una planta nativa de América tropical perteneciente a la familia *Sterculiaceae* (Predan et al., 2019), presenta pequeñas flores rosas que se forman en el tronco y en las ramas más viejas. El árbol cacaotero maduro puede tener 6 mil flores en un año y alrededor de 20 mazorcas. Cada fruto, denominado comúnmente mazorca, tiene una longitud de 30 cm de largo y 10 cm de diámetro y contiene entre 26-30 semillas o granos de cacao (SIAP, 2020). Las mazorcas, a veces llamadas habas del cacao, están encerradas en una vaina/baya o piña gruesa de color pardo-rojizo en el exterior y están cubiertas de una pulpa mucilaginoso blanca dulce y comestible (Graziani de Fariñas et al., 2002). El embrión está integrado por dos cotiledones grandes y en éstos se encuentra el producto comercial. En los tejidos de parénquima de los cotiledones se encuentran los principios estimulantes, la teobromina y la cafeína (Quintero & Díaz Morales, 2004).

Botánicamente la especie *Theobroma cacao* L. se clasifica en tres variedades ([PROFECO, 2022](#)): a) *Cacao criollo*: Se cultiva principalmente en Venezuela, Colombia y en el Caribe. Es una planta de bajo rendimiento destacando el grano de gran calidad. Posee un amargor suave, ácido, afrutado y de escaso contenido en tanino. Esta variedad se suele utilizar para bombones y chocolatería fina. b) *Cacao forastero*: Se utiliza para la producción conocida como de consumo popular, representando el 95% de la producción mundial. Es más resistente a las enfermedades que la variedad criollo. Tiene alto contenido en taninos, son granos fuertes, amargos y ligeramente ácidos. Se cultiva principalmente en Brasil y África occidental. c) *Cacao trinitario*: Es una variedad híbrida entre el criollo y forastero, aunque su calidad es más próxima al cacao forastero. Se cultiva en países donde se encuentra la variedad criolla. Es de calidad inferior, afrutada, perfumada y tiene un amplio rango de sabores.

Comercialmente, los granos de cacao se clasifican en cacao ordinario y cacao fino (o de aroma), el primero producido por la variedad forastero y el segundo por las variedades criollo y trinitario. La oferta mundial de cacao fino es relativamente reducida y representa aproximadamente el 5% ([ICCO, 2021](#)). El cacao es un cultivo originario de México, tiene una importancia económica y cultural. En la industria alimentaria se usa principalmente como insumo para la producción de chocolate y demás productos elaborados a base de chocolate. De los granos de cacao, fermentados y secos (o sin fermentar) se obtienen subproductos como pasta de cacao o licor, cáscara para infusiones, aromatizantes, manteca de cacao, cocoa en polvo, entre otros. La manteca de cacao en la industria farmacéutica y cosmética se emplea para fabricar maquillaje y perfume ([Gutiérrez-Macías et al., 2021](#)).

México ocupa el 14vo lugar en producción a nivel mundial de granos de cacao con 28,452 toneladas cosechadas en 2019. El total de la producción es procedente del sur-sureste del país, principalmente de los estados de Tabasco y Chiapas ([SIAP, 2020](#)). Aunque, en Veracruz y Nayarit existe un entorno idóneo que podría aprovecharse para su cultivo. Se estima que en 2030 la producción nacional se incrementará de 26.9 a 47.5 millones de toneladas. A pesar de ser un país productor, la obtención generada para 2019 fue insuficiente para

satisfacer la demanda interna, por lo cual fue necesaria la importación del grano. El 25 de noviembre de 2016, se decretó producto con Denominación de origen al cacao cultivado en la Región Grijalva de Tabasco (SIAP, 2018).

Químicamente, el cacao en polvo (ligeramente desengrasado) contiene 24.5% de grasa (manteca de cacao), 19.8% de proteínas, 10.8% de hidratos de carbono digeribles, 37.7% de fibra y 5.6% de agua (Siedentopp, 2009). Además, de numerosos componentes importantes desde el punto de vista fisiológico como la teobromina, teofilina y la cafeína que son alcaloides purínicos. Otros compuestos presentes son los flavonoides, ácidos orgánicos, vitaminas, minerales como el K, Mg, P, Ca, Fe y Cu en cantidades apreciables.

2.1.3 *Arachis hypogaea* L.

El cacahuete, conocido como cacahuete o maní, es una especie dicotiledónea que pertenece a la familia *Fabaceae*, subfamilia *Papilionaceae*, muestra una característica única de madurar sus frutos bajo tierra (Zapata et al., 2017; Rachaputi & Wright, 2016). Originaria del centro de Brasil en América del Sur. Es una leguminosa tropical cuyos frutos de vaina se asocian popularmente por su morfología a los frutos secos. Se cultiva y comercializa en dos calidades de producto, como semilla oleaginosa o cultivo alimentario (Davis & Dean, 2016). La semilla es el componente económicamente más importante con un contenido de lípidos del 50% en comparación con la soya.

La planta comprende seis variedades botánicas, que se distribuyen en dos subespecies: subsp. *hypogaea* que contiene las variedades *hypogaea* e *hirsuta* y la subsp. *fastigiata* que incluye las variedades *fastigiata*, *vulgaris*, *peruviana* y *aequatoriana* (Zapata et al., 2017). Comercialmente, se distinguen cuatro tipos principales: *A. fastigiata* variedad *fastigiata* (Valencia) y variedad *vulgaris* (Español), ambas formas de racimo; y la subespecie *A. hypogaea* variedad *hypogaea* (racimo de Virginia y corredor de Virginia). Se distinguen por su hábito de ramificación (alternativa o secuencial), crecimiento (erecto vs extendido), madurez (90–160 días), floración y fructificación (Rachaputi & Wright, 2016).

La mayor parte de la producción mundial de cacahuete corresponde a Asia con el 60% (Bonku & Yu, 2020), seguida de África y América. Alrededor del 48% de la producción mundial se utiliza como alimento y el 52% para obtener aceite. Aunque existen grandes variaciones entre países, por ejemplo, India y China extraen el aceite en un 90%, en comparación con México y Ghana que consumen directamente más del 95% de la cosecha con fines alimentarios. Los estados productores de cacahuete en nuestro país son Chihuahua, Sinaloa, Chiapas y Puebla generando más del 70% del volumen nacional (SADER, 2021). Se cultivan variedades locales de cacahuete derivadas de las cuatro comercializadas mundialmente.

En México, el principal uso es culinario, ya sea como fruto seco o en confitería. A su vez es materia prima para la elaboración de diversos productos alimenticios. El cacahuete y sus productos de valor agregado, como la mantequilla de maní, barras y las botanas, están en aumento debido al creciente veganismo y la demanda de alimentos saludables (Bonku & Yu, 2020). Al ser una planta leguminosa puede fijar nitrógeno atmosférico por lo que, los residuos se tratan como fertilizante en la agricultura. Las cáscaras de las vainas maduras se pueden aprovechar como combustible, forraje y como posible fuente de biocarbón (Rachaputi & Wright, 2016).

La composición química del cacahuete reportado por el Sistema Mexicano de Alimentos equivalentes, indica que 100 g de cacahuete con cáscara contiene 583.33 kcal; 23.33 g de proteínas, 50.00 g de lípidos, 21.30 g de hidratos de carbono, 6.66 g de ácidos grasos saturados, 23.33 g de ácidos grasos monoinsaturados, 14.16 g de ácidos grasos poliinsaturados y 1200 mg de sodio (Velasco, 2020). Son ricos en vitaminas liposolubles e hidrosolubles y minerales. Además de fitoquímicos como los polifenoles (ácidos fenólicos, flavonoides, procianidinas de tipo A, ácido *p*-cumárico), isoflavonas, fitoesteroles y resveratrol con propiedades antioxidantes (Davis & Dean, 2016).

En los últimos años, ha habido un incremento en la producción mundial de cacahuete. A pesar del aumento y la demanda, los problemas de inocuidad de las leguminosas, como las aflatoxinas, presentan un gran desafío para el comercio futuro. Una estrategia para reducir

la contaminación por micotoxinas durante el almacenamiento de cacahuate sin cáscara y blanqueado es el uso de radiación ionizante ([Roman-Lopez et al., 2019](#)).

2.2 Minerales en alimentos

Los alimentos frescos contienen sólidos inorgánicos de origen natural, que se denominan minerales, que se van fijando por la raíz de la planta del suelo donde son cultivados ([Cruz-Zaragoza et al., 2003](#)). Estos minerales pueden ser portadores de información relativa a los tratamientos a los que han sido sometidos los alimentos. Debido a la presencia de las fracciones minerales, la termoluminiscencia es una alternativa de identificación de alimentos irradiados. Este método tiene la ventaja de permitir la detección aun en períodos largos de almacenamiento.

El fenómeno de termoluminiscencia está relacionado con la existencia de defectos reticulares en los minerales. De esta forma, los minerales al ser compuestos inorgánicos constitutivos de los alimentos, son responsables de las emisiones luminiscentes ([Preusser et al., 2009](#)). Dichas emisiones se logran mediante estimulación térmica controlada, que conforman las conocidas curvas TL o señales que dependen del tipo y proporción de la composición de los minerales ([Cruz-Zaragoza et al., 2012](#)).

Entre los diferentes tipos de minerales presentes en chiles secos, cacao y cáscara de cacahuate se encuentran mayoritariamente silicatos como el cuarzo y la familia de feldespatos, estos contienen iones impurezas que pueden ser elementos nativos, óxidos y otros grupos incrustados en sus redes reticulares y que les confieren características físicas y químicas propias ([Chauhan et al., 2009](#)).

2.2.1 Silicatos

Dentro de los minerales más comunes en los alimentos se encuentran los silicatos. Éstos representan la combinación de silicio con átomos de oxígeno para formar unidades estructurales de tetraedros de SiO_2 solos o combinados entre sí (SiO_x). El silicio y el oxígeno

pueden formar diferentes tipos de óxidos y cada uno con una estructura geométrica y propiedades específicas ([Universitat Politècnica de València \[UPV\], s.f.](#)).

Son el grupo mineral más abundante en la corteza terrestre (aproximadamente 95%), la estructura de los silicatos está basada en los grupos aniónicos tetraédricos $[\text{SiO}_4]^{4-}$ estos pueden presentar una estructura de forma aislada (nesosilicatos), cadenas (inosilicatos), planos (filosilicatos), o entramados tridimensionales como los tectosilicatos, en esta categoría pertenecen los cuarzos y feldespatos ([Klein & Cornelius Jr, 2018](#)).

Roman-Lopez et al. (2020) estudiaron la composición mineral de chiles secos mexicanos encontrando que poseen una proporción mayor de cuarzos con respecto a feldespatos sódicos (albitas), en dicho estudio se asume que los silicatos extraídos muestran propiedades termoluminiscentes y pueden ser utilizados como dosímetros naturales.

2.2.1.1 Tectosilicatos (feldespatos y cuarzos)

Los tectosilicatos están formados por distribuciones tridimensionales tetraédricas de SiO_2 que actúan como unidades independientes dentro de la estructura de los silicatos ([Rodas, 2022](#)). El primer grupo que conforma los tectosilicatos son los feldespatos, que constituyen el grupo mineral más abundante en la superficie terrestre. La estructura de estos minerales puede ser considerada como derivada de los arreglos de SiO_2 por incorporación de aluminio en la red tetraédrica y por la agregación de cationes en los huecos disponibles.

En general, están conformados por estructuras de armazón tridimensional de tetraedros de dos tipos $[\text{SiO}_4]^{4-}$ y $[\text{AlO}_4]^{5-}$, que comparten sus cuatro oxígenos apicales con los tetraedros contiguos, formando una red tridimensional en cuyos huecos se sitúan los cationes Na, K, Ca y Ba. Puede ajustarse al tamaño de los cationes cuando estos son de mayor tamaño (K y Ba), presentando una simetría monoclinica. Cuando los cationes son de menor tamaño (Na y Ca), la simetría es triclinica ([Rodas, 2021](#)).

Cuando un catión silicio (Si^{4+}) por unidad de fórmula del feldespato (Si_4O_8) es sustituido por un aluminio (Al^{3+}), la estructura puede compensarse por adición de un catión como el potasio

(K⁺) o sodio (Na⁺) formando los correspondientes feldespatos potásicos K(AlSi₃O₈) y feldespatos sódicos Na(AlSi₃O₈). De manera similar, si ocurre un intercambio de un par de silicio por un par de aluminio y con la incorporación de un Ca²⁺ se obtendrán feldespatos cálcicos Ca(Al₂Si₂O₈). Conforme cambian los porcentajes de los sustituyentes catiónicos (Ca²⁺, Na⁺ o K⁺), el feldespato físicamente adquiere una forma, estructura y propiedades termoluminiscentes diferentes. Las condiciones ambientales del lugar de formación de estos minerales, definirán la composición química, estructura y forma del mismo.

Otra clasificación de los feldespatos con base en el diagrama de la Fig. 1, es el siguiente:

a) *Feldespatos alcalinos*. Son aquellos en los que la relación de Si:Al es 1:3, las vacancias pueden ser ocupadas por cationes Na⁺ o K⁺ indistintamente. Pueden existir K-feldespatos o feldespatos potásicos puros como ortoclasa K(AlSi₃O₈) y feldespatos puramente sódicos llamados albita Na(AlSi₃O₈).

b) *Feldespatos plagioclasa*. La relación Si:Al es 2:2 debido a que se producen mayor cantidad de sustituciones de silicio por aluminio. Por este motivo, es necesaria una cantidad superior de cationes para compensar las cargas negativas. Lo cual puede hacerse aumentando el número de cationes monovalentes o introduciendo cationes divalentes por ejemplo Ca²⁺.

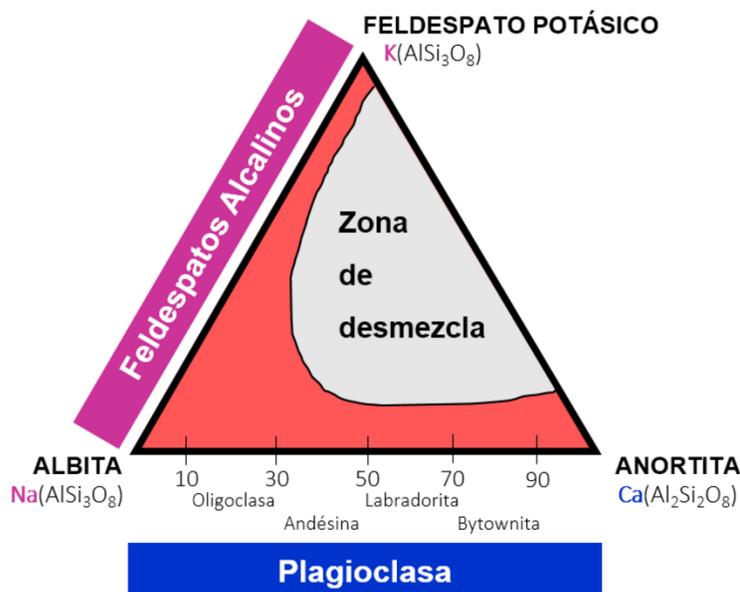


Fig. 1 Esquema representativo de los feldespatos dependiendo de su composición. Adaptado de Rodas (2021)

El cuarzo es el segundo mineral más abundante (después del feldespato) en la corteza terrestre y forma parte de la estructura de casi todas las rocas (Preusser et al., 2009). Tiene una composición muy cercana al 100% de SiO₂. Cada átomo de oxígeno es compartido por dos tetraedros en un armazón tridimensional de silicio. El enlace Si-O es polar debido a las diferentes electronegatividades.

Existen dos modificaciones del cuarzo, el α -cuarzo presenta simetría trigonal (Fig. 2) y se forma a temperaturas inferiores a 573 °C siendo la más estable. El segundo llamado cuarzo β se forma entre 573-870 °C con simetría hexagonal. Estos se denominan frecuentemente como cuarzo bajo y cuarzo alto, respectivamente. Otras formas cristalinas metaestables del cuarzo son la tridimita (α -rómbica y β -hexagonal), cristobalita (α -tetragonal y β -cubica), coesita y la stishovita (Cressey, 2004).

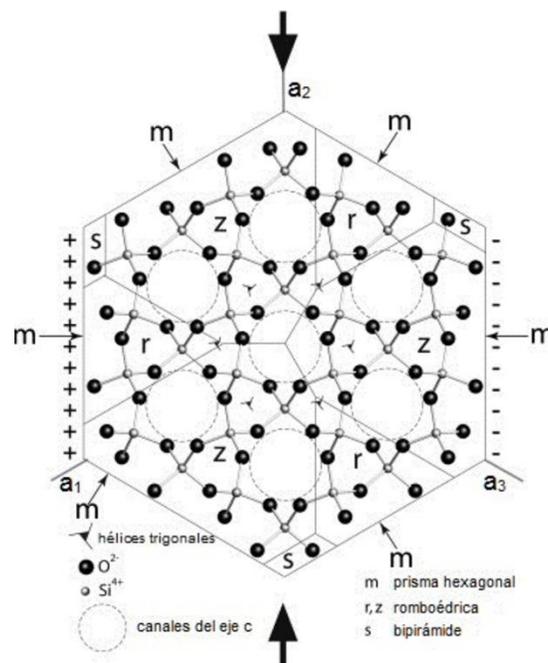


Fig. 2 Proyección de la red de α -cuarzo a lo largo de su eje c que muestra grandes canales de simetría tríada. La estructura cristalina está conformada por un prisma hexagonal (m) y formas romboédricas (r, z) inclinadas hacia el eje c. En una proyección perpendicular al eje c, el cuarzo α exhibe canales más grandes de simetría de tríada delineados por la posición de seis hélices trigonales de tetraedros de SiO₄. Adaptado de Preusser et al. (2009)

Algunas variedades de tectosilicatos generalmente presentan luminiscencia debido a la gran cantidad de defectos puntuales, que pueden ser térmicos-intrínsecos o correspondidos a impurezas-extrínsecas; así como propiedades piezoeléctricas (Cotton & Wilkinson, 2005). Muchos de estos defectos estables también pueden ser precursores de defectos inestables o metaestables (inducidos) que pueden generarse mediante irradiación y sirven como trampas de electrones y huecos o centros de recombinación.

Cuando un sólido es irradiado hace que se creen defectos en la red cristalina y es fundamental para que se produzca el fenómeno de luminiscencia. El hecho de que los defectos perturben el diagrama de energía del sólido, hace que se creen localmente niveles de energía metaestables “permitidos” en la banda prohibida (Osorio et al., 2012).

2.3 Irradiación de alimentos

En todo el mundo la población libra una batalla constante contra el deterioro de los alimentos provocado por la putrefacción, infestación y contaminación (OMS, 1989). La añeja e insaciable inquietud del ser humano por buscar métodos que le permitan conservar sus alimentos, ha dado un nuevo fruto: la técnica de irradiación. La irradiación despierta ahora el interés y la preocupación de quienes la consideran algo tan extraño y peligroso, sin conocer sus verdaderos alcances y sus reales desventajas.

2.3.1 Historia

2.3.1.1 A nivel mundial

La historia de la irradiación de alimentos inicia en 1943 en Oak Ridge, Tennessee, Estados Unidos, no es sino a principios de los años sesenta cuando se llevan a cabo los primeros esfuerzos de investigación sobre la eficacia e inocuidad de los tratamientos con radiaciones ionizantes en la conservación de alimentos (De León & Adem, 1989).

En 1964 en Bruselas, Bélgica se tuvo lugar la primera reunión de organizaciones internacionales interesadas en este método; allí se reunió el Comité Mixto de Expertos FAO/IAEA/OMS (Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación,

Organismo Internacional de Energía Atómica y Organización Mundial de la Salud) para examinar la inocuidad y el valor nutritivo de los alimentos irradiados. En ese mismo año, en los Estados Unidos la papa fue el primer alimento aprobado para irradiación con propósitos de inhibición de la germinación durante el almacenamiento ([Ahn et al., 2017](#)).

Bajo el impulso del mismo Comité, en 1966, en Karlsruhe, República Federal de Alemania, se creó un vasto proyecto internacional para la irradiación de alimentos destinado a realizar y coordinar las investigaciones llevadas a cabo por distintos países. Este proyecto, en el que participaron un total de 25 naciones, operó con relativo éxito entre los años 1970 y 1982 ([Farkas & Mohácsi-Farkas, 2011](#)).

Los resultados de las investigaciones realizadas durante este periodo, permitieron que en 1976 el Comité Mixto FAO/IAEA/OMS de Expertos en Irradiación de Alimentos (JECFI) aprobará el tratamiento con radiaciones ionizantes de algunos productos alimenticios. Después de 1976, el número de autorizaciones provisionales o experimentales concedidas a diferentes países se multiplicó con celeridad. El JECFI llegó a una conclusión en su reunión de 1980 ([OMS, 1981](#)), informando que "la irradiación de cualquier producto alimenticio hasta una dosis estándar global de 10 kGy no presenta ningún riesgo toxicológico y no introduce ningún problema nutricional o microbiológico especial, de ahí que ya no se requiera efectuar pruebas toxicológicas con los alimentos tratados de esta manera" ([Ahn et al., 2017](#)).

En 1983, en el Séptimo Foro Europeo de Consumidores se manifestó la necesidad de informar al público sobre esta técnica de conservación. El Consejo Superior de Higiene Pública de Francia publicó: "es preferible comer productos conservados por radiaciones ionizantes que mediante algunos productos químicos" y la Comisión del Codex Alimentarius de la FAO y la OMS aprobó las recomendaciones del JECFI y las incorporó a la Norma General del Codex para los Alimentos Irradiados y al Código Internacional Recomendado de Prácticas para el Funcionamiento de Instalaciones de Irradiación utilizadas para el Tratamiento de Alimentos ([Boutrif, 2003](#)).

