



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUIMICA



DEPENDENCIA TERMOLUMINISCENTE CON EL
TAMAÑO DE PARTICULA EN ALIMENTOS
IONIZADOS POR RADIACION

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
QUIMICA DE ALIMENTOS
P R E S E N T A :
CLAUDIA AHN TEUFFER ZUÑIGA



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

MÉXICO, D.F.

2005

m. 345590



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado:

Presidente	Prof.	Miguel Angel Hidalgo Torres
Vocal	Prof.	María de los Angeles Martínez Olmedo
Secretario	Prof.	Epifanio Cruz Zaragoza
1er. Suplente	Prof.	Enrique Martínez Manrique
2º. Suplente	Prof.	Marcos Flores Alamo

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



Dr. Epifanio Cruz Zaragoza
Asesor



Claudia Ahn Teuffer Zúñiga
Sustentante

DEDICATORIA

A Dios:

Por poner en mí camino los obstáculos y bendiciones en la medida exacta para hacer de mí la persona que ahora soy.

A mis padres:

Por acompañarme en este largo camino, por compartir éxitos y fracasos, por encausar mis proyectos, por brindarme los medios necesarios para poder materializarlos y sobretodo por su gran cariño, entrega y paciencia.

A mis hermanos Miss Molko (Laura) y Luis

Por su cariño, locura, alegría y enojos, que hacen la vida más llevadera. Gracias por ser como son.

A todos mis tíos (as), primos (as) y a mi abuela.

Por su cariño y apoyo.

A mis amigos (as): Alejandra, Valentina, Capi, Juan, Quique, Rey y Toño.

Gracias por compartir un poco de ustedes, de su tiempo, de su entusiasmo, de sus ilusiones e ideales. Por enriquecer mi formación cultural, académica, deportiva y humana. Por su apoyo incondicional.

Al equipo representativo femenino de fútbol rápido (UNAM y Facultad de Química), por todos los momentos vividos, por que cada una de sus integrantes es una historia distinta, de las cuales he aprendido infinidad de cosas que me han hecho crecer.

A todos mis amigos (as) y compañeros (as) de la Facultad de Química por dejarme un gran legado de agradables recuerdos y anécdotas.

AGRADECIMIENTOS

Al Instituto de Ciencias Nucleares UNAM, por facilitar sus instalaciones de la Unidad de Irradiación y Seguridad Radiológica para llevar a cabo esta tesis.

Al Dr. Epifanio Cruz Zaragoza por su dedicación y apoyo para la realización de esta tesis. Así como su amistad.

Al Físico Francisco García por su apoyo en la operación del irradiador Gammabeam 651PT para las irradiaciones de las muestras. Así como su amistad y entusiasmo de cada día. Así también al Fís. Antonio Ramírez por su apoyo en el sistema automatizado de la consola de control del irradiador Gammabeam.

A la compañía JEOL de México, en particular al Ing. Leopoldo Enriquez, por su contribución con las micrografías de los poliminerales.

Al Departamento de DRX de la USAI, Q. Cecilia Saucedo y Dr. Rafael Moreno, de la Facultad de Química UNAM donde se llevaron a cabo las Difracciones de Rayos X.

A los profesores M. en C. Lucía Cornejo y Q.F.B Agustín Reyero del Laboratorio "A" de la Facultad de Química, por facilitar el equipo (sonicador) y las instalaciones para llevar a cabo este estudio.

INDICE

	Página
Lista de figuras	i
Lista de tablas	v
RESUMEN	vi
OBJETIVOS	vii
ANTECEDENTES	viii
CAPITULO 1. INTRODUCCION	1
1.1. Poliminerales	1
1.2. Radiación ionizante	5
1.3. Efectos de la radiación	6
1.4. Comportamiento de los sólidos	8
1.5. Propiedad luminiscente	10
1.6. Termoluminiscencia (TL) y formación de las curvas de brillo en los sólidos	12
1.7. Caracterización de muestras por DRX y SEM	15
CAPITULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	18
2.1. Material, reactivos y equipos	18
2.2. Extracción de poliminerales de <i>Capsicum annum</i> (Chile guajillo) y <i>Origanum vulgare L.</i> (Orégano)	18
2.3. Preparación de las muestras poliminerales de distintos tamaños de partícula	19
2.3.1. Homogenización del tamaño de partícula 149 μm , 74 μm , 53 μm y 10 μm	19
2.3.2. Método de Zimmerman	19
2.4. Exposición de los poliminerales a radiación ionizante gamma	20
2.5. Obtención de curvas de brillo TL	21

	Página
CAPITULO 3. RESULTADOS Y DISCUSION	22
3.1. Identificación de poliminerale por DRX (Difracción de Rayos X) y SEM (Microscopía electrónica) de <i>Capsicum annum</i> y <i>Origanum vulgare L.</i>	22
3.2. Comportamiento TL entre 0.5-45 kGy de los poliminerale de <i>Capsicum annum</i> y <i>Origanum vulgare L.</i>	26
3.3. Respuesta TL a dosis alta de radiación gamma	36
3.4. Comparación termoluminiscente para distintos tamaños de partícula	43
3.5. Parámetros cinéticos E, s, de las curvas de brillo TL de <i>Capsicum annum</i> y <i>Origanum vulgare L.</i>	45
 CONCLUSIONES	 52
 REFERENCIAS	 56

Lista de Figuras

	Página
Diagrama 1. Esquema representativo de la conformación de los feldespatos, dependiendo de su composición. La fórmula general del feldespato es $\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{Si}_{3-x}\text{Al}_{1+x})\text{O}_8$ con $0 < x < 1$.	3
Figura 1. Esquema representativo de los diferentes tipos de partículas cuando la radiación es sometida a un campo magnético.	6
Figura 2. Cinemática del efecto Compton.	7
Figura 3. El estado base G y el estado excitado A de un centro luminiscente. (a) La excitación es debida a la absorción directa de un fotón. Otra forma de excitación, (b), por la captura de un hueco en G y un electrón en el estado excitado A.	11
Figura 4. Modelo representativo del fenómeno de Luminiscencia térmicamente estimulada, en un cristal sencillo, (a) se libera un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción por exposición a radiación ionizante, (b) una forma de emisión debida a la recombinación de defectos, (c) una forma alternativa de emisión cuando el hueco es más inestable que el defecto atrapado.	13
Figura 5. Forma de una curva de brillo para <i>Capsicum annum</i> expuesta a 10 kGy de radiación gamma.	14
Figura 6. Porta-muestras y ubicación de las muestras para irradiación con fuentes de ^{60}Co .	20
Figura 7. Esquema del irradiador semi-industrial Gammabeam 651PT de ^{60}Co y ubicación de las fuentes.	20
Figura 8. Espectro de DRX para <i>Capsicum annum</i> .	23
Figura 9. Espectro de DRX para <i>Origanum vulgare L.</i>	24
Figura 10 a). Micrografía de <i>Capsicum annum</i> , poliminerales sin homogenizar, tal como fueron extraídos. Se aprecian Cuarzos (A), restos de materia orgánica intencionales (B), y Calcita (C).	25
Figura 10 b). Micrografía de <i>Capsicum annum</i> , poliminerales como fueron extraídos. Acercamiento de la cara de un Cuarzo (A) mezclado posiblemente con Calcita (B).	26
Figura 10 c). Micrografía de <i>Capsicum annum</i> , poliminerales. Acercamiento de un Cuarzo (B) y en el extremo una parte de Feldespato (A).	26

Figura 11. Curva de brillo de poliminerales extraídos de <i>Capsicum annum</i> , 149 μm . Irradiados de 0.5-10 kGy.	27
Figura 12. Curva de brillo de poliminerales extraídos de <i>Capsicum annum</i> 74 μm . Irradiados de 0.5-10 kGy.	27
Figura 13. Curva de brillo de poliminerales extraídos de <i>Capsicum annum</i> , 53 μm . Irradiados de 0.5-10 kGy.	27
Figura 14. Curva de brillo de poliminerales extraídos de <i>Capsicum annum</i> , 10 μm . Irradiados de 0.5-10 kGy.	27
Figura 15. Curva de brillo de poliminerales extraídos de <i>Origanum vulgare L.</i> , 149 μm . Irradiados de 0.5-10 kGy.	30
Figura 16. Curva de brillo de poliminerales extraídos de <i>Origanum vulgare L.</i> , 74 μm . Irradiados de 0.5-10 kGy.	30
Figura 17. Curva de brillo de poliminerales extraídos de <i>Origanum vulgare L.</i> , 53 μm . Irradiados de 0.5-10 kGy.	31
Figura 18. Curva de brillo de poliminerales extraídos de <i>Origanum vulgare L.</i> , 10 μm . Irradiados de 0.5-10 kGy.	31
Figura 19. Curva de brillo de poliminerales extraídos de <i>Capsicum annum</i> , 149 μm . Irradiados de 12-45 kGy.	32
Figura 20. Curva de brillo de poliminerales extraídos de <i>Capsicum annum</i> , 74 μm . Irradiados de 12-45 kGy.	32
Figura 21. Curva de brillo de poliminerales extraídos de <i>Capsicum annum</i> , 53 μm . Irradiados de 12 hasta 45 kGy.	32
Figura 22. Curva de brillo de poliminerales extraídos de <i>Capsicum annum</i> , 10 μm . Irradiados de 12 hasta 45 kGy.	32
Figura 23. Curva de brillo de poliminerales extraídos de <i>Origanum vulgare L.</i> , 149 μm . Irradiados de 12-45 kGy.	33
Figura 24. Curva de brillo de poliminerales extraídos de <i>Origanum vulgare L.</i> , 74 μm . Irradiados de 12-45 kGy.	33
Figura 25. Curva de brillo de poliminerales extraídos de <i>Origanum vulgare L.</i> , 53 μm . Irradiados de 12-45 kGy.	33
Figura 26. Curva de brillo de poliminerales extraídos de <i>Origanum vulgare L.</i> , 10 μm . Irradiados de 12-45 kGy.	33

Figura 27. Respuesta TL de poliminerales extraídos de <i>Origanum vulgare L.</i> , 149, 74, 53 y 10 μ m.	34
Figura 28. Comparación de la respuesta a la dosis de <i>Capsicum annum</i> y <i>Origanum vulgare L.</i> , con el mismo tamaño de partícula, 149 μ m.	35
Figura 29. Comparación de la respuesta TL de <i>Capsicum annum</i> y <i>Origanum vulgare L.</i> , con el mismo tamaño de partícula, 53 μ m.	35
Figura 30. Respuesta TL de <i>Capsicum annum</i> , 149 μ m. La gráfica insertada muestra la región lineal de la curva de dosis-respuesta.	36
Figura 31. Respuesta TL de <i>Capsicum annum</i> , 74 μ m. La gráfica insertada muestra la región lineal de la curva de dosis-respuesta.	36
Figura 32. Respuesta TL de <i>Capsicum annum</i> , 53 μ m. La gráfica insertada muestra la región lineal de la curva de dosis-respuesta	36
Figura 33. Respuesta TL de <i>Capsicum annum</i> , 10 μ m. La gráfica insertada muestra la región lineal de la curva de dosis-respuesta.	36
Figura 34. Respuesta TL de <i>Capsicum annum</i> , 149 μ m. La gráfica insertada muestra la región lineal de la curva de dosis-respuesta.	38
Figura 35. Respuesta TL de <i>Capsicum annum</i> , 74 μ m. La gráfica insertada muestra la región lineal de la curva de dosis-respuesta.	38
Figura 36. Respuesta TL de <i>Capsicum annum</i> , 53 μ m. La gráfica insertada muestra la región lineal de la curva de dosis-respuesta.	38
Figura 37. Respuesta TL de <i>Capsicum annum</i> , 10 μ m. La gráfica insertada muestra la región lineal de la curva de dosis-respuesta.	38
Figura 38. Decaimiento TL de poliminerales de <i>Origanum vulgare L.</i> , para 4 tamaños de partícula.	40
Figura 39. Decaimiento TL de poliminerales de <i>Capsicum annum</i> , para 4 tamaños de partícula.	40
Figura 40. Curvas de brillo de decaimiento de <i>Origanum vulgare L.</i> , sin homogenizar.	42
Figura 41. Curvas de brillo de decaimiento de <i>Origanum vulgare L.</i> , 10 μ m.	42
Figura 42. Curvas de brillo de decaimiento de <i>Capsicum annum</i> , sin homogenizar.	43

	Página
Figura 43. Curvas de brillo de decaimiento de <i>Capsicum annum</i> , con tamaño de partícula 10 μm .	43
Figura 44. Curvas de brillo de <i>Capsicum annum</i> , irradiados a 10 kGy.	44
Figura 45. Curvas de brillo de <i>Origanum vulgare L.</i> , irradiados a 10 kGy.	44
Figura 46. Gráfica de evolución de la intensidad TL de <i>Capsicum annum</i> , con tamaño de partícula 149 μm . La pendiente de cada recta será E/k , donde E es la energía de activación en eV y k es la constante de Boltzman.	49
Figura 47. Gráfica de evolución de la intensidad TL de <i>Origanum vulgare L.</i> , con tamaño de partícula 149 μm . Utilizando el método de levantamiento inicial.	49
Figura 48. Dependencia de la energía de las trampas con respecto al tamaño de partícula.	51
Figura 49. Dependencia de la energía de las trampas con respecto al tamaño de partícula.	51

Lista de Tablas

	Página
Tabla 1. Composición de monominerales presentes en <i>Capsicum annum</i> y <i>Origanum vulgare L.</i> , obtenidos por DRX.	22
Tabla 2. Dependencia de la sensibilidad termoluminiscente relativa respecto del tamaño de partícula para <i>Capsicum annum</i> .	28
Tabla 3. Dependencia de la sensibilidad termoluminiscente relativa respecto del tamaño de partícula para <i>Origanum vulgare L.</i>	31
Tabla 4. Decaimiento de las señales TL de poliminerales almacenados hasta 88 días, a temperatura ambiente y en oscuridad.	41
Tabla 5. Valores de los parámetros de energía (E) de activación y s calculados analíticamente a partir de datos experimentales de <i>Capsicum annum</i> para diferentes dosis y distintos tamaños de partícula.	48
Tabla 6. Valores del parámetro de energía (E) de activación calculados analíticamente a partir de datos experimentales de <i>Origanum vulgare L.</i> , para diferentes dosis y distintos tamaños de partícula.	48
Tabla 7. Parámetros cinéticos T, E, b, s, para el tamaño de partícula de 10 μm de la curva de brillo de <i>Capsicum annum</i> , expuesto a 10 kGy, calculados por el método GCD de deconvolución de cinética de orden generalizado (14).	49
Tabla 7a. Parámetros cinéticos para la curva de brillo de <i>Capsicum annum</i> de 10 μm irradiado a 10 kGy (13).	50
Tabla 8. Parámetros cinéticos para la curva de brillo de <i>Origanum vulgare L.</i> , de tamaño 10 μm y expuesto a 10 kGy, calculados por el método GCD (14).	50

RESUMEN

Se analiza la influencia del tamaño de partícula de poliminerales en las señales de la luminiscencia térmicamente estimulada (TL). Los poliminerales fueron extraídos de especias Mexicanas tales como *Origanum vulgare L.* (Orégano) y *Capsicum annum* (Chile guajillo), estos se sometieron a un proceso de homogenización para obtener cuatro tamaños de partícula distintos correspondientes a 149, 74, 53 y 10 μm , y posteriormente exponerlos a radiación gamma en un intervalo de 0.5–45 kGy en el irradiador Gammabeam 651PT de ^{60}Co del Instituto de Ciencias Nucleares UNAM. Las curvas de brillo muestran un máximo de intensidad TL para *Capsicum annum* a dosis de 0.5-10 kGy con tamaño de partícula seleccionada mediante una malla de apertura de 53 μm , mientras que para *Origanum vulgare L.*, la emisión más intensa se observa con 149 μm . En el intervalo de dosis 12–45 kGy el máximo en intensidad de emisión se presentó en 53 μm en ambos casos. Para el caso de 10 μm , las emisiones TL fueron de menor intensidad, y se lograron curvas de brillo de forma clara, definida y una superposición que permite centrar los máximos de emisión TL en una temperatura definida; 126°C para *Origanum vulgare L.*, y 166°C para *Capsicum annum*.

El comportamiento antes descrito está relacionado con la composición de las muestras. Para *Capsicum annum* se encontró Cuarzo (60%), Albita (30%) y Ortosa (10%), mientras que para *Origanum vulgare L.*, Cuarzo (50%), Calcita (20%), Albita (20%) y Arcilla (10%). La homogenización de las muestras es un factor importante pues existe alta probabilidad de evitar en lo posible restos de trazas de materia orgánica que puedan contribuir a la señal total de las curvas de brillo. Así mismo los defectos que impurifican de manera natural a cada uno de los minerales encontrados en las muestras, juegan un papel relevante en las emisiones TL. Aunque al interactuar la radiación gamma con los poliminerales de distintos tamaños de partícula, hay una cierta transferencia de energía que se traducirá en la dosis absorbida y esta dependerá del tipo de mineral. Las dosis que se utilizaron en las irradiaciones de las muestras, fue de 0.5-45 kGy, con el fin de analizar la dependencia de la TL respecto del tamaño de partícula de los poliminerales presentes, incluyendo la dosis de 10 kGy que es un límite normativo para sanitización de alimentos. Este estudio es parte de un proyecto académico que pretende proponer la técnica de TL como herramienta del control de calidad para la detección e identidad de alimentos expuestos a radiación ionizante gamma.

OBJETIVOS

GENERAL

- Analizar la influencia del tamaño de partícula sobre la luminiscencia térmicamente estimulada en poliminerales extraídos de *Capsicum annum* y *Origanum vulgare L.*, expuestos a radiación ionizante, así como identificar la composición de los poliminerales extraídos.

ESPECIFICOS

- Analizar cuatro tamaños distintos de partículas; 10, 53, 74 y 149 μm , incluyendo los poliminerales sin homogenizar como se extrajo de las muestras, con el fin de definir una mejor señal TL en la detección de muestras del alimento que fue procesado por radiación.
- Determinar la respuesta TL en función de la dosis de irradiación (0.5-45 kGy), para cada tamaño de partícula. También definir el intervalo lineal de la dosis-respuesta.
- Obtener el decaimiento de las señales TL de las muestras irradiadas a 10 kGy que fueron almacenadas en un periodo de tres meses, y analizar su comportamiento.
- Determinar los valores de los parámetros cinéticos; energía de activación de las trampas para electrones ionizados (E), y frecuencia vibracional (s) para los distintos tamaños de partícula y distintas dosis.
- Proponer la TL como técnica para el control de calidad de los alimentos ionizados por radiación gamma.

ANTECEDENTES

Actualmente los alimentos se están considerando como un asunto estratégico en numerosos países. Sin embargo, gran cantidad de alimentos producidos y cosechados se desperdician durante su almacenamiento y distribución, pocos de ellos llegan en buenas condiciones al consumidor. Los métodos de conservación han variado a lo largo del desarrollo de la tecnología, y la irradiación ha sido un método eficaz para conservar la calidad de los alimentos. En el proceso por radiación, el efecto principal es eliminar riesgos sanitarios en la población que pueden ser causados por microorganismos asociados a contaminación tales como salmonella, shigella y listeria, principalmente. Aunque las buenas prácticas y la reglamentación oficial respectiva no siempre acompañan exitosamente al control sanitario de los alimentos (Codex Alimentarius CODEX STAN 106-1083, Codex STAN 106-1983 (Norma Mundial)). En el caso de México recientemente la incidencia de enfermedades, transmitidas por alimentos (ETA) contaminados pero no han sido cuantificadas. La reglamentación oficial Mexicana debiera adecuarse a los cambios tecnológicos que evolucionan rápidamente en el área. Por ejemplo, la importante falta o inexistencia de una norma que defina los métodos de detección de los alimentos que están siendo procesados por radiación en los irradiadores gamma en el país, así como re-definir las dosis existentes en la norma NOM-033-SSA1-1993 para los alimentos Mexicanos (Reglamento de control sanitario y servicios de la Ley General de Salud, 1999).

Actualmente existen esfuerzos por definir un mejor control de calidad sanitaria de los mismos lo que lleva a realizar estudios para determinar si un alimento ha sido procesado por radiación, y además se hace necesario la determinación de dosis impartidas a los alimentos. De aquí que surja el interés de este trabajo de tesis.

Existen métodos aprobados para identificación de los alimentos irradiados en La Comunidad Europea (CE) y otros países, donde los métodos físicos, químicos y biológicos, varían dependiendo de la naturaleza de las muestras alimenticias a identificar. Entre los métodos estándar reconocidos en la CE se encuentran; la técnica de EPR (1, 2, EN 1787-English version), así también la técnica basada en la termoluminiscencia (3, EN 1788-English version) entre otras. Sin embargo, la TL ofrece una alternativa de identificación de ciertos alimentos irradiados, sobre todo de especias, condimentos y hierbas deshidratadas. Por varias décadas, la única manera de saber si los alimentos habían sido irradiados era

mediante el registro documental de la dosimetría que se realizaba en las instalaciones radiactivas donde se procesaban los alimentos. Hoy día se investiga al mismo alimento si ha sido procesado por radiación. Esto plantea serias dificultades y retos que merecen mayor atención de investigación y aplicación tecnológica, y de gran interés para los alimentos Mexicanos.

La detección de alimentos irradiados mediante EPR tiene el inconveniente de que tal detección se basa en la formación de radicales libres los cuales presentan comúnmente una vida corta (3, 4), lo que puede dificultar la detección en periodos largos de tiempo. Por su parte la técnica basada en el fenómeno TL tiene la ventaja de permitir la detección aún en tiempos largos de años o bien cuantificar la dosis retrospectiva (5, 6). Tal fenómeno TL está estrechamente relacionado con la existencia de los defectos (impurezas, iones intersticiales, vacancias, defectos lineales, etc.) en los poliminerales (7, 8, 9). Los defectos se estabilizan y bajo una estimulación térmica u óptica emiten la luminiscencia (10). Así esos defectos son componentes inorgánicos constitutivos de los alimentos, responsables de las emisiones luminiscentes (11, 12). Esas emisiones se logran mediante estimulación térmica controlada, conocidas como curvas de brillo.

Las curvas de brillo o señales TL tienen una forma definida comúnmente, ancho de banda y un máximo de temperatura determinada que depende del tipo y proporción de los poliminerales tales como cuarzo, feldespatos, y calcita, principalmente, que están presentes de manera natural en las especias (9, 13, 14). Es común que la definición y resolución de las señales TL y su máximo de temperatura se vean afectadas por la materia orgánica residual presente en la muestra, además del tamaño de partícula del polimineral, así como la cantidad de muestra del polimineral y la distribución de la muestra en la plancheta, por lo que es necesario mantener las mismas condiciones experimentales en el laboratorio.

En esta tesis se ha puesto la atención en uno de los factores que pueden influir decisivamente en la detección de alimentos procesados por radiación, tal es el tamaño de partícula que presentan los poliminerales provenientes de las extracciones directas de los alimentos. Tal influencia había sido observada en muestras de cuarzo y en feldespatos con distintas concentraciones de impurezas y compuestos inorgánicos (15, 16). En esta dirección se analizan las emisiones TL de los poliminerales extraídos a partir de dos condimentos mexicanos ya mencionados.

