



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS

**Propiedades luminiscentes de minerales separados de especias (*Hibiscus*
sabdariffa L. y *Piper nigrum* L.) expuestos a radiación ionizante**

TESIS:
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTORA EN CIENCIAS

PRESENTA:
M. en C. SANDRA GUZMÁN AGUIRRE

TUTOR:
Dr. EPIFANIO CRUZ ZARAGOZA
INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES, UNAM

COMITÉ TUTOR:
Dr. PEDRO RAMÓN GONZÁLEZ MARTÍNEZ. ININ
Dr. JUAN MANUEL NAVARRETE TEJERO. FQ-UNAM

MÉXICO, D. F. AGOSTO 2013



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.

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México, que por una vez más me da la oportunidad de continuar con mi superación académica, personal y emocional.

Al Instituto de Ciencias Nucleares, por haberme brindado la oportunidad de desarrollar esta tesis contando siempre con su apoyo y respaldo.

Al Dr. Epifanio Cruz Zaragoza, por sus enseñanzas, apoyo y asesoría no sólo en la dirección de esta tesis sino en todo momento.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACyT por la beca otorgada para la realización de este trabajo, número de becario 202536.

Al Dr. Sergio Ramos Bernal ICN-UNAM, a la Dra. Alicia Negrón Mendoza ICN-UNAM, al Dr. Juan Azorín Nieto UAM-I, al Dr. Jorge Peón Peralta IQ UNAM por sus valiosas aportaciones y comentarios en la revisión de esta tesis. Un agradecimiento especial al Dr. Juan Manuel Navarrete Tejero de la FQ-UNAM quién formó parte del comité tutor y sus comentarios fueron de gran valor en el término de este trabajo. Al Dr. Pedro Ramón González Martínez ININ, quién también formó parte de mi comité tutor y su asesoría y comentarios fueron relevantes en la realización de esta tesis.

A los técnicos académicos Fis. Francisco García y Benjamín Leal de la Unidad de Irradiación y Seguridad Radiológica del ICN en la irradiación de las muestras. Al personal de la Unidad de Computo del ICN, especialmente al Mat. Enrique Palacios Boneta por su apoyo técnico recibido durante la realización de este trabajo.

Al Dr. Valery Chernov y Dr. Marcelino Barboza-Flores del Centro de Investigación en Física de la Universidad de Sonora (UNISON), por el apoyo y disponibilidad de sus equipos para las mediciones LOE de las muestras.

También al Dr. Francisco Brown Bojórquez del Departamento de Materiales y Polímeros de la UNISON por el análisis de microscopía y difracción de rayos-X de las muestras poliminerales.

Al personal de la Unidad de Biblioteca del ICN, por su ayuda en la búsqueda y adquisición de material bibliográfico.

Los resultados de esta tesis se presentaron en los siguientes congresos:

- *Participación en el IV encuentro Participación de la Mujer en la Ciencia. Centro de Investigaciones en Óptica, León Gto. México (2007).*
- *Participación en el V encuentro Participación de la Mujer en la Ciencia. Centro de Investigaciones en Óptica, León Gto. México (2008).*
- *Participación en Congreso Internacional IFT 2009. Institute Food Technology. Anaheim, California. USA. (2009).*
- *Participación en el VI encuentro Participación de la Mujer en la Ciencia. Centro de Investigaciones en Óptica, León Gto. México (2009).*
- *Participación en la 1ra. Actividad Académica de Posgrados de Química QUIMIUNAM. Realizado en Ciudad Universitaria, UNAM (2009).*
- *Participación en el VI International Symposium on Radiation Physics. Sociedad Mexicana de Física. Universidad Autónoma de Zacatecas. Zacatecas, Zac. (2010).*
- *Participación en el XII International Symposium XXII National Congress on Solid State Dosimetry. México D. F. (2011).*

Publicaciones:

*S. Guzmán, B. Ruiz-Gurrola, E. Cruz-Zaragoza, C. Furetta, A. Tufiño, C. Furetta, A. Favalli, and F. Brown. (2011). Study of the glow curve structure of the minerals separated from black pepper (*Piper nigrum* L.). *Radiation Effects and Defects in Solids*. Vol. 166. Issue 4. pp 288-296.*

*E. Cruz-Zaragoza, S. Guzmán, F. Brown, V. Chernov, M. Barboza-Flores (2011). Thermoluminescence response of the polymineral fraction from *Hibiscus sabdariffa* L foodstuffs. *Revista Mexicana de Física*. Vol. 57 (1). pp. 44-49.*

*Esta tesis se desarrolló en la
Unidad de Irradiación y Seguridad Radiológica del
Instituto de Ciencias Nucleares de la
Universidad Nacional Autónoma de México.*

Índice general

	Pág
Abstract	1
Resumen	2
Objetivos	3
Introducción	4
Capítulo I	
Marco teórico	
1. Efectos de la radiación ionizante	8
1.1 Mecanismos	12
1.2 Regulación y normatividad	15
1.3 Defectos de la radiación	18
1.4 Fracción mineral de los alimentos	20
1.5 Caracterización de la fracción mineral	28
1.6 Defectos de los sólidos	29
1.7 Luminiscencia	33
1.8 Teoría de bandas	36
1.9 Luminiscencia térmicamente estimulada	38
1.10 Parámetros cinéticos	43
1.11 Propiedades TL del sólido	52
Capítulo II	
Metodología	
2.1 Obtención de los poliminerales	55
2.2 Caracterización de muestras	59
2.3 Irradiación de las muestras	59
2.4 Lecturas de termoluminiscencia	63
2.5 Comportamiento termoluminiscente	65
2.5.1 Variación en la razón de calentamiento de las muestras	65
2.5.2 Límite mínimo de detección TL	65
2.5.3 Repetibilidad de la señal TL	66
2.5.4 Decaimiento de la señal TL	66
2.5.5 Parámetros cinéticos por el Método de Levantamiento Inicial (IRM).	68
2.5.6 Estimación del número de picos que componen una curva de brillo	69
2.5.7 Comparación de curvas obtenidas por irradiación gamma y beta	71
2.5.8 Determinación del efecto “afterglow”	71
2.6 Luminiscencia Ópticamente Estimulada	72

Capítulo III

Resultados y discusión

3.1 Caracterización de los poliminerales	74
3.2 Efecto de la razón de calentamiento de las muestras sobre la señal TL	78
3.3 Límite de detección TL	82
3.4 Repetibilidad de las señales TL	84
3.5 Comportamiento TL a diferentes dosis	85
3.6 Efecto de la razón de dosis de irradiación en la emisión TL	93
3.7 Linealidad de la respuesta TL en función de la dosis	97
3.8 Desvanecimiento de la señal TL	102
3.9 Determinación de la energía de activación E por el método de Levantamiento Inicial	114
3.10 Estimación del número de picos que conforman la curva de brillo	121
3.11 Comparación de las curvas de brillo obtenidas por radiación gamma y beta	126
3.12 Determinación del efecto “afterglow” y efecto de la luz IR	127
3.13 Luminiscencia Ópticamente Estimulada (LOE)	129

Conclusiones

Anexo 1. Interacción de la radiación con la materia	137
Anexo 2. Obtención de poliminerales de la flor de jamaica (<i>Hibiscus sabdariffa</i> L.) y pimienta negra (<i>Pipiper nigrum</i> L.)	141
Anexo 3. Publicaciones	144

Bibliografía

145

Índice de tablas

	Pág
Introducción	
Tabla 1. Especies que presentan propiedades termoluminiscentes	6
Capítulo I	
Marco teórico	
Tabla 1.1. Métodos para la detección de alimentos irradiados	19
Tabla 1.2. Clasificación de minerales	22
Tabla 1.3. Fenómenos de luminiscencia y métodos de excitación	34
Capítulo III	
Resultados y discusión	
Tabla 3.1. Composición mineral de las muestras	75
Tabla 3.2. Análisis por activación de neutrones a los poliminerales de la flor de jamaica y pimienta negra	77
Tabla 3.3. Concentración de potasio (K) en la flor de jamaica y pimienta negra	
Tabla 3.4. Límite mínimo de detección TL para diferente tamaño de partícula. Poliminerales de la flor de jamaica y pimienta negra	83
Tabla 3.5. Determinación de la energía de activación (E) calculada por el método de IRM, en las curvas de desvanecimiento por efecto de la luz UV	106
Tabla 3.6. Intensidad TL de cada pico del polimineral de jamaica de $250\mu\text{m}$ e irradiados a 10Gy y almacenados a temperatura ambiente en oscuridad.	110
Tabla 3.7. Intensidad TL de cada pico del polimineral de pimienta de $74\mu\text{m}$, irradiados a 10Gy y almacenados a temperatura ambiente.	111
Tabla 3.8. Determinación de la energía de activación calculada por IRM para los poliminerales de la flor de jamaica y pimienta negra a diferentes dosis y tamaño de partícula	118
Tabla 3.9. Determinación de la energía de activación calculada por IRM para el cuarzo natural de roca	118
Tabla 3.10. Parámetros cinéticos de cada pico la deconvolución por aproximación Levenberg_Maquart de la curva de brillo de 10 Gy, poliminerales de la flor de jamaica de $53\mu\text{m}$	123
Tabla 3.11. Parámetros cinéticos de cada pico de la deconvolución de la curva de brillo de 25 kGy, poliminerales de la pimienta negra $74\mu\text{m}$	125

Introducción

- Figura I. Modelo simple de la Termoluminiscencia suponiendo la participación de un electrón y un hueco en la participación de la emisión luminiscente. BV: Banda de Valencia; BC: Banda de Conducción; CR: Centro de Recombinación. 5

Capítulo I

Marco teórico

- Figura 1.1. Decaimiento del ^{60}Co 9
- Figura 1.2. Etiqueta internacional de Radura, establecido por el Codex Alimentarius 18
- Figura 1.3 Estructura cristalina de los silicatos 23
- Figura 1.4 Diagrama de formación del cuarzo 25
- Figura.1.5 Diagrama del feldespato a) Fases de mezcla de feldespatos 27
b) Isotermas de distribución y formación de los diferente tipos de feldespatos
- Figura 1.6. Defectos puntuales 32
- Figura 1.7. a) Defectos lineales; b) Defectos planares; c) Defectos de superficie de grano 32
- Figura 1.8. Fenómeno de fosforescencia. Ee es el estado excitado; Eo es el estado basal; Em es el estado metaestable; $h\nu$ es el fotón de luz 34
- Figura 1.9. Fenómeno de fluorescencia. Ee es el estado excitado, Eo es el estado basal, $h\nu$ es el fotón de luz. 35
- Figura 1.10 Modelo de bandas en un sólido aislante. 38
- Figura 1.11 a) Disminución del número de huecos atrapados en los centros de recombinación, en función del tiempo; b) Intensidad TL en función del tiempo de calentamiento; 39
c) Incremento de la temperatura durante el calentamiento de la muestra
- Figura 1.12. Curva de brillo compleja de los poliminerales de pimienta negra mexicana con granos de $53\ \mu\text{m}$. 40
- Figura 1.13. Modelo propuesto por Mayhugh para explicar el proceso TL del LiF:Mg:Tl 40
- Figura 1.14. Mecanismo de luminiscencia durante la radiación del material 42
- Figura 1.15. Mecanismo de luminiscencia durante el calentamiento del material 42
- Figura 1.16. Modelo TL de energía de activación. 43
- Figura 1.17. Curva de brillo característica de una cinética de 1er orden 47
- Figura 1.18. Comparación de las curvas de brillo con cinéticas de primer (I) y segundo orden (II). 49
- Figura 1.19. Representación gráfica del método $T_{\text{max}}-T_{\text{stop}}$. a) Un sólo tipo de trampas, 56
b) Más de un tipo de trampas, c) Distribución de trampas continuas

Capítulo II

Metodología

- Figura 2.1. Esquema de funcionamiento del Gammacell 200 61
- Figura 2.2. Diagrama del irradiador Gammabeam 651PT 62
- Figura 2.3. Posición de irradiación para las muestras 63
- Figura 2.4. Diagrama de funcionamiento del equipo TLD Harshaw 3500 64
- Figura 2.5. Diagrama de funcionamiento del equipo Risø TL/OSL-DA-15 72

Capítulo III

Resultados y discusión

Figura 3.1. Caracterización de poliminerales de la flor de jamaica, a) Difractograma b) Micrografía de los poliminerales.	76
Figura 3.2. Efecto del cambio en la razón de calentamiento de la plancheta durante la medición TL de los poliminerales de la flor de jamaica. a) Curva de brillo 149 μm ; b) Respuesta TL 149 μm ; c) Curva de brillo 250 μm ; d) Respuesta TL 250 μm	79
Figura 3.3. Efecto de la razón de calentamiento (β) de la plancheta durante la medición TL de los poliminerales de la flor de jamaica de 250 μm a) T máxima; b) Intensidad TL	80
Figura 3.4. Efecto del cambio en la razón de calentamiento de la plancheta durante la medición TL de los poliminerales de la pimienta negra. a) Curva de brillo 10 μm ; b) Respuesta TL 10 μm ; c) Curva de brillo 74 μm ; d) Respuesta TL 74 μm	81
Figura 3.5. Efecto de la razón de calentamiento de la plancheta durante la lectura TL del cuarzo a) Curvas de brillo; b) Respuesta TL	82
Figura 3.6. Repetibilidad de las señales TL a una dosis fija de 10Gy a) Flor de jamaica b) Pimienta negra	84
Figura 3.7. Repetibilidad de las señales TL del cuarzo a una dosis fija de 10Gy	85
Figura 3.8. Curvas de brillo de los poliminerales de la flor de jamaica irradiados a dosis bajas 1-400Gy a) 10 μm ; b) 53 μm ; c) 74 μm ; d) 149 μm e) 250 μm	86
Figura 3.9. Curvas de brillo de los poliminerales de la pimienta negra irradiados a dosis bajas 1-400Gy a) 10 μm ; b) 53 μm ; c) 74 μm ; d) 149 μm	88
Figura 3.10. Curvas de brillo del cuarzo irradiado a dosis bajas a) 10-80Gy; b) 100-400Gy	88
Figura 3.11. Curvas de brillo de los poliminerales de la flor de jamaica irradiados a dosis altas 0.1Gy- 60kGy a) 10 μm ; b) 53 μm ; c) 74 μm ; d) 149 μm	89
Figura 3.12. Curvas de brillo de los poliminerales de la pimienta negra irradiados a dosis altas 0.1-40 kGy a) 10 μm ; b) 53 μm ; c) 74 μm ; d) 149 μm	90
Figura 3.13. Curvas de brillo del cuarzo irradiado a dosis altas a) 0.1-5 kGy; b) 2-40 kGy	91
Figura 3.14. Respuesta TL de los poliminerales de la flor de jamaica y pimienta negra y cuarzo, en función de la dosis de exposición. a) Flor de jamaica dosis bajas; b) Flor de jamaica dosis altas; c) Pimienta negra dosis bajas; d) Pimienta negra dosis altas; e) Cuarzo dosis bajas; f) Cuarzo dosis altas	92
Figura 3.15. Efecto de la razón de dosis en las curvas de brillo de los poliminerales de la flor de jamaica. a) 10 μm ; b) 149 μm	94
Figura 3.16. Efecto de la razón de dosis en las curvas de brillo de los poliminerales de la pimienta negra. a) 10 μm ; b) 149 μm	95
Figura 3.17. Efecto de la razón de dosis en las curvas de brillo del cuarzo	96
Figura 3.18. Regiones de linealidad en una gráfica de Dosis vs Resp TL	97
Figura 3.19. Linealidad y no linealidad de cada pico en el intervalo de 1-20kGy para la pimienta negra 10 μm . a) Curva de brillo b) Respuesta TL	98
Figura 3.20. Índice de supralinealidad para el pico 4 de la pimienta negra 10 μm	98
Figura 3.21. Linealidad y no linealidad de cada pico en el intervalo de 1-20kGy para la pimienta negra 74 μm . a) Curva de brillo b) Respuesta TL	99
Figura 3.22. Índice de supralinealidad para el pico 2 de la pimienta negra 74 μm	99
Figura 3.23. Índice de supralinealidad para el pico 3 de los poliminerales de 74 μm de la pimienta negra	99
Figura 3.24. Índice de supralinealidad para el pico 4 de la pimienta negra 74 μm	100
Figura 3.25. Linealidad y no linealidad de cada pico que presenta la curva de brillo en el intervalo de 1-20kGy del cuarzo natural a) Curva de brillo b) Respuesta TL	100
Figura 3.26. Índice de supralinealidad del pico 3 del cuarzo natural	101
Figura 3.27. Índice de supralinealidad del pico 4 del cuarzo natural	101

Figura 3.28. Decaimiento de las curvas de brillo de los poliminerales de la flor de jamaica en función del tiempo de exposición a la luz UV. a)10 μm ; b)53 μm ; c)74 μm ; d)149 μm ; e)250 μm ; f)Respuesta TL	103
Figura 3.29. Desvanecimiento de las curvas de brillo de los poliminerales de la pimienta negra en función del tiempo de exposición a la luz UV. a)10 μm ; b)53 μm ; c)74 μm ; d)149 μm	104
Figura 3.30. Respuesta TL de los poliminerales de la pimienta negra en función del tiempo de exposición a la luz UV	105
Figura 3.31. Desvanecimiento de la señal TL del cuarzo por efecto de la luz UV a)Curva de brillo b) Respuesta TL vs tiempo de exposición a la luz UV	105
Figura 3.32. Pérdida de la señal TL de los poliminerales de la flor de jamaica en función del tiempo de almacenamiento. a)10 μm ; b)53 μm ; c)74 μm ; d)149 μm ; e)250 μm ; f) Respuesta TL	108
Figura 3.33. Pérdida de la señal TL de los poliminerales de la pimienta negra en función del tiempo de almacenamiento. a)10 μm ; b)53 μm ; c)74 μm ; d)Respuesta TL	109
Figura 3.34. Curvas de brillo de los poliminerales de la flor de jamaica sometidos a blanqueamiento térmico a)10 μm ; b)53 μm ; c)74 μm ; d)149 μm ; e)250 μm ; f) Respuesta TL en función de la temperatura	112
Figura 3.35. Comportamiento de la emisión TL de los poliminerales de la pimienta negra sometidos a blanqueamiento térmico a)Curvas de brillo; b) Respuesta TL en función de la temperatura	113
Figura 3.36. Comportamiento de la emisión TL del cuarzo natural de roca sometido a blanqueamiento térmico a)Curvas de brillo; b) Respuesta TL en función de la temperatura	114
Figura 3.37. Intensidad TL en función de $1/T$, para la flor de jamaica a diferente tamaño de partícula y dosis; a)Curva de brillo10Gy; b) $1/T$ vs \ln TL 10Gy; c)Curva de brillo1kGy; d) $1/T$ vs \ln TL 1kGy	116
Figura 3.38. Intensidad TL en función de $1/T$, para la pimienta negra diferente tamaño de partícula y dosis; a)Curva de brillo10Gy; b) $1/T$ vs \ln TL 10Gy; c)Curva de brillo 1kGy; d) $1/T$ vs \ln TL 1kGy	117
Figura 3.39. Intensidad TL en función de $1/T$, para el cuarzo. a) Curva de brillo10Gy (recuadro a) $1/T$ vs \ln TL 10Gy); b)Curva de brillo1kGy (recuadro b) $1/T$ vs \ln TL 1kGy).	117
Figura 3.40. Curvas de brillo de los poliminerales a 20Gy y 53 μm a)Curva de brillo de la flor de jamaica b)Curva de brillo del orégano	119
Figura 3.41. Decaimiento de la señal TL por almacenamiento a temperatura ambiente en orégano	120
Figura 3.42. Energía de activación (E) en función del tiempo de almacenamiento (días)	120
Figura 3.43. a) Modelo de bandas, representación de la distribución de trampas en el gap; b) Concentración de trampas atrapadas en función de la temperatura	120
Figura 3.44.Tmax en función de la Tstop de los poliminerales de la flor de jamaica expuestos a 10Gy a) 10 μm ; b) 250 μm	122
Figura 3.45.Tmax en función de la Tstop de los poliminerales de la pimienta negra expuestos a 10Gy a) 10 μm ; b) 149 μm	122
Figura 3.46. Deconvolución de la curva de brillo de los poliminerales de la flor de jamaica (53 μm , 10Gy)	123
Figura 3.47. Tmax en función de la Tstop de los poliminerales de la pimienta negra irradiados a 1kGy. a) 10 μm ; b)74 μm	124
Figura 3.48. Deconvolución de la curva de brillo de los poliminerales de la pimienta negra (74 μm , 25kGy)	125
Figura 3.50. Disminución de la emisión TL a causa del “afterglow” e iluminación con IRSL a)Flor de jamaica b)Pimienta negra	128
Figura 3.51. Blanqueo térmico a 100°C, indicando el efecto “afterglow” y la iluminación con luz IR a) Flor de jamaica b) Pimienta negra	128

Figura 3.52. Efecto de la temperatura en la disminución del “afterglow” y medidas de IRSL.	129
Figura 3.53. Curvas de LOE de los poliminerales irradiados a 50Gy a) Flor de jamaica b) Pimienta negra	130
Figura 3.54. Efecto de la temperatura sobre la emisión LOE a) Flor de jamaica b) Pimienta negra	131

Anexo 1

Figura A1.1. Efecto fotoeléctrico	137
Figura A1.2. Interacción Compton	138
Figura A1.3. Formación de pares	139
Figura A1.4. Tipos más comunes de interacción de fotones, Z el número atómico del material absorbente	140

Anexo 2

Figura A2.1 Obtención de los poliminerales de la flor de jamaica	143
--	-----

Abstract

Luminescent properties, in particular thermoluminescence, of the inorganic fraction separated from commercial Mexican spice were analyzed. Quartz and feldspar minerals are embedded in the surface of herbs, spices and seasonings have a solid structure of polycrystalline type, and which provides information about the processed food by ionizing radiation. According to scientific literature, the thermoluminescence (TL) from these polyminerals have not been analyzed completely and fewer still originating in America, which change their TL emission according to the soil composition where they are harvested. This dissertation presents the study of the thermoluminescent properties of the mineral fraction (polymineral) obtained from hibiscus flower (*Hibiscus sabdariffa* L.) and black pepper (*Piper nigrum* L.), both of them have a large consumption in Mexico. The mineral fraction was separated into different grain sizes (10, 53, 74 and 149 μm) and they were analyzed by X-ray diffraction (XRD). Quartz was the major component of both polyminerals samples. Hence the interest in this TL study includes a pure quartz sample from rock.. Initially, the heating rate (β) effect on the TL response was observed. The optimum heating rate value was 2 $^{\circ}\text{C s}^{-1}$, then the repeatability of TL signals shows that the smaller grain (10 μm) presents the better repeatability. All polymineral samples were exposed to ^{60}Co radiation between 1Gy-60 kGy gamma dose. TL response as a function of the dose was obtained and the complex structure of the glow curves was observed. The linearity of the TL response was analyzed by using the $f(D)$ factor, which showed that the peak at $\sim 210^{\circ}\text{C}$, present in the pepper and quartz has a good linear behavior. Also the activation energy (E) calculated from the glow curves of the hibiscus flower, was increased with increasing doses, while contrary results was found for pepper and rock quartz. The Tmax-Tstop method showed that the glow curves of the jamaica flower and black pepper were composed of at least five TL glow peaks. It was taking into account for the CGCD deconvolution program and six TL peaks were obtained by assuming first and second order kinetics models. The Figure Of Merit (FOM) approximation for the last analysis was less than 1%. This FOM value indicates a good fit was obtained between the experimental and theoretical data. Also, good dosimetric characteristics of the polymineral fractions, such as loss signals by storage at room temperature (fading), exposure to UV light and thermal bleaching were determined. Additionally it was observed that different energy but the same gamma photons from beta and gamma sources, does not modify the structure of the glow curve and their TL intensity. Finally, the “afterglow” emission, and successive infra-red stimulation combined with thermal bleaching, were evaluated using the optically stimulated luminescence (OSL) phenomenon for the hibiscus flower and black pepper.

Resumen

Se analizaron las propiedades luminiscentes, en particular termoluminiscentes, de la fracción inorgánica separada de especias comerciales. Los minerales como cuarzo y feldespatos que se encuentran incrustados a la superficie de hierbas, especias y condimentos, tienen una estructura sólida de tipo policristalino, la cual proporciona información luminiscente acerca del alimento procesado por radiación ionizante. De acuerdo a la literatura científica, las propiedades termoluminiscentes (TL) que presentan estos poliminerales no se han analizado por completo y menos aún las originarias del continente americano, las cuales cambian según la composición del suelo donde son cosechadas, es decir, la composición polimineral. Este trabajo presenta el estudio de las propiedades termoluminiscentes de la fracción mineral (poliminerales) de la flor de jamaica (*Hibiscus sabdariffa* L.) y pimienta negra (*Piper nigrum* L.) ambas de origen mexicano y alto consumo en el país. La fracción mineral de cada especia, fue separada en diferente tamaño de grano (10, 53, 74 y 149 μm) y analizada por difracción de rayos X (DRX), en la que el cuarzo es el componente mayoritario de los poliminerales en ambas muestras. De aquí el interés de incluir en este estudio el análisis TL de un cuarzo natural proveniente de roca. Inicialmente se observó el efecto que tiene la razón de calentamiento (β) en la respuesta TL, y se determinó como el valor óptimo de 2 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$; posteriormente se analizó la reproducibilidad de la señal TL, siendo mejor a menor tamaño de grano (10 μm). Enseguida, las muestras fueron expuestas a radiación gamma de ^{60}Co entre 1Gy-60kGy a fin de conocer la respuesta TL en función de la dosis, y así como la posible evolución de la estructura de las curvas de brillo correspondientes. La respuesta TL con respecto a la dosis fue analizada mediante el factor $f(D)$, el cual mostró que el pico ubicado en aproximadamente 210 $^{\circ}\text{C}$, presente en la pimienta y el cuarzo tiene un comportamiento lineal. También se calculó la energía de activación (E) para las curvas de brillo; en el caso de los poliminerales de la flor de jamaica, se observó que la E aumentaba con el incremento de dosis, mientras que para la pimienta y el cuarzo de roca el resultado era contrario. El método térmico $T_{\text{max}}-T_{\text{stop}}$ mostró que las curvas de la flor de jamaica y pimienta negra estaban compuestas por al menos 5 picos TL, mientras que el cálculo mediante un programa de deconvolución mostró que existen al menos seis picos traslapados entre sí. La aproximación (Figure of Merit, FOM) de este último análisis fue menor a 1%, lo que indica que existe un buen ajuste teórico con los datos experimentales. También se evaluaron propiedades TL dosimétricas de los poliminerales, tales como: pérdida de la señal por almacenamiento, por exposición a luz UV y blanqueo térmico. Adicionalmente se observó que el tipo de fuente utilizada para irradiar las muestras (beta o gamma), no modifica la estructura de la curva de brillo. Finalmente, se analizó también el efecto "afterglow" y las emisiones de luminiscencia ópticamente estimulada (LOE) de la flor de jamaica y pimienta negra, que corroboran las propiedades de luminiscencia, cabe decir que existen pocos materiales con propiedades de LOE por lo que es conveniente profundizar aún más el estudio de polimerales naturales.

Objetivos

- Caracterización de poliminerales presentes en la flor de jamaica y pimienta negra de origen mexicano, utilizando difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) y determinación de elementos por medio de activación neutrónica.
- Analizar las curvas de brillo emitidas por la fracción mineral de las muestras de flor de jamaica y pimienta negra en función de la dosis de exposición.
- Evaluar las propiedades termoluminiscentes (TL) de la fracción mineral:
 - Variación en la razón de calentamiento
 - Límite de detección
 - Reproducibilidad de las señales
 - Irradiación de las muestras a dosis bajas (1-400Gy) y altas (0.5-60kGy)
 - Linealidad de la respuesta TL en función de la dosis
 - Desvanecimiento de la señal TL a temperatura ambiente y por luz UV
 - Determinación de la energía de activación de las curvas de brillo,
 - Deconvolución de las curvas de brillo y T_{max} - T_{stop}
 - Determinación de los parámetros cinéticos s , E y b de las curvas de brillo
 - Evaluación de la respuesta TL ante dos tipos de radiación
 - Determinación del efecto “afterglow” en las curvas de brillo.
- Analizar la respuesta luminiscente ópticamente estimulada (LOE) de la fracción polimineral.
 - Desvanecimiento de la señal LOE
- Comparación de las propiedades TL entre los poliminerales y una muestra de composición similar, como el cuarzo proveniente de roca.

Introducción

Para que un sólido presente termoluminiscencia (TL), es necesaria la existencia de defectos (vacantes, átomos sustitucionales o intersticiales, cargas atrapadas) en su estructura. Los cristales reales tienen una gran cantidad de imperfecciones, entre los que se pueden encontrar los defectos puntuales; tales como vacancias, iones intersticiales, etc. La vacancia es un defecto puntual producido por la ausencia de un ión en una posición que normalmente estaría ocupada en la red cristalina. Mientras los defectos intersticiales son iones que ocupan sitios que usualmente deberían estar vacíos y pueden corresponder a átomos de la red cristalina desplazados de su posición normal o bien a átomos de impurezas que entraron en la red ocupando posiciones en los intersticios y tienen importancia relevante en las emisiones luminiscentes al ser estimulados con calor o luz.

Los minerales que se encuentran incrustados a la superficie de algunas hierbas, especias, condimentos, frutas, etc., pueden presentar emisiones luminiscentes como en el caso de los compuestos policristalinos. Los poliminerales (cuarzo y feldespatos), después de ser expuestos a radiación, pueden presentar defectos puntuales electrónicos los cuales serán responsables de las emisiones luminiscentes (Sukdeb, et al, 2010; Kitis, et al, 2005; Álvarez, et al, 1999).

Una de las propiedades físicas que permiten estudiar ampliamente las emisiones luminiscentes provenientes de la fracción inorgánica polimineral de los alimentos es la luminiscencia estimulada por calor llamada termoluminiscencia (TL). Este fenómeno ha sido utilizado para la detección de alimentos expuestos a radiación y principalmente especias y condimentos, gracias a la presencia de poliminerales adheridos a su superficie. Como método físico, ha sido aprobado por la normatividad europea, sin embargo, tiene insuficiencias para aplicaciones técnicas en la detección de poliminerales de alimentos de origen americano debido a la cantidad y tipo de iones impurezas en la composición de cuarzos y feldespatos (Diehl, 2002; Miller, et al, 2003; Kitis, et al, 2005; Holley, 2011). De aquí la importancia de estudiar a las fracciones minerales inorgánicas que se pueden separar de algunos alimentos tal es el caso de la flor de jamaica (*Hibiscus sabdariffa* L.) y pimienta negra (*Piper nigrum* L.) de origen mexicano. La termoluminiscencia TL es la emisión de luz mediante la estimulación térmica de una muestra previamente irradiada, tal emisión es debida a la recombinación de los defectos que en general pueden ser cargas o defectos electrónicos (electrón-hueco) y pares de impureza-vacancia, previamente atrapados en el gap del sólido (figura I) (McKeever, 1985; Aguirre de Carcer, et al, 1993; Davidson, et al, 2004; Cruz-Zaragoza, et al, 2009).

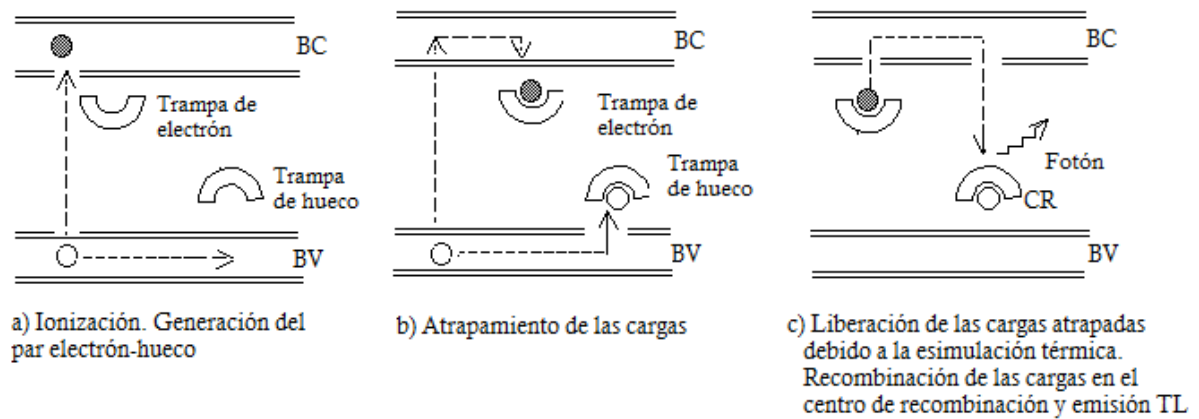


Figura I. Modelo simple de la Termoluminiscencia suponiendo la participación de un electrón y un hueco en la participación de la emisión luminiscente. BV: Banda de Valencia; BC: Banda de Conducción; CR: Centro de Recombinación.

La señal TL se asume como directamente proporcional a la dosis de radiación a la cual fue expuesta la muestra policristalina. La señal TL que emiten los poliminerales irradiados permite diferenciarlos de las señales de fondo, es decir, de los no irradiados previamente y solamente tienen un fondo “geológico”, es decir, la radiación natural del ambiente generada principalmente por los núclidos radiactivos naturales del suelo y rocas. Una de las principales ventajas del método TL es que no es necesario un patrón de referencia (Beneitez, et al, 1994; Khan, et al, 2002), de aquí que sea necesario realizar el estudio a los poliminerales de cada tipo de alimento como las especias, condimentos, hierbas, flores, semillas y frutos, etc.

El proceso de irradiación de alimentos es un método alternativo ante el uso de gases como el bromuro de metilo y óxido de etileno; que son altamente tóxicos al ambiente, dañan la capa de ozono y son cancerígenos. Los países en vías de desarrollo, entre ellos México, deben abandonar su uso para el año 2015. Ante tal escenario, la irradiación de alimentos es un proceso de preservación, además es inocuo y seguro para la preservación y sanitización de los alimentos. Como proceso tecnológico alternativo ha sido recomendado desde 1993 por un comité de expertos formado por la FAO/WHO/IAEA y aprobó su uso industrial de la radiación con límite de dosis de hasta 10 kGy para hierbas y especias (FAO/WHO/IAEA; 1981, 1983). Sin embargo, para la industria alimentaria, así como para la legislación y el control oficial de cada país que debe supervisar este proceso, es importante detectar a los alimentos que han sido expuestos a radiación (CODEX-STAN 106-1983, Rev. 1-2003), es decir, el desarrollo de métodos de detección es sumamente importante así como el estudio básico del fenómeno inherente que permita la identificación.

La justificación de estudiar tanto la parte básica así como la implementación de métodos de detección luminiscente de minerales (Schreiber, et al, 1993; Delinceé, 2002), es de suma importancia debido al menos a dos hechos reales; por un lado, la alta pérdida (25% de la producción mundial) de los alimentos por falta de métodos eficaces de preservación (Leisner, et al, 1995; Calderón, 2000), y por otro, la producción actual de los alimentos es cada vez más complicada principalmente por los cambios climáticos en países de África, Asia y América Latina. Aunado a ello, también la necesidad de detección de los alimentos irradiados de manera industrial puesto que la dosis acumulativa puede llegar a causar daño organoléptico en el alimento.

Tabla I. Especies que presentan propiedades termoluminiscentes (Cruz-Zaragoza, et al, 2012)

Muestra	Tamaño de grano	Mineral	Concentración %
<i>Capsicum annuum L</i>	53 μm	Cuarzo	60
		Albita	30
		Ortosa	10
<i>Mentha spicata</i>	10 μm	Cuarzo	50
		Plagioclasa	30
		Anfibola	20
<i>Matricaria recutita</i>	149 μm	Cuarzo	40
		Plagioclasa	30
		Anfibola	30
<i>Hibiscus sabdariffa L.</i>	10 μm	Cuarzo	45
		Plagioclasa	35
		Ilita	20
<i>Piper nigrum</i>	149 μm	Cuarzo	Mayoritariamente
<i>Cinnamomum L.</i>	10 μm	Cuarzo	Mayoritariamente
<i>Coriandrum sativum</i>	149 μm	Cuarzo	Mayoritariamente

Los diferentes métodos para la detección de alimentos irradiados son basados en la detección de cambios físicos, químicos o biológicos en la estructura del alimento derivados de su exposición a la radiación. En el caso de los métodos físicos uno de los más reconocidos es precisamente la termoluminiscencia. Cruz-Zaragoza y col. muestran una breve revisión de algunas de las especies expuestas a radiación y que son identificadas muy bien por termoluminiscencia. Especies como el pimentón, la menta, la canela e incluso alimentos frescos como el cilantro, mostraron emisiones TL que permiten identificar a las especies irradiadas (Cruz-Zaragoza, et al, 2011a). Otras especies que también presentan propiedades luminiscentes son el orégano, la pimienta negra, la manzanilla, la

hierbabuena, el clavo y epazote (Furetta, et al, 2007; Tufiño, 2007; Gómez Ros, et al, 2006; Marcazzó, et al, 2012). También se ha identificado que la fracción inorgánica de la flor de jamaica presenta termoluminiscencia al ser irradiada (Favalli, et al, 2006). La emisión TL que presentan las diferentes especias puede variar dependiendo de la composición química de los poliminerales presentes en ellas (Guzmán, et al, 2011; Cruz-Zaragoza, et al, 2011b).

En esta tesis se llevó a cabo el estudio de propiedades termoluminiscentes de la fracción mineral de la flor de jamaica (*Hibiscus sabdariffa* L.) originaria del estado de Guerrero y pimienta negra (*Piper nigrum* L.) proveniente del estado de Veracruz, ambas son especias mexicanas de alto consumo en México. En octubre de 2009, la producción de flor de jamaica fue de 5203 Ton en los Estados de Guerrero, Oaxaca, Michoacán y Nayarit; mientras que de pimienta negra se produjeron 6653.49 Ton en 2008 en los Estados de Veracruz y Tabasco.

Aunque en la literatura se pueden encontrar investigaciones enfocadas a las propiedades termoluminiscentes de diferentes especias, muchas de ellas fueron realizadas en muestras de origen europeo o asiático, y las emisiones TL pueden variar apreciablemente dependiendo del origen de las muestras, pues los minerales son característicos del suelo de donde provienen.

En este trabajo de tesis se analizó la propiedad termoluminiscente (TL) de la fracción inorgánica de la flor de jamaica y pimienta negra, ambas origen mexicano, y cuyas propiedades no se han analizado por completo. La metodología y los resultados obtenidos podrían ser de utilidad si se desea identificar a las especias que fueron o no irradiadas. Además, debido a la composición química de la fracción mineral de las muestras, esta tesis incluye también el análisis de una muestra de cuarzo (SiO_2) natural proveniente de roca al 99.99% de pureza y con tamaños de grano de 53μ ; el cual servirá como patrón y compararlo con el cuarzo obtenido de las especias mencionadas. También se obtuvieron medidas de luminiscencia ópticamente estimulada (LOE) de las fracciones poliminerales indicando que existen trampas para la estimulación óptica que responden adecuadamente a la estimulación infraroja y que puede ser también de utilidad para identificación de muestras irradiadas de origen mexicana.

Capítulo I

Marco teórico

1. Efectos de la radiación ionizante

La radiación, en general es una emisión electromagnética que comúnmente es clasificada según su frecuencia, tales como: radiofrecuencia, microonda, infrarrojo, visible (luz), ultravioleta, rayos X, rayos alfa (α), beta (β) y gamma (γ). Dependiendo de su energía y longitud de onda pueden penetrar y causar diferentes efectos en la materia. Por ejemplo, para lograr la ionización se requiere una radiación de longitud de onda mayor a 100nm como en el caso de la luz ultravioleta de alta energía; en longitud de onda mayor a 10^{-10} nm existirá una alta ionización, como el caso de los fotones de rayos-X, radiación gamma, y rayos cósmicos, entre otros, cuyas energías son mayores al orden de keV.

La interacción de la radiación con la materia depende de su energía, frecuencia y longitud de onda. De acuerdo con la energía que poseen, pueden clasificarse como radiaciones ionizantes o no ionizantes. Estas últimas, son más conocidas en la vida diaria utilizadas para radiocomunicación; luz visible, infrarroja, microondas, ondas eléctricas y de las frecuencias extremadamente bajas.

La radiación también es utilizada con otros fines como por ejemplo en la higiene y sanitización de los alimentos. Las radiaciones más usadas en este campo han sido la luz ultravioleta, los rayos X, los electrones, y los fotones gamma, este último debido a la alta energía y frecuencia que poseen pueden atravesar a las redes de los sólidos cristalinos. Conforme avanzó la tecnología nuclear se fueron haciendo máquinas con alto grado de confiabilidad en la manipulación de la

radiación y lograr las dosis adecuadas, en el caso de los alimentos con el fin de preservación, esterilización o mejora en su calidad.

Los radioisótopos más utilizados para irradiar alimentos son el cobalto-60 (^{60}Co) y el cesio-137 (^{137}Cs), ambos emisores de radiación gamma. El ^{60}Co cuenta con más del 45% del mercado mundial para la irradiación de alimentos. Se presenta en forma de óxido (CoO) insoluble en agua lo cual disminuye el riesgo de contaminación del ambiente; además de que el producto final ^{60}Ni es un producto estable, no es radiactivo y tampoco presenta problemas para su desecho. El ^{60}Co se obtiene a partir de la alta purificación del ^{59}Co no radiactivo; el cual es comprimido y encapsulado en tubos de acero sellados. Estos son colocados en un reactor nuclear donde se exponen a la radiación con neutrones hasta por un periodo de un año. Cuando un neutrón es absorbido por un átomo del ^{59}Co , el neutrón provoca el cambio en una unidad de masa atómica lo que genera el ^{60}Co radiactivo, que emitirá dos fotones gamma de alta energía (1.17 MeV y otra de 1.33 MeV). El ^{60}Co tiene una vida media de 5.27 años y finalmente decae a ^{60}Ni que es un elemento estable (figura 1.1) (Navarrete & Cabrera, 1993).

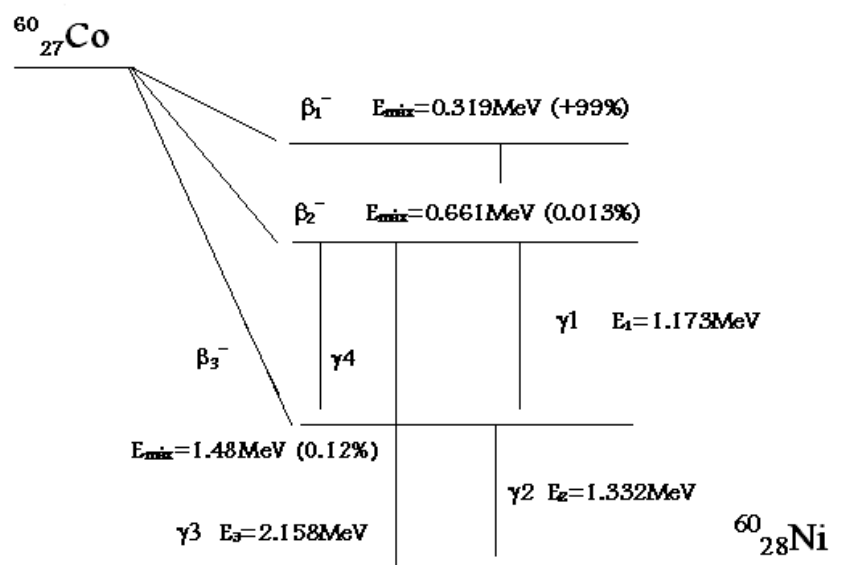


Figura 1.1. Decaimiento del ^{60}Co

Por su parte, el isótopo ^{137}Cs se presenta en forma de una sal (CsCl) y es encapsulado por seguridad para evitar el contacto con el medio ambiente, ya que puede diluirse fácilmente al entrar en contacto con el agua, de ahí que prácticamente está en desuso. El ^{137}Cs tiene la ventaja de que su vida media es de 30 años, pero su desventaja para el proceso de irradiación de alimentos densos es que la energía de su fotón gamma es casi la mitad de la del cobalto-60, es decir; 0.66 MeV, por lo que no es tan penetrante para uso industrial y finalmente decae a átomos de ^{137}Ba metaestable.

Normalmente, la irradiación con fines comerciales de productos alimenticios tiene lugar en plantas construidas especialmente para tal fin y todas están protegidas con medidas de seguridad y deben cumplir la Normatividad oficial existente.

El costo de construcción de los irradiadores semi-industriales hasta los de uso industrial de alto volumen de proceso, va desde 4 a 12 millones de dólares americanos, sus dimensiones pueden ser compactos o grandes, alcanzando un área para su instalación e incluyendo área de maniobras, desde 1 500 hasta 4 000 m².

La Organización Mundial de Salud (OMS) ha desarrollado un código para garantizar la seguridad del uso de la irradiación y a su vez, cada país debe regular de acuerdo a sus leyes y vigilar el uso de este proceso para avalar la aplicación correcta de dosis en los alimentos (Satin, 2000; Calderón, 2000).

La irradiación de alimentos se considera principalmente un método de conservación, pero también es una operación unitaria, utilizada para producir cambios específicos en los alimentos como puede ser el tiempo de maduración. Estos efectos ocurren gracias al depósito de una parte

de la energía proveniente de la radiación ionizante en el producto y puede eliminar ionizando gérmenes presentes en los alimentos y sus envases. Las dosis recomendadas por el Codex Alimentarius mundial (CODEX STAN 106-1983, Roma, 2003), dependen de la composición química del alimento. La experiencia acumulada hasta ahora, ha permitido que la adopción del Codex Alimentarius por la Comunidad Europea (CODEX STAN 106-1983, 2003), haya tenido una favorable incidencia en la mejora de las buenas prácticas en el proceso de los alimentos. La implementación de la tecnología de irradiación ha sido favorable en el mercado Europeo y a nivel mundial, pues fue enmarcado en una política con el fin de garantizar la inocuidad de los alimentos. Actualmente, también existen en el mercado distintos tipos de aceleradores de gran capacidad para irradiar alimentos frescos con alto contenido de agua y deshidratados, este nuevo proceso usando electrones acelerados y rayos X, también ha sido exitoso en su aplicación a escala comercial en Canadá, Bélgica, Japón, España, y Rusia principalmente (Cruz Zaragoza, 2004).

En la actualidad, la tecnología de irradiación mediante irradiadores gamma, ya está considerada como un método aceptado para la preservación de alimentos en más de 40 países. Una cantidad elevada de hierbas secas, especias y otros alimentos de origen vegetal son tratados con radiación ionizante en muchos países; esto con el fin de reducir los riesgos a la salud producidos por la presencia de microorganismos patógenos y también alargar la vida de anaquel de estos alimentos (IAEA, 1999; Calderón, 2000; Alberti, 2007).

El propósito de la irradiación de alimentos, puede variar de acuerdo a la dosis de exposición, es decir, disminución de carga microbiana o esterilización. De acuerdo con los objetivos que se persigan, se pueden distinguir los alcances en tres clasificaciones dosis bajas, medias y altas.

A dosis bajas, valores menores de 1 kGy, inhiben la germinación de tubérculos como las cebollas y las papas. Esta dosis puede retrasar la maduración de frutas ayudando a alargar la vida de anaquel. También puede causar la muerte de insectos al mismo tiempo que impide su propagación por el hecho de esterilizar larvas y huevecillos de los mismos. Finalmente, elimina protozoarios como los causantes de la triquinosis, disentería amebiana, entre otros.

A dosis medias, valores de 1 a 10 kGy, contempla la mayoría de las dosis comerciales y es útil para reducir la población de microorganismos patógenos tales como la *salmonella sp*, *staphylococcus sp*, los *lactobacillus*, levaduras y hongos.

Con esto la irradiación cumple con el aseguramiento de la inocuidad de los alimentos expuestos a este método de conservación.

Las dosis altas, de 10 a 45 kGy, son las máximas alcanzadas para alimentos. Eliminan prácticamente todos los microorganismos presentes, incluyendo a los esporulados como *Clostridium botulinum*. A esas dosis se obtiene la esterilización de los alimentos (Calderón, 2000).