El empleo de este sistema de conservación quedó confirmado en 1984 con el proyecto de reglamentación propuesto por la oficina de Administración de Alimentos y Medicamentos de los Estados Unidos (FDA). Este organismo sirve de foro y modelo para numerosos países en lo referente a los aspectos legislativos de la higiene alimentaria (FDA, 2016). A mediados de ese mismo año, en China se estableció un grupo consultivo internacional sobre irradiación de alimentos, integrado por varios países entre ellos Argentina y México. Con posterioridad, otras naciones se han unido a este grupo investigador. A partir de entonces, la irradiación como método de conservación de alimentos ha recibido un amplio apoyo por parte de los organismos internacionales (De León & Adem, 1989).

2.3.1.2 En México

A principios de los sesenta, la investigación para aplicar la irradiación de alimentos en nuestro país inició en el Instituto Nacional de Energía Nuclear (INEN), hoy Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ). El primer estudio buscó determinar los efectos de la radiación gamma sobre algunas especies de insectos que comúnmente infestan los granos almacenados. A mediados de esa década la Escuela Nacional de Agricultura (hoy convertida en Universidad Autónoma Chapingo), el Centro de Estudios Nucleares (actualmente Instituto de Ciencias Nucleares) y el Instituto de Física, estos dos últimos pertenecientes a la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), iniciaron los experimentos en este campo.

Los estudios preliminares en la Universidad Autónoma Chapingo se llevaron a cabo en fresas, mangos y jitomates con el propósito de retardar su maduración. El ININ continuó las investigaciones con la irradiación de camarón fresco para lograr su esterilización. Más adelante, el Instituto de Física de la UNAM, en colaboración con el ININ, inició los trabajos de irradiación de jugo de naranja, también con propósitos de esterilización.

El Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM con apoyo del IAEA (Cruz-Zaragoza et al., 2003), realizaron el trabajo de investigación más extenso para la conservación de alimentos por irradiación. Desde sus inicios, este Instituto ha utilizado una fuente de Cobalto 60 para

irradiar diferentes clases de frutas y verduras (papayas, mangos, jitomates, manzanas, melones, entre otros), y extender de esta manera su vida de anaquel. Dentro de este mismo programa se investigó la dosis óptima para la desinfestación de trigo, frijoles, avena y harina de soya, encontrando que las dosis recomendables para este propósito se encuentran entre 0.1 y 0.25 kGy.

En 1972 el Instituto de Física estableció un proyecto en coordinación con el ININ y el Instituto Nacional de Ciencias Médicas y Nutrición Salvador Zubirán (INCMNSZ), con la asesoría del Research Station Agriculture de Canadá, para estudiar la desinfestación por irradiación del grano de maíz. En este estudio se determinaron las dosis para combatir a los insectos más comunes en México; se emplearon radiaciones provenientes de fuentes de Cobalto 60 y de un acelerador de electrones. Los resultados mostraron que dosis de 0.25 kGy detienen la infestación en un mes, en comparación con dosis de 0.30 kGy que lo logran a los 19 días.

Otros estudios realizados en el Instituto de Física se enfocaron a evaluar el efecto de la irradiación en combinación con tratamientos químicos, particularmente con malatión. Estas pruebas se realizaron con *Tribolium castaneum* (comúnmente conocido como gorgojo), utilizando especies resistentes y no resistentes al malatión. Los resultados indican que la irradiación fue el factor principal en la destrucción de los insectos, tanto de las especies resistentes como de las no resistentes.

En el periodo 1985-1986, el ININ, el CONAFRUT y la Escuela Nacional de Ciencias Biológicas aplicaron la radiación gamma para tratamientos de cuarentena en mangos y naranjas de exportación con destino a Estados Unidos. Los resultados demostraron que una dosis de 0.13 kGy previene la aparición de la mosca mexicana (*Anastrepha ludens*) en mangos infestados de la variedad Kent. Estos trabajos tienen un especial interés en virtud de que los tratamientos con dibromuro de etileno fueron prohibidos por las autoridades estadounidenses a partir del primero de septiembre de 1987, por lo que era necesario aplicar otro método de cuarentena.

La información obtenida con estos estudios permite que los investigadores en México cuenten con un amplio acervo técnico-científico sobre aspectos entomológicos, bromatológicos y de tecnología de la radiación. Actualmente hay en nuestro país más de 14 irradiadores para fines de investigación y estudios a nivel piloto. Además, grupos de especialistas de diversas instituciones están realizando trabajos de investigación con la colaboración de la industria privada, en ingredientes, aditivos alimentarios, frutos secos, legumbres, productos del mar y del campo.

2.3.2 Definición de irradiación de alimentos

Peña (2008) menciona que la radiación es producto de la desintegración espontánea de los núcleos atómicos inestables que tienden por este medio a tornarse estables. Mediante esta transformación estos núcleos se deshacen y expulsan una o más partículas. Las partículas emitidas se conocen como radiaciones y pueden ser de diversos tipos: alfa (α), beta (β), gamma (γ) y neutrones. La radiación cuando atraviesa la materia quita electrones a los átomos que se encuentran a su paso, es decir, ionizan a los átomos; por eso también se le suele llamar radiación ionizante (Montoya, 2017).

En el área de la química de alimentos no existe una definición formal de irradiación de alimentos. Una propuesta del concepto en general es el siguiente: “Es un tratamiento físico no térmico que consiste en exponer intencionalmente al alimento, ya sea envasado o a granel, a una dosis estrictamente controlada de radiación ionizante, en una sala especial y durante un tiempo determinado que dependerá del tipo de alimento y del objetivo que se desee conseguir”.

2.3.3 Ventajas y desventajas

Los beneficios y limitaciones de la técnica de irradiación podrían discutirse con amplitud dada las controversias que existen al respecto (Tabla 1); sin embargo, para los fines y alcances de la presente tesis se considera adecuado abordarlo desde dos puntos de vista: en lo que respecta a los asuntos técnicos y por otro, a la aplicación industrial.

Desde el punto de vista tecnológico, en el caso de la irradiación de alimentos no hay nada que no se pueda solucionar; de uno u otro modo se encuentra la salida para resolver los aspectos técnicos. Así, por ejemplo, en alimentos con alto contenido en grasa produce la oxidación de los lípidos, el problema se enmienda irradiando en ausencia de oxígeno y a bajas temperaturas. En aquellos alimentos en los que se pretende conservar la frescura, se combinan tiempos y dosis de radiación, de tal manera que se obtengan productos estériles que conserven las características deseadas.

La irradiación no es capaz de resolver todos los problemas que se deriven de la conservación de alimentos. Esta técnica puede solucionar dificultades específicas de pérdidas alimentarias y complementarse con otros métodos convencionales como la refrigeración, para asegurar la calidad e inocuidad de los alimentos. Esta tecnología tan revolucionaria adelantada en su tiempo ha sido el centro de atención durante varios años de organismos gubernamentales, así como de instituciones de investigación científica y desarrollo. Es de esperar que en el futuro los consumidores acepten la utilización de las radiaciones ionizantes para conservar sus alimentos, tal y como han aprendido a reconocer otras radiaciones como las microondas para calentar y/o cocinar dichos alimentos.

Tabla 1. Ventajas y desventajas de la irradiación como método de conservación en alimentos.

Desde el punto de vista	Beneficios	Limitaciones
General	<ul style="list-style-type: none">▪ Uso en alimentos y productos alimenticios termosensibles.▪ Prevención y control de insectos en todas las etapas de desarrollo.▪ Prolongar la vida útil de alimentos frescos y productos alimenticios mediante la reducción de la carga microbiana que provoca la descomposición de los alimentos.▪ Prevención de enfermedades de transmisión alimentaria mediante la eliminación de microorganismos patógenos.▪ Retardar la maduración de los frutos▪ Inhibir la germinación de tubérculos y vegetales durante el almacenamiento y la comercialización.▪ Reemplazar o reducir el uso de aditivos alimentarios (agentes químicos conservadores).▪ Alternativa a la fumigación post-cosecha de granos.	<ul style="list-style-type: none">▪ Costo▪ No es aplicable en todos los alimentos.▪ Elimina bacterias que cumplen una función útil en la protección de la salud del consumidor.▪ No es sustituto de los pesticidas/plaguicidas en el campo.▪ Uso poco ético de este método
Tecnológico (aspectos técnicos)	<ul style="list-style-type: none">▪ Esterilización en frío▪ No deja residuos tóxicos▪ No se producen desechos▪ Es un proceso en el que no se contaminan los operadores.	<ul style="list-style-type: none">▪ En países del tercer mundo, requiere del desarrollo de alta tecnología de las fuentes de radiación lo que implica dependencia del extranjero
Industrial	<ul style="list-style-type: none">▪ No es lo mismo su aplicación en países avanzados que en países en vías de desarrollo. Por ejemplo, en países industrializados se han realizado estudios de costos, en términos monetarios y de gasto energético y a partir de ellas se ha concluido que la irradiación es competitiva con los métodos tradicionales.	<ul style="list-style-type: none">▪ La problemática mundial se debe a la aceptación por parte del consumidor.▪ Además, en países en vías de desarrollo el problema de aplicación es tecnológico y económico.

Adaptado de [Korkmaz y Polat \(2005\)](#), [De León y Adem \(1989\)](#), [Roberts \(2014\)](#) y de [Prakash \(2020\)](#)

2.3.4 Proceso de irradiación en alimentos

2.3.4.1 Unidad de dosis absorbida

La dosis de radiación absorbida es la cantidad de energía ionizante depositada en un alimento por unidad de masa. En el procesamiento de irradiación, se conoce como dosis absorbida o simplemente dosis. El Sistema Internacional de Unidades ha establecido que la dosis se mide en una unidad Gray (Gy), que en términos de energía se define como la dosis de un joule por kilogramo de material que absorbe la energía impartida ($1 \text{ Gy} = 1 \text{ J/kg}$). En la Tabla 2, se ofrece un resumen de las aplicaciones útiles en el procesamiento de alimentos en el rango de dosis de 0.05 hasta 50 kGy.

Tabla 2. Dosis de irradiación para el procesamiento de alimentos.

Nivel	Función	Rango de dosis (kGy)
Bajo (Radacidación)	Inhibir la germinación (papa, cebolla, ajo)	0.05 – 0.15
	Retraso de la maduración de frutas	0.10 – 1.00
	Eliminar la infestación de insectos (granos, productos de cereales, frutas secas y frescas, pescado seco)	0.20 – 1.00
	Prevenir la triquinosis	0.30 – 1.00
Medio (Raditización)	Reducir los microorganismos de descomposición	1.00 – 3.00
	Eliminar parásitos y patógenos no esporulados (excepto virus)	3.00 - 8.00
Alto (Radapertización)	Esterilización	25.00 – 50.00

Adaptado de [Ehlermann \(1989\)](#), [Jones \(1992\)](#) y de [Ravindran y Jaiswal \(2019\)](#)

2.3.4.2 Fuentes de radiación ionizante

La radiación empleada comúnmente en la práctica para el tratamiento de productos alimenticios son los fotones gamma, emitidos de forma continua por elementos radiactivos naturales e isótopos radiactivos producidos artificialmente en reactores nucleares ([Monk et al., 1995](#)), generalmente de ^{60}Co o con menor frecuencia de ^{137}Cs ([Farkas, 2004](#)), o la

emitida discontinuamente por fuentes de rayos X producidos por la colisión de los electrones de alta energía con un objetivo metálico (tungsteno) (Brynjolfsson, 1989) y electrones de alta energía de los aceleradores lineales (Maraver, 2012) que operan a un nivel de energía de 10 MeV o por debajo de ella (Loaharanu & Murrell, 1994).

Las radiaciones electromagnéticas de los dos primeros tipos de fuentes (⁶⁰Co y rayos X) tienen buena capacidad de penetración, lo que permite que la radiación sea efectiva en alimentos envasados, mientras que las radiaciones corpusculares como los electrones acelerados tienen una baja penetrabilidad, es decir, tiene utilidad práctica en materiales de poco espesor o bien en tratamientos superficiales (Tabla 3). Ninguna de estas fuentes de energía induce radiactividad en el alimento o su empaque, debido a que las normas internacionales para la irradiación de alimentos no permiten valores superiores de energía de 10 MeV (Ahn et al., 2017). Como señala el IAEA, no se induce radiactividad ni aun cuando se usarán cantidades de radiación superiores que las dosis máximas permitidas. Más aún, cuando se usa un acelerador como fuente de radiación, el fenómeno de la radiactividad ni siquiera está presente.

Tabla 3. Características de las fuentes de radiación ionizante.

	Rayos Gamma (⁶⁰ Co)	Haz de electrones (electrones acelerados)	Rayos X
Tipo de radiación ionizante	Electromagnética	Partícula cargada	Electromagnética
Energía en electronvoltios (MeV)	1.17, 1.33	~ 10	~ 5
Eficiencia energética	Baja (~ 30%)	Alta (~ 85%)	Baja (~ 10%)
Capacidad de penetración	Profundo (60-80 cm)	Bajo (8-10 cm)	Profundo
Fuente de control	Continua	Discontinua	Discontinua
Técnica	-	Compleja	Compleja

Adaptado de Kwon (2010) y de Kilcast (1995)

2.3.4.3 Interacción de la radiación con la materia y radiólisis del agua

La radiación se refiere a todo el espectro electromagnético, las partículas atómicas y subatómicas de alta energía. Se pueden agrupar en términos de radiación ionizante y no ionizante (Korkmaz & Polat, 2005). Existen varios tipos de radiación ionizante: luz ultravioleta, rayos X, electrones, neutrones, partículas alfa y rayos gamma (Miller, 2005). El tipo de radiación que se maneja en el procesamiento de alimentos se limita a rayos X, gamma y haz de electrones. Las interacciones de éstos con la materia no afecta al núcleo atómico sino a la nube de electrones que lo rodea y consisten casi en su totalidad en ionización que produce electrones secundarios y fotones de energías más bajas (Moreira & Castell-Perez, 2021). Estos fotones continúan produciendo interacciones adicionales, causando así el llamado efecto en cascada.

Los fotones interactúan con la materia causando al menos tres fenómenos principales: 1) Efecto Compton, 2) Efecto fotoeléctrico y 3) La producción de pares (IAEA, 2002). El segundo efecto prevalece en la interacción con la materia, para fotones de energía relativamente menores de 0.08-0.1 MeV, con número atómico Z alto. Caso contrario, al de producción de pares que se efectúa en las cercanías del núcleo atómico y a energías de 5-100 MeV en medio acuoso.

En el caso del efecto Compton que se representa en la Fig. 3, consiste en la dispersión de los fotones y movimiento de los electrones secundarios de los átomos. Tanto el fotón disperso como el electrón secundario surgen en varios ángulos, cada uno con una energía cinética menor que la del fotón incidente. Este proceso predomina a energías fotónicas entre 0.05 y 10 MeV en medios de bajo número atómico, como el agua. Los radicales libres y altamente reactivos así generados pueden dar lugar a varias reacciones secundarias, como por ejemplo la recombinación, la dimerización o la captura de electrones, con intervención de otras moléculas presentes en la compleja matriz del alimento (OMS, 1995). La formación de iones y radicales libres es mayor cuando el agua está presente en forma libre que en forma ligada (productos secos) o en forma cristalina (productos congelados) (Thakur & Singh, 1994). Incluso en los alimentos secos, como las especias, los radicales generan rápidamente

productos radiolíticos estables cuando se añaden a otros alimentos que contienen agua (Thayer, 1990).

De manera general se puede decir que los rayos gamma transfieren energía a los alimentos irradiados en dos etapas: (a) en la superficie del alimento a través del efecto Compton, que pone en movimiento electrones secundarios de alta energía; y (b) dentro del alimento transfiriendo la energía de estos electrones secundarios al producto a través de la excitación e ionización de los átomos del medio.

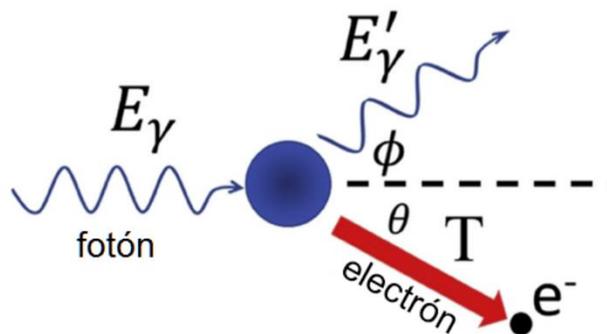


Fig. 3 Interacción de radiación gamma con la materia - Un fotón de energía E_γ que incide desde la izquierda interacciona con un electrón de un átomo en la materia, dispersándolo en un ángulo θ con energía cinética T . El fotón disperso E'_γ sale en un ángulo ϕ en el lado opuesto. La energía y el impulso se conservan. Adaptado de Moreira y Castell-Perez (2021)

La irradiación causa la ruptura de enlaces químicos produciendo iones y radicales libres inestables, denominado radiólisis, que en la mayoría de los casos pueden reaccionar entre sí o con los componentes del alimento y producir compuestos estables denominados “productos radiolíticos” que pueden ser volátiles y no volátiles, tal como sugiere Chauhan et al. (2009). Por lo general se da una relación lineal entre la dosis de irradiación y la cantidad de productos radiolíticos generados, esto es, duplicando la dosis se duplica también la cantidad de estos compuestos (OMS, 1989). Es importante mencionar que los productos radiolíticos son idénticos a los que se encuentran presentes en los alimentos tratados con otras técnicas e incluso en alimentos no procesados. En las dosis autorizadas para alimentos, la concentración de productos radiolíticos que se forman es muy baja. No se ha identificado ninguno que sea generado exclusivamente por la irradiación de alimentos.

Además de la dosis hay otros factores que tienen influencia en la naturaleza y cantidad de los productos radiolíticos formados. La presencia de agua puede tener un marcado efecto en el proceso radiolítico. Las condiciones aeróbicas también influyen en las características de los productos radiolíticos, ya que la presencia de oxígeno durante la irradiación puede dar lugar a peróxido de hidrógeno, radicales peróxido y radicales superóxido altamente reactivos. La temperatura favorece la reacción entre radicales hidroxilos en lugar de con el sustrato.

El estado físico y la composición química del alimento también influyen en el resultado del proceso. El agua es el constituyente mayoritario, su contenido varía entre 60 y 95% en los alimentos naturales (Iturbe & Sandoval, 2011). La cantidad presente de éste condicionará el comportamiento del alimento durante la irradiación. En alimentos con alto contenido en agua los productos que se forman después de la irradiación, son el radical hidrógeno e hidroxilo, el peróxido de hidrógeno que a su vez tiene una acción bactericida, entre otros que se indican en la Fig. 4. Son químicamente muy reactivos, muy móviles y actúan sobre otros componentes de la sustancia ionizada, ya sea por adición, sustracción, sustitución, reordenamiento molecular, etc. Tienden a desaparecer rápidamente, sobre todo en medio acuoso.

En presencia de agua los macronutrientes reaccionan sobre todo con el radical hidroxilo, que a su vez reaccionan preferentemente con el hidrógeno unido a los átomos de carbono (abstracción del hidrógeno). El efecto global es una serie de hidrólisis y de degradaciones oxidativas. Desde el punto de vista químico, no existe una diferencia significativa entre los alimentos tratados por métodos tradicionales y los irradiados.

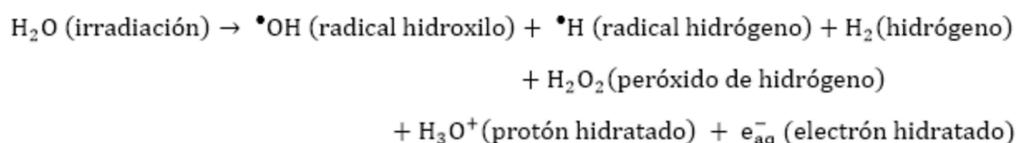


Fig. 4 Ionización del agua durante la irradiación de alimentos. Se muestra la formación de los radicales libres primarios como el hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) y el hidrógeno ($\bullet\text{H}$), altamente reactivos que pueden producir compuestos aún más reactivos como el peróxido de hidrógeno (H_2O_2). Adaptado de Ahn et al. (2017)

2.3.4.4 Inocuidad de los alimentos irradiados

El problema más importante que enfrenta esta tecnología es la polémica sobre sus efectos nocivos en la salud de los consumidores. Como ocurre con otros métodos de conservación, la irradiación produce cambios biológicos, químicos y físicos en el alimento tratado. Para comprobar si tales cambios pudieran ocasionar daños a la salud se efectuaron numerosos y prolongados estudios para evaluar la inocuidad de los alimentos irradiados (Luna, 1992). Ningún tratamiento de alimento ha sido objeto de tanta evaluación científica como la irradiación de alimentos.

Las principales preocupaciones que se plantearon al realizar los estudios fueron: 1) Producción de sustancias nocivas a la salud del consumidor, 2) Pérdida de nutrientes en cantidades inaceptables, 3) Inducción de cambios indeseables en la microbiota, 4) Alteraciones de las características organolépticas y 5) Posibilidad de inducir radiactividad en los alimentos (Luna, 1992). Estos estudios dieron inicio en 1950 por diversos grupos internacionales de científicos (Barna, 1979) donde estudiaron los compuestos químicos que se producen en los alimentos tratados con radiaciones ionizantes y su posible toxicidad a largo plazo para el ser humano.

En dichos estudios se realizaron varias pruebas delicadas, por ejemplo, un estudio consistió en la alimentación de animales con varios alimentos entre ellos cacao en polvo, que fueron tratados con las dosis que se aplicarían en la práctica y con dosis mucho más altas. Se llegó a la conclusión de que no existen razones para inquietarse dado que los compuestos formados durante la irradiación no tienen propiedades carcinogénicas. Diehl (1985) sostiene que además de los estudios de alimentación en animales, se efectuaron numerosos ensayos para detectar posibles mutágenos de los alimentos irradiados en diversos sistemas biológicos (por ejemplo, la prueba Ames con varias cepas de *Salmonella typhimurium*). Basándose en estos datos, la OMS anunció que los productos alimenticios irradiados por encima de 10 kGy son seguros y nutricionalmente adecuados (Diehl, 2002).