CAPITULO 1. INTRODUCCION

1.1. Poliminerales

Se entiende por mineral todo aquel sólido homogéneo con una composición química característica y una estructura cristalina generalmente definida y pueden ser estables para ciertas condiciones ambientales, formadas comúnmente mediante un proceso inorgánico (17). Ciertos minerales se integran de manera natural a las plantas durante el crecimiento de éstas, así una diversidad de minerales están presentes en los alimentos. Sin embargo, en el área de alimentos se ha prestando poca atención, aún siendo estos portadores de información en dosimetría, luminiscencia y distintas espectroscopias. Este tipo de información, relacionada directamente con defectos generados por efectos de la radiación natural o de algún proceso que exponga al alimento, puede ser útil para establecer parámetros que permitan discriminar la presencia de alimentos irradiados. Así, los responsables de tal identificación de los alimentos, serán los minerales presentes durante la irradiación de los mismos que guardan por periodos largos de tiempo cierta información radiológica, mediante el daño o defectos generados, en la estructura amorfa del mineral o en su caso en la estructura cristalina.

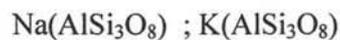
Debido a la enorme importancia de los alimentos, ha venido siendo de interés la identificación y concentración, así como el comportamiento a las radiaciones de los minerales presentes. Con esos objetivos se han utilizado métodos físicos basados en técnicas como difracción de rayos X, microscopía electrónica, luminiscencia, etc., las cuales aportan conocimiento sobre los tipos de minerales constitutivos de cada especie (18, 19). Los resultados reflejan la presencia de una serie de minerales comunes tales como Cuarzo, Calcita, Feldespatos cálcicos (Plagioclasa), Feldespatos (potásicos y sódicos), minerales de la arcilla y excepcionalmente yeso (CaSO_4). Cabe señalar que los minerales presentes en alimentos como especias y hierbas, pueden variar en composición y abundancias relativas dependiendo del tipo de suelo donde se desarrolle el alimento. A continuación se hace una breve descripción de los minerales comunes en los alimentos (17, 6).

Feldespatos:

La estructura de los feldespatos puede ser considerada como derivada de las estructuras de SiO_2 por incorporación de Al en la red tetraédrica y por la incorporación de Na^+ (ó K ó Ca^{2+}) en los huecos disponibles. Cuando sólo un Si^{4+} (por unidad de fórmula de feldespato) es sustituido por Al^{3+} , la estructura puede neutralizarse por incorporación de un K^+ o un Na^+ .

Estructura Base: Si_4O_8

Intercambio de un Si por un Al y con sustitución de un Na^+ o K^+



Algunos ejemplos de Feldespatos potásicos son las Plagioclasas. En las estructuras de plagioclasa la cantidad de Al tetraédrico varía en proporción a las cantidades relativas de Ca^{2+} y Na^+ , a mayor proporción de Ca^{2+} mayor será la proporción de Al^{3+}

Estructura Base: Si_4O_8

Intercambio de un Si por un par de Al y con sustitución de un Ca^{2+}



Algunos ejemplos de plagioclasas pueden ser: Bitownita, Labradorita, Anortita, Oligoclasa, etc.

Después de mencionar cada uno de los diferentes tipos de feldespatos, se observa que conforme cambian los porcentajes de los sustituyentes (calcio, sodio o potasio), el feldespato tendrá diferente forma y estructura, y entonces cambiarán sus propiedades. En el Diagrama 1, se muestran gráficamente los porcentajes para cada tipo de feldespato, además de presentar la fórmula general, la cual podrá obtener valores entre 0-1 que corresponden al 0-100% de un elemento sustituyente tales como sodio, calcio o potasio, dependiendo de las composiciones pueden obtenerse desde la albíta hasta la anortita, y de la anortita la ortoclasa dependiendo del porcentaje molecular.

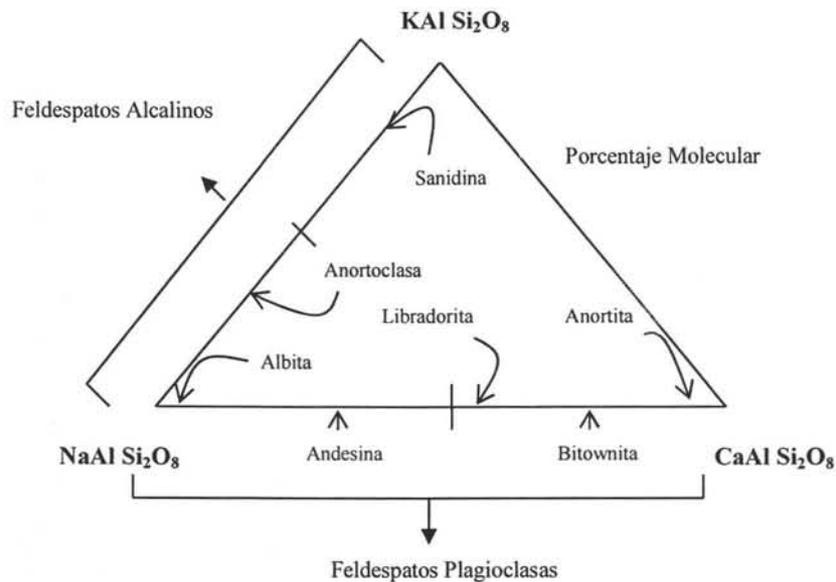


Diagrama 1. Esquema representativo de la conformación de los feldespatos, dependiendo de su composición. La fórmula general del feldespato es $\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{Si}_{3-x}\text{Al}_{1+x})\text{O}_8$ con $0 < x < 1$.

La composición, estructura y forma del mineral, dependerá directamente de las temperaturas y presiones ambientales del sitio donde se formaron dichos compuestos, regularmente se originan en las capas terrestres (corteza) de donde las plantas los toman para incorporarlos en su sistema y poder subsistir.

Cuarzo:

El cuarzo (SiO_2) tiene una distribución de los átomos de silicio donde un átomo de oxígeno está entre cada par de átomos de Si. Como el Si y el O tienen diferentes electronegatividades, el enlace Si-O es polar. No obstante, el cuarzo tiene una gran dureza y el punto de fusión alto (comparables con las propiedades del diamante). Existen dos modificaciones del cuarzo, el tipo α , se forma por debajo de 573°C y cristaliza en la clase trigonal trapezoédrica del sistema hexagonal, esta modificación es la más común. El segundo tipo o modificación se llama cuarzo beta (β) y se forma a temperaturas entre 573 y 870°C , que al enfriarlo puede convertirse en cuarzo alfa, el cuarzo beta cristaliza en la clase hexagonal trapezoédrica y se encuentra en granitos y pórfidos y en algunas pegmatitas. Estas modificaciones se califican frecuentemente como cuarzo *bajo* y *alto* respectivamente; aunque existen otras modificaciones

del cuarzo, como la tridimita y la cristobalita que pueden verse atacadas por una solución de hidróxido de potasio. Generalmente presentan impurezas que pueden darles colores como amarillo, rojo, rosa, verde, azul y negro, que bajo algún tratamiento térmico desaparecen sus colores. Algunas variedades del cuarzo generalmente presentan luminiscencia, y también propiedades piezoeléctricas.

Calcita:

La calcita (CaCO_3), pertenece al grupo de los carbonatos de estructura hexagonal, si su estructura es de tipo rómbico se dice que es aragonita. El CO_3 puede asociarse con iones de calcio para generar la aragonita, con iones de estroncio para generar la estroncianita, con iones de bario para generar la witherita y con iones de plomo para dar la cerosita y cuando la estructura es monoclinica formará el grupo de la malaquita (20). El grupo de la calcita reúne seis minerales: dolomita [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$], magnesita (MgCO_3), esmithsonita (ZnCO_3), rodocroisita (MnCO_3), y la siderita (FeCO_3); de estos la calcita es la más importante y común. Se han observado más de 300 formas de la calcita (calcita ordinaria, calizas, mármoles, creta y margas, depósitos de cuevas y fuentes pluviales) y más de 1000 combinaciones. Posee un brillo vítreo a terroso normalmente opaca y presenta propiedades de luminiscencia. Dependiendo del tipo de suelo geológico puede contener diversas cantidades de magnesio, hierro o manganeso en sustitución del calcio, y a demás puede estar mezclada con materia orgánica o arcilla. Una prueba de identificación de la calcita consiste en hervir el material en una disolución de nitrato de cobalto [$\text{Co}(\text{NO}_3)_3$] en donde no cambiaría de color, mientras que el polvo de aragonita se torna de color rojo. La calcita se presenta en masas granulares, lamelares, fibrosas, porosas o terrosas.

La gran importancia de la utilización de los poliminerales en los alimentos, radica en que no tienen vida de anaquel, lo que significa que la información proporcionada por ellos puede ser mantenida durante largos periodos de tiempo y su luminiscencia puede ocurrir meses o años después de que ésta fue generada por la radiación ya sea por un proceso natural o industrial. Las emisiones luminiscentes serán características dependiendo de las composiciones del mineral de las muestras. El porcentaje de minerales

en el *Capsicum annum* es de 0.2%, y en el *Origanum vulgare L.* se ha encontrado 0.3% de minerales presentes esta especie (Tablas de Nutrición, Instituto Nacional de Nutrición “Salvador Zubirán”, 2001).

1.2 Radiación ionizante

La radiactividad se define como emisión de partículas y/o radiación espontánea, que puede provenir de un elemento que ha capturado un neutrón y el cambio en su masa atómica hará que sea un elemento radiactivo, aunque también existen elementos radiactivos de manera natural (existen 274 núclidos estables en la naturaleza) constituidos principalmente por elementos pesados, con gran número de protones y neutrones que forman un gran número de masa.

La desintegración o decaimiento de las sustancias radiactivas, como el ^{238}U , produce tres tipos de radiaciones (α , β , γ), las dos primeras pueden separarse de su trayectoria bajo la influencia de un campo magnético. Las partículas alfas (α) que consisten de dos neutrones asociados con dos protones, que pueden considerarse como núcleos de átomos de helio. La α tiene una masa de cuatro unidad de masa atómica (1 u.m.a = 1/12 de la masa del átomo de ^{12}C , igual a 1.66043×10^{-24} g). Debido a la carga neta positiva de la partícula α , se apartan de la placa por atracción del ánodo (polo con carga negativa). Las partículas beta (β), cuya masa es 1/1832 (masa del electrón) y 1/1834 de la masa del neutrón, y presentan carga negativa o positiva. La partícula β^- o negatrón es un electrón emitido por el núcleo y transforma un neutrón en protón, mientras la partícula β^+ ó positrón, es emitida cuando un protón se transforma en neutrón, en el primer caso las partículas β^- se alejan de la placa por interacción con el cátodo (polo con carga positiva). Los rayos gamma (γ) son radiaciones electromagnéticas, al igual que los rayos X, no presentan carga y no son afectados por un campo magnético externo. Tal situación se muestra en la Figura 1.

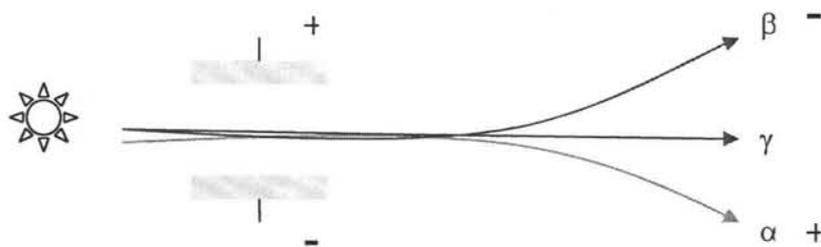


Figura 1. Esquema representativo de los diferentes tipos de partículas cuando la radiación es sometida a un campo magnético.

Hemos dicho que los rayos gamma son similares a los rayos X, la luz u ondas de radio, pero con menor longitud de onda y en consecuencia mayor energía. Este tipo de radiación electromagnética tienen energías bien definidas pues son producidos por la transición entre niveles de energía del átomo, los rayos gamma pueden ser emitidos por el núcleo mientras que los rayos X resultan de las transiciones de energía de los electrones fuera del núcleo. Los rayos gamma son frecuentemente llamados fotones cuando se consideran como paquetes de energía con valor constante emitidos por un núcleo radiactivo al decaer, lo que hará que se convierta en algún otro elemento con otro estado de energía, a este proceso se le conoce como decaimiento radiactivo cuya característica es espontáneo y al azar independientemente de factores externos y del estado químico de los átomos. El decaimiento radiactivo se cuantifica por las vidas medias, que en el caso del ^{60}Co , posee una vida media de 5.24 años, lo que significa que en ese período habrán decaído la mitad de los átomos radiactivos constituyentes del núclido.

1.3 Efectos de la radiación

Los fotones gamma del ^{60}Co poseen dos energías (1.332 y 1.173 MeV), que ocurren gracias a la transición vía emisiones β^- y cuyo elemento final transformado será ^{60}Ni . Al incidir la radiación gamma sobre la materia puede provocar dos efectos inmediatos; ionización y/o excitación. En este caso, ocurre con mayor probabilidad el fenómeno de ionización, que se describe enseguida.

La radiación ionizante, tales como rayos X, γ , partículas cargadas (como e^- y β) se caracteriza por su capacidad de ionizar, formar iones dentro de un material, esto es, que puede quitar electrones de los

átomos o iones que constituyen la materia. Como consecuencia de la absorción de la energía de la radiación, ocurren tres procesos denominados; producción de pares, efecto Compton, y efecto fotoeléctrico, principalmente. De estos, el importante en este caso, es el efecto Compton (que se produce hasta 10 MeV), seguido de la creación de pares y por último el efecto fotoeléctrico (producido hasta 100 keV), por ello se explicará aquí brevemente el efecto Compton, quien debe su nombre a su descubridor Arthur Holly Compton.

El efecto Compton tiene lugar cuando un fotón choca con un electrón, ambos pueden ser desviados formando un ángulo con la trayectoria de la radiación. El fotón incidente cede parte de su energía al electrón y sale del material con una longitud de onda mayor, el fenómeno se muestra gráficamente en la Figura 2.

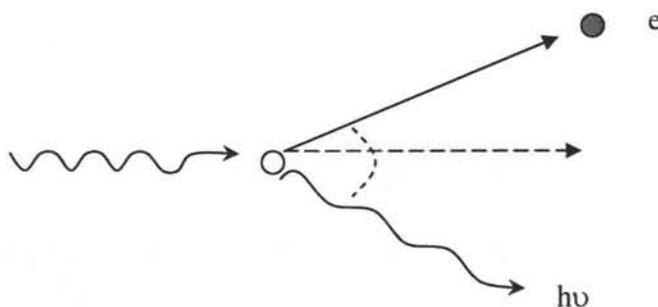


Figura 2. Cinemática del efecto Compton

Sin embargo, uno de los efectos de suma importancia en la interacción de la radiación ionizante con la materia, son los defectos provocados por la ionización principalmente y la excitación en los compuestos minerales. Los defectos generados por la radiación pueden ser de tres tipos: Defectos electrónicos, iónicos y de gran extensión.

Los defectos electrónicos consisten en la absorción de la energía, produciendo ionización en átomos o impurezas del cristal. Un electrón excitado migra a la banda de conducción, dejando un hueco en la banda de valencia, después de la excitación el hueco y el electrón deben moverse para quedar atrapados en algún defecto de la red, si esto no se lleva a cabo se recombinarán, restableciendo la condición original emitiendo un fotón.

Los defectos iónicos son los originados por desplazamientos de los iones o átomos de la red, como ejemplo se encuentra la formación de vacancias (ausencia de átomos constituyentes de la red cristalina), la agregación de vacancias y los defectos intersticiales (iones o impurezas fuera de su sitio). Los defectos de gran extensión lo conforman los electrones atrapados en vacancias y dislocaciones. Todos los defectos mencionados juegan un papel importante en la emisión luminiscente del material que puede ser estimulado por calor o luz. La generación de defectos debido a los procesos de excitación electrónica y daño por desplazamiento de iones ha sido objeto de investigaciones durante décadas en varios materiales de interés incluyendo los cristales para fines de dosimetría (21, 22).

Al estimular a los defectos con calor, ocurre la emisión luminiscente generada llamada termoluminiscencia (TL). En el proceso de termoluminiscencia puede ocurrir que una vacancia de ión negativo (esencialmente una región con exceso de carga positiva) puede ser considerada y actuar como una trampa potencial para un electrón libre generado por la ionización principalmente. El electrón capturado por la vacancia genera un centro F, denominado también centro de color. Similarmente una región con exceso de carga negativa podría ser una trampa potencial para cargas positivas libres (huecos).

1.4. Comportamiento de los sólidos

En este apartado se explica el comportamiento de sólidos cristalinos, como ejemplos, que involucran al fenómeno de termoluminiscencia con la finalidad de mostrar una analogía del fenómeno TL en sistemas más complejos, tales como los poliminerales que pueden constituirse de sólidos como; feldespatos potásicos, cálcicos y sódicos, cuarzo y calcita, entre otros.

En el caso ideal un sólido cristalino está formado por un arreglo ordenado de átomos. Esta red cristalina puede generarse repitiendo indefinidamente en todas direcciones un arreglo elemental llamado celda unitaria. La estructura cristalina específica que forma el sólido, depende de varios factores, siendo uno de ellos el tipo de fuerza que mantiene a los átomos unidos. Es precisamente el tipo de fuerza que

clasifica a los sólidos cristalinos en metálicos, covalentes e iónicos, dependiendo del enlace que permite la fuerza de unión.

A los minerales extraídos de *Capsicum annum* y *Origanum vulgare L.* compete el tipo de fuerza iónica de unión, en la que uno de los átomos participantes cede electrones al otro elemento el cual los captura. Las fuerzas de enlace interatómicas son del tipo Coulombiana. Cuando un átomo con un electrón fuera de una capa cerrada cede y otro átomo acepta un electrón, forman así dos iones, uno positivo porque cedió un electrón y el otro negativo porque ganó un electrón adicional, por lo tanto la atracción Coulombiana los mantiene unidos. Los cristales iónicos por excelencia son los halogenuros alcalinos, por ejemplo el NaCl, KCl, LiF, KBr, etc. En la realidad, todos los cristales en la naturaleza contienen defectos de varias clases. Los defectos en general, serán cualquier alteración de la red cristalina. Los defectos puntuales, son alteraciones del cristal en algún sitio, y consisten en la ausencia o exceso de iones, estos a su vez pueden ser *intrínsecos* cuando exista un átomo o ión extra donde no debía de haber (llamado defecto Frenkel) ó que falte uno de los átomos o iones dentro del cristal, conocida como vacancia, esta puede ser de un ión negativo o positivo (defecto Schottky). Mientras los defectos *extrínsecos* son impurezas, iones distintos a los que forman la red, pueden ser sustitucionales (que ocupa un lugar donde normalmente no hay nada) o intersticiales (en los espacios libres entre iones). Estos defectos se producen o se inducen de manera que se mantienen la estequiometría y la neutralidad eléctrica (23).

Los defectos extrínsecos o impurezas pueden ser naturales o inducidos en el laboratorio, en el caso de los poliminerales extraídos de los alimentos son defectos de carácter natural. Los sólidos en general pueden impurificarse con iones monovalentes, divalentes, etc., dependiendo de las propiedades que se investigue. En el caso de los poliminerales, los iones impurezas presentes en sus estructuras son distintos, lo que se verá reflejado en las emisiones TL de las distintas muestras de los alimentos. En particular las impurezas en los poliminerales jugarán el papel principal en el proceso termoluminiscente para la detección de los alimentos irradiados.

En un modelo simple que describe a los sólidos, se supone que las impurezas se localizan en la llamada banda “prohibida” o gap. Esta banda se ubica entre la banda de conducción y la de valencia. La banda de conducción corresponde a los electrones de las capas externas, estos son más susceptibles de arrancarse debido a que están menos atraídos al núcleo, mientras que la banda de valencia corresponde a los electrones más cercanos al núcleo, por lo que se requerirá mayor energía para arrancarlos o ionizar al átomo. En el gap o zona intermedia ocurrirán las recombinaciones entre huecos-electrones, y también de defectos intersticiales con vacancias (impureza-vacancia), (22).

1.5. Propiedad luminiscente

Cuando la radiación incide en un material, parte de su energía puede ser absorbida por el medio sólido y reemitida como luz bajo la excitación. Este proceso se conoce como luminiscencia, si la excitación es por calor se le llama termoluminiscencia. La luminiscencia es un proceso que envuelve dos etapas:

- a) La excitación ó ionización de los sólidos
- b) La subsecuente emisión de fotones

Estas etapas pueden o no estar separados por procesos intermedios. La habilidad de un material para exhibir luminiscencia, está asociada con la presencia de “activadores” que generalmente son átomos impurezas. Estos activadores o impurezas están presentes en concentraciones relativamente pequeñas en el material anfitrión, otra modalidad es encontrar un pequeño exceso en la estequiometría de uno de los constituyentes del material de acuerdo a las propiedades químicas y físicas del mismo. Cantidades pequeñas de impurezas pueden jugar un rol importante en determinadas propiedades luminiscentes de los sólidos. Por lo que, se asumirá que la luminiscencia está directamente asociada con la presencia de átomos activadores o impurezas, debido a la formación de centros luminiscentes. La incorporación de un átomo activador (impureza) en un sólido cristalino en general servirá para generar subniveles de energía en el gap. Estos niveles generados pueden ser de dos tipos:

- 1) Niveles que pertenecen a los sitios intersticiales activadores, y

2) Niveles que pertenecen a la red cristalina que están bajo la influencia perturbadora de activadores.

Este tipo de niveles pueden ser asociados con átomos de la red que están contiguos con átomos de impurezas, también pueden ser asociados con defectos de la red (vacancias).



Figura 3. El estado base G y el estado excitado A de un centro luminiscente. (a) La excitación es debida a la absorción directa de un fotón. Otra forma de excitación, (b), por la captura de un hueco en G y un electrón en el estado excitado A.

En términos de bandas de energía en la figura 3, se muestra a G y A como dos niveles correspondientes a una de las categorías arriba mencionadas (1 ó 2). En el estado base, el nivel G es ocupado por un electrón y A está vacío. En el estado excitado sucede lo contrario. La excitación de G para A puede ser lograda al menos de tres maneras:

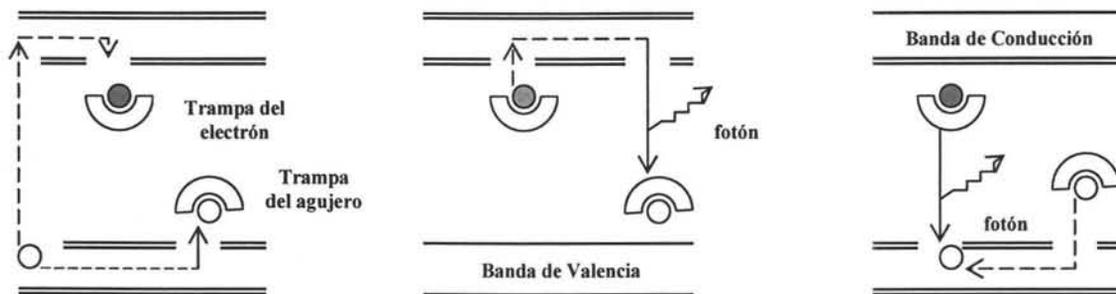
- Es posible que un fotón incidente con frecuencia adecuada sea absorbido directamente por el electrón en el nivel G, por encima del nivel A. Como resultado de la vibración de la red la absorción corresponderá a una banda intermedia a cierta frecuencia.
- El proceso de excitación puede también provocar un excitón. El cual es una partícula cargada que se genera a partir de la formación de pares, esta partícula queda en la vecindad de un átomo "X" y se verá influenciado por él para adquirir carga, es decir la carga que adquiera dependerá del vecino más cercano.
- El proceso de excitación puede también involucrar el movimiento de electrones libres y huecos. Por ejemplo, la creación de pares electrón-hueco son creados en algún lugar del cristal, por bombardeo con fotones o electrones. Si el centro AG se encuentra en estado base, el nivel G puede capturar un hueco de la banda de valencia y A puede atrapar un electrón de la banda de conducción.

