



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“PROPIEDADES LUMINISCENTES DEL POLIMINERAL DEL
CAMARÓN (*FARFANTEPENAÆUS CALIFORNIENSIS*) DEL GOLFO
DE CALIFORNIA MÉXICO”**

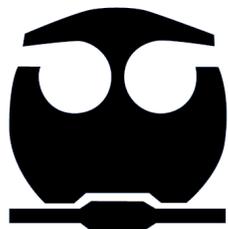
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICA DE ALIMENTOS

PRESENTA

ITZEL ONOFRE MARTÍNEZ



MÉXICO, D.F.

2015



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE:	Profesor: Juan Manuel Navarrete Tejero
VOCAL:	Profesora: Sofía Guillermina Burillo Amezcua
SECRETARIO:	Profesor: Epifanio Cruz Zaragoza
1er. SUPLENTE:	Profesora: María Trinidad Martínez Castillo
2° SUPLENTE:	Profesor: Miguel Ángel Hidalgo Torres

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

ASESOR

EPIFANIO CRUZ ZARAGOZA

SUPERVISOR TÉCNICO

JESÚS ROMÁN LÓPEZ

SUSTENTANTE

ITZEL ONOFRE MARTÍNEZ

ÍNDICE

Resumen	1
Objetivos	3
Justificación del trabajo	4
Capítulo I. Antecedentes	6
Capítulo II. Marco teórico	8
2.1 Importancia de la producción de camarón en México	8
2.1.1 Impacto económico en México	8
2.1.2 <i>Farfantepenaeus californiensis</i> (Holmes, 1900)	10
2.2 Normas Oficiales Mexicanas de pescados y mariscos	12
2.3 Enfermedades transmitidas por alimentos	13
2.3.1 Riesgos microbiológicos del camarón	15
2.3.2 Análisis de peligros en la cadena alimentaria	16
2.4 La irradiación de los alimentos	17
2.4.1 Irradiación de los camarones: una tecnología complementaria para garantizar la seguridad microbiológica.	19
2.5 Normatividad para la irradiación de alimentos	20
2.5.1 Normas internacionales	21
2.5.2 Normatividad en México	24
2.5.3 Etiquetado	26
2.6 Detección de alimentos irradiados	27
2.6.1 Termoluminiscencia	28
2.6.2 Luminiscencia fotoestimulada (PSL)	31
2.7 Poliminerales	33
2.7.1 Identificación de minerales	33
2.7.2 Defectos puntuales	35
2.8 Modelo de la teoría de bandas del sólido cristalino	36
2.9 Interacción de los fotones con la materia	38
2.9.1 Efecto fotoeléctrico	39
2.9.2 Efecto Compton	39
2.9.3 Formación de pares	40
Capítulo III. Desarrollo Experimental	41
3.1 Extracción de poliminerales	42
3.2 Tratamiento de residuos	42
3.3 Irradiación de muestras y respuesta TL	42
3.3.1 Fading TL	43
3.3.2 Reproducibilidad de las señales TL	43
3.3.3 Blanqueamiento térmico	44
3.3.4 Efecto de la luz verde	44
3.3.5 Método de análisis T_M-T_{STOP}	44
3.4 Irradiación de muestras y señales PSL	45
3.4.1 Fading PSL	45
Capítulo IV. Análisis de Resultados	46

4.1 Caracterización de las muestras poliminerale	46
4.2 Discriminación de muestras irradiadas y no irradiadas a través de la respuesta termoluminiscente	47
4.3 Límite de detección	48
4.4 Irradiación de poliminerale (0.5-80 Gy)	50
4.5 Reproducibilidad	52
4.6 Efecto de la dosis en la Respuesta TL	54
4.7 Decaimiento de la señal TL a temperatura ambiente	54
4.8 Decaimiento de la señal TL por efecto de la luz verde	58
4.9 Decaimiento de la señal TL por efecto de la temperatura	61
4.10 Método T_M-T_{STOP}	63
4.11 Determinación de parámetros cinéticos: Energía de activación (E) y factor de frecuencia (s)	66
4.12 Análisis de luminiscencia fotoestimulada (PSL): Límite de detección	71
4.13 Decaimiento de la señal PSL a temperatura ambiente	72
Conclusiones	77
Referencias	80

RESUMEN

La irradiación es un método alternativo de conservación de alimentos, efectivo y atractivo, que puede evitar o reemplazar el uso de tratamientos químicos o físicos tradicionales. Debido a las ventajas que presenta como un proceso tecnológico para lograr la inocuidad de los alimentos, su uso en la industria se ha venido regulando en diferentes países interesados en la preservación y sanitización de los alimentos frescos y secos. Sin embargo, una vez irradiados los alimentos es importante disponer de métodos químicos, biológicos y/o físicos para la identificación de los que no lo han sido con el fin de evitar la re-irradiación que puede deteriorar propiedades organolépticas con las dosis altas que podrían impartirse al producto. En la Comunidad Europea se han adoptado ciertos criterios normativos (Normas *EN1788* y la *EN13751*) en las que se establecen y adoptan a los métodos físicos para la detección luminiscente tales como la Termoluminiscencia (TL) y Luminiscencia Foto-estimulada (PSL) principalmente. Así también en América del Norte, se reconoce la necesidad y métodos de detección en el código federal de regulaciones de la FDA (CFR por sus siglas en inglés) título 21. En cuanto a México corresponde, no existe ninguna ley que regule el uso de la irradiación en alimentos ni se establecen métodos de detección a pesar de que existen tres irradiadores comerciales de gran capacidad operando e irradiando productos comestibles todos los días del año y tampoco los consumidores se enteran del consumo de alimentos procesados por radiación ionizante con fines de desinfestación y esterilización principalmente. Esto genera la necesidad de desarrollar métodos para la detección y el análisis de las propiedades de los alimentos con fines de identificación. También permite obtener bases de datos para propuestas de normas que regulen tanto el proceso por radiación así como la posible adopción de métodos de identificación de los alimentos tanto de vegetales como de origen marino con gran potencial de exportación y de consumo interno.

Uno de los productos de gran consumo en México, es el Camarón fresco y seco, cuya pesca y producción importante comercialmente es en el Golfo de California.

Sin embargo, existe un gran desperdicio generado por problemas de preservación y sanitización principalmente. Un método de sanitización del alimento marino es justamente la irradiación en dosis controladas para evitar el posible deterioro por dosis altas. Para tal

fin, contar con un método de detección del alimento es importante para evitar que se irradie el camarón en algún irradiador comercial pues la dosis es aditiva y puede provocar cambios en el mismo. En el caso de los métodos luminiscentes es importante analizar al contenido inorgánico del alimento para evaluar si los métodos son aplicables al tipo de alimento que se propone.

En esta tesis, se analizan las propiedades de termoluminiscencia (TL) de la parte inorgánica mineral del camarón comercial proveniente de Guaymas, Sonora México, así como por el método de fotoluminiscencia (PSL) del camarón entero.

Las muestras fueron irradiadas en los irradiadores gamma experimentales del Instituto de Ciencias Nucleares UNAM. Para la TL se usó un equipo termoluminiscente Harshaw modelo TLD 3500, y para la PSL un equipo SURRC PPSL Irradiated food screening system.