1.1 Mecanismos de acción de las radiaciones

La penetración de la radiación ionizante en los materiales depende de la densidad de éstos y en el caso de los productos alimenticios, varía de acuerdo con la naturaleza del mismo. En general, se puede decir que el efecto de la radiación en la estructura y composición del alimento puede ser de tipo directo o indirecto. A continuación se explica en qué consisten cada uno de esos efectos.

a) Efecto directo

Cuando la radiación ionizante interacciona con los alimentos, si la energía es suficiente, puede sacar un electrón de su órbita atómica, es decir ocurre la ionización. Más aún, se pueden romper enlaces químicos entre átomos; una consecuencia de ello es la formación de los radicales libres, que tendrá mayor importancia cuando se trata de una sustancia con presencia de agua. La formación de pares de iones, radicales libres, la reacción de radicales libres con otras moléculas y la recombinación de éstos; son los mecanismos por los cuales los microorganismos, las enzimas y los componentes de los alimentos se alteran durante la irradiación.

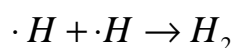
En el caso del sólido, habría la formación de pares electrónicos, es decir, pares electrón hueco. Si se trata de un aislante, como en el caso de un cristal o policristal o amorfo, los pares pueden atraparse en estados metaestables entre la banda de valencia y de conducción, los cuales jugarán un papel importante en la emisión de luminiscencia (Vij, 1998) propia de cada tipo de compuesto inorgánico.

b) Efecto indirecto

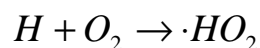
En el caso de un sistema acuoso o biológico, la radiación que interacciona con una célula o molécula produce pares de iones y radicales libres. Algo muy parecido sucede cuando las radiaciones de alta energía pasan a través del agua. Las moléculas de agua se alteran, produciendo radicales hidrógeno e hidroxilo, muy reactivos. Así, dos radicales hidroxilos al combinarse forman el peróxido de hidrógeno (Potter, 1973; Draganic, 1971).



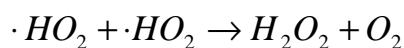
Dos radicales de hidrógeno producen el gas hidrógeno,



Un radical de hidrógeno, más oxígeno disuelto, generan un radical de peróxido,



Dos radicales de peróxido producen peróxido de hidrógeno más oxígeno



El peróxido de hidrógeno es un oxidante fuerte y un “veneno” biológico. Los radicales hidroxilo e hidrógeno son fuertes agentes oxidantes y reductores, respectivamente (Draganic, 1971; Elías, 1977).

De aquí que en alimentos hidratados o acuosos, puede notarse más los efectos indirectos producidos por los radicales libres durante la radiólisis del agua. Es importante entonces minimizar los cambios producidos en los alimentos durante la irradiación, limitando sus efectos indirectos. Por ello se ha recurrido a usar métodos que han tenido éxito de acuerdo con el material alimenticio (Calderón, 2000).

Por ejemplo, en estado congelado, los radicales libres se producen en menor cantidad; debido a una difusión lenta de los radicales libres y su migración a los componentes químicos del alimento. En el caso de la irradiación de un alimento al vacío o en presencia de una atmósfera inerte, un radical hidrógeno que reacciona con oxígeno produce un radical peróxido altamente oxidante, y eliminando el oxígeno del sistema se reducen al mínimo estas reacciones. Sin embargo, la eliminación del oxígeno y la reducción de estas reacciones también ejercen un efecto protector en los microorganismos, lo cual limita los beneficios obtenidos. Una manera de reducir drásticamente o eliminar a los radicales libres posibles, es introducir un inhibidor como el ácido ascórbico que reacciona con los radicales libres debido a su gran afinidad.

1.2 Regulación y normatividad

La industria de la irradiación de alimentos debe estar autorizada, regulada e inspeccionada por autoridades de salud y seguridad radiológica. La regulación es necesaria debido a los riesgos inherentes de la ionización de las fuentes. Actualmente las bases de estas regulaciones están establecidas y recomendadas por World Health Organization (WHO) y la International Atomic Energy Agency (IAEA).

Las normas y códigos establecidos por estas instituciones internacionales permiten garantizar de alguna manera la seguridad alimentaria de los consumidores con respecto a este tipo de alimentos. La Norma General del CODEX para los Alimentos Irradiados (CODEX STAN 106-1983, REV. 1-2003), indica cual debe ser el procedimiento para la irradiación de los alimentos, así como las características del envasado y tratamiento de los alimentos expuestos a este proceso.

Sin embargo, las buenas prácticas y la reglamentación oficial no siempre acompañan exitosamente al control de los alimentos (CODEX STAN 106-1983, REV.1-2003, 1983). En el caso de México recientemente la presencia de enfermedades, transmitidas por alimentos (ETA) contaminados no han sido cuantificadas y tampoco la pérdida económica que ello representa al mercado laboral. La reglamentación oficial mexicana debiera adecuarse a los cambios tecnológicos que evolucionan rápidamente en el área. Por ejemplo, la importante falta de una norma que defina los métodos de detección de los alimentos que están siendo procesados por irradiación en los irradiadores gamma del país y que ya son de alto consumo (Cruz Zaragoza, 2004). En 1993 se había aprobado y publicado en 1995, una Norma Mexicana sobre la limitación de las dosis de alimentos deshidratados en México (NOM-033-SSA1-1993, 1995) pero en el año 2004 fue derogada (NOM-033-SSA1-1993, Aviso de cancelación, 2004) con un solo argumento erróneo

de que la irradiación arranca a los alimentos. Ello dejó un vacío normativo donde actualmente se irradian productos para consumo en tres irradiadores industriales en México, entre los que destacan las especias, condimentos, hierbas aromáticas y productos cosméticos que se consumen en el país y también son exportados (Cruz Zaragoza, 2004).

En el mundo existen actualmente 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 irradiación y además es necesario determinar las dosis más adecuadas impartidas a los alimentos. De aquí que surja el interés por este tipo de trabajos académicos en México. Existen métodos aprobados para la 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 a identificar (Calderón, 2000), sin embargo, todavía los especialistas en alimentos en México no le han dado la debida importancia al área de irradiación de alimentos, por lo que esta tesis pretende contribuir en el estudio de los poliminerales de los alimentos de origen Mexicano que aún no están estudiados.

En México, la normatividad sobre esta tecnología y sus ventajas de mejora higiénica y de preservación para consumo y exportación, no ha tenido buen avance. Existe una modificación a la Norma Oficial Mexicana NOM-022-FITO-1995, 2008 publicada en agosto del 2008, sobre los requisitos que se deben cumplir para tratar los alimentos vegetales con radiación ionizante. En esta norma general se establecen los criterios en cuanto a instalaciones, equipo de radiación, dosimetría y personal que labore en la planta de radiación. Aunque no se establece ninguna metodología para identificación de alimentos que hubiesen sido tratados con radiación, lo cual deja de lado un aspecto importante pues re-irradiar un alimento puede conducir a la acumulación de dosis, lo cual

puede cambiar sus propiedades y disminuir la concentración de compuestos de interés en el alimento.

En algunos países es obligatorio marcar en las etiquetas de los alimentos irradiados el tratamiento que siguieron y se suelen utilizar leyendas como “alimento tratado con radiación ionizante”. En México continúa sin cumplirse con ese etiquetado, aún en los productos que llegan de importación, por ejemplo Brasil, país que irradia alimentos y especias para exportación (Ehlerman, 2008; IAEA, 1999; INEGI, 2009), y los cuales tampoco son etiquetados para información de los consumidores mexicanos. De igual manera, tampoco son etiquetados los productos que fueron procesados por gases altamente nocivos a la salud y al medio ambiente, tales como el bromuro de metilo y el óxido de etileno, ambos potencialmente cancerígenos. En México no ha sido prohibido el uso de esos gases en la industria alimentaria.

En el mundo se ha recomendado utilizar el símbolo internacional de Radura (figura 1.2), de acuerdo a lo establecido por el Codex Alimentarius. La Norma Oficial Mexicana NOM-051-SCFI/SSAI-2010 indica que si el alimento ha sido irradiado, el símbolo es facultativo y debe colocarse cerca del nombre del producto. También cuando un producto irradiado se utilice como ingrediente en otro alimento, deberá declararse esta circunstancia en la lista de ingredientes. Además, cuando un producto que consta de un solo ingrediente que se prepara con materia prima irradiada, la etiqueta del producto deberá contener una declaración que indique el tratamiento. Sin embargo, el temor de los industriales de perder mercado debido al uso del símbolo de radura y de la leyenda alusiva correspondiente, ha dejado de lado la aplicación de tales criterios normativos y de paso le ha quitado el derecho al consumidor mexicano de elegir y comprar lo que mejor decida para su consumo.



Figura 1.2. Etiqueta internacional de Radura, establecido por el Codex Alimentarius.

En la actualidad, los alimentos se están considerando como un asunto estratégico en la mayoría de los países desarrollados. Sin embargo, se estima que cerca de 25% de los alimentos producidos y cosechados se ven mermados durante su almacenamiento y posterior distribución, pocos de ellos llegan en buenas condiciones al consumidor. Los métodos de conservación se han ido modificando a lo largo del desarrollo de la tecnología y la irradiación se ha considerado un método eficaz para conservar la calidad de los alimentos.

En el proceso de irradiación, el objetivo principal es eliminar riesgos sanitarios para la población que pueden ser causados por microorganismos asociados a contaminación y que además son de importancia en la salud pública, tales como: *Salmonella sp*, *Shigella sp*, *Listeria sp*, principalmente (Bidawit, et al, 2000; WHO, 1998; IAEA, 1991; Cruz-Zaragoza, et al, 2011a). También entre los beneficios de la irradiación están el retraso del proceso de maduración en algunos y la aceleración en otros.

1.3 Detección de alimentos irradiados

Ante el panorama planteado y dado que en México se irradian 14 000 toneladas de productos alimenticios (especias, condimentos, hierbas, etc.) al año y que son comprados y consumidos, nuevamente sin el etiquetado correspondiente, surge la necesidad de la identificación de tales

alimentos expuestos a radiación. Así también surge la necesidad de estudiar sus propiedades y proponer métodos de detección para su mejora higiénica.

Tabla 1.1. Métodos para la detección de alimentos irradiados (Delinceé, 1998)

Métodos Físicos	Alimento
Cambio en las propiedades físicas	
Impedancia eléctrica	Papas
Viscosidad de suspensiones	Pimienta
Espectroscopia de IR cercano	Especias
Resonancia Magnética Nuclear (RMN)	Alimentos que contienen celulosa
Detección de radicales libres	
Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE)	Alimentos que contienen azúcar cristalizada Algunos crustáceos Alimentos deshidratados
Luminiscencia	Algunas especias, hierbas y alimentos deshidratados
Quimioluminiscencia	Pollo congelado y crustáceos
Termoluminiscencia	Alimentos con trazas de silicatos (hierbas y especias)
Métodos Químicos	Alimento
Detección de ciclobutanonas	
Evolución de gas (H ₂ , CO posiblemente H ₂ S y NH ₃)	Pollo crudo, aguacate, mango, etc.
Hidrocarburos	Pollo, huevo
Hidroperóxidos	Pescado, huevo blanco, mariscos.
Proteínas (o-Tirosina)	Pollo, mariscos.
Métodos Biológicos	Alimento
DEFT (técnica de filtrado directo de epifluorescencia)	Bulbos
DNA (ácido desoxiribonucleico)	Frutos cítricos
Germinación	Pollo, pescado
Inmunoquímica (ELISA)	Especias, pollo,
GNB (cuenta de bacterias gram negativa)	

Debe incluirse en la normativa mexicana el aspecto importante de los métodos de detección para los distintos productos comestibles, aplicables a los alimentos importados y a los procesados en el país. En la Comunidad Europea, en la última década se han desarrollado y se están aplicando

diversos métodos físicos, químicos y biológicos para la detección de alimentos irradiados. En México, se pueden adaptar a las circunstancias y tipo de alimentos, primero a los que son de alto consumo social y enseguida aplicarse a los de menor consumo o de exportación. Los métodos que se utilizan en la detección de los alimentos procesados por radiación o que se sospecha de ello, se enlistan en la tabla 1.1. (Delinceé, 2002 y 1998).

Los componentes que imparten el sabor a las hierbas y especias son aceites esenciales, pero la mayoría de estos aceites son sensibles a la temperatura, lo que complica su tratamiento con calor o vapor de agua, por ello, una buena alternativa es el proceso por radiación y mejor aún si son alimentos deshidratados. Entre las diversas hierbas y especias que son tratadas por radiación para su consumo, están la albahaca, alcaravea, cebolleta, curry, hinojo, enebro, jengibre, cáscara del limón, nuez moscada molida, cúrcuma, paprika, sabia, tomillo, canela, pimienta, orégano, hojas de hierbabuena, manzanilla, etc. cuyas dosis varían de 2 a 10kGy. Debido a la enorme importancia de los alimentos, ha venido siendo de interés la identificación, así como el estudio del comportamiento a las radiaciones de los minerales presentes.

1.4 Fracción mineral de los alimentos

Los alimentos contienen sólidos inorgánicos de origen natural, a los cuales se les denomina minerales (cuarzos y feldespatos) que se van adhiriendo por la acción del viento en tallos, raíces, hojas y flores. Estos minerales pueden ser portadores de información relativa a procesos de tratamiento a los que han sido sometidos, lo cual es de utilidad para establecer parámetros que sirvan en la identificación de alimentos irradiados.

Gracias a la presencia de las fracciones minerales, el método físico de termoluminiscencia (TL) es una alternativa de identificación para ciertos alimentos irradiados, sobre todo de especias, condimentos y hierbas deshidratadas. Esta técnica del estado sólido se basa en el fenómeno TL y tiene la ventaja de permitir la detección aun en tiempos largos (años) o bien, cuantificar la dosis retrospectiva. Tal fenómeno TL está estrechamente relacionado con la existencia de los defectos (impurezas, iones intersticiales, vacancias, defectos lineales, etc.) en los poliminerales (cuarzo y feldespatos principalmente). Los defectos se estabilizan y bajo una estimulación térmica u óptica emiten la luminiscencia. De esta forma, los defectos son componentes inorgánicos constitutivos de los alimentos, responsables de las emisiones luminiscentes. Dichas emisiones se logran mediante estimulación térmica controlada, que conforman las conocidas como curvas de brillo o señales que tienen una forma definida, cierto ancho de banda y uno o varios máximos de temperatura que depende del tipo y proporción de la composición de los poliminerales (Cruz-Zaragoza, et al, 2012).

Entre los diferentes tipos de minerales inorgánicos que se encuentran en las especias y hierbas, están comúnmente el cuarzo y la familia de feldespatos, acompañados de iones impurezas que pueden ser elementos nativos incrustados en sus redes reticulares y que les confieren características físicas y químicas propias (Deer, et al, 1992). Entre las impurezas pueden estar los elementos nativos, óxidos y otros grupos, que se mencionan brevemente a continuación.

Elementos nativos: Conjunto de elementos metálicos y no metálicos que pueden presentarse en la naturaleza de las rocas. El hecho más sobresaliente de los elementos nativos es que la estructura está formada solamente por una clase de átomos: Por ejemplo, oro (Au), plata (Ag).

Óxidos: Conjunto de minerales formado por combinación del oxígeno con varios cationes, por ejemplo la periclase (MgO) y el corindón (Al₂O₃).

Otros grupos de minerales presentes son sulfuros: galena (PbS), pirita (FeS₂), haluros; halita (NaCl), fluorita (CaF₂), hidróxidos; gibosita (Al(OH)₃), carbonatos y nitratos; calcita (CaCO₃), magnesita (MgCO₃), entre otros más.

Una clasificación general de los minerales inorgánicos terrestres más comunes que acompañan a los alimentos son los silicatos. Este es un grupo importante de óxidos conformado principalmente por el silicio.

El silicio y el oxígeno pueden formar diferentes tipos de óxidos y cada uno de ellos con una estructura geométrica característica y también propiedades específicas.

Los silicatos representan la combinación del silicio con átomos de oxígeno para formar unidades estructurales de tetraedros de SiO₂ solas o combinadas entre si. Son el grupo de minerales más abundantes en la corteza terrestre (aproximadamente 95%), las estructuras de los silicatos están basadas en los grupos aniónicos tetraédricos (SiO₄) estos grupos pueden presentarse en una estructura de forma aislada (nesosilicatos) o unidos entre si por compartición de un vértice de oxígeno formando unidades dobles (sorosilicatos), ciclos (cilcosilicatos), cadenas (inosilicatos), planos (filosilicatos) o entramados tridimensionales (tectosilicatos). Los silicatos son clasificados de acuerdo al tipo o unidad estructural que forman las unidades tetraédricas (figura 1.3 y tabla 1.2) (Hurlbut, 1996).

Tabla 1.2. Clasificación de minerales

Tipo de unidad presente	Clasificación	Material representativo
Tetraedros aislados	Nesosilicatos	Olivino
Tetraedros dobles	Sorosilicatos	Epidota
Tetraedros cíclicos	Ciclosilicatos	Berilo, turmalinas
Cadenas simples	Ionosilicatos	Piroxenos
Cadenas dobles		Anfiboles
Planos tetraedros	Filosilicatos	Micas
Tetraedros tridimensionales	Tectosilicatos	Cuarzo, plagioclasa, feldespatos

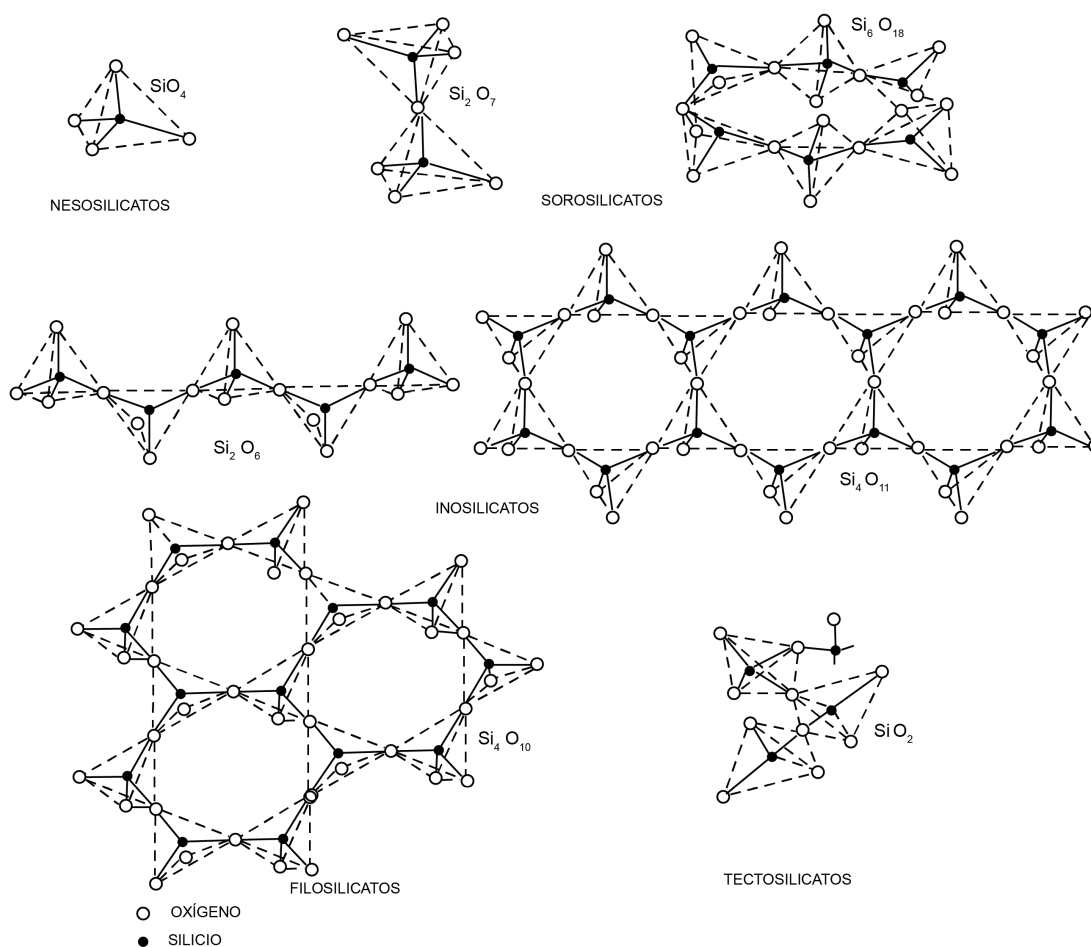


Figura 1.3 Estructura cristalina de los silicatos

a) Tectosilicatos

Los tectosilicatos están formados por estructuras tridimensionales de tetraedros. Los tetraedros de SiO_2 actúan como unidades independientes dentro de la estructura de los silicatos. Un mineral común, el olivino $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$ tiene una estructura de este tipo y es un ejemplo del grupo estructural conocido como neosilicato (unidades tetraédricas independientes). El tetraedro de SiO_4 está enlazado en varias direcciones compartiendo dos o más de sus átomos de oxígeno entre unidades adyacentes. Por ejemplo, en el cuarzo (SiO_2) cada átomo de oxígeno es compartido por dos tetraedros en un armazón tridimensional. La relación Si:O es 1:2 y todas las exigencias

electrostáticas quedan satisfechas sin necesidad de la presencia de otros iones, lo que le confiere una gran estabilidad electrónica.

b) Cuarzo

El cuarzo es el mineral más común en la superficie terrestre. Se encuentra en casi cualquier ambiente geológico y forma parte de la composición mineral de casi todas las rocas y es el que más se aproxima a un compuesto químico puro, ya que su estructura está formada exclusivamente por silicio y oxígeno. En su forma más pura, se forma el cristal de roca, un cuarzo completamente transparente.

El cuarzo (SiO_2) tiene una distribución de 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 es alto.

Existen dos modificaciones del cuarzo; el primer tipo α , se forma a temperaturas inferiores a 573°C y cristaliza en la clase trapezoédrica del sistema hexagonal, esta modificación es la más común. El segundo tipo se llama cuarzo β , se forma a temperaturas entre 573 y 870°C y al enfriarlo puede convertirse en cuarzo alfa. Estas modificaciones se califican frecuentemente como cuarzo bajo y cuarzo alto respectivamente; aunque existen otras modificaciones del cuarzo, como la tridimita (alfa y beta) y la cristobalita (alfa y beta) que pueden verse atacadas por una solución de hidróxido de potasio. Generalmente el cuarzo presenta impurezas que le proporcionan colores amarillo, rosa, rojo, verde, azul y negro, pero con algún tratamiento térmico desaparecen por recombinación de sus defectos (Preusser, 2009). (figura 1.4).

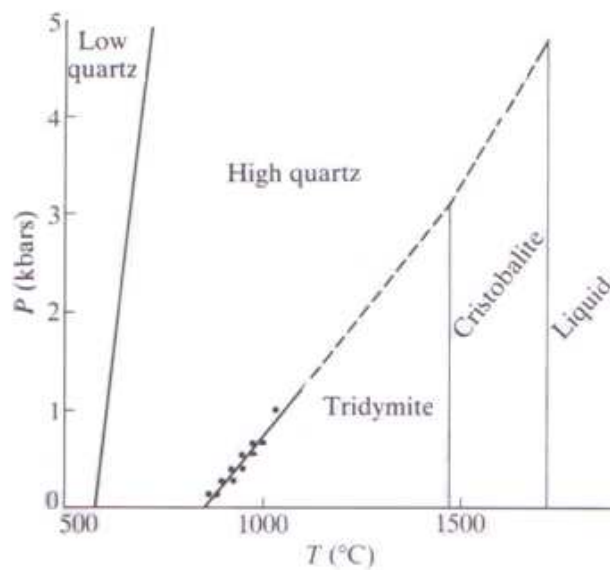


Figura 1.4 Diagrama de formación del cuarzo

Algunas variedades del cuarzo generalmente presentan luminiscencia, así como también propiedades piezoeléctricas (Cotton, 1991). Las impurezas que presenta generalmente son del tipo intersticial las cuales se alojan en el interior de la estructura al momento de su formación. Estas impurezas son las que confieren distintas tonalidades que presenta. Así, el cuarzo rosado se debe a pequeñas cantidades de Ti; el blanco lechoso, a diminutas gotas de fluido; la amatista, debe su color violeta a impurezas de hierro; pero el cuarzo ahumado debe su color no a las impurezas sino a la exposición de radiaciones ionizantes que provocan la liberación de Si de la estructura. Una característica física general del cuarzo es que es transparente a traslúcido y tiene una forma prismática con estrías paralelas a las aristas del prisma.

Existen otro tipo de tectosilicatos con estructura semejante a la del cuarzo, donde algunos átomos de silicio Si^{4+} han sido sustituidos por aluminio Al^{3+} ; sin embargo existe una diferencia entre la cantidad de cargas, por lo que debe ser compensada con alguna otra carga positiva, la cual es proporcionada por un catión.

En la fórmula general $XAl_{(1-2)}Si_{(3-2)}O_8$; X representa el catión sustituyente. La proporción entre aluminios y silicios puede ser de 1 a 3 o 2 a 2. Si hay un aluminio por cada tres silicios, los cationes que pueden estar presentes son el sodio (Na^+) o el potasio (K^+). Si la proporción entre aluminios y silicios es de dos a dos, entonces el catión sustituyente será el calcio (Ca^{2+}). Según el número de cargas a compensar, se producen combinaciones entre los tres cationes, de manera que neutralicen el total de cargas negativas.

c) Feldespatos

La estructura de los feldespatos puede ser considerada como derivada de las estructuras de SiO_2 por incorporación de aluminio (Al) en la red tetraédrica y por la incorporación de sodio (Na^+) o potasio (K^+) o calcio (Ca^{2+}) en los huecos disponibles. Cuando sólo un silicio (Si^{4+}) (por unidad de fórmula del feldespato) es sustituido por aluminio (Al^{3+}), la estructura puede neutralizarse por incorporación de un K^+ o un Na^+ . En general, se puede decir que si en la estructura base Si_4O_8 hay un intercambio de un silicio por un aluminio y con sustitución de un Na^+ o K^+ resultarán; $Na(AlSi_3O_8)$ y $K(AlSi_3O_8)$. 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+} .

De manera similar, si en la estructura base del Si_4O_8 ocurre un intercambio de un silicio por un par de aluminio y con sustitución de un Ca^{2+} se tendrá $Ca(Al_2Si_2O_8)$.

Algunos ejemplos de plagioclasas pueden ser: Bitownita, Labradorita, Anortita, Oligoclasa, etc. (figura 1.5). Después de mencionar a los diferentes tipos de feldespatos, se espera que conforme cambian los porcentajes de los sustituyentes (Ca^{2+} , Na^+ o K^+), el feldespato físicamente tendrá diferente forma y estructura, y entonces cambiarán sus propiedades, y por ende sus propiedades TL que nos referiremos más adelante, por lo tanto son de suma importancia estudiarlos en el contexto de los alimentos irradiados.

Las temperaturas y presiones ambientales del sitio donde se formaron los compuestos, definirán la composición, estructura y forma del mineral y generalmente se originan en las capas terrestres (corteza) de donde son incorporados a las plantas. De manera más específica, se mencionan a continuación cada uno de los feldespatos:

Feldespatos alcalinos. Son aquellos en los que sólo hay un aluminio por cada tres silicios, por lo que los huecos están ocupados por los cationes Na^+ y K^+ indistintamente. Sin embargo puede haber feldespatos puramente potásicos llamados ortoclasa (KAlSi_3O_8) y feldespatos puramente sódicos, llamados albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$).

Plagioclasa. En el caso de las plagioclasas se producen mayor cantidad de sustituciones de silicio por aluminio, a razón de 2 a 2. Por esta razón, es necesaria una mayor cantidad de cationes para compensar las cargas negativas. Lo cual puede hacerse aumentando el número de cationes monovalentes o introduciendo cationes divalentes como el Ca^{2+} , si se introducen iones Ca^{2+} se da origen a otro tipo de mineral conocido como anortita $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$.

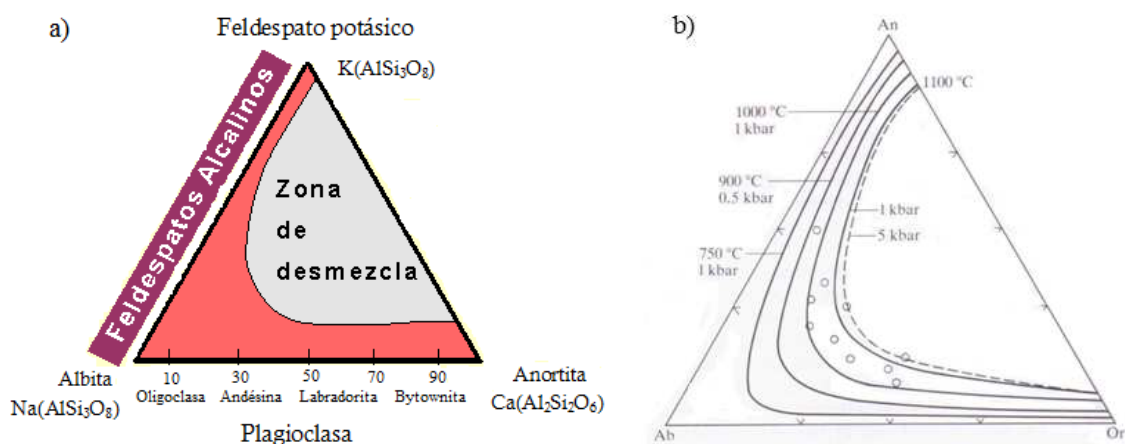


Figura.1.5 Diagrama del feldespato a) Fases de mezcla de feldespatos
 b) Isothermas de distribución y formación de los diferentes tipos de feldespatos

En general, los silicatos y entre ellos los cuarzos, debido a la complejidad de sus composición, tienden a presentar emisiones termoluminiscentes complejas, es decir, curvas de brillo de bandas anchas y dependiendo de la composición del compuesto ternario o binario suelen presentar uno o varios máximos a lo largo de las curvas de brillo. Varios picos TL pueden dar información de la existencia del tipo de distribución de trampas (McKeever, 1980; Correcher, et al, 2004; Gómez-Ros, et al, 2006; Guzmán et al, 2011; Cruz-Zaragoza, et al, 2011b). Sobre las emisiones TL del cuarzo y feldespatos se discuten en la sección de resultados.

1.5 Caracterización de la fracción mineral

Dado que la detección de los alimentos depende del tipo de minerales que contiene es muy importante identificar los minerales presentes. La identificación de los poliminerales puede realizarse por métodos ópticos como absorción, emisión, excitación, y por microscopía electrónica de barrido o bien por técnicas de difracción como los rayos X (DRX) o electrones y espectroscopía como Raman y Resonancia Magnética Nuclear (RMN). Para el estudio de los poliminerales pueden utilizarse métodos espectroscópicos del estado sólido puesto que la teoría del estado sólido cristalino sigue siendo válida para la fase inorgánica policristalina como cuarzo y feldespatos con iones e impurezas.

La difracción de rayos X (DRX) permite identificar de manera cualitativa y cuantitativa los compuestos cristalinos debido a la dispersión de los rayos X por los iones o átomos de un sólido cristalino. (Cullity, 1978). Un patrón de difracción de rayos X es producido por interferencias de las ondas asociadas a los rayos X, el proceso se realiza cuando un haz de electrones acelerados desde el cátodo son frenados en el ánodo emitiendo así rayos X, que al incidir en el blanco-objeto excitan a los átomos de este. La primera secuencia origina un espectro continuo mientras el segundo da origen a líneas agudas que se ubican en longitudes de onda bien definidas. La DRX es

un método para determinar longitudes de onda y ángulos de enlace de las moléculas de los compuestos generando espectros que muestran la densidad y longitud de onda del cristal que está emitiendo. Los patrones de difracción de rayos X son únicos para cada sustancia cristalina, por lo que es posible deducir el ordenamiento y finalmente la identidad química de una sustancia al hacer coincidir los espectros de la difracción con la de referencia que usualmente están en forma de bases de datos que tienen hoy día los equipos de difracción comerciales que normalmente tienen un monocromador de grafito y un filtro de Ni para la radiación Cu K α . Los patrones de DRX se comparan con los archivos de datos obtenidos de los polvos de difracción de los compuestos cristalinos de interés. Mayor investigación de ello puede realizarse hoy en día utilizando métodos analíticos y numéricos vía programas de simulación.

1.6 Defectos en los sólidos cristalinos

La formación de un material sólido conduce, aunque no siempre, a la cristalinidad. En una estructura cristalina se tiene un modelo o patrón, que puede ser tan simple como un solo átomo o puede componerse de varias moléculas. En una estructura cristalina o cristal, el patrón puede repetirse una y otra vez a intervalos regularmente espaciados y con la misma orientación en tres dimensiones, frecuentemente tienen formas poliédricas características, limitadas por caras planas, y más aún muchas sustancias pueden arreglarse de miles de cristales diminutos. La mayoría de los materiales cristalinos son policristalinos (Agnar, 1971).

Un cristal contiene iones positivos y negativos que se mantienen juntos por atracciones electrostáticas. Los detalles de la ordenación dependen del equilibrio de las fuerzas atractivas y repulsivas, que incluye igualmente los efectos electrostáticos y el tamaño iónico (Sands, 1993).

a) Defectos en los cristales

Se ha considerado que un sólido está formado por átomos, moléculas o iones ordenadamente localizados en posiciones correspondientes en la red cristalina; lo que significa que, no tiene ningún defecto en su estructura, es decir, es un cristal ideal. En un cristal real siempre habrá defectos, es decir; vacantes, átomos sustitucionales o intersticiales, cargas atrapadas o defectos electrónicos. Muchos semiconductores se encuentran formados de silicio, en cuya forma cristalina pura no es conductor, pero si se encuentra presente un diminuto porcentaje de defectos de sustitución en la estructura o iones impurezas, la propiedad de conductividad del material cambia drásticamente. Por ejemplo, tan sólo 10 partes por millón de boro sustituidas en silicio puro incrementan la conductividad del sólido cristalino por un factor de 1000. Un átomo de boro lo hace sustituyendo un átomo de Si, pero, al hacerlo, se reduce el número de electrones en el sólido por 1. El electrón no apareado del átomo de silicio adyacente queda libre para conducir la electricidad. Una forma equivalente de establecer este hecho es considerar que la sustitución del átomo de silicio por un átomo de boro crea un electrón faltante, denominado hueco y este hueco es el que conduce la electricidad. Los semiconductores que se impurifican o dopan para reducir el número de electrones reciben el nombre de semiconductores tipo p, que, significa positivo (Ball, 2004).

De manera similar, la sustitución de un átomo con más electrones que un átomo de Si introduce electrones adicionales. Estos electrones en exceso pueden impartir también conductividad al cristal de Si. A consecuencia de los electrones adicionales en el defecto de sustitución, éstos reciben el nombre de semiconductores tipo n (negativo), de acuerdo con el argumento opuesto al que se aplicó en el caso del índice tipo p. La introducción intencional de defectos recibe el nombre de impurificación o dopado (Vij, 1998).

En un sólido pueden existir una amplia variedad de imperfecciones. Los defectos se pueden clasificar en dos categorías principales: defectos intrínsecos, inherentes al cristal de que se trata (no cambian la composición total y por ello también se conocen como defectos estequiométricos) y defectos extrínsecos, que se forman cuando un átomo extraño entra en la red.

Cuando los defectos afectan a los puntos o nodos de la red aleatoriamente distribuidos en la misma: son denominados defectos puntuales. Si los defectos reticulares afectan a todos los puntos o nodos situados en la misma dirección determinada, se denominan defectos lineales. Si afectan a todos los puntos o nodos localizados en un plano, entonces se denominan defectos planos. En un cristal real, se producen multitud de defectos de todos los tipos y son responsables en gran medida de las propiedades de los materiales cristalinos.

b) Defectos puntuales

El defecto puntual es el más simple, se presenta cuando simplemente un átomo no se encuentra en la posición que se espera. Este tipo de defecto recibe el nombre de vacancia (defecto Schottky). Cuando un átomo que se traslada a una posición intersticial también puede generar una vacancia, llamada defecto Frenkel. En otro tipo de defecto puntual, un átomo adicional está presente en la red cristalina y si este átomo se encuentra aprisionado por el resto de los átomos en la celda unitaria, entonces éste se comprime entre las posiciones normalmente ocupadas. Este tipo de defecto se denomina defecto intersticial. En el caso de que exista un átomo adicional Si, por otra parte, el átomo adicional es un átomo químicamente diferente, que ocupa el lugar de un átomo de la celda unitaria normal, entonces éste se considera un defecto de sustitución o ión sustitucional (Kittel, 1997) (figura 1.6).

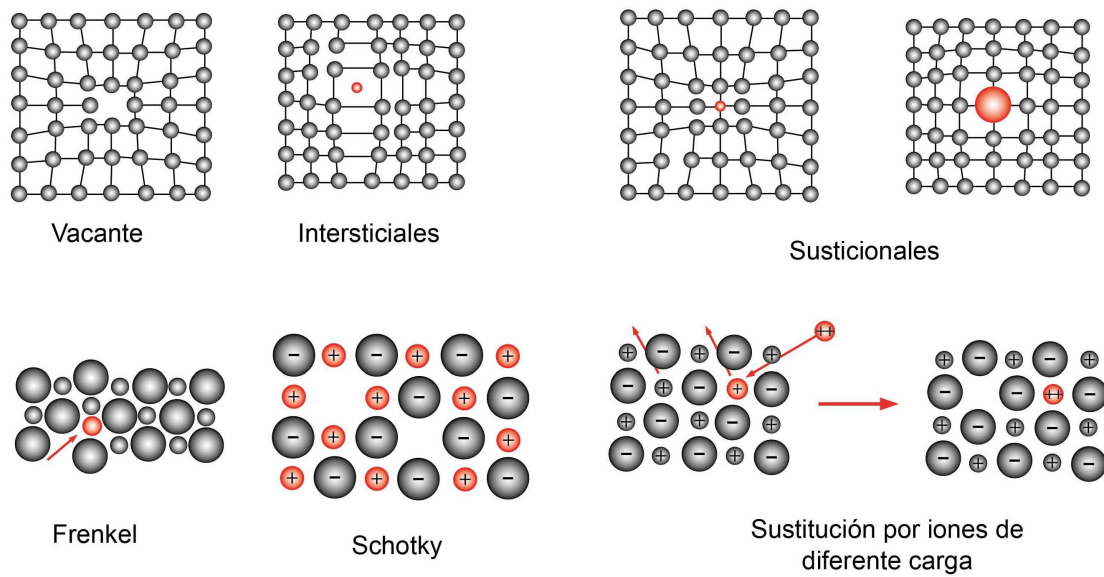


Figura 1.6. Defectos puntuales

Los defectos de línea y plano son más difíciles de ilustrar. Un tipo de defecto de línea se encuentra cuando una línea de átomos o de celdas unitarias comienza de pronto dentro de un cristal. Los defectos de plano normalmente se ven en las superficies de cristales o superficies de separación entre dos cristales pequeños en un trozo grande de material sólido (figura 1.7).

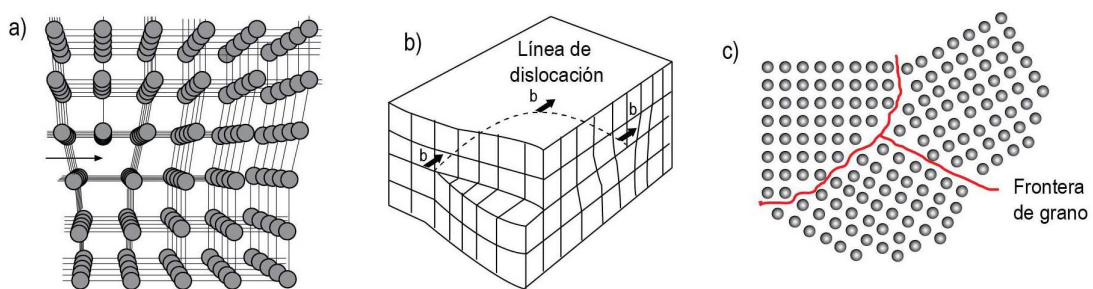


Figura 1.7. a) Defectos lineales; b) Defectos planares; c) Defectos de superficie de grano

Un material también puede presentar defectos provocados por su exposición a la radiación con partículas. Por ejemplo, vacancias de iones negativos son regiones de carga positiva localizada,

porque el ión negativo el cual normalmente ocupa el sitio fue desplazado y las cargas negativas de alrededor de los iones son neutralizadas.

Al exponer un cristal a la radiación ionizante como los fotones gamma, se genera una ionización y por ende una concentración de electrones y huecos. Esto es debido a que la energía en la que se encuentran los estados electrónicos en un sólido se caracterizan por bandas. En algunos sólidos los niveles energéticos de los electrones de valencia, de átomos en estado base, se dice que están localizados en una banda de energía llamada banda de valencia. Cuando los electrones adquieren mayor energía algunos de ellos podrían ser transferidos a una banda de nivel energético mayor denominada banda de conducción, dejando los correspondientes huecos en la banda de valencia. Entre la banda de valencia y la de conducción existe una región conocida como banda prohibida o gap. Acerca de la teoría de bandas del sólido nos referimos más adelante.

1.7 Luminiscencia

La luminiscencia es la emisión de luz a partir de un sólido llamado fósforo. Esta emisión de luz es el resultado de la liberación de energía almacenada en el sólido, a través de algún tipo de excitación del sistema, la cual puede ser luz visible, infrarroja (IR), ultravioleta (UV) o radiación ionizante. Este proceso se lleva a cabo en dos etapas:

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

La habilidad de un sólido para emitir luminiscencia es debido a la presencia de activadores, defectos o impurezas dentro de la estructura propia del sólido. La incorporación de un átomo activador impureza en un sólido cristalino, es para crear subniveles de energía en el gap. La tabla 1.3 enlista algunos tipos de luminiscencia con el prefijo de acuerdo al método de excitación.

Tabla 1.3. Fenómenos de luminiscencia y métodos de excitación (Furetta, 2003)

Fenómeno de Luminiscencia	Métodos de excitación
Bioluminiscencia	Energía de reacciones bioquímicas
Cátodoluminiscencia	Rayos catódicos
Quimioluminiscencia	Energía de reacciones químicas
Electroluminiscencia	Campo eléctrico
Fotoluminiscencia	Fotones ópticos (UV, luz Vis, IR)
Triboluminiscencia	Fricción
Sonoluminiscencia	Ondas de sonido
Termoluminiscencia	Radiación ionizante, UV y luz Vis.

La luminiscencia puede explicarse mediante dos fenómenos, la fluorescencia y fosforescencia.

a) Fosforescencia

El fenómeno de fosforescencia ocurre cuando la luz es emitida por tiempo más largos 10^{-8} s por lo que es observable aún después de retirar la fuente de excitación. El tiempo de decaimiento de la fosforescencia es dependiente de la temperatura. La figura 6 muestra que este fenómeno inicia cuando un electrón es excitado (esta excitación puede ser por radiación ionizante) y pasa del estado basal E_0 al estado metaestable E_m (trampa para electrón), en el cual el electrón queda atrapado y puede mantenerse en ese estado por tiempo indefinido, hasta que una nueva estimulación lo libere de la trampa y regrese nuevamente al estado basal E_0 (figura 1.8).

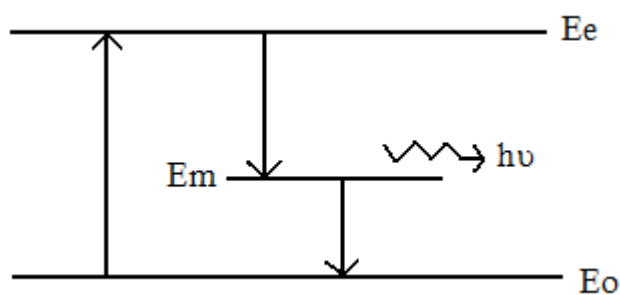


Figura 1.8. Fenómeno de fosforescencia

E_e es el estado excitado; E_o es el estado basal; E_m es el estado metaestable; $h\nu$ es el fotón de luz

Los estados metaestables son debidos a las imperfecciones del cristal las cuales sirven como trampas que pueden atrapar y mantener durante largos periodos de tiempo a los portadores de carga, electrones o huecos liberados por radiación ionizante y como centros luminiscentes.

b) Fluorescencia

Fluorescencia puede ser definida como la luminiscencia cuando la luz es emitida en un tiempo no mayor de 10^{-8} s después de la absorción de la radiación. Esto significa que la fluorescencia es un proceso luminiscente en el cual la luz persiste sólo durante el tiempo que la excitación continua. El tiempo de decaimiento de fluorescencia es independiente de la temperatura y es determinado por la probabilidad de transición de estado excitado E_e al estado basal E_o (figura 1.9).

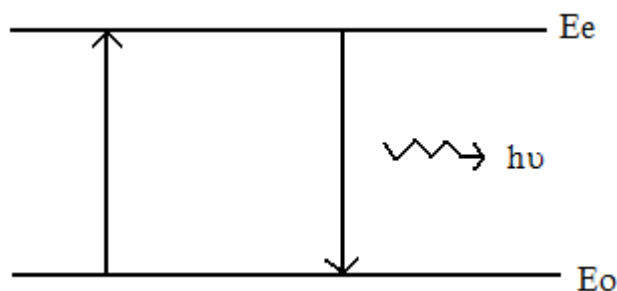


Figura 1.9. Fenómeno de fluorescencia. E_e es el estado excitado, E_o es el estado basal, $h\nu$ es el fotón de luz.

La fluorescencia y fosforescencia son procesos de emisión de fotones que ocurren durante la relajación molecular de los estados electrónicos excitados. Este proceso involucra las transiciones entre los estados electrónicos y vibracionales de moléculas poliatómicas fluorescentes. A nivel molecular, una transición electrónica siempre irá acompañada de transiciones vibracionales que a su vez van acompañadas de rotacionales. Si el electrón que promociona no varía su spin, el número cuántico de spin total permanece igual a cero ($S = \sum s_i$, con $s_i = +1/2$ ó $-1/2$). La multiplicidad de spin ($M = 2S + 1$) en ambos estados, tanto fundamental como excitado, es igual a 1, por tanto todos estos estado son estados singulete (usualmente se denota como S_0 el estado

fundamental y S1, S2, S3... para los siguientes estados excitados). Si por lo contrario, el electrón promocionado cambia su spin, el momento angular total de spin es 1 y su multiplicidad 3, el estado excitado que produce la transición es un estado triplete. De acuerdo con la regla de Hund, para una misma configuración electrónica, el estado triplete tiene menor energía que el correspondiente singulete.

1.8 Teoría de bandas

Tanto la fluorescencia como la fosforescencia se explican a través del modelo de bandas en sólidos. En un material cristalino existen bandas de energía donde los electrones se mueven libremente, es decir, estas bandas son el resultado de la superposición de los niveles atómicos de los átomos que constituyen un cristal. Cuando los átomos individuales se acercan para formar el cristal, se colocan en un arreglo periódico formando una red cristalina donde sus niveles de energía atómicos interactúan entre sí, dando lugar a bandas de energía.

La diferencia de energía existente entre el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción se le llama banda prohibida (banda gap). Así, para que un material pueda conducir electricidad los electrones de valencia tienen que saltar a la banda de conducción por lo que requieren cierta energía como mínimo, la cual es del orden de unos cuantos eV. Un semiconductor tiene un banda gap pequeño de alrededor de 1eV, de tal manera que los electrones pueden saltar a la banda de conducción con la energía térmica pueden recibir de sus alrededores. Al saltar un electrón a la banda de conducción, deja un estado vacío en la banda de valencia que se denomina "hueco". Los huecos pueden tratarse como partículas con carga contraria a los electrones. Es por esto que en un semiconductor puede haber flujo de electrones en la banda de conducción y de huecos en la banda de valencia.

Una ilustración simple de los orígenes atómicos de algunos anchos de banda de energía prohibida (banda gap) se da con un ejemplo de una cadena lineal de átomos en los cuales a cada átomo está asociado con dos estados. Un semiconductor es un material que se comporta como conductor o como aislante dependiendo del campo eléctrico en el que se encuentra.

Los cristales por lo general presentan características de aislantes, es decir, la zona de separación entre la banda de valencia y la banda de conducción, es muy grande respecto de los semiconductores.

La banda de valencia está llena de electrones mientras que la banda de conducción está vacía; y la energía necesaria (E_g) para atravesar la banda gap es grande como para que los electrones migren de una banda a la otra de manera natural (figura 8). Sin embargo, cuando hay presencia de defectos o impurezas en el cristal se rompe la periodicidad de la estructura cristalina y se generan subniveles que hacen posible el paso de los electrones a la banda gap.