Con respecto a la calidad nutritiva, los componentes principales de los alimentos se ven mínimamente afectados en dosis bajas y medias (Loaharanu, 2003) y la pérdida de los micronutrientes como las vitaminas son equiparables a las que se producen con tratamientos convencionales. Algunas vitaminas como la A, C, E, B₁ (Tiamina), B₆, y la K pueden ser sensibles incluso a dosis bajas, esta radiosensibilidad es elevada cuanto lo es la proporción de agua en el alimento y cuando son extraídos de la compleja matriz del alimento (OMS, 1989). Como ya se mencionó en la sección 2.3.4.3., factores como la dosis, temperatura, humedad relativa y el oxígeno atmosférico, también resultan importantes desde el punto de vista de la sensibilidad de tales nutrimentos a las radiaciones, lo que puede explicar las discrepancias observadas en las informaciones publicadas sobre los efectos de la irradiación en diversos componentes de los alimentos.

En cuanto a los aminoácidos y carbohidratos, sus concentraciones no varían después de tratamientos con radiaciones a dosis superiores a 20 kGy. En los carbohidratos como el almidón se produce la fragmentación en cadenas medianas, azúcares, ácidos de azúcar e inclusive en cetonas, estos compuestos son los denominados productos radiolíticos (Moreira & Castell-Perez, 2021). Otro efecto de la radiación sobre los oligosacáridos en leguminosas, observado por científicos del Centro de Investigaciones Atómicas de Bombay, es la disminución del contenido de estaquiosa y rafinosa, azúcares productores de flatulencia. Sin embargo, la cistina, la metionina y el triptófano son más lábiles a la irradiación.

A diferencia de las proteínas y los carbohidratos, que originan productos radiolíticos por mediación del agua y son por tanto indirectos, en el caso de las grasas el efecto principal es directo, formándose radicales catiónicos o moléculas excitadas (OMS, 1995). Los ácidos grasos insaturados al irradiarse en presencia de oxígeno a dosis incluso inferiores a los límites permitidos, se transforman en hidroperóxidos (Silva et al., 2011), productos que desencadenan una serie de reacciones que forman compuestos volátiles generadores de olores y sabores desagradables.

A esto se debe que la leche, la carne y sus derivados con alto contenido en grasa, sean difíciles de conservar mediante radiación ionizante. En este caso es recomendable irradiar envasado al vacío, en atmósfera controlada o bajo una atmósfera modificada (Kilcast, 1995). Estos cambios afectan a menos del 0.2% de los lípidos totales (a dosis absorbidas de hasta 50 kGy) y no alteran el valor nutritivo de los alimentos ya que la presencia de proteínas o carbohidratos reduce la formación de productos radiolíticos derivados de las grasas (Wierbicki, 1986). Por lo anterior, se afirma que los alimentos irradiados no alteran sus propiedades nutricionales y son seguros para la salud del consumidor.

Existen diversos métodos para distinguir un alimento/producto alimenticio irradiado, la técnica cualitativa por excelencia consiste en el uso de un símbolo (Fig. 5) que es plasmado en la etiqueta del envase o embalaje, o a través del uso de leyendas como “IRRADIADO” y/o “MANIPULADO CON RADIACIÓN”. La elección del texto indicativo o del símbolo depende de cada país. Sin embargo, para cuantificar la dosis aplicada se recurre al uso de dosímetros químicos y para la detección se emplean metodologías analíticas que se detallan en la sección 2.4.



Fig. 5 Símbolo indicativo de que un producto alimenticio ha sido tratado con radiaciones ionizantes. Adaptado de FDA (2016)

2.4 Detección de alimentos irradiados

Un método de detección ideal debería determinar productos específicos a los efectos de la radiación ionizante o productos que sean proporcionales a la dosis, independientemente de los parámetros de procesamiento, las condiciones de almacenamiento y el tiempo transcurrido entre el procesamiento de la irradiación y el análisis. En tal sentido, debe ser simple, preciso, fácil, rápido y económico (Ahn et al., 2017). Los alimentos varían en su composición química, atributos físicos y de calidad. Por lo cual, no existe una técnica universal para detectar alimentos irradiados, pero sí métodos para determinados tipos de alimento.

La selección del método dependerá de la propiedad que se quiere medir, del tipo de alimento a analizar, la dosis aplicada, el grado de precisión requerido, especificidad, costo y el propósito de llevar a cabo el análisis. La combinación de técnicas analíticas resuelve el problema de la detección, tanto desde el punto de vista científico como práctico, lo que hace que los resultados sean más confiables (Sandeva et al., 2020). La detección analítica del procesamiento de alimentos por radiación es muy importante para implementar el control de calidad en todos los niveles. Además, representa el único control de las importaciones ilícitas de productos irradiados no etiquetados.

Por lo tanto, es necesario utilizar métodos analíticos que puedan detectar si un alimento fue irradiado o no, estimar la cantidad de radiación proporcionada en el alimento y confirmar las buenas prácticas de irradiación. Los métodos utilizados para la detección se basan en los cambios químicos, físicos, efectos biológicos producidos en los alimentos y se agrupan de acuerdo a sus características en la Tabla 4. De todas las técnicas, la luminiscencia es la que se ha investigado más a fondo teniendo así un amplio alcance.

Tabla 4. Métodos analíticos para la detección de alimentos post-irradiación.

Métodos de Detección	Fundamento	Ejemplos
Histológicos y Morfológicos	Las radiaciones ionizantes pueden afectar a la estructura celular de los tejidos vegetales y animales, y algunos de los cambios son observables macroscópicamente, por lo que podrían utilizarse como detectores de la irradiación.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Cultivos tisulares ▪ Formación de hifas
Biológicos y Microbiológicos	Obtención de ciertos efectos que van desde la esterilización hasta la reducción de la carga microbiana o incluso destrucción de microorganismos patógenos.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Técnica directa con filtro epifluorescente combinada con recuento de aerobios en placa (DEFT/APC) ▪ Otros métodos de ADN (elución con filtro, electroforesis en gel pulsado, citometría de flujo) ▪ Ensayo del lisado de amebocitos del <i>Limulus</i> combinada con recuento de bacterias gramnegativas (LAL/GNB) ▪ Prueba de germinación y embrión ▪ Generación de ácidos volátiles totales (TVAs) ▪ Prueba de polifenol oxidasa
Del ADN	Las radiaciones dañan las moléculas de ADN de las células vivas de organismos como: microorganismos, insectos, ácaros, parásitos y gametos. Por lo que, no se reproducen.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Ensayo inmunológico de bases de ADN modificadas (ELISA) ▪ Electroforesis de ADN en gel de agarosa ▪ Fragmentación del ADN determinada mediante microelectroforesis de células individuales ▪ Formación de subproductos del ADN

<p>Químicos</p>	<p>Se basa en la formación de productos radiolíticos generados por la interacción de la radiación ionizante y los componentes de los alimentos o por la obtención de radicales libres que reaccionan entre sí.</p>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Detección de hidrocarburos volátiles y aldehídos por GC-MS ▪ HPLC ▪ Técnica de extracción de fluidos supercríticos (SCF) ▪ Método de <i>o</i>-tirosina ▪ Determinación de ciclobutanonas ▪ Estimación de gases (CO, H₂S, NH₃, H₂) ▪ Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) ▪ Electroforesis de proteínas ▪ Métodos histoquímicos
<p>Físicos</p>	<p>Miden los efectos de los radicales generados por radiación o los electrones atrapados en los sólidos. Estos métodos pueden dejar los radicales libres y los electrones sin cambios o estimular algunos de los electrones y medir su energía de radiación absorbida. Están prácticamente involucrados con los defectos generados por radiación por disolución de las sustancias sólidas.</p>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Medida de la viscosidad ▪ Calorimetría diferencial de barrido (DSC) ▪ Medida de la conductividad o impedancia en corriente alterna (AC) ▪ Medición del potencial eléctrico ▪ Espectrometría por infrarrojo cercano ▪ Espectroscopía de resonancia de espín electrónico (ESR) <p>ELECTRONES ATRAPADOS EN SÓLIDOS:</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Técnicas de luminiscencia

Adaptado de [Chauhan et al. \(2009\)](#)

La luminiscencia es un fenómeno genuino, que ha encontrado aplicabilidad como método para detectar alimentos irradiados, en particular en aquellos con contenido natural de silicatos minerales. Se entiende por luminiscencia a la emisión de un fotón con longitud de onda ubicada en el espectro visible, en distintos minerales, que se produce por la excitación y des-excitación del electrón en el átomo, es decir, el electrón absorbe algún tipo de energía (Tabla 5) pasando a un nivel energético mayor y cuando regresa a su estado fundamental (o de baja energía) emite luz, esta emisión puede clasificarse en fluorescencia o fosforescencia de acuerdo al parámetro τ_c como se puede observar en la Fig. 6.

Como ya se comentó, dependiendo del tiempo de respuesta del sólido, cuando sobre él incide el agente que induce la emisión luminiscente, se distinguen dos procesos la fluorescencia y la fosforescencia. En el primer proceso existe una des-excitación que produce emisión luminosa cuando existen transiciones permitidas entre el estado excitado y el estado fundamental del mineral, con lo cual la emisión se produce de forma simultánea a la absorción de la energía. En el proceso de fosforescencia la luminiscencia perdura una vez cortada la excitación debido a que el estado excitado es metaestable y la emisión se retrasa (Correcher & García-Guinea, 2015).

Tabla 5. Fenómenos de luminiscencia. Clasificación de acuerdo a la energía absorbida por el electrón.

Efecto luminiscente	Tipo de energía estimulante
Fotoluminiscencia	Electromagnético (UV y luz infrarroja)
Electroluminiscencia	Corrientes eléctricas
Catodoluminiscencia	Bombardeo con haz de electrones acelerados
Radioluminiscencia	Irradiación con rayos α , β , γ
Bioluminiscencia	Reacciones bioquímicas
Triboluminiscencia	Acciones mecánicas (por efecto de la fricción de un sólido)
Sonoluminiscencia	Ondas sonoras
Quimioluminiscencia	Reacciones químicas
Ionoluminiscencia	Emisión inducida por el impacto de iones en el material
Termoluminiscencia	Es la fosforescencia que presenta un material cuando es calentado a una temperatura inferior a la de incandescencia
Luminiscencia ópticamente estimulada (OSL)	Es la fosforescencia desencadenada por la exposición del material a luz visible o infrarroja

Adaptado de Correcher y García-Guinea (2015) y de Furetta (2003)

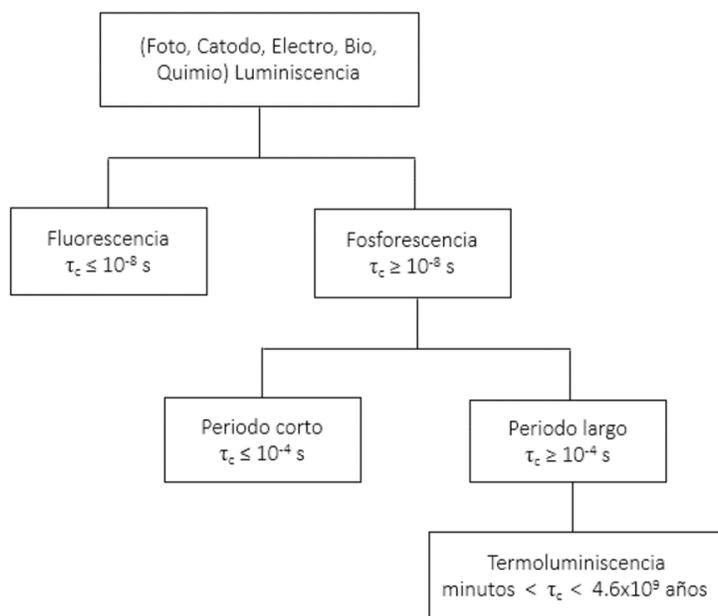


Fig. 6 Diagrama de clasificación del proceso luminiscente de acuerdo al parámetro τ_c . Dónde τ_c se define como el tiempo transcurrido entre la absorción de la energía y la emisión de luz.

Según el tipo de energía estimulante (excitación o absorción de energía) se tiene diferentes fenómenos de luminiscencia, no obstante, para des-excitar a los portadores de carga se proporciona energía que no necesariamente ha de ser la misma que se usó en la excitación. Si la des-excitación que produce emisión luminosa se logra con energía térmica y por la exposición a luz visible o infrarroja, se le conoce como Termoluminiscencia y Luminiscencia ópticamente estimulada, respectivamente.

2.4.1 Termoluminiscencia y teoría de bandas del sólido cristalino

La luminiscencia estimulada térmicamente, es la emisión de luz en un material previamente irradiado cuando es calentado a una temperatura inferior a la de incandescencia. El proceso inicia cuando la irradiación causa la ionización de los átomos y la consecuente creación de pares electrón-hueco (portadores de carga). Los defectos existentes en los minerales atrapan a los portadores de carga. El posterior calentamiento provoca la absorción de energía por los electrones y huecos atrapados en las trampas hasta alcanzar la energía cinética suficiente

para salir de los estados metaestables dirigiéndose a los centros de luminiscencia donde finalmente se recombinan con la correspondiente emisión de luz.

En la Fig. 7 se explica el fenómeno de termoluminiscencia basándose a partir de la existencia de tres elementos principales: las trampas, los entes móviles o portadores de carga, los centros de recombinación (o centros luminiscentes) y se suele utilizar la teoría de bandas.

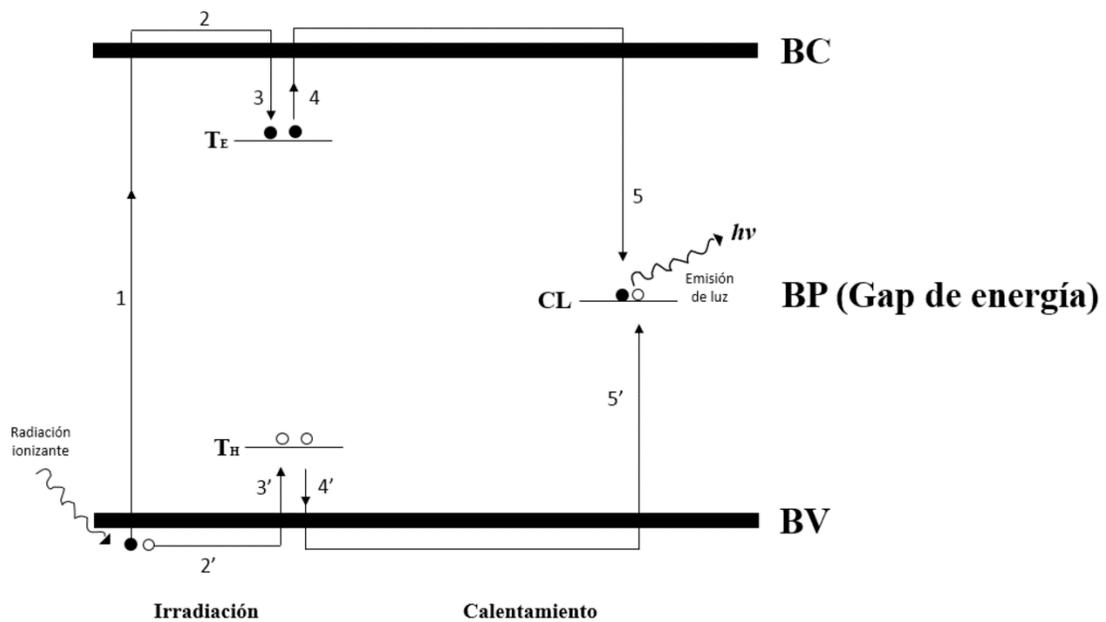


Fig. 7 Diagrama de bandas de energía para explicar el fenómeno de termoluminiscencia. Se muestra la excitación electrónica por efecto de la radiación y la emisión luminosa termoestimulada.

Antes de la irradiación, los átomos que constituyen los minerales se encuentran en su estado fundamental. Cuando la radiación incide en el mineral se producen electrones libres y consecuentemente huecos. Los electrones excitados migran de la banda de valencia (BV) a la de conducción (1), una vez en ésta se desplazan (2) por la misma hasta ser atrapados en los defectos (intersticiales, vacancias, etc.) o impurezas, también llamados trampas (3). Al mismo tiempo, los huecos se trasladan por la BV (2') hasta ser atrapados por trampas para huecos ubicadas en niveles cercanos a la BV (3').

Los electrones atrapados en un material termoluminiscente pueden ser retenidos por períodos prolongados de tiempo hasta la aplicación de una energía externa conocida como estimulación térmica que libera a los electrones (4) y los huecos (4') de las trampas. Ambos portadores de carga se transportan por su banda correspondiente y tras ocurrir la recombinación (5 y 5') se produce la emisión luminiscente ([Sánchez, 2014](#)). A la energía necesaria para liberar a los entes atrapados se le denomina energía de activación o profundidad de la trampa ([Azorin, 2014](#)).

2.5 Cinética del fenómeno de termoluminiscencia

Como se comentó en la sección 2.4.1, la emisión termoluminiscente está asociada con el movimiento de electrones y huecos entre los diferentes estados de energías metaestables relacionados con los defectos. El estudio de la cinética del proceso físico que da lugar a la emisión de luz durante la detección por termoluminiscencia es importante para conocer la energía (E) necesaria para liberar a los entes móviles de sus trampas, par electrón-hueco, en el proceso de lectura (calentamiento) de los minerales.

El proceso de emisión luminosa durante el calentamiento del mineral implica la desocupación de las trampas. A medida que incrementa la temperatura, la probabilidad de que las trampas se desocupen aumenta, haciendo que disminuya la población de portadores de carga atrapados, por lo que la intensidad de la luz emitida alcanza un máximo dando origen a un patrón de luminiscencia en función de la temperatura llamado curva TL. Si el mineral contiene más de una trampa (que es lo más común), este proceso se repite para cada una de ellas, dando lugar a varios puntos de máxima intensidad de emisión luminosa en la curva TL, los cuales se conocen como picos TL ([Azorin, 1993](#)).

La curva TL con varios picos es formada a partir de trampas con diferente E presentes en el mineral, los picos que aparecen a bajas temperaturas tienen vidas medias cortas comparadas con aquellos a altas temperaturas que son más estables y pueden medirse en meses e inclusive años después de la irradiación. La intensidad TL depende del número de electrones atrapados en los defectos cristalinos, en consecuencia la concentración de defectos en el

mineral está relacionada con la intensidad TL, así como del historial térmico del mineral. A saber, el número de máximos presentes determina el área bajo la curva y la altura del pico TL.

Cada pico está caracterizado por la temperatura a la cual se presenta la máxima intensidad de la emisión (T_m), por la profundidad de la trampa (E) y por el factor de frecuencia o de autoescape (s) (Sánchez, 2014). Por lo tanto, la curva TL provee información sobre los parámetros cinéticos que corresponden a cada pico, lo que es importante en la comprensión del fenómeno de termoluminiscencia.

La teoría sobre la curva TL que actualmente se usa para la estimación de los parámetros cinéticos de las trampas fue establecida, para una cinética de primer orden, por Randall y Wilkins en 1945 y por Garlick y Gibson, para una cinética de segundo orden en 1948. Durante la segunda mitad del Siglo XX, Chen amplió esta teoría para una cinética de orden general. Asumiendo trampas para electrones, centros de recombinación para huecos y suponiendo la temperatura constante se tendrán n electrones excitados, de este modo en un material luminiscente existen dos mecanismos de transición radiativa posibles: cinética de primer orden y cinética de segundo orden (Azorin, 2014).

Por analogía con la cinética química, se considera una cinética de primer orden cuando la velocidad con que se desocupan las trampas depende solo de la recombinación entre electrones y huecos. Por lo tanto, el proceso dominante es la recombinación y el número de electrones excitados tiene una probabilidad constante de disminuir. La intensidad de la emisión luminosa será proporcional al número de electrones atrapados originalmente (n_0) y durante la estimulación térmica la emisión de luz se dará de manera rápida.

En el caso de una cinética de segundo orden, la probabilidad de recombinación es proporcional al número de centros luminiscentes disponibles y se supone que existe un fuerte re-atrapamiento siendo este el proceso dominante, por lo que la intensidad de la luz emitida será tardía y proporcional al cuadrado del número original de electrones atrapados (n_0^2). En tanto para una cinética de orden general se tiene que la luz emitida será

proporcional al número original de electrones atrapados elevado a una potencia igual al orden de cinética (n_0^b). Donde b puede tomar valores entre 1 y 2.

3.1 Deconvolución computarizada de la curva TL (CGCD)

Existen varios métodos para determinar los parámetros cinéticos como la energía de activación (E), el orden de cinética (b), el factor de frecuencia (s) y la concentración inicial de portadores atrapados (n_0) en las trampas (Sunta, 2015). En esta investigación se empleó la deconvolución computarizada de la curva TL, por sus siglas en inglés, CGCD. La deconvolución es un método general que permite, en contraste con los métodos experimentales, el ajuste de la curva TL con picos superpuestos en la suma de sus componentes individuales. La ventaja que presenta es la evaluación simultánea de los parámetros cinéticos de los picos TL sin necesidad de recurrir al tratamiento térmico (Azorin, 1993).

La deconvolución es un método numérico que permite proponer el número de picos que conforman la curva TL dependiendo del valor de Figure of Merit (FOM). Así como determinar los parámetros cinéticos asociados a cada pico TL. Este método se basa en los modelos matemáticos propuestos por Randall y Wilkins, por Garlick y Gibson, y por Rasheedy, quien le dio un sentido más realista a la generalización de la cinética de orden general de Chen, los cuales se explican a continuación.