Las muestras de poliminerales (cuarzos y feldespatos) se irradiaron en el intervalo de 0.5 Gy a 80 Gy para analizar las señales TL, y menores a 2 kGy para las medidas de PSL. Se obtuvo la respuesta en función de la dosis para determinar la región lineal de los poliminerales irradiados, y el límite de detección a dosis bajas del camarón. Los poliminerales previamente irradiados se almacenaron a temperatura ambiente en ausencia de luz blanca para analizar las señales TL y PSL y determinar la estabilidad y pérdida de las señales de luminiscencia hasta períodos de 4 y 5 meses, respectivamente. Con la misma intención, se obtuvieron las emisiones de luminiscencia cuando las muestras irradiadas fueron expuestas a la luz verde (550 nm). Se realizó un blanqueo térmico de las curvas de brillo para separar los picos TL relacionados a las trampas más estables de las curvas de brillo y buscar un pico de alta temperatura de utilidad para dosimetría de la radiación gamma que pueda utilizarse en la sanitización del camarón o de otros alimentos. Se espera lograr una metodología y datos útiles para contribuir al estudio de luminiscencia con fines de detección del camarón irradiado.

OBJETIVOS

Para el desarrollo de éste trabajo de tesis se expusieron a diferentes dosis a la fracción inorgánica, así como muestras enteras del camarón seco (*Farfantepenaeus californiensis*) para proponer una metodología de identificación mediante los métodos de TL y PSL.

Para el estudio se plantearon los siguientes objetivos:

- El desarrollo de una metodología que permita separar la fracción inorgánica del camarón también conocida como poliminerales para su análisis termoluminiscente (TL).
- Identificar la composición química de la fracción inorgánica separada del Camarón, usando la Microscopía Electrónica de Barrido.
- Obtener curvas de brillo y analizar la influencia del tamaño de partícula utilizados (74 y 149 μm) en el comportamiento de la señal TL.
- Obtener el límite de detección para el análisis TL y PSL, así como medir la reproducibilidad de las señales luminiscentes obtenidas.
- Determinar el decaimiento de las señales TL y PSL en distintos períodos de tiempo en condiciones de oscuridad y temperatura ambiente con fines de detección del alimento irradiado.
- Analizar el decaimiento de la señal TL en función del tiempo sometiendo a los poliminerales a luz UV de 550 nm.
- Calcular los valores de los parámetros cinéticos de energía de activación (E) y factor de frecuencia (s) utilizando el método de levantamiento inicial (Initial Rise, IRM).

JUSTIFICACIÓN DEL TRABAJO

La industria de camarón en América representa el 20% de la producción mundial. Los países principales productores de camarón son Ecuador, Brasil, Honduras y México (Lightner, 2011). A nivel nacional también es de gran importancia la producción de camarón ya que genera ingresos económicos importantes debidos a su exportación, y es un producto de alto consumo.

Por ello es necesario garantizar la inocuidad de dicho alimento, pues se sabe que los productos provenientes del mar son altamente perecederos y generalmente se consumen crudos o ligeramente cocidos y pueden estar contaminados con microorganismos patógenos como *Escherichia Coli*, *Vibrio spp.* y *Salmonella spp.* (ICGFI,2002; Farkas,1998; Cruz-Zaragoza et. al., 2012).

El uso de irradiación en alimentos surge como una respuesta a los problemas de los alimentos contaminados que han generado consecuencias negativas en el sector salud y en el sector económico. A raíz de esto, se ha buscado implementar tecnologías seguras que permitan alargar la vida de anaquel sin modificar las características organolépticas de los alimentos. Existe información suficiente que comprueba que hasta una dosis de 10 kGy el uso de irradiación no produce efectos adversos en el ser humano (Cruz-Zaragoza, 2004).

En vista del creciente interés en la tecnología de irradiación de alimentos, se necesitan métodos fiables para la detección de alimentos irradiados que puedan fungir como un control para hacer cumplir las disposiciones establecidas en las normas correspondientes y así evitar entorpecer el comercio internacional. Tal como lo hizo la comisión Europea en su documento *EN 1788* que pasó a ser una norma. Para la industria alimentaria y para aplicar la legislación que debe supervisar este proceso, es sumamente importante detectar 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 correcta identificación.

México se encuentra rezagado en cuanto a normatividad de alimentos irradiados se refiere, ya que en el 2005 el Gobierno Federal derogó la Norma Oficial Mexicana NOM-033-SSA1-1993 que establecía las alimentos y dosis permitidos para hacer uso de la radiación ionizante, esto a pesar de que actualmente se encuentran operando tres irradiadores comerciales en el país. El volumen alto de 14,000 toneladas de productos en general que se irradian anualmente en México hace que sea muy necesario normar criterios de límite de dosis y contar con métodos de detección de los alimentos irradiados cuyos fines pueden ser conservación, desinfestación y sanitización.

CAPÍTULO I. ANTECEDENTES

Los crustáceos y moluscos provenientes de ambientes acuáticos muy contaminados a menudo albergan microorganismos patógenos que pueden atentar contra la salud de los consumidores.

Existen estudios microbiológicos realizados en productos marinos congelados como camarones, langostinos y ancas de rana, los cuales demostraron que la irradiación con dosis de hasta de 4 kGy puede resultar muy útil en el control de patógenos (Han et. al., 1992; Farkas, 1998). Por ejemplo, el camarón congelado proveniente de Malasia expuesto a dosis de 4 kGy, se puede reducir las colonias mesófilas y psicrotróficas (tabla 1.1) y se nota que entre 4 y 6 kGy es suficiente para lograr criterios normativos de niveles de aceptación en el alimento.

Tabla 1.1 Efecto de la radiación ionizante en la calidad microbiológica de camarones congelados provenientes de Malasia (Prachasitthisakdi et al., 1984).

Microorganismos	Log ₁₀ CFU/g			
	Sin irradiar	2 kGy	4k Gy	6 kGy
Cuenta de colonias mesofílicas	6.8	4.8	3.3	<2.8
Cuenta de colonias psicrotróficas	6.2	4.2	<2.8	<2.8
Enterobacterias	3.2	< -0.5	< -0.5	< -0.5
Lactobacilos	5.2	<2.8	<2.8	<2.8
Lancefield D Estreptococos	4.9	1.0	< -0.5	< -0.5
<i>Staphylococcus aureus</i>	3.5	<-0.5	< -0.5	< -0.5

También es necesario considerar los cambios fisicoquímicos que pueden ocurrir en el camarón cuando se somete a radiación ionizante. Según un estudio desarrollado en camarones frescos comprados en Turquía, los cambios químicos, microbiológicos y de vida de anaquel, muestran que la combinación de irradiación con congelación o

refrigeración lleva una disminución del crecimiento de bacterias. En tanto que la irradiación a dosis de 3 y 5 kGy junto con un almacenamiento a temperaturas de congelación (-18°C) y refrigeración (4°C), inhibió por completo el crecimiento de patógenos. Los camarones irradiados con dosis desde 1 hasta 5 kGy almacenados en condiciones de congelación, tuvieron un tiempo de vida de anaquel de alrededor de 90 días. Los parámetros químicos como los valores totales de nitrógeno básico volátil y los valores de trimetilamina resultaron ser más bajos en comparación de los controles, esto debido a la reducción de poblaciones microbianas. Los resultados revelaron que a dosis altas (5 kGy) podría aumentar la oxidación de lípidos mientras que la oxidación de proteínas es inhibida (Aslı, 2012), en esta parte del efecto de la radiación hace falta mayor investigación.

El estatus de alimento perecedero que tiene el camarón lo hace ser un candidato idóneo para alargar su vida útil mediante radiación ionizante, es por ello que también se ha trabajado en el desarrollo de metodologías que permitan la detección de camarones irradiados. De ellas, las más utilizadas para tales fines son la termoluminiscencia (TL) y la luminiscencia foto-estimulada (PSL). Existe un estudio precedente que se hizo en camarones secos provenientes de Corea, en donde se muestra que para dosis mayores a 2.5 kGy con un equipo PSL similar al usado en esta tesis se detectó como irradiados a los camarones, mientras en el caso de termoluminiscencia se pudo discriminar adecuadamente la muestra irradiada a 2.5 kGy debido a las diferencias de las curvas de brillo, en las cuales aparecen bandas TL hacia menor temperatura en comparación con la muestra no irradiada (Chung et. al., 2002).

CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO

2.1. IMPORTANCIA DE LA PRODUCCIÓN DE CAMARÓN EN MÉXICO

Los camarones (*Subphylum: Crustacea*) son artrópodos (*Phylum: Arthropoda*) que poseen un exoesqueleto calcificado bien desarrollado y un caparazón, con algunas modificaciones específicas en cada grupo.

Su cuerpo está segmentado y se divide en forma general en tres regiones: cabeza, tórax y abdomen. Tienen dos pares de antenas y numerosos apéndices o extremidades, algunos de los cuales están especializados para la alimentación o la natación.

Tienen un papel muy importante en el funcionamiento de los ecosistemas que habitan. Las redes tróficas son la base alimentaria de innumerables animales de mayor tamaño, incluyendo las ballenas. Son recicladores de la materia orgánica suspendida en la columna de agua o depositada en el fondo y ayudan a controlar las poblaciones de invertebrados más pequeños.

En la tabla 2.1 se muestra la producción de camarón por cada estado de la República Mexicana desde 2007 hasta 2012. Los Estados mexicanos con mayor producción de camarón son Sonora, Sinaloa, Tamaulipas y Campeche. También se muestra la tendencia de la producción de dichos estados de manera gráfica (Figura 2.1), los años con mayor producción para Sinaloa fueron en 2005 y 2011, Sonora en 2004 y 2008, Tamaulipas en 2005 y 2010 y Campeche en 2009 y 2010.

Tabla 2.1 Volumen de la producción de camarón en toneladas. Serie anual de 2007 a 2012

(Fuente CONAPESCA, Anuario Estadístico de Acuicultura y Pesca).

Producción anual de camarón en peso vivo por litoral y entidad federativa (Toneladas)						
Litoral y entidad federativa	2007	2008	2009	2010	2011	2012
Total	184 695	196 289	196 456	167 015	184 123	161 852
Litoral del Pacífico	163 285	176 169	175 671	139 131	161 170	138 931
Baja California	951	1 014	876	1 009	1 100	957
Baja California Sur	4 765	4 264	4 464	6 150	6 946	7 652
Sonora	78 405	96 557	101 045	58 447	52 424	47 116
Sinaloa	66 255	60 441	55 838	59 498	79 020	63 870
Nayarit	8 611	9 567	8 645	9 114	16 255	13 831
Jalisco	39	29	32	67	45	26
Colima	1 023	953	1 184	1 327	1 203	1 946
Michoacán de Ocampo	9	21	5	0	0	0
Guerrero	53	69	57	28	23	46
Oaxaca	1 184	1 342	1 683	1 767	1 694	1 549
Chiapas	1 990	1 911	1 842	1 724	2 460	1 939
Litoral del Golfo y Caribe	21 410	20 119	20 785	27 885	22 953	22 921
Tamaulipas	14 459	13 497	11 801	16 182	11 618	12 205
Veracruz de Ignacio de la Llave	2 036	2 037	2 086	2 479	1 829	2 020
Tabasco	476	472	196	386	336	453
Campeche	4 044	3 611	6 121	8 155	7 995	7 647
Yucatán	59	245	252	235	184	331
Quintana Roo	335	258	329	448	992	265

Nota: las sumas pueden no coincidir con los totales debido al redondeo de las cifras

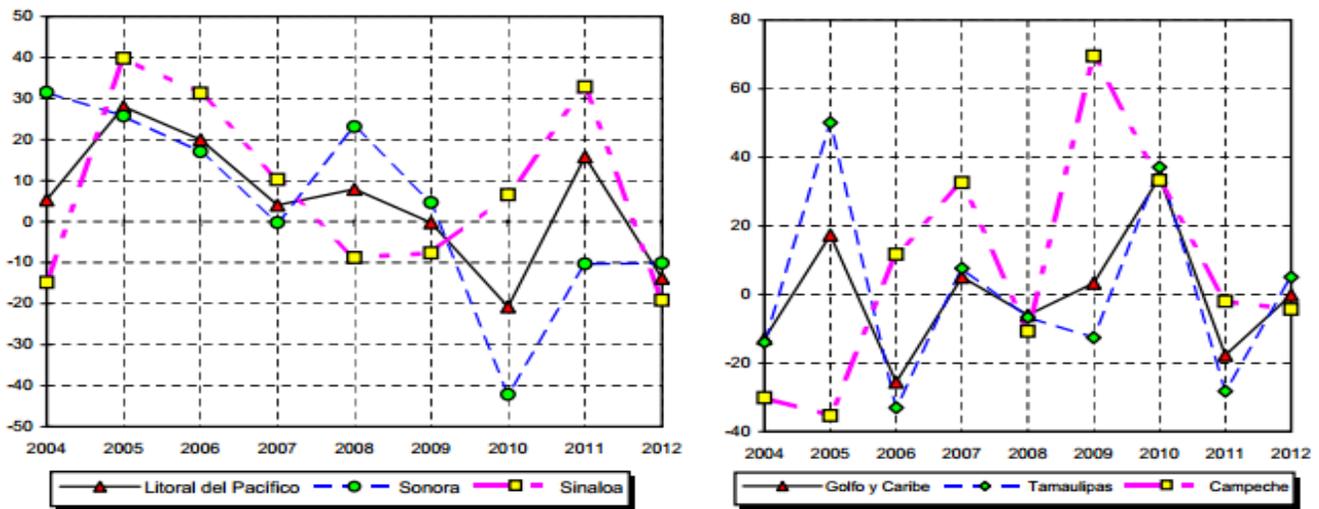


Figura 2.1 Evolución del volumen de la producción de camarón en peso vivo por litoral y entidades federativas seleccionadas. Serie anual 2004 a 2012. Variación porcentual.
 Fuente CONAPESCA. Anuario Estadístico de Acuicultura Pesca (Varios años).

2.1.1 IMPACTO ECONÓMICO EN MÉXICO

El camarón es el recurso marino que más divisas aporta al país, las ganancias que se obtienen de su pesca lo hacen atractivo y de gran interés económico.

Aunque son 20 las especies de interés comercial en los mares mexicanos, en el pacífico las principales son cinco y en el Golfo de México hay tres. Sin embargo, la diversidad de camarones que existen en los mares mexicanos es mucho mayor y todas tienen una enorme importancia para los ecosistemas marinos.

Los camarones se clasifican en dos grupos:

- El grupo Dendrobranchiata el cual comprende entre otros al género *Penaeus*, que incluye los más importantes desde el punto de vista comercial por el volumen de captura y la fuerte demanda en los mercados internacionales.
- El grupo Caridea que incluyen tanto los llamados camarones de río como algunos camarones de aguas templadas y aguas profundas. En total se calculan-231 las especies de camarones que viven en las aguas profundas.

Existen especies de ambos grupos que habitan específicamente en el Océano Pacífico mexicano, 61 del grupo Dendrobranchiata y 171 del grupo de los Caridea.

Las principales pesquerías de camarón se ubican en los estados de Sinaloa, Sonora, Tamaulipas y Campeche, donde se encuentran las plantas procesadoras y comercializadoras más importantes del país; entre ellas Ocean Garden, que exporta el camarón mexicano a Estados Unidos.

Se pesca el camarón en casi todas las fases de su vida. Tras el desove de los adultos en alta mar, las larvas planctónicas son arrastradas por las corrientes marinas hacia los sistemas lagunares costeros. Durante ese lapso hacia los estuarios, las larvas se convierten en postlarvas con aspecto de camarón, y empiezan ya a ser consideradas de valor económico pues se capturan para venderlas a las granjas de cultivo donde se las engorda para su posterior venta. Las postlarvas silvestres entran a las lagunas con las corrientes de marea y continúan su crecimiento asociadas con el fondo. Allí se transforman en juveniles, y en esta fase el interés comercial se mantiene o aumenta, pues adquieren ya un tamaño adecuado para su consumo.