Todos los trabajos de investigación realizados a principios del siglo pasado han ayudado a desarrollar lo que ahora se conoce como mecánica cuántica, que permite determinar y conocer las características electrónicas de los materiales y hace posible entender el porqué los metales son buenos conductores de electricidad y de calor. La configuración de las últimas bandas de energía son las de mayor interés en la conductividad eléctrica. Si la banda más externa no está completamente llena se denomina banda de conducción, pero si está llena se denomina banda de valencia. La diferencia que existe entre la banda de valencia y la banda de conducción se le conoce como banda gap. La banda gap es un intervalo de energía en la cual no caen las bandas de energía, éstos no sólo son importantes por las propiedades eléctricas y ópticas que comunican a los materiales, sino también en la estabilidad de la estructura cristalina (Sutton, 1993).

La figura 1.10 muestra los cambios en los niveles de energía del electrón de un conjunto infinito de átomos en un cristal. Cuando los átomos están separados, los dos estados de valencia de cada átomo no interactúan con los estados de otros átomos. Pero cuando los átomos se acercan hay una probabilidad finita de que un electrón brinque de un átomo al siguiente y se produzca la formación de la banda.

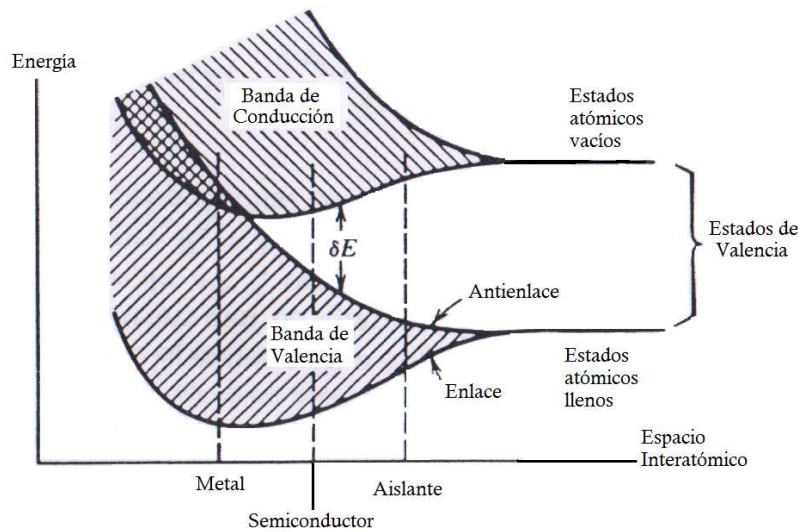


Figura 1.10 Modelo de bandas en un sólido aislante.

1.9 Luminiscencia térmicamente estimulada (TL)

La termoluminiscencia o luminiscencia térmicamente estimulada (TL) es un caso de fosforescencia, consiste en la emisión de luz cuando se calienta el material previamente irradiado. Al ionizar los átomos o moléculas y al excitarlos térmicamente adquieren la suficiente energía para liberarse de las trampas. Los electrones y huecos libres migran por medio del sólido y se deshacen de su energía a través de procesos de relajación o recombinación que dan como resultado la salida de fotones del sólido.

La luz emitida por el material es detectada en función de la temperatura y la gráfica resultante es una curva de brillo, la cual representa las distintas recombinaciones de los pares electrón-hueco que almacenados en el sólido en distintas trampas tienen lugar cuando al sistema se le incrementa la temperatura.

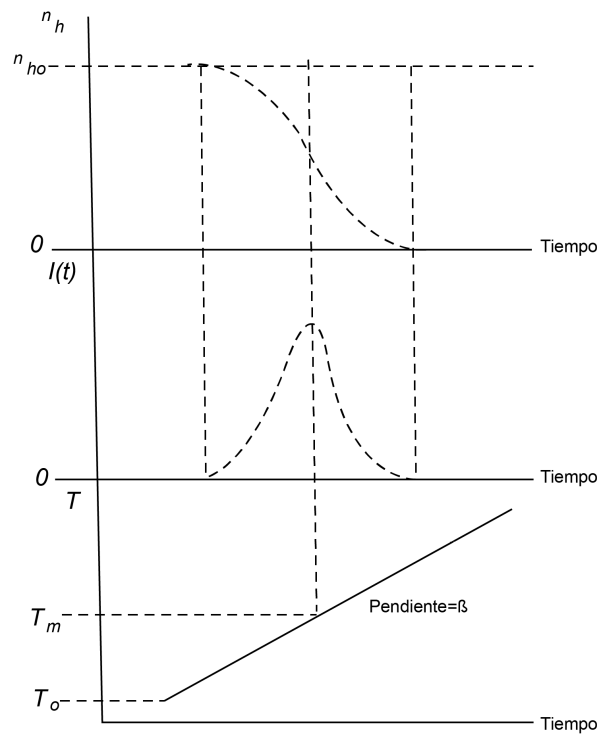


Figura 1.11 a) Disminución del número de huecos atrapados en los centros de recombinación, en función del tiempo; b) Intensidad TL en función del tiempo de calentamiento; c) Incremento de la temperatura durante el calentamiento de la muestra (McKeever, 1985)

Una curva de brillo puede tener uno o varios picos, dependiendo del número de trampas en diferentes niveles de energía que contenga el material. La figura 1.12 presenta una curva de brillo de la pimienta negra, la cual muestra más de un pico, siendo los de baja temperatura los más susceptibles a desaparecer. En el capítulo III se analiza con mayor detenimiento este caso y se explica porqué los picos de baja temperatura desaparecen.

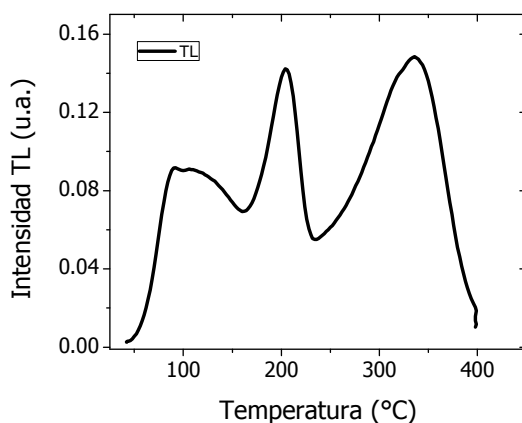


Figura 1.12. Curva de brillo compleja de los poliminerales de pimienta negra mexicana con granos de 53 μ m.

La absorción de la radiación ionizante en un material es proporcional con la intensidad termoluminiscente debido al llenado de niveles de energía con electrones atrapados. Así, la curva de brillo de un sólido cristalino es el resultado de la competencia entre trampas llenas por el efecto de la radiación y el vaciado de las trampas por excitación térmica. Un modelo que permite explicar la transición de los electrones por la banda gap es el propuesto por Mayhugh en 1970 (McKinlay, 1981) para explicar el proceso TL del LiF:Mg:Ti. El Mg y el Ti actúan como impurezas en el cristal del LiF (figura 1.13).

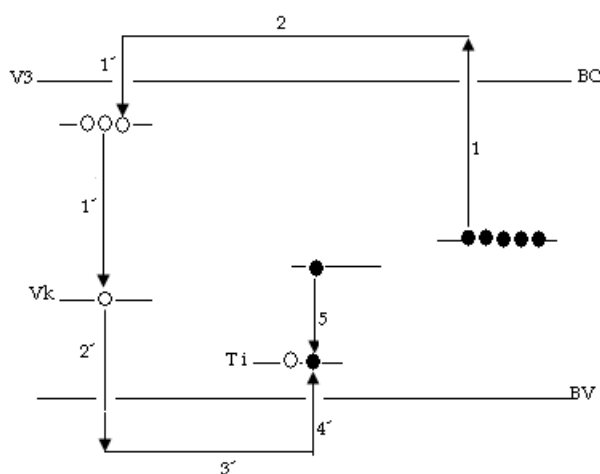


Figura 1.13. Modelo propuesto por Mayhugh para explicar el proceso TL del LiF:Mg:Ti (McKinlay, 1981)

El LiF:Mg:Ti calentado a temperaturas mayores a 200 C, los electrones son liberados de las trampas asociadas con picos cercanos a esa temperatura (1). Los electrones migran a través de la red, en términos de energía a la banda de conducción (2) y son finalmente atrapados en huecos en el centro V_k (1'). Este centro es térmicamente inestable a temperatura ambiente y los huecos son inmediatamente liberados a la red (2'). Los huecos migran a través de la red (3') después son atrapados en una trampa para hueco (4'); por otro lado, el electrón atrapado es liberado de su trampa se une al hueco atrapado en un centro de recombinación (5).

El fenómeno de termoluminiscencia puede explicarse en tres; la ionización y el atrapamiento de cargas son debidas a la radiación del material, la última (la recombinación) es causada por el calentamiento.

a) La ionización remueve un electrón de su banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC) dejando un espacio al cual se le llama hueco. Este hueco puede permanecer en la BV mientras que el electrón se desplaza en la BC. Posteriormente el electrón viaja por la banda de conducción hasta que queda atrapado en una trampa para electrón, paralelamente, el hueco también queda atrapado en una trampa para hueco.

b) El atrapamiento de las cargas ocurre cuando el electrón en vez de regresar a la BV cae en una trampa en la región del gap. Dependiendo de su profundidad, es decir, de la energía de activación, al electrón podrá permanecer en ella durante cierto ~~un~~ tiempo. Por su parte, el hueco viaja por la banda valencia y después es atrapado en una trampa para hueco, en la cual se mantiene hasta recombinarse con un electrón (figura 1.14).

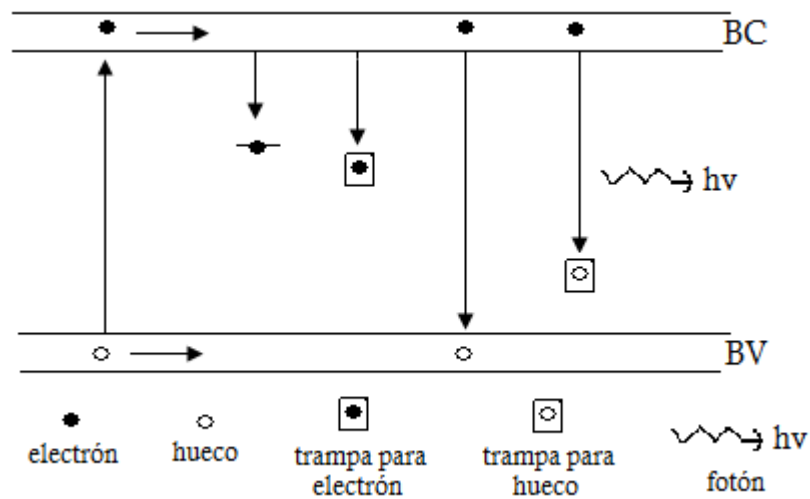


Figura 1.14. Mecanismo de luminiscencia durante la radiación del material (Furetta, 2003)

c) Para liberarse de la trampa, el electrón debe adquirir suficiente energía. Es decir, el tiempo de permanencia del electrón en una trampa depende de la temperatura de esta. El electrón se liberará al alcanzar un estado de agitación térmica para vencer la barrera de potencial de la trampa. Cuando el material se calienta gradualmente el electrón abandona la trampa, viaja por la BC y posteriormente se recombina con los huecos atrapados produciendo fotones de luz (figura 1.15).

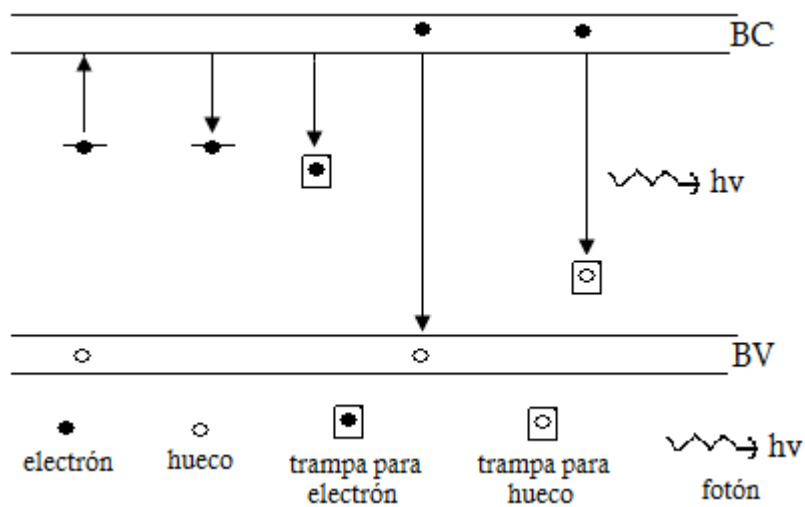


Figura 1.15. Mecanismo de luminiscencia durante el calentamiento del material

1.10 Parámetros cinéticos

Dado que la emisión termoluminiscente (TL) está asociada a las trampas que retienen a los electrones y huecos generados por radiación, es importante conocer la energía necesaria para liberar a los electrones de sus trampas y que posteriormente puedan formar el par electrón-hueco. Estos parámetros cinéticos relacionados con las trampas y característicos de los materiales se explican a continuación.

a) Energía de activación E

Las trampas responsables de las emisiones TL, están asociadas con su posición en el gap y con la energía que permite la retención de las cargas en ellas. Una trampa superficial (cercana a la banda de conducción) presenta menor energía y por lo tanto los portadores de carga que se encuentren atrapados en ella serán los primeros en ser liberados cuando el material es apenas estimulado térmicamente. Pero cuando la trampa es más profunda (alejada de la banda de conducción), el material deberá ser calentado a altas temperaturas para que los portadores de carga sean liberados, es decir, se necesitará mayor energía.

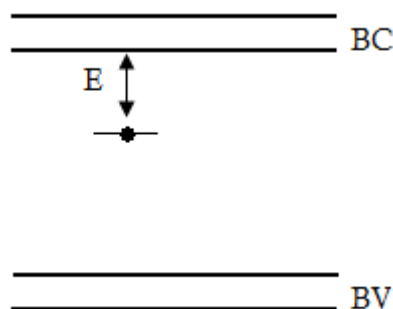


Figura 1.16. Modelo TL de energía de activación.

En la figura 1.16, E se refiere a la energía de activación térmica requerida para liberar un electrón atrapado. De acuerdo a la distribución Maxwelliana de la energía, la probabilidad p por unidad de tiempo de que se produzca una excitación térmica desde la trampa depende de la temperatura de forma exponencial, esto es, que un electrón atrapado escape de la trampa puede expresarse entonces como

$$p = s \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (1)$$

donde E es la profundidad de la trampa (eV); k es la constante de Boltzman (8.617×10^{-5} eV/K); T es la Temperatura absoluta (K) y s es el factor de frecuencia (s^{-1}).

Un cristal impurificado o material complejo puede contener diversos tipos de trampas y centros luminiscentes, si la energía E es varias veces mayor que kT , entonces el electrón puede permanecer en la trampa por un largo periodo de tiempo, hasta que haya un agente externo como la luz o calor que pueda excitarlo y liberarlo para llevarlo hacia la banda de conducción. De aquí que dependiendo del tipo de excitación (luz o calor) se puede obtener cierto tipo de emisión luminiscente, pudiendo ser termoluminiscencia o luminiscencia ópticamente estimulada.

b) El factor de frecuencia s

El factor de frecuencia s se refiere a la frecuencia de intento de escape de las cargas atrapadas para liberarse de la trampa en la que se encuentran y es interpretado como el número de veces por segundo que un electrón interacciona con la red cristalina.

El valor mínimo de s debe ser similar a la de la frecuencia vibracional de la red, es decir de 10^{12} a $10^{14} s^{-1}$. Randall y Wilkins en 1945 (Randall, 1945) propusieron la trampa como una barrera de potencial y s es el producto entre la frecuencia con la cual los electrones atrapados interaccionan

con las barreras del potencial y el coeficiente de reflexión. De acuerdo a esta definición, se puede esperar que sea del orden de la frecuencia vibracional de la red del cristal aproximadamente 10^{12}s^{-1} .

c) Cinética de primer orden

Las curvas de brillo son una representación gráfica de la recombinación de los defectos en los monominerales. Randall y Wilkins (Randall, 1945) propusieron un modelo matemático sencillo para caracterizar un pico bien definido que conforma a una curva de brillo, haciendo las siguientes consideraciones:

1. La irradiación del sólido debe de ser a una temperatura específica para que no se presente liberación de los electrones.
2. El aumento de la temperatura debe ser a una rapidez constante de calentamiento

$$T = T_0 + \beta t$$

Si la primera mitad de la curva de brillo aumenta exponencialmente y la segunda disminuye rápidamente al aumentar la temperatura se forma una curva asimétrica y se dice que la cinética que presenta es de primer orden. La teoría de Randall y Wilkins establece una cinética de recombinación de primer orden y un solo tipo de trampa, así que la intensidad TL es proporcional a la rapidez de desatrapamiento y se puede describir como:

$$I = -\frac{dn}{dt} = s \exp\left[-\frac{E}{kT}\right] n \quad (2)$$

donde n es la concentración de electrones atrapados a un cierto tiempo t .

Si se considera que la muestra de material puede calentarse gradualmente de manera lineal para obtener las recombinaciones de los defectos, y con ello las curvas de brillo, la razón de calentamiento lineal es de la forma:

$$\beta = \frac{dT}{dt} \rightarrow dt = \frac{dT}{\beta} \quad (3)$$

e integrando la ecuación (2) se obtiene:

$$\int_{n_0}^n \frac{dn}{n} = - \int_{T_0}^T s \exp\left[-\frac{E}{kT}\right] \frac{dT}{\beta} \quad (4)$$

$$\log\left(\frac{n}{n_0}\right) = -\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left[-\frac{E}{kT}\right] dT \quad (5)$$

$$n = n_0 \exp\left[\left(-\frac{s}{\beta}\right) \int_{T_0}^T \exp\left[-\frac{E}{kT}\right] dT\right] \quad (6)$$

donde n_0 es el número de electrones atrapados al tiempo $t=0$, sustituyendo la ecuación (6) en la (2), la intensidad TL estará dada por:

$$I(T) = -\frac{dn}{dt} = s \exp\left[-\frac{E}{kT}\right] n = n_0 s \exp\left[-\frac{E}{kT}\right] \exp\left[\left(-\frac{s}{\beta}\right) \int_{T_0}^T \exp\left[-\frac{E}{kT}\right] dT\right] \quad (7)$$

Esta expresión puede ser evaluada por medio de integración numérica y genera un pico de brillo como el de la figura 1.17, con una intensidad máxima I_M a una temperatura máxima T_M .

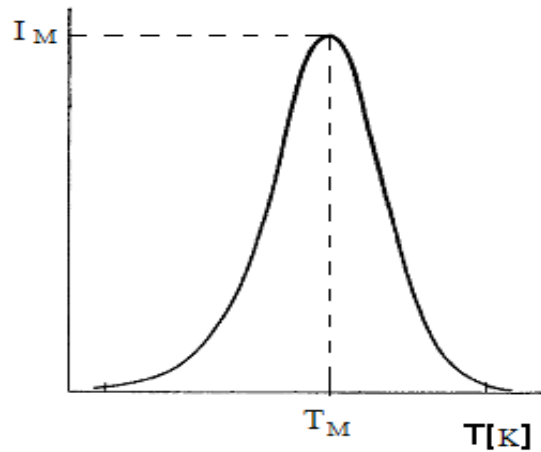


Figura 1.17. Curva de brillo característica de una cinética de 1er orden

En realidad, los modelos de recombinaciones son más complejos que el simple propuesto para la cinética de primer orden, aunque frecuentemente tal suposición funciona muy bien para ciertos tipos de curvas de brillo que se obtienen de los materiales sólidos cristalinos principalmente con un solo tipo de trampas. En realidad, en el modelo deben incluirse también las probabilidades del llenado de trampas así como las posibilidades de re-atrapamiento, además de la existencia de aquellas trampas desconectadas térmicamente. Un modelo siguiente al de cinética de primer orden, considera algo más, la liberación desde las trampas y el reatrapamiento de cargas y fue propuesto como modelo TL para la cinética de segundo orden.

d) Cinética de segundo orden

Al considerar la misma probabilidad de reatrapamiento que la de recombinación de los portadores de carga, se tiene una curva de brillo simétrica, y se considera que se tiene una cinética

de segundo orden. En 1948 Garlik y Gibson (Garlik, 1948) presentaron un modelo matemático que explicaba este caso, y se puede describir como:

$$\frac{dn}{dt} = -s' \exp\left[-\frac{E}{kT}\right] n^2 \quad (8)$$

donde $s'=s/N$ es el factor preexponencial [cm^3/s] y N es la concentración de trampas disponibles para electrones. La cual es diferente a la utilizada para una cinética de primer orden donde la probabilidad de recombinación es igual a 1 y por lo tanto no se considera reatrapamiento posible. Integrando la ecuación 8 y considerando la rapidez de calentamiento

$\beta = \frac{dT}{dt} \rightarrow dt = \frac{dT}{\beta}$ se obtiene:

$$\frac{dn}{n^2} = -\frac{s}{\beta} \exp\left[-\frac{E}{kT}\right] dT \quad (9)$$

Por lo tanto,

$$\int_{n_0}^n \frac{dn}{n^2} = -\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left[-\frac{E}{kT}\right] dT \quad (10)$$

así

$$\frac{1}{n_0} - \frac{1}{n} = -\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left[-\frac{E}{kT}\right] dT \quad (11)$$

$$n = n_0 \left[1 + \left(\frac{s n_0}{\beta}\right) \int_{T_0}^T \exp\left[-\frac{E}{kT}\right] dT \right]^{-1} \quad (12)$$

Sustituyendo la ecuación 12 en la 8, la intensidad TL en una cinética de segundo orden está dada por la siguiente ecuación:

$$I(T) = -\frac{dn}{dt} = -s' \exp\left[-\frac{E}{kT}\right] n^2 = \frac{n_0^2 s' \exp\left[-\frac{E}{kT}\right]}{\left[1 + \left(\frac{sn_0}{\beta}\right) \int_{T_0}^T \exp\left[-\frac{E}{kT}\right] dT\right]^2} \quad (13)$$

La figura 1.18 muestra las curvas de brillo características de una cinética de primer y segundo orden. Cabe decir, una curva de brillo puede ser compleja y presentar varios picos TL y en algunos casos, aproximarse con cinética de primer y segundo orden. Sin embargo, en una curva TL ancha donde los picos no son bien resueltos la cinética puede no obedecer a primer y segundo orden, entonces la cinética puede ser de orden intermedio, es decir, de orden general, lo cual se expone a continuación.

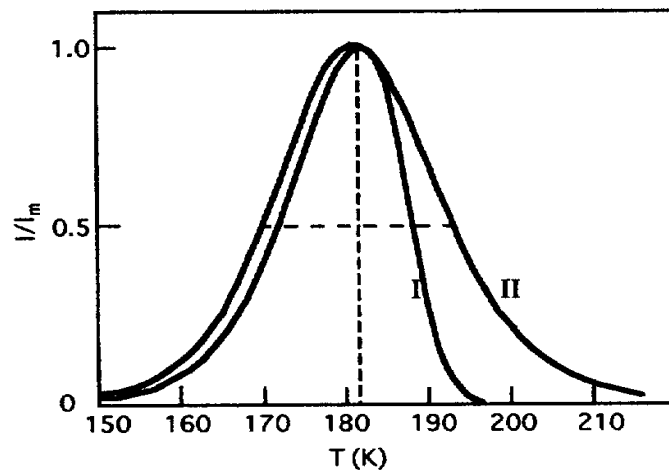


Figura 1.18. Comparación de las curvas de brillo con cinéticas de primer (I) y segundo orden (II).

e) Cinética de orden general

Cada pico TL en la curva de brillo está asociado a un tipo de trampa, por lo que la existencia de varios picos indican la presencia de distintas trampas o centros de recombinación con distintos valores de energías, cada uno de esos picos puede presentar un tipo de cinética diferente. Sin embargo, cuando las condiciones de primer y segundo orden no satisfacen la forma de una curva de brillo, se debe recurrir a un orden general el cual sirve para casos intermedios.

En 1964 May y Patridge (May, 1964) observaron que el KCl presentaba una cinética que no se ajustaba del todo a los modelos ya establecidos, lo que llevó a crear un modelo más complejo y permitiera explicar casos como este. En el modelo de orden general, supone que el número de portadores de carga presente en un solo nivel energético es proporcional a n^b , por lo tanto la probabilidad de escape está dada por la siguiente ecuación:

$$\frac{dn}{dt} = -s' \exp\left[-\frac{E}{kT}\right] n^b \quad (14)$$

Considerando la ecuación anterior se puede deducir la expresión de la respuesta TL para una

rapidez de calentamiento $\beta = \frac{dT}{dt} \rightarrow dt = \frac{dT}{\beta}$

$$\frac{dn}{n^b} = s \exp\left[-\frac{E}{kT}\right] \frac{dT}{\beta} \quad (15)$$

$$\frac{n^{1-b} - n_0^{1-b}}{1-b} = -\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left[-\frac{E}{kT}\right] dT \quad (16)$$

$$n^{1-b} = n_0^{1-b} \left[1 + \frac{sn_0^{1-b}}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left[-\frac{E}{kT}\right] dT \right] \quad (17)$$

Elevando ambos términos de la igualdad a $(1-b)^{-1}$ se tiene que:

$$n = n_0 \left[1 + \frac{s'}{\beta} (b-1) \int_{\tau_0}^T \exp\left[-\frac{E}{kT}\right] dT \right]^{\frac{1}{1-b}} \quad (18)$$

Donde $s' = sn^{b-1}$ y la intensidad TL está dada por:

$$I(T) = sn_0^b \exp\left[-\frac{E}{kT}\right] \left[1 + \frac{s'}{\beta} (b-1) \int_{\tau_0}^T \exp\left[-\frac{E}{kT}\right] dT \right]^{\frac{b}{b-1}} \quad (19)$$

Sustituyendo $sn^b = s'n_0$ se obtiene la forma final de la expresión dada para la I(T):

$$I(T) = -\frac{dn}{dt} = s' \exp\left[-\frac{E}{kT}\right] n^b = s'n_0 \exp\left[-\frac{E}{kT}\right] \left[1 + \frac{s'}{\beta} (b-1) \int_{\tau_0}^T \exp\left[-\frac{E}{kT}\right] dT \right]^{\frac{b}{b-1}} \quad (20)$$

En general, la probabilidad de liberar un electrón desde la trampa está relacionada con la profundidad de la trampa (E), llamada energía de activación, y con la temperatura (T). Desde luego a partir de la emisión TL se pueden obtener los valores de los parámetros cinéticos asociados al material de interés, asumiendo ya sea un modelo de primer, segundo u orden general, y otros más complejos que escapan al objetivo de esta tesis. Una manera de resolver las ecuaciones de los modelos mencionados es mediante métodos numéricos que aunado a los de deconvolución de las funciones que describen a las curvas de brillo pueden resolverse muy bien considerando criterios de convergencia como el FOM (Figure of Merit) que al lograr un valor menor o igual a 5% se acepta como un valor adecuado del cálculo (Balian and Eddy, 1977).

En los materiales fósforos o luminiscentes, se buscan ciertas características deseables (no ideales) que puedan responder adecuadamente a la ionización de la radiación. En el presente caso, de los poliminerales naturales separados de las especias, se buscan propiedades de termoluminiscencia (TL) tales como la respuesta lineal a la dosis impartida, repetibilidad de las señales, efecto de la razón o tasa de dosis, pérdida de la señal en el tiempo, efecto del tratamiento térmico del material.

1.11 Propiedades TL del sólido

La respuesta TL puede verse modificada por diferentes factores, a continuación se explica la influencia de algunos de ellos sobre la señal TL.

Repetibilidad de las señales TL

La repetibilidad de un sistema TL es una propiedad dosimétrica que depende de la resistencia del material a irradiaciones continuas. Sin embargo también depende de la variabilidad del equipo lector y del detector. La metodología seguida para determinar la repetibilidad de las mediciones realizadas en este trabajo se especifican en el capítulo II Metodología.

Efecto de la dosis absorbida en la emisión TL

La dosis absorbida por el material tiene una gran influencia sobre la emisión TL. Diferentes autores (Kitis, et al, 2005; Cruz-Zaragoza, et al, 2006; Gómez-Ros, et al, 2006; Furetta, et al, 2007; Favalli, et al, 2006; Marcazzó, et al, 2012) han observado que al aumentar la dosis de exposición aumenta también la señal TL, sin embargo existe un punto de saturación del sistema donde la emisión se mantiene constante y posteriormente decae. Para observar este efecto en los materiales en estudio, las muestras fueron expuestas a diferentes dosis y se analizó la respuesta TL

en función de la dosis de exposición. El intervalo de dosis y las condiciones de irradiación para cada muestra, están especificadas en el capítulo II de esta tesis.

Efecto de la razón de dosis

Soika (Soika, et al, 2000) muestra que tanto la forma de la curva de brillo como la intensidad TL pueden variar no sólo debido a la composición química sino también en función de la razón de dosis absorbida que reciba el material. Dado el análisis TL de las muestras en estudio se realizó utilizando diferentes irradiadores, se realizó un estudio comparativo entre curvas de brillo obtenidas a una razón de dosis baja (0.509Gy/min) y las obtenidas a una razón de dosis alta (122.27Gy/min). La forma en que se realizaron las mediciones se encuentra especificada en el capítulo II y los resultados obtenidos de este análisis en el capítulo III de esta tesis.

Desvanecimiento de la señal TL

El material termoluminiscente puede mostrar cierta sensibilidad a la exposición de diferentes factores tales como la luz, el calentamiento de la muestra o incluso el transcurso de un intervalo de tiempo podría disminuir la señal TL y alterar las curvas de brillo. Marcazzó y col (Marcazzó, et al, 2012) mostraron la influencia que tiene la luz UV y el almacenamiento sobre la emisión TL del clavo y mejorana, especias cuya composición es mayoritariamente silicatos, similar a la pimienta negra y flor de jamaica, que fueron analizadas en esta tesis. En el capítulo II se especifican las condiciones para realizar este análisis, mientras que en el capítulo III se discute la influencia de estos factores específicamente en las muestras en estudio.

Efecto del blanqueo térmico

Otro factor que también influye en el comportamiento de la señal TL es el tratamiento térmico. El cual es uno de los procesos utilizados para disgregar a los agregados generados por las

impurezas. Este tratamiento se refiere al calentamiento del cristal y a continuación enfriarlo rápidamente. Al elevar la temperatura los dipolos comienzan a ser móviles y la distribución en el cristal se homogeniza. El enfriamiento provoca que los dipolos sean congelados y la estructura se estabilice. El procedimiento a seguir para el blanqueo térmico de los poliminerales utilizados en este trabajo se encuentra explicado en el capítulo II.

Métodos para evaluar los parámetros cinéticos

Existen diversos métodos para determinar los parámetros cinéticos E , s y b . en este trabajo se eligieron 2 métodos; el de “levantamiento inicial” (Initial Rise Method, IRM) y el de deconvolución de las curvas de brillo.

Método de levantamiento inicial

La energía asociada a las trampas, también conocida como energía de activación, puede determinarse por el método de levantamiento inicial (IRM, por sus siglas en inglés), propuesto por Garlick y Gibson (Garlick & Gibson, 1948). Dicho método se basa en el análisis de la curva de brillo, considerando aproximadamente el 15% inicial de la curva en la región de menor temperatura, asumiendo que en esta región la cantidad de portadores de cargas atrapados es constante y por lo tanto la dependencia con la temperatura es despreciable (Furetta, 2003).

Para obtener el valor de la energía de activación por el método IRM, se considera:

$$I(T) \propto e^{-E/kT} \quad (21)$$

donde I es la Intensidad de la señal TL y k es la constante de Boltzman (8.617×10^{-5} eV/K). E es la energía de activación a calcular mediante la pendiente de la recta que se obtiene al resolver la expresión (21) de manera gráfica.

Deconvolución

La deconvolución esencialmente es un proceso numérico con el cual se obtienen los parámetros cinéticos asociados a un pico TL. Este método se basa en los modelos matemáticos propuestos por Randall y Wilkins en 1945 (Randall & Wilkins, 1945) y Garlick y Gibson en 1948 (Garlick & Gibson, 1948) para las cinéticas de primer y segundo orden respectivamente, así como el propuesto por May y Patridge en 1965 para una cinética de orden general y las cuales se explicaron anteriormente.

Tmax-Tstop

Como se vio anteriormente, una curva de brillo puede presentar uno o varios picos, lo cual depende básicamente de la composición química del cristal y de los defectos contenidos en el mismo. Cuando el material en estudio contiene distintos tipos de trampas a diferentes profundidades genera una curva de brillo con más de un pico. El método Tmax-Tstop permite estimar el número de picos que conforman una curva. Este método involucra el calentamiento parcial de la muestra hasta una temperatura (Tstop) luego un enfriamiento a temperatura ambiente y después un recalentamiento hasta completar el resto la curva de brillo. La relación de los datos de la Tmax en función de la Tstop permite obtener una curva ascendente en forma de escalera, donde cada “escalón” debiera corresponder a un tipo de trampa con su respectiva energía de activación correspondiente al pico individual que debe encontrarse por debajo de la curva de brillo envolvente (McKeever, 1980).

Cuando la curva de brillo está conformada por un solo pico y el método de Tmax-Tstop se muestra como una línea recta, significa que el material en estudio tiene un solo tipo de trampa (figura 1.19a); si la curva de brillo aparece con más de un pico, se atribuye a que existe más de un tipo de trampas en el material y el gráfico de Tmax-Tstop se muestra como una escalera, donde

cada “escalón” se atribuye a un tipo de tramas presentes (figura 1.19b); sin embargo, pueden ocurrir traslapes de los picos lo cual indicaría que puede existir una distribución de trampas y el análisis se vuelve más complejo (figura 1.19c).

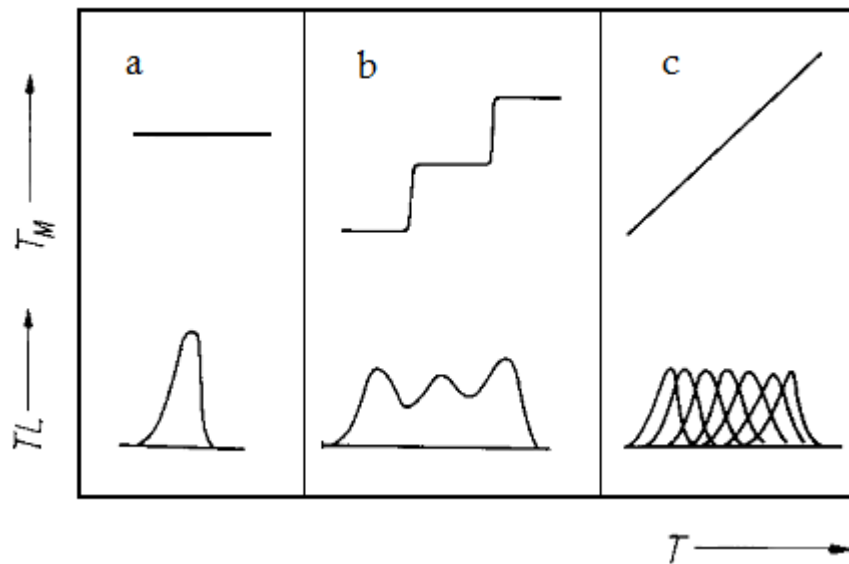


Figura 1.19. Representación gráfica del método T_{\max} - T_{stop} . a) Un sólo tipo de trampas, b) Más de un tipo de trampas, c) Distribución de trampas continuas

Debido a los posibles traslapes es importante realizar una serie de medidas TL utilizando el método T_{\max} - T_{stop} con el fin de tener valores de los posibles máximos de la temperatura de cada pico TL y son datos utilizados como de entrada o inicio al programa de deconvolución hasta lograr una convergencia cuyo FOM sea menor a 5% entre los datos calculados y los de la curva de brillo experimental.

Capítulo II

Metodología

Este capítulo se refiere al desarrollo experimental del trabajo. Se presenta la metodología utilizada para la obtención de los poliminerales de la flor de jamaica (*Hibiscus sabdariffa* L.) y pimienta negra (*Piper nigrum* L.), los equipos, los reactivos y las condiciones en que se realizaron las irradiaciones y mediciones de termoluminiscencia (TL) en cada uno de los experimentos. Todo el trabajo experimental se realizó en la Unidad de Irradiación y Seguridad Radiológica del Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM en colaboración con el Centro de Investigación en Física de la Universidad de Sonora.

Las muestras utilizadas en este trabajo fueron: flor de jamaica (*Hibiscus sabdariffa* L.) de origen mexicano ricas en cuarzo, proveniente de la zona noreste del estado de Guerrero y pimienta negra (*Piper nigrum* L.) también de origen mexicano proveniente del municipio de Papantla en el estado de Veracruz.

Los equipos de laboratorio fueron los siguientes: para la obtención de los poliminerales se usaron parrillas de agitación marca Osyma y Termolyne, balanza digital Ohaus con límite mínimo de 0.002g y un sonicador Cole-Parmer modelo 8891. Para la irradiación de las muestras se usaron los irradiadores de ^{60}Co Gammacell-200 autoblandado para dosis bajas (1-500 Gy), el Gammabeam 651 PT de alberca profunda para dosis altas (0.5- 80kGy), así también una lámpara de luz ultravioleta (UV) de vapor de mercurio (Hg) con potencia de radiación $218 \mu\text{W}/\text{cm}^2$, modelo OS-9286, 120 VAC/60 Hz, marca Pasco Scientific con longitud de onda 254 nm.

2.1 Obtención de los poliminerales

La metodología para la obtención de los poliminerales fue la siguiente: para el caso de la flor de jamaica se colocaban 25g de muestra en 500 mL de una mezcla de etanol/agua (60:40) y para el caso de la pimienta negra el disolvente era solamente agua bidestilada. Estas mezclas se mantenían en agitación por 24 h con el objeto de favorecer la separación de la materia orgánica de la fracción inorgánica. Después de la agitación, la mezcla era decantada y los poliminerales que se encontraban en el sedimento eran lavados primero con agua bidestilada para separar la materia orgánica, después con H₂O₂ al 30% y finalmente con solución de HCl al 10% (Göksu, et. al., 2001). Una vez limpios, los poliminerales se colocan en un pequeño volumen de acetona, el suficiente para cubrir su superficie. El objeto de adicionar acetona era propiciar el secado y la obtención de los poliminerales limpios de carbonatos y secos. En el Anexo I se encuentra especificada la metodología para la obtención de los poliminerales.

Obtención de poliminerales con diferente tamaño de grano

Una vez obtenidos los poliminerales, fueron separados en 5 diferentes tamaños de grano. Los tamaños de grano se obtuvieron pasando los poliminerales por tamices de diferente número de malla, No. 270 para obtención de 53 μ m; No. 200 para 74 μ m; No. 100 para 149 μ m y No. 60 para 250 μ m.

El tamaño de grano de 10 μ m se obtuvo utilizando la metodología propuesta en datación por D. W. Zimmerman (Zimmerman, 1971). Esta metodología adaptada al trabajo de laboratorio (Cruz-Zaragoza, 2007), consiste en colocar 3 g de poliminerales (previamente molidos en un mortero de ágata) en un vaso de precipitado de 50 mL y se adicionan 25 mL de acetona, cuidando que el

disolvente resbale por las paredes del vaso para que el polvo no se suspenda en el líquido. Posteriormente se coloca el vaso en un baño de agua a temperatura ambiente (22°C) en el equipo sonicador durante 10 min, cuidando que el agua cubra la mayor área del vaso sin que ésta logre introducirse. Terminado el tiempo, se retira el vaso y se observa si hay turbidez, en caso de no observarse será necesario volver a moler los políminerales y repetir el procedimiento, si por el contrario, la turbidez se hace presente, se decanta a otro vaso teniendo cuidado de no arrastrar los sedimentos. El líquido decantado se deja reposar por 2 minutos y vuelve a someterse a una segunda sonicación durante 5 minutos, repitiendo la decantación de la turbidez la cual se deja evaporar a temperatura ambiente hasta que seque, el sedimento obtenido corresponde a muestra con un tamaño no mayor a 10 μm .

2.2 Caracterización de las muestras

La emisión termoluminiscente puede variar según el tipo de material que la emite. Las muestras de políminerales son una mezcla de monominerales, por lo que fue necesario conocer su composición. Las muestras fueron analizadas mediante difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB) en el Centro de Investigación en Física de la Universidad de Sonora. La identificación de los elementos químicos presentes en los políminerales fue determinada por activación neutrónica.

2.3 Irradiación de muestras

Los políminerales de distintos tamaños de partícula se colocaron por duplicado en discos de aluminio con un diámetro de 5 mm y una altura de 1.5 mm, utilizando 4 mg de muestra depositada homogéneamente en cada disco. Los discos eran colocados dentro de una pequeña caja de cartón

forrada con papel aluminio para evitar luz del medio ambiente, con el fin de asegurar las medidas TL correctas.

Gammacell 200, dosis bajas (1-400Gy)

Los polimerales y la muestra de cuarzo fueron irradiados en el Gammacell-200 instalado en la Unidad de Irradiación y Seguridad Radiológica del Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM. El irradiador Gammacell-200 contiene material radiactivo de ^{60}Co y fue diseñado para irradiar muestras de investigación. En el centro del cilindro de plomo posee un anillo concéntrico donde se insertaron simétricamente 24 lápices de ^{60}Co con una longitud de 13.97cm. Los lápices de acero inoxidable están sellados en sus extremos para evitar la salida del material radiactivo a la cavidad del cilindro del irradiador. La razón de dosis fue de 0.509Gy/min.

Las fuentes están fijas en el centro del cilindro de plomo y las muestras son colocadas en el émbolo que baja a posición de irradiación por medio de un sistema de poleas. Para obtener la dosis deseada, las muestras son expuestas por tiempo determinado (figura 2.1).

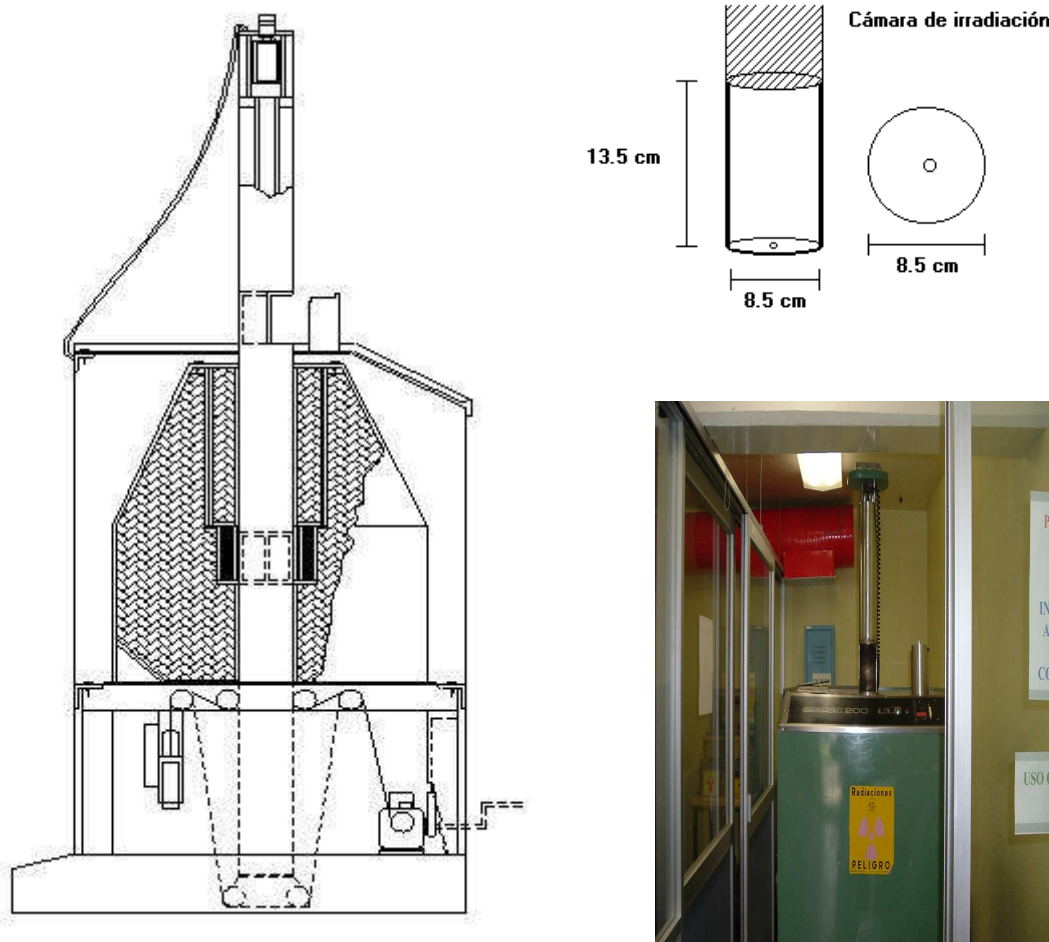


Figura 2.1. Esquema de funcionamiento del Gammacell 200

Gammabeam 651PT, dosis altas (0.5-60kGy)

La irradiación de las muestras a dosis altas (0,5 – 60 kGy), se realizó con el irradiador Gammabeam modelo 651PT (figura 2.1) también instalado en la Unidad de Irradiación del Instituto de Ciencias Nucleares UNAM. Este irradiador se encuentra en un búnker de concreto mezclado con óxido de bario como blindaje contra la radiación gamma que proviene de las fuentes radiactivas de Cobalto-60. Por cuestiones de seguridad, las fuentes están en el fondo de la piscina la cual tiene una profundidad de 7 m de agua natural desionizada para evitar presencia de radiación en la superficie de

la piscina. El agua desionizada permite mantener limpios de corrosión los componentes metálicos (figura 2.2).

El mismo irradiador ocupa un edificio especial para todo el sistema que conforma el sistema de seguridad y protección radiológica, máquinas como compresores de aire, tableros de interruptores eléctricos, detectores contra incendio y de humo, alarmas sonoras que se activan en caso de riesgos, detector de sismo en la zona del irradiador, una planta desionizadora de agua de la piscina para evitar el ácido que se forma por la continua radiación. Todo el sistema se controla y tiene una interfase de señalización con el sistema electrónico y están censados y controlados por un sistema de cómputo que incluye un servidor exclusivo para el manejo y almacenamiento de sus datos de control con claves de seguridad de acceso. Las muestra se irradiaron en el vértice interior en la posición 8 y la razón de dosis fue de 122.27 Gy/min (figura 2.3).

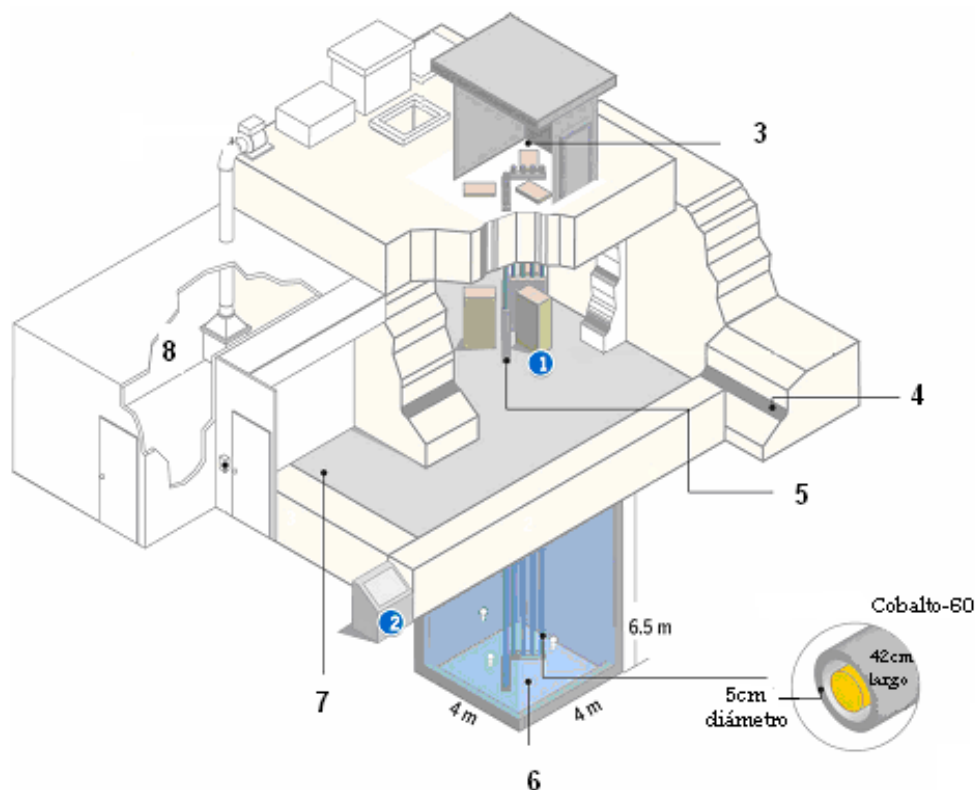


Figura 2.2. Diagrama del irradiador Gammabeam 65IPT

El irradiador Gammabeam se compone de las siguientes partes: 1) Ubicación de la cámara de irradiación y sitios para irradiar los productos y muestras a irradiarse, 2) Sistema de cómputo de control y consola de control de todo el sistema del irradiador y de las fuentes, 3) Control del sistema neumático y válvulas de las fuentes radiactivas, 4) Muros de concreto de 2.10 m de grosor, 5) Fuentes de Cobalto-60 protegidas, 6) Piscina profunda para blindaje de la radiación, 7) Laberinto de acceso en forma de “L” y piso falso de seguridad, 8) Compresores de aire, extractor de aire y desionizadores del agua.