3.1.1 Primer orden

Randall y Wilkins (1945) propusieron un modelo matemático para describir dos fenómenos: la luminiscencia persistente y la termoluminiscencia. En ambos, es la fosforescencia que presenta un material a temperatura ambiente y cuando es calentado a una temperatura inferior a la de incandescencia, respectivamente. En este trabajo nos enfocaremos en el fenómeno de termoluminiscencia. Este modelo permite caracterizar un pico TL bien definido que conforma a una curva TL.

Una vez irradiado el mineral, los electrones quedan atrapados en niveles de energías metaestables cercanos a la banda de conducción (BC), llamados trampas para electrones. La probabilidad por unidad de tiempo de que el electrón escape de la trampa caracterizada por una profundidad E (eV) y un factor de frecuencia s (s^{-1}), puede expresarse como:

$$p = se^{-\frac{E}{kT}} \quad (1)$$

donde k es la constante de Boltzmann (8.617×10^{-5} eV/K) y T es la temperatura absoluta (K).

El tiempo promedio que el electrón permanece en la trampa es:

$$\tau = \frac{1}{p}$$

La suposición de que los electrones térmicamente liberados no pueden ser re-atrapados, es el significado de la *cinética de primer orden*. Cada electrón liberado producirá un fotón al recombinarse. En cualquier momento t la intensidad TL es proporcional a la rapidez con que se liberan los electrones, la cual a su vez depende de la probabilidad p y de la concentración de portadores atrapados n :

$$I(t) = -\frac{dn}{dt} = pn \quad (2)$$

De la Ecu. (2) podemos escribir que:

$$\frac{dn}{n} = -pdt \quad (3)$$

Sustituyendo la Ecu. (1) en la Ecu. (3), tenemos:

$$\frac{dn}{n} = -se^{\left(\frac{-E}{kT}\right)} dt \quad (4)$$

Considerando que el aumento de la temperatura debe ser a una rapidez constante de calentamiento lineal, se tiene que: $T(t) = T_0 + \beta t$ (5)

donde T_0 es la temperatura inicial, β ($^{\circ}\text{C/s}$) es la rapidez de calentamiento y $T(t)$ es la temperatura con respecto al tiempo.

$$dT = \beta dt \quad \rightarrow \quad \text{despejando} \quad dt = \frac{1}{\beta} dT \quad (5a)$$

Sustituyendo la Ecu. (5a) en la Ecu. (4), se tiene:

$$\frac{dn}{n} = -\frac{s}{\beta} e^{\left(\frac{-E}{kT}\right)} dT \quad (6)$$

Integrando la Ecu. (6) respecto a la temperatura y que no existe re-atrapamiento, se obtiene que:

$$n(T) = n_0 * \exp \left[\left(-\frac{s}{\beta} \right) \int_{T_0}^T e^{\left(\frac{-E}{kT'}\right)} dT' \right]$$

Recordando que la intensidad está dada por $I(T) = sne^{-E/kT}$. Al sustituir $n(T)$ se tiene entonces:

$$\therefore I(T) = se^{\left(\frac{-E}{kT}\right)} * n_0 * \exp \left[\left(-\frac{s}{\beta} \right) \int_{T_0}^T e^{\left(\frac{-E}{kT'}\right)} dT' \right] \quad (7)$$

Esta expresión puede ser evaluada por medio de integración numérica y generar un pico TL con una intensidad máxima I_m a una temperatura máxima T_m .

3.1.2 Segundo orden

En 1948 Garlick y Gibson ([Garlick & Gibson, 1948](#)) propusieron un modelo para explicar la forma de las curvas TL, que considera que un portador de carga liberado de la trampa puede recombinarse o ser re-atrapado. Los procesos en que es válida la suposición de la igual probabilidad de las trampas y los centros de recombinación de “capturar” al portador de carga liberado térmicamente, se conocen como procesos que siguen una *cinética de segundo orden*.

Si n es la concentración de trampas ocupadas, m la concentración de centros de recombinación, y N el número total de trampas de electrones, entonces la probabilidad de que un electrón liberado de su trampa sea re-atrapado está dada por la siguiente expresión:

$$p = \frac{N - n}{N - n + m}$$

En tanto, la probabilidad de recombinación es:

$$p = \frac{m}{N - n + m}$$

Al generarse por pares los electrones y huecos tenemos que $n = m$, entonces ambas probabilidades son iguales entre sí, e iguales a $\frac{n}{N} = \frac{m}{N}$.

$$I(t) = -\frac{dm}{dt} = -\frac{dn}{dt} = pn \frac{n}{N} = \frac{pn^2}{N} \quad (i)$$

Recordando que la probabilidad p está dada por:

$$p(t) = se^{-\frac{E}{kT}} \quad (ii)$$

De la Ecu. (i) podemos escribir que:

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{pn^2}{N} \quad (iii)$$

Sustituyendo la Ecu. (ii) en la Ecu. (iii), donde s es el factor de frecuencia. Tenemos que:

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{s}{N} n^2 e^{-\frac{E}{kT}} \quad (iv)$$

Simplificando:

$$\frac{dn}{dt} = -s' n^2 e^{-\frac{E}{kT}} \quad (v)$$

donde $s' = s/N$, es el factor pre-exponencial (cm^3/s).

De la Ecu. (v) podemos escribir que:

$$\frac{dn}{n^2} = -s' e^{-\frac{E}{kT}} dt \quad (vi)$$

Considerando la rapidez de calentamiento, sustituyendo la Ecu. (5a) en la Ecu. (vi), se tiene:

$$\frac{dn}{n^2} = -\frac{s'}{\beta} e^{-\left(\frac{E}{kT}\right)} dT \quad (vii)$$

Integrando la Ecu. (vii), respecto a la temperatura y que el número de trampas totales no cambia, se obtiene que:

$$n(T) = n_0 \left[1 + \left(\frac{n_0 s'}{\beta} \right) \int_{T_0}^T e^{-\left(\frac{E}{kT'}\right)} dT' \right]^{-1}$$

Como $I(T) = n^2 s' e^{-E/kT}$, sustituyendo $n(T)$ obtengo:

$$I(T) = \frac{n_0^2 * s' e^{-\frac{E}{kT}}}{\left[1 + \left(\frac{n_0 s'}{\beta} \right) \int_{T_0}^T e^{-\left(\frac{E}{kT'}\right)} dT' \right]^2} \quad (viii)$$

Al sustituir $s = s' n_0$ en la Ecu. (viii) se obtiene la siguiente expresión de la intensidad TL:

$$\therefore I(T) = \frac{n_0 s e^{-\frac{E}{kT}}}{\left[1 + \left(\frac{s}{\beta} \right) \int_{T_0}^T e^{-\left(\frac{E}{kT'}\right)} dT' \right]^2} \quad (ix)$$

3.1.3 Orden general

De acuerdo con las ecuaciones de Randall y Wilkins, y por Garlick y Gibson:

$$\frac{dn}{dt} = -s n e^{-\frac{E}{kT}} \quad \text{primer orden} \quad (A)$$

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{s}{N} n^2 e^{-\frac{E}{kT}} \quad \text{segundo orden} \quad (B)$$

En 1969 Chen (Chen, 1969) generalizó estas teorías para una cinética de orden general. Dos décadas más tarde Rasheedy (Rasheedy, 1993) modificó la ecuación de orden general, de tal forma que no se tenga una contradicción al entendimiento físico de las condiciones de los parámetros del mineral. En vez de generalizar tomando s'' , planteó una más adecuada, manteniendo el factor de frecuencia original y tomando en consideración las ecuaciones de los modelos de primer y segundo orden. De manera que se tiene la siguiente expresión:

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{s}{N^{b-1}} n^b e^{-\frac{E}{kT}} \quad \text{orden general} \quad (C)$$

En las ecuaciones A, B y C, s tiene el mismo significado físico y es el factor de frecuencia.

De la Ecu. (C) podemos escribir que:

$$\frac{dn}{n^b} = -\frac{s}{N^{b-1}} e^{-\frac{E}{kT}} dt \quad (D)$$

Considerando un calentamiento lineal, sustituyendo la Ecu. (5a) en la Ecu. (D), se obtiene:

$$\frac{dn}{n^b} = -\frac{s}{\beta N^{b-1}} e^{-\frac{E}{kT}} dT \quad (E)$$

Integrando la Ecu. (E) respecto a la temperatura, se tiene que:

$$n(T) = n_0 \left[1 + \frac{n_0^{b-1}(b-1)s}{\beta N^{b-1}} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E}{kT'}} dT' \right]^{\frac{1}{1-b}}$$

Recordando que la intensidad está dada por la ecuación $I(T) = \frac{s}{N^{b-1}} n^b e^{-\frac{E}{kT}}$. Al sustituir $n(T)$ se tiene entonces:

$$\therefore I(T) = \frac{s n_0^b}{N^{b-1}} e^{-\frac{E}{kT}} \left[1 + \frac{n_0^{b-1} (b-1) s}{\beta N^{b-1}} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E}{kT'}} dT' \right]^{1-b} \quad (F)$$

O bien

$$\therefore I(T) = s n_0^b N^{1-b} e^{-\frac{E}{kT}} \left[1 + \frac{\left(\frac{n_0}{N}\right)^{b-1} (b-1) s}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E}{kT'}} dT' \right]^{-\frac{b}{b-1}}$$

donde n_0 es la concentración inicial de portadores atrapados, b es el orden de cinética entre $1 < b \leq 2$, s es el factor de frecuencia (s^{-1}), E es la energía de activación (eV), N es la concentración de trampas, y β es la razón de calentamiento (K/s).

La Ecu. (F) de intensidad TL genera las curvas TL e incluye la relación n_0/N , la cual tiene en cuenta la fracción de trampas ocupadas (Muñoz et al., 2016).

El análisis de deconvolución se realizó empleando la Ecu. (F) para una cinética de orden general. Para garantizar una deconvolución eficiente de la curva TL, la Ecu. (F) se transforma, con base en los cálculos presentados en la referencia (Kitis et al., 2006), de $I(n_0, E, s, b)$ a $I(I_m, E, T_m, b)$ con los parámetros I_m como la intensidad máxima del pico TL y T_m como la temperatura en el pico máximo. Por lo tanto, la forma de un solo pico TL se caracteriza por cuatro parámetros, a saber, I_m , E , T_m , y b . Aplicando la condición para el máximo de intensidad TL (Kitis et al., 1998), se obtiene:

$$I = I_m b^{\frac{b}{b-1}} \exp\left(\frac{E}{kT} \frac{T - T_m}{T_m}\right) \left[(b-1)(1-\Delta) \frac{T^2}{T_m^2} \exp\left(\frac{E}{kT} \frac{T - T_m}{T_m}\right) + Z_m \right]^{-\frac{b}{b-1}} \quad (G)$$

donde

$$\Delta = \frac{2kT}{E}, \Delta_m = \frac{2kT_m}{E} \text{ y } Z_m = 1 + (b-1)\Delta_m$$

El algoritmo para la deconvolución de la curva TL utilizando la Ecu. (G) fue implementado en el software MATLAB-R2021a mediante el gestor de aplicaciones (Fig. 9a). La deconvolución de la curva TL se realizó con procesos iterativos basados en la metodología de mínimos cuadrados no lineales de Levenberg-Marquardt, el cual es un método de análisis numérico.

Mediante un ajuste de parámetros se determinó el número mínimo de picos o señales individuales necesarias para ajustar la curva TL experimental. La calidad del ajuste de deconvolución puede estimarse con el valor FOM (figure of merit) de Balian y Eddy (1977), expresado como:

$$\%FOM = 100\% \times \sum_{i=1}^n \frac{|\Delta y_i|}{A} \quad (H)$$

donde n es el número de datos, Δy_i es el valor absoluto de la resta de los valores experimentales menos los valores ajustados y A es la integral de la curva TL ajustada.

Con base en la Ecu. (H), un valor de FOM menor o igual a 5% significa que es un ajuste aceptable y preciso.

3.2 Uso de la aplicación DecMet

Se presenta la metodología utilizada para la obtención de los parámetros cinéticos de las curvas TL. Las curvas TL de los minerales de chile ancho, chipotle, cacao y cáscara de cacahuete fueron medidas, previo a la realización de la estancia estudiantil, en un equipo de TL/OSL Lexsyg Research, ubicado en el Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM. Las mediciones de las curvas TL de los minerales se realizaron con las siguientes condiciones experimentales: calentamiento desde temperatura ambiente 25 °C hasta 350 °C con una rapidez de 2 °C/s y 5 °C/s (minerales de cacao), la detección se realizó con un arreglo de filtros Schott BG 39 y Semrock HC 414/46, los cuales permiten el paso de luz con una longitud de onda centrada en 410 nm. Previo al análisis por deconvolución de las curvas TL, se procesó y graficó la información en Excel obteniéndose las curvas TL de las Figs. 10 y 11 que se muestran en el capítulo cuatro, sección 4.1.

Requerimientos de la aplicación. Los requerimientos mínimos para que la aplicación DecMet funcione correctamente, son los siguientes:

- Sistema operativo Windows 10 Pro (64 bits)
- Procesador mayor a 2.5 GHz
- Memoria RAM de 12 GB
- Conectividad (Wi-Fi 4)

Es preciso seleccionar como lenguaje predeterminado de la PC: Español.

Instalación de la aplicación. Descargar las carpetas que contienen los archivos del compilador de MATLAB y CGCD.

Pasos de la instalación:

- Descomprimir la carpeta del compilador de MATLAB e instalar
- Después de la instalación del compilador, descomprimir el archivo CGCD en la carpeta de Documentos
- Colocar los archivos .txt de las curvas TL dentro de la carpeta CGCD
- Ejecutar la aplicación DecMet

Una vez que la aplicación se ha instalado correctamente es preciso ubicar el ícono ejecutable de la aplicación descargada, para asegurarse que se encuentra instalada correctamente (Fig. 8). Para hacer uso de la aplicación DecMet, sólo es necesario dar doble clic en el ícono de la aplicación para abrirla y empezar a trabajar con ella.

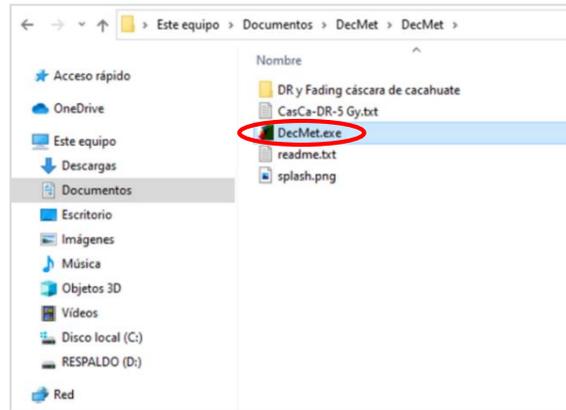


Fig. 8 Pantalla en la carpeta de documentos que muestra el ícono de la aplicación DecMet.

Uso de la aplicación. La aplicación fue diseñada para realizar las deconvoluciones. Esta facilita el manejo de las ecuaciones matemáticas y del tratamiento de muchos datos, permitiendo el dominio de todas sus características.

Pasos para realizar la deconvolución tomando como ejemplo cacahuete irradiado a 5 Gy:

- Abrir la aplicación DecMet y se abrirá una ventana como la de la Fig. 9a
- Dar clic en Open File (.txt) se abrirá una ventana para seleccionar el archivo correspondiente, en este caso CasCa-DR-5 Gy.txt y dar clic en abrir, inmediatamente se mostrará en la pantalla la curva TL correspondiente a la dosis 5 Gy (Fig. 9b)
- Seleccionar General Order (GOK) e ingresar el valor de beta para iniciar con la deconvolución
- Dar clic en Add Peak e introducir las condiciones iniciales de los parámetros iniciando con la T_m , E , b e I_m
- Repetir el paso anterior hasta obtener siete picos, realizar el ajuste de la curva TL dando clic en Start Fit (Fig. 9c). Al hacer clic en SAVE se guardarán de manera automática los archivos “.txt” y “.png” con los valores obtenidos de los parámetros cinéticos y la gráfica de la curva TL ajustada (Fig. 9d)

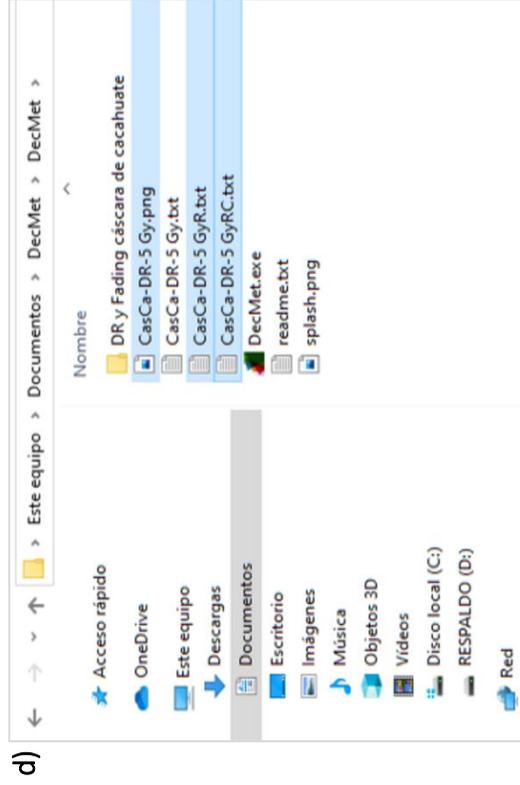
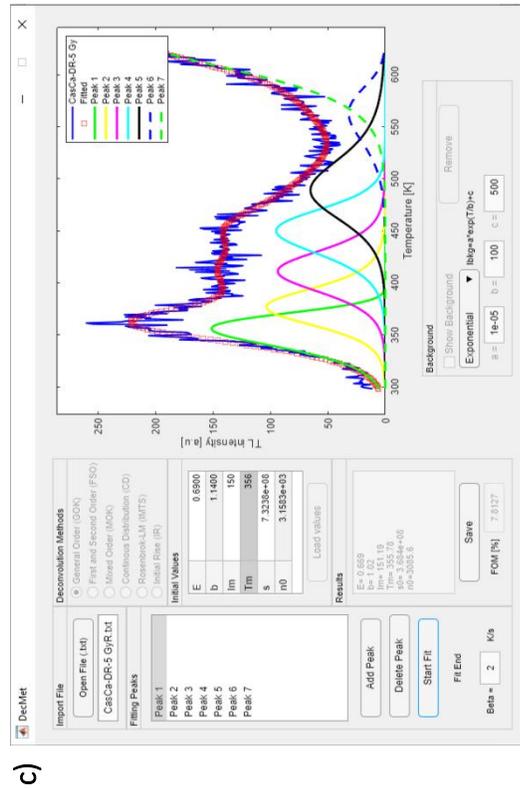
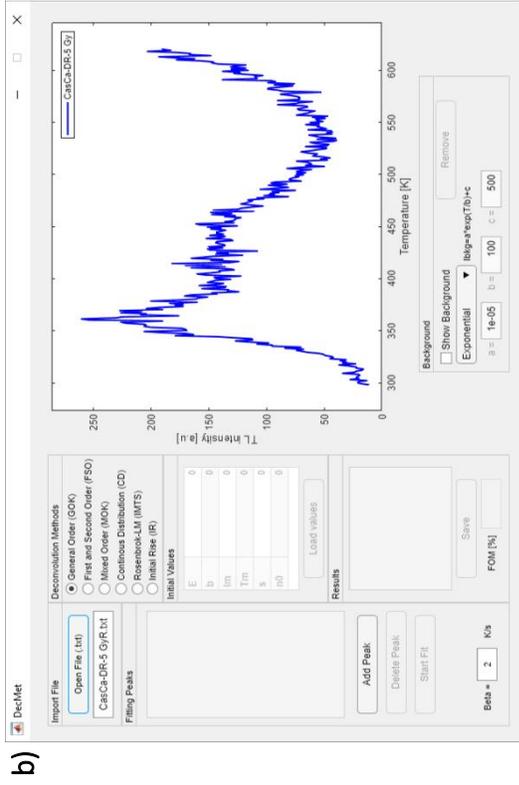
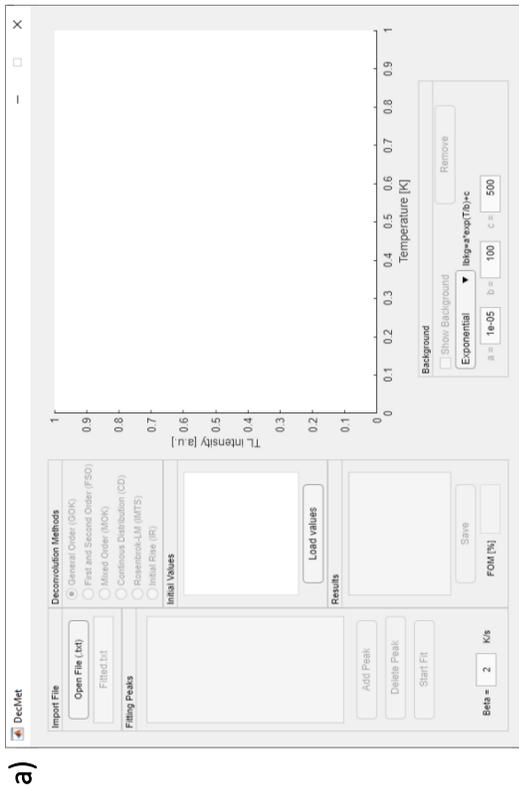


Fig. 9 a) Interfaz gráfica de la aplicación utilizada en las deconvoluciones de curvas TL de minerales de los alimentos estudiados, b) Curva TL antes de iniciar la deconvolución, c) Deconvolución de la curva TL de cáscara de cacahuete irradiado a 5 Gy. Se muestra el ajuste de la curva TL experimental y los parámetros cinéticos obtenidos en cada pico termoluminiscente y d) Pantalla en la carpeta de documentos que muestran los tres archivos guardados de manera automática.