En una primera impresión podemos pensar que la pérdida de energía para pasar del estado excitado A al estado base G se dará solo por la emisión de un fotón, sin embargo alternamente ocurrirán otros procesos tales como transiciones vibracionales. Para el primer caso se involucra la absorción de un fotón por un electrón y la respectiva emisión a una frecuencia igual a la del fotón absorbido. En el segundo caso el átomo absorberá energía para quedar en un estado excitado, dicho átomo queda inestable y decae a un esta mínimo de energía en el estado excitado mediante la emisión de un fotón de baja frecuencia, de esta manera la energía que fue absorbida como fotón es transformada en calor o energía vibracional.

1.6. Termoluminiscencia (TL) y formación de las curvas de brillo en los sólidos

En general el fenómeno de termoluminiscencia puede explicarse en base al modelo de bandas para un sólido cristalino simple expuesto a la radiación ionizante. El fenómeno inicia con la liberación de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, dejando un hueco en la banda de valencia, figura 4(a). El electrón y el hueco se mueven a través del cristal hasta que se recombinan o bien son atrapados en los estados metaestables. Estos estados están presumiblemente asociados con defectos del cristal (trampas). Hay entonces dos posibles formas por medio de las cuales un fotón puede ser emitido:

1. Cuando el cristal se calienta, puede cederse energía suficiente a un electrón, atrapado en la zona prohibida o gap, para viajar a la banda de conducción, este electrón puede viajar por la red cristalina hasta que se recombine con el agujero atrapado y culminar con la emisión de un fotón, Figura 4(b).
2. Si el hueco es menos estable que el electrón atrapado, entonces el hueco recibirá suficiente energía para viajar por la red cristalina hasta recombinarse con el electrón y nuevamente culminar con la emisión de un fotón como se ilustra en Figura 4(c).



(a) Liberación de un electrón por exposición a radiación ionizante.

(b) Calentamiento: La trampa del defecto o electrón es menos estable, la trampa del agujero es el centro emisor.

(c) Calentamiento: La trampa del agujero es menos estable, la trampa del defecto o electrón es el centro emisor.

Figura 4. Modelo representativo del fenómeno de Luminiscencia térmicamente estimulada, en un cristal sencillo, (a) se libera un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción por exposición a radiación ionizante, (b) una forma de emisión debida a la recombinación de defectos, (c) una forma alternativa de emisión cuando el hueco es más inestable que el defecto atrapado.

El proceso de emisión luminosa implica el rompimiento del estado de equilibrio en que se encuentran varias trampas (que pueden ser iones impurezas intersticiales o vacancias) de diferentes profundidades (energías distintas de enlace) en el mismo material. A cada profundidad o energía de la trampa corresponde una determinada temperatura para liberar el electrón (romper el estado de equilibrio). Por tanto, el ente móvil será liberado a diferentes temperaturas, lo que da lugar a un espectro de intensidad de la emisión luminosa en función de la temperatura llamada curva de brillo, la cual es característica de cada material (Figura 5). Cada curva de brillo está conformada por todas las emisiones correspondientes a un tipo de defectos, estos defectos dependerán del tipo de material presentes en la muestra (poliminerales), es decir que a cada tipo de mineral corresponderá un máximo de temperatura y una curva de brillo. La Figura 5 muestra una curva de brillo envolvente, es decir, que contiene las emisiones correspondientes a las distintas recombinaciones electrones-huecos (e-h) e impurezas-vacancias (I-V) que están presentes en los minerales expuestos a distintas dosis.

Al descomponer la curva de brillo envolvente, en sus distintas componentes, se dice que se está llevando a cabo una deconvolución, la cual permitirá determinar los parámetros cinéticos asociados a cada curva generada por las muestras expuestas a diferentes dosis de radiación gamma. Los parámetros

cinéticos son los valores de la energía (E) asociados a las trampas donde los electrones atrapados tienen una frecuencia (s) de escape; éstos E y s son los parámetro principales que se calcularán en la sección de resultados de esta tesis. En esa sección se explica claramente dichos parámetros.

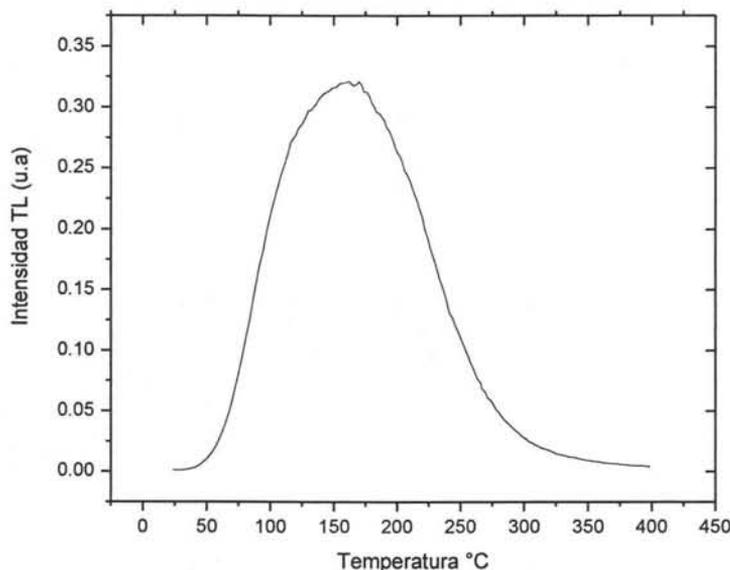


Figura 5. Forma de una curva de brillo para *Capsicum annum* expuesta a 10 kGy de radiación gamma.

La cinética asociada a las curvas de brillo involucran la liberación de electrones cuyas recombinaciones debidas al calentamiento de las muestras generan emisiones como fotones luminosos que serán detectables en el equipo lector que se menciona en la sección de desarrollo experimental. La explicación del fenómeno termoluminiscente está basada en un modelo con el concepto de una distribución estadística de partículas, cuyas recombinaciones de los defectos generan dicho fenómeno. Cabe recordar que un primer buen intento de modelo de la TL fue basado en la teoría de los sólidos, donde la primera suposición fue que solo ocurría una recombinación de un electrón con un hueco, donde el electrón previamente había sido liberado de su trampa, y a su vez se supone la probabilidad de que un electrón se libere de su trampa esté relacionado con la energía de la trampa y su frecuencia de escape del mismo electrón o defecto, que a su vez también depende de la temperatura de calentamiento de la muestra. En la descripción del comportamiento de los defectos (electrones) es necesario aproximarlos o

modelarlo como si tuviese un comportamiento parecido a partículas de un gas ideal, donde la constante (la constante de Boltzman) se elige para describir las interacciones (recombinaciones) de los defectos en general, como si fueran partículas en el modelo de bandas de un sólido. De aquí que pueda suponerse que una cierta cantidad de electrones o defectos sean liberados de sus trampas y generen la curva de brillo (por ejemplo, Figura 5) que se describe mediante los valores de la intensidad luminosa conforme aumenta la temperatura cuyo efecto es la liberación los defectos (electrones) de sus trampas. Estas últimas pueden ser iones o vacancias que actúan como trampas para electrones.

1.7. Caracterización de muestras por DRX y SEM

La forma e intensidad de la curva de brillo, está íntimamente relacionada con los minerales que conforman la muestra en estudio. Para la identificación y composición de los poliminerales es suficiente utilizar las técnicas de difracción de rayos X (DRX) y la microscopía electrónica de barrido.

La técnica DRX es de utilidad práctica, casi todo lo que se conoce sobre la estructura cristalina se ha aprendido a partir de estudios de DRX. La difracción de rayos X se refiere a la dispersión de los rayos X por los iones o átomos de un sólido cristalino. Con los patrones de dispersión es posible deducir el ordenamiento de las partículas en la red cristalina. Dado que los rayos X son una forma de radiación electromagnética, y por tanto de ondas, cabe esperar que manifiesten un comportamiento ondulatorio en condiciones adecuadas, se sabe que debido a la longitud de onda (λ) de los rayos X es comparable con la magnitud de las distancias que hay entre los puntos reticulares de un cristal (las distancias interplanares son de aproximadamente $d = 0.1 \text{ nm}$ o 1 \AA), y entonces la red es capaz de difractar los rayos X; por lo que se requieren de radiaciones con longitud de onda $\lambda \approx d$, y la relación que se debe cumplir necesariamente para que existan haces difractados es la Ley de Bragg (23): $2d \sin\Theta = n\lambda$, siendo Θ el ángulo del haz incidente, n es un número entero y λ la longitud de onda de la radiación incidente.

Un patrón de difracción de rayos X es consecuencia de las interferencias en las ondas asociadas a los rayos X. El proceso de difracción se lleva a cabo cuando un haz de electrones del cátodo es acelerado, y pueden frenarse en el ánodo emitiendo rayos X que al incidir en el “blanco” excitan a los

átomos de este. El primer proceso da origen a un espectro continuo y mientras el segundo origina líneas afiladas que se ubican en longitudes de onda bien definidas.

La técnica de DRX es el método más preciso para determinar las longitudes y los ángulos de enlace de las moléculas en estado sólido al generar espectros que muestran la densidad y longitud de onda del cristal que está emitiendo. Los análisis de difracción muestran que para cada sustancia existe un patrón de difracción, por lo que se considera como una huella digital. Por lo que se han sistematizado el conjunto de patrones de las sustancias conocidas para su identificación, tarea del llamado Joint Committee on Powder Diffraction Standard. Existen actualmente alrededor de 60,000 sustancias analizadas en el Powder Diffraction File, de donde se busca una comparación para la identificación sistematizada de los materiales, incluyendo los minerales, que en ciertos casos también es necesario recurrir a algún método de análisis elemental.

Para los minerales, el patrón de difracción se produce por una mezcla de fases por lo que los picos de cada fase tendrán intensidades proporcionales a las respectivas concentraciones. Esto es utilizado para realizar determinaciones cuantitativas de las concentraciones presentes. Los métodos elaborados para ese propósito tienen cierta complejidad y calculan la superposición de los patrones de fases puras, con cada patrón multiplicado por un factor de peso proporcional a la concentración, de tal manera que el patrón suma o el teórico se ajuste al patrón experimental según un criterio del mejor ajuste por mínimos cuadrados, de donde finalmente se obtienen las concentraciones buscadas.

En el caso de la microscopía electrónica de barrido (SEM), la imagen puede ser producida de diferentes maneras (24), a través variaciones en la intensidad de los electrones secundarios retrodispersados en la muestra mediante la emisión de rayos X producidos por colisiones inelásticas de los haces primarios con los electrones de la muestra. En el microscopio electrónico los electrones se comportan similar a la luz cuando es refractada y enfocada por una lente óptica, y por su carga pueden desviarse de su trayectoria mediante un campo magnético o eléctrico, por lo tanto con un diseño adecuado dentro del instrumento pueden generarse adecuadamente los campos eléctricos o magnéticos

para que un haz de electrones puedan ser enfocados como un haz óptico. Los electrones son emitidos por una fuente de cátodo incandescente, acelerados hacia rejillas a través del campo electrostático o magnético de la lente del objetivo. La muestra se coloca sobre una película delgada para minimizar la dispersión de los electrones cuando pasan a través de la muestra. Dependiendo del espesor y composición de la muestra, el haz de electrones presenta diferentes atenuaciones dependiendo de la posición. El haz viaja a través de dos lentes antes de ser proyectado en una pantalla fluorescente, placas fotográficas o directamente en un centellador colocado en la cara de un tubo fotomultiplicador o un arreglo de diodos CCD (un centellador es un material semi-transparente que emite luz cuando una partícula cargada lo atraviesa). La resolución espacial de este tipo de microscopio es determinada por la longitud de onda asociada con los electrones que puede ser 100,000 veces más pequeña que una longitud de onda óptica usada en un microscopio de electrones. Pueden detectarse detalles de estructuras finas menores a 1 nm, cuando el haz de electrones es dispersado por la muestra, y el haz que pasa dispersado por la lente convergente es enfocado en el plano focal de la imagen intermedia como un patrón de difracción de electrones, lográndose la imagen óptica final.

CAPITULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1. Material, reactivos y equipos

Para la extracción, se utilizaron: Vasos de precipitados, parrillas de agitación, agitadores magnéticos, balanza analítica, espátulas, matraces de bola de 600 mL, canastilla de calentamiento, torre para destilación fraccionada, condensador de vidrio, probeta de 1 L, vidrios de reloj, viales con tapa esmerilada, pizeta, pipetas de 10 mL, propipetas, acetona q.p, H₂O₂ y H₂O destilada como reactivos.

Los equipos utilizados fueron: Sonicador Marca Branson 3210R-MT (117 volts, 120 wats), lector de Termoluminiscencia modelo Harshaw 3500, irradiador Gammabeam modelo 651PT tipo alberca. Para la identificación y composición de los poliminerales presentes en *Capsicum annum* y en *Origanum vulgare L.* se utilizaron las técnicas de difracción de rayos X por el método de polvos y se obtuvieron micrografías por microscopía electrónica de barrido (SEM) para el *Capsicum annum*. Los resultados se indican en el siguiente capítulo 3. Las micrografías fueron obtenidas en la empresa JEOL de México, con un equipo SEM modelo JSM-5900LV.

2.2. Extracción de poliminerales de *Capsicum annum* (Chile guajillo) y *Origanum vulgare L.* (Orégano)

La extracción de los poliminerales se realizó a partir de muestras Mexicanas de *Capsicum annum* (chile guajillo) y *Origanum vulgare L.* (Orégano) con la técnica de par de disolventes, EtOH/H₂O en una proporción 60:40 y en agitación constante. Las extracciones se llevaron a cabo a partir de 50g de muestra en polvo de cada una de las especias antes mencionadas, las cuales se colocaron en vasos de precipitado de 1 L respectivamente, estas fueron adicionadas con 600 mL de la mezcla de Etanol /Agua, en una proporción de 60:40, seguido de agitación por 12 horas para decantarse la parte inorgánica (polimineral). El precipitado obtenido se deposita en un vidrio de reloj y recibe 3 lavados de un minuto con H₂O₂, para eliminar la materia orgánica residual, posteriormente recibe un lavado con agua destilada y por último con acetona.

2.3. Preparación de las muestras poliminerales de distintos tamaños de partícula

2.3.1. Homogenización del tamaño de partícula 149 μm , 74 μm , 53 μm y 10 μm

Los poliminerales extraídos, se dividieron en cuatro lotes para el Chile guajillo y otros cuatro lotes para los poliminerales de Orégano. Los poliminerales se molieron en un mortero de ágata, hasta reducir el tamaño de partícula deseadas. Para el tamaño de 149 μm , se logra pasando el polvo obtenido de la molienda por una malla No. 100. El procedimiento se repite para obtener los demás tamaños deseados utilizando las cribas correspondientes; 74 μm (Malla No. 200) y 53 (Malla No. 374).

2.3.2. Método de Zimmerman

Para obtener tamaños de partículas de 10 μm , se usó una técnica utilizada en arqueología útil para datación, propuesta inicialmente por Zimmerman. La técnica se adaptó al laboratorio y consiste en lo siguiente: Se muelen en un mortero de ágata los poliminerales, se depositan en un vaso de precipitado a tres cuartos del volumen total con acetona q.p, el llenado debe llevarse a cabo de manera cuidadosa resbalando la acetona por las paredes del vaso de tal forma que el polvo que se encuentra en el fondo no se suspenda en el líquido. Posteriormente el vaso se somete a un baño de agua en un equipo de ultrasonido, cuidando que el agua cubra el área externa más grande posible del vaso sin llegar a introducirse en él, posterior a este paso se somete a 10 minutos en un baño de sonicación. Pasado el tiempo mencionado, se retira el vaso rápidamente y se observa si hay turbidez en el vaso, en caso de haberla se decanta el líquido a otro vaso, cuidando no arrastrar los sedimentos, para evitar dicho arrastre se deja una pequeña capa de acetona cubriendo los poliminerales y así evitar la dispersión, si no hay dispersión se recupera el sedimento y se somete a molienda en un mortero de ágata. El líquido decantado en el paso anterior se deja reposar por 2 minutos, transcurrido este tiempo se somete de nuevo a un baño de sonicación por 5 minutos y se repite la decantación. La solución obtenida después del tercer baño se evapora a temperatura ambiente, el sedimento corresponde a partículas con tamaño de 10 μm .

2.4. Exposición de los poliminerales a radiación ionizante gamma

Las muestras de los distintos tamaños de partícula para cada una de las especies, *Capsicum annum* y *Origanum vulgare L.*, se expusieron por duplicado a radiación gamma en el irradiador Gammabeam 651 PT de la Unidad de Irradiación del Instituto de Ciencias Nucleares UNAM, la radiación es proveniente del ^{60}Co .

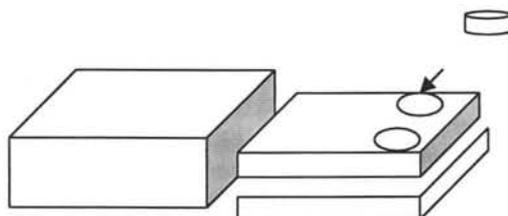


Figura 6. Porta-muestras y ubicación de las muestras para irradiación con fuentes de ^{60}Co .

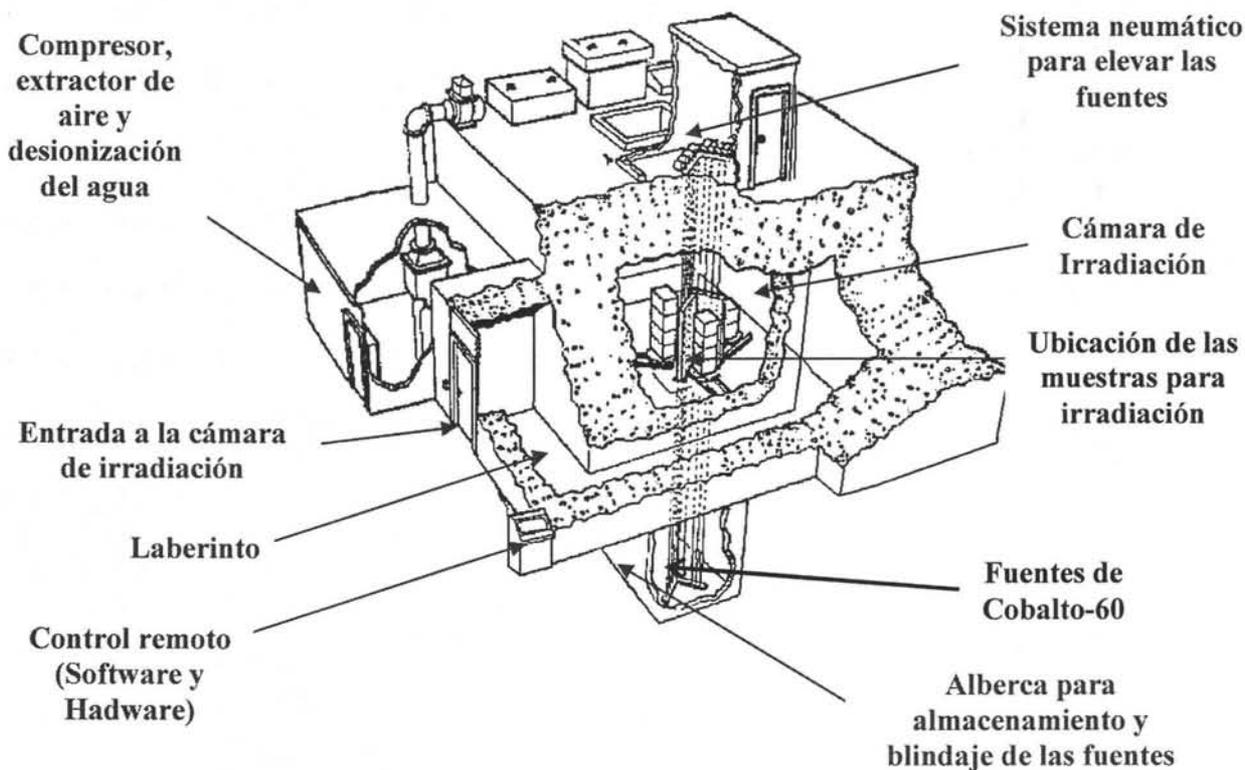


Figura 7. Esquema del irradiador semi-industrial Gammabeam 651PT de ^{60}Co y ubicación de las fuentes.

El peso de las muestras fue de 4 mg, y se colocaron en discos de aluminio de 5 mm de diámetro por 1 mm de altura, donde se distribuyó la muestra de manera homogénea en la base de cada disco. Para lograr las mismas dosis, las muestras se irradiaron siempre a la misma distancia y altura de las fuentes, donde la razón de dosis fue de 98.4 Gy/min al 17 de Septiembre de 2004.

El porta-muestras (Figura 6) se hizo de cartón con unicel en el interior, en la parte superior se colocaron las muestras de *Capsicum annum* y en la parte inferior las de *Origanum vulgare L.* El porta-muestras siempre se colocó en la misma posición en la cámara de irradiación del irradiador (Figura 7). Las fuentes radiactivas utilizadas para las irradiaciones están distribuidas en forma de V y las razones de dosis varían con las posiciones de las muestras. El irradiador cuenta con paredes de concreto mezclado con óxido de bario para el blindaje de la radiación gamma emitida por las fuentes.

2.5. Obtención de curvas de brillo TL

Las muestras expuestas a la radiación gamma se leyeron en un equipo de termoluminiscencia Harshaw 3500, el cual eleva la temperatura de la muestra por medio de una resistencia en un medio inerte (desplazamiento de Oxígeno por inyección de Nitrógeno) que evita en lo posible la combustión de las muestras principalmente de trazas de materia orgánica y que podrían contribuir a la emisión, el calentamiento provoca las recombinaciones de los defectos en los poliminerales y generan las señales luminosas que son detectadas por un tubo fotomultiplicador que enviará finalmente la señal en corriente eléctrica. La señal es integrada desde temperatura ambiente (21°C) hasta 400°C, en un tiempo total de 200 seg, de tal forma que se obtiene la señal como curva de brillo. La velocidad de calentamiento de las muestras en el equipo lector fue de 2°C/s en una atmósfera de nitrógeno, para lograr mejor definición de los datos de las curvas de brillo.