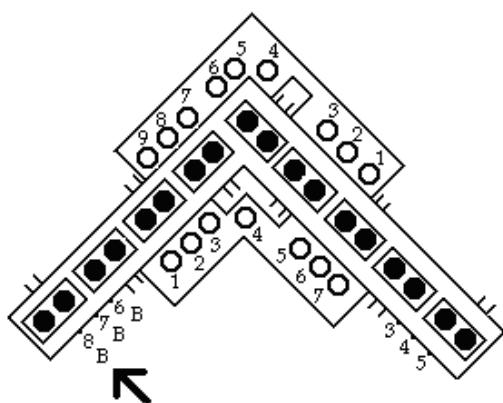


Figura 2.3. Posición de irradiación para las muestras

Una mejor descripción se puede encontrar en las referencias dedicadas a ello (Cruz-Zaragoza, 1997 y 2004), donde se exponen los diversos usos y una explicación de los componentes de este irradiador, así como su importancia para la investigación y aplicaciones de irradiación a productos industriales.

2.4 Lecturas de termoluminiscencia

Las lecturas termoluminiscentes se realizaron en el equipo de termoluminiscencia marca HARSHAW TLD 3500 con atmósfera de nitrógeno y conectado a una computadora personal.

El equipo HARSHAW TLD 3500 tiene una plancheta sobre la cual se colocan la muestra, sólo se puede hacer una lectura a la vez, el sistema de calentamiento lineal se hace mediante un termopar soldado y es programable desde el software de la computadora; el enfriamiento de la plancheta se hace con el flujo de gas nitrógeno (N_2) para evitar señales espúreas en las medidas TL. El tubo fotomultiplicador que detecta la emisión de luz producida por la muestra en estudio está conectado a un amplificador que regula la señal eléctrica y es representada por una curva de brillo (figura 2.4).

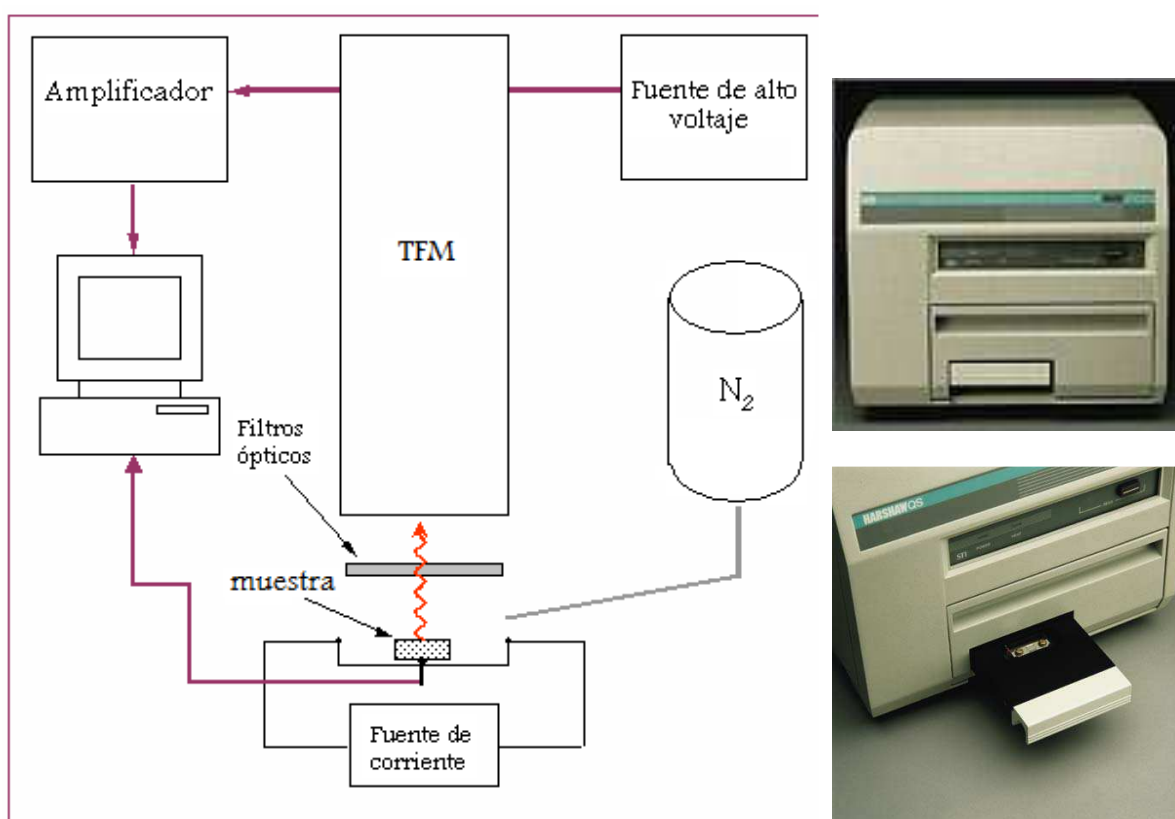


Figura 2.4. Diagrama de funcionamiento del equipo TLD Harshaw 3500

Antes de iniciar con las lecturas TL de las muestras (poliminerales y cuarzo), se realizó primero una lectura inicial en el equipo HARSHAW TLD sin muestra, con el objeto de eliminar el remanente de fondo del sistema y evitar la alteración de resultados TL subsecuentes de las muestras.

Enseguida los poliminerales de la muestra sin irradiarse aún, fueron leídos en el equipo TLD para eliminar cualquier remanente de efecto ambiental como la luz solar o irradiación previa. Estos valores fueron registrados como señal TL blanco o TL sin irradiar. Las condiciones de lectura o toma de datos de las muestras irradiadas en el equipo TLD, se hizo de 35 a 400 °C con una razón de calentamiento de 2°C/s.

2.5 Propiedades TL del sólido

2.5.1 Variación de la temperatura de calentamiento

Una curva de brillo puede verse modificada según la velocidad con la que fue calentada la muestra al momento de hacer las mediciones TL. Si la muestra es calentada de forma súbita (20°C/s), la liberación será tan rápida que no se alcanzan a despoblar todas las trampas, por lo que la curva de brillo no estará bien delimitada. Ahora bien, si por el contrario, la razón de calentamiento es baja (2°C/s), la liberación de los portadores de carga es más lenta y por lo tanto la curva de brillo estará mejor definida.

Para observar el efecto de este factor los poliminerales de la flor de jamaica fueron irradiados a 50 Gy y la medición TL se realizó a diferente razón de calentamiento desde 2-20°C/s. El cuarzo y los poliminerales de la pimienta negra fueron irradiados a 10 kGy y posteriormente la medición TL inició con un calentamiento de 2 y hasta 40°C/s.

2.5.2 Límite mínimo de detección

Como se mencionó anteriormente, los poliminerales pueden contener señal TL remanente de algún factor ambiental y eso alterar las lecturas TL finales. Para evaluar este efecto del fondo ambiental en

las lecturas se determinó el límite mínimo de detección, en el cual se consideraron las respuestas TL de los poliminerales sin irradiar (señales TL blanco) y las señales TL irradiadas a dosis bajas (TL_i). Este punto es importante porque permite conocer si la muestra inicial fue sometida a una irradiación previa a su compra o a dosis geológicas, acumuladas en el suelo donde fueron cultivadas. Cuando el valor del cociente TL_i/TL_{blanco} es mayor a 1, entonces el valor de dosis correspondiente es la mínima detectable por este método.

2.5.3 Repetibilidad de la señal TL

La repetibilidad de las señales TL se determinó para los cinco tamaños de partícula (10, 53, 74, 149 y 250 μm) en el caso de los poliminerales de la flor de jamaica y cuatro tamaños (10, 53, 74 y 149 μm) para los de la pimienta negra.

Los poliminerales y el cuarzo fueron irradiados a dosis fija de 10 Gy en el Gammacell 200. Inmediatamente después, las muestras eran leídas en el equipo TLD y se obtenían las curvas de brillo para cada tamaño de partícula a esa dosis. Posteriormente las muestras eran irradiadas nuevamente a la misma dosis (10 Gy) y leídas en el equipo TLD, de esta manera la operación se repitió hasta completar 10 ciclos para asegurar un valor promedio.

2.5.4 Decaimiento de la señal TL

La pérdida de la señal TL en el fenómeno de termoluminiscencia, es un serio problema cuando el material pretende ser usado para monitorear radiación ionizante, por ello es importante observar el efecto que tienen distintos factores sobre la señal TL.

Se analizaron dos factores: la exposición a la luz UV y almacenamiento de las muestras a temperatura ambiente, con el fin de estimular a las trampas menos profundas que también son importantes en las emisiones luminiscentes. A continuación se especifican las condiciones en que se realizaron cada uno de estos experimentos.

a) Efecto de la luz UV

Para observar el efecto de la luz UV sobre la señal TL, se realizó un monitoreo del decaimiento de la señal TL emitida por los poliminerales y el cuarzo al ser expuestos a luz UV durante diferentes tiempos. El desvanecimiento de la señal se realizó en los diferentes tamaños de partícula. La lámpara utilizada era de vapor de mercurio, marca Pasco Scientific la cual tiene una potencia de radiación de $218 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ y cuya longitud de onda es de 254 nm.

Los poliminerales y el cuarzo fueron irradiados a 10 Gy y expuestos a luz UV por diferentes tiempos (0-240 min) e inmediatamente después eran leídas en el equipo TLD.

b) Efecto de la temperatura ambiente

Para observar el decaimiento de la señal TL a temperatura ambiente, los poliminerales de la flor de jamaica y pimienta negra fueron irradiados a una dosis de 10Gy y almacenados en condiciones de oscuridad y a temperatura ambiente (22°C) durante 90 días, periodo durante el cual se estuvieron realizando mediciones a diferentes tiempos. El decaimiento o fading dan información de la liberación de las cargas de sus trampas y de la cinética de la recombinación originando frecuentemente desplazamientos de los máximos de las curvas de brillo y disminución de la intensidad TL correspondiente.

c) Blanqueo térmico

Una curva de brillo puede presentar una estructura compleja, es decir, presenta más de un pico. Una forma de estudiarla es mediante un tratamiento térmico, el cual consiste en calentar la muestra a cierta temperatura por diferentes tiempos, lo que permite despoblar las trampas superficiales, por lo que sólo quedan las trampas de mayor profundidad y por tanto las más estables, produciendo picos TL que pueden ser aislados para su análisis, por ejemplo, los valores de la energía de activación. Este tratamiento se realizó en poliminerales de la flor de jamaica, pimienta negra y cuarzo. Para los poliminerales de la flor de jamaica se consideraron los tamaños de grano de 149 y 250 μm irradiados a 10Gy; para la pimienta negra la muestra fue calentada durante 3min en el intervalo de 50-350°C.

2.5.5 Parámetros cinéticos por el Método de Levantamiento Inicial (IRM).

Las trampas responsables de las emisiones TL, están asociadas con su posición en el gap y con la energía que permite la retención de las cargas en ellas. Una trampa superficial (cercana a la banda de conducción) presenta menor energía y por lo tanto los portadores de carga que se encuentren atrapados en ella serán los primeros en ser liberados cuando el material sea calentado. Pero cuando la trampa es más profunda (más cercana a la banda de valencia), el material deberá ser calentado a altas temperaturas para que los portadores de carga sean liberados, es decir, se necesitará mayor energía. Esta energía asociada a las trampas, también conocida como energía de activación (E), puede determinarse por el método de levantamiento inicial (IRM, por sus siglas en inglés), propuesto por Garlick y Gibson (Garlick and Gibson, 1948). Dicho método se basa en el análisis de la curva de brillo, considerando el 15% inicial de la curva en la región de menor temperatura, asumiendo que en esta región la cantidad de portadores de cargas atrapados es constante y por lo

tanto la dependencia con la temperatura es despreciable (Furetta, 2003). Para obtener el valor de la energía de activación por el método IRM, se considera:

$$I(T) \propto e^{-E/kT} \quad [21]$$

donde I es la Intensidad de la señal TL, k es la constante de Boltzman (8.617×10^{-5} eV/K), y T se refiere a los valores de la temperatura iniciales en la curva de brillo. Al considerar el $\ln(I)$ en función del inverso de la temperatura T de la ecuación, se obtiene la pendiente que se relaciona al valor de la energía de activación, el cual es un valor aproximado al que se puede encontrar con métodos numéricos sofisticados como el de deconvolución que son basados en modelos TL de distintos orden de cinética.

2.5.6 Estimación del número de picos que forman una curva de brillo

a) Tmax- Tstop

Si el sólido tiene diferentes tipos de trampas, significa que la curva de brillo está constituida por varios picos. Un método térmico para estimar el número y posición aproximada de los picos individuales es: Tmax-Tstop.

El método Tmax-Tstop, involucra el calentamiento parcial de la muestra hasta una temperatura (Tstop) enfriar a temperatura ambiente y después recalentar hasta completar el resto la curva de brillo. La posición del primer máximo de la curva de brillo es la temperatura Tmax. Posteriormente se realiza un gráfico de la Tmax en función de la Tstop y se obtiene una curva en forma de escalera donde cada segmento representa la energía de activación de un pico individual que se encuentra en la curva de brillo envolvente (McKeever, 1980).

Para este experimento se colocaron 4mg de poliminerales de 10 y 250 μm para la flor de jamaica y de 10 y 149 μm para los de la pimienta negra. Las muestras eran irradiadas a 10 Gy y leídas en el equipo TLD. Primero la lectura se obtenía de 37-55°C y después la lectura era completada de 55-400°C. Posteriormente, la muestra era irradiada nuevamente y leída en intervalos de 5°C, hasta llegar a 400°C.

b) Deconvolución de las curvas de brillo

La deconvolución de las curvas es un cálculo matemático que permite determinar el número de picos que conforman la curva de brillo. La deconvolución de la curva de brillo de los poliminerales de la flor de jamaica irradiada a 10Gy, se realizó mediante un proceso de aproximación basado en mínimos cuadrados no-lineales de Levenberg-Maquart, el cual es un método de análisis numérico que busca encontrar la función que mejor se aproxime a los datos experimentales, de acuerdo con el criterio de mínimo error cuadrático. Este método es muy usado en problemas de ajuste de parámetros y es un algoritmo de referencia.

Para el caso de la curva de brillo de la pimienta negra la deconvolución se realizó utilizando el método Computerized Glow Curve Deconvolution (CGCD) (Horowitz, et al, 1995). El método CGCD ha sido muy usado para el cálculo de funciones que pueden describir a los modelos de cinética de primero, segundo y orden general que pueden obedecer la cinética de recombinación que generan a las curvas de brillo emitidas por los materiales cristalinos y policristalinos (Rasheedy, M.S., 1993; Kitis, et al, 1998; Correcher, et al, 2004; Favalli, et al, 2006; Cruz-Zaragoza, et al, 2012).

2.5.7 Comparación de las curvas de brillo obtenidas por radiación gamma y beta

Tanto la radiación gamma como la beta son radiaciones ionizantes, pero la energía es diferente. La radiación gamma es un tipo de radiación electromagnética, capaz de penetrar eficientemente en la materia que la radiación alfa y beta.

Una parte de los poliminerales de la flor de jamaica y pimienta negra fueron expuestos a radiación gamma de ^{60}Co y otra fue expuesta a radiación beta de $^{90}\text{Sr}/\text{Y}$; posteriormente fueron leídos en el equipo TLD Harshaw y en un equipo Risø TL/OSL-DA-15 (de la Universidad de Sonora) que tiene para irradiar una fuente de 40 mCi de $^{90}\text{Sr}-^{90}\text{Y}$ (0.565 MeV energía media beta); La dosis de irradiación fue la misma en ambos casos, 50Gy. El objetivo era indagar si habría cambios en la estructura de las curvas de brillo de las fracciones poliminerales.

2.5.8 Determinación del efecto “afterglow”

La luminiscencia que emite el material inmediatamente después de haber sido irradiado y sin ninguna excitación exterior como el calor, se le conoce como “afterglow”. Este fenómeno provoca variación en la intensidad luminiscente, mientras mayor es el tiempo entre la irradiación y la lectura, menor será la intensidad TL detectada.

Para analizar este efecto, los poliminerales en estudio fueron expuestos a radiación beta de $^{90}\text{Sr}/\text{Y}$ e inmediatamente después leídos en el equipo Risø TL/OSL-DA-15 (figura 2.5). El tiempo mínimo que transcurrió entre la irradiación de las muestras y la lectura fue de 100s (1min 40s), pero el monitoreo de la pérdida de dicha señal TL se siguió hasta 1000s (16min 40s).

2.6 Luminiscencia Ópticamente Estimulada

Como una característica más de las propiedades luminiscentes de las muestras en estudio, se realizó un análisis de luminiscencia ópticamente estimulada (LOE, OSL por sus siglas en inglés) a los poliminerales de la flor de jamaica y pimienta negra. En este caso, cabe señalar que pocos materiales tienen la propiedad de LOE (Bøtter-Jensen, et al, 2003) y como una aportación más al trabajo de tesis se evaluó la propiedad LOE con lo que se evidencia que hay trampas responsables de la emisión en este tipo de poliminerales.

Los poliminerales fueron irradiados con partículas beta de $^{90}\text{Sr}/\text{Y}$ a 50Gy con una razón de dosis de 5Gy/min usando el equipo RISO TL/OSL-DA-15.

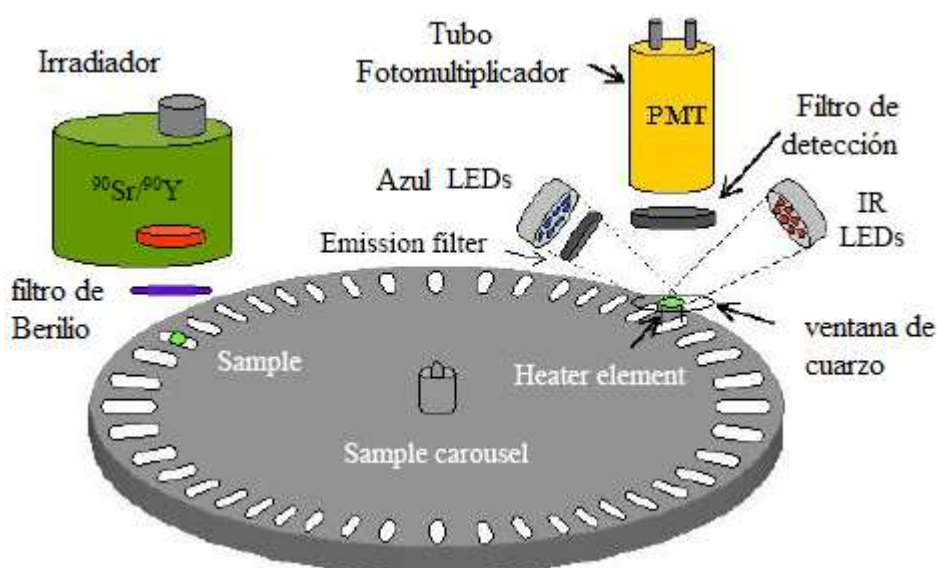


Figura 2.5. Diagrama de funcionamiento del equipo RISO TL/OSL-DA-15

La fuente de radiación está almacenada en una cámara de vacío con un contenedor de plomo para el blindaje, y cuenta con un intercambiador de muestras automático que evita la irradiación de las otras muestras dentro del equipo. El equipo se fabricó en acero y está recubierto de plomo para mantener

el nivel de radiación externo al mínimo. El equipo cuenta con un software pre-programado que hace más eficiente el diseño de las secuencias de experimentación.

Las lecturas TL se hacen por medio de una resistencia formada por una aleación de Ni que alcanza temperaturas de hasta 700°C. El control de la temperatura se hace mediante un termopar soldado a una resistencia, la plancheta se enfría rápidamente sin necesidad de un sistema de enfriamiento externo.

Para obtener las lecturas LOE, la estimulación óptica puede realizarse utilizando infrarrojo o diodos emisores de luz (LED, por sus siglas en inglés) azules. La estimulación con el diodo láser infrarrojo consiste en diodos de aproximadamente 0.36 Wcm⁻² y emiten a 830nm, el arreglo óptico se basa en unos 30-40 diodos de IR que se sitúan entre 10 a 20mm de distancia respecto a la posición de la muestra y que proveen de un área de iluminación uniforme de aproximadamente 1cm².

La estimulación óptica con los diodos emisores de luz azul tiene su pico de emisión a 470nm y un máximo de 24 mW cm² liberados a la muestra que se encuentra a 30mm de distancia al momento de la lectura.

En la detección de la luminiscencia emitida por la muestra en estudio, el uso de los filtros adecuados, dependiendo de la longitud de onda de estimulación, permite discriminar la luz de estimulación y la luz emitida por la muestra.

Capítulo III

Resultados y discusión

Las fracciones minerales inorgánicas como el cuarzo y otros silicatos entre ellos feldespatos, han sido propuestos y utilizados desde 1967 como material dosimétrico para datación principalmente (Zimmerman, 1967; Zimmerman, 1971; Wintle 1981; Aitken, 1985; Götze, et al, 2001; Bailiff, et al, 2005; Muñoz-Salinas, et al, 2013).

Sin embargo, además de estudiar las propiedades termoluminiscentes (TL) de las fracciones inorgánicas de las especias en esta tesis, también se propone su como aplicación de material dosimétrico para evaluar dosis retrospectiva en alimentos mexicanos irradiados.

Este capítulo muestra los resultados obtenidos de la caracterización y análisis termoluminiscente (TL) de los poliminerales de la flor de jamaica (*Hibiscus sabdariffa*L.) y pimienta negra (*Piper nigrum* L.) y una muestra de cuarzo natural.

3.1 Caracterización de la fracción mineral

Las señales termoluminiscentes dependen directamente de la composición del material que las emite (Sanderson, et al, 1989a; Moriarty, et al, 1988; Sanderson, et al, 1989b; ENI788, 1997; Topaksu, et al, 2012), por lo tanto, si se desea analizar las emisiones TL de un polimineral es necesario realizar la caracterización del mismo.

Los poliminerales de la flor de jamaica y pimienta negra, fueron caracterizados por difracción de rayos X (DRX). El difractograma mostró que la composición polimineral de las muestras de la flor de jamaica y pimienta negra es esencialmente cuarzo, el cual ha mostrado tener propiedades termoluminiscentes cuando es expuesto a radiación ionizante debido a su estructura policristalina

(Calderón, et al, 1994; Calderón, et al, 1995; Engine, 2007; Preuser, et al, 2009; Marcazzó, et al, 2012b).

Los difractogramas de las muestras fueron comparados con la identificación del cuarzo reportado por Scintag Inc. Basics of X-ray difraction (USA), 1999; tarjeta JCPDS no. 46-1045. En el caso de los poliminerales de la flor de jamaica, además del cuarzo, también se identificaron monominerales tales como feldespatos sódicos y potásicos, pero en menor concentración, éstos también han sido identificados por otros autores (Calderón, et al, 1995; Engine, 2007, Marcazzó, et al, 2012a). Como se verá más adelante, conocer la composición de la muestras influye notablemente en la explicación del fenómeno TL proveniente de dichos poliminerales. En la tabla 3.1 se presenta la composición porcentual de cada uno de los minerales que componen las muestras de los poliminerales tanto de la pimienta negra como de la flor de jamaica. La composición para la jamaica y pimienta (cuarzo y feldespato), está de acuerdo en general con lo encontrado en análisis de rocas para las regiones occidente, centro, sur y sureste de México (Solé, et al, 2007; Muñoz-Salinas, et al, 2013) y definen que las rocas son ígneas, metamórficas y sedimentarias principalmente. Del total de muestras fechadas, 30% corresponden a cuerpos de rocas volcánicas y plutónicas del Oligoceno, distribuidos en la Sierra Madre Occidental y Sierra Madre del Sur. Desde luego, la composición del suelo puede variar y en consecuencia influye en la composición de las fases minerales que conforman a las muestras poliminerales.

Tabla 3.1. Composición mineral de las muestras

Muestra	Tamaño de grano	Mineral	Concentración (%)
Flor de jamaica (<i>Hibiscus abdariffa</i> L.)	10 μ m	Cuarzo	45
		Plagioclasa	35
		Ilita	20
Pimienta negra (<i>Piper nigrum</i>)	149 μ m	Cuarzo	Mayoritariamente

El difractograma de los poliminerales de la flor de jamaica reveló que además del cuarzo también se encuentran feldespatos albitas $(\text{Na-Ca})\text{Al}(\text{Si, Al})_3\text{O}_8$ (figura 3.1a). Mientras que el análisis por microscopía indicó la presencia de impurezas de otros elementos como Fe y Ti, elementos que después fueron identificados por espectroscopia de energía dispersa (EDS) encontrándose además trazas de K, Ca y Tl. La figura 3.1b muestra la microscopía de los poliminerales de la jamaica, los bloques grises pertenecen al cuarzo y los blancos al Fe y Ti. Los monominerales y los metales, dependen básicamente del origen geográfico de la muestra.

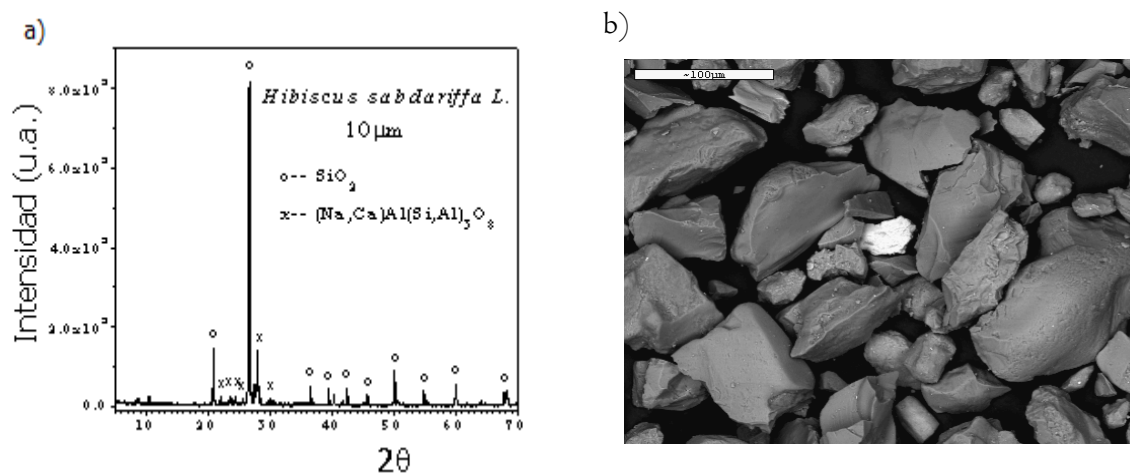


Figura 3.1. Caracterización de poliminerales de la flor de jamaica, a) Difractograma b) Micrografía de los poliminerales.

Las muestras de poliminerales también fueron analizadas por activación de neutrones. Este análisis se basa en la transformación de los elementos estables presentes en un material en isótopos radiactivos, mediante el bombardeo con neutrones en un reactor nuclear. Este análisis se realizó en el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, en el reactor Triga Mark III. La energía de la radiación que emiten estos radioisótopos es característica para cada uno de ellos, lo que permite identificarlos con una alta especificidad. La tabla 3.2 muestra los resultados de dicho análisis, los cuales presentan un alto contenido de minerales alcalinos como son el Na y el K, elementos que seguramente forman parte del feldespato y que pueden estar incrustados en el cuarzo que conforman los poliminerales. Por otro lado, en muestras de feldespatos (plagioclasa) mexicano de origen volcánico, en el área de

2000 km² del volcán El Pinacate (ubicado en el desierto de Sonora con frontera con estados Unidos y el Golfo de California) se ha determinado que las absorciones ópticas provienen de la presencia de los iones hierro (Fe²⁺ y Fe³⁺) y con respuesta de estimulación infraroja (830 nm) (Chernov, et al, 2006). Sin embargo, en las muestras de los poliminerales se ha encontrado (Table 3.2) alto contenido de Mn y cantidades menores de iones ópticamente activos tales como el europio, lantano, y disprosio (elementos que frecuentemente se utiliza en el dopaje de cristales para promover la intensidad luminiscente); favorecen a las emisiones luminiscentes (García-Solé, et al, 2005) en muestras cristalinas. Desde luego, las emisiones luminiscentes dependen fuertemente de la composición del polimineral, así como de su historia térmica, y de la concentración de impurezas en la red de las muestras mineral (Cruz-Zaragoza, et al, 2012; Beniot, et al, 2001; Götze, et al, 1999).

Tabla 3.2. Análisis por activación de neutrones a los poliminerales de la flor de jamaica y pimienta negra

Elemento	Flor de jamaica ($\mu\text{g/g}$)	Pimienta negra ($\mu\text{g/g}$)
Cromo	39 ± 8	35 ± 2
Magnesio	0.60 ± 0.01	0.11 ± 0.01
Vanadio	72 ± 8.5	14.6 ± 4
Aluminio	6.3 ± 0.02	0.5 ± 0.01
Europio	0.9 ± 0.06	0.13 ± 0.01
Manganeso	535 ± 44	80 ± 5
Cobalto	7 ± 0.3	8.3 ± 0.4
Lantano	25 ± 2	4 ± 1
Disprosio	3.3 ± 0.06	32 ± 1.5
Torio	16 ± 1.2	3 ± 0.5
Lantano	25 ± 2	4 ± 1
Sodio	1.6 ± 0.02	271 ± 5
Potasio	2.1 ± 0.02	203 ± 14
Estroncio	260 ± 16	7 ± 0.2
Cesio	2 ± 0.5	0.63 ± 0.11
Zirconio	465 ± 47	727 ± 65
Cerio	72.3 ± 8.5	5.6 ± 0.9
Escandio	13 ± 1.4	1.84 ± 0.2
Hierro	2.6 ± 0.2	0.93 ± 0.09
Zinc	37 ± 3	16.32 ± 0.2

Los alimentos contienen de manera natural cierta cantidad de átomos radiactivos naturales como es el caso del ⁴⁰K, que es la fuente principal de radiación interna. El análisis por activación neutrónica

realizado a los poliminerales de la jamaica y la pimienta; indican la presencia de potasio, lo que llevó a realizar un análisis por espectroscopia gamma en la muestra entera de la flor de jamaica y la pimienta negra. El experimento consiste en distinguir los rayos gamma de 1461 keV característicos del decaimiento radiactivo de ^{40}K . El resultado de este análisis se muestra en la tabla 3.3. Los resultados indican que la concentración de potasio total es relativamente baja. Es probable que la concentración del ^{40}K no influye prácticamente en la acumulación de dosis anual que pudiera sumarse a la dosis total que reciben las especias cuando son expuestas a la radiación de dosis altas del orden de kGy para fines de preservación o sanitización y tampoco influyen en la emisión TL cuando muestras poliminerales son irradiadas a dosis bajas del orden de Gy (Aitken, 1985).

Tabla 3.3. Concentración de potasio (K) en la flor de jamaica y pimienta negra

g (K)/ 100g muestra	
Flor de jamaica (<i>Hibiscussabdarifa</i> L.)	Pimienta negra (<i>Pippernigrum</i> L.)
1.99	1.49
1.87	1.42

3.2 Efecto de la razón de calentamiento de la muestra durante la medición TL

La emisión TL y la estructura de las curvas de brillo puede verse modificada por diferentes factores, uno de ellos es la razón de calentamiento de la muestra durante la lectura TL. Si la muestra es calentada de forma súbita ($20^\circ\text{C}/\text{s}$), la liberación de los portadores de carga es tan rápida que no alcanzan a despoblarse todas las trampas, por lo que el resultado sería una curva de brillo no bien delimitada y de menor intensidad. Ahora bien, si por el contrario, la razón de calentamiento es baja ($2^\circ\text{C}/\text{s}$), la liberación de los portadores de carga es más lenta y por lo tanto la curva de brillo estaría mejor definida (Rasheedy, et al, 2006). Se sabe que la razón de calentamiento tiene una mayor influencia en la emisión TL cuando las lecturas se hacen a razones mayores de $10^\circ\text{C}/\text{s}$ (Cruz-Zaragoza, et al, 2010). Para evitar la influencia de la razón de calentamiento, el llamado “lag”, un

efecto debido al calentamiento súbito, basta con calentar linealmente la muestra a valores menores a $5^{\circ}\text{C}/\text{s}$ (Kitis, et. al., 1993). Las figuras 3.2a y 3.2c; muestran la curva de brillo de los poliminerales de la flor de jamaica, donde se puede observar que la razón de calentamiento influye notablemente en su estructura, cuyo máximo se desplaza a mayor temperatura volviéndose más ancha y disminuyendo su intensidad cuando la razón de calentamiento aumenta. Las figuras 3.2b y 3.2d muestran que la respuesta TL disminuye con el aumento de la velocidad de calentamiento y ese mismo comportamiento se observa independientemente del tamaño de grano de los poliminerales.

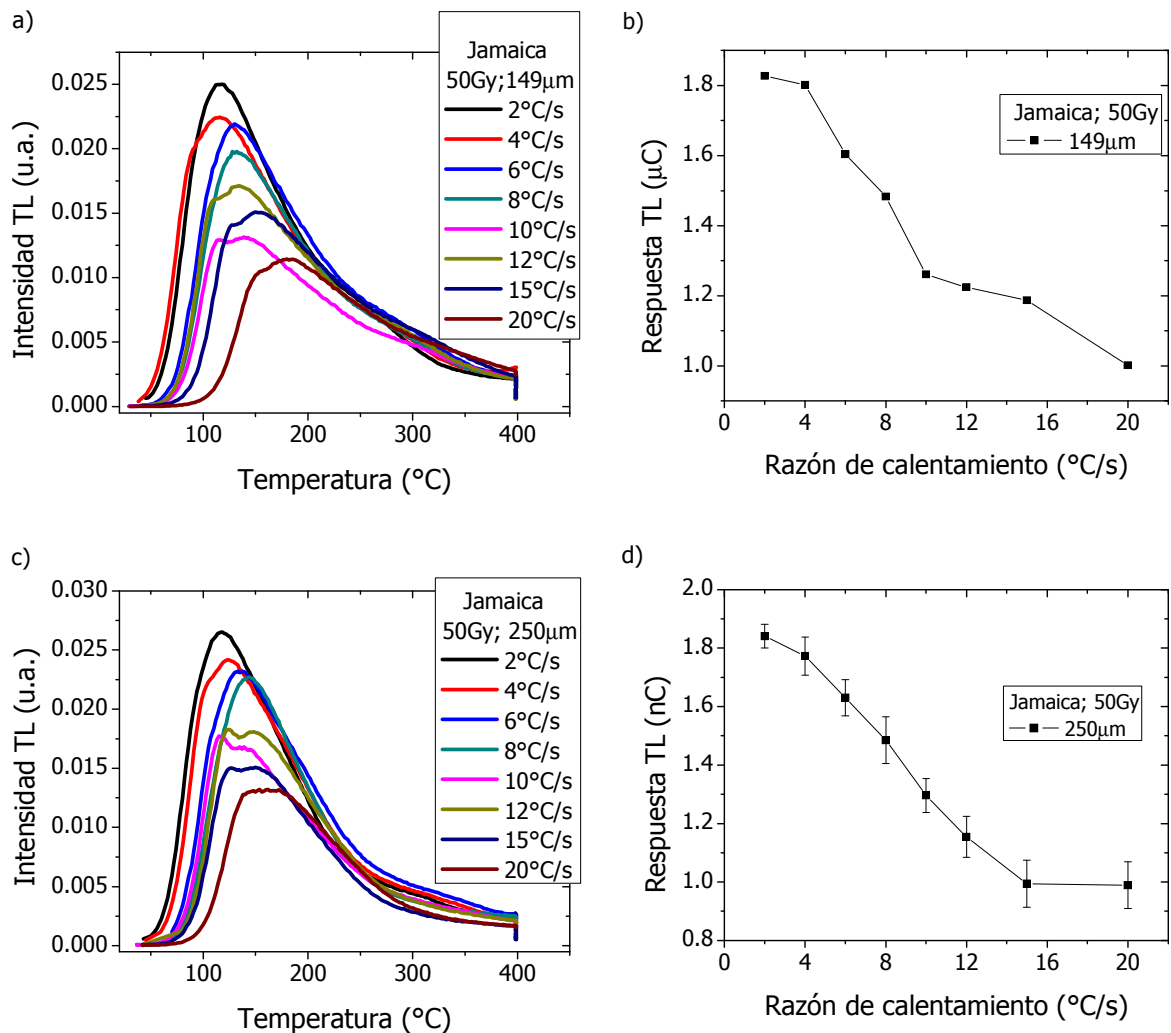


Figura 3.2. Efecto del cambio en la razón de calentamiento de la plancheta durante la medición TL de lo poliminerales de la flor de jamaica. a)Curva de brillo 149 μm ; b)Respuesta TL 149 μm ; c)Curva de brillo 250 μm ; d)Respuesta TL 250 μm

Aunque la disminución de la intensidad TL de la curva de brillo es evidente, cabe señalar que la curva está expresada en unidades arbitrarias. Por lo que una mejor representación es mediante un gráfico de la intensidad TL en función de la razón de calentamiento, en la cual se puede observar que la intensidad disminuye y que el que el pico máximo también se ve desplazado a mayor temperatura conforme aumenta la razón de calentamiento (figura 3.3 a y b). Este comportamiento ha sido observado en otros materiales policristalinos que también presentan propiedades TL (González, et al, 2010; Cruz-Zaragoza, et al, 2011). De aquí que el análisis TL que se presenta en este trabajo se ha realizado a una razón de calentamiento de $2^{\circ}\text{C}/\text{s}$, con lo cual se evita el efecto “lag” en las muestras.

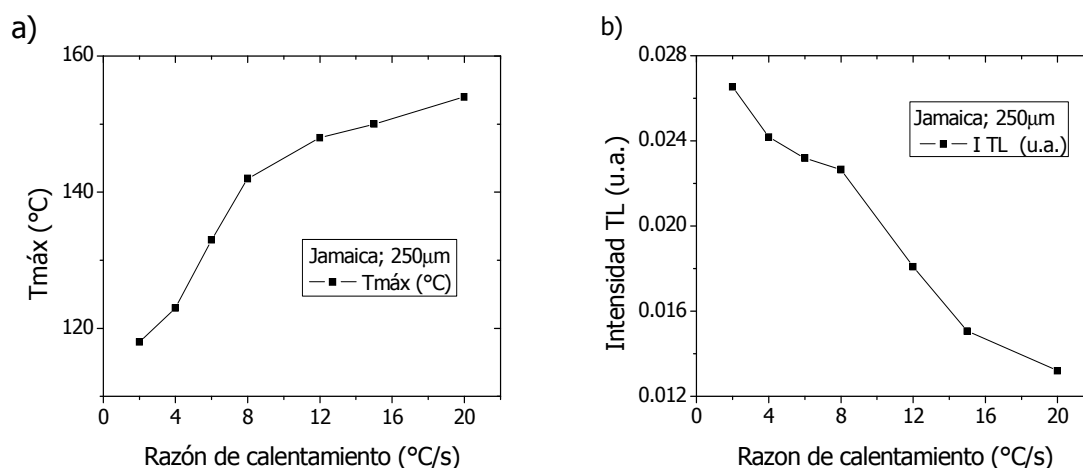


Figura 3.3. Efecto de la razón de calentamiento (β) de la plancheta durante la medición TL de los poliminerales de la flor de jamaica de $250\ \mu\text{m}$ a) T máxima; b) Intensidad TL

Por otro lado, los poliminerales de la pimienta y el cuarzo, muestran la desaparición de los picos de baja temperatura cuando la razón de calentamiento es alta (figuras 3.4a y 3.4c). En la pimienta negra, la señal TL varía con la razón de calentamiento, no siguiendo un patrón como en el caso de la jamaica; aunque si es importante señalar que la pimienta sigue el mismo comportamiento independientemente del tamaño de grano (figuras 3.4b y 3.4d).

Cuando el material se calienta súbitamente las cargas atrapadas en las trampas superficiales son liberadas con mayor velocidad, sin embargo, esto no significa que necesariamente sean despobladas todas las trampas.

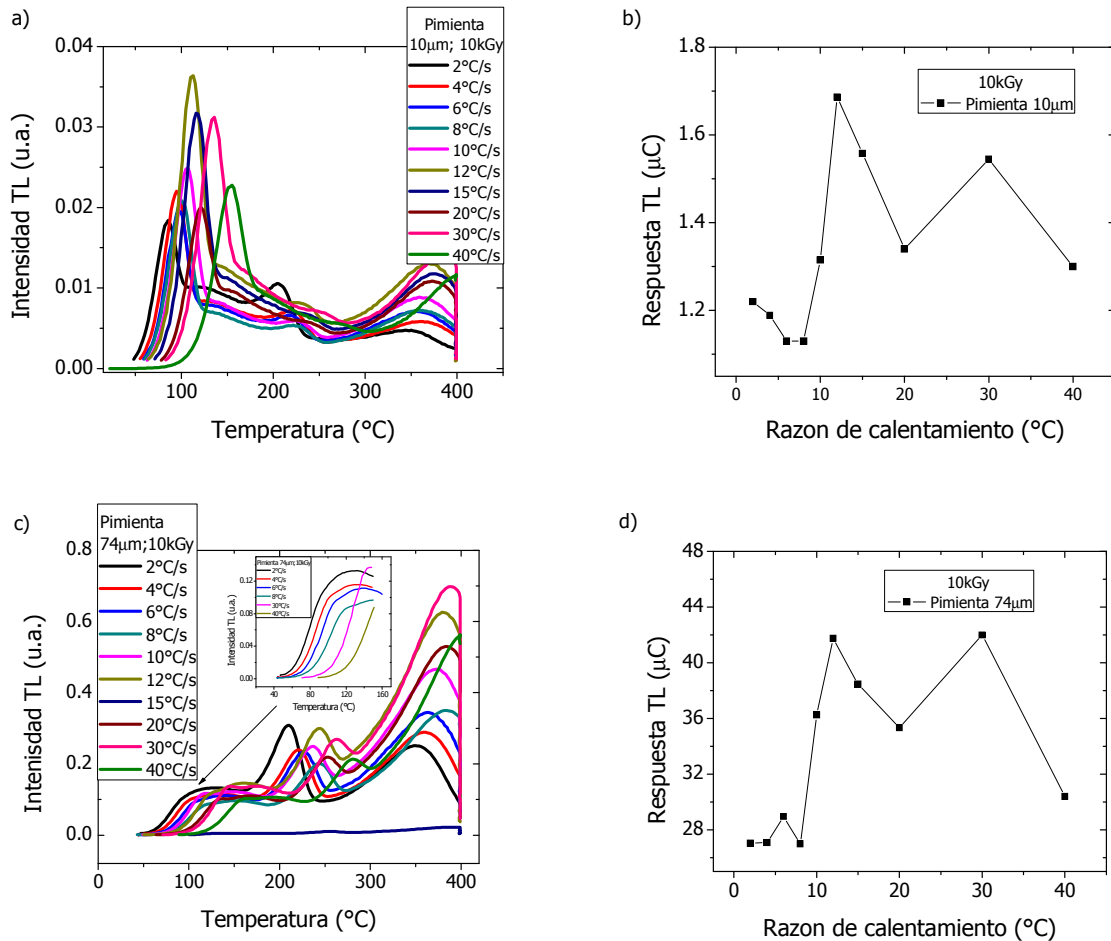


Figura 3.4. Efecto del cambio en la razón de calentamiento de la plancheta durante la medición TL de lo poliminerales de la pimienta negra. a) Curva de brillo 10 μm; b) Respuesta TL 10 μm; c) Curva de brillo 74 μm; d) Respuesta TL 74 μm

En una curva de brillo con estructura compleja como es el caso de la pimienta negra y el cuarzo, los picos de la curva son atribuidos a las diferentes trampas del material. Primero se vacían las trampas superficiales, lo que hace que la señal TL disminuya, pero conforme aumenta la razón de calentamiento la señal TL crece en ambos casos, esto probablemente se debe a un reatrapamiento de

las cargas en trampas más profundas; fenómeno que no presentan los poliminerales de la jamaica (figura 3.5 a y b).

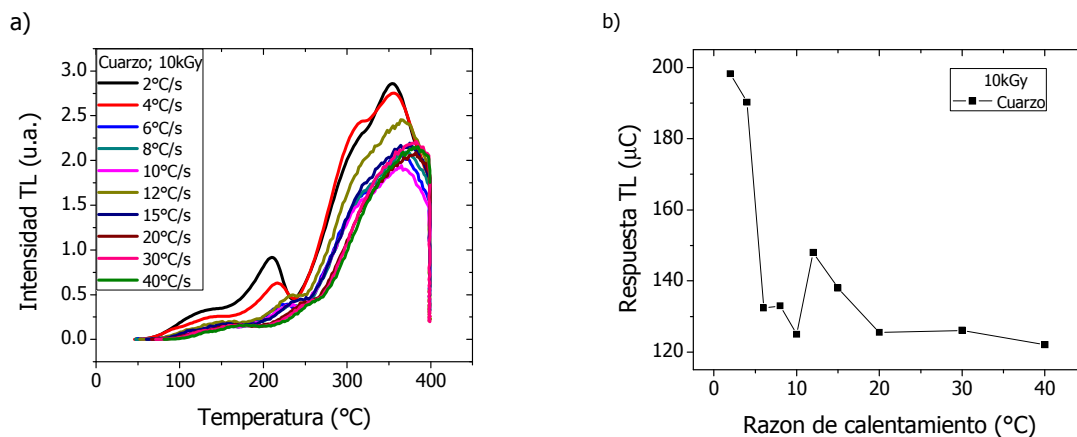


Figura 3.5. Efecto de la razón de calentamiento de la plancheta durante la lectura TL del cuarzo
a) Curvas de brillo; b) Respuesta TL

3.3 Límite de detección TL

Para encontrar el límite de detección se consideraron las respuestas TL de los poliminerales antes de irradiarlos, los cuales son considerados como lectura inicial de referencia (blancos) y se compararon con la respuesta TL obtenida a dosis bajas. Esta propiedad es muy importante, pues la información obtenida de los poliminerales da indicios de una irradiación previa de la especie, que pudiera deberse a dosis geológicas, es decir, dosis acumuladas en el suelo donde son cultivadas. Recordando la composición de los poliminerales, tanto la flor de jamaica como la pimienta negra tienen un cierto contenido de K y aproximadamente el 0.0118% del potasio pertenece a ^{40}K , el cual es un elemento radiactivo y de larga vida (1.277×10^9 años).

Para conocer el límite de detección en cada muestra, se considera la relación TL_i/TL_{ni} , donde TL_i es la señal TL de una muestra irradiada y TL_{ni} es la señal TL de una muestra no irradiada. Un valor

mayor a 1, significa que a partir de esa dosis de irradiación, la lectura de referencia (blanco) ya no causa interferencia y se considera que esa dosis es el límite de detección.