Cuando los camarones regresan al mar, donde alcanzan su talla máxima y se reproducen, los aprovecha fundamentalmente el sector de la pesca privada que controla en el país casi toda la flota camaronera de mar abierto.

Otra forma de explotación de este recurso es la camaronicultura, que consiste en cultivar en estanques construidos en la costa las especies de interés comercial. Este sistema ofrece una opción de trabajo para las poblaciones costeras y un incremento en las fuentes de alimento. Entre los principales productores mundiales de camarón cultivado se encuentran China, Indonesia, Tailandia y Filipinas. En México esta modalidad productiva se ha desarrollado en los últimos años, sobre todo en las costas del Pacífico. El mayor productor es Sinaloa, al que le sigue Sonora (Romeau, 1996).

2.1.2 FARFANTEPENAEOUS CALIFORNIENSIS (HOLMES, 1900)

El camarón café (*Farfantepenaeus californiensis*, figura 2.2), es una especie nativa del Golfo de California y crece a temperatura de 25°C o menor (Porchas-Cornejo et. al., 2000).

Es uno de los recursos marinos que mayores beneficios aporta a la economía pesquera nacional, debido a que soporta importantes pesquerías a lo largo del litoral del Pacífico, siendo su captura más intensa en la zona productiva del noroeste de México.

El camarón café es de gran importancia económica para México por ser una de las especies explotadas en la región noroeste durante casi todo el año. (FAO, 1980).

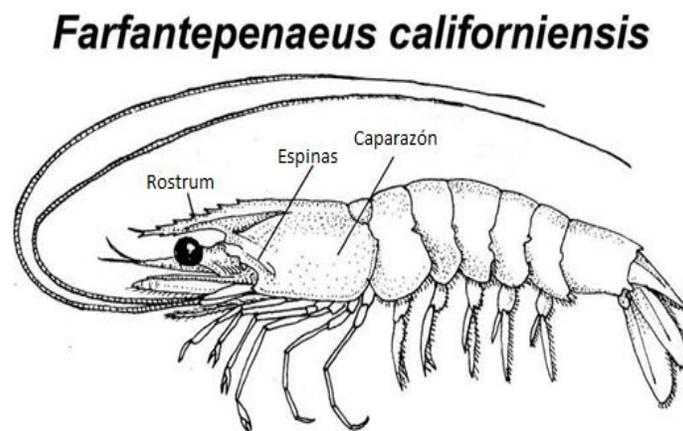


Figura 2.2. *Farfantepenaeus californiensis*.

2.2 NORMAS OFICIALES MEXICANAS DE PESCADOS Y MARISCOS

En México se han desarrollado diversas normas que tienen como objetivo hacer llegar al consumidor productos higiénicos, inocuos y de calidad provenientes de la pesca. A continuación se hace recuento de las normas que contemplan en especial a los crustáceos, las cuales tienen una base legal en los artículos 39 de la Ley Orgánica de la Administración Pública Federal; 38, fracción II, 47 de la Ley Federal sobre Metrología y Normalización; 8o. fracción IV y 13 fracción I del Reglamento Interior de la Secretaría de Salud.

- NOM-029-SSA1-1993. Establece las especificaciones sanitarias de los crustáceos frescos-refrigerados y congelados. Indica los límites de contenido químico, las reglas de etiquetado, así como las características del envase, empaque y embalaje que deben de cumplir.
- NOM-030-SSA1-1993. Establece las especificaciones sanitarias de los crustáceos en conserva. Indica los límites de contenido en cuanto a químicos se refiere, las reglas de etiquetado, así como las características del envase, empaque y embalaje que deben de cumplir.
- NOM-242-SSA1-2005. Productos de la pesca frescos, refrigerados, congelados y procesados. Disposiciones y especificaciones sanitarias y métodos de prueba. Establece los requisitos sanitarios para los establecimientos que procesan productos de la pesca frescos, refrigerados, congelados y procesados, incluyendo las embarcaciones de pesca y recolección, así como las especificaciones sanitarias que deben cumplir dichos productos.
- NOM-128-SSA1-1994. Establece la aplicación de un sistema de análisis de riesgos y control de puntos críticos en la planta industrial procesadora de productos de la pesca, por otra parte, indica los estándares de higiene en el procesamiento de pescados y mariscos.

Sin embargo, las normas por sí solas no son suficientes para la garantía de productos higiénicos al consumidor. Aún más si se detectan productos contaminados, el alimento se desecha provocando pérdidas cuantiosas. Justamente la tecnología del proceso por radiación puede ayudar a conservar al camarón mediante la eliminación de gérmenes patógenos, por lo que es importante su adopción en México así como la implementación de los métodos de detección.

2.3 ENFERMEDADES TRANSMITIDAS POR ALIMENTOS

El comité experto en seguridad alimentaria (FAO/WHO) concluyó en 1983 lo siguiente: “Las enfermedades causadas por el consumo de alimentos contaminados es quizás uno

de los problemas de salud más grandes en el mundo contemporáneo y también es una causa de la reducción de la productividad económica” (WHO, 1984).

Las estadísticas en los Estados Unidos muestran que hasta el 30% de la población en dicho país sufre anualmente de enfermedades transmitidas por alimentos (Mead et al., 1999).

No existen estadísticas confiables en lo que respecta a la incidencia de enfermedades transmitidas por alimentos en los países en vías de desarrollo, como México donde se carece de sistemas de vigilancia y a la dificultad de seguimiento de las enfermedades de los trabajadores, sin embargo la alta incidencia de enfermedades diarreicas y las pérdidas económicas tanto en la población como de las instituciones de salud es un indicativo de la gravedad de la situación, y más aún cuando se incrementa el grado de pobreza.

En todo el mundo más de 4000 millones de episodios de diarrea ocurren anualmente, la gran mayoría de éstos casos se presentan en los países en vías de desarrollo (Molins et. al., 2001).

En los países desarrollados como Estados Unidos la mayoría de las enfermedades transmitidas por alimentos son causadas por los microorganismos *Salmonella* spp. Y *Campylobacter* spp., mientras que en los países en vías de desarrollo existe una gama más amplia que incluyen a un gran número de enfermedades parasitarias sobre todo grave para la población infantil.

Las enfermedades transmitidas por alimentos además de atentar contra la salud de la población es una fuente muy grande de pérdidas económicas en relación con los gastos médicos, pérdida de productividad, pérdida de ganancias y posibles acciones legales.

Éstas pérdidas económicas pueden afectar a las empresas procesadoras de alimentos y a industrias enteras, incluso cuando el peligro es reconocido antes de que afecte al consumidor, éstas pérdidas se engloban en el retiro del producto del mercado, la eliminación del mismo y en consecuencia la disminución de la confianza del consumidor.

2.3.1 RIESGOS MICROBIOLÓGICOS DEL CAMARÓN

Muchos estudios demuestran que los productos alimenticios crudos están frecuentemente contaminados con varios tipos de microorganismos, de los cuales algunos pueden ser patógenos.

Existen diversos factores que influyen en la inocuidad de los alimentos provenientes del mar, éstos son: ubicación, especies criadas o capturadas, prácticas acuícolas empleadas y procesamiento post-cosecha.

Los agentes biológicos que se encuentran involucrados en la contaminación de mariscos consisten en bacterias, virus y parásitos, que pueden causar enfermedades que van desde la gastroenteritis leve hasta enfermedades graves que amenazan la vida. Algunos de éstos patógenos están presentes naturalmente en el medio acuático, mientras que otros pueden ser introducidos a través de contaminación fecal de animales o humanos y contaminación con aguas residuales (tabla 2.2), además de otros residuos contaminantes vertidos al mar por acción del hombre.