CAPITULO 3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1. Identificación de poliminerales por DRX y SEM de *Capsicum annum* y *Origanum vulgare L.*

Para la identificación y composición de los poliminerales presentes en *Capsicum annum* y en *Origanum vulgare L.*, se utilizaron las técnicas de DRX por el método de polvos y SEM. El contenido de las fracciones monominerales fue determinado en el Laboratorio de Datación, Radioquímica y Química Agrícola de la Universidad Autónoma de Madrid. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Especia	Mineral	Contenido %
<i>Capsicum annum</i>	Cuarzo	60
	Albita	30
	Ortosa	10
<i>Origanum vulgare L.</i>	Cuarzo	50
	Calcita	20
	Albita	20
	Arcilla	10

Tabla 1. Composición de monominerales presentes en *Capsicum annum* y *Origanum vulgare L.* obtenidos por DRX.

Se obtuvieron los espectros de DRX para la identificación de los minerales presentes en las muestras de *Capsicum annum* y *Origanum vulgare L.* los cuales se presentan en las figuras 8 y 9. La DRX fue realizada en el Laboratorio DRX de la Facultad de Química UNAM.

Para el *Capsicum annum* (Figura 8), los resultados muestran la presencia de Cuarzo (SiO_2), Albita* ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) y Ortoclasa* (KAlSi_3O_8). En el espectro se pueden observar en rojo las bandas debidas a la presencia de cuarzo, siendo este mineral con bandas más intensa el componente mayoritario, para la albita se utilizó el color verde para representar sus bandas en el espectro y por último encontramos en una proporción muy baja de ortoclasa representada en el espectro por el color morado.

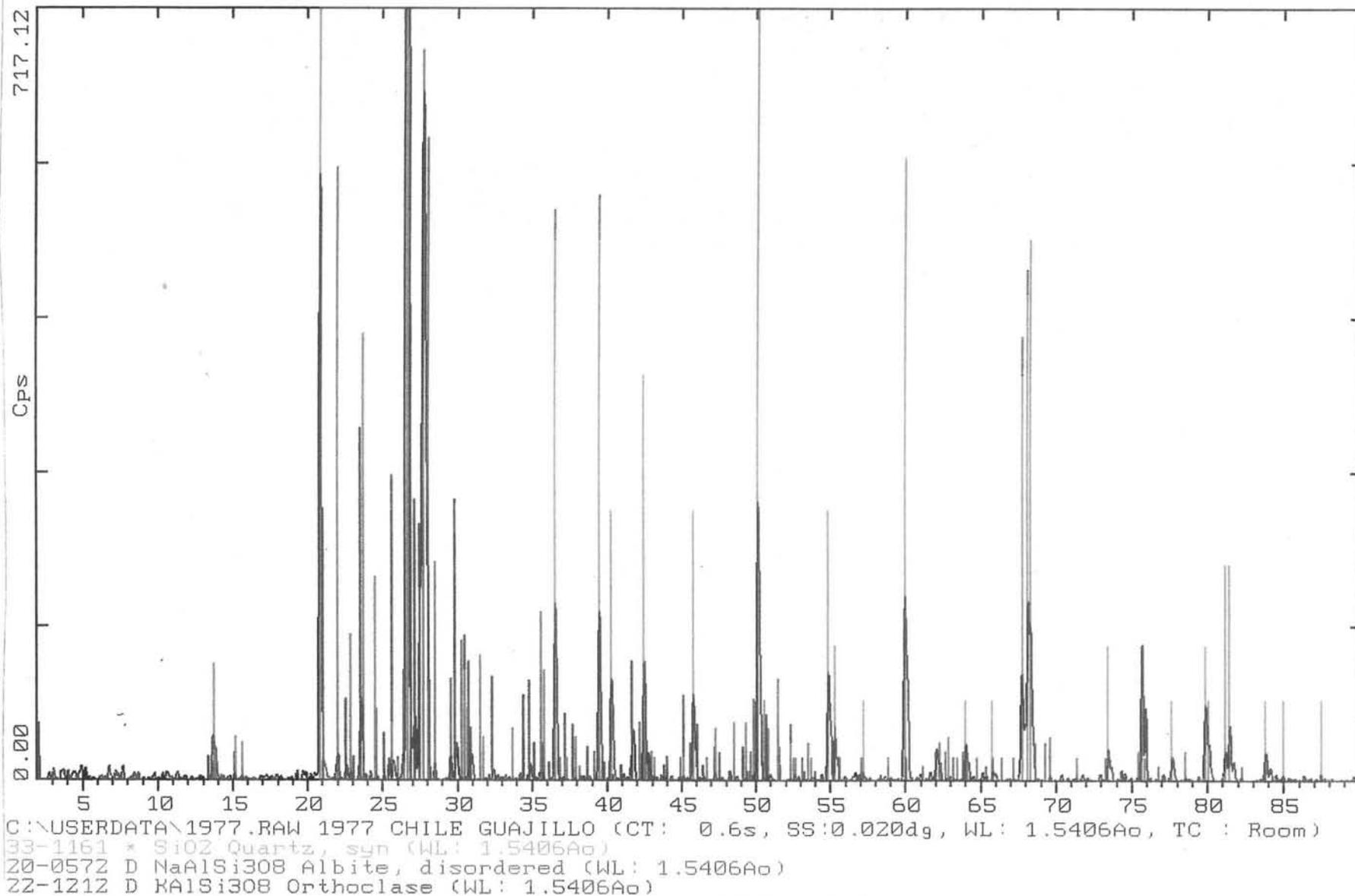


Figura 8. Espectro de DRX para *Capsicum annum*.

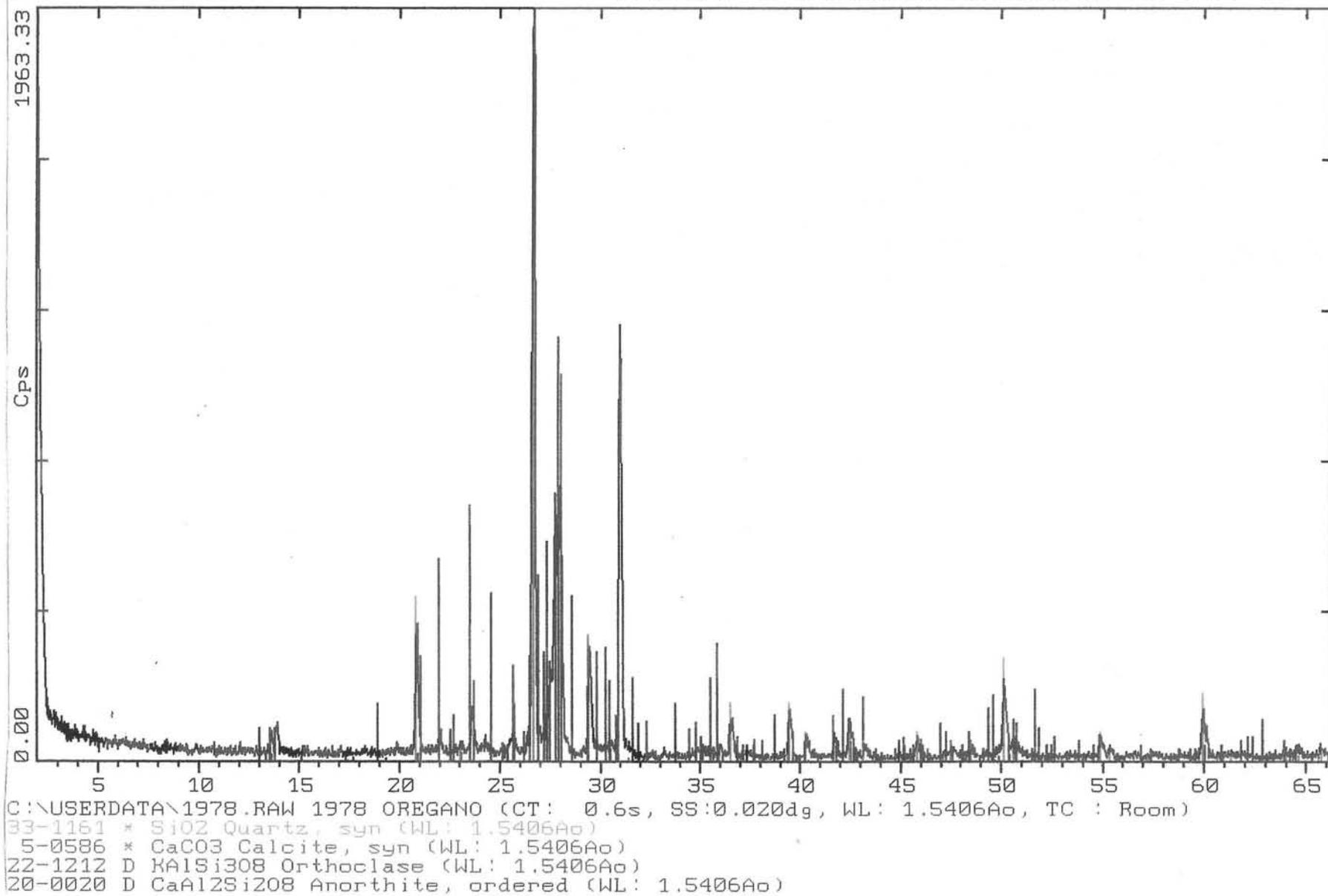


Figura 9. Espectro de DRX para *Origanum vulgare L.*

Para el caso de *Origanum vulgare* L. (Figura 9) los espectros muestran la presencia de Cuarzo (SiO_2), Calcita (CaCO_3), Ortoclasa* (KAlSi_3O_8), Anortita* ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) Albita* ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) y Anortoclasa (Na,K) (Si_3Al) O_8 . Se asignaron colores a las bandas de emisión del espectro para reconocer los distintos minerales en la muestra, para este caso el color rojo indica al cuarzo, el verde a la albita, el azul representa a la ortoclasa, el negro la anortita y por último el verde la calcita. Las bandas más intensas indican la presencia del polimineral más abundante en la muestra.

Las imágenes o micrografías del polimineral de *Capsicum annum* (Figura 10, realizadas en la empresa JEOL de México), sin homogenizar (tal como se extrajo de las muestras), mostraron la presencia de feldespatos potásicos y cálcicos, cuarzos, y calcitas. En esta muestra (Figura 10 a), se aprecia claramente la presencia de residuos orgánicos que contribuyen en las emisiones TL al ocurrir el calentamiento de las muestras en el equipo lector.

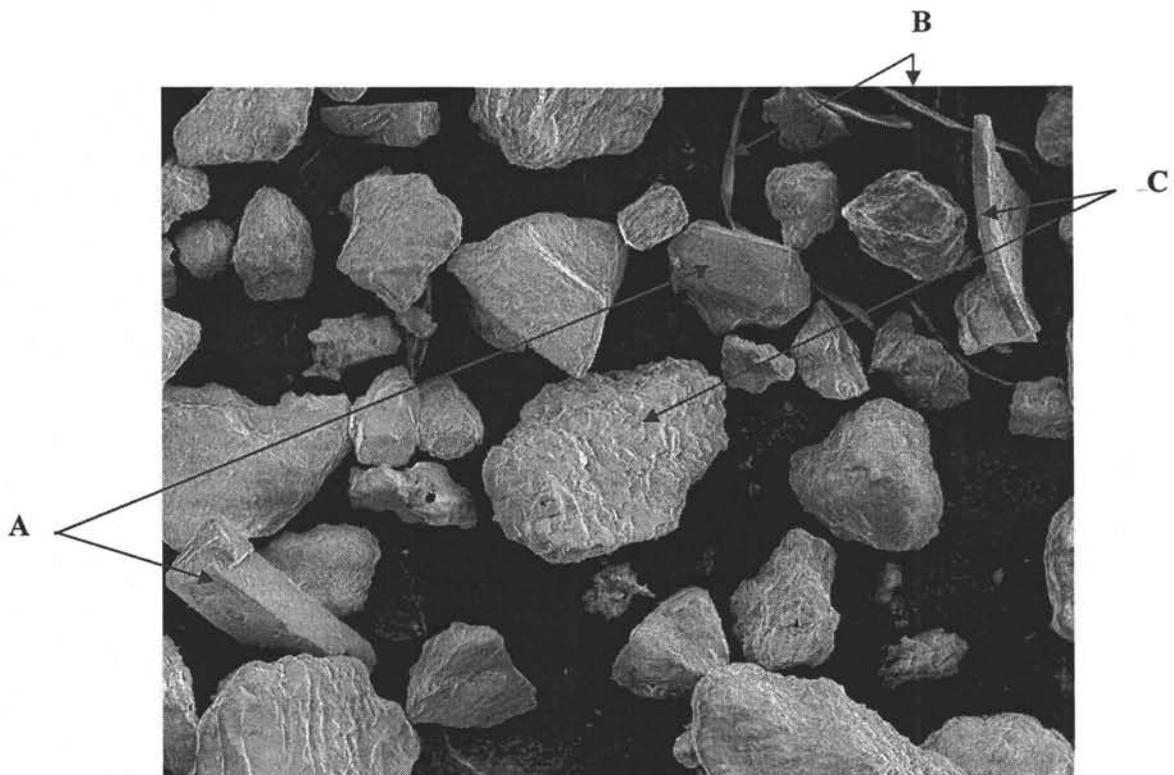


Figura 10 a). Micrografía de *Capsicum annum*, poliminerales sin homogenizar, tal como fueron extraídos. Se aprecian Cuarzos (A), Restos de materia orgánica intencional (B), y Calcita (C).

* La Anortita es un Feldespato cálcico, La Ortoclasa es un Feldespato potásico, La Albita es un Feldespato sódico.

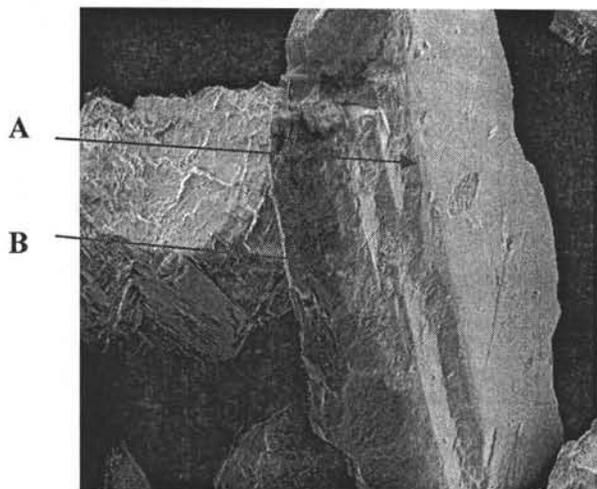


Figura 10 b). Micrografía de *Capsicum annum*, poliminerales como fueron extraídos. Acercamiento de la cara de un Cuarzo (A) mezclado posiblemente con Calcita (B).

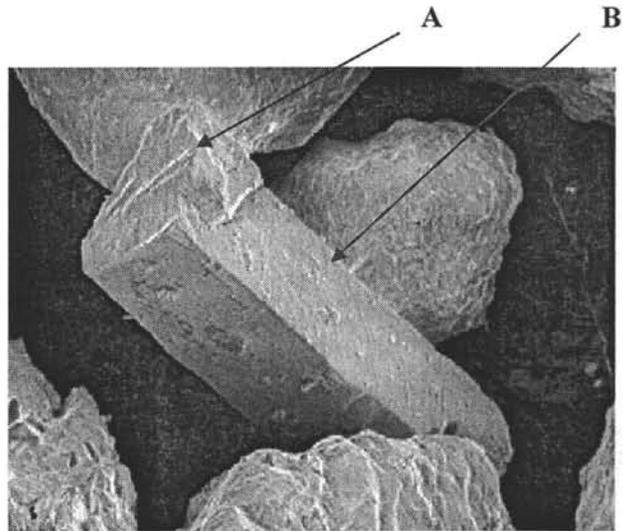


Figura 10 c). Micrografía de *Capsicum annum*, poliminerales. Acercamiento de un Cuarzo (B) y en el extremo una parte de Feldespato (A).

Ambas especies muestran los tipos de poliminerales comunes encontrados en especias provenientes de suelos Europeos (6), aunque con porcentajes distintos lo que es de esperarse debido a los distintos tipos de suelos donde se desarrollan y se nutren.

3.2. Comportamiento TL entre 0.5-45 kGy de *Capsicum annum* y *Origanum vulgare L.*

Se trabajó con cuatro tamaños de partícula distintos (149 μm , 74 μm , 53 μm y 10 μm) cuyas muestras fueron expuestas a dosis en el intervalo de 0.5 a 10 kGy. La razón de dosis utilizada fue 98.4 Gy/min al 17 de Septiembre de 2004 en el irradiador Gammabeam 651PT a temperatura ambiente (21°C). El interés principal fue analizar la dependencia TL en función de los distintos tamaños de partícula presentes en las especias de *Capsicum annum* y *Origanum vulgare L.*, y relacionar las señales de las curvas de brillo conforme a la variación de las dosis, además esta información permitiría la detección de las especias irradiadas respecto de los límites menores de dosis usuales (10 kGy) indicada por la Norma Oficial Mexicana NOM-033-SSA1-1993 “Bienes y servicios, Irradiación de alimentos, dosis permitidas en alimentos, materias primas y aditivos alimentarios”.

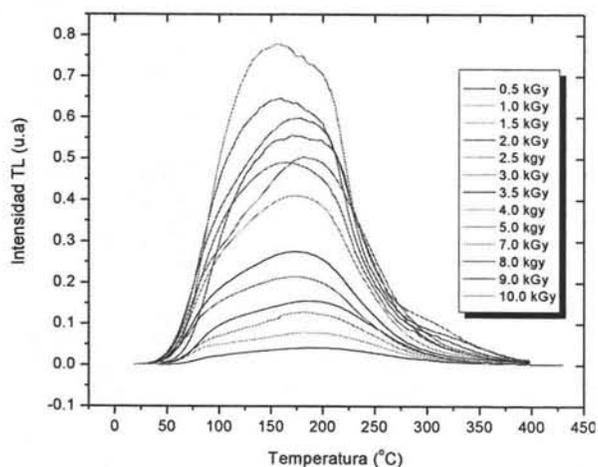


Figura 11. Curva de brillo de poliminerales extraídos de *Capsicum annum* 149 µm. Irradiados de 0.5-10 kGy.

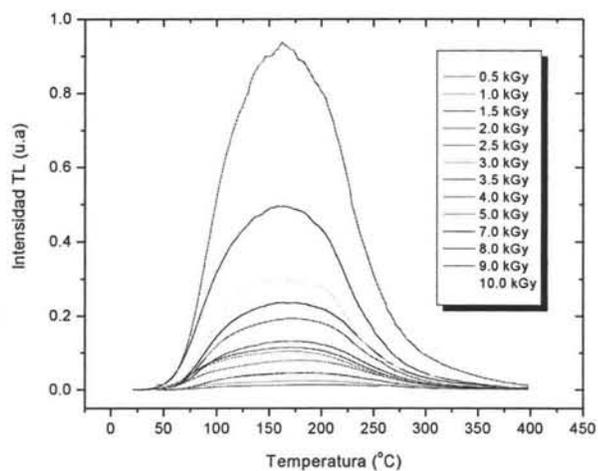


Figura 12. Curva de brillo de poliminerales extraídos de *Capsicum annum*, 74 µm. Irradiados de 0.5-10 kGy.

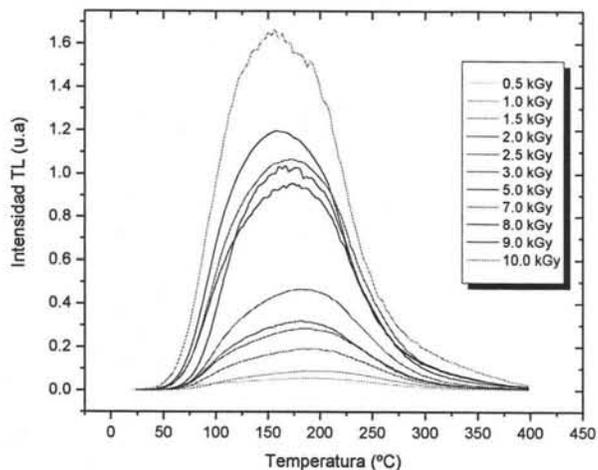


Figura 13. Curva de brillo de poliminerales extraídos de *Capsicum annum*, 53 µm. Irradiados de 0.5-10 kGy.

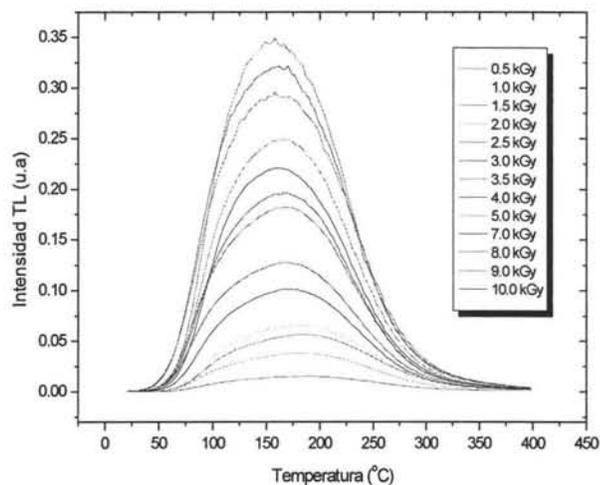


Figura 14. Curva de brillo de poliminerales extraídos de *Capsicum annum*, 10 µm. Irradiados de 0.5-10 kGy.

En las Figuras 11, 12, 13 y 14, para los cuatro tamaños distintos de partícula de los poliminerales extraídos de *Capsicum annum*; se observa que para el tamaño de 53 µm (Figura 13) el máximo de intensidad TL asociado a la dosis de 10 kGy (dosis mayor) generó la mayor intensidad de la curva de brillo respecto de los otros tres diferentes tamaños de partícula a la misma dosis. De manera más explícita, se observa un máximo de emisión a 1.6 u.a (Figura 13), mientras que los otros máximos se encuentran en 1.0 u.a (Figura 12), 0.75 u.a (Figura 11) y 0.35 u.a. (Figura 14). Similarmente para las

dosis de 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4, 5, 7, 8 y 9 kGy, es decir, las intensidades TL correspondientes al tamaño de partícula de 53 μm , son mayores en comparación con las intensidades debidas a los distintos tamaños de partícula restantes.

Un análisis de la variación de la sensibilidad TL relativa en función del tamaño de partícula, a una dosis de 1-40 kGy, muestra que para el *Capsicum annum* la mayor sensibilidad se presentó en el tamaño de partícula de 53 μm , como se aprecia en la Tabla 2. Para el tamaño de partícula mayor, 149 μm , la sensibilidad TL se reduce aproximadamente entre 10-40% respecto del tamaño de 53 μm , mientras para 74 μm disminuye hasta 30-80%, y mayor aún para el caso de 10 μm aunque con mejor definición de las curvas de brillo en este último tamaño de partícula.

	Tamaño de Partícula (μm)			
	149	74	53	10
Dosis (kGy)	Sensibilidad relativa (TL/TL _{max})			
1	0.93	0.3	1	0.42
1.5	0.65	0.24	1	0.24
2	0.6	0.17	1	0.24
4	0.63	0.21	1	0.29
5	0.67	0.22	1	0.26
10	0.83	0.76	1	0.35
20	0.61	0.59	1	0.36
25	0.71	0.62	1	0.55
30	0.62	0.67	1	0.45
40	0.78	0.73	1	0.25
45	0.67	1	0.65	0.37

Tabla 2. Dependencia de la sensibilidad termoluminiscente relativa respecto del tamaño de partícula para *Capsicum annum*.