04

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Respuesta TL

En esta sección se realizó una comparación de las señales TL de los minerales de cuatro alimentos en función de la dosis absorbida y la estabilidad de las mismas en condiciones de almacenamiento a temperatura ambiente y oscuridad. En la Fig. 10 se muestran las curvas TL de minerales de chile ancho y chipotle, cacao y cáscara de cacahuete expuestos a dosis de radiación gamma en el intervalo de 5-5000 Gy, se observa que la intensidad de las señales TL crecen conforme aumenta la dosis, es decir, el aumento es dependiente de la dosis absorbida. Todas las curvas TL son anchas a excepción de las de cacao que son más estrechas.

Los minerales de chile ancho y chipotle al exponerse a dosis de 5 hasta 1000 Gy exhibieron una curva TL similar compuesta por un pico centrado a una T_m de 190 °C. A 5000 Gy, el máximo de la emisión se corre hacia 170 °C para ambos chiles. Sin embargo, para los minerales de cáscara de cacahuete, en el mismo intervalo de dosis, la posición del máximo del pico TL se presentó en 170 °C y a mayor dosis hay un desplazamiento a la izquierda (a 160 °C). Las emisiones de las curvas TL del cacao se mantuvieron a 140 °C independientemente de la dosis de irradiación aplicada. Gómez-Ros et al. (2006) para lecturas rápidas, también observó un pico centrado alrededor de 175 °C en curvas TL de menta y manzanilla en el rango de 0.5-12 kGy. En tanto para el cilantro se observó un

corrimiento del máximo TL alrededor de 182-196 °C a 164 °C para dosis altas de 15 kGy en un estudio realizado por Ruiz-Gurrola et al. (2009).

Esta diferencia en la curva TL puede estar relacionada con los minerales extraídos de los alimentos, que contienen mezclas de fases cristalinas de tectosilicatos, generalmente, cuarzos y feldespatos (Roman-Lopez et al., 2020) que varían en sus porcentajes dependiendo del tipo de alimento, del suelo donde fueron cultivados y del metabolismo de la planta. Cruz-Zaragoza et al. (2003) afirma que los máximos alrededor de 110 y 220 °C en curvas TL de especias irradiadas (hierbabuena, chile guajillo y orégano) son emisiones correspondientes a la parte mineral mayoritaria de cuarzo y feldespato.

La forma, la posición del pico a una T_m y las altas intensidades en la curva TL de las fracciones minerales indican que los alimentos se encuentran irradiados. Asimismo el ancho de las curvas y el desplazamiento de las mismas hacia temperaturas bajas (a la izquierda) en los minerales de chile ancho, chipotle y cáscara de cacahuete indican una cinética de segundo orden. Correcher et al. (1998) en un estudio con pimentón utilizando el método de termoluminiscencia informaron que con el análisis de las intensidades TL, el número de picos y la posición de estos en las curvas TL se pueden discriminar alimentos irradiados.

Se analizó el desvanecimiento de los minerales irradiados a 750 Gy para chile ancho, chipotle y cáscara de cacahuete y 500 Gy para cacao. Los minerales fueron almacenados con las condiciones que se indican en la Fig. 11 entre 0.5 a 984 h (41 d). Se observó la pérdida de las señales TL en todos los alimentos a 41 d de almacenamiento. El decaimiento de las curvas TL de las muestras de cáscara de cacahuete decaen más rápido en el tiempo que las de los minerales de los otros alimentos. Asimismo, se puede observar en la Fig. 11d, a las 0 h dos máximos situados aproximadamente en 95 °C y 160 °C, desapareciendo el pico en 95 °C transcurridas 3 h.

El decaimiento de la señal TL de ambos chiles a las 24 h, a 750 Gy, se observó que las curvas TL se situaron en 190 °C, finalmente las emisiones del decaimiento se centraron a 200 °C a los 40 d de almacenamiento. Aún en el día 41 las señales son apreciables y detectables. Un comportamiento similar es observado en los minerales de cáscara de cacahuete con un

desplazamiento de 160 °C a 170 °C. Mientras que las muestras de cacao a medida que se incrementa el tiempo de almacenamiento, hay un mayor corrimiento de la curva TL a la derecha, es decir, de 140 °C a 166 °C, este último es la temperatura a la que se presenta el máximo del pico TL a 41 d. El desplazamiento del máximo hacia altas temperaturas con el paso del tiempo y la disminución de la intensidad TL es observado en materiales TL estudiados por Muñoz et al. (2016).

La señal TL es de larga duración y permanece confiablemente mayor en las muestras irradiadas que en las muestras control durante muchos meses (Autio & Pinnioja, 1990). Sin embargo, se ha encontrado que la señal disminuye con el tiempo después de la irradiación. Esta disminución en la emisión TL está relacionada con las trampas que se encuentran a diferentes profundidades en la banda prohibida. Las trampas cercanas a la banda de conducción son más susceptibles a factores ambientales como la temperatura o la exposición a fuentes de luz y el almacenamiento, lo que provoca la liberación de los electrones que se encuentran en las trampas y pueden disminuir la intensidad TL (Furetta et al., 1999). Esta pérdida de la señal TL con el tiempo transcurrido entre la irradiación y la lectura se denomina desvanecimiento o fading (Theinert et al., 2018). La pérdida de la señal TL almacenada a temperatura ambiente es un factor importante a evaluar en los minerales cuando se pretende su utilidad como dosímetro o detector de radiación en alimentos irradiados.

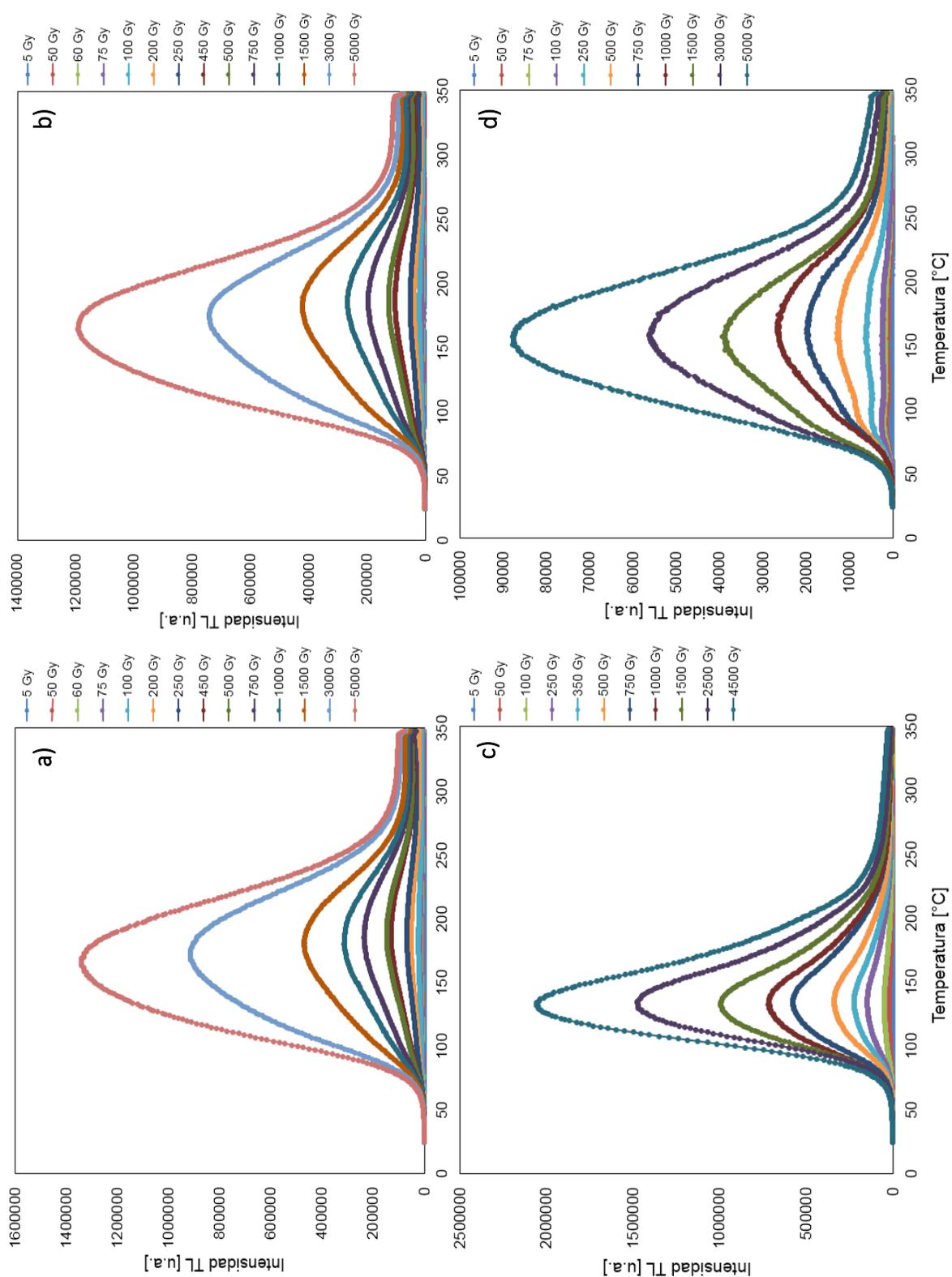


Fig. 10 Comportamiento de las curvas TL de minerales de a) chile ancho, b) chile chipotle, c) cacao y d) cáscara de cacahuete mexicanos expuestos a diferentes dosis de radiación gamma.

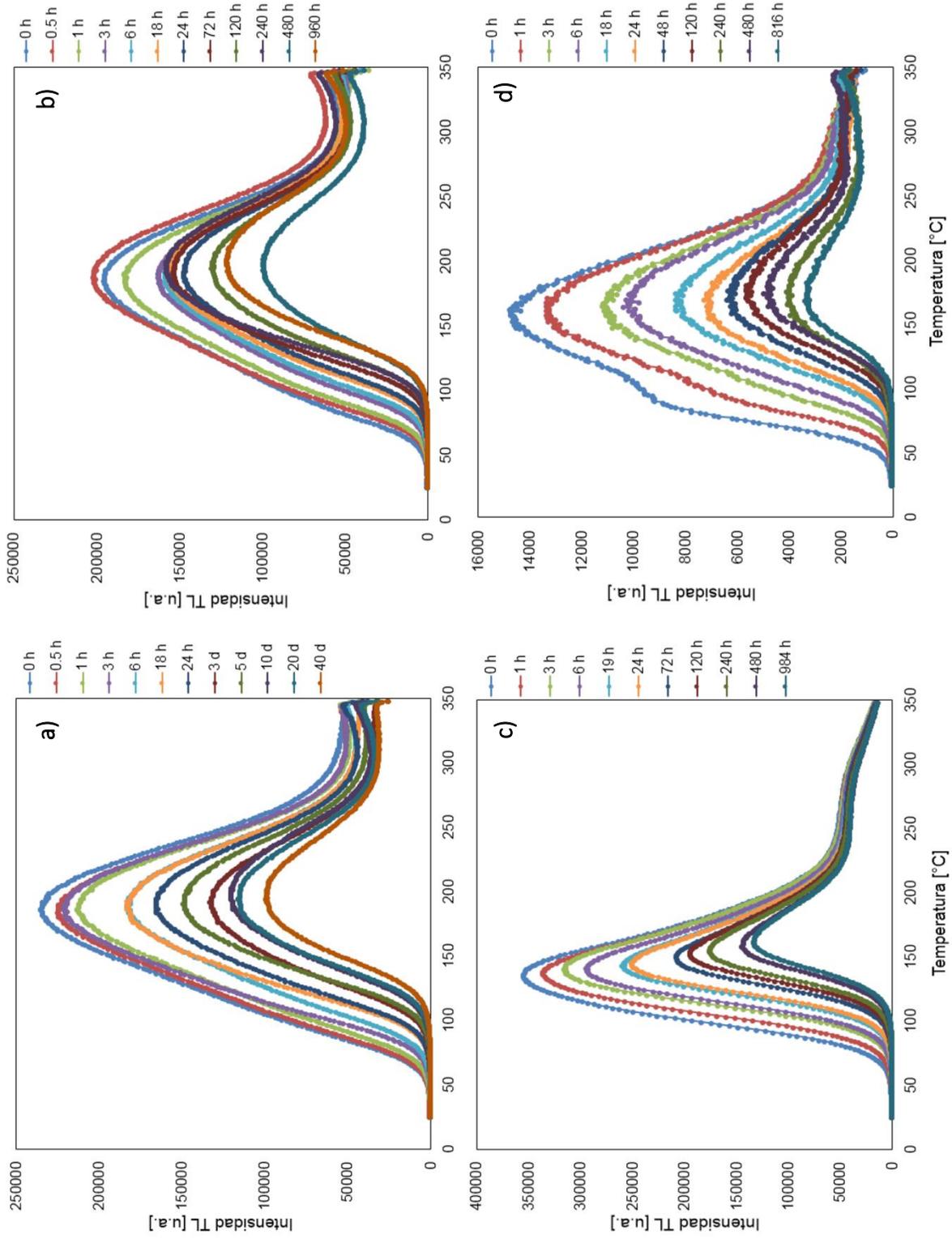


Fig. 11 Decaimiento TL de minerales expuestos a radiación gamma a 750 Gy de a) chile ancho, b) chile chipotle y d) cáscara de cacahuete y a 500 Gy para c) cacao, almacenados a temperatura ambiente, en la oscuridad, por diferentes periodos de tiempo.

4.2 CGCD de chile ancho, chile chipotle, cacao y cáscara de cacahuate

Debido a la forma compleja de las curvas TL con picos no bien definidos, se realizó el análisis de deconvolución (CGCD) asumiendo el modelo de cinética de orden general utilizando la aplicación DecMet. Se analizaron las curvas TL en función de la dosis y su desvanecimiento a temperatura ambiente. Con esta metodología se pudo establecer, la presencia de siete picos TL asociados con trampas energéticas para ambos chiles y cáscara de cacahuate (Fig. 12 y Fig. 13b). Mientras que en los minerales de cacao se observaron ocho picos TL (Fig. 13a). No se observa ninguna desviación significativa entre los datos y la aproximación ajustada. Además se puede apreciar que a bajas dosis los máximos en las curvas TL son más notorias en comparación con altas dosis.

La señal TL incrementa su intensidad con el aumento de la dosis y la emisión TL de cada pico se superpone generando una curva termoluminiscente compleja como se puede apreciar en las Figs. 12 y 13. Los traslapes de picos bajo la curva TL envolvente puede relacionarse a una distribución de trampas casi continuas ([Gómez-Ros et al., 2006](#)). Roman-Lopez et al. (2020) en un estudio con chile ancho y chipotle identificaron que las emisiones TL de cada pico está relacionado principalmente a cuarzos y albitas. Una idea similar puede encontrarse en Kitis et al. (2005) quienes reportaron curvas TL de minerales de chile guajillo compuestos de cuarzo (60%), albita (30%) y ortosa (10%).

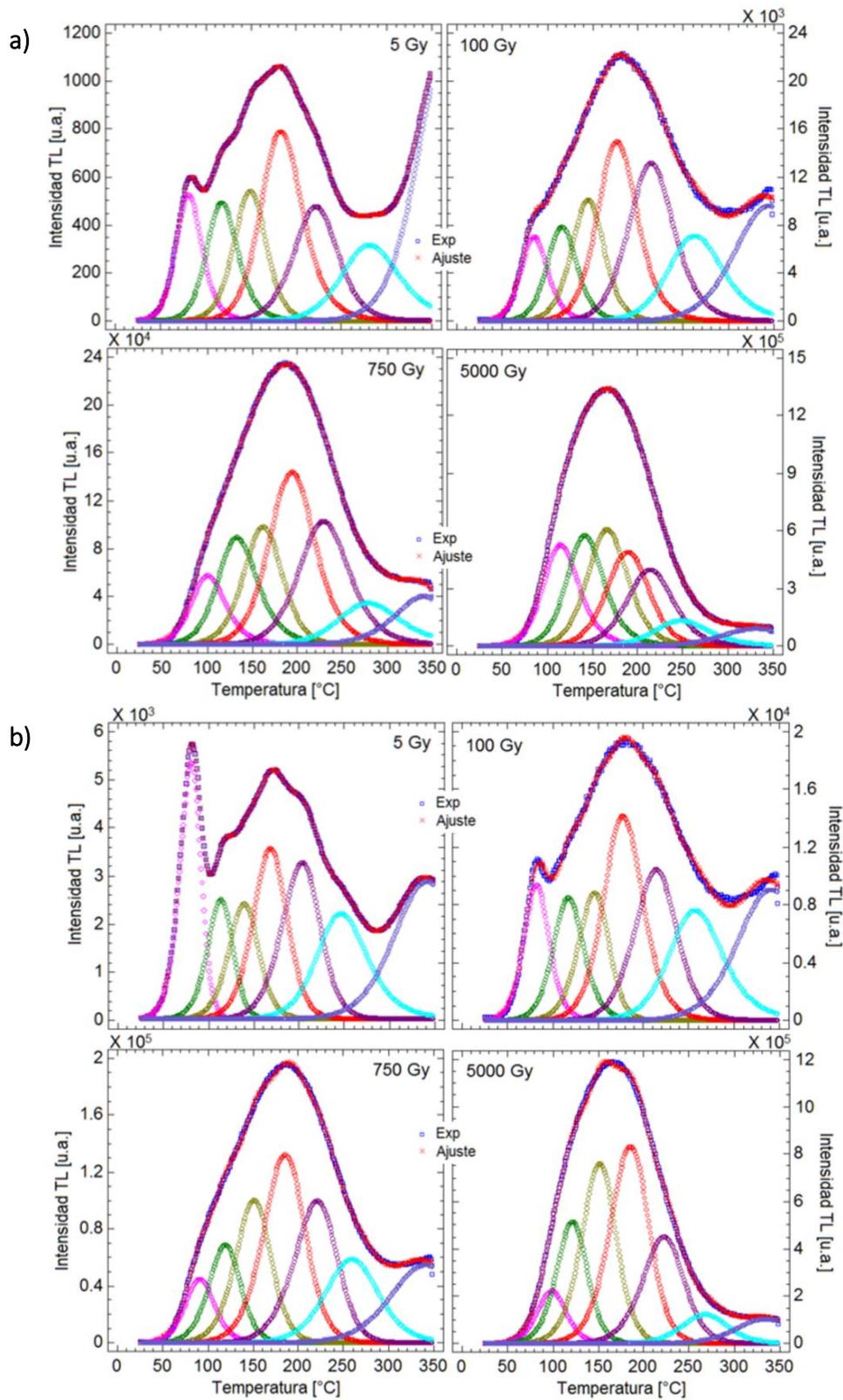


Fig. 12 Análisis por CGCD asumiendo el modelo de cinética de orden general para minerales de a) chile ancho y b) chile chipotle expuestos a dosis de 5, 100, 750 y 5000 Gy de radiación gamma.

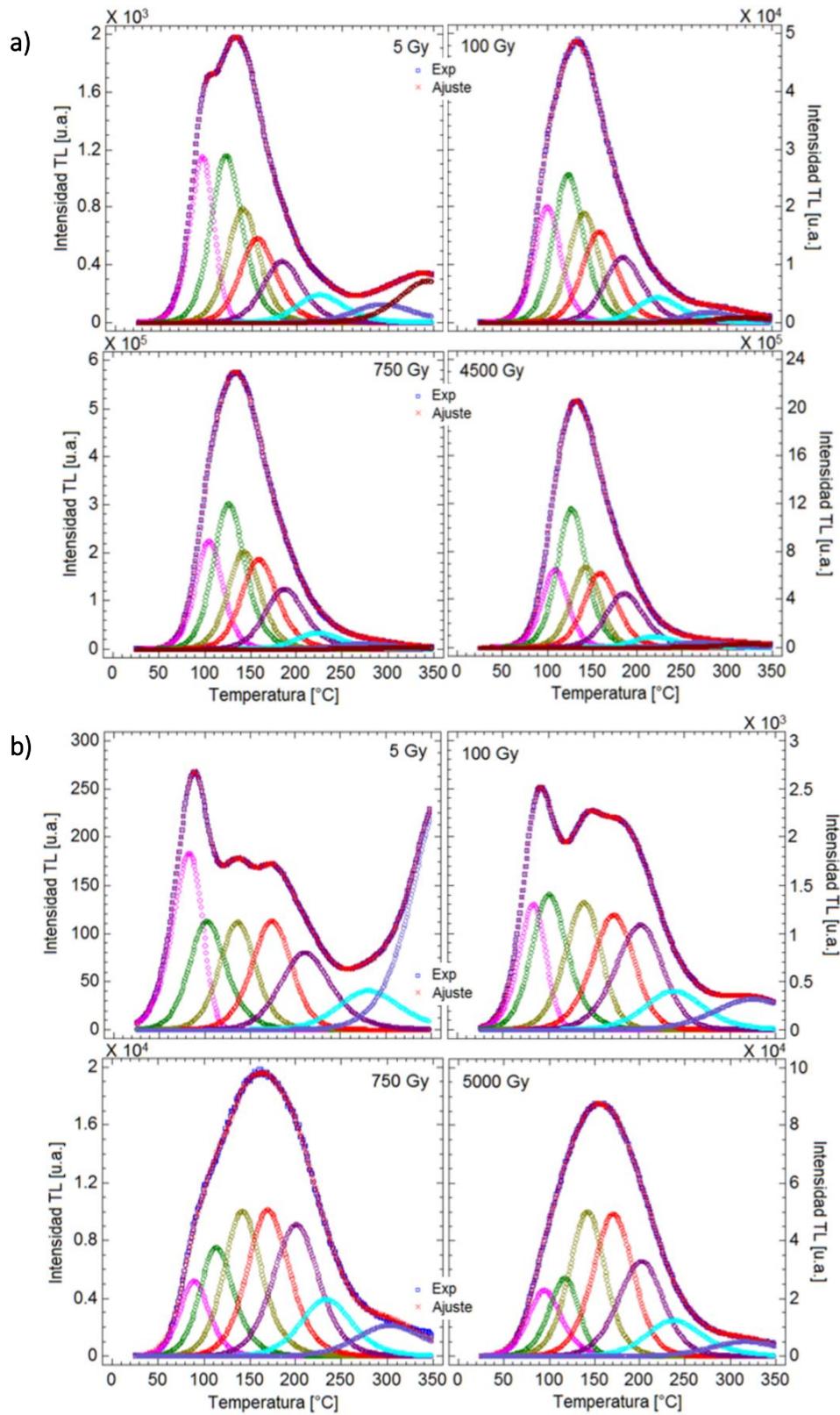


Fig. 13 Análisis por CGCD asumiendo el modelo de cinética de orden general para minerales de a) cacao y b) cáscara de cacahuate expuestos a dosis de 5, 100, 750 y 5000 Gy de radiación gamma.