Tabla 2.2 Posibles microorganismos presentes en los productos del mar.

Riesgos microbiológicos asociados con productos del mar	
Origen	Microorganismos
Presente de forma natural en el medio acuático de origen humano y animal	<i>Vibrio, aeromonas, Plesiomonas, Clostridium botulinum</i> tipo E, <i>Amoeba, Salmonella, Shiguella, Escherichia Coli, Legionella, Campylobacter, Staphulococcus.</i> Virus entéricos: Enterovirus, Adenovirus, HAV, Norovirus y Rotavirus. Parásitos: <i>Cryptosporidium, Giardia</i>
Entorno General	<i>Listeria, C. Botullinum</i> proteolítico, <i>Staphylococcus.</i>

Aunque a través de buenas prácticas de acuicultura el nivel de contaminación microbiana de los alimentos se puede mantener a un nivel mínimo, es un hecho establecido que en la actualidad, incluso en las mejores condiciones de producción esta contaminación no se puede prevenir totalmente. Algunos países carecen de recursos para implementar medidas que minimicen la contaminación de los alimentos, además parte de los microorganismos patógenos presentes en los alimentos forman parte del ambiente y no se podrán evitar en la cadena alimentaria.

2.3.2 ANÁLISIS DE PELIGROS EN LA CADENA ALIMENTARIA

Las consecuencias que han traído las enfermedades transmitidas por alimentos tanto en el sector salud como en el sector económico, han impulsado la creación de un sistema que se enfoque en la implementación de medidas preventivas que asegure la inocuidad de los alimentos, de ésta manera fue cómo surgió el “Análisis de Peligros y puntos críticos de control” conocido como HACCP por sus siglas en inglés.

A nivel del procesamiento de los alimentos en particular y aplicado de forma apropiada, el sistema HACCP puede ofrecer los mejores medios para mejorar la inocuidad de los alimentos crudos de origen animal y de los alimentos preparados, reduciendo al mínimo la incidencia y los niveles de microorganismos patógenos (Bauman, 1995).

El Sistema de HACCP consiste en siete principios, son los siguientes:

- a) Realizar un análisis de peligros.
- b) Determinar los puntos críticos de control (PCC).
- c) Establecer un límite o límites críticos.
- d) Establecer un sistema de vigilancia del control de los PCC.
- e) Establecer las medidas correctivas que han de adoptarse cuando la vigilancia indica que un determinado PCC no está controlado.
- f) Establecer procedimientos de comprobación para confirmar que el sistema HACCP funciona eficazmente.

- g) Establecer un sistema de documentación sobre todos los procedimientos y los registros apropiados para estos principios y su aplicación (FAO, 1999).

Los alimentos crudos, en especial alimentos sólidos de origen animal, algunos productos frescos o los procesados mínimamente se pueden someter a un proceso de descontaminación, como la irradiación, la cual es una medida de control necesaria para garantizar la inocuidad de los alimentos y que bajo el sistema HACCP sería considerado como un punto crítico de control. Este es definido como la fase en la que puede aplicarse un control y que es esencial para prevenir o eliminar un peligro relacionado con la inocuidad de los alimentos o para reducirlo a un nivel aceptable. De no aplicar ésta tecnología como medida de control significa que la seguridad de muchos de estos productos alimenticios no se puede garantizar.

Durante la transportación y distribución hay oportunidades adicionales de crecimiento microbiano en los alimentos y de contaminación cruzada entre los productos alimenticios.

El mal manejo del tiempo-temperatura es un problema ocurrente que puede llegar a ocasionar el aumento de los niveles de contaminación microbiológica, éste factor es crítico en los países que tienen deficiencia en la cadena de frío o se presentan fallas eléctricas frecuentes.

La etapa previa al consumo del alimento también es muy importante, ya que se pueden cometer diversos errores que pueden conllevar a la contaminación microbiológica del alimento como lo es la inadecuada preparación, contaminación cruzada entre los alimentos crudos, los que están listos para consumirse y una inadecuada refrigeración o almacenamiento.

2.4 LA IRRADIACIÓN DE LOS ALIMENTOS

Teniendo en cuenta la enorme importancia de las enfermedades microbianas y parasitarias relacionadas con los alimentos, el Estado debe vigilar la garantía de la inocuidad en cada una de las etapas de la cadena alimentaria, además se debe priorizar

la prevención lo cual engloba el desarrollo y la aplicación de mejores tecnologías en la elaboración y conservación de alimentos.

Existen diversos criterios para elegir un método de conservación, por ejemplo mantener las características organolépticas y nutricionales del producto alimenticio, a bajo costo y alta eficacia.

La irradiación de alimentos es un método de conservación, que presenta dos cualidades básicas: alargar la vida media del producto y aumentar las cualidades higiénico-sanitarias del mismo (Calderón, 2000). Ofrece diversas ventajas en comparación con el resto de los métodos de conservación, no tiene ningún efecto en el sabor de alimentos, el color y el olor, y no deja residuos radiactivos (ICGFI, 2002), se evita el uso de tratamientos químicos que dejan residuos en los alimentos que pueden resultar dañinos para el consumidor, y contaminan el ambiente. La irradiación puede aplicarse a un gran número de productos en variedad de condiciones (envasados al vacío, a baja temperatura, en productos enlatados, etc.). Dado que la irradiación no aumenta la temperatura puede aplicarse a productos congelados, como los mariscos, inhibiendo de esta manera microorganismos específicos como la *salmonella*.

La irradiación de los alimentos daña o destruye los microorganismos de forma inmediata, ya que modifican la estructura de la membrana celular y afectan sus actividades enzimáticas y metabólicas. Afecta a las moléculas de ácido desoxirribonucleico (DNA) y ácido ribonucleico del núcleo celular impidiendo la duplicación celular y originando la muerte de los microorganismos (Gálvez et. al., 2005).

La irradiación de los alimentos no es una nueva tecnología. Los efectos de la irradiación ionizante en microorganismos fueron observados y reportados desde el año de 1898 (Molins et. al., 2001).

La cantidad de información recabada acerca de la irradiación de alimentos en los últimos 50 años por los países interesados en usar la tecnología, así como los comités de expertos en irradiación, supera por mucho la cantidad existente y disponible de cualquier otra técnica de procesamiento de alimentos.

El Joint Expert Committee on Food Irradiation (JECFI) formado por la Food and Agricultural Organization (FAO), World Health Organization (WHO) y la International Atomic Energy Agency (IAEA) evaluó los datos disponibles desde 1964 a 1980 y concluyó que “la irradiación de cualquier producto alimenticio hasta una dosis media total de 10 kGy no representa un peligro toxicológico, ni introduce problemas microbiológicos o nutricionales especiales en los alimentos” (JECFI/IAEA, 1999).

La dosis de radiación necesaria para hacer que un alimento sea microbiológicamente seguro depende de diversos factores como el microorganismo objetivo que se desea eliminar o controlar, el grado de reducción que se busca y la naturaleza del alimento. En general las dosis medias (3-7kGy) destruyen eficazmente las células vegetativas de todas las bacterias patógenas.

Los principales microorganismos responsables de las enfermedades transmitidas por alimentos como *Campylobacter*, *E. Coli*, *Yersinia* y *Vibrio spp.* tienen baja resistencia a la radiación ionizante, mientras que los serotipos de *Salmonella* varían en su sensibilidad a la radiación.

Los productos alimenticios que son buenos candidatos para ser sometidos a una descontaminación por irradiación son los siguientes: carne de aves, huevos, carnes rojas, productos pesqueros, especias e ingredientes de alimentos secos (Farkas, 1998).