La sensibilidad y las curvas de brillo para el tamaño de 53 μm se resaltan debido a que presenta la mejor característica de intensidad a utilizarse en la detección de este alimento irradiado. La tendencia de las intensidades TL medidas y sensibilidades relativas (de mayor a menor), muestra que la mayor emisión ocurre primero para 53 μm , enseguida para 149 μm , para 74 μm , y finalmente para 10 μm . Esta tendencia indica que la mayor emisión TL no se da para el tamaño más grande de partícula (149 μm) como ocurre en sólidos como el CaSO_4 impurificado con iones de Dy y Tm, donde llama la atención que en forma de pellet la sensibilidad disminuye conforme decrece el tamaño de partícula (21), ésta

tendencia es completamente distinta cuando está en forma de polvo con distintos tamaños de partícula, en particular con el tamaño de 63-200 μm se presenta una intensidad relativa de 0.99 (Dy) y 0.97 (Tm), (25). Sin embargo llama la atención que este comportamiento no ha sido explicado hasta ahora.

Creemos que en nuestro caso existe un tamaño de partícula grande (149 μm) cuyo efecto importante puede ser una autoabsorción de la señal TL en la misma muestra que se traduce en una disminución de la señal TL. Este mismo efecto de autoabsorción no se ve reflejado en una muestra de menor tamaño de partícula, excepto para 10 μm donde la sensibilidad TL disminuye drásticamente entre 25-50% respecto de la sensibilidad de la muestra de 53 μm . Sin embargo, en este caso de menor tamaño de partícula, se encontró la mejor ubicación de las señales TL respecto de la temperatura. Aunque debe tenerse en cuenta también que en la variación del tamaño de partícula elegido, cada tipo de mineral (feldespatos cálcicos y sódicos, cuarzo, ortoclasa, etc.) presente en las muestras puede variar en proporción. Estos finalmente contribuyen y definen las emisiones de las curvas de brillo TL generadas por los distintos tamaños de partícula de las muestras.

Otro comportamiento interesante encontrado es el observado en las curvas de brillo generadas por el tamaño de partícula de 10 μm (Figura 14) donde se presentaron una forma bien definida de la curva de brillo, donde posiblemente la presencia de trazas de materia orgánica no contribuye en la emisión que se vería reflejada en una modificación de la forma de la curva de brillo. Para este tamaño de partícula los máximos de las señales TL se centran en una temperatura definida para cada especie.

La importancia del comportamiento referido a las curvas de brillo de partícula de 10 μm , radica en la aplicación que puede tener para la identidad de alimentos irradiados, es decir, al *Capsicum annum* se asociaría una forma de curva de brillo y una temperatura correspondiente a los máximos de intensidad TL definidos en 166°C, ambos parámetros serían únicos para dicho alimento.

De manera similar y conservando las mismas condiciones experimentales de *Capsicum annum* tales como la dosis, tamaño de partícula, temperatura, la extracción del polimineral, etc., se obtuvieron las curvas de brillo de los poliminerales del *Origanum vulgare L.*

Para el orégano se analizaron la dependencia de la emisión con respecto al tamaño de partícula, en general, la intensidad TL integrada aumenta conforme crece el tamaño de partícula (Figuras 15-18). Se observa que a medida que el tamaño de partícula disminuye, la forma de la curva se define mejor, como el caso de 10 μm (Figura 18) donde el máximo de las curvas de brillo TL se centran en una temperatura definida (126°C) que permite identificar mejor al alimento. A cada alimento, en este caso especia, corresponde una composición de poliminerales, que varía en el tipo y porcentaje mezclado, esto conduce a un comportamiento distinto en las curvas de brillo para cada alimento, pues la emisión dependerá del tipo y cantidad de polimineral presente en la muestra. A continuación se muestran las gráficas obtenidas para cuatro distintos tamaños de partícula cuyas muestras fueron expuestas de 0.5-10 kGy.

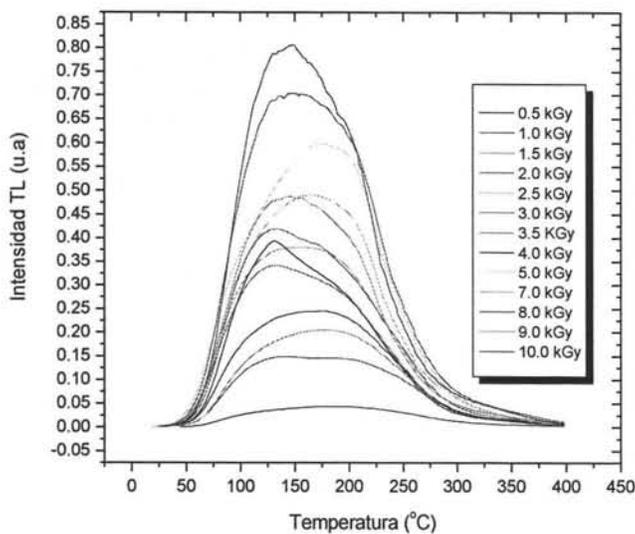


Figura 15. Curva de brillo de poliminerales extraídos de *Origanum vulgare L.* 149 μm . Irradiados de 0.5-10 kGy.

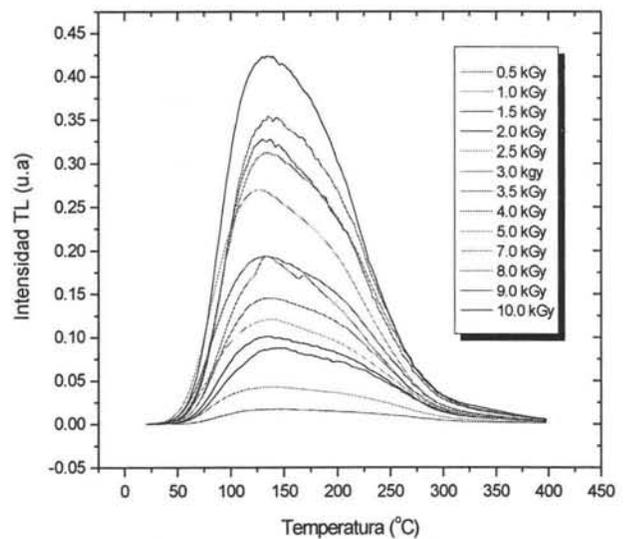


Figura 16. Curva de brillo de poliminerales extraídos de *Origanum vulgare L.* 74 μm . Irradiados de 0.5-10 kGy.

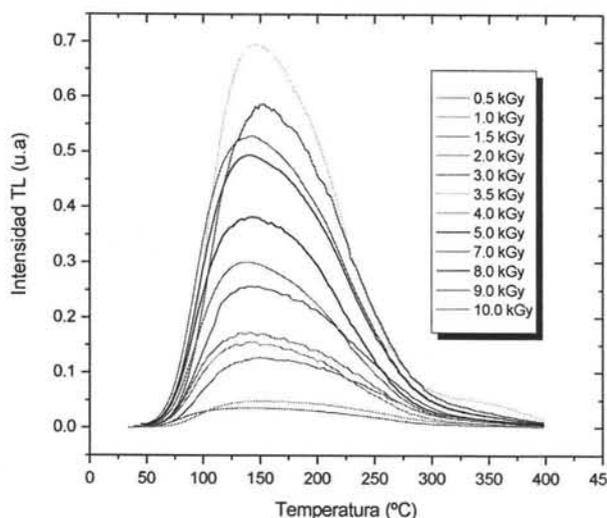


Figura 17. Curva de brillo de poliminerales extraídos de *Origanum vulgare L.* 53 µm. Irradiados de 0.5-10 kGy.

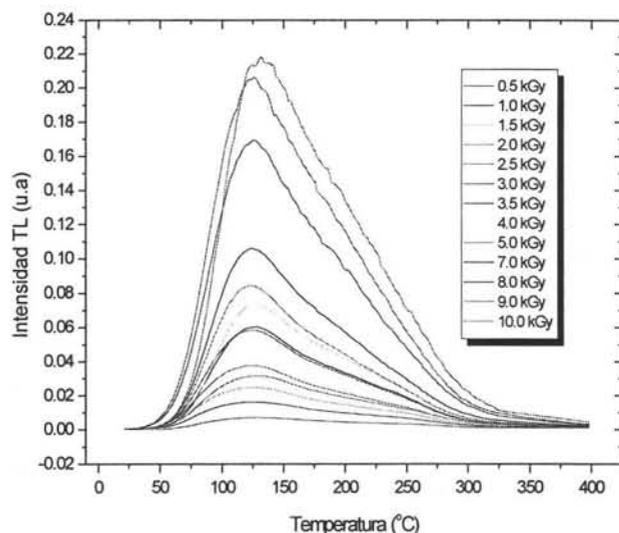


Figura 18. Curva de brillo de poliminerales extraídos de *Origanum vulgare L.* 10 µm. Irradiados de 0.5-10 kGy.

De acuerdo a las intensidades de las curvas de brillo observadas en las figuras 15-18, se encontró que el tamaño óptimo de partícula para la identificación TL de *Origanum vulgare L.* fue 149 µm, así también el tamaño de 53 µm. Este comportamiento es similar al de la sensibilidad TL (Tabla 3), donde se encontró mayor sensibilidad relativa para 149 µm en el intervalo de 1-10 kGy, mientras a dosis mayores (20-45 kGy) la mayor sensibilidad corresponde al tamaño de partícula de 53 µm. Aunque a dosis alta, 20-45 kGy, la sensibilidad relativa disminuye cuando el tamaño de partícula se hace menor, excepto para 53 µm donde la sensibilidad TL del tamaño de partícula es la mayor para la dosis alta

Dosis (KGy)	Tamaño de Partícula (µm)			
	149	74	53	10
	Sensibilidad relativa (TL/TL _{max})			
1	1	0.27	0.38	0.09
1.5	1	0.41	0.59	0.11
2	0.93	0.36	1	0.11
4	1	0.49	0.42	0.17
5	1	0.26	0.34	0.07
10	1	0.53	0.7	0.25
20	0.74	0.74	1	0.37
25	0.93	0.59	1	0.38
30	0.67	0.73	1	0.35
40	0.94	0.9	1	0.41
45	0.91	0.69	1	0.48

Tabla 3. Dependencia de la sensibilidad termoluminiscente relativa respecto del tamaño de partícula *Origanum vulgare L.*

A continuación se muestran el comportamiento de las curvas de brillo con respecto a la intensidad TL que corresponden a poliminerales de *Capsicum annum*, a las dosis 12, 15, 20, 25, 30, 40 y 45 kGy, para los cuatro tamaños de partícula distintos 149, 74, 53 y 10 μm .

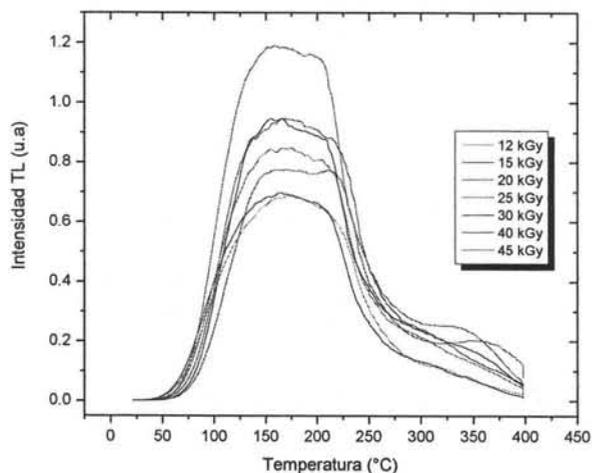


Figura 19. Curva de brillo de poliminerales extraídos de *Capsicum annum*, 149 μm . Irradiados de 12-45 kGy.

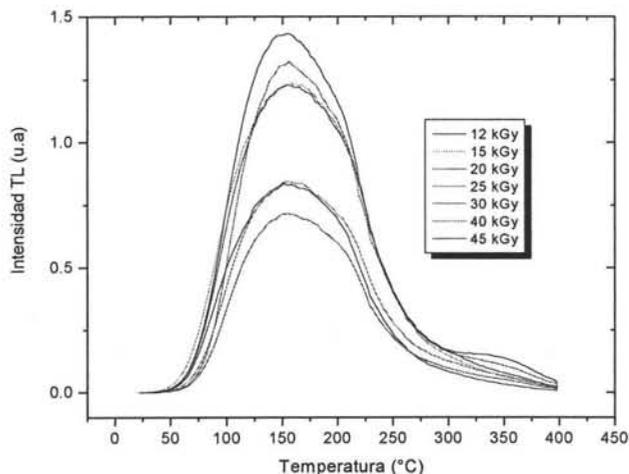


Figura 20. Curva de brillo de poliminerales extraídos de *Capsicum annum*, 74 μm . Irradiados de 12-45 kGy.

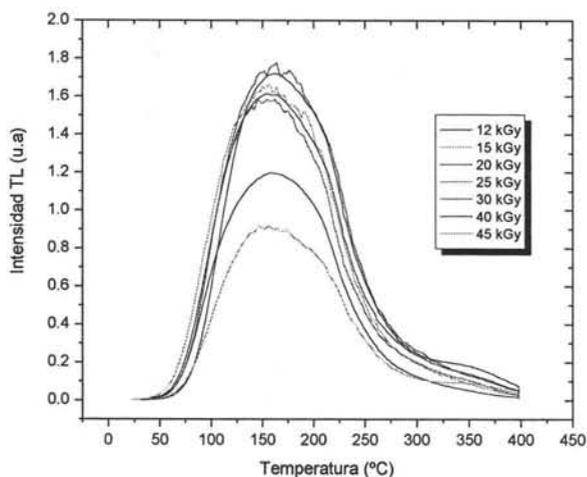


Figura 21. Curva de brillo de poliminerales extraídos de *Capsicum annum*, 53 μm , expuestos a 12- 45 kGy.

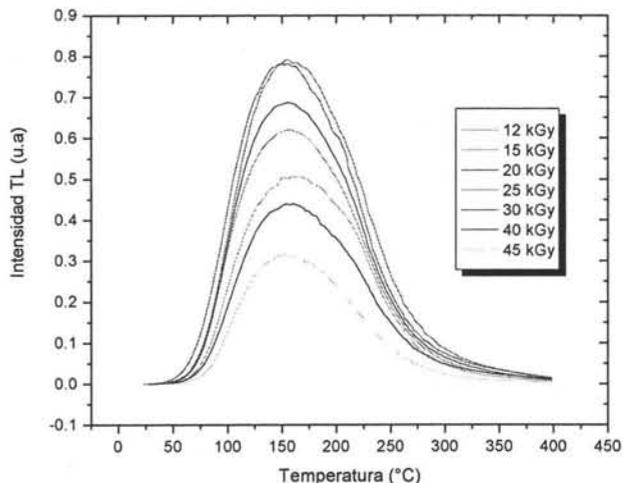


Figura 22. Curva de brillo de poliminerales extraídos de *Capsicum annum*, 10 μm , irradiados a 12- 45 kGy.

Al comparar los valores numéricos de los picos máximos TL a dosis de 40 kGy, la emisión mayor se observa para el tamaño de partícula de 53 μm (Figura 21), seguido de los tamaños de partícula de 74 μm (Figura 20), 149 μm (Figura 19) y finalmente 10 μm (Figura 22). Este comportamiento es similar para las dosis restantes, excepto para 45 kGy donde ya existe una severa

saturación en los poliminerales reflejada en la pérdida de la señal TL. Este hecho confirma que el tamaño de partícula de 53 μm es el adecuado para la detección de *Capsicum annum*, desde 0.5 a 40 kGy de radiación ionizante gamma de cobalto-60.

Para *Origanum vulgare L.*, a dosis de 12-45 kGy se encontró que los máximos de temperatura de los picos varían conforme a la dosis alta.

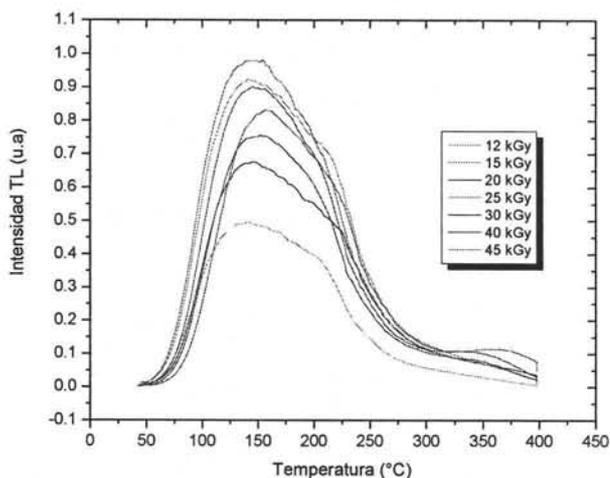


Figura 23. Curva de brillo de poliminerales extraídos de *Origanum vulgare L.*, 149 μm , irradiados de 12-45 kGy.

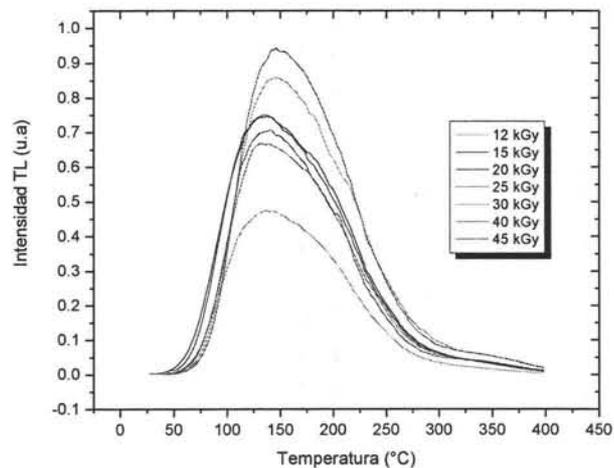


Figura 24. Curva de brillo de poliminerales extraídos de *Origanum vulgare L.* 74 μm . Irradiados de 12-45 kGy.

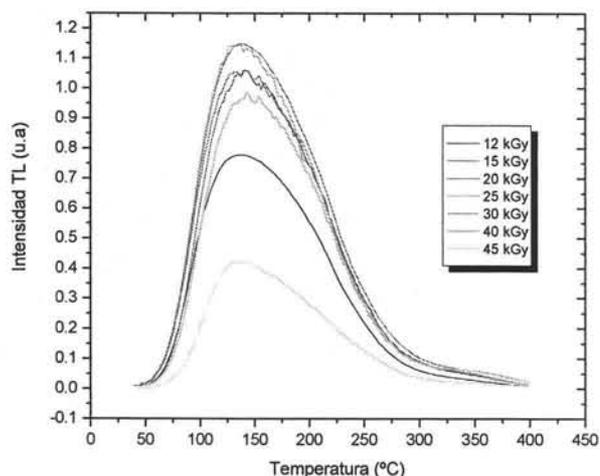


Figura 25. Curva de brillo de poliminerales extraídos de *Origanum vulgare L.* 53 μm , irradiados de 12-45 kGy.

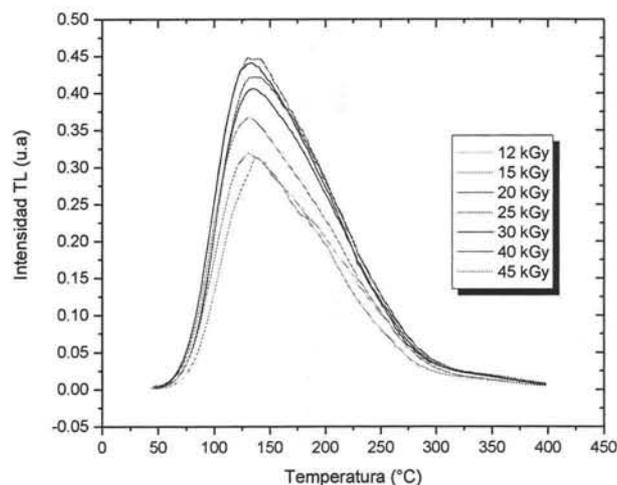


Figura 26. Curva de brillo de poliminerales extraídos de *Origanum vulgare L.* 10 μm . Irradiados de 12-45 kGy.

Al tamaño de partícula de 53 μm (Figura 25) le corresponde la mayor intensidad TL, valor mayor en magnitud comparado con lo obtenido para 149 μm (Figura 23), con la misma dosis de 40 kGy. Este comportamiento se resalta porque difiere del observado a dosis menores de 10 kGy, donde el valor numérico mayor del máximo de intensidad TL se observó en el tamaño de partícula de 149 μm (Figura 15). Ese comportamiento está relacionado con el fenómeno de saturación TL que presentan los poliminerales en las muestras con los distintos tamaños de partícula. La saturación está íntimamente relacionada a la pérdida de la capacidad del mineral en seguir absorbiendo la dosis impartida por la radiación ionizante, y el efecto se traduce en las recombinaciones de los defectos que pueden ocurrir presumiblemente, en nuestro caso, durante la irradiación del alimento, lo que constituiría un “fading” durante la irradiación. En general la saturación TL de poliminerales de muestras Europeas, se ha encontrado a dosis menores a los 6 kGy (9) aunque las muestras de suelo Mexicano en estudio han presentado variaciones de la dependencia de la respuesta TL en función de las dosis de irradiación.

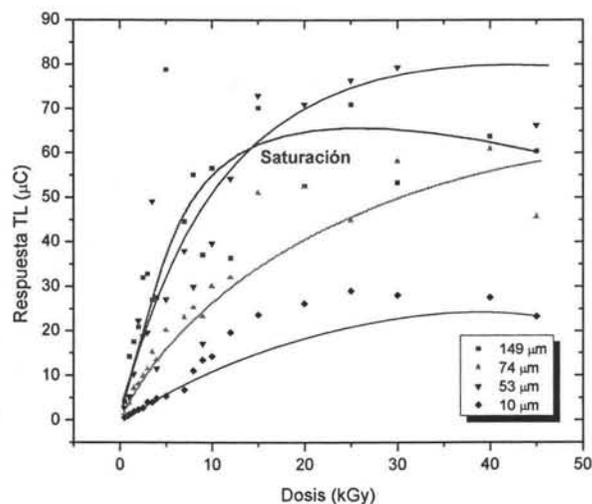


Figura. 27. Respuesta TL de poliminerales extraídos de *Origanum vulgare L.*, 149, 74, 53 y 10 μm .

Con el fin de determinar la saturación de las señales TL respecto de la dosis de las especias, se hicieron medidas de TL para *Origanum vulgare L.* y *Capsicum annum* en un amplio intervalo de dosis de 0.5-45 kGy. En general el fenómeno de saturación depende del tipo de polimineral que se tenga, es decir, un feldespató potásico se saturará a una dosis diferente que el cuarzo o la calcita. Para el caso del

orégano, los distintos tamaños de partículas muestran una tendencia general de saturación cerca de 8 kGy la cual en principio es una característica de los feldespatos (26) presentes en los minerales que componen las muestras.