El problema más importante que presentan los minerales es la pérdida de la señal TL después de la irradiación. Por lo que, se analizaron los efectos del almacenamiento sobre las emisiones TL de la fracción inorgánica de los alimentos. La Fig. 14 muestra las deconvoluciones de las curvas TL de minerales de chile ancho y chipotle almacenados por 1 h, 3 h, 5 d y 40 d. La deconvolución de las curvas TL de minerales de chile ancho confirma que el primer pico (95 °C) se desvanece completamente en 3 h de almacenamiento y a partir de 5 d de almacenamiento el segundo pico (123 °C) también se desvanece completamente. A 40 d de almacenamiento la curva TL de los minerales de chile ancho está formada por 5 picos superpuestos. De acuerdo con Theinert et al. (2018) el primer pico TL se elimina debido a su corta vida media, lo cual contribuye a modificar la forma de la curva. En otras palabras, es atribuida a la recombinación de los electrones liberados de defectos superficiales cercanos a la banda de conducción.

Un comportamiento similar es observado en el análisis por CGCD de las curvas TL de minerales de chile chipotle, sin embargo, a 40 d la curva TL está conformada por 4 picos superpuestos, esto puede estar relacionado con la estabilidad térmica de los electrones atrapados en la trampa asociada al pico 3 (151 °C). Cruz-Zaragoza et al. (2012) reportaron resultados similares en la deconvolución de curvas TL de minerales de pimienta negra, canela y paprika en el que observaron la desaparición del primer pico TL, además del descenso en la intensidad TL de los demás picos con respecto a la intensidad medida inmediatamente después de la irradiación.

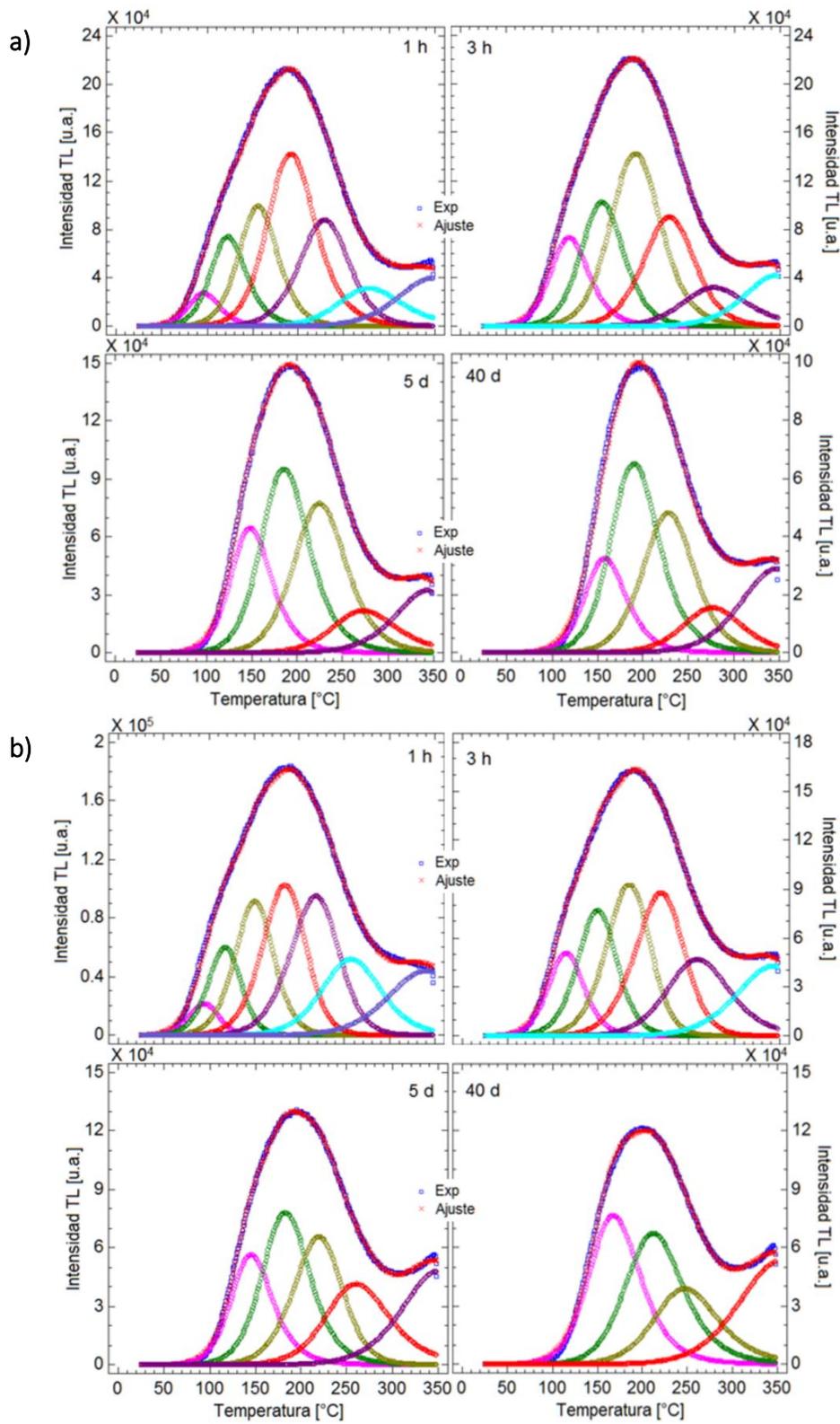


Fig. 14 Análisis por CGCD asumiendo el modelo de cinética de orden general para minerales de a) chile ancho y b) chile chipotle expuestos a 750 Gy de radiación gamma y almacenados por 1, 3, 120 y 960 h a temperatura ambiente en la oscuridad.

La Fig. 15a muestra las deconvoluciones de las curvas TL de minerales de cacao almacenados por 1 h, 3 h, 5 d y 41 d. Mientras que los minerales de cáscara de cacahuate fueron almacenados por 1 h, 3 h, 1 d y 34 d (Fig. 15b). El primer pico (105 y 85 °C) para cacao y cáscara de cacahuate, respectivamente, desaparece en 3 h de almacenamiento. A las 24 h de almacenamiento, el segundo pico (126 y 112 °C) para cacao y cáscara de cacahuate, respectivamente, también se elimina completamente. Sin embargo, a 41 y 34 d la curva TL de cacao y cáscara de cacahuate, están constituidas por 5 y 4 picos superpuestos. Lo que confirma la posibilidad de detectar chiles ancho y chipotle, cacao y cacahuate irradiados, por termoluminiscencia después de períodos prolongados de almacenamiento.

En las Figs. 14 y 15 se puede ver fácilmente que los picos situados a temperaturas más bajas disminuyen más rápido que aquellos que se encuentran a temperaturas más altas, por lo que, la mayor pérdida de la intensidad TL se presenta en periodos cortos de almacenamiento. Después de 10 d de almacenamiento la señal TL muestra cierta estabilidad. Este hecho puede atribuirse a la lenta liberación de los electrones de las trampas superficiales y después hay una estabilidad en cuanto a las trampas más profundas que no se liberan sólo por el efecto de la temperatura ambiente. El desvanecimiento de la señal TL a temperatura ambiente, fue significativamente influenciado por el primer pico.

Furetta y Cruz-Zaragoza (2007) determinaron que este tipo de comportamiento y la estructura de las curvas se atribuyen a la distribución de trampas que presentan los minerales, las cuales son muy similares a las estudiadas para el caso del orégano. Y también observadas en otros minerales que contienen cuarzo como es el caso de la mejorana y clavo (Marcazzo et al., 2012). Los resultados de la energía de activación, la temperatura del máximo de pico, el factor de frecuencia, la intensidad máxima y el orden de cinética obtenidos del análisis CGCD se muestran en las Tablas 6 y 7 en la sección 4.3.

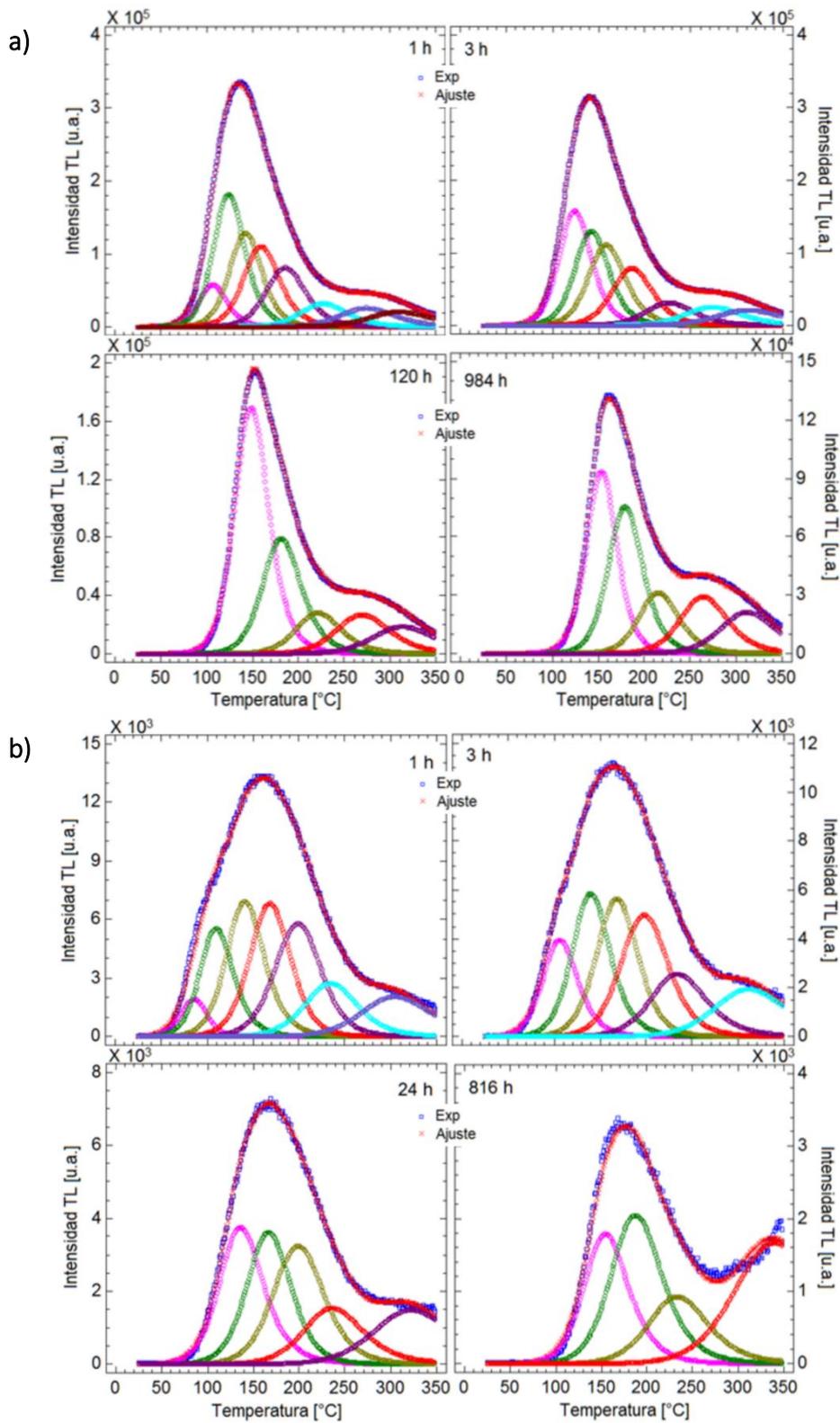


Fig. 15 Análisis por CGCD asumiendo el modelo de cinética de orden general para minerales de a) cacao y b) cáscara de cacahuate expuestos a 500 y 750 Gy, respectivamente, de radiación gamma y almacenados a temperatura ambiente, en la oscuridad, por diferentes periodos de tiempo.

4.3 Comportamiento de los parámetros cinéticos

Los parámetros cinéticos de las trampas que caracterizan la respuesta termoluminiscente de cada pico se calcularon para las curvas TL obtenidas a las dosis de 5-5000 Gy, así como el desvanecimiento a temperatura ambiente a 750 y 500 Gy, este último para cacao, y se analizaron considerando el modelo de cinética de orden general. El FOM de ajuste mediante los picos propuestos fue menor al 5%, el cual es considerado como límite aceptable (Balian & Eddy, 1977).

En la Tabla 6 se muestra que el cacao presenta ocho picos con máximos en 103.17 ± 4.09 , 124.90 ± 1.80 , 141.82 ± 0.96 , 157.92 ± 1.01 , 184.56 ± 1.79 , 220.53 ± 5.34 , 275.26 ± 12.50 y 315.79 ± 12.02 °C. Los picos mostraron una cinética de orden general entre 1.79 ± 0.12 y 2.00 ± 0.01 . Los valores de energía de activación (E) y el factor de frecuencia (s), se obtuvieron en el intervalo de 1.11 ± 0.04 a 1.24 ± 0.11 eV y $9.13 \times 10^{11} \pm 3.01 \times 10^{11}$ a $4.88 \times 10^{14} \pm 4.40 \times 10^{14}$ s⁻¹. La CGCD muestra una mayor energía para el “pico 8” por estar relacionado con la trampa más profunda en la curva TL experimental, resultado coherente por corresponder al pico de temperatura más alta.

Los valores de la energía de activación de las trampas asociadas a los picos observados corresponden a valores que crecen con el aumento de la temperatura de los picos. Es por ello que en la Tabla 6 se observa que la energía de activación requerida, por ejemplo, para el pico de 341.28 ± 7.08 °C del chile ancho, es mayor a la energía requerida para el pico localizado en 94.57 ± 10.96 °C. La trampa asociada con el pico de 341 ± 7 °C se encuentra más profunda en el gap, y por ende los electrones atrapados en esta requieren de más energía para ser liberados.

Un comportamiento inverso ocurre con el factor de frecuencia, al incrementarse la temperatura de los picos disminuyen los valores de s . El factor de frecuencia indica el número de oscilaciones por segundo que debe dar el electrón para escapar de la trampa. Mientras mayor es la E y menor el valor de s , el máximo de un pico se encuentra a mayor temperatura, y por lo tanto, la estabilidad térmica de los electrones en trampas es mayor. Esta tendencia es observada en los minerales de los cuatro alimentos para las diferentes dosis.

A partir del parámetro b asociado con el orden de cinética (Tabla 6), se establece un mecanismo preferencial de re-atrapamiento de electrones y huecos durante la formación de la curva TL de los minerales de los alimentos estudiados, esto se basa en que valores de b entre 1 y 2 indican una cinética de orden general, un valor en el rango de 1.00-1.49 se podría relacionar con una cinética de primer orden (prevalece la recombinación) y un valor entre 1.50-2.00 puede estar asociado a una cinética de segundo orden (predomina el re-atrapamiento). Con el aumento gradual de la dosis de irradiación, la I_m crece y los valores de E de las muestras no aumentan, sino que se mantienen. Las curvas TL tienen valores de parámetros cinéticos bastante similares para las distintas dosis.

Tabla 6. Resultados del análisis por CGCD evaluados en las curvas TL de minerales. Se muestran las medias de los valores obtenidos expuestos desde 5 a 5000 Gy de radiación gamma en cada pico.

Minerales				
Chile Ancho, FOM = (1.31 ± 0.87) %				
Picos	T _m (°C)	E (eV)	b	s (s ⁻¹)
1	94.57 ± 10.96	0.96 ± 0.08	1.97 ± 0.08	8.77x10 ¹³ ± 1.83x10 ¹³
2	126.70 ± 9.56	0.99 ± 0.07	1.96 ± 0.08	5.81x10 ¹² ± 1.22x10 ¹²
3	156.50 ± 9.24	1.03 ± 0.06	1.71 ± 0.12	7.85x10 ¹¹ ± 1.24x10 ¹¹
4	186.77 ± 9.88	1.06 ± 0.05	1.79 ± 0.22	1.94x10 ¹¹ ± 1.32x10 ¹¹
5	220.06 ± 9.93	1.09 ± 0.05	1.75 ± 0.20	3.19x10 ¹⁰ ± 2.58x10 ¹⁰
6	268.97 ± 17.42	1.10 ± 0.05	1.89 ± 0.22	5.21x10 ⁹ ± 3.05x10 ⁹
7	341.28 ± 7.08	1.27 ± 0.25	1.55 ± 0.49	3.62x10 ⁹ ± 1.39x10 ⁹
Chile Chipotle, FOM = (1.68 ± 0.91) %				
Picos	T _m (°C)	E (eV)	b	s (s ⁻¹)
1	87.72 ± 6.28	1.01 ± 0.05	1.68 ± 0.13	3.33x10 ¹⁴ ± 1.64x10 ¹⁴
2	117.81 ± 2.65	1.02 ± 0.05	1.66 ± 0.15	9.87x10 ¹³ ± 1.87x10 ¹³
3	147.86 ± 4.45	1.04 ± 0.05	1.53 ± 0.08	2.89x10 ¹² ± 1.47x10 ¹²
4	180.17 ± 6.24	1.06 ± 0.05	1.66 ± 0.13	4.33x10 ¹¹ ± 2.29x10 ¹¹
5	215.36 ± 6.68	1.10 ± 0.04	1.51 ± 0.06	5.71x10 ¹⁰ ± 4.51x10 ¹⁰
6	256.05 ± 6.41	1.13 ± 0.06	1.85 ± 0.17	2.48x10 ¹⁰ ± 1.20x10 ¹⁰
7	337.75 ± 3.65	1.14 ± 0.06	1.97 ± 0.07	6.62x10 ⁸ ± 1.91x10 ⁸
Cacao, FOM = (0.95 ± 0.93) %				
Picos	T _m (°C)	E (eV)	b	s (s ⁻¹)
1	103.17 ± 4.09	1.11 ± 0.04	1.79 ± 0.12	4.88x10 ¹⁴ ± 4.40x10 ¹⁴
2	124.90 ± 1.80	1.12 ± 0.04	1.99 ± 0.03	2.94x10 ¹⁴ ± 1.16x10 ¹⁴
3	141.82 ± 0.96	1.14 ± 0.05	1.81 ± 0.09	1.18x10 ¹⁴ ± 1.06x10 ¹⁴
4	157.92 ± 1.01	1.16 ± 0.05	1.98 ± 0.04	4.18x10 ¹³ ± 1.01x10 ¹³
5	184.56 ± 1.79	1.17 ± 0.05	1.96 ± 0.06	9.14x10 ¹² ± 2.28x10 ¹²
6	220.53 ± 5.34	1.20 ± 0.11	2.00 ± 0.01	8.95x10 ¹² ± 2.70x10 ¹²
7	275.26 ± 12.50	1.22 ± 0.11	2.00 ± 0.00	7.48x10 ¹² ± 2.26x10 ¹²
8	315.79 ± 12.02	1.24 ± 0.11	1.95 ± 0.15	9.13x10 ¹¹ ± 3.01x10 ¹¹
Cáscara de cacahuate, FOM = (2.37 ± 2.09) %				
Picos	T _m (°C)	E (eV)	b	s (s ⁻¹)
1	86.80 ± 3.82	0.90 ± 0.09	1.65 ± 0.28	4.38x10 ¹² ± 3.31x10 ¹²
2	108.64 ± 6.66	0.94 ± 0.06	1.91 ± 0.17	7.11x10 ¹¹ ± 6.26x10 ¹¹
3	140.44 ± 2.08	0.96 ± 0.05	1.67 ± 0.18	1.03x10 ¹¹ ± 1.02x10 ¹¹
4	170.96 ± 1.78	0.98 ± 0.05	1.64 ± 0.13	2.86x10 ¹⁰ ± 2.64x10 ¹⁰
5	200.89 ± 3.06	1.00 ± 0.05	1.69 ± 0.16	6.70x10 ⁹ ± 6.11x10 ⁹
6	240.14 ± 13.60	1.01 ± 0.05	1.89 ± 0.10	1.34x10 ⁹ ± 1.33x10 ⁹
7	319.92 ± 18.03	1.04 ± 0.09	1.89 ± 0.30	2.20x10 ⁸ ± 1.31x10 ⁸

El efecto del almacenamiento en los valores de los parámetros cinéticos se aprecia en la Tabla 7, donde, como era de esperar, la intensidad de los minerales irradiados disminuye con el tiempo transcurrido. Esto se debe a las trampas superficiales de la banda de conducción que se encuentran a diferentes energías en la banda prohibida son más susceptibles a factores ambientales como la temperatura ambiente lo que provoca la liberación de los electrones y pueden disminuir la intensidad TL. En cambio, en los minerales de cacao hay un ligero aumento de la señal TL en los picos 7 y 8 conforme pasa el tiempo, esto puede estar relacionado a la cantidad inicial de electrones atrapados en las trampas afectando así el valor de la intensidad TL en los picos antes mencionados.