Con el uso de la irradiación de alimentos como método de esterilización y desinfección, análoga a la pasteurización de líquidos, se evitaría una gran cantidad de infecciones transmitidas por los alimentos, aumentaría la seguridad microbiológica de los alimentos a un costo relativamente bajo en comparación a los causados por la contaminación microbiana de los mismos.

2.4.1 IRRADIACIÓN DE LOS CAMARONES: UNA TECNOLOGIA COMPLEMENTARIA PARA GARANTIZAR LA SEGURIDAD MICROBIOLÓGICA

A pesar de la disponibilidad de la cadena de frío, mejores instalaciones y equipos para la transportación, la distribución de productos frescos provenientes del mar sigue siendo un

problema. Esto es debido a la naturaleza altamente perecedera de los productos de pesca, que se acelera en condiciones ambientales en los países cuyo clima predominante es el tropical.

Los camarones ofrecen proteínas de alta calidad, ácidos grasos omega 3, micronutrientes esenciales y minerales. Alimentos que por su estatus de sano son incluidos cada vez más en las dietas de los consumidores de todo el mundo, es así como existe una creciente demanda de productos del mar de alta calidad, lo que obliga al desarrollo de nuevas tecnologías y métodos de conservación eficientes que alarguen la vida de anaquel sin deteriorar las características organolépticas de los alimentos provenientes del mar.

Los métodos convencionales de preservación de mariscos presentan desventajas evidentes, el enlatado afecta negativamente el producto alimenticio ya que sufre de pérdida de sabor y frescura, el equipo usado para la refrigeración, congelación y aplicación de atmósferas modificadas suele ser muy costoso, aunado a que vivimos en una era donde el consumidor está cada vez más en contra de los aditivos alimentarios.

El camarón es un producto altamente perecedero y sus cambios en la etapa *post mortem* ocurren con mayor rapidez en comparación con los peces. Los camarones poseen aminoácidos libres y otras sustancias no nitrogenadas solubles que si bien son los responsables del sabor dulce deseable en ellos, también pueden convertirse en nutrientes fácilmente digeribles indispensables para el crecimiento microbiano (Aslı, 2012).

2.5 NORMATIVIDAD PARA LA IRRADIACIÓN DE ALIMENTOS

Es sabido que la irradiación de alimentos es una tecnología que ha despertado el interés de diversos países por adoptarla como método de conservación, mientras que en otros ya es una realidad. En todo el mundo más de 41 países han aprobado el uso legal de la irradiación de alimentos en más de 60 productos alimentarios. Es por ello que se tiene que trabajar en crear normas que regulen dicha tecnología, llegar a acuerdos y homologar la legislación a nivel regional y mundial en cuanto a alimentos irradiados se refiere, de lo

contrario, se dificulta el comercio entre naciones y representa pérdidas económicas para aquellos países con potencial exportador como México

2.5.1 NORMAS INTERNACIONALES

La seguridad y eficacia de la irradiación como método de conservación de alimentos han sido reconocidas por la Comisión del Codex Alimentarius cuando adoptó una Norma General del Codex para los alimentos irradiados (CAC, 1994). El creciente número de autorizaciones nacionales sobre la irradiación de alimentos se registran en la base de datos de la Sección de Conservación de los alimentos de la División Mixta FAO / OIEA en Viena. La base de datos muestra que la descontaminación por radiación es una tecnología emergente en numerosos países (Farkas, 1998).

En la Unión Europea, la Directiva 1999/2/CE aborda la cuestión de las legislaciones sobre alimentos e ingredientes alimentarios tratados con radiaciones ionizantes. Se ha incluido la categoría de alimentos de "hierbas aromáticas secas, especias y condimentos vegetales" (EUFIC, 2002). Entre los acuerdos en la Comunidad Europea se han logrado normas regulatorias para la aceptación y control de los alimentos irradiados. Los criterios normativos han permitido la aceptación en el comercio amplio de especias, condimentos, frutas, etc., provenientes principalmente del Sureste Asiático donde se ha armonizado protocolos para uso de la radiación como un tratamiento cuarentenario de productos de horticultura.

La FDA en Estados Unidos de América (EUA) aprobó la irradiación para la esterilización de productos congelados, por ejemplo, en el programa espacial de la NASA, se irradiaron carnes envasadas, de ésta manera los astronautas ingerían sólo carne esterilizada para evitar las enfermedades transmitidas por alimentos (FDA, 1995). Al igual ha habido programas de irradiación de hamburguesas para el desayuno de niños, así también irradiación de alimentos secos que consumieron los soldados en la guerra del Golfo Pérsico. Frecuentemente una gran variedad de materias primas son irradiadas para mejorar la calidad higiénico-sanitaria. Como ejemplo de la aceptación de alimentos, en Estados Unidos fueron irradiadas 30,000 toneladas de especias y sazónadores vegetales en 1997. Un comportamiento similar ha ocurrido también en Canadá, países con los que

México tiene un tratado de libre comercio con un gran potencial que todavía no es aprovechado por completo.

La FDA ha aprobado una variedad de alimentos para ser irradiados en EUA. En la tabla 2.3 se presentan los alimentos permitidos por la FDA para ser irradiados y las dosis recomendadas, cabe decir que también está permitido irradiar a los cereales a dosis relativamente altas. En México existe una gran cantidad de productos importados de estados Unidos, Canadá China, etc., pero no se sabe si fueron irradiados previamente por lo que prácticamente el consumidor mexicano no tiene derecho a elegir entre un producto higiénico irradiado del que no lo está.

Tabla 2.3 Alimentos irradiados aprobados por la FDA en EUA (FDA, 2005).

Alimentos permitidos para ser irradiados en los reglamentos de la FDA		
Alimento	Propósito	Dosis
Carne de porcino fresca. Sin ser sometida a calentamiento	Control de <i>Trichinellaspiralis</i>	0.3 kGy min. a1 kGy max.
Alimentos frescos vegetales	Inhibición de crecimiento y maduración	1 kGymáx.
Preparados enzimáticos secos o deshidratados	Desinfección microbiológica	10 kGymáx.
Espicias / condimentos secos o deshidratados	Desinfección microbiológica	30 kGymáx.
Productos avícolas crudos frescos o congelados	Control de patógenos	3 kGymáx.
Carnes congeladas envasadas (únicamente NASA)	Esterilización	4.4 kGy min.
Productos de carne sin cocinar refrigerados	Control de patógenos	4.5 kGymáx.
Productos cárnicos crudos congelados	Control de patógenos	7 kGymáx.
Huevos frescos con cáscara	Control de <i>Salmonella</i>	3.0 kGymáx.

Semillas para germinación	Control de patógenos	8.0 kGymáx.
Moluscos y crustáceos frescos y congelados	Control de especies de <i>Vibrio</i> y otros patógenos transmitidos por los alimentos	5.5 kGymáx.

El Codex Alimentarius contempla una norma general para los alimentos irradiados (CODEX STAN 106-1983, Rev. 1-2003) donde se establece que las fuentes de radiación ionizante pueden ser rayos gama procedentes de los radionucleidos ^{60}Co o ^{137}Cs , rayos X generados por máquinas que funcionen con una energía igual o inferior a 5 MeV o bien aceleradores de electrones con energía igual o inferior a 10 MeV.

Mayor a ese umbral de energía pueden dañarse los alimentos y generar gran cantidad de radicales libres y también núclidos generados por la ruptura de los átomos y el tipo de núclido formado dependerá de la composición del alimento. Por esta razón los fotones gamma de ^{60}Co que tienen energía menores de 2.3 MeV nunca podrán dejar radiactivo al alimento pero debe cuidarse la dosis precisa que se imparta para evitar cambios organolépticos a dosis altas que posiblemente no requiera el alimento.