A pesar de los distintos valores de dosis de saturación que muestran los tamaños de partículas, las señales TL siguen siendo altas para 53 μm , y en intervalos menores lo hace mejor el tamaño de partícula de 149 μm .

Una mejor definición del comportamiento de la respuesta TL con respecto a la dosis del *Capsicum annuum* (53 μm) y *Origanum vulgare L.* (149 y 53 μm), se muestra en las figuras 28 y 29 lo que permite comparar los comportamientos de ambas especies.

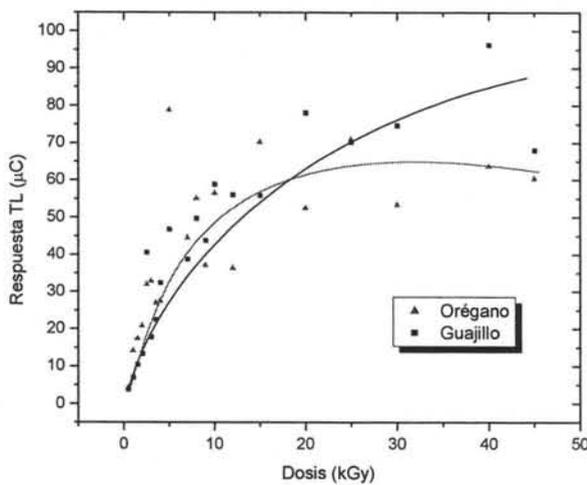


Figura. 28. Comparación de la respuesta a la dosis de *Capsicum annuum* y *Origanum vulgare L.* con el mismo tamaño de partícula, 149 μm .

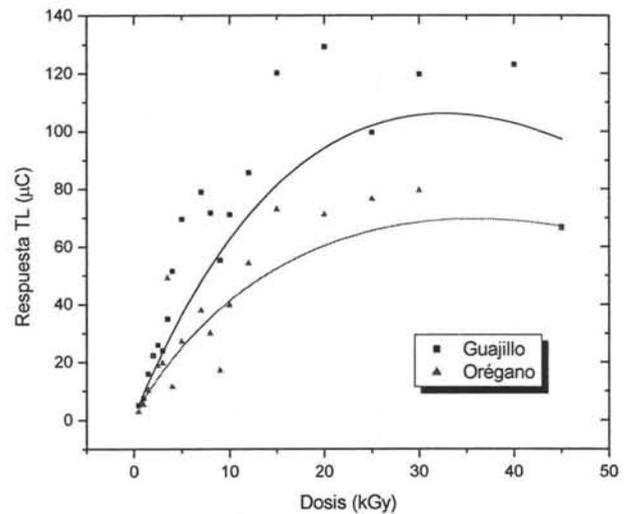


Figura. 29. Comparación de la respuesta TL de *Capsicum annuum* y *Origanum vulgare L.* con el mismo tamaño de partícula, 53 μm .

La respuesta a la dosis (Figuras 28 y 29) muestra claramente que el *Capsicum annuum* presenta una mejor tendencia a la linealidad. Para el tamaño de 53 μm (Figura 29) existe también una detección mayor en la TL del *Capsicum annuum* irradiado, mientras que en *Origanum vulgare L.* se observa una disminución general de la señal TL conforme aumenta la dosis de irradiación y la TL integrada bajo la curva decrece también con la disminución del tamaño de partícula como se mostró en la figura 27.

3.3. Respuesta TL a dosis alta de radiación gamma

Para llevar al cabo una detección adecuada de las especias (*Capsicum annum* y *Origanum vulgare* L.) expuestas en un intervalo amplio de dosis altas, es necesario que la señal obtenida para la curva de brillo tenga una intensidad TL suficientemente grande en magnitud y que la respuesta sea directamente proporcional a la dosis aplicada.

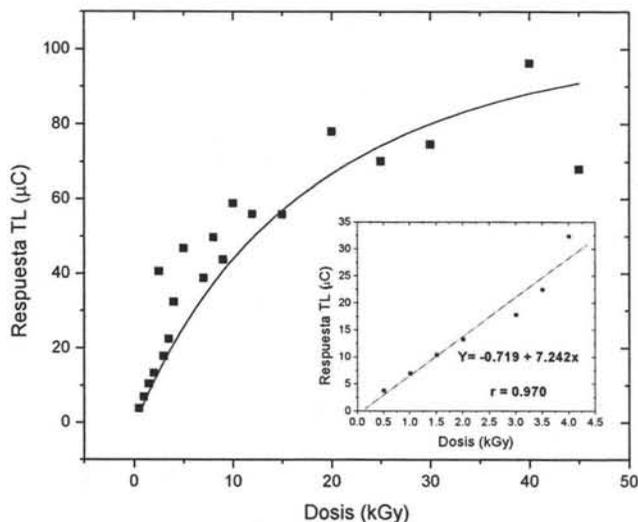


Figura 30. Respuesta TL de *Capsicum annum*, 149 µm. La gráfica insertada muestra la región lineal de la curva de dosis-respuesta.

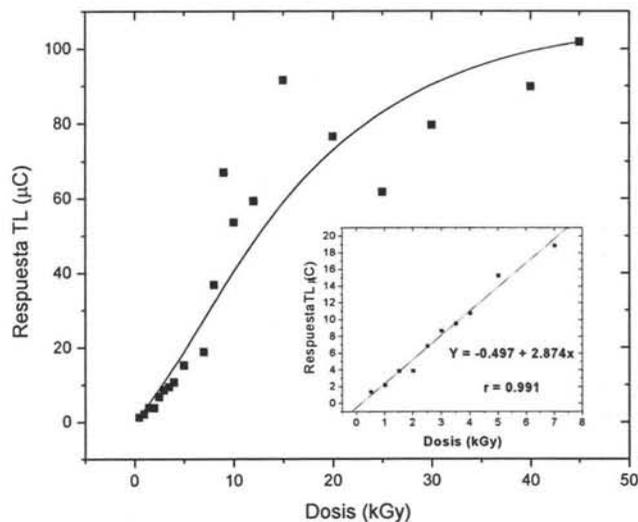


Figura 31. Respuesta TL de *Capsicum annum*, 74 µm. La gráfica insertada muestra la región lineal de la curva de dosis-respuesta.

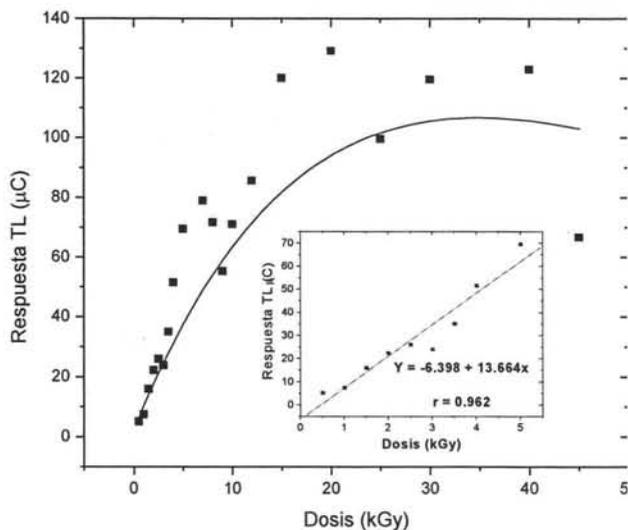


Figura 32. Respuesta TL de *Capsicum annum*, 53 µm. La gráfica insertada muestra la región lineal de la curva de dosis-respuesta.

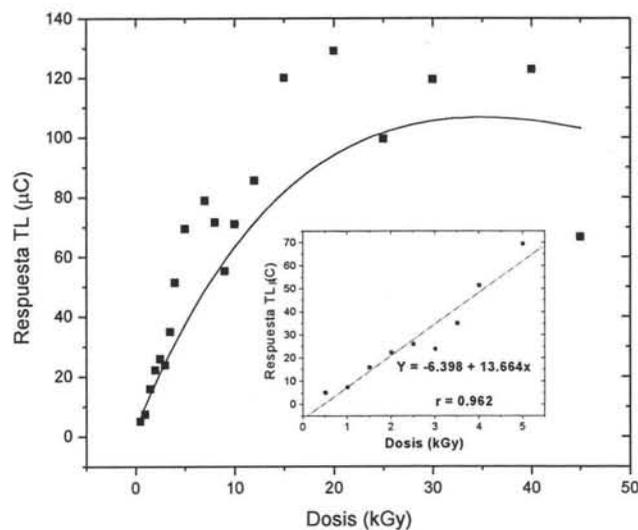


Figura 33. Respuesta TL de *Capsicum annum*, 10 µm. La gráfica insertada muestra la región lineal de la curva de dosis-respuesta.

La tendencia de la respuesta TL para *Capsicum annuum* se presenta entre 4-5 kGy donde se presenta una relación lineal. Sin embargo a dosis bajas (1-90 Gy) y con tamaño de partícula de 200 μm se ha encontrado recientemente (14) una región lineal para la dosis respuesta de las señales TL, y también se muestran dos emisiones claras cuyos picos se centraron entre 50-350°C y con una emisión en 200°C que corresponde al cuarzo. Sin embargo, puede observarse que la estructura de la curva de brillo TL se modifica después de 1 kGy, aunque esto sucede en realidad a partir de 0.5 kGy como muestran los resultados obtenidos en esta tesis. A partir de estas dosis altas la curva de brillo solo se aprecia como una curva ancha en la que es necesario realizar una deconvolución para determinar los picos que pueden estar debajo de toda la curva TL. También se ha encontrado en *Capsicum annuum* (14) que la elección de pocas (5) partículas de las muestras cambian la forma de la curva, lo cual de manera análoga, se pone de manifiesto en esta tesis mediante la elección de los distintos tamaños de partícula de las muestras, aunque en general a dosis altas se encontraron en esta tesis solamente curvas de brillo TL en forma de banda ancha centradas con un pico a temperatura definida. La tendencia de saturación TL del *Capsicum annuum* se refleja en la saturación cercana a 4-5 kGy, lo cual evidencia la participación importante del cuarzo (60%) en las muestras que tiene saturación en 3 kGy (9). Mientras la disminución de la respuesta TL observadas en las curvas de dosis-respuestas está asociada en buena parte a la albita (30%) que tiene una pérdida de respuesta y de luminiscencia importantes.

Para el caso de *Origanum vulgare L.* la respuesta TL a la dosis muestran una saturación entre 3-4 kGy, esa tendencia exhibe la participación importante del cuarzo (50%) en la muestra, y la contribución interesante de la calcita (20%) y albita (20%). La calcita (CaCO_3) tiene como característica una escasa contribución TL y generalmente sus curvas de brillo se sitúan hacia temperatura alta (350°C), que en nuestras mediciones no se lograron observar. La saturación de las señales TL de los poliminerales del Orégano se presentaron a dosis menores que en el caso del Chile Guajillo, lo cual se debe a la distinta composición de los minerales que se encuentran en las muestras.

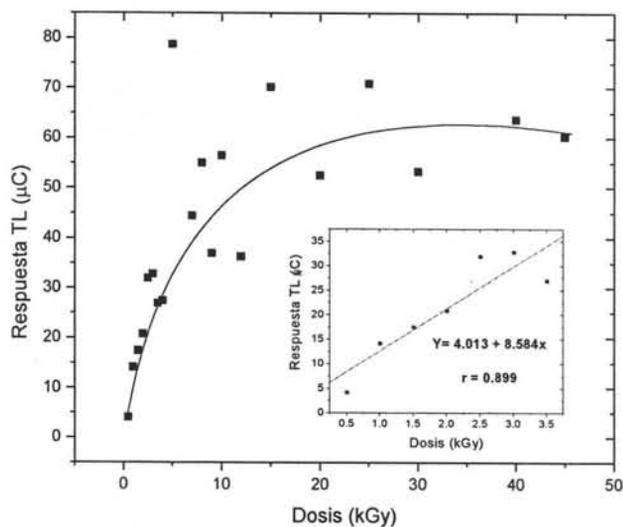


Figura 34. Respuesta TL de *Origanum vulgare L.*, 149 µm. La gráfica insertada muestra la región lineal de la curva de dosis-respuesta.

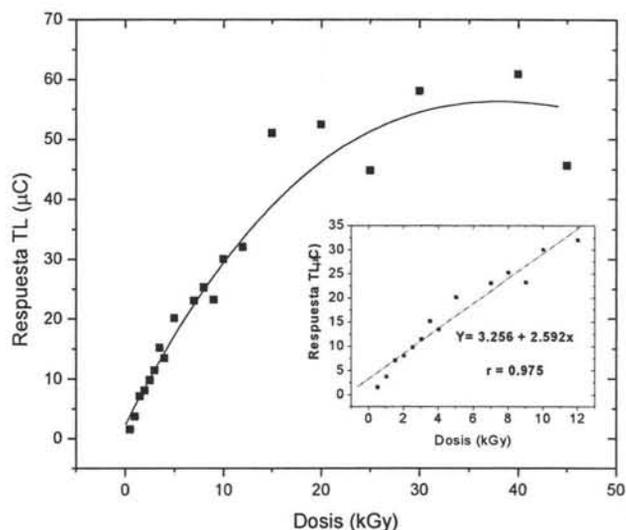


Figura 35. Respuesta TL de *Origanum vulgare L.*, 74 µm. La gráfica insertada muestra la región lineal de la curva de dosis-respuesta.

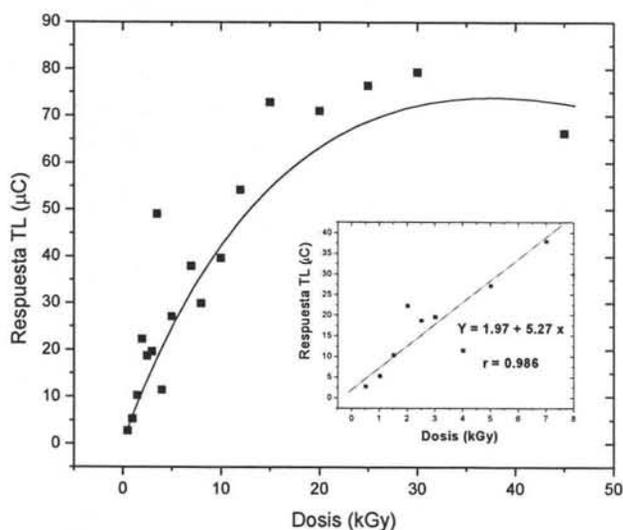


Figura 36. Respuesta TL de *Origanum vulgare L.*, 53 µm. La gráfica insertada muestra la región lineal de la curva de dosis-respuesta.

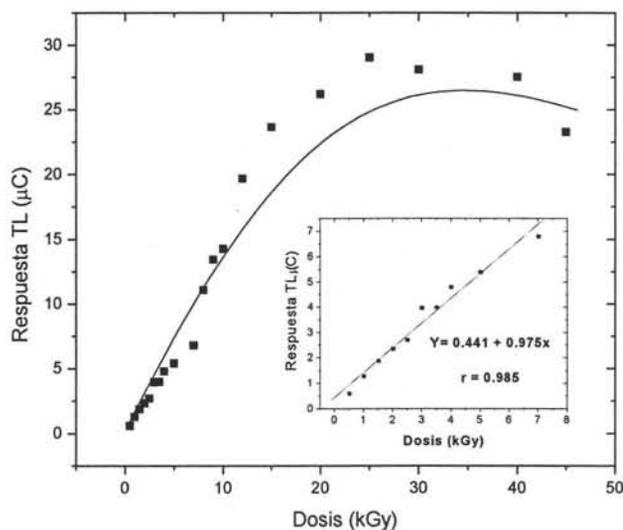


Figura 37. Respuesta TL de *Origanum vulgare L.*, 10 µm. La gráfica insertada muestra la región lineal de la curva de dosis-respuesta.

En general los datos de las curvas de saturación TL fueron integradas bajo el área de cada curva de brillo correspondiente a cada una de las muestras de las dos especies, entre 48-400°C con las mismas condiciones experimentales ya citadas. Se observa en ambos casos, *Origanum vulgare L.* y *Capsicum annum*, que los monominerales que componen las muestras presentan comportamientos similares aunque con valores de saturación ligeramente distintos. Los resultados de saturación mostradas por las

dos especias están en acuerdo con los reportados para muestras Europeas (27, 28, 29); así por ejemplo, la calcita se satura hacia 7 kGy mientras que el cuarzo llega a valores cercanos de 7 kGy, la illita, feldespatos potásico, plagioclasa y cuarzo se saturan a valores próximos a 3 kGy. Los comportamientos lineales de la respuesta TL se observan mejores para los tamaños de partícula de 74 μm para el *Capsicum annum* y para el tamaño de 10 μm para el *Origanum vulgare L.*

Varias preguntas interesantes surgieron durante el análisis de las muestras, acerca de la estabilidad de las señales TL de las dos especias durante su almacenamiento, en cuánto tiempo todavía podrían discriminarse o identificarse las especias irradiadas a distintas dosis, y cuánto sería el decaimiento TL o “fading” traducido como pérdida de respuesta TL transcurrido en el tiempo.

Comúnmente los alimentos son sometidos y expuestos a una serie de factores tales como la manipulación, almacenamiento, etc., en la industria independientemente del proceso de irradiación o sanitización. En el caso de las especias como materias primas, *Capsicum annum* y *Origanum vulgare L.*, se irradian al inicio del proceso de elaboración o al final en algunos casos, y pasan un determinado tiempo antes de llegar a producto terminado o bien a su destino final, lo que conlleva a la pregunta necesaria, ¿Cuánto tiempo pasará antes de que se pierda la señal TL?, y con ello las cuestiones que se indican arriba. La información TL que se pierde de las muestras conforme transcurre el tiempo, se le conoce como decaimiento o fading. Las muestras de *Origanum vulgare L.* y *Capsicum annum* fueron analizadas durante un periodo aproximado de hasta 3 meses en condiciones de obscuridad y a temperatura ambiente (19-21°C), fueron leídas en el equipo lector TL con las mismas condiciones experimentales y a 2°C/s.

La figura 38 presenta el comportamiento de *Origanum vulgare L.*, el fading de las señales TL varían para los distintos tamaños de partícula. Sin embargo para el tamaño de 10 μm el fading es más pronunciada su pérdida, mientras que para mayor tamaño y sin homogenizar o “todo uno” (es decir todos los tamaños de partícula mezclados tal como se extrajo de las especias), se muestran con menos rapidez de pérdida. Es notorio que el fading disminuye lentamente a partir del día 50, pero aún las

señales son relativamente grandes para su detección, más aún, transcurridos tres meses las señales TL son fácilmente detectables aún para el menor tamaño de partícula, lo que asegura que el *Origanum vulgare L.* es detectable como alimento procesado por radiación aún transcurrido ese tiempo en almacenamiento. Cabe aclarar que aún en periodos mayores el mismo lote de *Origanum vulgare L.* fue detectable su señal TL hasta 160 días (30).

Hay que destacar que el tamaño de partícula juega un papel importante ya que a medida que el tamaño de partícula decrece, el decaimiento TL tiene un comportamiento más homogéneo y las tendencias del fading son más claras, disminuyendo su intensidad TL conforme disminuye el tamaño de partícula. Esto pudiese dificultar la detección transcurrido un tiempo considerable, pero usualmente este tipo de alimento se consume en un lapso de seis meses en promedio. Aún así la tendencia del fading presentada con tamaño de partícula de 10 μm puede ser considerada para su detección de manera suficiente.

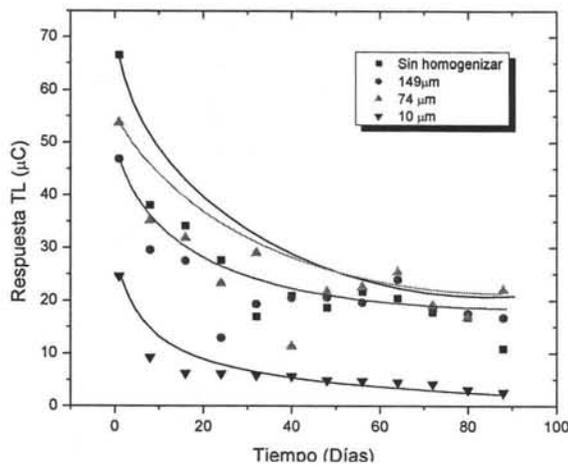


Figura 38. Decaimiento TL de poliminerales de *Origanum vulgare L.*, para 4 tamaños de partícula.

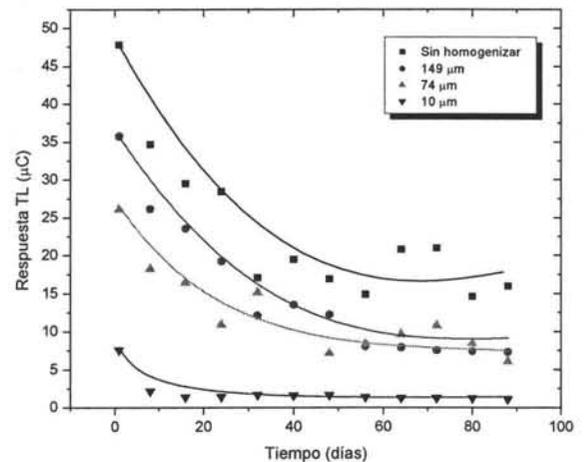


Figura 39. Decaimiento TL de poliminerales de *Capsicum annum*, para 4 tamaños de partícula.

Para *Capsicum annum* (Figura 39) los diferentes tamaños de partícula presentan una tendencia más homogénea y clara respecto del orégano, sin embargo se mantiene en general el hecho de que a menor tamaño de partícula mayor homogeneidad en la tendencia de las señales y menor respuesta TL al transcurrir el tiempo. Este último, está relacionado a la estabilidad de las trampas que juegan un papel

interesante en las recombinaciones y pérdidas de la información termoluminiscente en los monominerales de las muestras respectivas.

Para la detección TL del *Origanum vulgare L.* es mejor usar el tamaño de partícula de 149 μm por su intensidad adecuada y también el tamaño 10 μm debido a la mejor definición de la tendencia del fading. Las muestras sin homogenizar (todos los tamaños de partícula), presentó un decaimiento rápido para el *Origanum vulgare L.*, y con menor señal TL comparado al *Capsicum annum*; al cabo de 88 días el fading decae hasta 66% para el *Origanum vulgare L.* y 84% para el *Capsicum annum* (Tabla 4). Se observó el mayor decaimiento de la señal TL para el tamaño de 10 μm , en ambos tipos de muestras, *Origanum vulgare L.* y *Capsicum annum*, de 86% y 89% respectivamente.

Tamaño de Partícula	<i>Capsicum annum</i> % fading	<i>Origanum vulgare L.</i> % fading
Sin homogenizar	84	66
149 μm	64	79
74 μm	59	77
10 μm	89	86

Tabla 4. Decaimiento de las señales TL de poliminerales almacenados hasta 88 días, a temperatura ambiente y en oscuridad.

Es de llamar la atención hacia las curvas de brillo del decaimiento de los poliminerales de las muestras sin homogenizar y con partícula de 10 μm que fueron expuestas a 10 kGy. En el caso del *Origanum vulgare* (Figuras 40, 41) se observaron dos picos ubicados claramente en 208°C y 306°C y también en 128°C, y en 230°C. Mientras en *Capsicum annum* aparece un pico en 212°C y otro pico en 321°C como se muestran en las Figuras 42 y 43.