La tabla 3.4 muestra que en el caso de la flor de jamaica después de 5Gy ya es posible identificar si una muestra fue irradiada, pues el valor de la relación TL_i/TL_{ni} es mayor a 1. Para el caso de la pimienta negra la detección se determinó a partir de 2Gy, aunque a mayor tamaño de partícula, la detección es posible desde 1Gy, que fue la dosis mínima con la cual se inició la irradiación de estas especias. Con estos resultados es posible afirmar que a dosis altas, del orden de kGy, las respuestas son evidentemente más altas y las curvas de brillo muestran mejor sus picos TL, con respecto a las curvas obtenidas a dosis bajas (Gy). Es decir, conforme la dosis aumenta hasta llegar a altas se logra mayor ionización y estarían mayor cantidad de pares electrones-huecos disponibles que pueden ser atrapados lográndose mayor población de trampas ocupadas con lo que la intensidad TL aumenta lográndose curvas de brillo más claras en su estructura.

Tabla 3.4. Límite mínimo de detección TL para diferente tamaño de partícula. Poliminerales de la flor de jamaica y pimienta negra

Flor de jamaica					Pimienta negra				
Tamaño de grano (μm)	TL_{ni} (μC)	Dosis (Gy)	TL_i (μC)	$\frac{TL_i}{TL_{ni}}$	Tamaño de grano (μm)	TL_{ni} (μC)	Dosis (Gy)	TL_i (μC)	$\frac{TL_i}{TL_{ni}}$
10	74.65	1	15.89	0.212	10	4.134	1	4.896	1.184
		2	59.75	0.80			2	7.13	1.72
		5	88.76	1.18			5	16.98	4.107
		10	148.8	1.99			10	28.35	6.85
74	127	1	66.79	0.525	74	42.78	1	35.67	0.833
		2	89.46	0.704			2	91.84	2.146
		5	192.0	1.511			5	197.8	4.623
		10	247.6	1.949			10	429.1	10.03
149	140	1	92.34	0.659	149	70.71	1	72.56	1.026
		2	124.1	0.886			2	199.7	2.824
		5	250.5	1.789			5	285.5	4.03
		10	437.9	3.127			10	558.1	7.89

TL_i = señal termoluminiscente de los poliminerales irradiados

TL_{ni} = señal termoluminiscente de los poliminerales no irradiados

3.4 Repetibilidad de las señales TL

La estabilidad de las señales TL cuando las muestras son sometidas a irradiaciones continuas, es un factor importante en la caracterización de un material termoluminiscente, debido a que un exceso de ionización puede provocar en el material un daño irreversible por radiación (Aguilar, et al, 1980; Rubio, et al, 1986; Soppe, 1993; Ramos-Bernal, et al, 2000). Para indagar en la repetibilidad TL sobre la señal TL, una muestra de cada tamaño de partícula de los poliminerales de la flor de jamaica, pimienta negra y cuarzo; fueron sometidos a una serie de 10 re-irradiaciones a dosis fija de 10Gy con sus correspondientes lecturas TL.

Después de este ciclo de re-irradiaciones sucesivas no se observa pérdida considerable de la señal TL, por lo que se puede hablar de una estabilidad del material ante este tratamiento. Aunque la desviación estándar de las mediciones fue alta, en general el tamaño de partícula de 10 μm presentó una mejor repetibilidad por comparación con las muestras de tamaños de partícula 250 y 149 μm . Dicho comportamiento puede atribuirse a que las muestras de mayor tamaño tienen menor superficie de contacto, por lo que el calentamiento no es totalmente homogéneo y eso provoca una mayor discrepancia entre los datos obtenidos (figuras 3.6a y b).

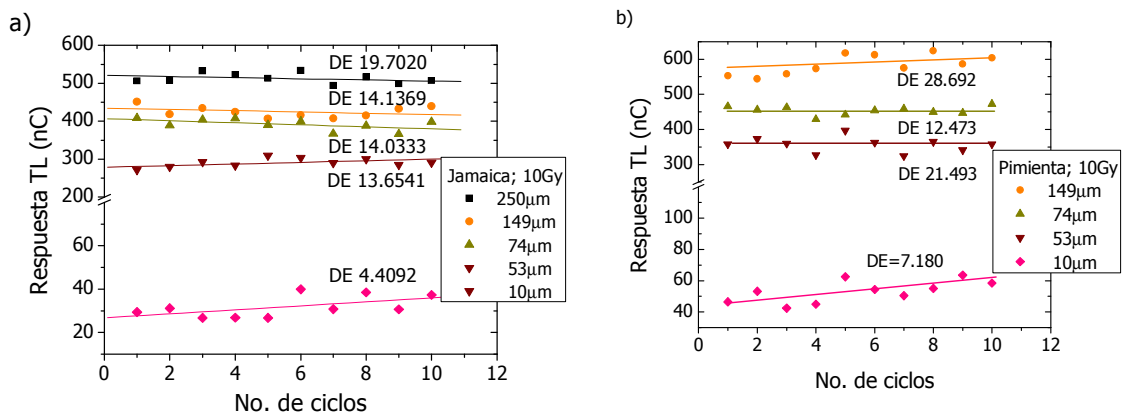


Figura 3.6. Repetibilidad de las señales TL a una dosis fija de 10Gy
 a) Flor de jamaica b) Pimienta negra

Por su parte el cuarzo, además de ser un material puro, el tamaño de grano es menor de $53\mu\text{m}$, lo que le confiere una menor variación en su respuesta TL, la desviación estándar de los datos es 10 veces más pequeña en comparación con las de la flor de jamaica y pimienta negra (figura 3.7). Esta ha sido una de las razones por la que se ha considerado al cuarzo para casos de aplicación como datación, aunque con problemas adicionales como la necesidad de tratamientos térmicos ($\sim 500, 600^\circ\text{C}$) previos a la irradiación para la generación de vacancias disponibles para una mejor atrapamiento de defectos electrónicos y lograr mejor emisión TL. También el cuarzo adolece del problema de la inestabilidad del pico de 110°C y la sensibilidad a las dosis bajas (Chithambo, et al, 2008). De aquí que una alternativa sea la búsqueda de cuarzos combinados con impurezas que permitan bandas TL más estables en su estructura y muy bajo fading como las encontradas en otras muestras polimineraleas mexicanas (Rodríguez-Lazcano, et al, 2013).

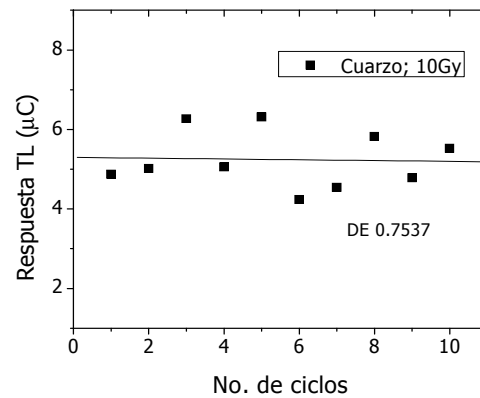


Figura 3.7. Repetibilidad de las señales TL del cuarzo a una dosis fija de 10 Gy

3.5 Comportamiento termoluminiscente a diferentes dosis

Para determinar la relación entre la dosis de exposición y la emisión TL que presentan las muestras en estudio, los polimineraleas y el cuarzo fueron expuestos a diferentes dosis. La irradiación a dosis

bajas (1–400 Gy) se realizó en el irradiador de ^{60}Co Gammacell 200, y a dosis altas (0.5 – 60 kGy) en el Gammabeam 651 PT.

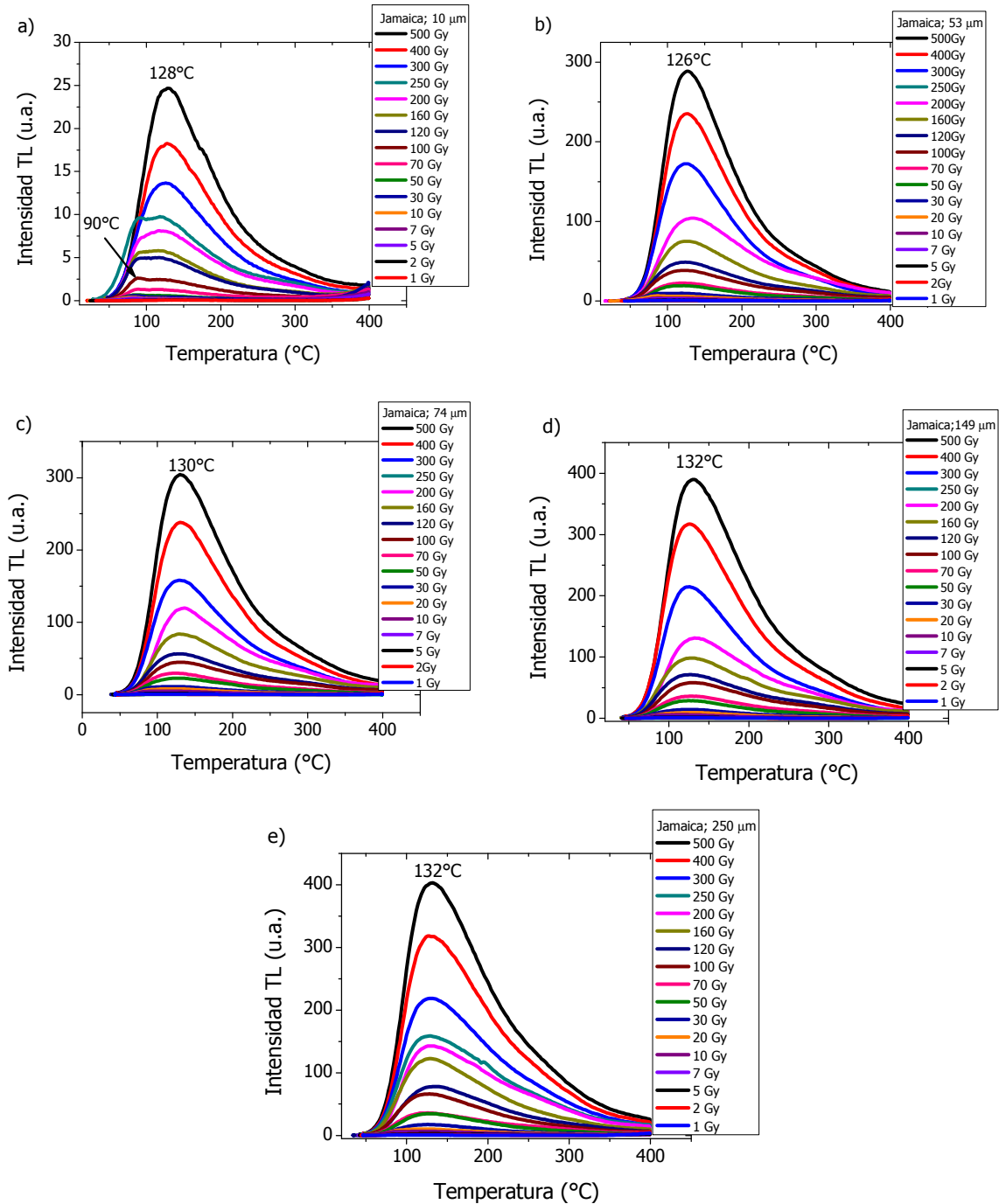


Figura 3.8. Curvas de brillo de los polimerales de la flor de jamaica irradiados a dosis bajas 1-400Gy
 a)10 μm; b)53 μm; c)74μ m; d)149 μm e)250 μm

La figura 3.8 presenta las curvas de brillo de los poliminerales de la flor de jamaica de los diferentes tamaños de grano. En ella se aprecia un pico en aproximadamente 90°C, el cual se ve desplazado a mayor temperatura conforme aumenta la dosis y el tamaño de partícula. Este pico ya se ha observado en otras hierbas y se ha determinado que es característico de los poliminerales que contienen cuarzo (Favalli, et al, 2006; Kitis, et al, 2005). Las curvas de brillo de la flor de jamaica son muy amplias (36-350°C) y con un solo máximo de la banda (90-128°C), lo cual puede deberse a la presencia de los feldespatos y las trazas de otros minerales, lo que causa interferencia en la detección y por lo tanto la curva de brillo se presenta con mayor amplitud. Curvas similares en estructura, fueron encontradas en muestras poliminerales separadas de semilla de ajonjolí mexicano donde las fases mineral eran cuarzo, feldespato, y calcita (Rodríguez-Lazcano, et al, 2013) mostrando alta sensibilidad a la radiación gamma y alta estabilidad en el tiempo de las señales TL lográndose la identificación hasta 15 meses después de haberse irradiado en el laboratorio.

Las curvas de brillo del cuarzo y la pimienta negra tienen una estructura similar entre ellas, ambas presentan cuatro picos máximos en temperaturas muy parecidas. Este resultado indica que el cuarzo contenido en los poliminerales de la pimienta negra pudiera ser del mismo origen que el cuarzo natural de roca (figuras 3.9 y 3.10).

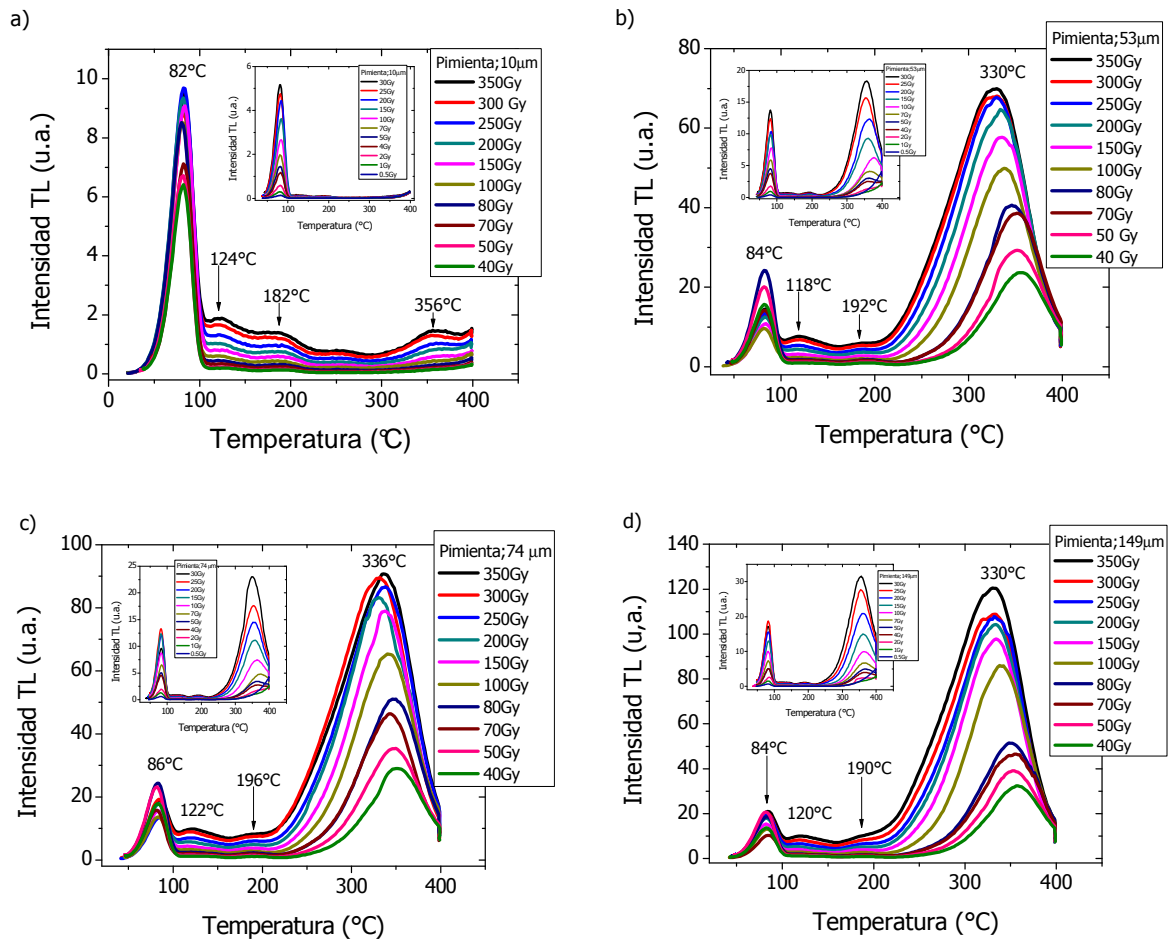


Figura 3.9. Curvas de brillo de los poliminerales de la pimienta negra irradiados a dosis bajas 1-400Gy a)10 μ m; b)53 μ m; c)74 μ m; d)149 μ m

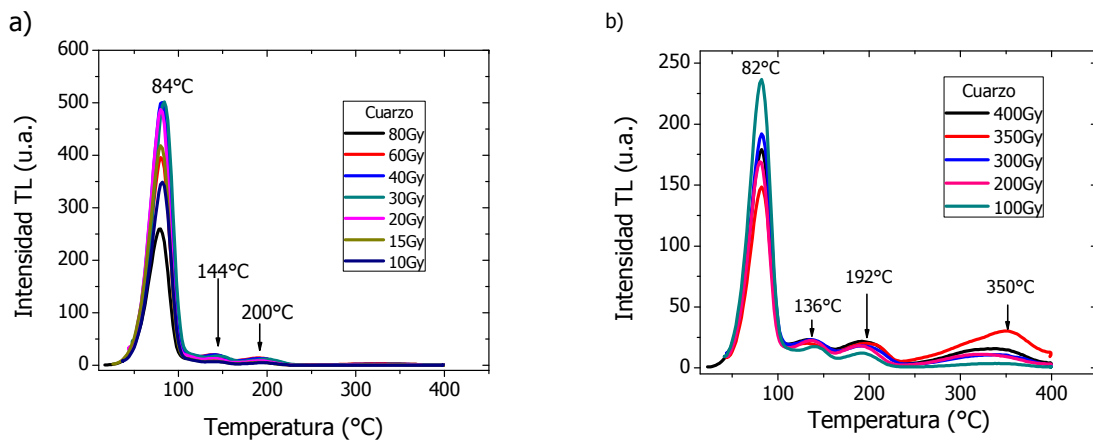


Figura 3.10. Curvas de brillo del cuarzo irradiado a dosis bajas a)10-80Gy; b)100-400Gy

Con el aumento en la dosis, el pico principal de las curvas de brillo de la jamaica se desplaza a mayor temperatura (figura 3.11). El corrimiento de los picos puede deberse a un desdoblamiento de trampas cercanas a la banda de conducción que posteriormente vuelven a ser reatrapadas al aumentar la dosis. Este fenómeno es posible apreciarse en diferentes muestras que presentan composición similar (mayoritariamente cuarzo).

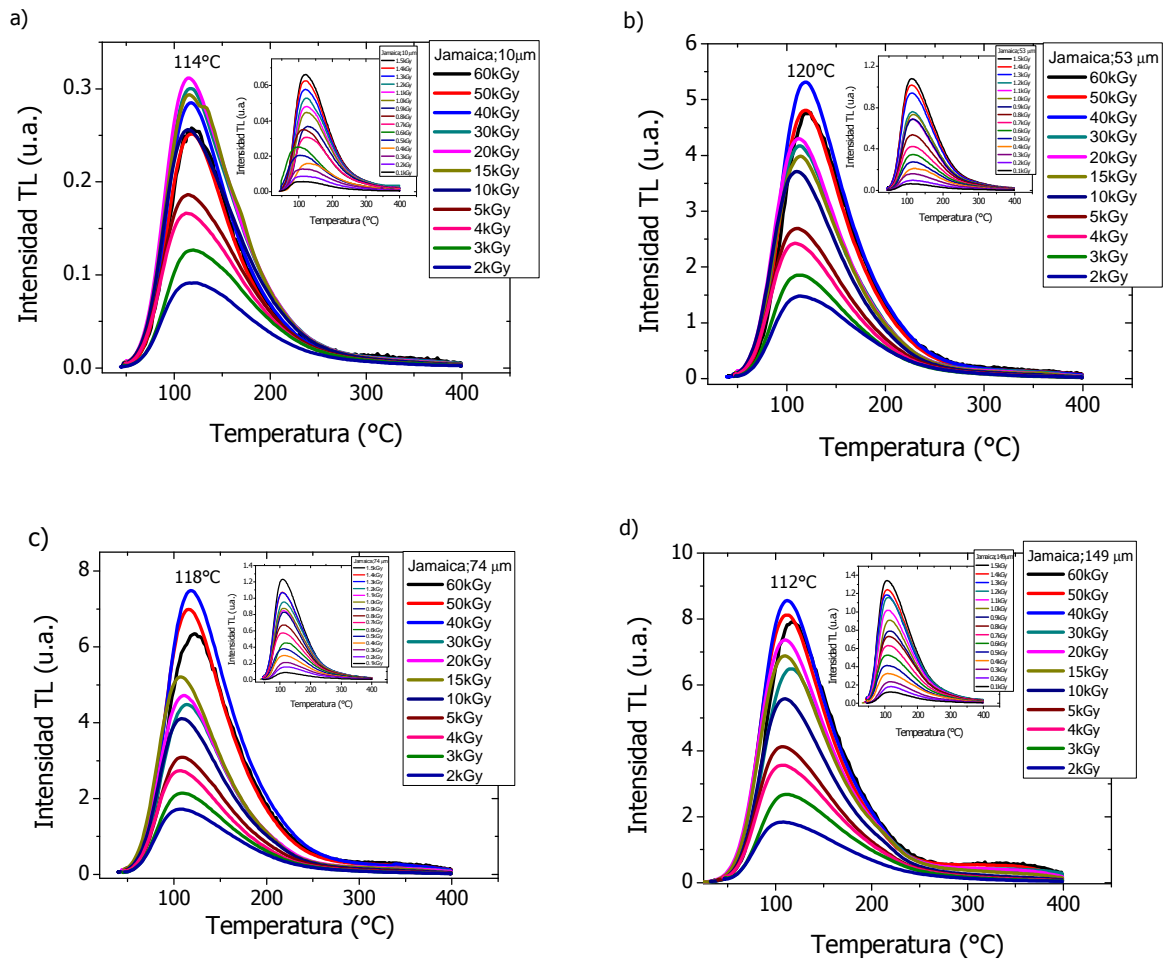


Figura 3.11. Curvas de brillo de los poliminerales de la flor de jamaica irradiados a dosis altas 0.1Gy- 60kGy a)10μm; b)53μm; c)74μm; d)149μm

En el caso de la pimienta negra y el cuarzo, el incremento de la dosis disminuye el crecimiento de los primeros picos (82 y 120°C) y aumenta los de alta temperatura (186 y 330°C), lo cual pudiera deberse a una saturación de las trampas superficiales presentes en el gap (figuras 3.12 y 3.13). En general, el comportamiento TL de este tipo de materiales puede atribuirse al hecho que con el aumento de la dosis se incrementa también la ionización del material, por lo que la cantidad de

cargas retenidas en el gap también es mayor, originando así, un aumento en la emisión TL. Los picos de alta temperatura ($200-350^{\circ}\text{C}$), como los de la pimienta negra y el cuarzo son muy usados en datación debido a la estabilidad térmica que presentan las trampas. Para ello es necesario verificar que tales picos presenten una relación directamente proporcional entre la emisión TL y la dosis de exposición, lo cual se analiza más adelante.

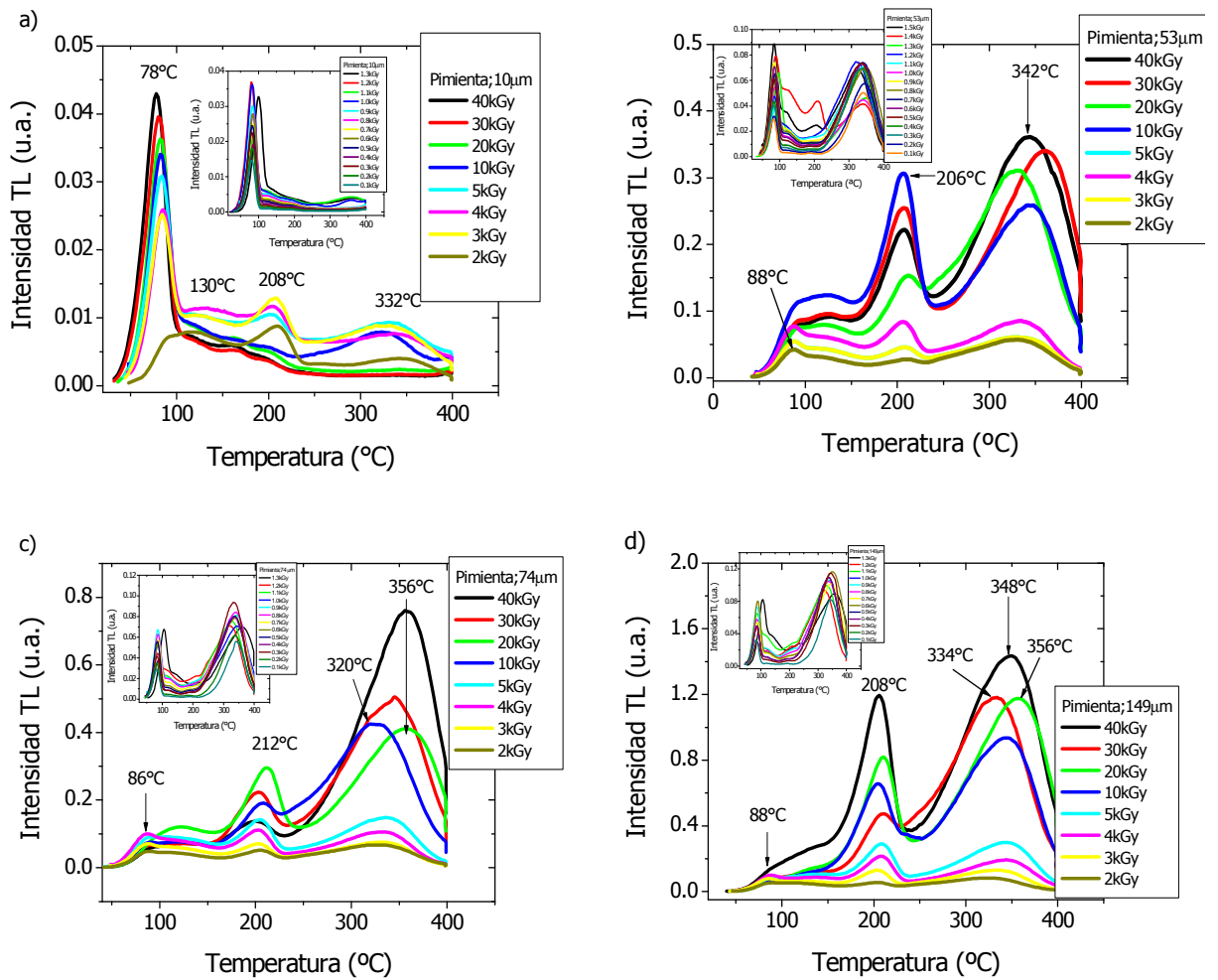


Figura 3.12. Curvas de brillo de los poliminerales de la pimienta negra irradiados a dosis altas 0.1-40 kGy a) $10\mu\text{m}$; b) $53\mu\text{m}$; c) $74\mu\text{m}$; d) $149\mu\text{m}$

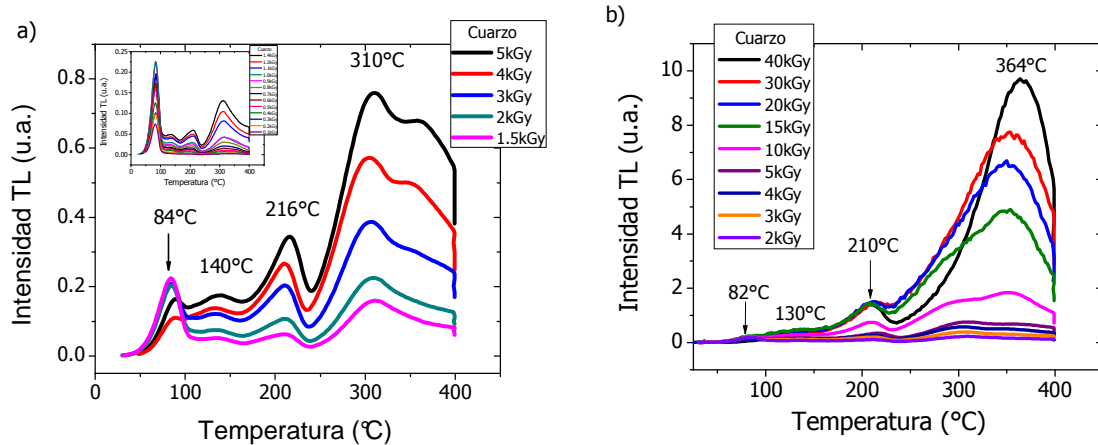


Figura 3.13. Curvas de brillo del cuarzo irradiado a dosis altas a) 0.1-5 kGy; b) 2-40 kGy

Los poliminerales de la flor de jamaica, presentan cierta linealidad con respecto a la dosis hasta 500Gy (figura 3.14a), posteriormente la señal continúa aumentando hasta 20kGy, pero después de esta dosis, la emisión se mantiene prácticamente constante hasta 60kGy (figura 3.14b). Para la pimienta negra el resultado fue distinto, el intervalo lineal es a dosis menores de 100 Gy (figura 3.14c) y aunque la señal continúa aumentando hasta 1 kGy finalmente presenta una zona de saturación. Esta zona puede ser causada por la alta ionización y el agotamiento de trampas que puedan retener los electrones o cargas libres generadas por la dosis alta (figura 3.14d). Por su parte el cuarzo; en el intervalo de 1-10kGy, presenta una respuesta TL directamente proporcional con la dosis absorbida (figuras 3.14e y 3.14f). Sin embargo, debe considerarse que tanto el cuarzo como la pimienta negra muestran curvas complejas, lo que dificulta determinar su comportamiento luminescente.

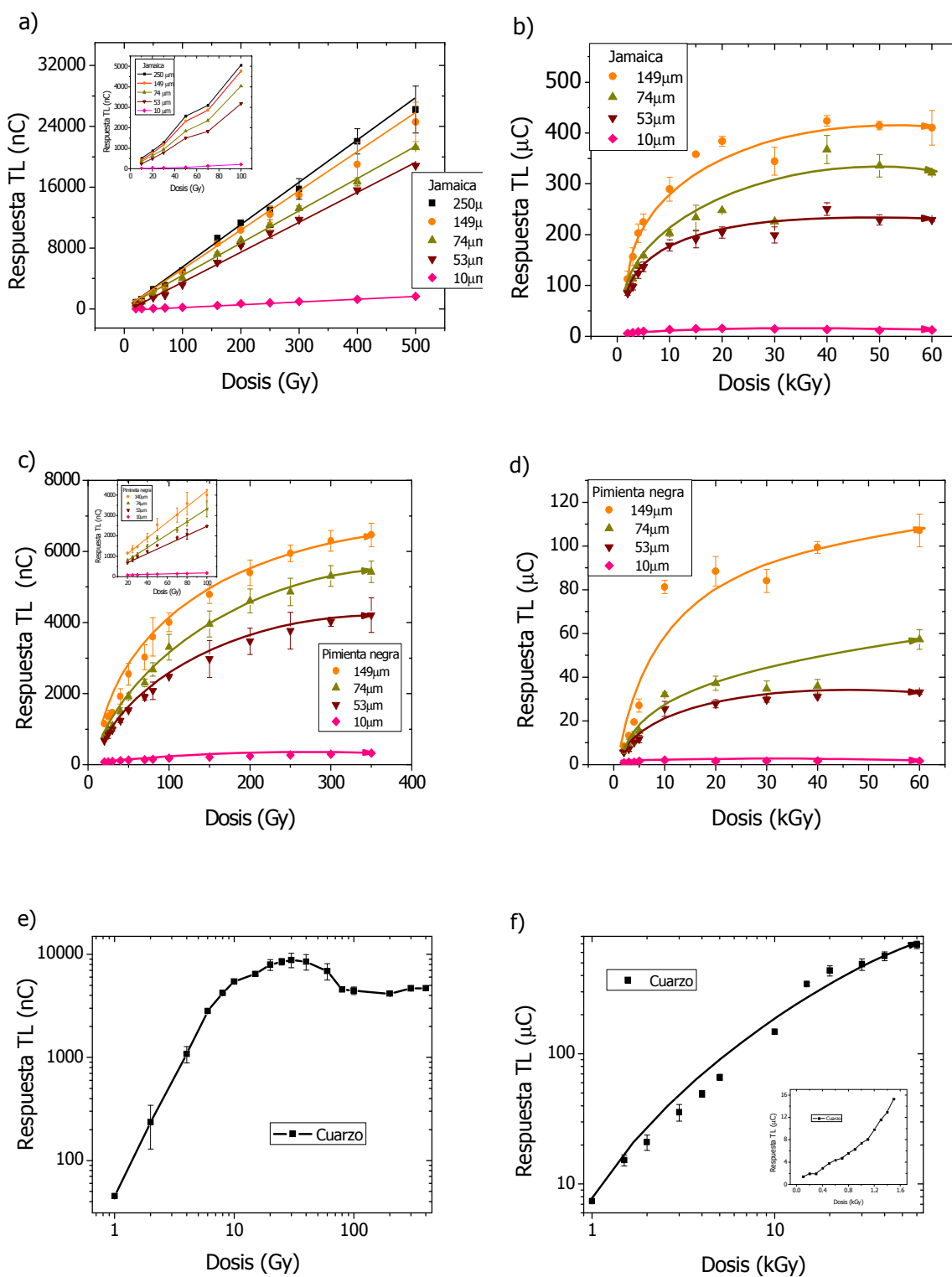


Figura 3.14. Respuesta TL de los poliminerales de la flor de jamaica y pimienta negra y cuarzo, en función de la dosis de exposición. a) Flor de jamaica dosis bajas; b) Flor de jamaica dosis altas; c) Pimienta negra dosis bajas; d) Pimienta negra dosis altas; e) Cuarzo dosis bajas; f) Cuarzo dosis altas

3.6 Efecto de la razón de dosis en la emisión TL

La estructura de una curva de brillo puede presentar diferencias dependiendo del tipo de radiación o fuente utilizada para excitar las muestras. Generalmente, se esperaría que solo cambiara la intensidad TL, sin embargo, la posición de los máximos TL y la forma de las curvas de brillo pueden variar en una misma muestra, por efecto de la razón de dosis. Este efecto cobra mayor relevancia en materiales dosimétricos para uso en dosimetría aplicada, sobretodo en dosimetría clínica a pacientes. La razón de dosis es definida como la velocidad a la cual se absorbe la energía por unidad de masa y se expresa en las unidades Gy/tiempo.

Las muestras poliminerales fueron expuestas a dosis relativamente bajas (1-500Gy) en el Gammacell 200, y a dosis altas (0.1-60kGy) en el Gammabeam 650PT; cada uno con diferente razón de dosis 0.509Gy/min y 122.27Gy/min, respectivamente. Las condiciones de irradiación y lectura TL fueron las mismas en los dos irradiadores.

Anteriormente, en las figuras 3.8 y 3.11 se observó que la estructura de las curvas de brillo de los poliminerales de la flor de jamaica se mantiene prácticamente igual independientemente de la dosis de exposición, una curva ancha y con un sólo pico de menor temperatura (90-128°C), el cual es característico del cuarzo. Al hacer una comparación de las curvas obtenidas con diferente razón de dosis, la estructura se mantiene, pero la intensidad TL varía considerablemente por efecto de las razones de dosis.

En la figura 3.15 se observa que las curvas de brillo obtenidas a una razón de dosis baja (0.509Gy/min) tienen mayor intensidad TL comparándolas con las obtenidas utilizando una razón de dosis mayor (122.27Gy/min). Era de esperarse que la intensidad TL incrementara en función con la razón de dosis, sin embargo, al observar un resultado contrario este comportamiento puede

deberse a las características anómalas del tipo de cuarzo contenido en los poliminerales y la pureza en la que se encuentra.

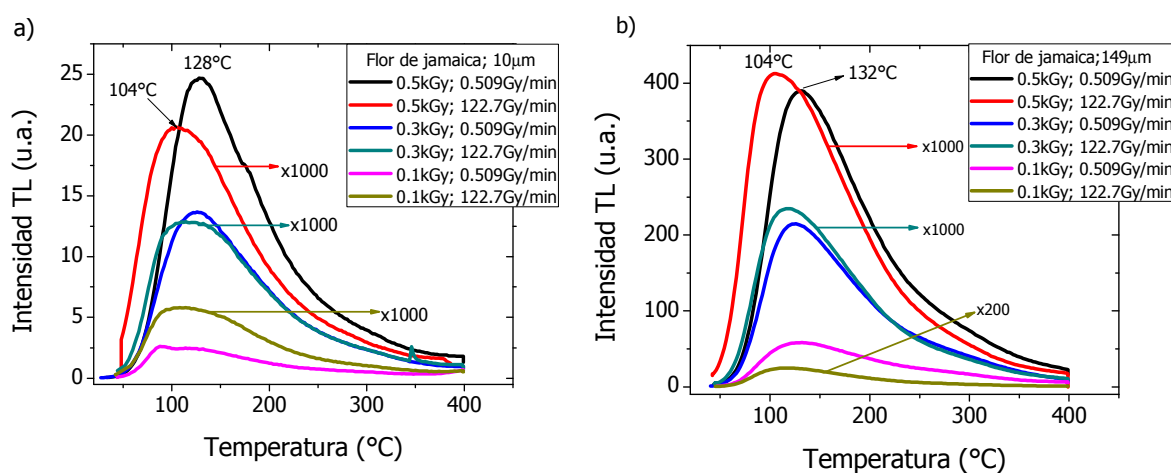


Figura 3.15. Efecto de la razón de dosis en las curvas de brillo de los poliminerales de la flor de jamaica. a)10 μm; b)149 μm

Los poliminerales de la pimienta negra muestran curvas de brillo (figura 3.16) con una estructura que varía no sólo con respecto a la dosis, sino también en función al tamaño de grano. Los pominales de 10 μm presentan una curva con un pico principal de baja temperatura (82°C), pero cuando el tamaño de grano es mayorse observan otros picos a temperaturas mayores (120, 196, 356°C). La estructura de las curvas de brillo de la pimienta negra parece no verse afectada por la razón de dosis (figura 3.16). Sin embargo, al igual que en el caso de la flor de jamaica, se observa que a menor razón de dosis la intensidad TL es mayor. Este comportamiento no sólo se observa en muestras que contienen cuarzo(figura 3.17) sino también en materiales como películas de diamante que pueden ser utilizadas como dosímetros. Esta diferencia puede estar relacionada con el llenado de trampas y mecanismos de liberación de las cargas compitiendo junto con el proceso de recombinación y esta propiedad depende de la concentración de pares electrón-hueco y vacancias que retienen a electrones generados por la radiación gamma (Gastélum, et al, 2008; Urbina, et al, 1998). Es decir, la falta de iones impureza en la banda gap hace imposible la retención o atrapamiento

eficiente de cargas que se generan por la ionización súbita. Valladas y Ferreira (1980), reportan un comportamiento similar de muestras de cuarzo de roca al utilizar distintas razones de dosis, proponiendo que tratamientos térmicos de 500 y 600 °C durante una hora previos a la irradiación vuelven más estables a las curvas de brillo, sobretodo a los picos TL de mayor temperatura (320, 360 y 370 °C) que pueden ser de utilidad para fines de dosimetría de altas dosis. Tal tratamiento térmico pre-irradiación permite la generación de vacancias eficientes y estabiliza a las trampas más profundas. El efecto de la razón de dosis en los materiales dosimétricos es tema complejo y de discusión actual. Se han propuesto varios modelos para tratar de explicar tal efecto, considerando por ejemplo, un estado de atrapamiento y dos tipos de centros de recombinación, y los resultados apenas muestran cierto acuerdo en cuanto al corrimiento de los picos TL máximos pero no necesariamente la controvertida disminución de la intensidad TL cuando la razón de dosis aumenta (McKeever, et al, 1980; Chawla, et al, 1998; Chen and Leung, 2000; Favalli, et al, 2006b).

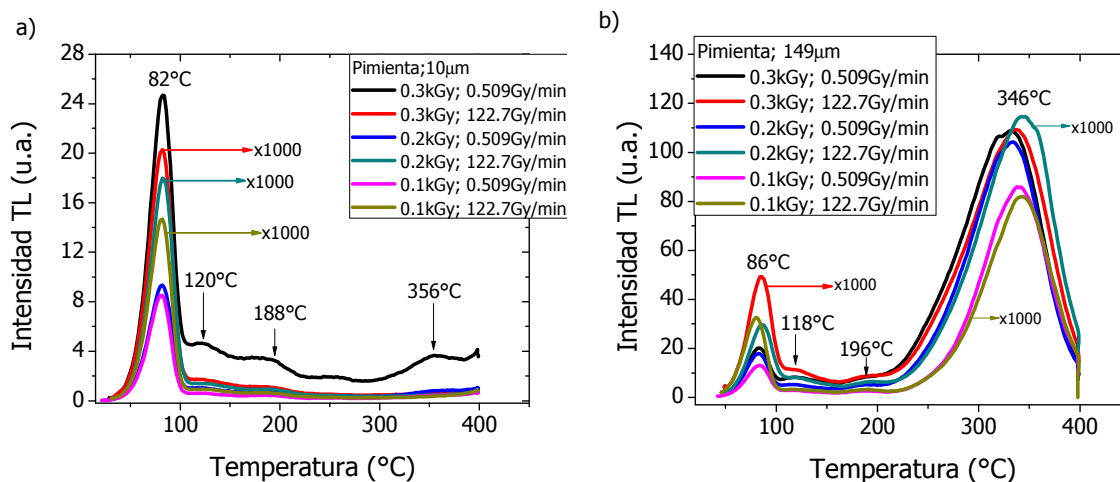


Figura 3.16. Efecto de la razón de dosis en las curvas de brillo de los poliminerales de la pimienta negra. a)10μm; b)149μm

Se puede decir, que cuando el cuarzo es expuesto a diferente dosis de irradiación presenta un comportamiento anómalo en sus curvas de brillo, el cual se ve acentuado con la variación en la razón de dosis. En trabajos previos (Soika, et al, 2000; Urbina, et al, 1998), se ha determinado que a dosis

mayores de 5kGy este comportamiento cambia y la intensidad TL aumenta conforme incrementa la dosis de exposición, y se puede atribuir a la sensibilización del cuarzo esto es que existen trampas que se activan a dosis altas. Al parecer, dependiendo del interés dosimétrico, ya sea utilizar los picos de alta temperatura (320-370 °C) por ser más estables que los de menor temperatura en el cuarzo, pudieran utilizarse dosis muy altas del orden de kGy o bien los tratamientos térmicos propuestos por Valladas y Ferreira con el fin de minimizar el efecto de las razones de dosis.

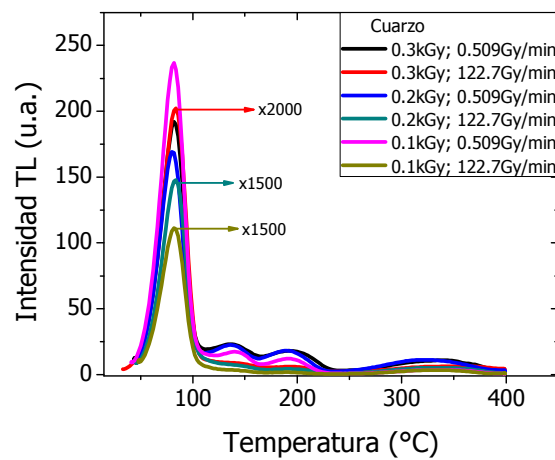


Figura 3.17. Efecto de la razón de dosis en las curvas de brillo del cuarzo

En los tres casos del polimineral, (jamaica, pimienta negra, y cuarzo de roca), las curvas de brillo presentan traslapes de los picos TL que corresponden a cada tipo de trampa presente en el gap de material. Ese traslape de picos, que será analizado mediante deconvolución más adelante, hace a las curvas de brillo más complejas, es decir, como una banda ancha (jamaica) y varios picos próximos también anchos (excepto el primero) que conforman a las emisiones TL del cuarzo. Dado que cada pico que conforma a la curva de brillo contribuye en cierta manera a la respuesta TL total, es importante analizar el comportamiento de cada pico TL, por lo que se trata enseguida mediante la respuesta lineal.

3.7 Linealidad de la respuesta TL en función de la dosis

Cuando una curva de brillo tiene una estructura compleja como las que presentan el cuarzo y la pimienta negra; es necesario identificar cual de los picos que la conforman tiene en realidad una respuesta directamente proporcional con la dosis absorbida. Una forma de evaluar la linealidad de la respuesta TL es mediante el índice $f(D)$, el cual está en función de la dosis e indica los intervalos de linealidad y no linealidad (figura 3.18) (Furetta, 2003).

$$f(D) = \frac{M(D) / D}{M(D_1) / D_1} \quad [22]$$

donde: $M(D)$ es la intensidad TL; D es la dosis correspondiente a la $M(D)$; $M(D_1)$ es la intensidad TL en la región lineal; D_1 es la dosis en la región lineal correspondiente a la $M(D_1)$.

Índice de supralinealidad

$f(D) > 1$ indica supralinealidad

$f(D) = 1$ significa linealidad

$f(D) < 1$ significa sublinealidad

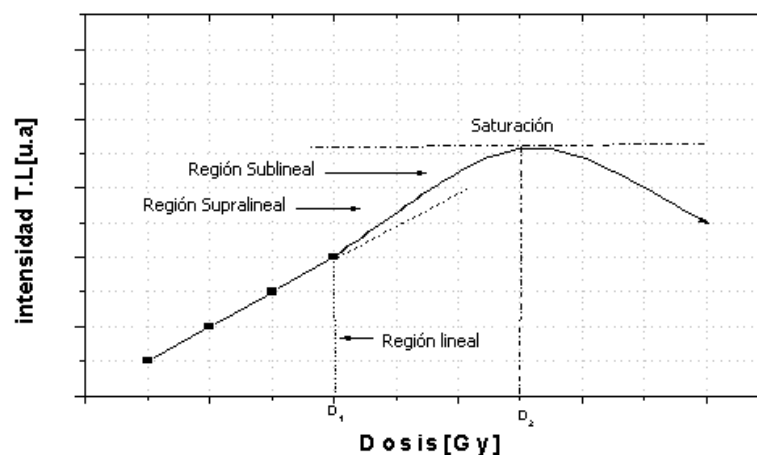


Figura 3.18. Regiones de linealidad en una gráfica de Dosis vs Resp TL

Las curvas de brillo de la pimienta negra y el cuarzo presentaron más de un pico (figuras 3.9 y 3.10), por lo cual fue necesario determinar el índice $f(D)$ de cada uno. Para ello, las muestras fueron

irradiadas de 1-20 kGy y se analizó la respuesta TL de cada pico frente a las diferentes dosis. La figura 3.19a, presenta la curva de brillo de los poliminerales de la pimienta negra de 10 μm expuestos de 1-20kGy. La figura 3.19b muestra el gráfico de la respuesta TL en función de la dosis de cada pico, donde se observa que el pico 3 es el que presenta una respuesta lineal. Sin embargo el índice $f(D)$ de este pico, determinó que a dosis menores de 5kGy se tiene un comportamiento supralineal, mientras que a dosis mayores que ésta es sublineal. Tal comportamiento de linealidad se debe en gran parte a la influencia de los otros picos cercanos y que pueden cambiar incluso el orden de cinética entre el primero y segundo orden. Por su parte, el pico 4 (figura 3.20) situado en aproximadamente entre 240-400 $^{\circ}\text{C}$ es mejor su linealidad y se atribuye a las trampas profundas que lo generan.