También establece que para la irradiación de cualquier alimento, la dosis mínima deberá de ser la suficiente para lograr la finalidad tecnológica y la dosis máxima absorbida deberá ser inferior a la dosis que comprometería la seguridad del consumidor. La dosis máxima total absorbida transmitida a un alimento no deberá exceder de 10 kGy pero siempre y cuando se logre el objetivo deseado. En realidad no existe un límite de dosis, ello depende más bien de la energía a utilizar y el tipo de producto. Es frecuente que productos altamente contaminados requieran dosis hasta de 15 kGy o 20 kGy, ello dependerá del tipo de producto, tipo de contaminante, costo y beneficio.

En la Unión Europea no hay un consenso generalizado sobre los lineamientos para la regulación de alimentos irradiados debido a la negativa de Alemania. Sin embargo Holanda, Bélgica, Francia, España y Polonia, realizan la irradiación de una gran cantidad

de alimentos en forma rutinaria (ICGFI, 1991) que son comercializados en el mercado común europeo. Debido al complejo comercio entre países y el amplio consumo de alimentos que son irradiados y además en algunas ocasiones se han detectado productos irradiados que no fueron etiquetados como tales, y aunado al problema de evitar la re-irradiación debido a una re-contaminación del alimento sanitizado, fueron también propuestos métodos de identificación de alimentos irradiados basados en luminiscencia (EN 1788, 2001; EN 13751, 2002) para alimentos que contengan poliminerales. También para alimentos que contengan grasa, hueso, y celulosa (ICGFI, 1991).

2.5.2 NORMATIVIDAD EN MÉXICO

Como un esfuerzo de hace 20 años, fue publicada en el diario oficial de la federación la Norma Oficial Mexicana NOM-033-SSA1-1993, “Bienes y Servicios. Irradiación de Alimentos. Dosis permitidas en alimentos, materias primas y aditivos alimentarios”. Misma que contemplaba las dosis mínimas y máximas, y las razones por las que se justificaba la irradiación en dichos alimentos. Esa Norma fue derogada en el 2005. Las razones oficiales que se expusieron en la cancelación de la Norma, en resumen, por demás contradictoria y sin argumentos científicos, fueron las siguientes:

Tabla 2.4. Argumentos para la derogación de la NOM-033-SSA1-1993 y razones para la reactivación de la misma.

Razones argumentadas oficialmente para la derogación de la NOM-033-SSA1-1993.	Razones a considerar para la reactivación de la NOM-033-SSA1-1993.
<ul style="list-style-type: none"> • Se consideró a la norma como una regulación excesiva para la industria que imponía gastos innecesarios. 	<ul style="list-style-type: none"> • En realidad, el consumidor podría pagar un incremento en centavos que implica el costo del proceso por radiación y tendría alimentos limpios. Cabe recordar que México ocupa el lugar 15 entre los países

	<p>más sucios a nivel mundial en su ambiente de acuerdo a un reporte de Greenpeace en 2014.</p>
<ul style="list-style-type: none"> • La dosis máxima que puede aplicarse en nuestro país no representa un riesgo por sí misma, lo que ocasiona una salida de divisas, sin aportar contribución alguna a la reducción de riesgos sanitarios. 	<ul style="list-style-type: none"> • Por el contrario, la FDA había cerrado toda importación de guayaba mexicana que no estuviera irradiada y afectó de inmediato a 2000 productores de la fruta.
<ul style="list-style-type: none"> • No existe metodología analítica que permita demostrar que un producto ha sido irradiado, lo que provoca un trato discriminatorio con respecto a lo de otros países en que se permite la irradiación de materias primas y productos a dosis mayores que las establecidas en la Norma Oficial Mexicana. 	<ul style="list-style-type: none"> • Ya se habían aprobado los métodos de identificación para los alimentos (ICGFI, 1991) tanto en Europa como en Estados Unidos y en Canadá.
<ul style="list-style-type: none"> • Sólo existen dos establecimientos en nuestro país que ofrecen el proceso de irradiación, y dado que éstos no irradian alimentos de consumo masivo por parte de la población, la exposición es mínima. (Aviso de cancelación NOM-033-SSA1-1993). 	<ul style="list-style-type: none"> • El proceso ha ido en aumento cada año, hoy día existen tres irradiadores comerciales de gran capacidad y dos más están en proyecto, se irradian 16,000 toneladas anuales de alimentos secos y frescos, tanto para exportación como para consumo nacional. Además el proceso podría usarse para degradar basura y plásticos que ya es un

problema nacional por su cantidad de desechos, pues cada minuto se desechan 6,000,000 de botellas de plásticos en México. Este proceso sería muy adecuado para tratamiento de desinfestación y esterilización de productos marinos.

2.5.3 ETIQUETADO

Existe una controversia principalmente comercial acerca del etiquetado de los alimentos sometidos a irradiación dado que en la actualidad los alimentos sometidos al resto de los métodos de conservación no requieren un etiquetado especial. Sin embargo, es derecho de los consumidores saber qué proceso sufrió el producto que van a consumir, y tomar la decisión final de adquirirlo o no.

La FDA exige que los alimentos irradiados contenga el símbolo internacional de irradiación (Figura 2.3), llamado. Éste debe ir acompañado de la leyenda “Manipulado con radiación” o “Manipulado con irradiación” en la etiqueta del producto. Los alimentos a granel, como las frutas y las verduras deben estar etiquetados de forma individual o tener una etiqueta al lado del envase de venta. La FDA no exige que los ingredientes individuales en los alimentos que contienen múltiples ingredientes como las especias, sean etiquetados (FDA, 2005).



Figura 2.3 Símbolo de Radura internacional de alimentos sometidos a irradiación.

En México, en el Reglamento de Control Sanitario de Productos y Servicios, en el artículo 223 se establece que las etiquetas de los productos terminados, materias primas, aditivos y otros insumos que hayan sido irradiados y que se destinen al uso o consumo humano directo deberán ostentar la leyenda: "Producto irradiado" y el símbolo internacional de irradiación correspondiente, en colores contrastantes y en la misma proporción que la denominación del producto. Sin embargo, no existen instancias que vigilen que lo establecido en dicho reglamento se lleve a cabo. Hasta hoy en México, no se ha visto tal disposición cumplida en supermercados ni en mercados públicos, a pesar que en las instalaciones de los irradiadores donde se irradian alimentos y productos de consumo como los cosméticos, se les coloca una etiqueta y/o sellos a las cajas y contenedores pero son retirados al ser colocados en el mercado, ello implica que no se le da la oportunidad de elección al consumidor que compra alimentos mal o bien conservados o esterilizados. Dado que el público es generalmente sensible en la percepción de riesgo de todo tipo, sería mejor que la leyenda fuese cambiada a "ionizado por radiación" pues es similar a la leyenda de "ionizado con UV" para el agua que se expende comercialmente, y es correcto desde el punto de vista tecnológico.

2.6 DETECCIÓN DE ALIMENTOS IRRADIADOS

Un método de detección debe ser específico para la irradiación, el cambio inducido debe ser suficiente y significativo para que se pueda medir y detectar a lo largo de la vida propia del alimento (ICGFI, 1991).

La metodología a usar para la detección de alimentos irradiados debe de cumplir con criterios prácticos como la simplicidad, bajo costo, alta velocidad, que pueda ser aplicada a una amplia gama de alimentos y que sus resultados sean totalmente verídicos (Delincée, 1998).

Existen diferentes métodos de detección de alimentos, sin embargo para el presente trabajo, se centró la investigación en métodos físicos, en particular en la luminiscencia debido al contenido natural de poliminerales (cuarzo y feldespatos) en el camarón.

La luminiscencia es un fenómeno que puede surgir de la estimulación térmica u óptica de los poliminerales que previamente han sido expuestos a la radiación ionizante es por ello que ha encontrado aplicación en la detección de alimentos que han sido irradiados.