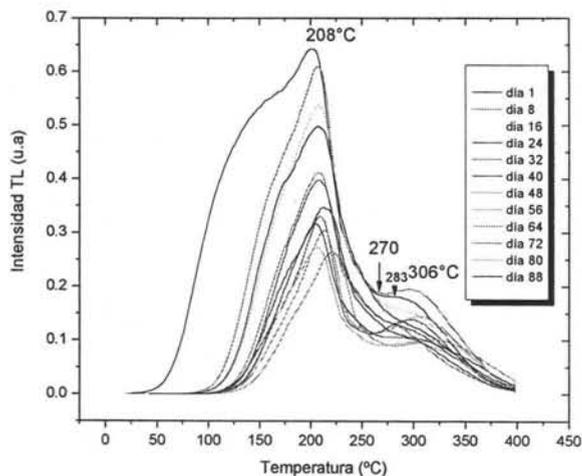


Figura 40. Curvas de brillo de decaimiento de *Origanum vulgare L.*, sin homogenizar (tal como se extrajo).

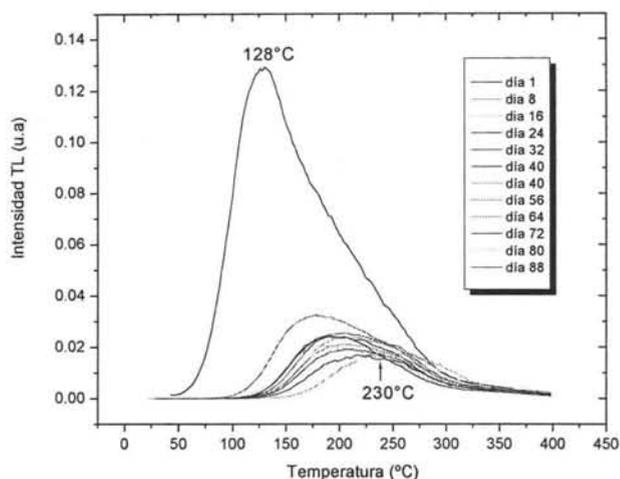


Figura 41 Curvas de brillo de decaimiento de *Origanum vulgare L.*, 10 µm.

Comúnmente varios picos se asocian al cuarzo, y de acuerdo a una revisión reciente (31), donde se determinaron los picos por deconvolución de las curvas de brillo para el cuarzo y se ubicaron en 110, 230 y en 330°C, aunque éste último pico también se le ubica en 325°C (32). En nuestra detección de las curvas de brillo, los picos de 230 y 321°C se pueden identificar como pertenecientes al cuarzo. Mientras que el pico ubicado en 128°C puede atribuirse en parte al pico de baja temperatura del cuarzo. Recordando que el cuarzo, en ambas especies estudiada aquí, representa la mayor parte de la composición. Los resultados encontrados también están de acuerdo con un trabajo (13, 33) reciente de *Capsicum annum* de un lote distinto, donde una deconvolución ubicó los picos en 228, 268 y en 336°C. Es notorio el comportamiento de los picos que aparecen en la lectura de las muestras (sin homogenizar, Figuras 40 y 42) recién irradiadas, en donde el pico de 110°C del cuarzo participa en el ancho de la curva de brillo TL, y posteriormente se ve disminuido a tal grado que las curvas de brillo se inician casi en 100°C. Esto se explica por el hecho de que ese pico de baja temperatura del cuarzo presenta una fuerte pérdida del fading (34), y al transcurrir el tiempo de almacenamiento esa contribución se disminuye drásticamente (7). Sin embargo ese pico de baja temperatura se ha logrado regenerar mediante irradiaciones de luz UV de la muestra, en el caso del *Capsicum annum* (13), cuyo efecto de la luz UV es liberar electrones o defectos puntuales de las trampas de mayor energía (profundas) y son re-atrapados en trampas menos profundas generándose así el fenómeno de termoluminiscencia

fototransferida. También se observó una contribución entre 270-283°C (Figuras 40 y 42) que es atribuida al feldespatos potásico que se ubica entre 274-283°C (27) en poliminerales de otras especias y hierbas.

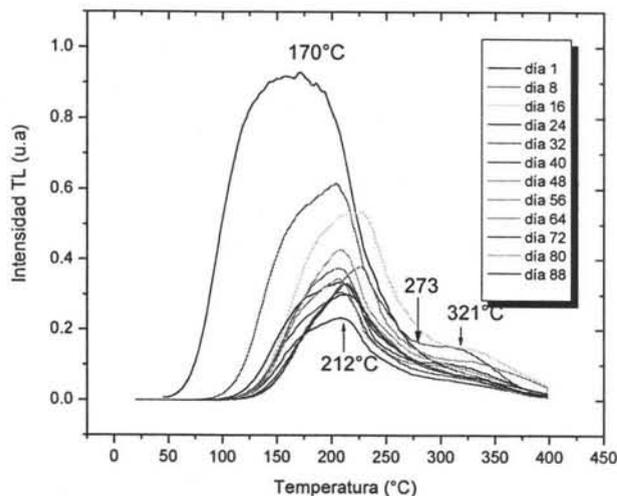


Figura 42. Curvas de brillo de decaimiento de *Capsicum annum*, sin homogenizar (tal como se extrajo).

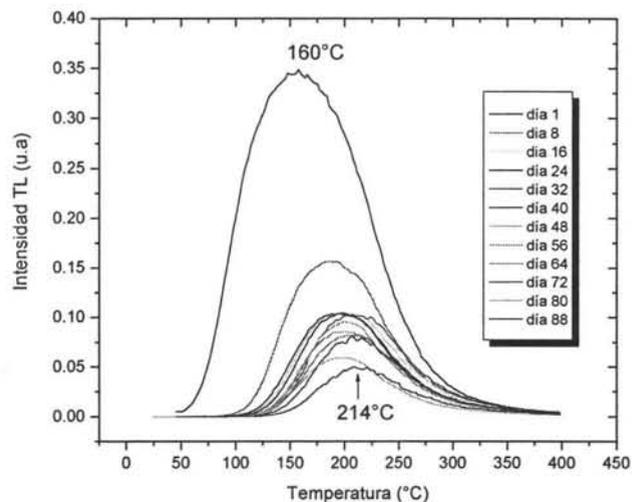


Figura 43. Curvas de brillo de decaimiento de *Capsicum annum*, con tamaño de partícula 10 µm.

3.4. Comparación termoluminiscente para distintos tamaños de partícula

Por ser de interés comercial la dosis de 10 kGy en especias y condimentos deshidratados, se presenta un análisis rápido del comportamiento TL de los cuatro tamaños de partícula, incluyendo la muestra sin homogenizar (todos los tamaños de partícula). Lo que resalta es que la mayor intensidad TL corresponde a 53 µm y 149 µm para el *Capsicum annum* y *Origanum vulgare L.*, exceptuando el caso sin homogenizar; mientras que el tamaño de 10 µm presenta la señal menor, pero aún es buena para la detección de las especias irradiadas. También a la dosis de 10 kGy se observó un pico de alta temperatura para el *Origanum vulgare L.*, que coincide con lo señalado anteriormente, mientras que en el *Capsicum annum* no se muestra claramente.

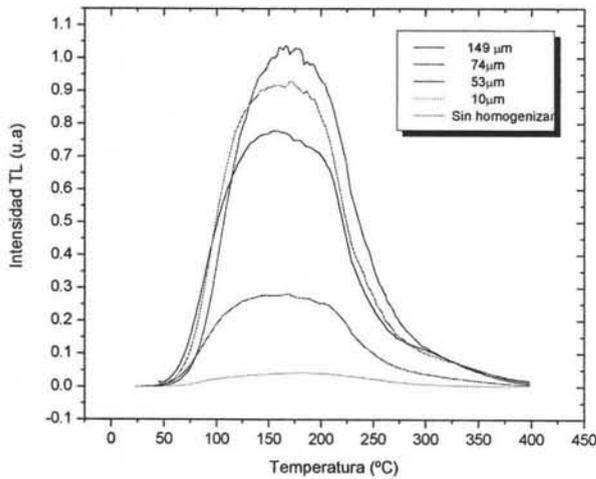


Figura 44. Curvas de brillo de *Capsicum annum*, irradiados a 10 kGy. Sin homogenizar, significa todos los tamaños de partícula, tal como se extrajeron de las muestras.

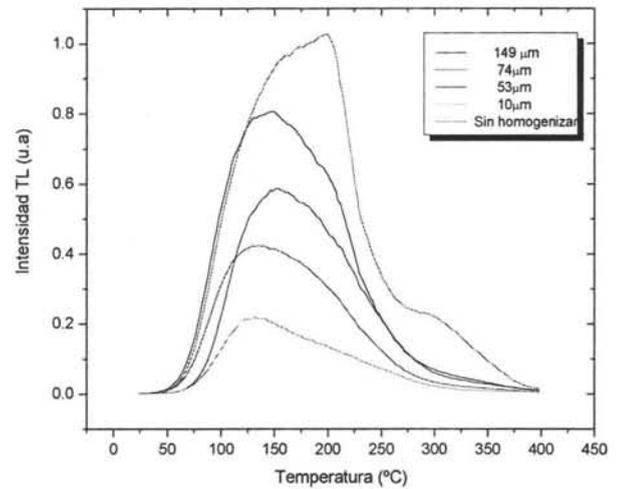


Figura 45. Curvas de brillo de *Origanum vulgare L.*, irradiados a 10 kGy. Sin homogenizar, significa todos los tamaños de partícula, tal como se extrajeron de las muestras.

Los resultados muestran que cada tipo de especie (*Capsicum annum* y *Origanum vulgare L.*), presenta un comportamiento característico de emisión TL originado por la composición y abundancias relativas de poliminerales constituyentes, presentes en cada uno de los tamaños de partícula, en general las curvas de brillo para todos los tamaños de partícula se localizaron entre 50-400°C. La forma de las curvas de brillo es resultante de la aportación, e integración del equipo, de las emisiones debidas a todos los monominerales constitutivos de cada especie.

Dado que las curvas de brillo son finalmente un reflejo del desatrapamiento y recombinaciones de defectos en los monominerales, resulta interesante y necesario conocer las energías asociadas a las “trampas” que retendrán a los defectos generados por la radiación y podrán formar un par electrón-hueco, con un proceso ya mencionado, a esas energías se le conoce como la energía (E) de la “profundidad de la trampa” o “energía de activación”. Asociados a la energía, están otros parámetros asociados al proceso TL tales como el factor de frecuencia (s) relacionado con la frecuencia de vibración del defecto atrapado, el parámetro (b) que indicará el orden de cinética relacionado con el proceso de desatrapamiento-recombinación de los defectos, la sección eficaz de captura, la densidad de varias trampas y la cantidad de centros de recombinaciones que toman parte en las emisiones TL; ellos adquieren importancia debido a que son parámetros asociados con el proceso de transferencia de carga

o recombinaciones que ocurren en el proceso básico TL, que en nuestro caso ocurren en los polimimnerales del alimento procesado por radiación.

Cuando se llega a este punto, surge el problema de entender el fenómeno básico de la TL de los monominerales del alimento. Sin embargo, no es simple su entendimiento. Existen dos vías de estudio del fenómeno TL; uno mediante modelos cinéticos que predicen la forma de los picos de emisión termoluminiscente, que se basa en la existencia de centros de atrapamiento y de centros de recombinación que son consideradas para proponer expresiones analíticas para la forma de las emisiones en función de los tres parámetros; E , s , b , principalmente. Otra vía es mediante los modelos del estado sólido que han resultado útiles en la interpretación de resultados, donde tienen relevancia los procesos de agregación de las impurezas dopantes principalmente, cuyos efectos en la termoluminiscencia son importantes.

La evolución de las curvas de brillo TL de las especias en estudio en esta tesis plantean la necesidad de determinar la energía de la “profundidad de la trampa” para los distintos tamaños de partícula conforme varían las dosis. Se optó por calcular analíticamente los parámetros cinéticos de la energía E , y de la frecuencia s . Así también se calcularon tales parámetros con mayor precisión con un programa numérico que considera un modelo de cinética de orden general (14) para ambas especias en estudio.

3.5. Parámetros cinéticos E y s de las curvas de brillo TL de *Capsicum annum* y *Origanum vulgare L.*

Los monominerales presentes en las muestras en estudio poseen ciertas regiones de cristalinidad, de ahí que pueda asociarse un comportamiento análogo al de un cristal. Estos son aislantes como ya se había mencionado que pueden aproximarse por un modelo de bandas; una de valencia y otra de conducción. Entre las bandas, las impurezas generan los subniveles de energía que permitirán el tránsito de electrones hacia la banda de conducción donde los electrones pensados como defectos pueden migrar en la red incluso los huecos también. Los pares electrones y huecos, generados por la radiación ionizante gamma, pueden verse atrapados por los niveles de energía localizados o subniveles que

habrían sido generados por las impurezas. Esos niveles de energía localizados pueden actuar como trampas o como centros de recombinación. Cuando la recombinación es más probable que ocurra y cercana a la banda de conducción, se le clasifica como una trampa, pero si es mayor la probabilidad que ocurra hacia la banda de valencia y cercana a la mitad del gap de energía entonces el nivel de energía localizado corresponde a un centro de recombinación. Tal distinción no es simple, pues puede ocurrir que a cierta temperatura ambas probabilidades sean iguales. La probabilidad de desatrapamiento a cierta temperatura T ($^{\circ}\text{K}$) está relacionado con la expresión E/kT , donde k es la constante de Boltzman (0.862×10^{-4} eV/ $^{\circ}\text{K}$). En el caso de que el número de recombinaciones sea proporcional al número de electrones atrapados, el desatrapamiento se considera que será de tipo exponencial. En el laboratorio para que ocurra el desatrapamiento mediante la excitación térmica de la muestra, debe cumplirse una relación de calentamiento gradual conforme transcurre el tiempo, es decir, de tipo lineal $\beta = dT/dt$ que en nuestro caso fue de 2°C/s . Las recombinaciones que ocurren generan las curvas de brillo en el equipo y el área bajo la curva TL se considera proporcional a la cantidad de recombinaciones que ocurren en la muestra, por lo que la cantidad (I) de fotones luminosos provenientes de las recombinaciones a cierta temperatura (T) puede relacionarse como $I \approx c n_0 s \exp(-E/kT)$ (12), donde c es una constante de proporcionalidad, n_0 es el número de electrones atrapados a la temperatura inicial T_0 , s es el factor de frecuencia. Para determinar la energía de desatrapamiento puede recurrirse a un método simple, llamado Método de Levantamiento Inicial (35, 36) en el que se considera que la intensidad I es proporcional al término $\exp(E/kT)$, y al graficar $\ln I$ en función de $1/T$ se puede obtener una recta con pendiente E/k que permite determinar el valor de la energía de desatrapamiento o de activación.

Para el cálculo del factor de frecuencia s , puede utilizarse la relación de la energía en función de la pendiente y de la temperatura máxima de las curvas de brillo de la siguiente manera: $E\beta/kT_{\text{máx}}^2 = s \exp(-E/kT_{\text{máx}})$ para el caso de cinética de primer orden (37). Existen otros métodos para analizar las curvas de brillo TL (36, 38, 39) donde se consideran que ocurre la recombinación simultánea de los defectos e incluso puede haber reatrapamiento de los defectos, generándose lo que se conoce como

cinética de primer orden, segundo o bien de orden generalizado. Es de aclarar que usualmente la forma de las curvas de brillo indican el tipo de cinética, si la primera mitad de la curva de TL de la banda o pico de emisión aumenta exponencialmente y la segunda mitad disminuye más rápidamente al aumentar la temperatura se genera una curva asimétrica y se dice entonces que se trata de una cinética de primer orden; pero cuando se tiene una curva TL simétrica generándose una cinética de segundo orden, en este caso habría igual cantidad de centros y huecos probables para recombinarse de forma simultánea cuando se excita térmicamente el material. Métodos mejorados han sido referidos como cinética de orden generalizado con una distribución discreta o continua de trampas (37, 34) para aproximar las formas de las bandas, los picos posibles que pueden estar debajo de la envolvente llamada curva de brillo, etc., parámetros que permiten estudiar la cinética del proceso de recombinación TL. Cada pico TL en la curva de brillo estará asociada a un tipo distinto de trampa, por lo que la existencia de varios picos o bandas TL indicarían la presencia de distintas trampas o centros de recombinación con distintos valores de energías.

Para *Capsicum annum* y *Origanum vulgare L.* se calcularon los parámetros cinéticos como la energía E, “profundidad de la trampa”, y la frecuencia S; para cada curva de brillo generada de 0.5-40 kGy y para cada tamaño de partícula del polimineral; 149, 74, 53 y 10 μm . Se utilizó el Método de Levantamiento Inicial y las rectas que se obtuvieron fueron para cada curva de brillo de ambas especias. Los resultados que se exhiben son para el tamaño de 149 μm (Figuras 46 y 47) a distintas dosis incluyendo el caso de los poliminerales sin homogenizar de las especias irradiadas. Los resultados del cálculo de los parámetros cinéticos muestran dependencia con la dosis y también con el tamaño de partícula de los minerales presentes en *Capsicum annum* y *Origanum vulgare L.* Los valores de energías encontradas por levantamiento inicial (Tablas 5 y 6), pueden considerarse como aceptables respecto de los calculados por métodos (13, 14, 42) más refinados basados en modelos más completos del fenómeno TL en el sólido. La tabla 7 muestra los valores de los parámetros cinéticos calculados por el método de Deconvolución de Curvas de Brillo (GCD) de cinética de orden generalizado (14) con los valores de energía entre 1-1.99 eV para el gap del polimineral del *Capsicum annum* y otro cálculo reportado para la misma especia fue entre 0.74-1.09 eV

Dosis (kGy)	149 μm			74 μm			53 μm			10 μm		
	T _M (°C)	Energía (eV)	s(s ⁻¹)	T _M (°C)	Energía (eV)	s(s ⁻¹)	T _M (°C)	Energía (eV)	s(s ⁻¹)	T _M (°C)	Energía (eV)	s(s ⁻¹)
0.5	192	0.72	1.37 x10 ¹⁰	194	0.58	1.48 x10 ⁷	194	0.83	1.21 x 10 ¹⁰	190	0.90	9.37x 10 ¹⁰
1.0	186	0.62	5.17 x10 ¹⁰	184	0.68	3.94 x10 ⁸	198	0.87	2.85 x10 ¹⁰	180	0.81	1.39x 10 ¹⁰
5.0	178	0.74	1.70 x10 ¹¹	176	0.74	2.75 x10 ⁹	174	0.90	2.02 x 10 ¹¹	166	0.80	2.68x 10 ¹⁰
10	158	0.74	1.16 x10 ¹¹	158	0.78	1.5 x10 ⁹	166	0.93	5.77 x 10 ¹⁰	156	0.75	1.86x 10 ¹⁰
20	170	0.73	5.6 x10 ⁹	156	0.82	6.5 x10 ¹⁰	160	0.76	8.50 x 10 ⁹	154	0.80	3.68x 10 ¹⁰
40	158	0.78	4.98 x10 ¹¹	160	0.82	5.29 x10 ¹⁰	162	0.89	3.84 x 10 ¹¹	160	0.83	6.31x 10 ¹⁰

Tabla 5. Valores de los parámetros de energía (E) de activación y s calculados analíticamente a partir de datos experimentales de *Capsicum annum* para diferentes dosis y distintos tamaños de partícula.

Dosis (kGy)	149 μm			74 μm			53 μm			10 μm		
	T _M (°C)	Energía (eV)	s(s ⁻¹)	T _M (°C)	Energía (eV)	s(s ⁻¹)	T _M (°C)	Energía (eV)	s(s ⁻¹)	T _M (°C)	Energía (eV)	s(s ⁻¹)
0.5	186	0.63	7.7 x10 ⁸	184	0.63	8.33 x10 ⁸	136	0.70	5.46 x 10 ⁹	194	0.79	3.77x 10 ⁹
1.0	174	0.65	2.16 x10 ⁸	138	0.65	1.11 x10 ⁹	148	0.80	5.25 x10 ¹⁰	158	0.60	1.04x 10 ⁸
5.0	178	0.79	8.1 x10 ⁹	126	0.79	1.45 x10 ¹¹	144	0.95	5.72 x 10 ¹²	122	0.72	2.18x 10 ¹⁰
10	148	0.85	2.02 x10 ¹⁰	173	0.85	3.49 x10 ¹⁰	154	0.84	1.64 x 10 ¹²	132	0.78	3.35x 10 ¹⁰
20	146	0.67	1.35 x10 ⁹	138	0.67	2.91 x10 ¹¹	142	0.82	1.33 x 10 ¹¹	134	0.83	2.91x 10 ¹¹
40	146	0.80	5.89 x10 ¹⁰	146	0.80	5.89 x10 ¹⁰	144	0.77	2.76 x 10 ¹⁰	136	0.78	5.87x 10 ¹⁰

Tabla 6. Valores de parámetros de energía (E) de activación y s calculados analíticamente a partir de datos experimentales de *Origanum vulgare L.*, para diferentes dosis y distintos tamaños de partícula.

(Tabla 7.a) que fue calculado mediante un modelo de deconvolución de cinética de primer orden (13) que supone que debajo de la curva de brillo total habían tres picos TL pero sus valores de energía son cercanos a los calculados por nuestro método de levantamiento inicial para las temperaturas referidas.

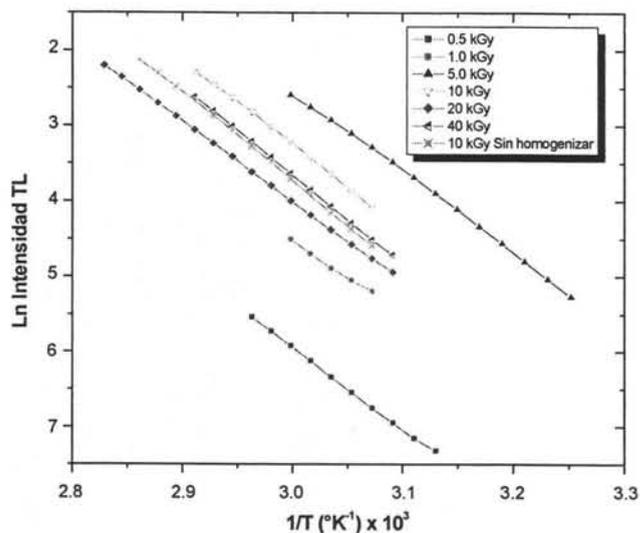


Figura 46. Evolución de la intensidad TL respecto de las dosis para *Capsicum annum*, con tamaño de partícula 149 μm . La pendiente de cada recta será E/k , donde E es la energía de activación (eV) y k es la constante de Boltzman (eV/°K).