Los valores de E de los minerales de los alimentos analizados para diferentes dosis (500 y 750 Gy) en los mismos tiempos de almacenamiento son ligeramente diferentes y a menor dosis de irradiación el valor de la energía de activación es alta. A la misma dosis en los minerales de cacao la energía de activación aumenta con el tiempo transcurrido. Este comportamiento también es observado en fases cristalinas de cuarzo aisladas de semillas de ajonjolí mexicanas (Correcher & Garcia-Guinea, 2013). Sin embargo, en las muestras de chiles y cáscara de cacahuete almacenadas por más tiempo tienen un valor E ligeramente menor a las muestras almacenadas durante menos tiempo. De acuerdo con los valores de la cinética obtenidos en la deconvolución el mecanismo dominante es el re-atrapamiento de electrones y huecos.

El chile ancho, chipotle, cacao y cacahuete que se irradian en la industria podrían identificarse al cabo de 41 d por la presencia de picos en las curvas TL. En este período de tiempo se sigue apreciando la curva debido a la estabilidad de los electrones atrapados en trampas profundas y que son liberados a altas temperaturas. Además, la estimación de los valores de la E se puede utilizar como parámetro para detectar de forma cualitativa alimentos irradiados y tener una estimación aproximada del tiempo transcurrido desde que tuvo lugar el proceso de irradiación. En un experimento con chile en polvo, en minerales sin irradiar e irradiados a dosis de 2, 4, 6 y 8 kGy y almacenados por 360 h se obtuvieron las siguientes energías de activación 0.58, 0.88, 0.87, 0.86 y 0.84 eV, valores que el autor utilizó para discriminar muestras irradiadas (Sang, 2017).

Tabla 7. Resultados del análisis por CGCD evaluados en las curvas TL de minerales almacenados durante 1 h y aproximadamente 41 d.

Minerales de chile ancho, Dosis = 750 Gy										
Tiempo de almacenamiento 1 h, FOM = 1.10 %						Tiempo de almacenamiento 40 d, FOM = 2.18 %				
Picos	T _m (°C)	I _m (u.a.*)	E (eV)	b	s (s ⁻¹)	T _m (°C)	I _m (u.a.*)	E (eV)	b	s (s ⁻¹)
1	96.24	27230.00	0.96	1.97	1.70x10 ¹²	-	-	-	-	-
2	122.80	73782.63	0.97	2.00	2.88x10 ¹¹	-	-	-	-	-
3	156.00	99310.60	0.98	1.78	3.94x10 ¹⁰	158.09	32413.47	0.97	1.94	2.64x10 ¹⁰
4	191.11	142467.65	0.99	1.98	6.18x10 ⁹	189.52	65125.80	0.99	2.00	5.35x10 ⁹
5	227.89	87938.05	1.01	1.65	1.22x10 ⁹	227.06	48271.90	1.00	1.74	9.90x10 ⁸
6	276.53	31338.76	1.02	2.00	1.65x10 ⁸	275.50	15397.61	1.02	1.74	1.63x10 ⁸
7	346.71	39883.89	1.05	1.50	2.30x10 ⁷	346.54	28919.71	1.03	1.64	1.51x10 ⁷

Minerales de chile chipotle, Dosis = 750 Gy										
Tiempo de almacenamiento 1 h, FOM = 1.40 %						Tiempo de almacenamiento 40 d, FOM = 1.76 %				
Picos	T _m (°C)	I _m (u.a.*)	E (eV)	b	s (s ⁻¹)	T _m (°C)	I _m (u.a.*)	E (eV)	b	s (s ⁻¹)
1	95.17	21630.65	0.88	1.52	1.54x10 ¹¹	-	-	-	-	-
2	118.08	59862.62	0.89	1.53	3.98x10 ¹⁰	-	-	-	-	-
3	150.79	91523.58	0.90	1.58	6.28x10 ⁹	-	-	-	-	-
4	183.81	102433.80	0.92	1.51	1.27x10 ⁹	167.43	76619.67	0.83	2.00	2.64x10 ⁸
5	217.48	95086.84	0.93	1.50	3.05x10 ⁸	210.89	67497.12	0.88	2.00	1.26x10 ⁸
6	256.24	51776.63	0.94	1.71	6.85x10 ⁷	245.61	38831.25	0.90	2.00	3.57x10 ⁷
7	339.10	44006.49	0.96	1.72	4.84x10 ⁶	354.33	43809.27	0.91	2.00	9.54x10 ⁵

Minerales de cacao, Dosis = 500 Gy										
Tiempo de almacenamiento 1 h, FOM = 1.22 %						Tiempo de almacenamiento 41 d, FOM = 1.59 %				
Picos	T _m (°C)	I _m (u.a.*)	E (eV)	b	s (s ⁻¹)	T _m (°C)	I _m (u.a.*)	E (eV)	b	s (s ⁻¹)
1	106.71	57349.90	1.12	1.92	3.25x10 ¹⁴	-	-	-	-	-
2	123.97	182188.22	1.13	2.00	9.76x10 ¹³	-	-	-	-	-
3	142.35	128525.84	1.15	1.85	2.99x10 ¹³	-	-	-	-	-
4	159.00	110314.25	1.16	2.00	1.13x10 ¹³	153.44	93504.75	1.32	1.89	1.72x10 ¹⁵
5	185.55	80843.18	1.17	1.94	2.31x10 ¹²	178.88	75374.87	1.34	2.00	2.80x10 ¹⁴
6	226.57	31800.77	1.19	2.00	2.30x10 ¹¹	214.85	31312.45	1.35	2.00	2.61x10 ¹³
7	273.69	25691.51	1.20	2.00	2.36x10 ¹⁰	263.57	29158.22	1.36	2.00	1.55x10 ¹²
8	309.24	20660.52	1.21	2.00	5.77x10 ⁹	311.10	21132.54	1.37	2.00	1.54x10 ¹¹

Minerales de cáscara de cacahuate, Dosis = 750 Gy										
Tiempo de almacenamiento 1 h, FOM = 2.11 %						Tiempo de almacenamiento 34 d, FOM = 4.85 %				
Picos	T _m (°C)	I _m (u.a.*)	E (eV)	b	s (s ⁻¹)	T _m (°C)	I _m (u.a.*)	E (eV)	b	s (s ⁻¹)
1	86.23	1906.26	0.97	1.59	6.61x10 ¹²	-	-	-	-	-
2	109.94	5547.31	0.98	2.00	1.21x10 ¹²	-	-	-	-	-
3	141.13	6924.19	0.99	1.93	1.60x10 ¹¹	-	-	-	-	-
4	168.42	6813.02	1.01	1.74	3.59x10 ¹⁰	154.34	2046.09	0.91	2.00	5.66x10 ⁹
5	198.27	5795.28	1.02	1.76	8.11x10 ⁹	186.83	1789.16	0.92	2.00	1.19x10 ⁹
6	233.33	2722.96	1.03	1.86	1.65x10 ⁹	231.90	924.63	0.93	1.98	1.67x10 ⁸
7	303.16	2040.91	1.05	2.00	9.30x10 ⁷	338.24	1666.26	0.95	2.00	3.44x10 ⁶

u.a.*: unidades arbitrarias

4.4 Proceso luminiscente involucrado en la formación de la curva TL

Se utilizó el modelo de bandas para explicar el proceso de emisión termoluminiscente, se tomó como ejemplo el cacao irradiado a una dosis de 5 Gy. En la Fig. 16 se muestran ocho trampas con diferente energía en la banda prohibida. Antes de la irradiación, el mineral del alimento tiene defectos en la estructura cristalina ya que en la naturaleza no existen minerales perfectos, algunos de los cuales pueden desempeñar el papel de trampas para electrones y huecos y/o centros de recombinación. Los átomos que constituyen la red cristalina se encuentran en su estado fundamental o de baja energía.

Durante la irradiación, el mineral sufre alteraciones en su estructura debido a la ionización o excitación de los átomos; durante este proceso se liberan portadores de carga, que generalmente son electrones y huecos libres. Los electrones libres migran a la BC, por su parte, los huecos se desplazan por la BV, quedando atrapados cada uno en sus correspondientes niveles de energía metaestables 1-8 y a-h, como se puede observar en la Fig. 16. Estos permanecen en este estado hasta que se les proporcione la suficiente energía térmica para liberarlos.

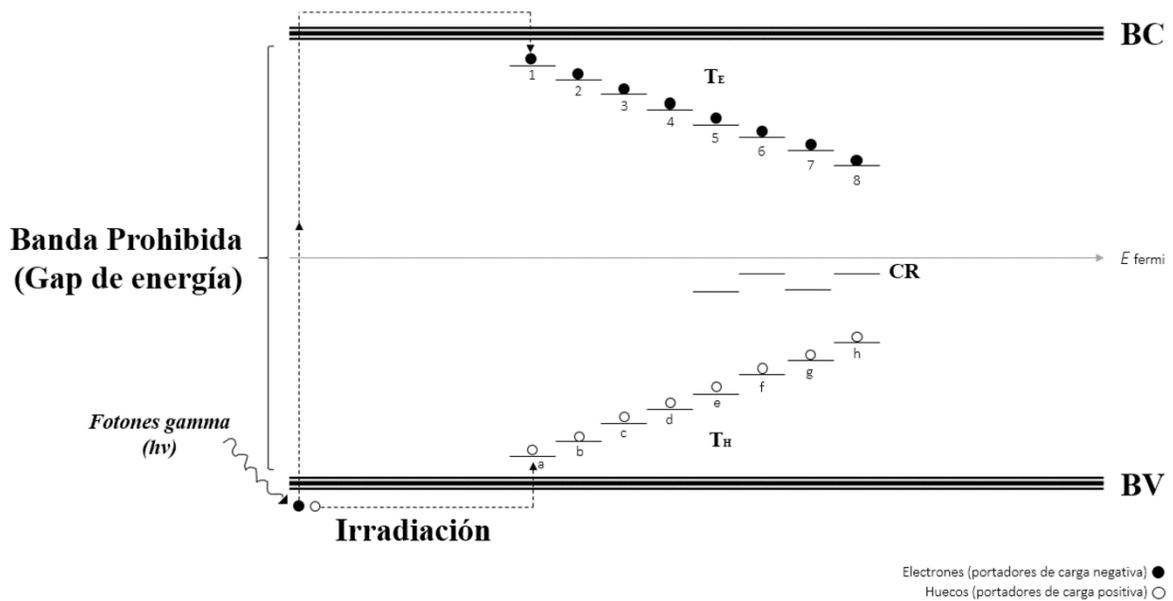


Fig. 16 Esquema de bandas de energía en minerales de cacao irradiado con fotones gamma. Donde T_E = Trampas para electrones, T_H = Trampas para huecos y CR= Centros de recombinación o también llamados centros luminiscentes.

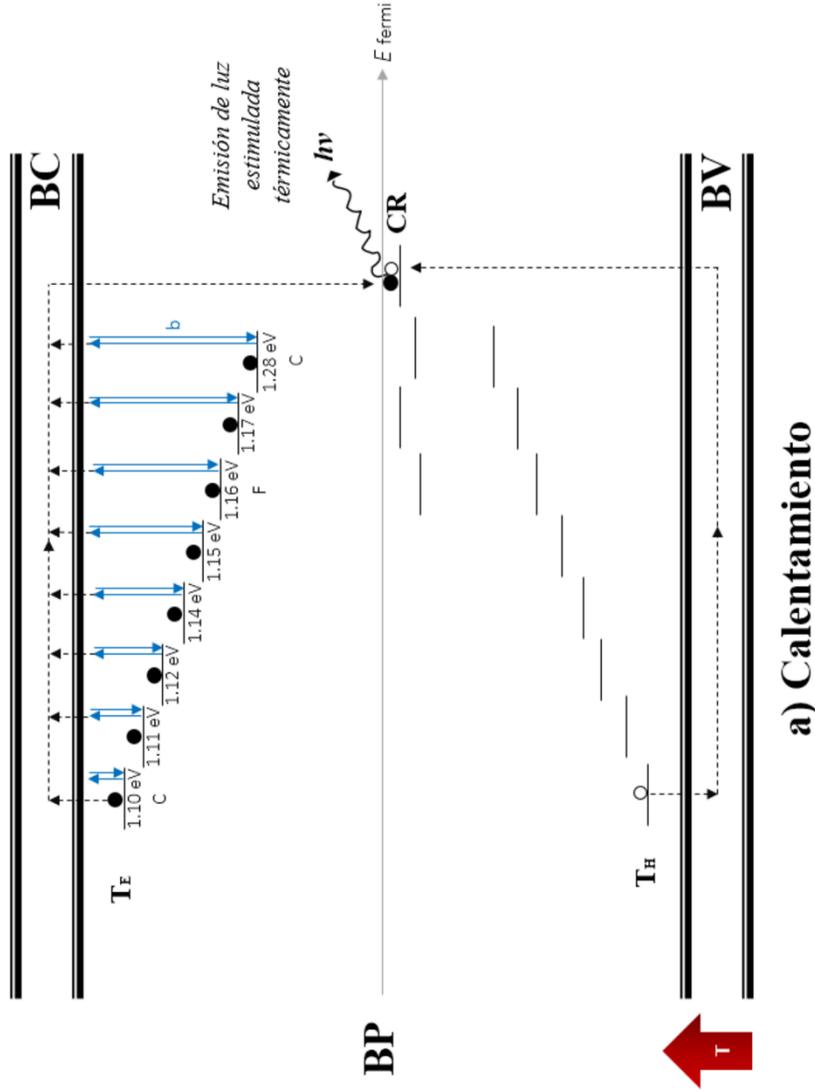
Después de la irradiación, al iniciar el calentamiento los electrones que se encuentran en las trampas absorben la energía suficiente hasta ser liberados a la banda de conducción, una vez en esta, los electrones tienen una alta probabilidad de ser re-atrapados debido al orden de cinética ($b > 1.50$) calculado en la deconvolución de la curva TL (Tabla 8), como el aumento de la temperatura es a una rapidez constante de calentamiento lineal, los electrones se van liberando desde las trampas menos profundas que tienen una energía de activación baja (1.10 eV) hasta las que tienen una E alta (1.28 eV). De tal forma que, las trampas más cercanas a la BC requieren menor temperatura.

Cada portador se dirige por su correspondiente banda a un centro luminiscente donde se recombinan emitiendo fotones de luz visible. La emisión de luz durante el calentamiento del mineral implica la desocupación de electrones de las trampas, de manera que, el mineral regresa a su estado original previo a la irradiación. Por cada trampa con E diferente se va generando un pico en la curva TL (Fig. 17b). Cada máximo en la curva TL corresponde a un valor diferente de la temperatura suministrada, es decir, la energía de activación necesaria para liberar los electrones de cada trampa está relacionada directamente con la temperatura a la que se encuentra el valor máximo. Los picos en 96, 224 y 343 °C coincide con las emisiones termoluminiscentes del cuarzo y feldespato que emite en 110 y 325 °C, y 210 °C respectivamente (Preusser et al., 2009; Duller, 1997). La curva TL completa del cacao correspondiente a las ocho trampas energéticas está caracterizada por los diferentes parámetros cinéticos que se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8. Resultados del análisis por CGCD evaluado en la curva TL del mineral de cacao expuesto a 5 Gy de radiación gamma.

Cacao, FOM = 3.51 %						
Picos	T_m (°C)	E (eV)	s (s^{-1})	b	n_0 (cm^{-3})	I_m (u.a.*)
1	96	1.10	4.43×10^{14}	1.50	7790.53	1148.63
2	122	1.11	5.74×10^{13}	2.00	10567.27	1158.63
3	140	1.12	1.73×10^{13}	1.79	7255.16	785.42
4	156	1.14	7.24×10^{12}	2.00	6112.32	582.32
5	183	1.15	1.45×10^{12}	1.89	4792.63	424.78
6	224	1.16	1.46×10^{11}	2.00	2636.61	192.65
7	293	1.17	5.41×10^9	2.00	2228.52	128.08
8	343	1.28	5.00×10^9	1.50	4615.91	290.79

u.a.*: unidades arbitrarias



b) Curva Termoluminiscente

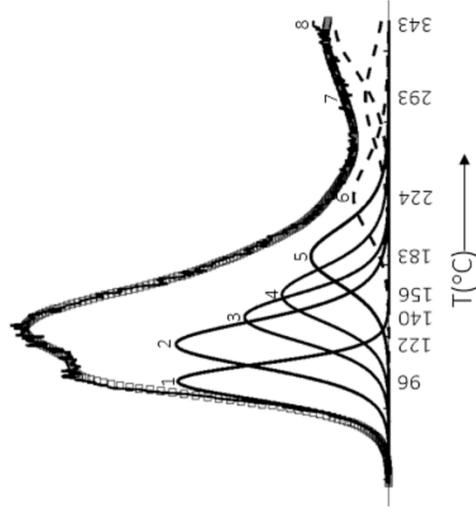


Fig. 17 a) Emisión luminosa termoestimulada en minerales de cacao irradiado. Los valores de la energía de activación están dados en eV, C=cuarzo y F=feldespató, b es el orden de cinética; la flecha hacia arriba y abajo indica el re-atrapamiento de electrones y b) Curva TL con ocho picos asociados al número de trampas presentes. Se muestran las temperaturas en °C de los máximos de los picos TL.

CONCLUSIONES

- En las curvas TL de dosis-respuesta se observó que con el incremento de la dosis la intensidad TL aumenta y hay un corrimiento del máximo de la curva TL hacia temperaturas bajas en los minerales de cáscara de cacahuete y chile ancho y chipotle. En las muestras de cacao el máximo se situó en 140 °C y es independiente de la dosis de irradiación.
- La forma, la intensidad TL y la posición del máximo de pico en la curva TL sirven para identificar de manera rápida y cualitativa alimentos irradiados.
- A medida que aumenta el tiempo de almacenamiento después de la irradiación, hay una pérdida de la señal TL por el efecto de la temperatura ambiente y un desplazamiento del máximo de la curva TL a temperaturas altas en los cuatro alimentos.
- El método de deconvolución utilizado en las curvas TL, de acuerdo con los valores FOM obtenidos, indican que la técnica CGCD es válida para analizar la curva TL experimental exhibida por los minerales.
- Mediante la CGCD se exhibieron en la curva TL de cacao la superposición de ocho picos TL relacionados con trampas a diferente energía ubicadas entre la banda de valencia y la banda de conducción. Mientras que en chile ancho y chipotle y cáscara de cacahuete se observaron siete picos TL.
- La curva TL de la fracción inorgánica posterior a la irradiación, después de 41 d de almacenamiento, está formada por cinco picos TL para cacao y chile ancho, y por cuatro picos TL para cáscara de cacahuete y chile chipotle. Esto confirma la posibilidad de detectar estos alimentos irradiados después de 41 d de almacenamiento.
- Los picos TL situados a temperaturas más bajas se desvanecen más rápido, reafirmando así la mayor pérdida de la intensidad TL en las muestras almacenadas durante menos tiempo. Lo que indica que los minerales son estables después de 10 días.
- Las curvas TL de minerales de los cuatro alimentos expuestos desde 5 a 5000 Gy de radiación gamma tienen valores de parámetros cinéticos bastante similares. Las energías de activación (E) y los factores de frecuencia (s) se estimaron desde 0.90 ± 0.09 a

1.27 ± 0.25 eV y $2.20 \times 10^8 \pm 1.31 \times 10^8$ a $4.88 \times 10^{14} \pm 4.40 \times 10^{14}$ s⁻¹. La cinética es de orden general con valores entre $b = 1.51 \pm 0.06$ a 2.00 ± 0.01 , indicando que el re-atrapamiento de electrones y huecos predomina en la formación de la curva TL.

- El efecto del almacenamiento de los minerales sobre los parámetros cinéticos es nulo, a excepción de la energía de activación que se ve ligeramente modificada dependiendo de la dosis absorbida y el tiempo transcurrido. Por lo cual, la estimación del parámetro E se puede utilizar para discriminar alimentos irradiados.
- El fenómeno de luminiscencia estimulada térmicamente permite realizar la detección de los alimentos irradiados, cuya aplicación inmediata es el control de calidad de los productos agrícolas tratados con radiación ionizante.

REFERENCIAS

- Ahn, D. U., Mendonça, A. F., & Feng, X. (2017). The Storage and Preservation of Meat: II—Nonthermal Technologies. In: F. Toldrá ed. *Lawrie's Meat Science Eighth Edition*. Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition. 8, 231-263.
- Autio, T., & Pinnioja, S. (1990). Identification of irradiated foods by the thermoluminescence of mineral contamination. *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und-Forschung*. 191 (3), 177-180.
- Azorin, J. (1993). *Estudio de las propiedades termoluminiscentes y ópticas de los principales materiales dosimétricos*. [Tesis de Doctorado, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa]. Repositorio institucional de la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa <http://148.206.53.233/tesiuami/UAM1210.pdf>
- Azorin, J. (2014). Termoluminiscencia en sólidos y sus aplicaciones. *Contactos Revista de Educación en Ciencias e Ingeniería de la UAM*. 93, 12-22. <http://www2.izt.uam.mx/newpage/contactos/download/contactos93.pdf>
- Balian, H. G., & Eddy, N. W. (1977). Figure-of-merit (FOM), an improved criterion over the normalized chi-squared test for assessing goodness-of-fit of gamma-ray spectral peaks. *Nuclear Instruments and Methods*. 145 (2), 389-395.
- Barna, J. (1979). Compilation of bioassay data on the whole-someness of irradiated food items. *Acta Alimentaria Academiae Scientiarum Hungaricae*. 8 (3), 205-315.
- Bonku, R., & Yu, J. (2020). Health aspects of peanuts as an outcome of its chemical composition. *Food Science and Human Wellness*. 9 (1), 21-30.
- Bosland, P. W. (1999). Chiles: A gift from a fiery God. *HortScience*. 34 (5), 809-811.
- Boutrif, E. (2003). The new role of Codex Alimentarius in the context of WTO/SPS agreement. *Food Control*. 14(2), 81-88.
- Bravo, L. A. G., Galindo, G., & Amador, M. D. (2006). Tecnología de producción de chile seco. *INIFAP, CIRNOC, Campo Experimental Zacatecas. Libro Técnico*. (5), 222.
- Bruhn, C. M., & Garaiz, D. (2004). *Preguntas frecuentes sobre la irradiación de los alimentos*. Universidad de California. División de Agricultura y Recursos Naturales. 7265, 1-3.
- Brynjolfsson, A. (1989). Future radiation sources and identification of irradiated foods. *Food Technology*. 43 (7), 84-89.