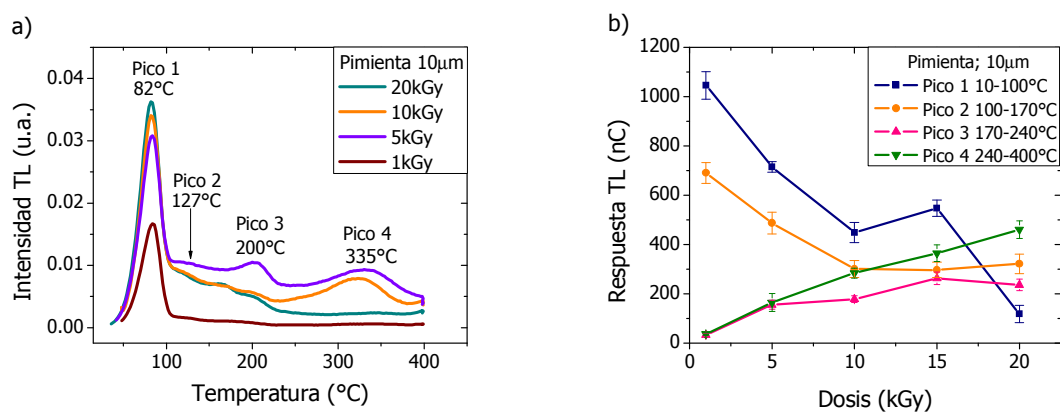


Figura 3.19. Linealidad y no linealidad de cada pico en el intervalo de 1-20kGy para la pimienta negra 10 μm . a) Curva de brillo b) Respuesta TL

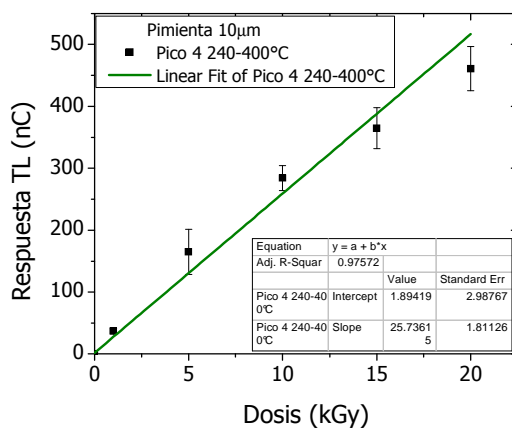


Figura 3.20. Índice de supralinealidad para el pico 4 de la pimienta negra 10 μm

En los poliminerales de 74 μm se determinó también el índice $f(D)$ a los picos 2, 3 y 4 (figura 3.21). El picos 2 tiene un comportamiento supralineal por debajo de 5kGy y sublineal por encima de 5kGy (figuras 3.22 y 3.23). Los picos 3 y 4 en cambio, es el que presenta una mejor linealidad en el intervalo de 1-20kGy (figura 3.24). Es de llamar la atención que en general, los picos para este tamaño de grano (74 μm) existe mejor linealidad respecto de los del tamaño de grano menor (10 μm). Es posible si se combina el mejor tamaño de grano con las dosis adecuadas, se puede proponer a esta fracción inorgánica mineral como posible detector dosimétrico de la radiación que puede tener aplicación adecuada en la determinación de dosis en los alimentos.

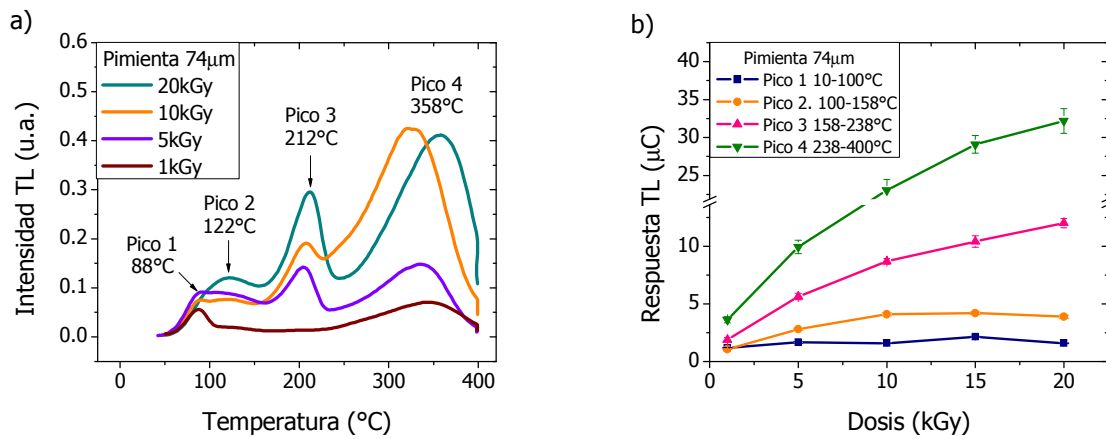


Figura 3.21. Linealidad y no linealidad de cada pico en el intervalo de 1-20kGy para la pimienta negra 74 μm . a) Curva de brillo b) Respuesta TL

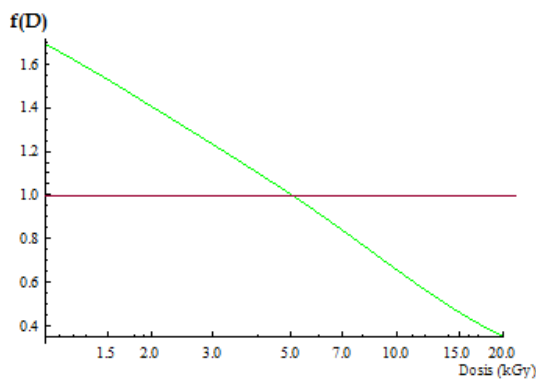


Figura 3.22. Índice de supralinealidad para el pico 2 de la pimienta negra 74 μm

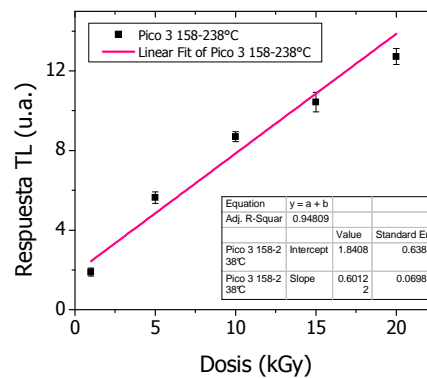


Figura 3.23. Índice de supralinealidad para el pico 3 de los poliminerales de 74 μm de la pimienta negra

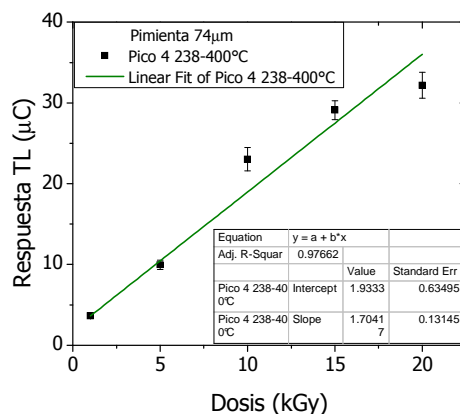


Figura 3.24. Índice de supralinealidad para el pico 4 de la pimienta negra 74µm

La curva de brillo del cuarzo presenta 4 máximos, de los cuales los de menor temperatura (84°C y 126°C) tienden a desaparecer con el incremento de dosis de exposición (figuras 3.25a y b).

La determinación del índice $f(D)$ del pico 4 reveló un comportamiento sublineal en el intervalo de 1-20kGy (figura 3.27), mientras que el pico 3 presentó una respuesta totalmente lineal en el mismo intervalo de dosis (figura 3.26). Los picos de mayor temperatura son los utilizados para cuestiones dosimétricas debido a su estabilidad. Tanto el pico 1 como el pico 2 disminuyen su intensidad TL probablemente debido a una modificación en el mecanismo de reatrapamiento de las trampas.

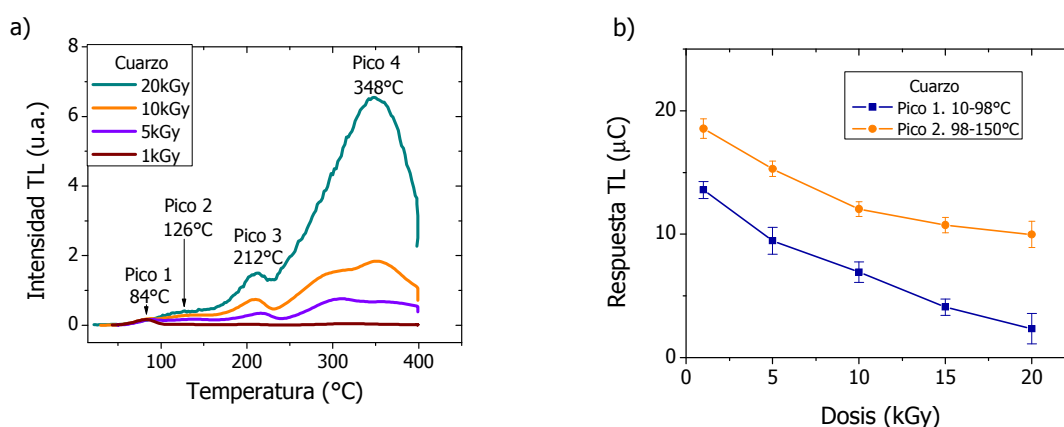


Figura 3.25. Linealidad y no linealidad de cada pico que presenta la curva de brillo en el intervalo de 1-20kGy del cuarzo natural a)Curva de brillo b)Respuesta TL

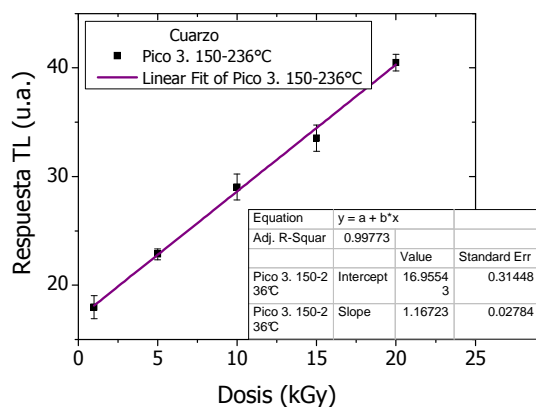


Figura 3.26. Índice de supralinealidad del pico 3 del cuarzo natural

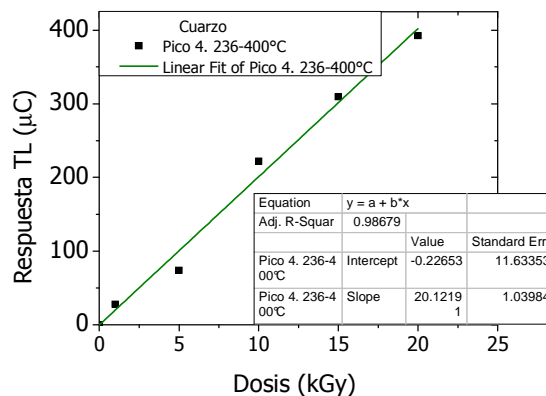


Figura 3.27. Índice de supralinealidad del pico 4 del cuarzo natural

Se puede decir, que el comportamiento de los picos involucrados en la TL puede explicarse en términos de relación de la destrucción y llenado de las trampas. Así, para dosis pequeñas la concentración de trampas vacías es mayor que las trampas ocupadas (cargas atrapadas) y entonces la intensidad TL crece conforme la dosis aumenta y puede existir la linealidad. Cuando la dosis aumenta hay más trampas ocupadas hasta llenarse completamente y ocurre la saturación de la respuesta TL, con ello hay más y más trampas que corresponden a los picos de menor temperatura (picos 1 y 2 del cuarzo) y su intensidad decae y en consecuencia no pueden ser lineales.

Por lo que el pico 3 puede ser el más indicado propuesto para dosimetría TL que puede tener aplicación en dosis retrospectiva de alimentos por ejemplo. Los resultados de la linealidad muestran que la radiación ionizante gamma afecta a cada pico o al tipo de trampa correspondiente.

Sin embargo, el fenómeno parece ser más complejo, pues las curvas de brillo son anchas lo que indicaría la existencia de picos TL traslapados que complican aún más la explicación que se puede dar hasta aquí en términos de trampas vacías y llenado paulatino de las trampas. Para abundar en la discusión se midió el desvanecimiento de las señales TL de las muestras bajo distintas condiciones.

3.8 Desvanecimiento de la señal TL

El problema más importante que presentan los poliminerales es la pérdida de la señal TL después de la irradiación. La emisión TL está relacionada con las trampas que se encuentran a diferentes profundidades en el gap. Las trampas cercanas a la banda de conducción son más susceptibles a factores como el almacenamiento, la temperatura o la exposición a fuentes de luz, lo que provoca la liberación de las cargas atrapadas y pueden disminuir la intensidad luminiscente. (Furetta, et al, 1999). Considerando lo anterior, se realizaron experimentos para estudiar el efecto de distintas condiciones que pueden ser del ambiente sobre las emisiones TL de la fracción mineral inorgánica. Se consideran el efecto del almacenamiento o fading, el efecto de tratamiento térmico post-irradiación a distintas temperatura, así como la exposición de los poliminerales a la luz UV. En general, en los materiales dosimétricos, se buscan propiedades de respuesta TL adecuadas que lo hagan útiles para fines de dosimetría. Tal razón también motivó a realizar las medidas TL de las propiedades que a continuación se exponen.

a) Efecto de la luz UV

La figura 3.28, muestra las curvas de brillo de los poliminerales de la flor de jamaica, las cuales disminuyen su intensidad de manera exponencial de acuerdo con el tiempo de exposición a la luz UV (254nm). Este comportamiento se mantiene para todos los tamaños de partícula. Resultados similares se han observado en minerales provenientes de hierbabuena y manzanilla (Gómez-Ros, et al, 2006). Su comportamiento fue relacionado con una distribución de trampas continuas o casi continuas en el gap del sólido.

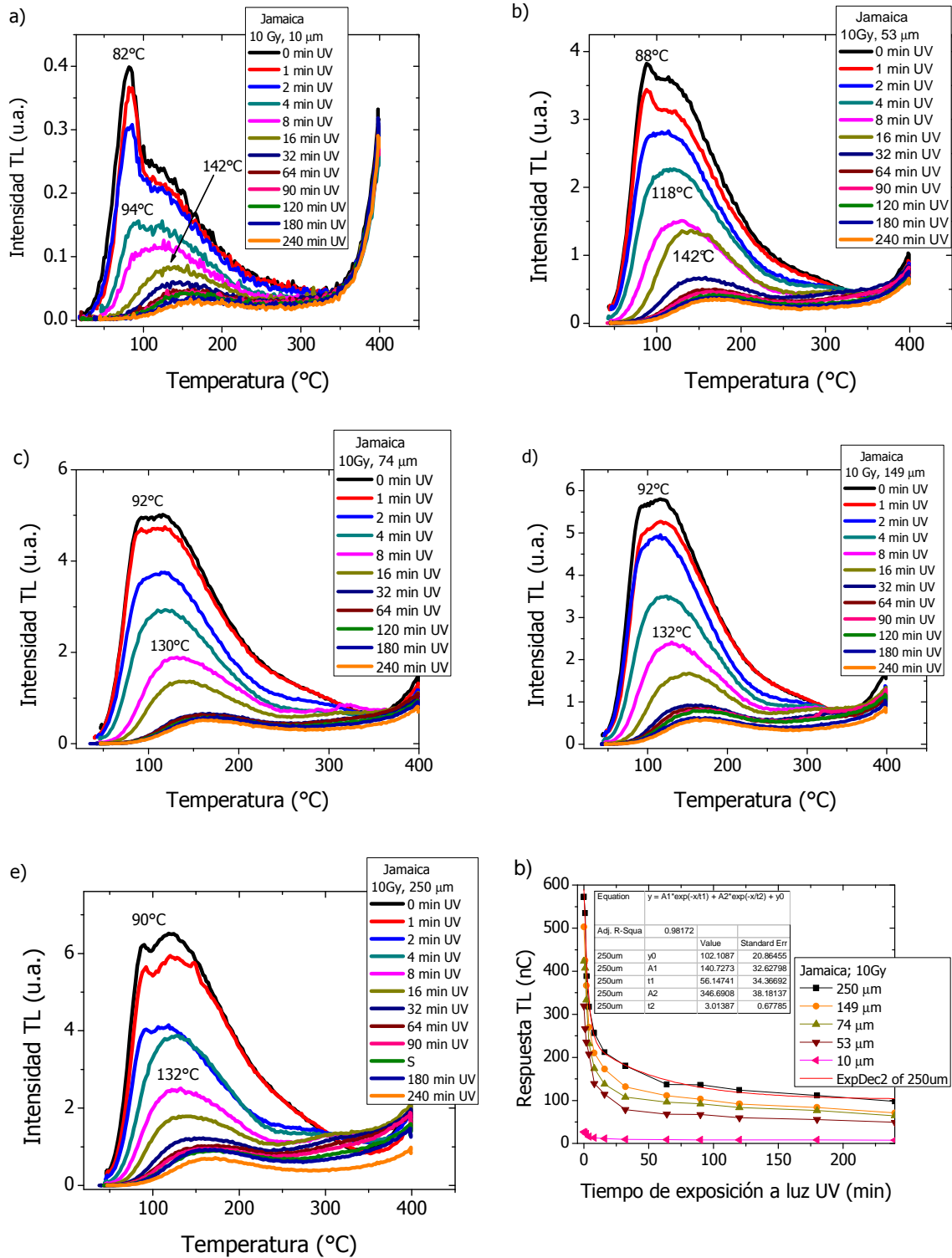


Figura 3.28. Decaimiento de las curvas de brillo de los poliminerales de la flor de jamaica en función del tiempo de exposición a la luz UV. a) 10 μm; b) 53 μm; c) 74 μm; d) 149 μm; e) 250 μm; f) Respuesta TL

En el caso de la pimienta negra, los poliminerales de menor tamaño de partícula (10 y 53 μm) presentaron un incremento de la señal TL cuando el material es expuesto a la luz UV por tiempos cortos (1-3min), mismo que puede atribuirse a un reatrapamiento de cargas en trampas más profundas. Esto indica que la luz UV excita las cargas retenidas en las trampas que habían sido generadas por la radiación gamma, pero que posteriormente vuelven a ser atrapadas. Después de 5min de iluminación, todas las cargas inician la liberación paulatina de las trampas que las retienen, lo que cambia el mecanismo de reatrapamiento y liberación de los defectos (figura 3.29 y 3.30).

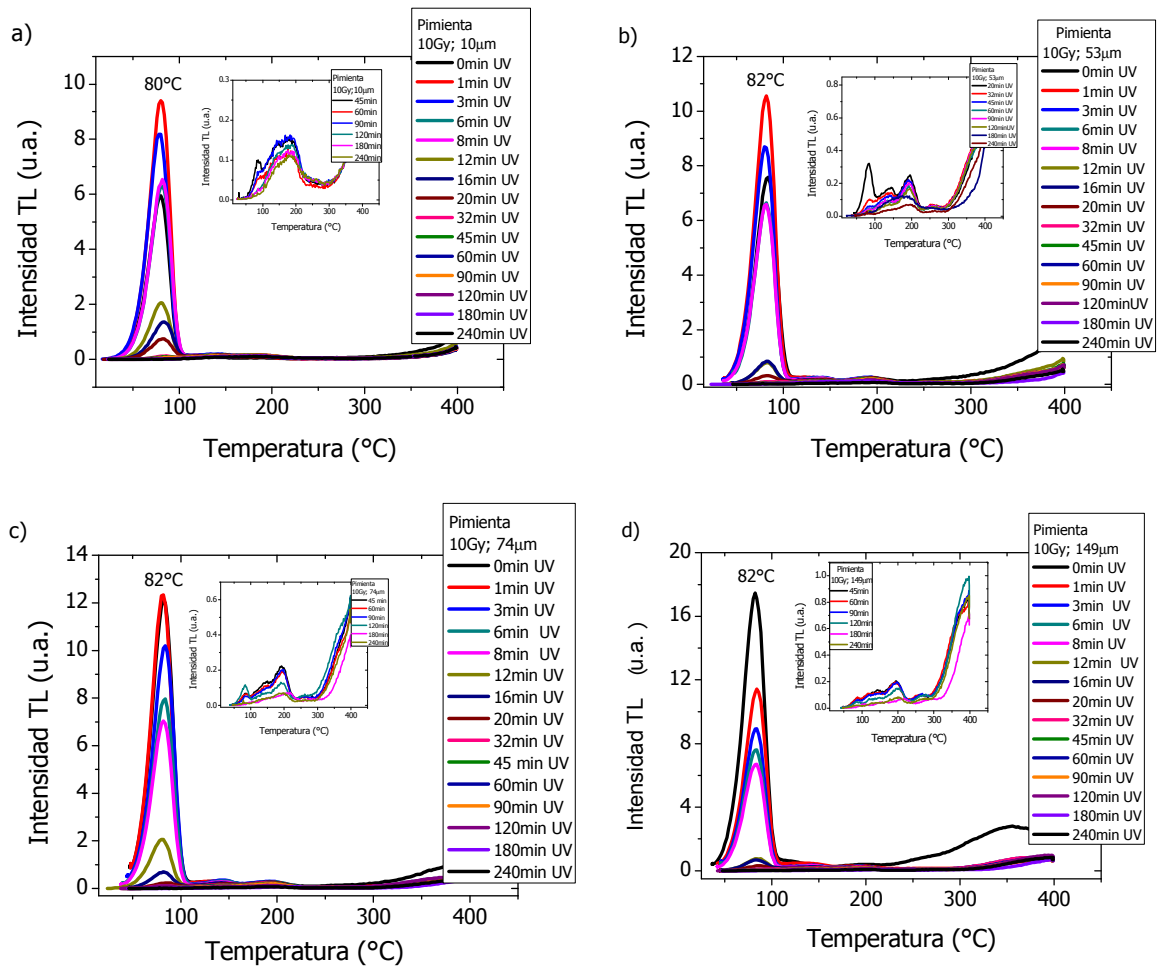


Figura 3.29. Desvanecimiento de las curvas de brillo de los poliminerales de la pimienta negra en función del tiempo de exposición a la luz UV. a)10 μm ; b)53 μm ; c)74 μm ; d)149 μm

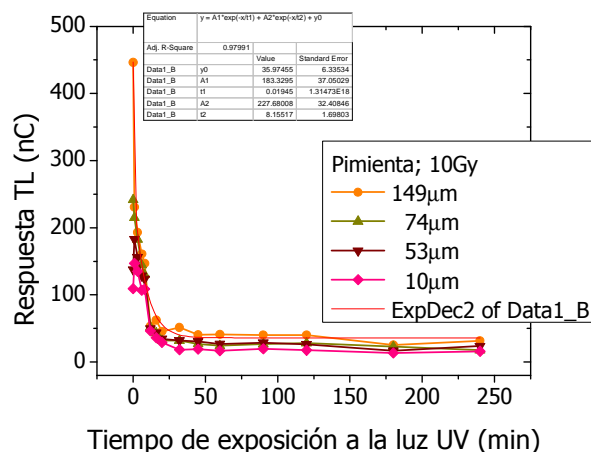


Figura 3.30. Respuesta TL de los poliminerales de la pimienta negra en función del tiempo de exposición a la luz UV

Por otro lado, el cuarzo presenta un comportamiento muy particular. En el intervalo de 0 a 8 min de exposición a la luz UV, el pico de 86°C disminuye su área pero se mantiene en la misma temperatura (figura 3.31a). Sin embargo, a partir de 8 min de exposición se observa la presencia de 3 picos (94, 142 y 196°C) los cuales disminuyen con el aumento en el tiempo de exposición a la luz UV (recuadro figura 3.31a). Este comportamiento pudiera deberse a la presencia del fenómeno de fototransferencia, es decir, la luz UV promueve la fototransferencia de cargas entre las trampas del mismo tipo y en consecuencia cambia la intensidad TL y moviendo los máximos hacia las temperaturas más altas de la curva de brillo (figura 3.31b)

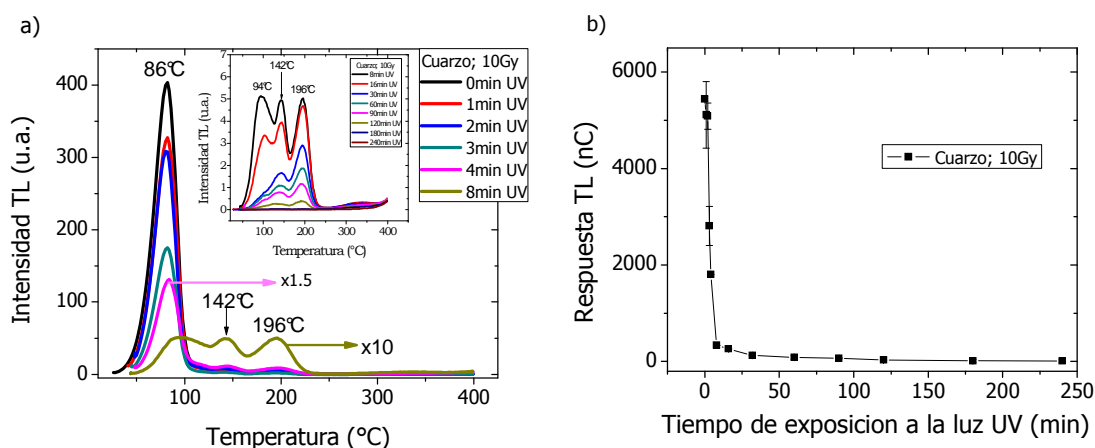


Figura 3.31. Desvanecimiento de la señal TL del cuarzo por efecto de la luz UV
 a) Curva de brillo b) Respuesta TL vs tiempo de exposición a la luz UV

Para tener un análisis más completo del desvanecimiento de la señal TL durante su exposición a la luz UV, se determinó la energía de activación (E) la cual es la energía que mantiene a las cargas en de las trampas responsables de la emisión TL. El cálculo se hizo con el método de levantamiento inicial (IRM, por sus siglas en inglés), el cual se explicará con mayor detenimiento en una sección posterior a ésta en este mismo capítulo. En la tabla 3.5 se muestra que, independientemente del tamaño de grano; excepto para 60 min de exposición UV, conforme aumenta el tiempo de exposición a la luz UV, se incrementa la energía E necesaria para liberar a las cargas. Para 60 min de UV sobre los poliminerales disminuye el valor de E debido a que el pico máximo de la curva de brillo correspondiente no es muy clara por lo que el cálculo por IRM no es tan preciso en este caso. Cuando el tiempo de iluminación UV es breve (2min) se estimulan las trampas más sensibles, cercanas a la banda de conducción y al aumentar el tiempo de iluminación las cargas liberadas son las más profundas, lo que indica que existe una cierta distribución de trampas en el material, que puede ser de tipo continua y después de un largo periodo de iluminación la mayoría de las trampas han sido vaciadas quedando curvas de brillo muy similares a las del fondo de las muestras blanqueadas.

Tabla 3.5 Determinación de la energía de activación (E) calculada por el método de IRM, en las curvas de desvanecimiento por efecto de la luz UV

Tiempo de exposición a la luz UV (min)	E (eV)				
	Flor de jamaica		Pimienta negra		Cuarzo
	10 μ m	250 μ m	10 μ m	149 μ m	<53
0	0.7520	0.9054	1.0500	1.0103	1.0616
2	0.8184	0.9153	1.0782	1.0137	0.9969
4	0.9399	0.9404	1.0493	1.0169	0.9982
60	0.4932	0.8330	0.6848	0.7643	0.9700

b) Desvanecimiento de la señal TL en muestras irradiadas y almacenadas a temperatura ambiente

La pérdida de la señal TL a temperatura ambiente es un factor importante a evaluar en el material cuando se pretende su utilidad como dosímetro o detector de radiación. Si las muestras ionizadas por radiación se mantienen almacenadas por tiempos relativamente prolongados, los electrones tienden a regresar a un estado energético más estable, esto es que pueden liberarse de sus trampas, produciéndose un decaimiento en las señales TL. Para este fin, los poliminerales de la flor de jamaica y de la pimienta negra fueron irradiados a 10 Gy y almacenados en condiciones de oscuridad a temperatura ambiente ($22 \pm 2^\circ\text{C}$), durante 60 días para la flor de jamaica y 15 para la pimienta negra.

Las figuras 3.32 y 3.33 muestran que la mayor pérdida de la señal TL se presenta en periodos cortos de almacenamiento, al cabo de 8 días, se perdió 40% para la jamaica y 70% para la pimienta. Los poliminerales de la flor de jamaica muestran una mayor pérdida de la señal TL cuando el tamaño de grano es menor; mientras con $10\mu\text{m}$ se pierde 57%, en los primeros dos días para el tamaño de $149\mu\text{m}$ se pierde sólo 12.5%. Después de los 20 días de almacenamiento la señal TL muestra cierta estabilidad. Este hecho puede atribuirse a la lenta liberación de las trampas superficiales y después hay una estabilidad en cuanto a las trampas más profundas que no se liberan sólo por el efecto de la temperatura ambiente. En 2007 Furetta y col. (2007), determinaron que este tipo de comportamiento y la estructura de las curvas se atribuyen a la distribución de trampas que presenta el material, las cuales son muy similares a las estudiadas para el caso del orégano; y también observadas en otros poliminerales que contienen cuarzo como es el caso del pimentón rojo (Marcazzo, et al, 2012).

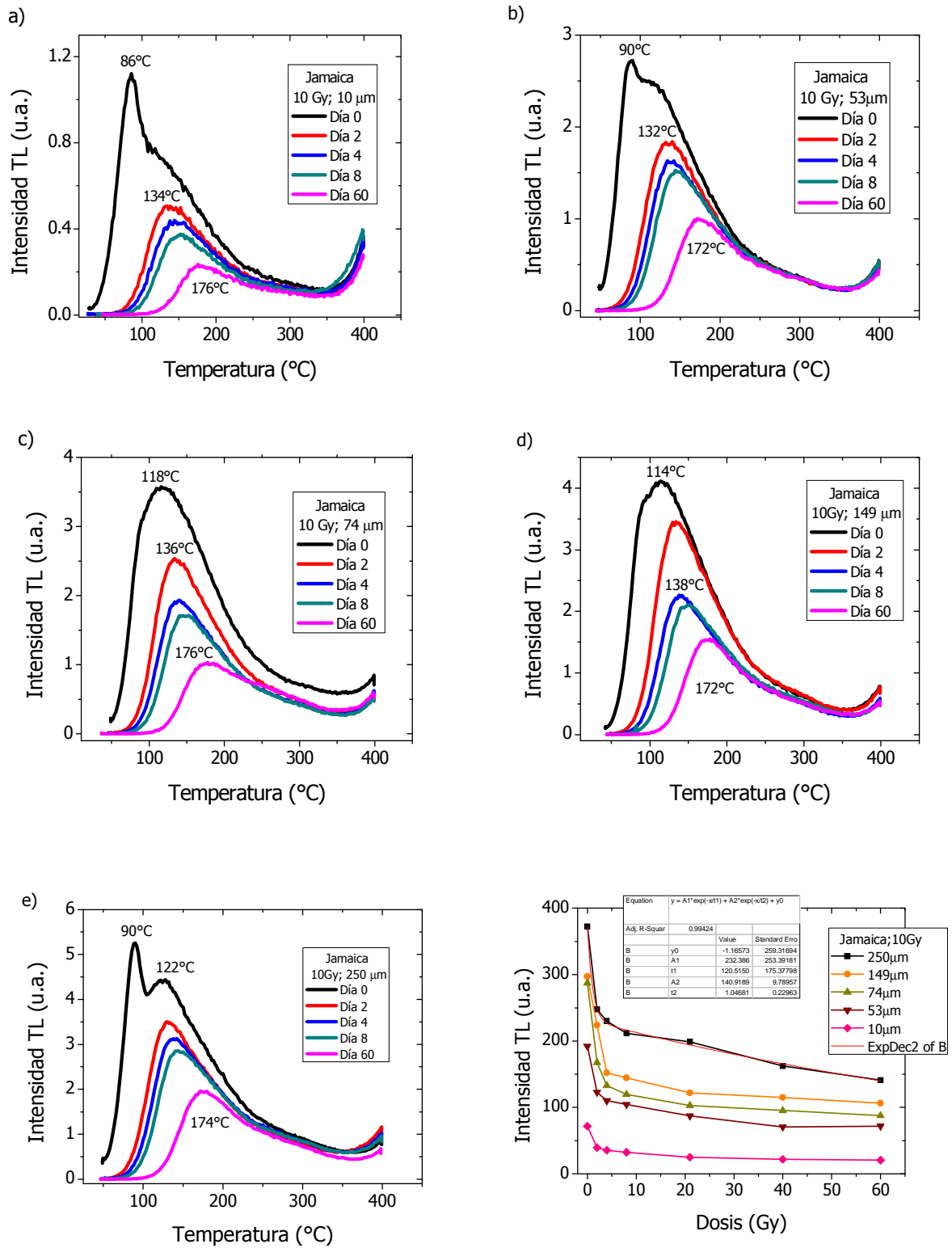


Figura 3.32. Pérdida de la señal TL de los poliminerales de la flor de jamaica en función del tiempo de almacenamiento. a)10 μm; b)53 μm; c)74 μm; d)149 μm; e)250 μm; f)Respuesta TL

Aunque los poliminerales de la pimienta negra también tienen alta concentración de cuarzo muestran un comportamiento diferente a la flor de jamaica, Esta característica puede estar relacionada con una distribución de trampas casi continuas responsables de la estructura compleja de la curva de brillo de las muestras de pimienta negra: durante el período de desvanecimiento, la liberación de las cargas puede comenzar en las trampas superficiales y posteriormente, a medida que aumenta el tiempo, el desvanecimiento es mayor debido al desdoblamiento de los niveles más profundos.

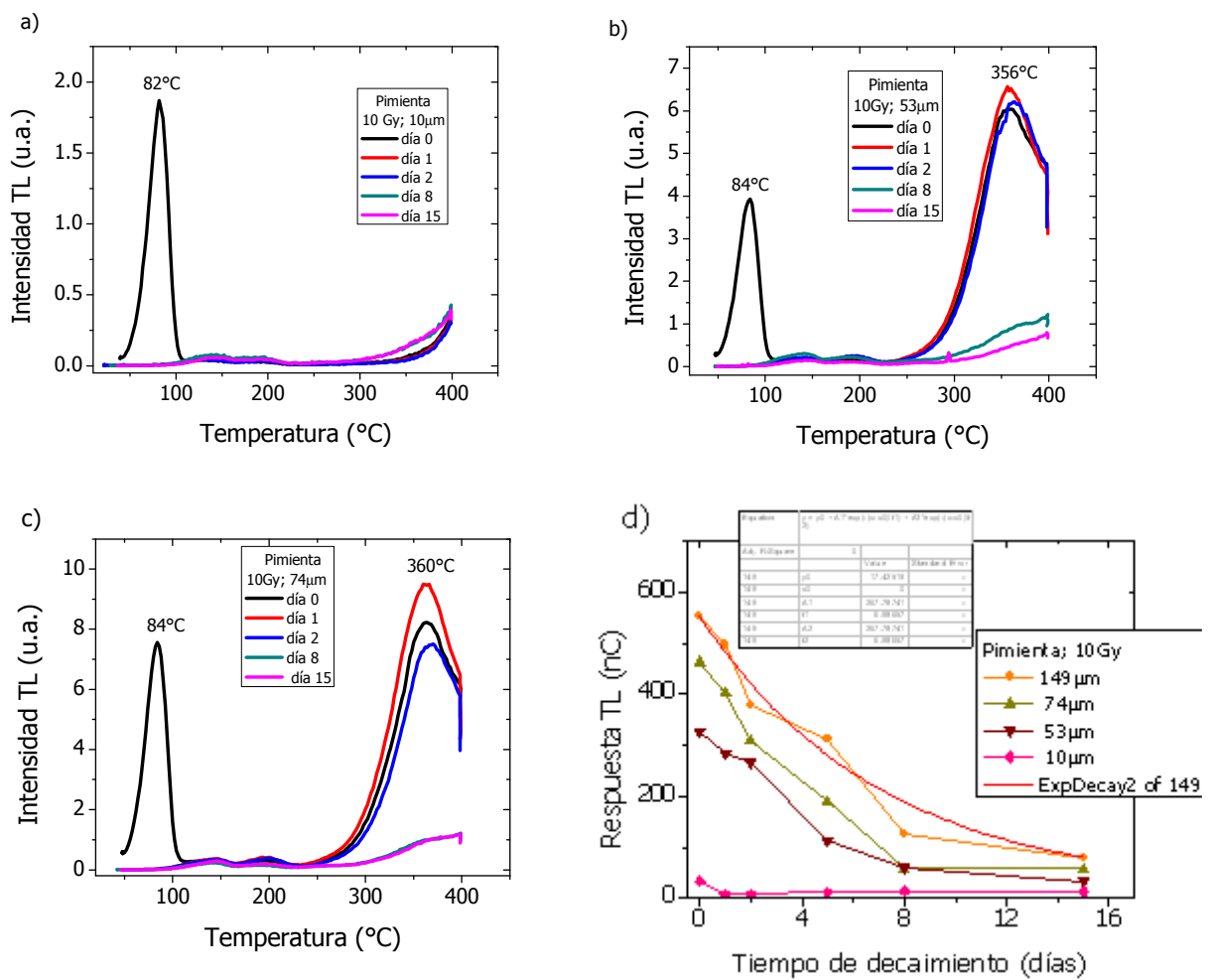


Figura 3.33. Pérdida de la señal TL de los poliminerales de la pimienta negra en función del tiempo de almacenamiento. a)10 μm; b)53 μm; c)74 μm; d)Respuesta TL

El gráfico que relaciona la intensidad TL con respecto a la dosis es obtenido de la integral de toda la curva de brillo. En el caso de los poliminerales de la flor de jamaica la curva tiene sólo un pico, por lo que su análisis se limita a observar el comportamiento únicamente de ese pico (tabla 3.6); a diferencia de los poliminerales de la pimienta negra, que presentan una curva con más de un pico. En el análisis de linealidad presentado anteriormente, se mostró que los picos 3 y 4 (212 y 358°C, respectivamente) son los que presentan una mayor linealidad, por lo que se realizó un seguimiento de la disminución de la intensidad TL de cada pico de manera independiente, obteniéndose que el pico 3 (212°C) es el que muestra menor pérdida de la señal, además de ser el que mejor linealidad presenta. Al pico 4 no pudo realizarse el mismo seguimiento debido a que transcurrido el tiempo de almacenamiento aumentaba el área del mismo y después de 8 días ya no se observaba el pico completo. De esta forma, aunque los picos 3 y 4 son térmicamente estables y muestren una buena linealidad, el inconveniente del pico 4 es que se va desplazando a mayor temperatura y el equipo utilizado TLD con el cual se realizaron las lecturas únicamente permite leer hasta 400°C, por lo que este pico de alta temperatura solo no sería una buena opción para dosimetría pues se vuelve sensible y es afectado fuertemente por el decaimiento o fading de los otros picos que le preceden de menor temperatura (tabla 3.7).

Tabla 3.6. Intensidad TL de cada pico del polimineral de jamaica de 250 μ m e irradiados a 10Gy y almacenados a temperatura ambiente en oscuridad.

Tiempo de almacenamiento (días)	Pico 1 (90°C)		Pico 2 (128°C)	
	Intensidad TL (u.a.)	% pérdida	Intensidad TL (u.a.)	% pérdida
0	5.26	0	4.39	0
2	-	-	3.45	21.41
4	-	-	3.28	25.28
15	-	-	1.87	57.40
60	-	-	1.93	56.03

- no se detecta el pico

Tabla 3.7. Intensidad TL de cada pico del polimineral de pimienta de $74\mu\text{m}$, irradiados a 10Gy y almacenados a temperatura ambiente.

Tiempo de almacenamiento (días)	Pico 1 (88°C)		Pico 2 (122°C)		Pico 3 (212°C)		Pico 4 (358°C)	
	TL (u.a.)	% pérdida	TL (u.a.)	% pérdida	TL (u.a.)	% pérdida	TL (u.a.)	% pérdida
0	7.53	0	0.31	0	0.29	0	8.22	0
2	0.04	99.5	0.31	0	0.36	-24.1	7.49	8.88
5								
4	-	-	0.18	41.9	0.16	44.8	3.41	58.51
8	-	-	0.13	24.8	0.15	48.2	+	+
15	-	-	0.18	41.9	0.19	34.4	+	+

- no se detecta el pico

+ El pico no se observa completo

c) Blanqueo térmico

El desvanecimiento de la señal TL por efecto de la temperatura, también conocido como proceso de blanqueamiento térmico, consiste en calentar la muestra a cierta temperatura durante un tiempo específico. Este proceso permite eliminar la señal TL que generan los picos de baja temperatura, que son los más sensibles y asociados a las trampas superficiales, aislando los picos de mayor temperatura que están asociados a niveles de mayor profundidad y por lo tanto tienen una mayor estabilidad térmica.

Para este análisis las muestras fueron calentadas durante 3min a diferente temperatura. En la figura 3.34 se observa que mientras aumenta la temperatura de calentamiento, la curva de brillo, de los minerales de la flor de jamaica, disminuye su intensidad. Esto se debe a que los defectos que estaban atrapados en las trampas superficiales, están siendo liberados y por lo tanto el pico se ve desplazado a mayor temperatura. La respuesta TL tiene una mayor pérdida cuando la muestra es calentada a 100°C, lo cual se atribuye a que la trampa que da origen al pico de -90°C. Después de esta temperatura la señal TL continúa disminuyendo pero a una menor velocidad e incrementando el área del pico.

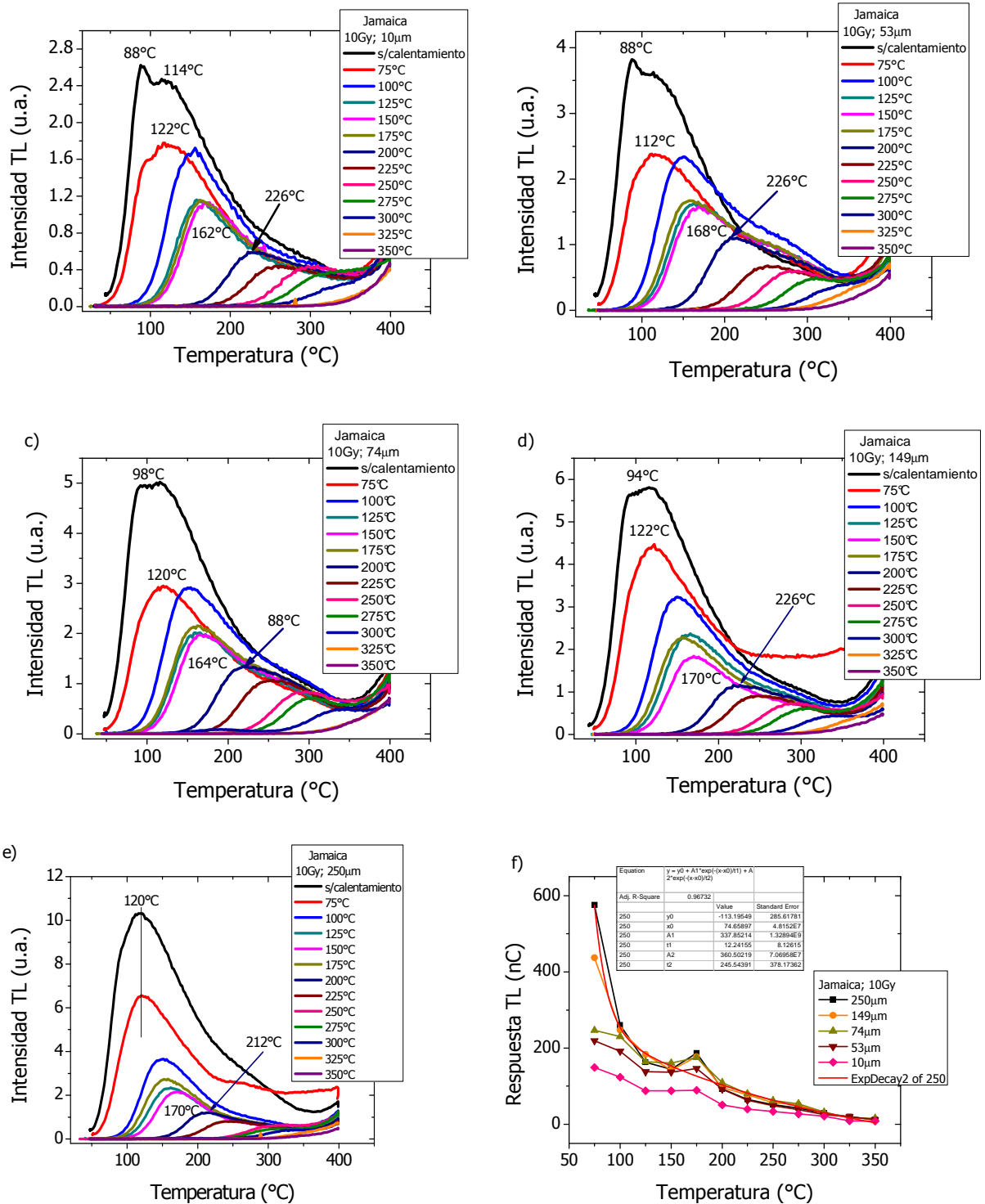


Figura 3.34. Curvas de brillo de los poliminerales de la flor de jamaica sometidos a blanqueamiento térmico a)10µm; b)53µm; c)74µm; d)149µm; e)250µm; f) Respuesta TL en función de la temperatura

El análisis de la curva de brillo de la flor de jamaica es más sencillo ya que sólo presenta un pico; sin embargo, los poliminerales de la pimienta negra que muestran curvas complejas es necesario hacer

una estudio más completo. La sensibilidad de las trampas superficiales responsables de los primeros picos (86 y 126°C) de la pimienta negra, no sólo hace referencia al tiempo sino también a la temperatura. Cuando la muestra de poliminerales es calentada a 100°C, se pierde el primer pico (86°C), mientras que el pico de 350°C conforme aumenta la temperatura de calentamiento incrementa también la señal TL, lo cual puede atribuirse a un reatrapamiento de cargas en las trampas más profundas. Cuando una carga es liberada de la trampa donde se encontraba no necesariamente ocurre una recombinación, sino que existe la posibilidad de que esa carga vuelva nuevamente a ser reatrapada en una trampa más profunda lo que provocaría el incremento de la señal TL en los picos de alta temperatura. La figura 3.35a muestra que efectivamente un comportamiento de este tipo donde la disminución de los primeros picos aumenta los de alta temperatura. Dado que la respuesta TL es el área bajo la curva de brillo completa, sin hacer diferencia entre los picos, la figura 3.35b muestra un comportamiento característico de desvanecimiento de la señal TL en función de la temperatura de calentamiento y el mismo comportamiento siguen los diferentes de grano.

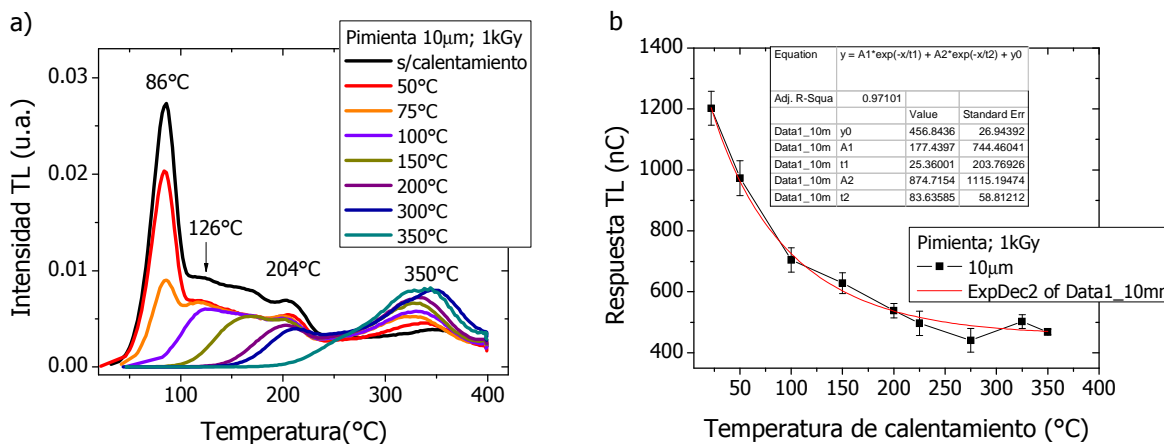


Figura 3.35. Comportamiento de la emisión TL de los poliminerales de la pimienta negra sometidos a blanqueamiento térmico a)Curvas de brillo; b) Respuesta TL en función de la temperatura

La muestra de cuarzo de rocapresenta al inicio un comportamiento similar al de los poliminerales de la pimienta negra, sin embargo, después de los 200°C la señal TL comienza a disminuir en todos su

picos. Este hecho puede atribuirse a que probablemente que la mayor concentración de trampas pudiera ser estar alrededor de esta temperatura (figura 3.36a). Por otro lado la figura 3.36b muestra la disminución de la respuesta TL en función de la temperatura de calentamiento, donde efectivamente se ve que la mayor pérdida se da entre 150 y 250°C, lo cual confirma la hipótesis antes mencionada.