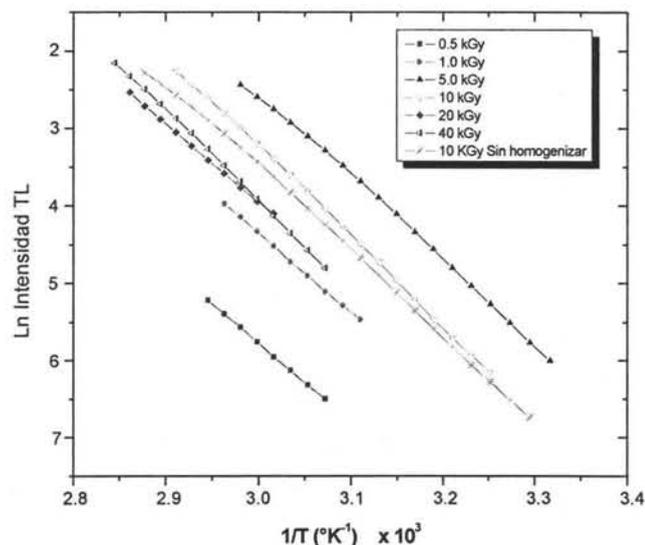


Figura 47. Evolución de la intensidad TL respecto a las dosis de 0.5-40 kGy para *Origanum vulgare L.*, con tamaño de 149 μm . Utilizando el método de levantamiento inicial.

Pico	T_M (°C)	T_M (°K)	E (eV)	B	s (s^{-1})
1	100.33	373.83	0.84	1.00	0.3040×10^{11}
2	120.87	394.37	1.00	1.00	0.1004×10^{13}
3	140.85	414.35	1.00	1.00	0.2453×10^{12}
4	161.93	435.43	1.25	1.00	0.4683×10^{14}
5	180.38	453.88	1.28	1.00	0.2591×10^{14}
6	200.58	474.08	1.32	1.00	0.1526×10^{14}
7	225.14	498.64	1.94	1.81	0.7006×10^{19}
8	258.6	532.1	1.66	1.91	0.6572×10^{15}
9	307.33	580.83	1.50	1.99	0.1098×10^{13}

Tabla 7. Parámetros cinéticos T, E, b, s, para el tamaño de partícula de 10 μm de la curva de brillo de *Capsicum annum*, expuesto a 10 kGy, calculados por el método GCD de deconvolución (14).

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

Pico	T _M (°C)	T _M (°K)	E (eV)	s (s ⁻¹)
1	228	501.5	1.09	2.54 x 10 ¹⁰
2	268	541.5	1.00	4.13 x 10 ⁸
3	336	609.5	0.74	1.45 x 10 ⁵

Tabla 7a. Parámetros cinéticos para la curva de brillo de *Capsicum annum* de 10 μm irradiado a 10 kGy (13).

Pico	T _M (°C)	T _M (°K)	E (eV)	b	s (s ⁻¹)
1	94.96	367.96	0.95	1.0	0.2208 x 10 ¹³
2	113.18	386.18	0.90	1.0	0.8725 x 10 ¹⁰
3	131.7	404.70	0.90	1.0	0.260 x 10 ¹¹
4	152.07	425.07	0.90	1.0	0.5481 x 10 ¹⁰
5	173.92	446.92	1.00	1.0	0.2201 x 10 ¹¹
6	194.16	467.16	1.15	1.0	0.3349 x 10 ¹²
7	219.46	492.46	1.89	2.0	0.4811 x 10 ¹⁹
8	252.58	525.58	1.35	2.0	0.9846 x 10 ¹²
9	297.49	570.49	2.15	2.0	0.1693 x 10 ¹⁹
10	347	620.00	1.35	2.0	0.7117 x 10 ¹⁰

Tabla 8. Parámetros cinéticos para la curva de brillo de *Origanum vulgare L.* de tamaño 10 μm y expuesto a 10 kGy, calculados por el método GCD (14).

Es de llamar la atención que en el caso de *Origanum vulgare L.*, no hay reporte en la literatura sobre esta especie que haya sido detectada por TL. Este es un primer aporte a la literatura sobre el estudio de esta especie. Los cálculos en esta tesis muestran valores de energía de las trampas entre 0.60-0.95 eV, mientras que el cálculo por GCD (14) muestra 0.90-2.15 eV (Tabla 8). Estos últimos valores llaman la atención sobretodo que son valores altos a los que comúnmente se obtienen para regiones del gap de los poliminerales, lo que sería conveniente estudiar en mayor detalle. Sin

embargo nuestros valores de energía siguen siendo buenos respecto de los calculados por el método GCD referido, aunque es probable que usando otro método más refinado (43) que el nuestro pudiese dar valores más aceptables y cercanos a los obtenidos por GCD.

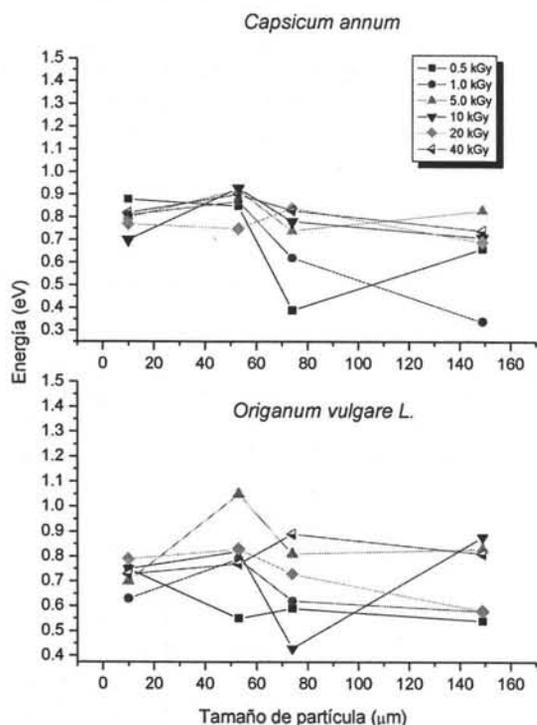


Figura 48. Dependencia de la energía de las trampas con respecto al tamaño de partícula.

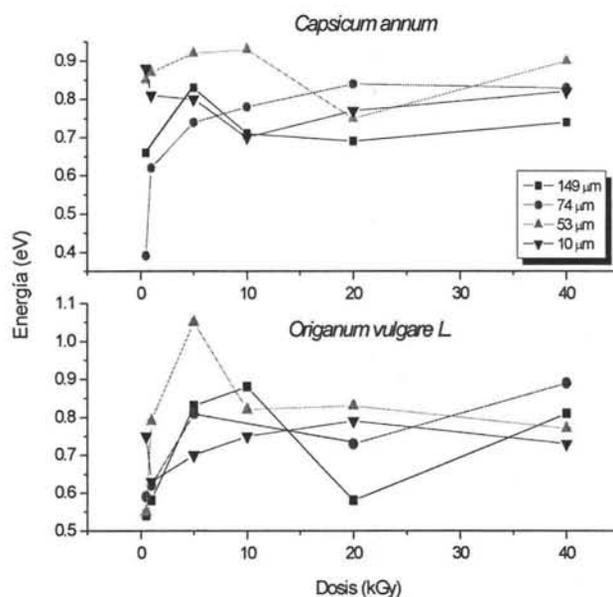


Figura 49. Dependencia de la energía de las trampas con respecto a la dosis.

Una tendencia aceptable de la variación de la energía de las trampas respecto del tamaño de partícula ocurre a menor tamaño (10 µm) y a mayor tamaño se aprecia una variación más amplia (Figura 48) para ambas especies. Cuando se analiza la variación de las mismas energías respecto de las dosis, éstas energías crecen conforme a la dosis de irradiación. Claramente se observa (Figura 49) un crecimiento hasta aproximadamente 5 kGy, en ambas especies, y posteriormente los valores de energía disminuyen y adquieren un comportamiento anómalo conforme aumenta la dosis. Este comportamiento está en acuerdo con las tendencias de saturación de la dosis-respuesta TL que presentaron las muestras, así como la disminución en las curvas de brillo presentadas respectivamente.

CONCLUSIONES

➤ Caracterización de las muestras

La DRX apoyada por el SEM (ambas técnicas analíticas) dieron como resultado la identificación de la composición de poliminerales para *Capsicum annum* y *Origanum vulgare L.*, en la forma siguiente:

Capsicum annum.- Cuarzo (SiO_2) 60%, Albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) 30 % y Ortoclasa (KAlSi_3O_8) 10%.

Origanum vulgare L.- Cuarzo (SiO_2) 50%, Calcita (CaCO_3) 20%, Ortoclasa (KAlSi_3O_8), Anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), Albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) y Anortoclasa ($\text{Na,K}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_8$) 10%.

Estas composiciones de los minerales fueron de gran utilidad para la obtención de las curvas de brillo y asociarlas con el comportamiento de las emisiones TL para cada especie a distintas dosis.

➤ Comportamiento TL

El comportamiento TL para *Capsicum annum* con 4 diferentes tamaños de partícula (149, 74, 53 y 10 μm), y con dosis en el intervalo de 0.5 hasta 45 kGy presentó una tendencia decreciente en las señales TL de mayor a menor tamaño de partícula, con excepción del tamaño de partícula de 53 μm que exhibe una emisión TL mayor respecto de los otros tamaños de partícula estudiados (49,74 y 10 μm), este tamaño de partícula, debido a su emisión intensa es el recomendado para la detección de *Capsicum annum* expuesto a radiación ionizante gamma.

En el caso de *Origanum vulgare L.* se observó una tendencia en general para las emisiones TL para dosis hasta 10 kGy donde el tamaño de partícula de 149 μm presenta una emisión TL mayor en comparación de las emisiones de los otros tamaños de partícula; sin embargo a mayor dosis el comportamiento de las emisiones cambia y el tamaño de partícula que presenta una emisión TL de

mayor intensidad es 53 μm , este comportamiento se cumple hasta 45 kGy. Por lo que, a dosis hasta de 10 kGy el tamaño de partícula más adecuado para la detección es 149 μm , dosis mayores a 10 kGy tendrán una respuesta óptima para la detección con el tamaño de 53 μm .

Por otro lado y con la misma importancia para ambas especias, el tamaño de 10 μm define mejor las curvas de brillo, proporcionando señales limpias sin emisiones espúreas, agudizando los picos máximos de emisión y haciendo una superposición de las curvas con una alta precisión, lo que da como resultado la obtención de los picos máximos de emisión en una temperatura definida; en el caso de *Capsicum annum* se determinó en 166°C y para *Origanum vulgare L.* en 126°C. Los parámetros antes descritos pueden ayudar a determinar el alimento irradiado usando el fenómeno de la TL como una alternativa de análisis en un futuro próximo.

Las respuestas TL para *Capsicum annum* son más intensas que las obtenidas para *Origanum vulgare L.*, por lo que *Capsicum annum* está favorecida para la detección de alimentos que han sido expuestos a radiación gamma, sin embargo en ambas especias se encontró un fenómeno de saturación donde la señal TL deja de tener un comportamiento lineal y directamente proporcional a la dosis, *Capsicum annum* exhibe este comportamiento en un intervalo de 4-5 kGy, debido al alto contenido de cuarzo en la muestra (60%), la disminución de la respuesta TL está asociada en buena parte a la albita (30%) que tiene una pérdida de respuesta y de luminiscencia importantes (40,41). El *Origanum vulgare L.* presenta dicha saturación entre 3-4 kGy a causa del contenido de cuarzo (50%). Ambas muestras tienen emisiones debidas en gran parte al importante contenido de cuarzo, sin embargo los intervalos de saturación y los máximos de emisión son distintos debido a que la composición y porcentajes de poliminerales es distinta, es decir que las emisiones dependen íntimamente del contenido de monominerales del alimento. Los comportamientos lineales de la respuesta TL se observan mejores para los tamaños de partícula de 74 μm para *Capsicum annum* y 10 μm para *Origanum vulgare L.*

➤ Decaimiento de la señal TL

La estabilidad de las señales a través del tiempo, analizadas durante 88 días, a temperatura ambiente y en condiciones de oscuridad afectó la intensidad de las señales TL disminuyendo sus valores para ambas especias. Se observó una pérdida de señal rápida hasta los 50 días, posteriormente la pérdida de información se estabilizó hasta concluir los 88 días, es importante mencionar que la señal TL no se desvaneció completamente. La correlación encontrada con el tamaño de partícula en ambas especias, es que a menor tamaño de partícula, menor es la emisión sin embargo dicha emisión es más homogénea en su comportamiento, además las señales obtenidas para *Capsicum annum* son mayores que para *Origanum vulgare L.*, lo que está de acuerdo que la detección está favorecida para *Capsicum annum*. El menor porcentaje de pérdida de la señal TL, después de casi tres meses en la muestra de *Capsicum annum*, 74 μm fue de 59%, para *Origanum vulgare L.* la pérdida fue de 66% en 149 μm , los tamaños de partícula restantes para cada especias presentaron un porcentaje de pérdida mayor siendo el tamaño de 10 μm con mayor pérdida llegando inclusive a valores de 89%, sin embargo las señales son más homogéneas para su detección y siguen siendo detectables.

➤ Parámetros Cinéticos

Las energías obtenidas por el Método de Levantamiento Inicial (Tablas 5 y 6) son numéricamente menores a las obtenidas por el método generalizado de deconvolución (Tabla 7) el cual es un método complejo basado en un buen modelo, donde se encontraron valores aproximados o mayores a la unidad en eV para el gap del polimineral sólido. Sin embargo los resultados obtenidos por levantamiento inicial son muy cercanos a valores reportado con otros métodos (Tabla 7a) (13,42), por lo que los valores obtenidos por el método de levantamiento pueden ser considerados como confiables para el cálculo de la energía de las trampas asociadas a los defectos generados por la radiación ionizante en nuestros poliminerales. Por otros lado se encontró una mayor dispersión en

los valores de las energías conforme el tamaño de partícula aumenta para ambas especies, y podemos observar que para el caso de *Capsicum annum* las energías encontradas para el tamaño de 53 μm son ligeramente mayores a los otros tamaños de partícula lo que puede asociarse a la presencia de trampas con mayor estabilidad y que concluirán en emisiones mayores para este tamaño de partícula.

Para *Origanum vulgare L.* se encontró un comportamiento similar para el tamaño de 149 μm hasta la dosis de 10 kGy, por encima de esta dosis el tamaño de partícula con valores de energía mayor corresponde al tamaño de 53 μm . Por otro lado se encontró que a medida que la dosis aumenta, la energía también aumenta, debido principalmente a la mayor cantidad de radiación absorbida o llamada dosis absorbida por el sistema polimineral sólido.

Finalmente se puede decir que los valores de energía están íntimamente ligados a la estabilidad de las trampas, esa estabilidad puede verse afectada por altas temperaturas y/o exposición a la luz reflejándose en una pérdida rápida, entre 59-89%, de tipo exponencial de la señal TL durante el almacenamiento de la muestra en condiciones de obscuridad y a temperatura ambiente (menor a 20°C), lo que directamente puede impactar en la posibilidad de detección del alimento irradiado almacenado.

➤ **Continuación del trabajo**

Comúnmente el almacenamiento de productos alimenticios irradiados son sometidos a severas manipulaciones ante la luz del medio ambiente, por lo que el paso siguiente en el estudio de la detección de alimentos ionizados por radiación será realizar un blanqueo óptico mediante la exposición de muestras a luz ultravioleta y en condiciones de temperatura relativamente mayores a la del ambiente, con lo que se simularían condiciones propicias para la detección siguiendo el decaimiento de las señales TL que a su vez darán nueva información sobre la estabilidad de las trampas relacionadas con los defectos generados por la radiación ionizante en esas condiciones.

REFERENCIAS

1. H.Delincée. *Detection of food treated with ionizing radiation*. Food Science & Technology **9**, 73 (1998).
2. H.Delincée, C.Soika. *Improvement of the ESR detection of irradiated food containing cellulose employing a simple extraction method*. Radiation Phys. Chem. **63**, 437 (2002).
3. J.Raffi, N.D.Yordanov, S.Chabane, L.Douifi, V.Gancheva, S.Ivanova. *Identification of irradiation treatment of aromatic herbs, spices and fruits by electron paramagnetic resonance and thermoluminescence*. Spectrochimica Acta Part A, **56**, 409 (2000).
4. H.Murrieta, E.Muñoz, E.Aden, G.Burillo, M.Vázquez, E.Cabrera. *Effect of Irradiation dose, storage time and temperatura on the ESR signal in irradiation oat, corn and wheat*. J. Appl. Radiat. Isot. **47**, 1657 (1996).
5. L.Bøtter-Jensen, A.S.Murray. *Optically stimulated luminescence techniques in retrospective dosimetry*. Radiat. Phys. Chem. **61**, 181 (2001).
6. T. Calderón. *La irradiación de alimentos*. (España: McGraw-Hill/Interamericana de España) (2000).
7. M.J.Aitken. *Thermoluminescence Dating*. (Orlando, USA: Academic Press, Inc.) (1985).
8. D.C.W.Sanderson, C.Slater and K.J.Cairns. *Thermoluminescence of foods: Origins and implications for detecting irradiation*. Radiat. Phys. Chem. **34** (6), 915 (1989).
9. T.Calderón, V.Correcher, A.Millán, P.Beneitez, H.M.Rendell, M.Larsson, P.D.Townsend, R.A.Wood. *New data on thermoluminescence of inorganic dust from herbs and spices* J.Phys.D: Appl.Phys. **28**, 415 (1995).
10. L.Bøtter-Jensen, S.W.S.McKeever, A.G.Wintle. *Optically stimulated luminescence dosimetry*. (Elsevier Science B.V, Printed in the Netherlands) (2003).
11. A.Miller and K.H.Chadwick. *Dosimetry for the approval of food irradiation processes*. Radiat. Phys. Chem. **34** (6), 999 (1989).
12. S.W.S McKeever. *Thermoluminescence of solids* (Cambridge, London, New York, Sydney: Cambridge University Press) (1985).
13. S.Gastélum, I.Osuna, R.Meléndrez, E.Cruz-Zaragoza, V.Chernov, T.Calderón, M.Barboza-Flores. *Application of a thermoluminescence method for the detection of irradiated spices*. Radiat. Prot. Dosim. **101** (1-4), 137 (2002).
14. G.Kitis, E.Cruz-Zaragoza, and C.Furetta. *Thermoluminescence properties of Chile Guajillo (paprika) Mexicano*. Aceptado para publicación en Applied Radiation and Isotopes (2005).
15. D.I.Godfrey-Smith. *Thermal effects in the optically stimulated luminescence of quartz and mixed feldspars from sediments*. J.Phys. D: Appl. Phys **27**, 1737 (1994).

16. D.J. Huntley, D.I. Godfrey-Smith and E.H. Haskell. *Ligth-Induced emission spectra from some quartz and feldspars*. Nuc. Tracks. Rad. Meas. **18** (1-2), 127-131 (1991).
17. C.S.Hurlbert. *Manual de Mineralogía*. (México: Reverté, 14^a. Edición) (1997).
18. M. Urbina, P. Benitez, A. Millán and T. Calderón. *The use of calcite mineral thermoluminescence for the determination of previously received gamma radiation dose in food stuffs*. Food Sci. Tech. Int. **2**, 249 (1996).
19. M.J.Aitken. *Luminescence dating: A guide for non-specialist*. Archaeometry, **31**, 2 (1989).
20. E.H.Kraus, W.F.Hunt, L.S.Romsdell. *Mineralogía*. (España: McGraw-Hill, Inc.) (1965).
21. S.W.S.Mckeever, M.Moscovitch, P.D.Townsend. *Termoluminescence dosimetry materials; Properties and Uses*. (Ashford, England: Nuclear Technology Publishing) (1995).
22. V.Ausín, J.L. Alvarez Rivas. *Effect of plastic deformation on the thermoluminescence of γ irradiated KCl Crystals*. Phys. Rev. B, **6**, 4828 (1972).
23. C.Kittel. *Introducción a la física del estado sólido*. (España: Reverté, S.A. 3^a. Edición) (1993).
24. A.R.West. *Solid state chemistry and its applications* (University of Aberdeen, UK, John Wiley & Sons) (1992).
25. I.Kása. *Dependence of thermoluminescence response of $\text{CaSO}_4:\text{Tm}$ on grain size and activator concentration*. Radiat. Prot. Dosim. **33** (1/4), 299 (1990).
26. L.Bøtter-Jensen, 2000. *Development of optically stimulated luminescence techniques using natural minerals and ceramics, and their application to retrospective dosimetry*. Riso-R-1211 (EN), September 2000, p.94.
27. M.Urbina Fraile. *Dosimetría Retrospectiva en Alimentos, Hierbas, Especies y Condimentos*. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid. España (1998).
28. D.C.W.Sanderson. *Fading or thermoluminescence in feldspars: Characteristics and corrections*. Nucl. Tracks Radiat. Meas., **14**, 1/2, 155 (1988).
29. T.Calderón. *Dosimetría retrospectiva en alimentos irradiados*. Memoria in extenso del II Conferencia Internacional y XII Congreso Nacional sobre Dosimetría de estado Sólido. 22-24 Septiembre de 1999. pp. 167-184.
30. S.Pineda Calzada. *Detección por termoluminiscencia de alimentos (Chile guajillo y orégano) procesados por radiación ionizante*. Tesis de licenciatura. Facultad de Química UNAM. México D.F. (2004).
31. R.M.Bailey. *Towards a general kinetics model for optically and thermally stimulated luminescence of quartz*. Rad. Meas. **33**, 17 (2001).
32. N.A. Spooner. *On the optical dating signal from quartz*. Rad. Meas. **23** (2-3) 1994.

33. S.Gastélum Acuña. *Aplicación del Fenómeno de Termoluminiscencia en la Detección de Alimentos Irrradiados*. Tesis Licenciatura. Centro de Investigación en Física, Universidad de Sonora. México (2001).
34. R.M.Bailey. *Towards a general kinetics model for optically and thermally stimulated luminescence of quartz*. Rad. Meas. 33, 17(2001).
35. G.F.J.Garlick and A.F. Gibson. *Dielectron trap mechanism of luminescence in sulfide in silicate phosphors*. Proc. Phys. Soc., **60**, 574 (1948).
36. Claudio Furetta and Pao-Shan Weng. *Operational Thermoluminescence Dosimetry*. (Singapore, New Jersey, London, Hong Kong: World Scientific Publishing) (1998).
37. Claudio Furetta. *Handbook of Thermoluminescence*. (New Jersey, London, Singapore: World Scientific Publishing) (2003).
38. A.Delgado and J.M.Gómez Ros. *Computerized Glow Curve analysis: A tool for routine TL dosimetry*. Radiat.Prot.Dosim. **96**(1-3), 127 (2001).
39. Y.S.Horowitz and D.Yossian (editors). *Computerised Glow Curve Deconvolution: Application to Thermoluminescence Dosimetry*. Radiation Protection Dosimetry, (special volume) **60**, No.1 (1995).
40. S.W.S.McKeever. *Models for optical bleaching of thermoluminescence in sediments*. Rad. Meas. **23**, 2-3, 267 (1994).
41. D.W.Zimmerman. *Thermoluminescent dating using fine grains from pottery*. Archaeometry **13**-I, 29-52 (1971).
42. G.Kitis, C.Furetta and E.Cruz-Zaragoza. *Reliability criteria for testing the goodness of the activation energy values obtained by the peak shape methods in thermoluminescence (TL) experiments*. Aceptado para publicación en Journal of Applied Science **4** (4), (2005).
43. S.W.S.McKeever. *On the analysis of complex thermoluminescence glow-curves: Resolution into individual peaks*. Phys. stat. sol. (a) **62**, 331 (1980).