- Cancelación de la NOM-033-SSA1-1993, Bienes y servicios. Irradiación de alimentos. Dosis permitidas en alimentos, materias primas y aditivos alimentarios. Diario Oficial de la Federación. México, 6 de septiembre de 2005.
- Chauhan, S. K., Kumar, R., Nadasabapathy, S., & Bawa, A. S. (2009). Detection methods for irradiated foods. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. 8 (1), 4-16.
- Chen, R. (1969). Glow curves with general order kinetics. *Journal of the Electrochemical Society*. 116 (9), 1254-1257.
- Codex Alimentarius. (1983). Norma Codex para Alimentos Irradiados. STAN 106-1983. Roma, Italia.
- Correcher, V., & Garcia-Guinea, J. (2013). Potential use of the activation energy value calculated from the thermoluminescence glow curves to detect irradiated food. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 298 (2), 821-825.
- Correcher, V., & García-Guinea, J. (2015). *Técnicas Luminiscentes. Análisis químico mediante técnicas espectroscópicas moleculares*. Disponible en: https://www.researchgate.net/profile/V-Correcher/publication/284837661_Tecnicas_Luminiscentes/links/584561a108ae2d217567c4b7/Tecnicas-Luminiscentes.pdf [Último acceso el 13 de enero de 2022].
- Correcher, V., Muñiz, J. L., & Gómez-Ros, J. M. (1998). Dose dependence and fading effect of the thermoluminescence signals in γ -irradiated paprika. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 76 (2), 149-155.
- Cotton, F., & Wilkinson G. (2005). *Química Inorgánica Avanzada*. Limusa. Cambridge, Massachusetts.
- Crawford, L. M. (2001). Challenges and opportunities for food irradiation in the 21st century. In: P. Loaharanu & P. Thomas Eds. *Irradiation for Food Safety and Quality*. Lancaster, Basel: Technomic Publ. Co., Inc. 9-16.
- Cressey, G. (2004). WA Deer, RA Howie, WS Wise and J. Zussman. Rock-Forming Minerals. Volume 4B. Framework Silicates: Silica Minerals, Feldspathoids and the Zeolites. 2nd edition. London (The Geological Society). *Mineralogical Magazine*. 68 (5), 831-832.
- Cruz-Zaragoza, E., Marcazzó, J., & Chernov, V. (2012). Photo-and thermally stimulated luminescence of polyminerals extracted from herbs and spices. *Radiation Physics and Chemistry*. 81 (8), 1227-1231.

- Cruz-Zaragoza, E., Pineda C, S., Guzmán M, A., Gastelum, S., Barboza-Flores, M., & Calderón, T. (2003). Comportamiento termoluminiscente de poliminerales de especias irradiadas (hierbabuena, chile guajillo y orégano).
- Davis, J. P., & Dean, L. L. (2016). Chapter 11-Peanut composition, flavor and nutrition. In: H. Thomas Stalker, & R. F. Wilson Eds. *Peanuts: Genetics, Processing, and Utilization (1st edition)*. Academic Press, 289-345.
- De León, J. M., & Adem, E. (1989). *La irradiación de los alimentos*. Instituto Nacional de la Nutrición Salvador Zubirán, Instituto de Física/Universidad Nacional Autónoma de México. Cuadernos de Nutrición. Vol. 12/No. 2.
- Diehl, J. (1985). La comestibilidad de los alimentos tratados por irradiación. *La Irradiación de Alimentos en Latinoamérica, IAEA*. 65-68.
- Diehl, J. (2002). Food irradiation-Past, present and future. *Radiation Physics and Chemistry*. 63 (3-6), 211-215.
- Duller, G. A. T. (1997). Behavioural studies of stimulated luminescence from feldspars. *Radiation Measurements*. 27 (5-6), 663-694.
- Ehlermann, D. (1989). Engineering and Food. In W. Spiers & H. Schubert Eds. *Preservation Processes and Related Techniques Vol. II*. London, UK. Elsevier Publishing.
- Farkas, J. (2004). Food irradiation. In A. Mozumder, Y. Hatano eds. *Charged particle and photon interactions with matter*. Marcel Dekker, Inc. New York. 785-812.
- Farkas, J., & Mohácsi-Farkas, C. (2011). History and future of food irradiation. *Trends in Food Science & Technology*. 22 (2-3), 121-126.
- Food and Drug Administration. FDA. (2016). *La irradiación de alimentos: Lo que usted debe saber. Hechos sobre alimentos de la Administración de Alimentos y Medicamentos de los Estados Unidos*. Disponible en: <https://www.fda.gov/media/81266/download> [Último acceso el 6 de diciembre de 2021].
- Furetta, C. (2003). *Handbook of Thermoluminescence*. Singapore. World Scientific.
- Furetta, C., & Cruz-Zaragoza, E. (2007). Thermoluminescent (TL) trap characteristics in irradiated oregano herb. *Radiation Effects & Defects in Solids*. 162 (5), 373-377.
- Furetta, C., Kuo, C. H., & Weng, P. S. (1999). Fading prediction in thermoluminescent materials using computerised glow curve deconvolution (CGCD). *Nuclear Instruments*

and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. 423 (1), 183-189.

García-Jiménez, F. A., Romero-Castillo, P. A., & Reyes-Dorantes, A. (2018). Presencia de carotenoides en chile ancho y pasilla (*Capsicum annum* L.) en muestras de 10 años y recientes. *Polibotánica.* (46), 259-272.

Garlick, G. F. J., & Gibson, A. F. (1948). The electron trap mechanism of luminescence in sulphide and silicate phosphors. *Proceedings of the Physical Society.* 60 (6), 574-590.

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 camomile. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment.* 566 (2), 727-732.

Graziani de Fariñas, L., Ortiz de Bertorelli, L., Angulo, J., & Parra, P. (2002). Características físicas del fruto de cacao tipos criollo, forastero y trinitario de la localidad de Cumboto, Venezuela. *Agronomía tropical.* 52 (3), 343-362.

Gutiérrez-Macías, P., Mirón-Mérida, V. A., Rodríguez-Nava, C. O., & Barragán-Huerta, B. E. (2021). Chapter 13—Cocoa: Beyond chocolate, a promising material for potential value-added products. In *Valorization of Agri-Food Wastes and By-Products* (pp. 267-288). Academic Press.

Ibarra, K. (2020). *Análisis de la luminiscencia ópticamente estimulada (CW-OSL) de minerales contenidos en chile guajillo (Capsicum annum L.) expuestos a radiación gamma.* [Tesis de licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México]. Repositorio institucional de la Universidad Nacional Autónoma de México <http://132.248.9.195/ptd2020/marzo/0801223/Index.html>

Instituto Nacional de Estadística y Geografía. INEGI. Disponible en: <https://www.inegi.org.mx/> [Último acceso el 11 de enero de 2022].

International Cocoa Organization. ICCO. (2021). *Cocoa market report november.* Disponible en: <https://www.icco.org/wp-content/uploads/ICCO-Monthly-Cocoa-Market-Report-November-2021.pdf> [Último acceso el 13 de enero de 2022].

Iturbe, F., & Sandoval, J. (2011). *Análisis de Alimentos. Fundamentos y Técnicas.* Facultad de Química, UNAM. México, CDMX.

Jones, J. (1992). Food irradiation. In *Food Safety* Second Edition. USA. Eagan Press. 301–330.

- Kilcast, D. (1995). Food Irradiation: Current problems and future potential. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 36 (3-4), 279-296.
- Kitis, G., Chen, R., Pagonis, V., Carinou, E., & Kamenopoulou, V. (2006). Thermoluminescence under an exponential heating function: I. Theory. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 39 (8), 1500-1507.
- Kitis, G., Gomez-Ros, J. M., & Tuyn, J. W. (1998). Thermoluminescence glow-curve deconvolution functions for first, second and general orders of kinetics. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 31 (19), 2636–2641.
- Kitis, G., Zaragoza, E. C., & Furetta, C. (2005). Thermoluminescence properties of Chile Guajillo (paprika) Mexicano. *Applied Radiation and Isotopes*. 63 (2), 247-254.
- Klein, C., & Cornelius Jr, S. H. (2018). *Manual de mineralogía: Vol. 2*. Reverté.
- Korkmaz, M., & Polat, M. (2005). Irradiation of fresh fruit and vegetables. In: W. Jongen ed. *Improving the Safety of Fresh Fruit and Vegetables*. Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition. 13, 387-428.
- Kwon, J. (2010). Safety and Understanding of Irradiated Food. In S. Yoo, K. Lee eds. *Korea Food Safety Research Institute, Seoul, Korea*. 9-29.
- Loaharanu, P. (2003). Irradiated Foods Fifth Edition. *International Consultant, Former Head, Food and Environmental Protection Section Joint FAO/IAEA Division, Vienna, Austria*.
- Loaharanu, P. & Murrell, D. (1994). A role for irradiation in the control of foodborne parasites. *Trends in Food Science & Technology*. 5 (6), 190–195.
- Luna, C. (1992). Eatability of the irradiated food; Comestibilidad de los alimentos irradiados.
- Maraver, J. (2012). *Irradiación de alimentos: Toxicología alimentaria*. Ediciones Díaz de Santos.
- Marcazzo, J., Cruz-Zaragoza, E., Mendoza, J. E., Reyes, E. R., & Brown, F. (2012). Thermoluminescence study of polyminerals extracted from clove and marjoram for detection purposes. *Applied Radiation and Isotopes*. 71, 25-29.
- Miller, R. (2005). *Electronic Irradiation of Foods: An Introduction to the Technology (Food Engineering Series)*. Springer, New York.
- Monk, J. D., Beuchat, L. R. & Doyle, M. P. (1995). Irradiation inactivation of food-borne microorganisms. *Journal of Food Protection*. 58 (2), 197–208.

- Montoya, M. (2017). *Física nuclear y aplicaciones en el Perú: Conocimientos básicos sobre la radiación y la protección radiológica (Edición en Español)*. Editorial Académica Española.
- Moreira, R., & Castell-Perez, M. (2021). Fundamentals of Food Irradiation. *Innovative Food Processing Technologies*. 1-18.
- Muñoz, I. C., Brown, F., Vázquez-Paz, F. M., Marcazzó, J., & Cruz-Zaragoza, E. (2016). Thermoluminescence of indium titanate europium activated. *Nova scientia*. 8 (16), 77-90.
- Onofre, I. (2015). *Propiedades luminiscentes del polimineral del camarón (Farfantepenaeus californiensis) del golfo de California México*. [Tesis de licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México]. Repositorio institucional de la Universidad Nacional Autónoma de México <http://132.248.9.195/ptd2015/abril/0727766/Index.html>
- Organismo Internacional de Energía Atómica. IAEA. (2002). Dosimetry for Food Irradiation. Technical Reports Series No. 409. International Atomic Energy Agency. Austria, Vienna.
- Organización Mundial de la Salud. OMS. (1981). *Wholesomeness of irradiated food. Report of a Joint FAO/IAEA/WHO Expert Committee*. Technical Report Series 659. Geneva: World Health Organization.
- Organización Mundial de la Salud. OMS. (1989). *La irradiación de los alimentos. Una técnica para conservar y preservar la inocuidad de los alimentos*. Disponible en: https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/36940/9243542400_spa.pdf?sequence=1&isAllowed=y [Último acceso el 9 de diciembre de 2021].
- Organización Mundial de la Salud. OMS. (1995). *Inocuidad e idoneidad nutricional de los alimentos irradiados*. Disponible en: http://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/37226/9243561626_spa.pdf?sequence=1 [Último acceso el 12 de diciembre de 2021].
- Osorio, A., Salcedo, J., & Cogollo, R. (2012). Pastillas sinterizadas de Al₂O₃ como dosímetros termoluminiscentes. *Ingeniería y Ciencia*. 8 (15), 47-64.
- Peña, M. E. (2008). *Tratamiento cuarentenario contra la mosca mediterráneo (Ceratitis capitata) en mangos variedad Haden (Manguífera indica) con irradiación gamma (Co-60)*. [Tesis de maestría, Universidad Nacional Mayor de San Marcos]. Repositorio institucional de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos

https://cybertesis.unmsm.edu.pe/bitstream/handle/20.500.12672/241/Pe%3b1a_cm.pdf?sequence=1&isAllowed=y

- Prakash, A. (2020). What is the benefit of irradiation compared to other methods of food preservation?. In: V. Andersen ed. *Genetically Modified and Irradiated Food*. Academic Press. 9, 217-231.
- Predan, G. M. I., Lazăr, D. A., & Lungu, I. I. (2019). 15—Cocoa Industry—From Plant Cultivation to Cocoa Drinks Production. In *Caffeinated and Cocoa Based Beverages* (pp. 489-507). Woodhead Publishing.
- Preusser, F., Chithambo, M. L., Götte, T., Martini, M., Ramseyer, K., Sendezera, E. J., Susino, G. J., & Wintle, A. G. (2009). Quartz as a natural luminescence dosimeter. *Earth-Science Reviews*. 97 (1-4), 184-214.
- Procuraduría Federal del Consumidor. PROFECO. (2020). Chipotle “Chile ahumado”. *Revista del Consumidor*. 521, 10-11.
https://www.profeco.gob.mx/revista/RevistaDelConsumidor521_JULIO_2020.pdf
- Procuraduría Federal del Consumidor. PROFECO. (2022). El verdadero chocolate. *Revista del Consumidor*. 539, 4-9.
<https://issuu.com/profeco/docs/revistadelconsumidor539enero2022>
- Quintero, M. L., & Díaz Morales, K. M. (2004). El mercado mundial del cacao. *Agroalimentaria*. 9 (18), 47-59.
- Rachaputi, R.C.N, & Wright, G. (2016). Peanuts, Overview. In: C. Wrigley, H. Corke, K. Seetharaman, & J. Faubion Eds. *Encyclopedia of Food Grains (Second edition)*. Sídney: Academic Press, 334-340.
- Randall, J. T., & Wilkins, M. H. F. (1945). Phosphorescence and electron traps-I. The study of trap distributions. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*. 184 (999), 365-389.
- Rasheedy, M. S. (1993). On the general-order kinetics of the thermoluminescence glow peak. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 5 (5), 633-636.
- Ravindran, R., & Jaiswal, A. K. (2019). Wholesomeness and safety aspects of irradiated foods. *Food chemistry*. 285, 363-368.
- Roberts, P. B. (2014). Food irradiation is safe: Half a century of studies. *Radiation Physics and Chemistry*. 105, 78-82.

- Rodas, M. (2021). *Tecto-3 feldespatos*. [En línea] (Actualizado al 16 de diciembre de 2021). Disponible en: <https://www.ucm.es/data/cont/media/www/pag-15563/Tecto%203.pdf> [Último acceso el 23 de diciembre de 2021].
- Rodas, M. (2022). *Tectosilicatos*. [En línea] (Actualizado al 3 de enero de 2022). Disponible en: <https://www.ucm.es/data/cont/media/www/pag-15563/Tecto%201.pdf> [Último acceso el 6 de enero de 2022].
- Roman-Lopez, J., Lozano, I. B., Díaz-Góngora, J. A. I., Guzman-Castañeda, J. I., & Cruz-Zaragoza, E. (2019). Detection of Irradiated In-Shell Peanuts (*Arachis hypogaea*) by Screening PPSL and Confirmatory TL Luminescence Methods. *Food Analytical Methods*. 12 (9), 2069-2077.
- Roman-Lopez, J., Monroy, M., Lozano, I. B., Guzman-Castañeda, J. I., Diaz-Gongora, J. A. I., & Cruz-Zaragoza, E. (2020). Thermoluminescence response to identification of Mexican Ancho and Chipotle chilli irradiated with ^{137}Cs gamma photons. *Radiation Physics and Chemistry*. 177, 109147.
- Ruiz-Gurrola, B., Cruz-Zaragoza, E., & Barboza-Flores, M. (2009). Detection and thermoluminescence of coriander (*Coriandrum sativum* L.) irradiated with ^{60}Co .
- Sánchez, M. (2014). *Características termoluminiscentes de $\text{ZrO}_2:\text{Tb}$* . [Tesis de Maestría, Instituto Politécnico Nacional]. Repositorio institucional del Instituto Politécnico Nacional <https://tesis.ipn.mx/handle/123456789/15472>
- Sandeva, I., Spasevska, H., Ginovska, M., & Stojanovska-Georgievska, L. (2020). Detection of irradiated components in mixtures of herbs and spices by thermoluminescence. *Radiation Physics and Chemistry*. 171, 108738.
- Sang, N. D. (2017). Study of the effect of gamma-irradiation on the activation energy value from the thermoluminescence glow curve. *Journal of Taibah University for Science*. 11 (6), 1221-1225.
- Secretaría de Agricultura y Desarrollo Rural. SADER. (2021). *Al cierre de 2021, la producción nacional de cacahuete superará las 100 mil toneladas: Agricultura*. Disponible en: <https://www.gob.mx/agricultura/prensa/al-cierre-de-2021-la-produccion-nacional-de-cacahuete-superara-las-100-mil-toneladas-agricultura> [Último acceso el 14 de enero de 2022].
- Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación. SAGARPA. (s.f.). *Chiles y pimientos mexicanos*. Disponible en:

https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/257072/Potencial-Chiles_y_Pimientos-parte_uno.pdf [Último acceso el 10 de enero de 2022].

Secretaría de Salud. (1984). Ley General de Salud. Diario Oficial de la Federación. México, D.F.

Secretaría de Salud. (1988). Reglamento de la Ley General de Salud en Materia de Control Sanitario de Actividades, Establecimientos, Productos y Servicios. Diario Oficial de la Federación. México, D.F.

Secretaría de Salud. (1994). Ley Federal de Sanidad Vegetal. Diario Oficial de la Federación. México, D.F.

Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera. SIAP. (2018). *Atlas agroalimentario 2012-2018*. Primera edición. SAGARPA, México. Disponible en: https://nube.siap.gob.mx/gobmx_publicaciones_siap/pag/2018/Atlas-Agroalimentario-2018 [Último acceso el 11 de enero de 2022].

Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera. SIAP. (2020). *Panorama agroalimentario 2020*. SAGARPA, México. Disponible en: <https://www.inforural.com.mx/wp-content/uploads/2020/11/Atlas-Agroalimentario-2020.pdf> [Último acceso el 13 de enero de 2022].

Siedentopp, U. (2009). El cacao, planta medicinal y de deleite. *Revista Internacional de Acupuntura*. 3 (4), 197-200.

Silva, A., Mársico, E., Oliveira, E., Carlos, J., Guimarães, F., & Cortez, M. (2011). Effect of gamma radiation on lipids by the TBARS and NMR. *Brazilian Archives of Biology and Technology*. 54 (6), 1343–1348.

Sunta, C. M. (2015). *Unraveling thermoluminescence (Vol. 202)*. India. Springer.

Teisl, M. F., Fein, S. B., & Levy, A. S. (2009). Information effects on consumer attitudes toward three food technologies: Organic production, biotechnology and irradiation. *Food Quality and Preference*. 20, 586-596.

Thakur, B. R., & Singh, R. K. (1994). Food irradiation-chemistry and applications. *Food Reviews International*. 10 (4), 437-473.

Thayer, D. W. (1990). Food irradiation: benefits and concerns. *Journal of Food Quality*. 13 (3), 147-169.

Theinert, R., Kröniger, K., Lütfring, A., Mender, S., Mentzel, F., & Walbersloh, J. (2018). Fading time and irradiation dose estimation from thermoluminescent dosimeters using glow curve deconvolution. *Radiation Measurements*. 108, 20-25.

Universitat Politècnica de València. UPV. (s.f.). *Curso de fundamentos de Ciencia de Materiales. Estructuras de silicatos*. Disponible en: https://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm14/fcm14_3.html [Último acceso el 13 de diciembre de 2021].

Velasco, M. J. (2020). *Diversificación de productos de cacahuete (Arachis hypogaea L.): oportunidad para su aprovechamiento local y fomento de prácticas solidarias en un grupo de productores en San Lucas Tlanichico, Zaachila, Oaxaca, México*. [Tesis de maestría, Instituto Politécnico Nacional]. Repositorio institucional del Instituto Politécnico Nacional http://literatura.ciidiroaxaca.ipn.mx:8080/xmlui/handle/LITER_CIIDIROAX/514

Wierbicki, E. (1986). Ionizing energy in food processing and pest control. 1. Wholesomeness of food treated with ionizing energy. *Council for Agricultural Science and Technology*. Task Force Report No. 109.

Zapata, N., Henríquez, L., & Finot, V. L. (2017). Caracterización y clasificación botánica de veintidós líneas de maní (*Arachis hypogaea* L.) Evaluadas en la Provincia de Nuble, Chile. *Chilean journal of agricultural & animal sciences*. 33 (3), 202-212.

<https://agriculture.canada.ca/en/agricultural-science-and-innovation/agriculture-and-agri-food-research-centres-and-collections>

<http://epistemia.nucleares.unam.mx/web?name=irradiacion>

<https://www.chapingo.mx/>

<https://www.encb.ipn.mx/>

<https://www.fisica.unam.mx/>

<https://www.gob.mx/inin#3732>

<https://www.incmnsz.mx/opencms/>