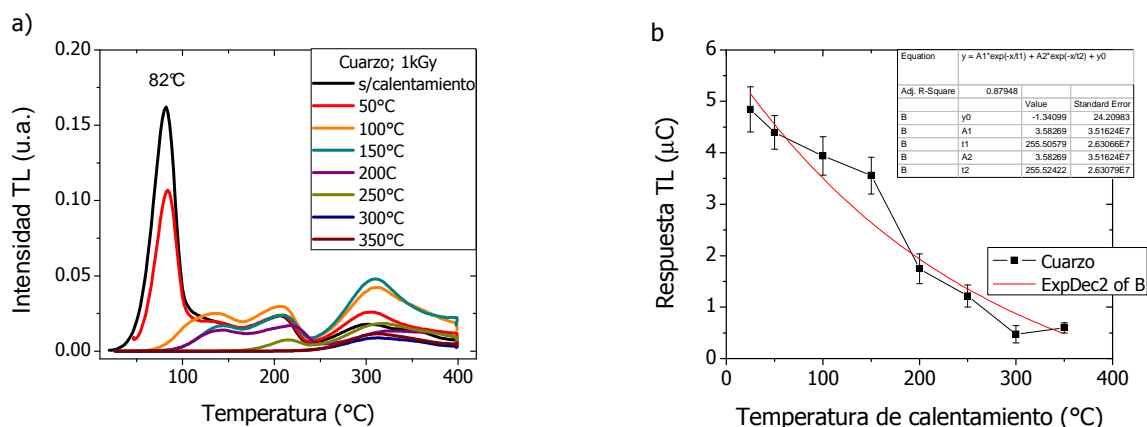


Figura 3.36. Comportamiento de la emisión TL del cuarzo natural de roca sometido a blanqueamiento térmico a)Curvas de brillo; b) Respuesta TL en función de la temperatura

3.9 Determinación de la energía de activación por el método de Levantamiento

Inicial

La energía de activación de las trampas en el gap de los materiales en estudio se determinó mediante el método de levantamiento inicial, considerando las curvas de brillo a dosis bajas y altas en los diferentes tamaños de partícula.

Para obtener el valor de la energía de activación, se hizo un gráfico del logaritmo de la intensidad TL en función del inverso de la temperatura en escala absoluta, del cual se obtiene una recta cuya pendiente relaciona la energía de activación con la constante de Boltzman $m = E/k$ (figuras 3.37-3.39). De esta forma, conociendo el valor de la pendiente y de la constante de Boltzman en

unidades de eV/K; se puede estimar el valor de la energía de activación asociada a las trampas. El método IRM obedece a la siguiente ecuación:

$$I(T) \propto e^{-E/kT} \quad [23]$$

A partir de la ecuación 23 y sustituyendo la proporcionalidad por una constante se obtiene:

$$I = ce^{-E/kT} \quad [24]$$

donde I es la Intensidad de la señal TL; C es la constante de proporcionalidad y k es la constante de Boltzman (8.617×10^{-5} eV/K).

La figura 3.37, muestra la curva de brillo y el $\ln TL$ en función del $1/T$ en diferente tamaño de grano de los poliminerales de la flor de jamaica. Cuando las muestras son irradiadas a la misma dosis la energía de activación E aumenta conforme incrementa el tamaño de grano. Lo cual significa que a mayor tamaño de grano existen trampas de mayor profundidad. La distribución de las trampas puede ser continuas, pero la mayor concentración se encuentra en niveles cercanos a la banda de conducción y después ya muy alejadas de esa banda, en donde se necesitaría mayor energía para liberar las cargas.

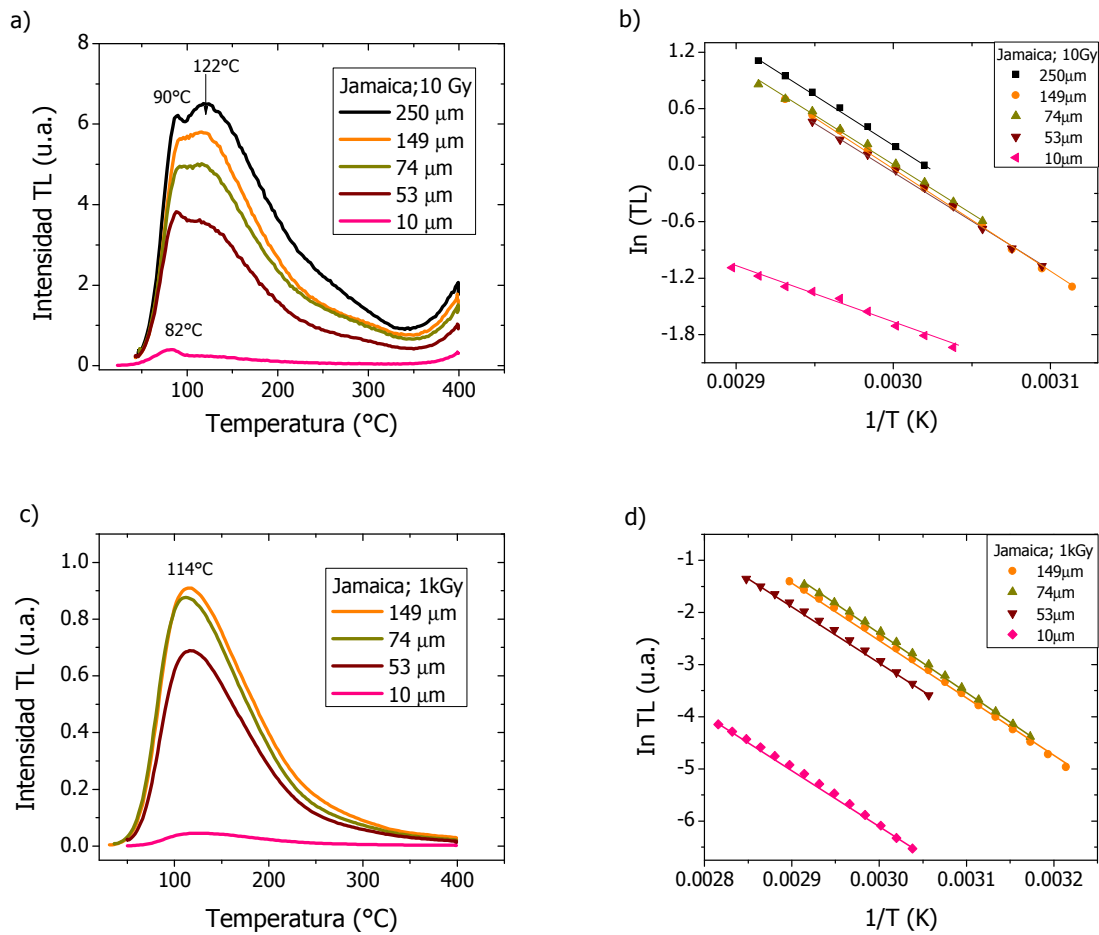


Figura 3.37. Intensidad TL en función de $1/T$, para la flor de jamaica a diferente tamaño de partícula y dosis; a) Curva de brillo 10 Gy; b) $1/T$ vs $\ln TL$ 10 Gy; c) Curva de brillo 1 kGy; d) $1/T$ vs $\ln TL$ 1 kGy

Los poliminerales de la pimienta negra muestran un desplazamiento de la pendiente conforme aumenta el tamaño de grano, esto significa que se requiere de mayor energía para liberar esas cargas. La distribución de cargas puede ser continua, sin embargo cuando aumenta la dosis de exposición, en el orden de kGy, las pendientes cambian e independientemente del tamaño de grano todas parecen tener la misma energía de activación. Esto puede atribuirse no sólo a la distribución de trampas sino también a una sobresaturación en el sistema (figura 3.38).

En el cuarzo, la comparación se hace con respecto a la dosis de exposición pues únicamente se tenía un tamaño de partícula (figura 3.39), en la tabla 3.7 se muestran los resultados y su discusión.

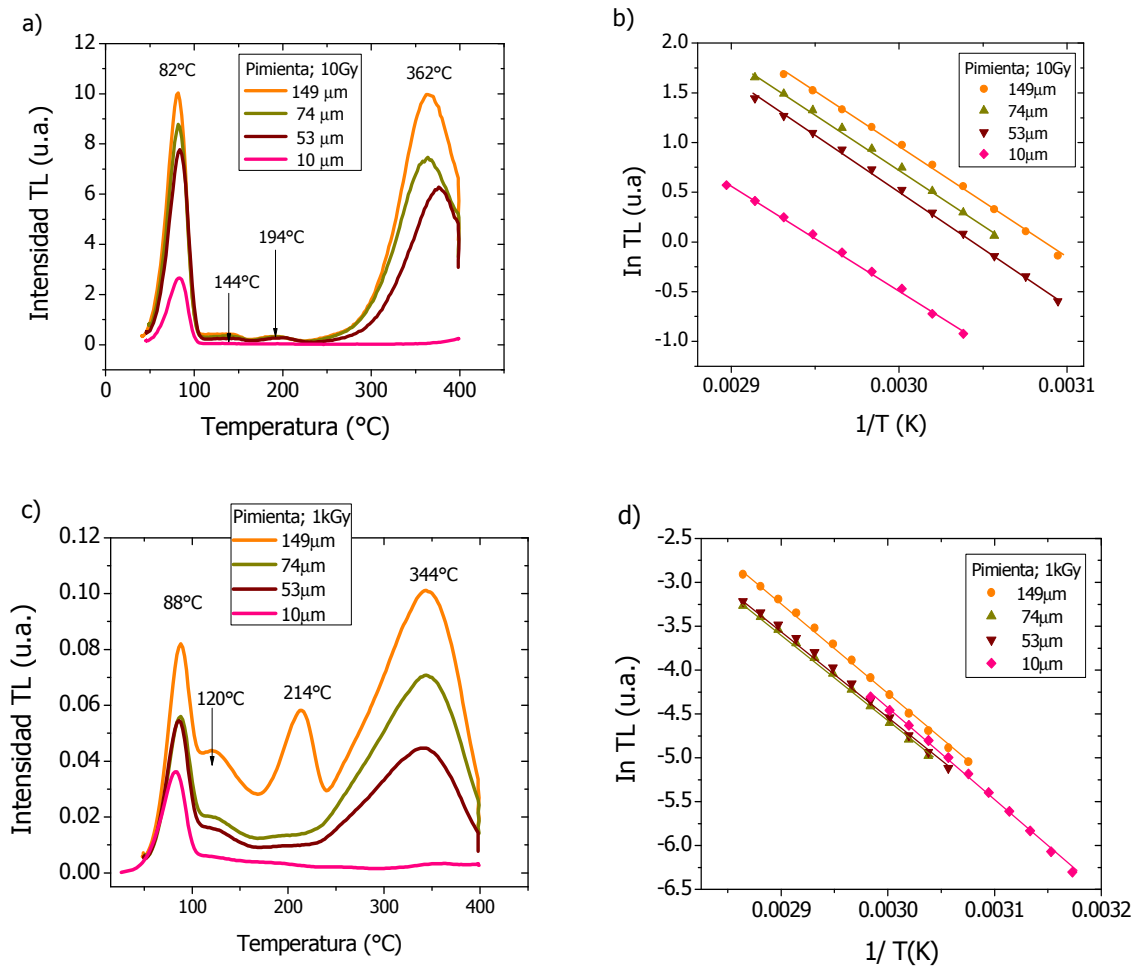


Figura 3.38. Intensidad TL en función de $1/T$, para la pimienta negra diferente tamaño de partícula y dosis; a) Curva de brillo 10 Gy; b) $1/T$ vs $\ln TL$ 10 Gy; c) Curva de brillo 1 kGy; d) $1/T$ vs $\ln TL$ 1 kGy

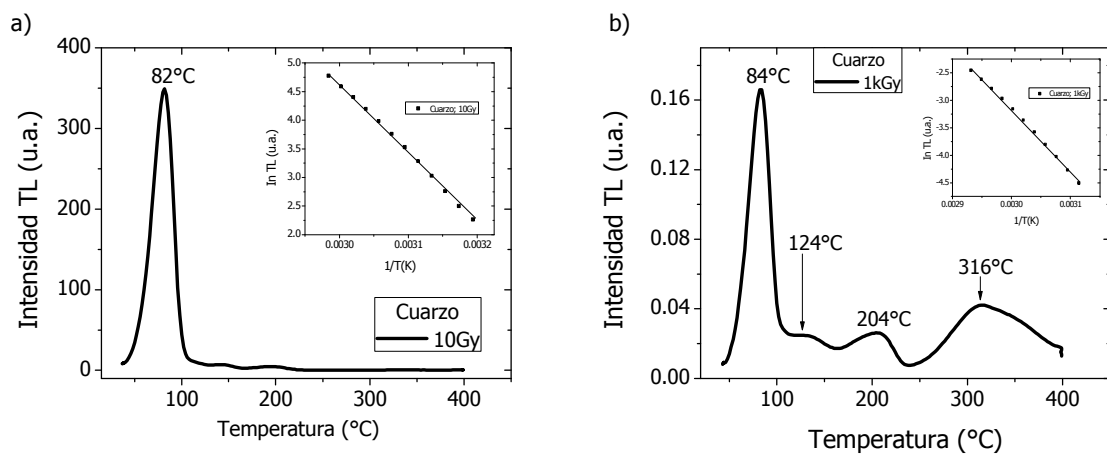


Figura 3.39. Intensidad TL en función de $1/T$, para el cuarzo. a) Curva de brillo 10 Gy (recuadro a) $1/T$ vs $\ln TL$ 10 Gy); b) Curva de brillo 1 kGy (recuadro b) $1/T$ vs $\ln TL$ 1 kGy).

La tabla 3.8 muestra el valor de la energía de activación que se determinó para los poliminerales de la flor de jamaica y pimienta negra a diferente dosis y tamaño de partícula. Los poliminerales de la flor de jamaica presentan un incremento de la energía de activación con el aumento de la dosis, lo cual significa que con el aumento de la irradiación se estimulan trampas de mayor profundidad. En el caso de la pimienta negra, se observa un comportamiento contrario; con el aumento de dosis hay una disminución en la energía de activación, esto puede atribuirse al hecho de que este método sólo contempla los primeros datos de la curva de brillo, es decir el intervalo de baja temperatura, pero retomando la curva de brillo de la pimienta de 1kGy, se observa que a esta dosis el pico que prevalece es el de alta temperatura (330-350°C) mientras que el de baja temperatura (82°C) disminuye con el aumento de dosis. Al determinar la energía de activación, el pico que se analizó es el de 82°C, el cual disminuye con el aumento de dosis y el cálculo de la energía de activación corresponde con la curva de brillo obtenida. Un resultado similar es el que presenta el cuarzo, debido al mismo fenómeno (tabla 3.9).

Tabla 3.8. Determinación de la energía de activación calculada por IRM para los poliminerales de la flor de jamaica y pimienta negra a diferentes dosis y tamaño de partícula

Tamaño de partícula (μm)	Energía de activación (eV)			
	Flor de jamaica		Pimienta negra	
	10Gy	1kGy	10Gy	1kGy
250	0.910	ND	ND	ND
149	0.957	0.977	0.961	0.898
74	0.884	0.976	0.966	0.862
53	0.910	0.925	0.978	0.869
10	0.516	0.901	0.914	0.914

ND: No determinado

Tabla 3.9. Determinación de la energía de activación calculada por IRM para el cuarzo natural de roca

Energía de activación (eV)	
Cuarzo	
10Gy	1kGy
1.0474	0.9933

Las curvas de brillo con estructura muy amplia como las que presentan los poliminerales de la flor de jamaica, se deben a la presencia de trampas continuas o casi continuas. Esto fue observado en el caso del orégano, el cual también presentaba curvas del mismo estilo con la misma estructura (figura 3.40).

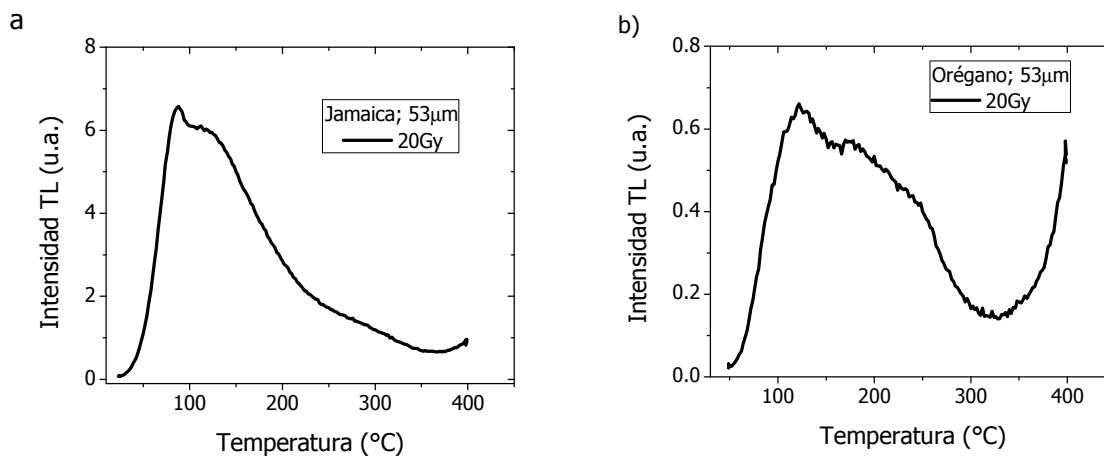


Figura 3.40. Curvas de brillo de los poliminerales a 20Gy y 53μm
a) Curva de brillo de la flor de jamaica b) Curva de brillo del orégano

Los poliminerales del orégano, una vez irradiados se almacenaron por 88 días protegidos de la luz (22°C), tiempo durante el cual se realizaron mediciones para observar el desvanecimiento de la señal TL. La figura 3.41 muestra que el decaimiento de la emisión TL del orégano es de tipo exponencial. Se determinó la energía de activación, observándose que conforme pasaba el tiempo de almacenamiento, el valor de la energía aumentaba de forma lineal, lo cual es indicio de que las trampas presentes en el material presentan una distribución casi continua en el gap (figura 3.42).

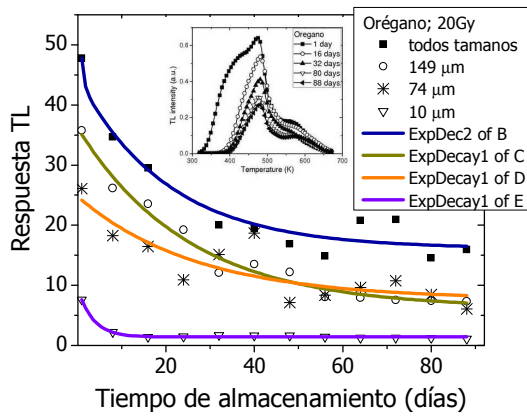


Figura 3.41. Decaimiento de la señal TL por almacenamiento a temperatura ambiente en orégano

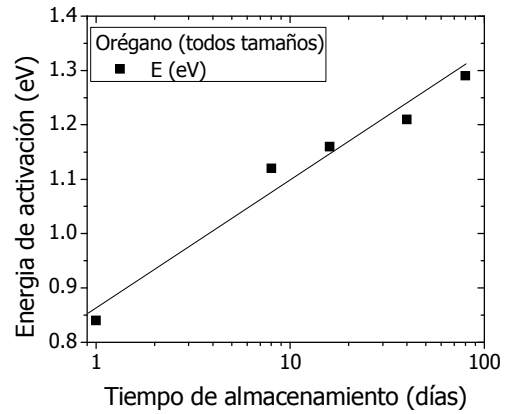


Figura 3.42. Energía de activación (E) en función del tiempo de almacenamiento (días)

La figura 3.43a presenta el modelo de bandas que explica la distribución de las trampas en el gap del orégano, mismo que también puede ajustarse para explicar el caso de la jamaica. De acuerdo con este modelo, la energía de activación aumenta porque primero se liberan las cargas atrapadas en los niveles superficiales (menor energía) y después conforme pasa el tiempo, se liberan las cargas de las trampas más profundas (figura 3.43b).

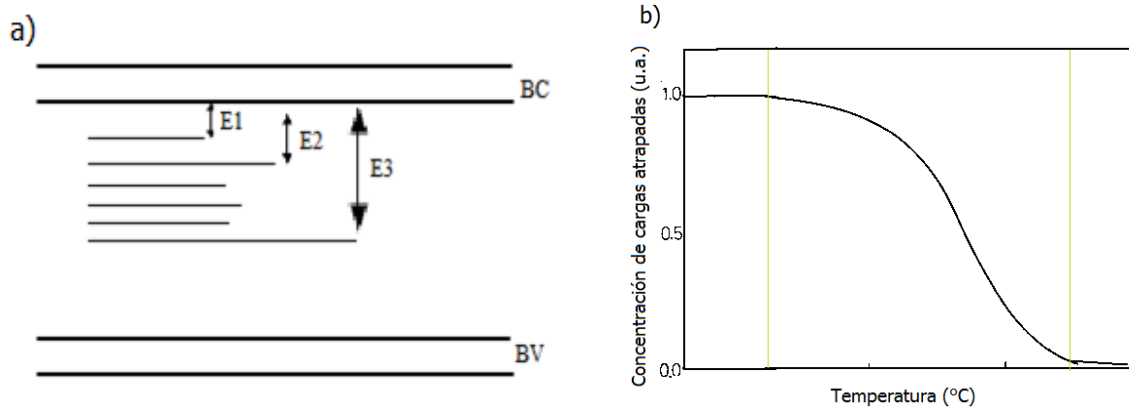


Figura 3.43. a) Modelo de bandas, representación de la distribución de trampas en el gap; b) Concentración de trampas atrapadas en función de la temperatura

3.10 Parámetros cinéticos

a) Método T_m - T_{stop}

Como se ha mencionado, una curva de brillo puede presentar uno o varios picos, lo cual depende básicamente de la composición química del material cristalino o policristalino como en el caso de la fracción polimineral y de los defectos contenidos en el gap. Cuando el material tiene distribución de trampas a diferentes profundidades en el gap de energía puede generar varios picos dentro de la curva de brillo, es decir, cada pico corresponderá a cierto tipo de trampa. El método experimental T_{max} - T_{stop} permite estimar el número de picos que conforman una curva de brillo. Este método involucra el calentamiento parcial de la muestra hasta una temperatura T_{stop} , luego un enfriamiento seguido de un recalentamiento hasta completar el resto la curva de brillo (McKeever, 1980). La temperatura correspondiente al pico máximo se denomina T_{max} . La relación de los datos de la T_{max} en función de la T_{stop} permite obtener una curva ascendente en forma de escalera, donde a cada segmento se le asocia la energía de activación de un pico individual que se encuentra en la curva de brillo envolvente. Así, si una curva de brillo presenta varios picos definidos se espera obtener una escalera con varios escalones bien definidos, para el caso de una curva TL ancha no necesariamente se esperan escalones.

La figura 3.44 presenta el gráfico de T_m en función de la T_{stop} para los poliminerales obtenidos de la flor de jamaica (10 y 250 μm). En ella se observan 5 segmentos, que pueden corresponder a la existencia de 5 picos que están formando la curva de brillo de 10 μm a dosis de 10Gy. Un resultado similar se observa en los poliminerales de la pimienta negra (figura 3.45). Este mismo análisis se realizó para los tamaños de 250 y 149 μm de la jamaica y pimienta respectivamente. El comportamiento del resultado T_m - T_{stop} , en ambos casos, indica que se trata de curvas de brillo complejas en su estructura. Esto lleva a la necesidad de hacer la deconvolución de las curvas de brillo resolviendo las ecuaciones de los modelos TL. En principio se supone que pueden obedecer a

modelos de cinética de primer o segundo orden, incluso en algunos casos debido a la complejidad de las curvas de brillo pueden asumirse modelos de orden general.

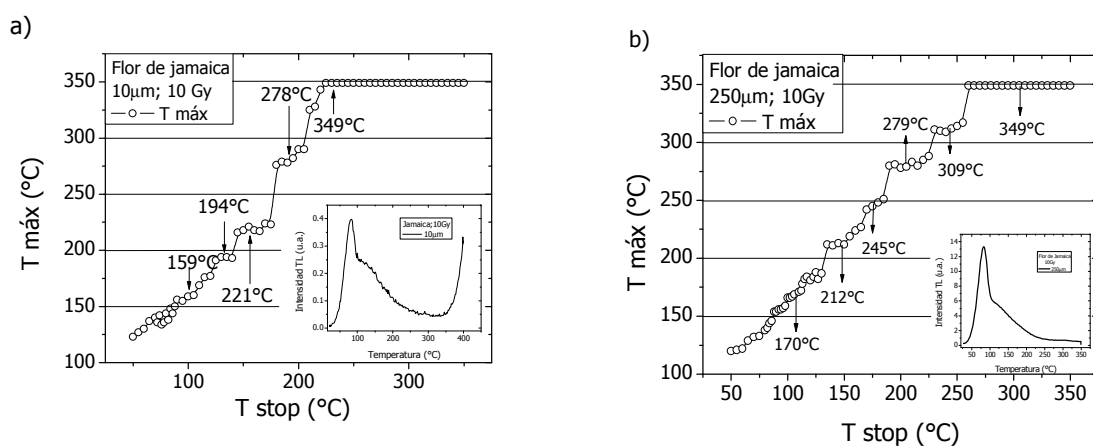


Figura 3.44. $T_{máx}$ en función de la T_{stop} de los poliminerales de la flor de jamaica expuestos a 10Gy a) $10\mu m$; b) $250\mu m$

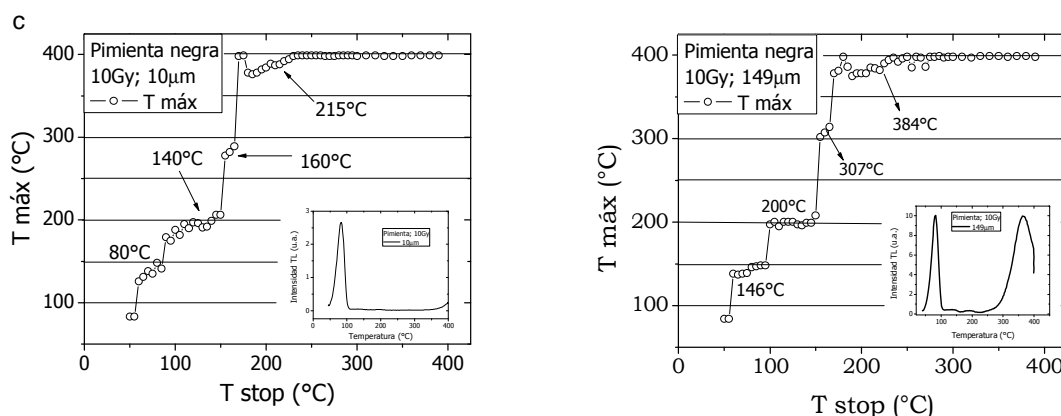


Figura 3.45. $T_{máx}$ en función de la T_{stop} de los poliminerales de la pimienta negra expuestos a 10Gy a) $10\mu m$; b) $149\mu m$

b) Deconvolución de las curvas de brillo

Se realizó una deconvolución mediante un proceso de aproximación numérico usando un método basado en mínimos cuadrados no-lineales Levenberg-Maquart. La figura 3.46 muestra la deconvolución de la curva de brillo de la jamaica ($53\mu m$, 10 Gy), ésta fue bien aproximada con 8 picos para conformar la curva de brillo, tres más que el estimado por el método de T_m - T_{stop} . Cabe señalar que los picos I y 8 de la deconvolución no están completos, ellos fueron considerados para

obtener un mejor ajuste de los datos, hasta lograr un FOM bajo. Los valores obtenidos del FOM (Figure of Merit) fueron menores al 1%, lo que indica un buen ajuste de los datos experimentales. Los valores de un FOM aceptable en deconvolución TL deben ser menores a 5% (Partridge and May, 1965; Balian and Eddy, 1967; Horowitz and Yossian, 1995). Los valores de la energía de activación referidos a las trampas en la fracción mineral de la flor de jamaica se encontraron entre 0.79-1.05 eV para 53 μm y 0.79-1.04 para 250 μm , respectivamente (tabla 3.10). La cinética de la recombinación TL que presentaron los picos fue en general de segundo orden, aunque los picos 1 y 8 presentaron cinética de primer orden pero eso fue debido a que no están completos y fueron aproximados restando la señal de fondo TL de la muestra.

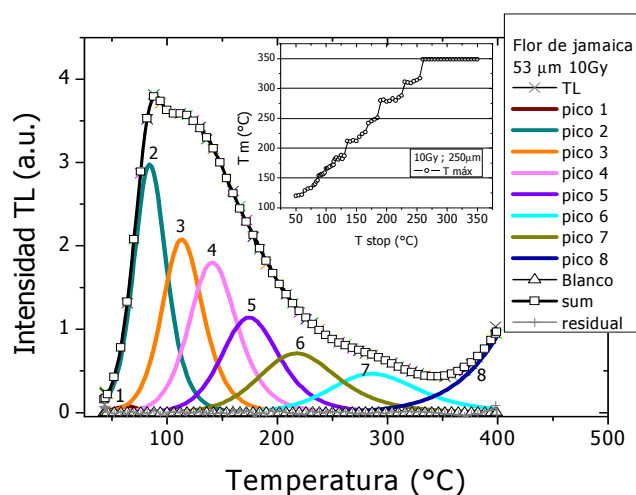


Figura 3.46. Deconvolución de la curva de brillo de los poliminerales de la flor de jamaica (53 μm , 10Gy)

Tabla 3.10 Parámetros cinéticos de cada pico la deconvolución por aproximación Levenberg_Maquart de la curva de brillo de 10 Gy, poliminerales de la flor de jamaica de 53 μm

Pico	b	$E(\text{eV})$	$s(\text{I/s})$	Área (cnts)	$T_m (\text{°C})$
1	1	0.95	2.96E+13	1.04E+00	64.5
2	2	1.05	1.19E+14	6.06E+01	84.7
3	2	0.98	8.79E+11	5.26E+01	114
4	2	0.95	4.46E+10	5.37E+01	141.8
5	2	0.92	2.29E+09	4.08E+01	175.6
6	2	0.91	1.01E+07	2.58E+01	287.9
7	2	0.79	9.36E+06	3.49E+01	219
8	1	0.97	4.55E+03	3.99E+03	386.1

Debido a que las curvas de brillo de la pimienta negra cambian su estructura con el aumento de la dosis de exposición, fue necesario realizar el análisis de T_m - T_{stop} a dosis altas con el fin de llenar todas las tramas posibles y tener curvas de brillo lo más claro posible.

La figura 3.47, presenta la gráfica de la $T_{máx}$ en función de la T_{stop} de los poliminerales de la pimienta negra irradiados a 1kGy. Se observa que para el tamaño de $10\mu\text{m}$, a temperaturas menores de 220°C no se aprecia con claridad la forma de escalera que es característica en este análisis, lo cual puede deberse a que existe menor cantidad de impurezas que definan con claridad los subniveles de las trampas. Caso contrario al observado, cuando la dosis de irradiación es la misma y el tamaño de partícula es mayor ($74\mu\text{m}$), habría mayor probabilidad de que haya más impurezas y entonces mayor número de trampas. Se definen bien 4 escalones. Probablemente, la población de trampas donde se retienen las cargas cambia su distribución en el gap con respecto al tamaño de partícula y la dosis.

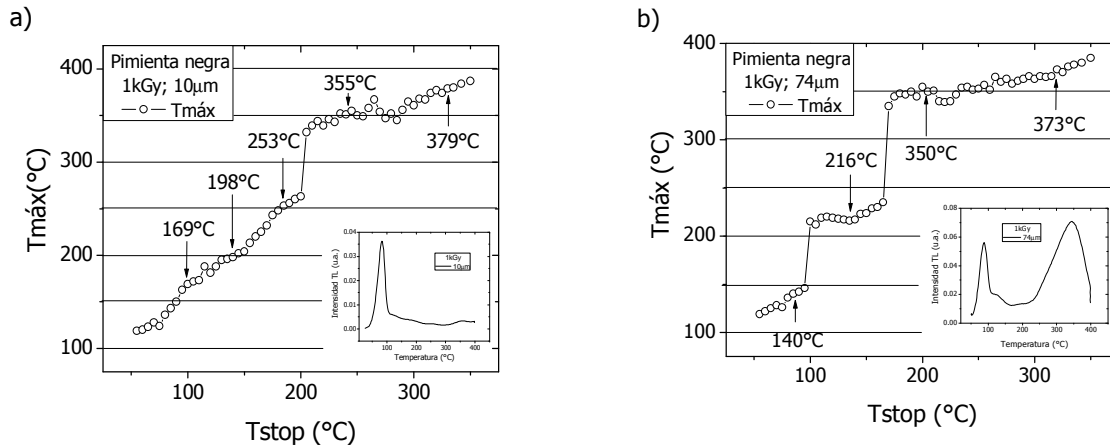


Figura 3.47. $T_{máx}$ en función de la T_{stop} de los poliminerales de la pimienta negra irradiados a 1kGy. a) $10\mu\text{m}$; b) $74\mu\text{m}$

Posteriormente se realizó una deconvolución de las curvas de la pimienta a dosis altas usando el método de Computerized Glow Curve Deconvolution (CGCD) (Favalli, et al, 2006a; Horowitz and Yossian, 1995; Favalli, et al, 2006b). El análisis por CGCD mostró seis picos TL de segundo orden conforman a la curva de brillo. El resultado fue muy similar al estimado por el método de T_m - T_{stop}

donde se observó la presencia de 4 picos. El ajuste de los valores teóricos con los datos experimentales reportó un FOM menor al 5%, lo que significa una mayor confiabilidad de los resultados obtenidos (figura 3.48). La tabla 3.11 presenta los parámetros cinéticos de cada uno de los picos estimados.

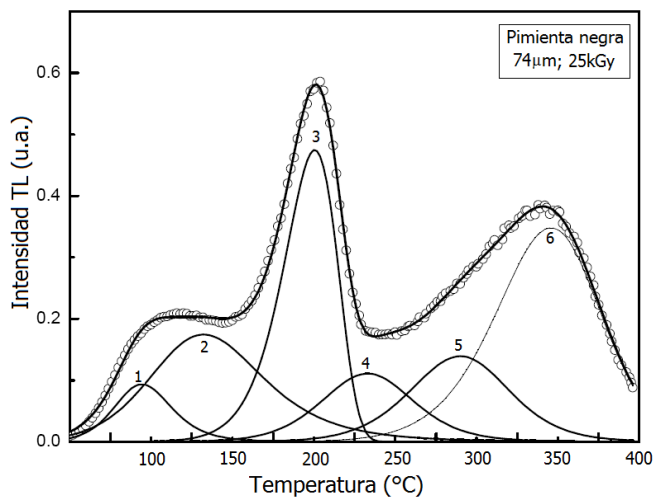


Figura 3.48. Deconvolución de la curva de brillo de los poliminerales de la pimienta negra (74 μm, 25kGy)

Tabla 3.11. Parámetros cinéticos de cada pico de la deconvolución de la curva de brillo de 25 kGy, poliminerales de la pimienta negra 74 μm

Pico	b	T_m (°C)	E (ev)	s (s ⁻¹)
1	2	94	0.94	1.01E+12
2	2	131	0.55	4.78E+5
3	2	200	1.16	2.38E+11
4	2	233	1.01	9.9E+11
5	2	290	1.13	9.47E+08
6	2	345	1.18	2.85E+08

Es de señalarse, que dependiendo del tipo de curva de brillo ya sean anchas o con varios picos definidos experimentalmente, pueden aproximarse por métodos como el basado en mínimos cuadrados no-lineales Levenberg-Maquart, o utilizando el de tipo CGCD. Los parámetros cinéticos (E , b , s) obtenidos en estos casos de las fracciones poliminerales han sido evaluados muy bien con FOM menores al 5%. Los picos TL encontrados por estos métodos numéricos que resuelven a las ecuaciones de primer y segundo orden, dadas en el capítulo anterior, obedecen en general a una cinética de segundo orden tanto para la Jamaica como para la pimienta negra. Los datos

experimentales encontrados por el método T_m - T_{stop} se utilizaron como datos de entrada en el programa de deconvolución y el programa numérico va ajustando los mejores valores y después de varios procesos finalmente se obtienen aquéllos que son plausibles y que corresponden a un FOM aceptable también. No hay un método numérico único o mejor que otro en este caso, de hecho cada grupo de investigación en el mundo ha hecho el suyo, pero siempre serán mejores para obtener los parámetros cinéticos de las curvas de brillo que un método simple como el de levantamiento inicial de la curva de brillo (IRM).

3.11 Comparación de las curvas de brillo obtenidas por radiación gamma y beta.

Con el objeto de analizar el efecto que ejerce el tipo de radiación sobre la estructura de las curvas de brillo, se realizó una comparación entre las curvas obtenidas por radiación gamma y por radiación beta. Los poliminerales de la flor de jamaica y pimienta negra fueron irradiados con partículas beta de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ a una razón de dosis de 5Gy/min utilizando el equipo RISO TL/OSL-DA-15 del Centro de Investigación en Física de la Universidad de Sonora. La figura 3.49 presenta las curvas de brillo de los poliminerales de la flor de jamaica y pimienta negra irradiados a 50Gy con distinto tipo de radiación ionizante. La estructura de las curvas es parecida para los dos tipos de radiación, lo cual permite suponer que las radiaciones beta y gamma activan el mismo tipo de trampas. Las curvas de brillo obtenidas ya sea con betas o gammas se pueden analizar con los métodos numéricos usados aquí y experimental T_m - T_{stop} para obtener los parámetros cinéticos.

La diferencia en la intensidad TL de las curvas se debe a variables como la eficiencia del equipo, el detector usado y las condiciones de lectura. En el caso de la irradiación gamma, las curvas de brillo se midieron en el equipo Harshaw 3500 del ICN UNAM con razón de calentamiento de 2 °C/s.

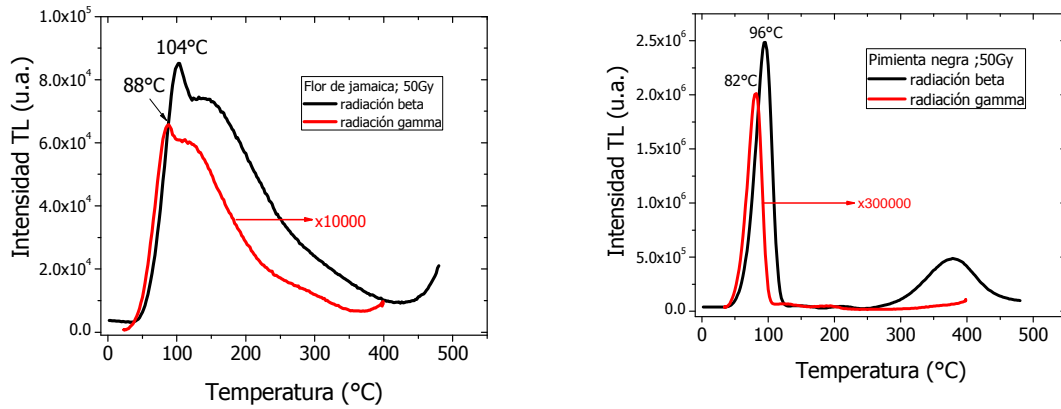


Figura 3.49. Curvas de brillo de los poliminerales de jamaica y pimienta irradiados a 50Gy con distinta fuente de radiación (beta y gamma) a)Flor de jamaica b)Pimienta negra

3.12 Determinación del efecto “afterglow” y efecto de luz IR

La luminiscencia que emite el material inmediatamente después de haber sido irradiado y aún antes de ser calentado, se le conoce como “afterglow” (Furetta, C. 2003). La figura 3.50 muestra que hay aproximadamente 7% de pérdida de la señal TL debida al efecto “afterglow” en las curvas de brillo tanto de la flor de jamaica como de la pimienta negra, en un tiempo de 1.5 min, tiempo suficiente para observar el fenómeno de “afterglow”. También se observa que la señal TL disminuye cuando el material es iluminado con luz IR (830nm), más que por el efecto “afterglow”, lo cual indica que la luz IR produce la liberación de cargas que se encuentran en los niveles superficiales y que la composición mineral (cuarzo y feldespato mezclado) de la flor de jamaica responde muy bien a la estimulación IR. El pico TL de 110°C, que corresponde al cuarzo en la composición del polimineral, se observa muy bien todavía (figura 3.50). Esta luz IR puede usarse de hecho para detectar alimentos irradiados (Cruz-Zaragoza, et al, 2012) y lograr análisis con luminiscencia ópticamente estimulada (LOE) en muestras de sedimentos de ríos o de origen volcánico (Muñoz-Salinas, et al, 2013; Chernov, et al, 2006).

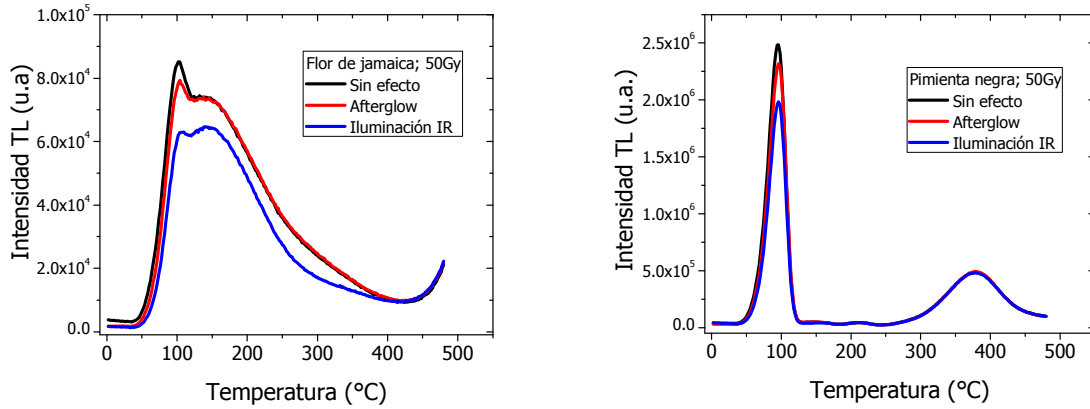


Figura 3.50. Disminución de la emisión TL a causa del “afterglow” e iluminación con IRSL
 a)Flor de jamaica b)Pimienta negra

Con el objeto de disminuir el efecto “afterglow” en la emisión TL, se realizó un blanqueo térmico a diferentes temperaturas y se fue midiendo también la emisión TL bajo la estimulación IR.

En la figura 3.51 se observa que cuando las muestras son calentadas a temperaturas superiores a 100°C ya no se observa el efecto “afterglow” en las curvas de brillo. Esto es porque a esa temperatura se han liberado las cargas de las trampas superficiales, por lo que ya no hay pérdida de emisión TL. Después de 100°C sólo quedan las trampas más profundas y por tanto las más estables.

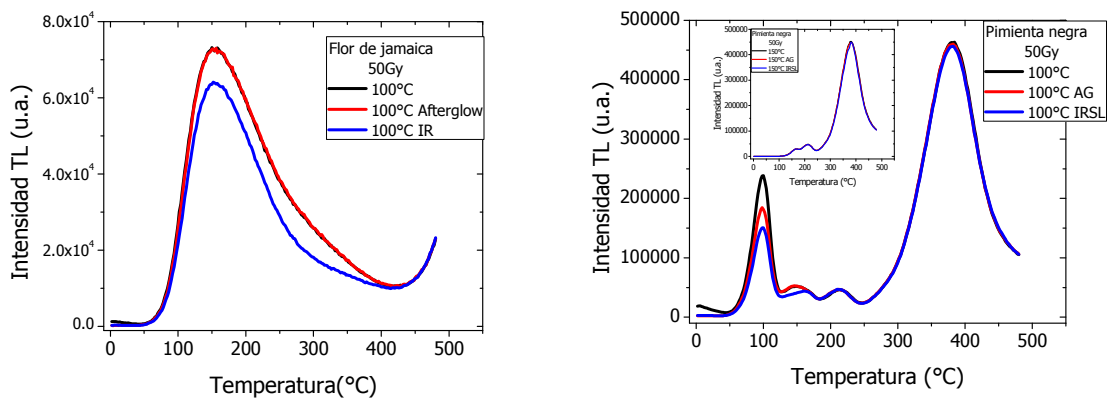


Figura 3.51. Blanqueo térmico a 100°C, indicando el efecto “afterglow” y la iluminación con luz IR
 a) Flor de jamaica b) Pimienta negra

El perfil del decaimiento de las señales TL, AG, e IRSL (gráfica 3.52) confirma que existe una distribución de trampas continuas o semicontinuas las que están presentes en el gap de estos

materiales, pues al aumentar la temperatura de calentamiento disminuye la intensidad TL y el pico de las curvas se ve desplazado hacia mayor temperatura.

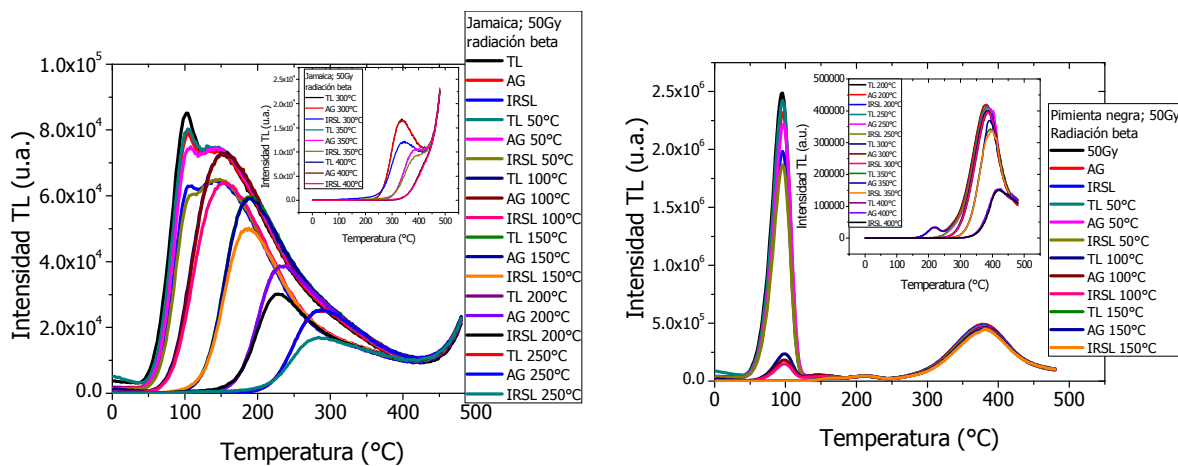


Figura 3.52. Efecto de la temperatura en la disminución del “afterglow” y medidas de IRSL.

Por otro lado, se observa que la luz IR es capaz de estimular trampas muy profundas, generando la emisión TL aún cuando la muestra es calentada a altas temperaturas y por su lado la señal IRSL disminuye paulatinamente. Esto indicaría que tanto la fracción mineral de la jamaica como el cuarzo de la pimienta negra, contienen iones impurezas entre ellos el Fe que responden claramente a la excitación de luz IR y puede obtenerse la luminiscencia correspondiente para su análisis.

3.13. Luminiscencia ópticamente estimulada (LOE)

Como una característica más de las propiedades luminiscentes de las muestras en estudio, su realizaron análisis de luminiscencia ópticamente estimulada (OSL, por sus siglas en Inglés) a los poliminerales de cuarzo y feldespato de la flor de jamaica y pimienta negra.

La LOE tiene la ventaja sobre el fenómeno de TL de que no borra la información, es decir la evidencia permanece hasta después de una decena de lecturas por lo que las medidas LOE se pueden realizar varias veces para corroborarla.

Los poliminerales se expusieron a partículas beta de $^{90}\text{Sr}/\text{Y}$ a 50Gy con una razón de dosis de 5Gy/min usando el equipo RISO TL/OSL-DA-I5 con arreglo de diodos IR. La figura 3.53 muestra la emisión LOE producida por la estimulación con luz IR con una longitud de 830nm para la flor de jamaica y pimienta negra. Las emisiones LOE de la flor de jamaica presentan un rápido decaimiento después de 20s. Pero la pimienta presenta un comportamiento no muy común, primero se observa un decaimiento de la señal seguido de un incremento de la misma para finalmente decaer lentamente después de 90s.

Aunque el cuarzo es el principal componente de los poliminerales de la flor de jamaica y pimienta negra, las señales LOE que emite cada muestra son muy diferentes, este tipo de comportamiento se ha observado en muestras de cuarzo de distintos orígenes (Kunhs, et al, 2000; Preusser, et al, 2009) y es que no es posible determinar un comportamiento general del cuarzo debido a las diferentes impurezas que presenta, dependiendo de su origen (Cruz-Zaragoza, et al, 2012; Oniya, et al, 2012), de aquí lo interesante de estudiar a las fracciones minerales separadas de especias mexicana.

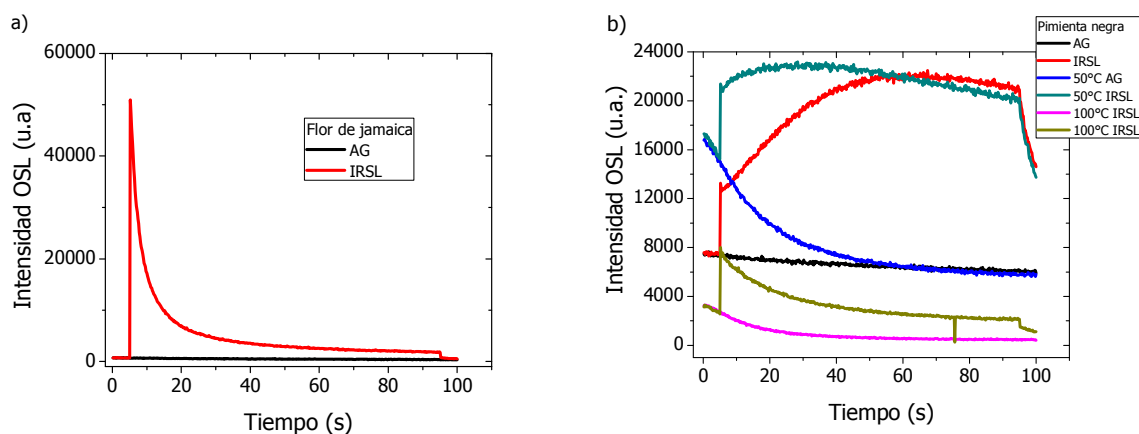


Figura 3.53. Curvas de LOE de los poliminerales irradiados a 50Gy
a) Flor de jamaica b) Pimienta negra

La figura 3.54 muestra que la intensidad LOE disminuye conforme aumenta la temperatura de calentamiento, ello implica que las trampas que responden a la estimulación LOE se agotan por

efecto del blanqueo térmico. La iluminación de las muestras con luz IR estimula la emisión LOE y el AG se vuelve despreciable rápidamente conforme se aumenta la temperatura.

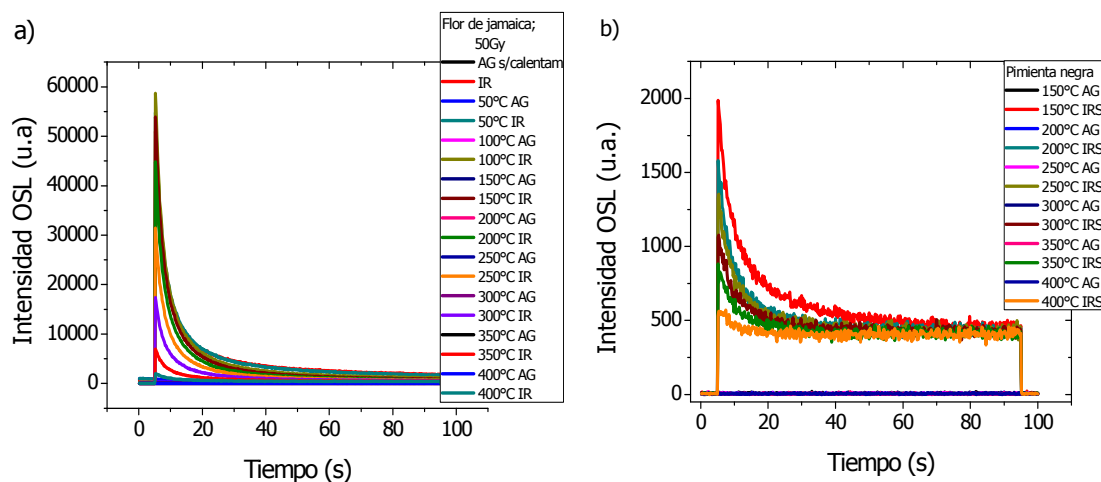


Figura 3.54. Efecto de la temperatura sobre la emisión LOE a) Flor de jamaica b) Pimienta negra

A pesar de que el cuarzo en general es conocido, sus propiedades de LOE y los defectos que participan en el mecanismo de la LOE no están claros aún y es tema actual de investigación por sus potenciales aplicaciones en datación, arqueología, en objetos con cerámica, dosis ambiental en ladrillos de construcción expuestos en eventos nucleares.

Pocos materiales hasta ahora, presentan las propiedades TL y LOE a la vez, por lo que existe mayor interés en la síntesis de materiales para las aplicaciones potenciales que tiene la LOE. Esto quiere decir que las trampas responsables de la emisión TL no siempre se activan para la emisión de la LOE. Las fracciones minerales mexicana estudiadas en esta tesis tienen tales propiedades por lo que es importante continuar con desarrollo de proyectos para su estudio.

Conclusiones

Se analizaron las propiedades de luminiscencia (TL y LOE) de las fracciones minerales separadas de especias flor de jamaica (*Hibiscus sabdariffa* L.) y pimienta negra (*Piper nigrum* L.) que fueron expuestos a diferentes dosis de radiación ionizante.

El análisis por difracción de rayos X mostró que los poliminerales de la flor de jamaica y la pimienta negra estaban compuestos mayormente por cuarzo y en menor proporción están feldespatos con presencia de elementos como el Fe, Ti, Ca, K y Tl, determinado mediante microscopía electrónica de barrido. Un análisis por activación de neutrones permitió identificar también la presencia de iones alcalinos como el Na y K, elementos que forman parte de feldespatos sódico o potásico, que en este caso se encuentra presente junto al cuarzo de los poliminerales. También se encontró un alto contenido de Mn y otros iones ópticamente activos que tienden a favorecer a las emisiones termoluminiscentes (TL), entre ellos está también el Fe, el cual participa en las emisiones del infrarrojo (IR) y que permitieron analizar también las muestras minerales inorgánicas con la luminiscencia ópticamente estimulada (LOE).

En las mediciones TL se utilizó la razón de calentamiento (β) de 2°C s^{-1} para evitar el efecto “lag”, que puede influir en el corrimiento de los máximos de los picos de la banda y de la intensidad TL. También se cuidó que las medidas TL fueran inmediatamente después de la irradiación para evitar en lo posible el fading anómalo que normalmente ocurre en el cuarzo, donde las trampas profundas sufren desestabilización térmica y la respuesta TL puede decaer de manera “anómala” en el tiempo.

El análisis mediante termoluminiscencia de los poliminerales de la flor de jamaica, muestra curvas de brillo complejas, es decir, anchas y formadas por varios picos que se relacionan a distintos tipos de

trampas asociados a los defectos tales como vacancias de oxígeno (Krbetschek, et al, 1997) principalmente, las cuales también pueden ser responsables del pico de menor temperatura (el llamado pico 110°C del cuarzo) de los poliminerales de la pimienta negra y el cuarzo, aunque también está la influencia de los iones encontrados y que estarían incrustados en la red del cuarzo y del feldespato de las muestras. Además, existen otros defectos que deben tenerse presentes en las emisiones TL como los que pueden generar los iones impurezas, centros de color, y iones intersticiales de acuerdo al modelo propuesto por Sagastibalza y Alvarez Rivas (Sagastibalza, et al, 1981; Ausin, et al, 1974) y las discusiones en cuarzos y feldespatos de origen europeo principalmente (Jaque, et al 1981; Van den Brom, 1974; Marfunin, 1979; Garcia-Guinea, et al, 2007). Esto último, defectos e impurezas, puede ser motivo de otro trabajo para indagar esa parte básica de la recombinación de efectos puntuales en las emisiones TL y de LOE. Se puede decir, que las vacancias y los defectos hacen curvas de brillo complejas en su estructura, de varios picos traslapados. En esta tesis, evitamos la tendencia de hacer tratamientos térmicos altos (>600°C) a las muestras previos a la irradiación en el laboratorio, para descartar la influencia del tratamiento pre-irradiación pues se tendría participación de más vacancias adicionales debidas al relajamiento de la red principalmente y que participarían en el atrapamiento de cargas y en consecuencia influirían en las señales TL.

La curva de brillo de la fracción polimineral de la flor de jamaica presentó una banda TL ancha con un máximo entre 92 y 132 °C. La TL de la pimienta negra y el cuarzo son muy similares entre sí, con al menos cuatro máximos de temperatura: 86, 122, 196 y 336°C. En la banda ancha de la jamaica está también la influencia de la fracción mineral del cuarzo. Los picos encontrados en las curva de brillo hacen suponer que se trata de muestras de origen sedimentario y además son las que están más dispersas libremente en el medio ambiente.

Las medidas TL muestran que existe una respuesta lineal de la emisión termoluminiscente en función de la dosis (1-500 Gy) para los poliminerales de la flor de jamaica, y de 1-100 Gy para la pimienta

negra, y para el cuarzo la linealidad se presenta de 1-10 kGy. De todos los picos analizados, el pico de 210°C observado en la pimienta negra y del cuarzo es el que presenta la mejor linealidad de respuesta TL en función de la dosis por lo que se propone a utilizarse para dosimetría de dosis altas de especias irradiadas.

En una serie de irradiaciones y medidas TL sucesivas, la señal TL emitida por la fracción mineral se mantiene estable después de un ciclo de 10 re-irradiaciones. La razón de dosis (0.5-122 Gy/min) analizadas influye en la intensidad TL, aunque en muestras con alta concentración de cuarzo se presenta un comportamiento análogo debido al tipo de trampas presentes en el material.

La exposición de los poliminerales y el cuarzo a luz UV, muestra un decaimiento exponencial, donde el máximo de las curvas de brillo se desplaza a mayor temperatura conforme aumenta el tiempo de exposición a la luz. La emisión TL de los poliminerales de la flor de jamaica hace entrever que las trampas responsables son de tipo casi continuas y puede atribuirse a la presencia de otras fases minerales presentes como la plagioclasa e illita. Por su parte, los poliminerales de la pimienta negra y cuarzo presentaron un aumento “anómalo” de la señal TL ante luz UV por tiempos cortos (1-3min), el cual puede atribuirse al posible fenómeno de “transferencia de cargas” y reatrapamiento de las cargas en trampas profundas. Cuando las muestras fueron almacenadas en ausencia de luz, para evaluar el desvanecimiento de la señal TL después de 15 días, la jamaica y pimienta negra disminuye en 50 y 80%, respectivamente. Es probable que la disminución del primer pico (debido a las trampas superficiales cercanas a la banda de conducción) y en consecuencia la del segundo pico hacen que se inicie algún mecanismo de recombinación TL cuyo resultado final sea la drástica disminución de la respuesta TL y al cabo de 15 días en adelante se estabilice pero permite la detección de las señales TL sin problema alguno a mayor tiempo.

Dada la complejidad de la estructura de las curvas de brillo encontradas, los parámetros cinéticos se analizaron vía deconvolución, asumiendo cinética de modelos de primer y segundo orden. Los parámetros cinéticos de las curvas de brillo, de las diferentes muestras, varían con respecto a la dosis de exposición. Los valores de la energía de activación se ve modificada incluso por el tamaño de grano de los poliminerales, que en general se espera que a mayor tamaño exista mayor emisión TL. El método experimental $T_{max} - T_{stop}$ permitió estimar 5 picos que conforman a las curvas de brillo de los poliminerales de la flor de jamaica y pimienta negra; sin embargo, el análisis por deconvolución mostró que existen 6 picos de segundo orden que conforman las curvas.

Independientemente del tipo de radiación utilizada (radiación beta o radiación gamma) para ionizar las muestras, las curvas de brillo de las diferentes muestras mantienen su misma estructura, lo que hace suponer que se estimulan el mismo tipo de trampas en el material y solo cambia ligeramente la intensidad TL.

Se tiene una pérdida de la señal TL del 7% debida al “afterglow”, tanto en las muestras de la flor de jamaica como de la pimienta negra. Cuando los poliminerales son excitados con luz IR, se estimulan las trampas superficiales, lo cual es útil en la detección de alimentos irradiados y muestran que las fracciones minerales encontradas son sensibles al IR.

Los poliminerales presentan emisiones de luminiscencia ópticamente estimulada (LOE), las cuales muestran un rápido decaimiento después de 20s para la flor de jamaica y 90s para la pimienta negra, es decir, que la fracción inorgánica del feldespato presentó mayor sensibilidad a la luz IR. Este resultado de la emisión LOE es de gran utilidad si se pretende utilizar estos materiales con fines de dosimetría en alimentos irradiados y en el caso de que no fuera recomendable utilizar termoluminiscencia debido a que las muestras fueran sensibles a altas temperatura.

Finalmente se puede decir el hecho de que el feldespató encontrado en la flor de jamaica presenta más de una fase mineral como la encontrada (cuarzo, plagioclasa e illita) hace complejo el estudio pero a la vez interesante de continuar sobre los defectos que participan en las emisiones luminiscentes y se considera actualmente en el ICN UNAM como una línea de investigación con muestras mexicana.

Anexo I

Interacción de la radiación gamma con la materia

Los rayos gamma son emitidos desde el núcleo atómico, cuando éste se encuentra en un estado excitado y decae a un nivel inferior de energía. Este tipo de radiación no posee carga eléctrica ni masa, por lo que la interacción con la materia no es por atracción o repulsión eléctrica (Navarrete y Cabrera, 1993). Aunque existe un gran número de tipos de interacción de la radiación con la materia, sólo tres tienen importancia en la detección de la radiación y en la protección radiológica.

Los tres mecanismos de interacción de la radiación con la materia son:

Efecto Fotoeléctrico

El efecto fotoeléctrico consiste en la absorción completa de la energía del fotón incidente por el átomo, de tal forma que dicha energía es completamente transferida a un electrón, que resulta expulsado de su órbita abandonando el átomo (figura A1.1), este electrón así expulsado recibe el nombre de fotoelectrón.

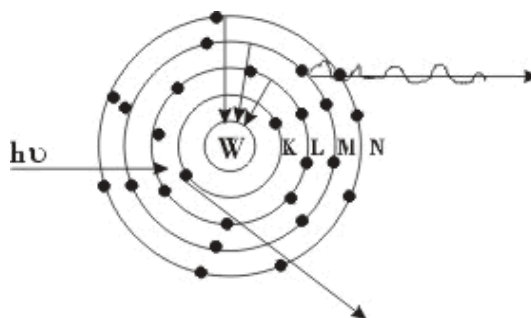


Figura A1.1. Efecto fotoeléctrico

$$E_{e^-} = E_{\gamma} - E_{e.a.}$$

donde E_{e^-} es la energía del fotoelectrón, E_{γ} es la energía del rayo γ absorbido; $E_{e.a.}$ es la energía de amarre del electrón expulsado.

El fotoelectrón, a su vez, pierde energía causando producción de pares iónicos. La vacante orbital es ocupada por otro electrón proveniente de órbitas exteriores, o sea de niveles superiores de energía, emitiendo un rayo X con una energía específica, igual a la diferencia entre energías de amarre de los electrones a ambos niveles de energía.

La probabilidad de que se produzca el efecto fotoeléctrico es directamente proporcional a Z^3 e inversamente proporcional a $E\gamma^3$, por lo que para un material dado se produce una rápida disminución de este efecto al aumentar la energía de los fotones incidentes, salvo en aquellas que corresponden a las energías de enlace de los electrones, en las que se produce un aumento del mismo.

Efecto Compton

Cuando un rayo γ tiene una mayor energía que el caso previo, no es absorbido completamente en una colisión. Al causar el lanzamiento de un electrón, desvía su trayectoria para continuarla con menor energía, mayor longitud de onda y en consecuencia menor frecuencia, con mejor oportunidad de encontrar electrones en su camino a quienes transmitirles su energía, como se representa en la figura A1.2.

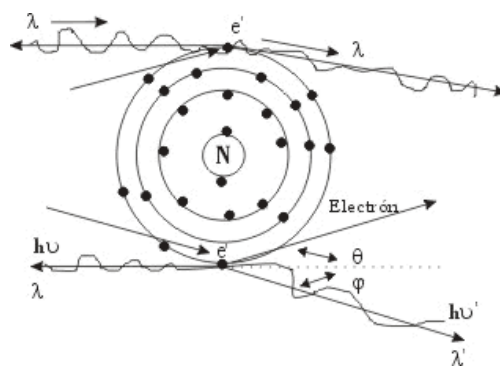


Figura A1.2. Interacción Compton

La energía del rayo dispersado se obtiene por la relación:

$$E_{\gamma_2} = E_{\gamma_1} - E_{e.a.}$$

donde, E_{g2} es la energía del rayo dispersado; E_{g1} la energía del rayo incidente; $E_{e.a.}$ es la energía de amarre del electrón lanzado.

El rayo dispersado puede sufrir varias colisiones, antes de ser absorbido por el efecto fotoeléctrico. Si el electrón lanzado pertenece a una órbita cercana al núcleo de bajo nivel energético, tendrá lugar la emisión de rayos X o el electrón Auger, igual que durante el efecto fotoeléctrico. La probabilidad de producción del efecto Compton es proporcional al número atómico Z del material e inversamente proporcional a la energía del fotón incidente.

Formación de pares

Cuando la energía del rayo γ incidente es muy alta, al ser absorbido por la materia se transforma en masa y produce dos partículas β , una negativa y otra positiva. Como dos partículas β (electrón) son producidas, es necesaria una energía equivalente a ellas. Si la energía del rayo γ inicial es mayor que este valor del umbral, el exceso aparecerá como energía cinética del par formado. El negatrón a su vez causa ionización y el positrón existe hasta que interacciona con otro electrón para neutralizar el par, produciéndose ahora 2 rayos γ de 0.51 MeV cada uno, conocidos como radiación de aniquilación (figura A1.3).

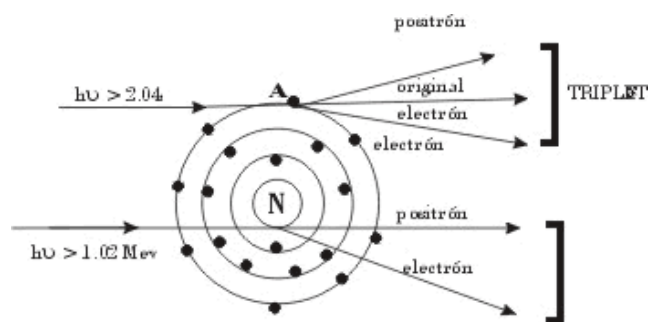


Figura A1.3. Formación de pares

Para que se pueda producir este efecto, se requiere que el fotón incidente tenga una energía superior a 1.02 MeV, que es el doble de la energía correspondiente a la masa del electrón en reposo. El exceso de energía a dicho valor se utiliza en comunicar energía a las dos partículas.

Importancia relativa de los efectos

El efecto fotoeléctrico es el predominante para fotones con energías menores a 60 keV cuando atraviesan aluminio y menores a 600 keV si el plomo es el medio de absorción. En otras palabras, el efecto fotoeléctrico es el modo predominante de interacción para rayos γ o rayos X de baja energía y materiales absorbente de alto número atómico.

El efecto Compton predomina para energías entre 60 keV y 1.5 MeV en aluminio y entre 600 keV y 5 MeV en plomo. Es decir, el efecto Compton es el mecanismo predominante de interacción en el intervalo de energías típicas que emiten los radioisótopos de interés en investigación, reactores nucleares y procesos industriales y para materia orgánica.

La producción de pares es el principal mecanismo de interacción para energías mayores al límite donde se produce el efecto Compton (Draganic and Draganic, 1971) (figura A1.4).

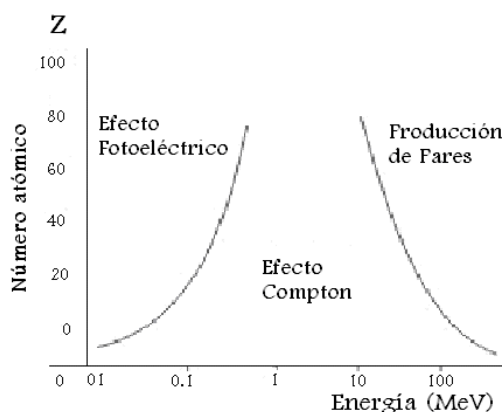


Figura A1.4. Tipos más comunes de interacción de fotones, Z el número atómico del material absorbente

Anexo 2

Obtención de poliminerales de la flor de jamaica (*Hibiscus sabdariffa* L.) y pimienta negra (*Piper nigrum* L.)

1. Selección de la flor de jamaica

Eliminar la materia extraña de la flor de jamaica. Posteriormente someter a un proceso de secado en estufa a una temperatura de 65°C durante 24 horas. Una vez seca, la flor de jamaica es triturada y se pesa en lotes de 25g.

2. Preparación de la muestra y agitación

Cada lote se coloca en 500mL de una mezcla de etanol/ agua (60:40) y se mantendrá en agitación durante 24 horas para obtener un mayor rendimiento de poliminerales. Transcurrido el tiempo de agitación, la mezcla se filtra, separando el residuo orgánico (flor de jamaica) del filtrado, el cual se deja sedimentar durante 1h.

3. Tratamiento al filtrado

El filtrado sedimentado se decanta y el sobrenadante (**S1**) es destilado para la recuperación del alcohol etílico. El precipitado se mantiene en un vaso de precipitados para un tratamiento posterior (**P1**).

4. Tratamiento al residuo orgánico (flor de jamaica)

El residuo orgánico (**R1**) es la flor de Jamaica después de la agitación, en ella se encuentran parte de los poliminerales que no fueron extraídos en la mezcla de etanol/agua y que se encuentran adheridos a las hojas de la flor. Este residuo pasa por procesos de lavados con agua bidestilada, los necesarios hasta observar que el agua ya no presenta coloración. Finalmente, después de los lavados el residuo orgánico puede desecharse en los residuos orgánicos.

En cada lavado del residuo orgánico se obtiene un sobrenadante y un residuo orgánico (la flor de jamaica). En el sobrenadante (**S2**) se encuentran los poliminerales, por lo que la mezcla se deja sedimentar y por diferencia de densidad los poliminerales precipitan (**P2**), obteniéndose así otro sobrenadante (**S3**) el cual representa toda el agua empleada para la limpieza del residuo orgánico, esta agua no representa ningún riesgo por lo que puede desecharse directamente a la tarja.

5. Mezcla de precipitados

En esta fase se mezclan todos los precipitados obtenidos de cada uno de los lavados realizados, para obtener sólo un volumen para limpiar.

6. Limpieza de los precipitados

Para la limpieza de la mezcla de precipitados se emplea un vidrio de reloj, en el cual se coloca un pequeño volumen de la mezcla de precipitados y los poliminerales sedimentan posteriormente se lavan con agua bidestilada.

7. Tratamiento con H₂O₂

Después de los lavados con agua bidestilada, los poliminerales aún presentan trazas de materia orgánica, por lo que se emplea peróxido de hidrógeno (H₂O₂) para su oxidación. Los poliminerales se colocan en un volumen de H₂O₂ 30%, el suficiente para que cubra la superficie de los mismos. Transcurridas 24 h, los poliminerales son nuevamente lavados con agua bidestilada, para eliminar los restos de materia orgánica oxidada. Posteriormente se colocan nuevamente en H₂O₂ 20% durante 24 h.

8. Tratamiento con HCl

Después del tratamiento con H₂O₂ 20%, los poliminerales son lavados con agua bidestilada. Posteriormente, se colocan en una solución de HCl 10%, y se dejan durante 24 h, en seguida lavar con agua y nuevamente dejarlos en solución de HCl 10% durante 24 h. Finalmente, los poliminerales se lavan con agua bidestilada para la eliminación total de la materia orgánica.

9. Secado de poliminerales

Una vez limpios, los poliminerales se colocan en pequeño volumen de acetona, el suficiente para que cubra la superficie de los mismos y se deja secar a temperatura ambiente. La acetona propiciará el secado y así se obtendrán los poliminerales limpios y secos.

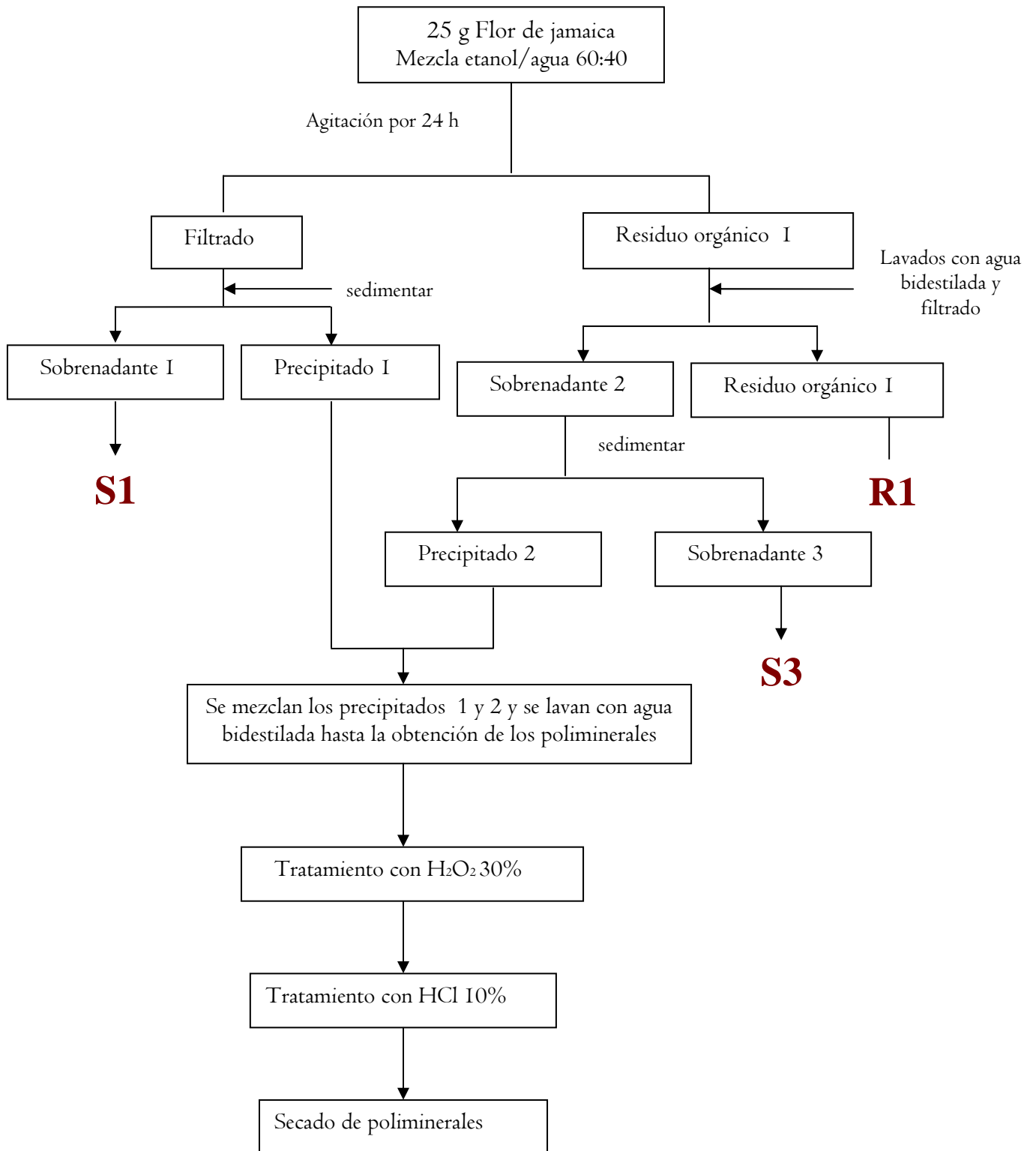


Figura A2.1 Obtención de los poliminerales de la flor de jamaica

Residuo S1. Es la mezcla de etanol-agua, la cual se destila para la recuperación del etanol
 Residuo S3. Son las aguas de lavado, por lo que pueden desecharse sin necesidad de tratamiento.
 Residuo R1. Son los restos de la muestra, pueden desecharse en los residuos orgánicos.

Anexo 3

Artículos derivados de esta tesis y publicados en revistas de prestigio, con refereo y crítica editorial, de circulación internacional catalogadas en el Science Citation Index.

- S. Guzmán, B. Ruiz-Gurrola, E. Cruz-Zaragoza, A. Tufiño, C. Furetta, A. Favalli & F. Brown. Study of the glow curve structure of the minerals separated from black pepper (*Piper nigrum* L.). *Radiation Effects and Defects in Solids*. Vol. 166. Issue 4. pp 288-296. (2011).
- E. Cruz-Zaragoza, S. Guzmán, F. Brown, V. Chernov & M. Barboza-Flores Thermoluminescence response of the polymineral fraction from *Hibiscus sabdariffa* L foodstuffs. *Revista Mexicana de Física*. Vol. 57 (1). pp. 44-49. (2011).

Bibliografía

1. Agnar Pytte Christy, R. W. (1971). Estructura de la Materia. Editorial Reverté S.A. Barcelona, España.
2. Aguilar M., Jaque F., Agullo-Lopez F. (1980). *J de Physique Colloque C6*, Tome 41, C6 341- C6 343.
3. Aguirre de Carcer I., Cusso F., Jaque F., España E., Calderon T., Lifante G., and Townsend P.D. (1993). *J. Phys. D. Appl. Phys.* 26, 154.
4. Aitken, M. (1985). Thermoluminescence Dating. Academic Press Inc., Orlando, USA.
5. Alberti A., Corda U., Fuochi P., Bortolin E., Calicchia A., Onori S. (2007). Light-induced fading of PSL signal from irradiated herbs and spices. *Rad. Phys. Chem.* 76, 1455-1458.
6. Alfassi Z. B., Ifergan Y., Wengrowicz U., Weinstein M. (2009). *Nuclear Instrum. and Meth. Phys. Res. A* 606, 585-588.
7. Alvarez S., Calderón T., Millán A., Beneitez P., Piters T., Barboza M., Jaque F., García J. (1999). *Radiat. Prot. Dosim.* 85, 477-480
8. ANTEPROYECTO de Norma Oficial Mexicana PROY-NOM-051-SCFI/SSA1-2009, Especificaciones generales de etiquetado para alimentos y bebidas no alcohólicas preenvasados- Información comercial y sanitaria. (México: Diario Oficial de la Federación).
9. *Anuario estadístico de comercio exterior de los Estados Unidos Mexicanos*. 2007 (julio-dic). Ed.2008. Exportación. Dólares. INEGI.
http://www.inegi.gob.mx/prod_serv/contenidos/espanol/bvinegi/productos/continuas/economicas/exterior/jul-dic2008/anuario_exportaciones_d%F3lares1.pdf (10/02/2009)
10. Ausin V., Alvarez Rivas J.L. (1974). *J. Phys. C: Solid State Phys.* 7, 2255-2262.
11. Bidawit S., Farber J. M., Sattar S. A. (2000) *Int. J. Food Microbiol.* 57, 91.
12. Ball David W. (2004). Fisicoquímica. Editorial International Thompson. Editores S.A. de C.V. México.
13. Balian H. G., Eddy N. W. (1977). *Nucl. Instr. Meth.* 145 389-395.
14. Bailiff I.K., Stepanenko V.F., Göksu H.Y., Bøttter-Jensen L., Jungner H., Correcher V., Delgado A., Khamidova L.G., Kolizshenkov T.V., Meckbach R., Petin D.V., Orlov M.Yu.I., Petrov S.A. (2005). *Health Phys.* 89, 233-246.
15. Beneitez P., Correcher V., Millán A., Calderón T. (1994). *J Rad. Nucl. Chem.* 185, 2, 401-410
16. Beniot P.H., Hartmetz C.P., Batchelor J.D., Symes S.J. K., Sears D.W.G. (2001). *Am. Mineral.* 86, 780-789.
17. Bøttter-Jensen L. (2001). *Radiat. Phys. Chem.* 61, 181
18. Bøttter-Jensen L., McKeever S. W., Wintle A. (2003). *Optically Stimulated Luminescence Dosimetry* (Elsevier Science B. V, Netherlands)
19. Bøttter-Jensen L., McKeever S. W. S., Wintle A. G. (2003). *Optically Stimulated Luminescence Dosimetry*. Elsevier, Amsterdam.

20. Calderón T., Correcher V., Millán A., Beneitez P., Rendell H., Larson M., Townsend P., Wood R. (1995). *J. Phys. D: Appl. Phys.* 28, 415.
21. Calderón T. (2000). La irradiación de alimentos. España. McGraw Hill/Interamericana. Madrid, España.
22. Chawla S., Gundu Rao T.K., Singhvi A.K. (1998). *Rad. Meas.* 29 53–63.
23. Chen R., McKeever S. W. (1997). Theory of thermoluminescence and related phenomena World Scientific. USA
24. Chen R. and Leung P.L. (2000). *J. Phys. D: Appl. Phys.* 33, 846–850.
25. Chernov V., Paz-Moreno F., Piters T.M., Barboza-Flores M. (2006). *Radiation Protection Dosimetry* 119(1–4), 233–237.
26. Chithambo M.L., Ogundare F. O., Feathers, J. Hong D.G. (2008). *Radiation Effects and Defects in Solids* 163(12), 945–953.
27. CODEX STAN 106-1983, (2003). Rev. 1-2003. Norma General del Codex para los alimentos irradiados.
28. Correcher V., Gómez-Ros J. M., Garcia-Guinea J., Delgado A. (2004). *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* 528, 717–720
29. Cotton A., F. (1991). Química Inorgánica Avanzada. Limusa. Cambridge, Massachusetts. 471-474.
30. Cruz Zaragoza, E. (1997). Diversos usos de la fuente de rayos gamma en la UNAM. *Educación Química* 8 (1), 8-11
31. Cruz Zaragoza, E. (2004). La irradiación de alimentos en otros países y en México. María de la Paz Ramos Lara, Coordinadora (ed.). Experiencia Mexicana en Aceleradores de Partícula (México: siglo XXI Editores).
32. Cruz-Zaragoza E., Furetta C., Kitis G. Teuffer C., Barboza-Flores M. (2006). *Amer. Journal of Food and Technology* 1(1), 66-76
33. Cruz-Zaragoza, E. (2007). Foodstuffs: Procedures of isolated polymineral fraction from dehydrated vegetable, spice, condiment, flower and tea. ICNUNAM-UISR-05/2007, Protocol, Technical Report
34. Cruz-Zaragoza E., Chernov V., Meléndrez R., Barboza-Flores M. (2009). *Phys. Status Solidi A* 206 (7), 1425–1428
35. Cruz-Zaragoza E., Gastélum S., Quispe R., Meléndrez R., Pedroza-Montero M., Barboza-Flores M. (2010). *Phys. Status Solid A* 207(9), 2114–2118.
36. Cruz-Zaragoza E., Ruiz-Gurrola B., Wachter C., Flores-Espinosa T., Barboza-Flores M. (2011a). *Rev. Mex. Fís.* 57 (1), 80-86
37. Cruz-Zaragoza, E., Guzmán S., Brown F., Chernov V., Barboza-Flores M. (2011b). *Rev. Mex. Fís. S* 57(1), 44–49
38. Cruz-Zaragoza E., González P.R., Azorín J., Furetta C. (2011). *Applied Radiation and Isotopes* 69, 1369–1373.

-
-
39. Cruz-Zaragoza E., Marcazzó J., Chernov V., (2012). *Rad. Phys. Chem.* 81, 1227-1231
 40. Cullity, B. D. Elements of X-Ray Diffraction. New York: Addison- Wesley Publishing Co., second edition. (1978).
 41. Davidson A. T., Kozakiewicz T. E., Derry, J. D. Comins, M. Suszynska, (2004). *Nucl. Instrum. Methods B* 218, 249
 42. Delincé H. (1998). *Trends in Food Science & Technology* 9, 73-82
 43. Deer W. A., Howie R. A., Zussman J. (1992). An Introduction to the Rock-Forming Minerals. Second edition, Pearson Prentice Hall, England,
 44. Draganic G., Draganic Z. (1971). The radiation chemistry of water. Ed. Academic Press. Inc., New York and London,
 45. Ehlermann D. A. E. (2008). The RADURA-terminology and food irradiation. *Food Control.* 20. 526-528
 46. Elias P. & Cohen, A. (1977). Radiation chemistry of major food components. Elsevier Scientific Publishing Company. 5-19
 47. EN-1788 (1997). Foodstuffs -detection of irradiated food from which silicate minerals can be isolated: method by thermoluminescence, EN 1788, CEN, Brussels. (1997).
 48. Farkas J. (1988). Irradiation of dry of food ingredients. Florida, USA. Ed. GRC. Press. 25-37.
 49. FAO/WHO/IAEA, (1981). Wholesomeness of Irradiated Food (WHO Technical Report Series 659, Geneva Switzerland).
 50. Favalli A., Furetta C., Cruz-Zaragoza E., Reyes A. (2006). *Radiat. Eff. & Defects in Solids* 161, 10 591-602
 51. Favalli A., Furetta C., Cruz-Zaragoza E. (2006b). *Radiation Effects and Defects in Solids* 161(5), 279–287.
 52. Furetta C., Cruz-Zaragoza E.. (2007). *Radiat. Eff. & Defects in Solids* 162(5), 373-377
 53. Furetta C. (2003). Handbook of Thermoluminescence. Singapore: World Scientific
 54. Furetta C., Kuo C. H., Weng P. S. (1999). *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* 423, 183-189
 55. Galway Andrew, K. (1967). Chemistry of Solids: An introduction to the chemistry of solids and solid surfaces. London: Chapman and Hall LTD.
 56. Garcia-Guinea J., Correcher V., Sanchez-Muñoz L., Finch A.A., Hole D.E., Townsend P.D. (2007). *Nucl. Instr. Meth. Phys Research A* 580, 648–651.
 57. Garlick G. F. J., Gibson. A. F. *Proc. Roy. Soc. A* 60, 574-590 (1948).
 58. Gastélum S., Osuna I., Meléndrez R., Cruz-Zaragoza E., Chernov V., Calderón T., Barboza-Flores M. *Radiat. Prot. Dosim.* 101, 1-4 (2002).
 59. Gastélum S., Cruz-Zaragoza E., Favalli A., Meléndrez R., Chernov V., Barboza-Flores M. (2008). *Diam. and Relat. Mat.* 17, 1283-1287

-
-
60. Göksu H. Y., Schwenk P., Semiochkina N. (2001). *Radiat. Meas.* 33, 785-792
 61. Götze J., Habermann D., Kempe U., Neuser R.D., Richter D. K. *Am. Mineral.* 84, 1027-1032 (1999).
 62. Götze J., Plotze M., Habermann D. (2001). *Mineral. Petrol.* 71(3-4), 225-250.
 63. Gómez-Ros J. M., Furetta C., Cruz-Zaragoza E., Lis M., Torres A., Monsivais G. (2006). *Nucl. Instr. and Meths in Phys Res A* 566, 727-732
 64. González P. R., Furetta C., Cruz-Zaragoza E., Azorín J. (2010). *Modern Phys. Lett. B.* 24, 8, 717-726
 65. Guzmán S., Ruiz Gurrola B., Cruz-Zaragoza E., Tufiño A., Furetta C., Favalli A., Brown F. (2011). *Rad. Eff & Defs. in Solid.* 166 (4), 288-296
 66. Haire D. L, Chen G., Janzen E. G., Fraser L., Lynch J. A. (1997). *Food Research International* 30, 3 249-264
 67. Horowitz Y. S., Yossian D. (1995). *Rad. Prot. Dosim.* 60, 1-114
 68. Hurlbut Cornelius S. (1997). *Manual de Mineralogía.* México Reverté 14^a. Edición
 69. IAEA TECDOC-585, (1991). *Regulation in Food Irradiation* International Atomic Energy Agency (IAEA, Vienna).
 70. IAEA. International Atomic Energy Agency. (1999). *Facts about food Irradiation.* Vienna: IAEA. 3-44
 71. Jaque F., Tonwsend P.D. (1981). *Nucl. Instrum. Meth.* Vol. 182-183, 781-786.
 72. Khan H. M., Bhatti I. A., Delinceé H. (2002). *Rad. Phys. Chem.* 63, 403- 406
 73. Kittel C. (1965). *Introducción a la Física del Estado Sólido.* 2da Edición. Ed. Reverté Barcelona España.
 74. Kitis G., Gomez-Ros J. M. & Tuyn, J. W. N. (1998). *J. Phys. D: Appl. Phys.* 31, 2636-2641
 75. Kitis G., Cruz-Zaragoza E., Furetta C. (2005). *App. Radiat. & Isotopes* 63, 247-254
 76. Magalhaes C. M. S. de, Macedo Z. S., Valerio M. E. G., Hernandez A. C., Souza D. N. (2004). *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B.* 218, 277-282
 77. Marcazzó, J., Cruz-Zaragoza, E., Mendoza, J. E., Ramos-Reyes, E., Brown, F. (2012) *App. Rad and Isotopes* 71, 25-29
 78. Marcazzó J., Cruz-Zaragoza E., Montiel L., Chernov V., Calderón T. (2012). *Rev. Mex. Fís.* 58, 228-233
 79. McKeever S.W.S. (1985). *Thermoluminescence of Solids.* Cambridge University Press. New York, EE UU.
 80. McKeever, S. W. S. (1980). *Phys. Stat. Sol. A* 62, 331-340
 81. McKeever S.W.S., Chen R., Groom P.J., Durrani S.A. (1980). *Nucl. Instrum. Methods* 175 43-4.

-
-
82. Minck F. (1990). An historical review of food irradiation. Ed. Johnston, M. H. Stevenson, Royal Soc. of Chemistry.
 83. Mollins R. (2001). Food irradiation principles and applications. USA. Ed. Wiley Interscience. pp. 291-299.
 84. Moriarty T.F., Okudo J.M., Spyro N.M. (1988). *Nature* 332, 22.
 85. Muñoz-Salinas E., Castillo M., Sanderson D., Kinnaird T., Cruz-Zaragoza E. (2013). Enviado a *Applied Geography*.
 86. Navarrete M, L. Cabrera. (1993). Introducción al estudio de los radioisótopos. Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química. México.
 87. Norma Oficial Mexicana (1995). NOM-033-SSA1-1993. Bienes y Servicios. Irradiación de alimentos. Dosis Permitidas en alimentos, Materias Primas y Aditivos Alimentarios. Publicada el 3 de Julio de 1995 en el Diario Oficial de la Federación. México
 88. NOM-033-SSA1-1993. (2004). AVISO de cancelación de la Norma Oficial Mexicana NOM-033-SSA1-1993, Bienes y servicios. Irradiación de alimentos. Dosis permitidas en alimentos, materias primas y aditivos alimentarios. Diario Oficial de la Federación, México
 89. Norma Oficial Mexicana NOM-022-FITO-1995, Requisitos y especificaciones que deben cumplir las personas morales para la prestación de servicios de tratamientos fitosanitarios. Modificación a la Norma: 8 Agosto de 2008. Diario Oficial de la Federación, México
 90. NORMA Oficial Mexicana NOM-051-SCFI/SSA1-2010, Especificaciones generales de etiquetado para alimentos y bebidas no alcohólicas preenvasados- Información comercial y sanitaria. Diario Oficial de la Federación, México.
 91. Norma General del CODEX para los Alimentos Irradiados. CODEX STAN 106-1983, rev. 1 Roma (2003).
 92. Ogundare, F. O., Chithambo, M. L., Oniya, E. O. (2006). *Rad. Meas.* 41, 549
 93. Partridge J. A., May C. E. (1965). *J. Chem. Phys.* 42, 797-798
 94. Potter N., (1973). La ciencia de los alimentos. Centro Regional de Ayuda Técnica. México D. F., México. pp. 323-348
 95. Preusser F., Chithambo L. M., Götte T., Martini M., Ramseyer K., Sendezera E. J., Susino G. J., Wintle A. G. (2009). *Earth-Science Reviews.* 97, 184-214
 96. Ramos-Bernal S., Negrón-Mendoza A., Cruz-Zaragoza E. (2000). *Rad. Phys. Chem.* No. 57, 735-738
 97. Randall J. T., Wilkins M. H. F. (1945). *Proc. R. Soc. A.* 184, 366-389
 98. Rasheedy M. S. J. (1993). *Phys. Condens. Matter* 5, 633-636
 99. Rasheedy M. S., Zahran E. M. (2006). *Phys. Scr.* 74, 295-296
 100. Rodríguez-Lazcano Y., Correcher V., García-Guinea J., Cruz-Zaragoza E. (2013). *Radiation Physics and Chemistry* 83, 15-18.

-
-
101. Rojas I., Mora C., Herrera Suárez H. (2007). *J. Lat. Am. J. Phys. Educ.* Vol 1, 1
102. Rubio J.O., Hernández J.A., Murrieta H.S. Ramos S.B. (1986). *Phys. Rev. B* 34, 5820-5825.
103. Sagastibelza F., Alvarez Rivas J.L. (1981). *J. Phys. C: Sol. State Phys.* 14, 1873-1889.
104. Sanderson D., Slater C., Cairns K. (1989). *Radiat. Phys. Chem.* 34 (6), 945
105. Sanderson D. C. W., Slater C., Cairns K. J. (1989b). *Nature*, 340, 23-24.
106. Sands Donald E. (1993). *Introducción a la cristalografía*. Editorial Reverté S.A., Barcelona España.
107. Satin M. (2000). *La irradiación de los alimentos*. Ed. Acribia. Zaragoza, España.
108. Schreiber G. A., Helle N., Bögl K. W. (1993). *Journal of Radiation Biology* 63, 105-130
109. Smart L., Moore E., (1992). *Solid State Chemistry, an Introduction*. Chapman & Hall. London, England.
110. Soika C. and Delinceé H. (2000). *Lebensm.-Wiss. u.-Technol.* 33, 440-443.
111. Solé J. Salinas J.C., González-Torres E., Cendejas Cruz J.E. (2007). *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas* 24(1), 104-119.
112. Soliman C., Metwally S. M. (2006). *Radiat. Effects & Defects in Solids.* 161, 10, 607-613
113. Soppe W.J. (1993). *J. Phys.: Condens. Matter* 5, 3519-3540.
114. Sukdeb P., Byeong Keun K., Won Young K., Min Jung K., Hyeon A. Ki., Woo Suk K., In Ho K., Shin Jung K., Joon Myong S. (2010). *Food Chem.* 122, 1290-1297
115. Sutton, A. P. (1993). *Electronic Structure of Materials*. Ed. Clarendon Press-Oxford. New York, USA.
116. Tufiño A. (2007). Tesis de Licenciatura. Facultad de Química, UNAM.
117. Topaksu M., Correcher V., García-Guinea J., Topak Y., Göksu H.Y. (2012). *Appl. Radiat. and Isotopes* 70, 946-951.
118. Toktamis H., Yazici A. N., Topaksu M. (2007). *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res B* 262, 69.
119. Urbina M., Millán A., Beneitez P., Calderón T. (1998). *Journal of Luminescence* 79, 21-28.
120. Valladas G., Ferreira J. (1980). *Nuclear Instruments and Methods* 175, 216—218.
121. Van den Brom W.E., Volger J. (1974). *Physica* 75(2), 245-267.
122. Vij, D. R. (1998). *Luminescence of Solids*. Ed. Plenum Press. New York, USA. p. 446.
123. Villavicencio A., Manzini J., Delinceé H. (1998). *Radiat. Phys. Chem.* 52, 161-166
124. Wintle A.G. (1981). Thermoluminescent dating of late Devesian loesses in southern England. *Nature* 289, 479-480.
125. Wintersgill M.C. and Townsend P.D. (1978). *Radiat. Eff.* **38**, 113–18.
-
-

- 126.WHO, Food Safety, Joint FAO/IAEA/WHO Study Group on High Dose Irradiation, *Weekly Epidemiological Record* 73 (1998) 9.
- 127.Zimmerman, D.W. (1967). *Archaeometry*, 10, 26-28.
- 128.Zimmerman, D. W. (1971). *Archaeometry* 13, 29-52
- 129.<http://ehecatl.presidencia.gob.mx/prensa/sagarpa/?contenido=51335>
- 130.http://www.siap.gob.mx/index.php?option=com_wrapper&view=wrapper&Itemid=350