La emisión luminiscente ocurre como resultado de una transición electrónica radiativa, en la cual, un electrón pasa de un nivel de energía mayor a uno más bajo. La diferencia en energía es emitida en forma de un fotón. Previamente a la emisión, el electrón fue excitado a un nivel de energía mayor por algún método de excitación.

Existen distintos fenómenos de luminiscencia, los cuales reciben nombres dependiendo del tipo de excitación de la que se absorbe energía. Algunos ejemplos de estos son la bioluminiscencia (excitando por medio de reacciones bioquímicas), mecanoluminiscencia (por acción mecánica), quimioluminiscencia (por reacciones químicas), electroluminiscencia (por un campo eléctrico), fotoluminiscencia (por medio de luz visible o ultravioleta), termoluminiscencia (por excitación térmica al sólido). Esta última ocurre por la liberación de defectos electrónicos en forma de energía almacenada en un sólido previamente excitado con radiación ionizante.

2.6.1 TERMOLUMINISCENCIA

El método de termoluminiscencia se basa en la emisión de luz o fotones al ser calentado un sólido que ha sido previamente irradiado. Este método se aplica en la identificación de alimentos irradiados con fines de preservación, desinfestación (eliminación de insectos) y sanitización, cuyo fin es controlar la dosis y evitar dosis innecesaria. Este método se usa para alimentos que contienen minerales y que pueden ser aislados para su posterior análisis TL.

Cuando un sólido es sometido a radiación ionizante se producen los pares electrón-hueco (portadores de carga), los electrones pueden moverse libremente hacia la banda de conducción y los huecos en la banda de valencia. Algunos electrones o huecos pueden quedar retenidos en ciertas trampas de la banda gap del material. Las trampas son defectos o impurezas en la red cristalina. Los electrones y huecos atrapados permanecen

en ese estado hasta que adquieren suficiente energía para escapar. A medida que se calienta un material los electrones y los huecos son liberados de sus respectivas trampas, cuando éstos se recombinan en los centros de luminiscencia se produce la luminiscencia y se origina lo que se conoce como curva de brillo o curva termoluminiscente.

En la Figura 3.4 se ilustra el modelo sencillo de dos niveles de energía localizados para TL. El primero está situado entre el nivel de demarcación D_e y la banda de conducción (E_c). El segundo se localiza entre el nivel de Fermi E_f (cercano a la mitad del gap) y el nivel de demarcación D_h . El primero se denomina trampa N y el segundo centro de recombinación m .

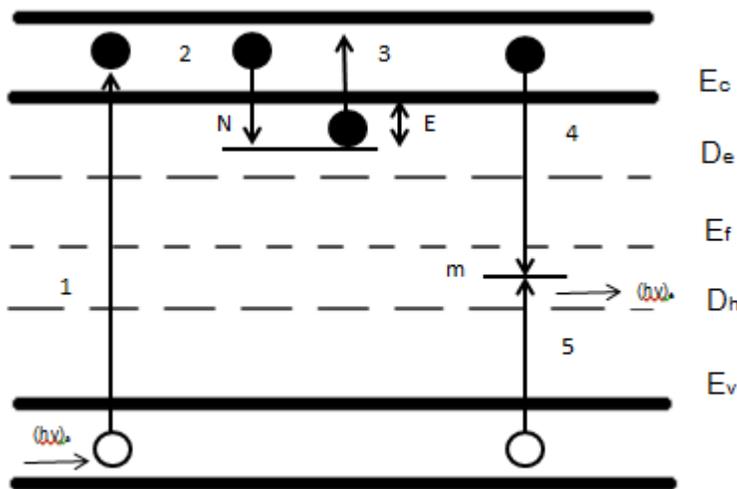


Figura 2.4 Modelo sencillo de dos niveles para TL. Transiciones permitidas: (1) ionización, (2) y (5) atrapamiento; (3) liberación térmica y (4) recombinación radiativa con emisión de luz.

Después de la exposición del material con radiación ionizante, el sistema es perturbado del estado de equilibrio termodinámico. Si la radiación absorbida por el material $(h\nu)_a$ es mayor a la energía de la banda prohibida, causará la expulsión (ionización) de un electrón de la banda de valencia (BV), generando electrones libres en la banda de conducción (BC) y huecos libres en la BV (transición 1).

Eventualmente, los electrones libres en la BC serán atrapados en la trampa N (transición 2), y los huecos libres en la BV serán atrapados en el centro de recombinación m (transición 5). Por lo que existirá una concentración en igual cantidad de electrones y huecos atrapados en los dos niveles de energía localizados en la banda prohibida (BP) y permanecerán en un estado metaestable. Los portadores de carga permanecerán en los

estados metaestables por un tiempo determinado y dependerá del tipo de defectos y la temperatura del material. Sin embargo, los electrones atrapados en la trampa N con la estimulación térmica (transición 3) podrán adquirir la energía necesaria para escapar del nivel localizado N .

La energía de activación E , es la energía requerida para liberar al electrón del estado metaestable (la trampa N) y también es llamada la profundidad de la trampa. El valor de E es la diferencia de energía entre la trampa N y la BC. La trampa N físicamente es una barrera de potencial y s es el producto del número de veces que el electrón golpea las paredes de la barrera de potencial y el coeficiente de reflexión.

El método de levantamiento inicial (Initial Rise Method) es el más sencillo y común para encontrar la energía de activación de picos de TL y es independiente del orden de la cinética, básicamente sólo considera la parte inicial de levantamiento en una curva de TL.

Los equipos TL comerciales cuentan con una plancheta de calentamiento donde se colocan las muestras, un contador de fotones sensible o tubos fotomultiplicadores para medir y mejorar la luz emitida por el material TL. La emisión de luz es dependiente de la temperatura y registrada como una curva de brillo. En la figura 2.5 se muestra como está conformado un equipo de medición TL.

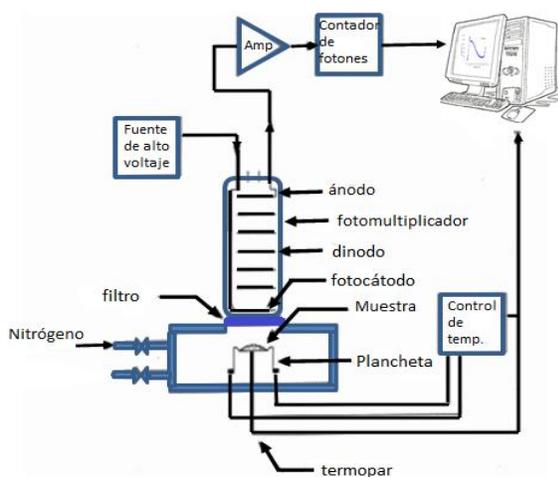


Figura 2.5 Esquema del sistema de lector de termoluminiscencia.

Este método puede ser aplicado para la detección de diversos alimentos sometidos a procesos de irradiación siempre y cuando se puedan aislar los poliminerales contenidos

en ellos , por lo que se encontró adecuado para productos alimenticios como hierbas, especias, bulbos, tubérculos, vegetales, cereales, mariscos y frutas. Su límite de detección y la sensibilidad dependen de la cantidad de polimineral y del tipo de polimineral el cual debe ser limpio, por lo que es importante seguir una metodología adecuada de separación del polimineral de la materia orgánica.

La termoluminiscencia es uno de los cinco métodos aprobados por la Comisión del Codex Alimentarius y fue adoptado como norma europea en el documento EN 1788 de 2001.

2.6.2 LUMINISCENCIA FOTOESTIMULADA (PSL)

El análisis PSL es un método análogo a la termoluminiscencia. Es un método rápido para detectar alimentos irradiados mediante estimulación con pulsos infrarrojos (o luz visible) en lugar de calor, para liberar la energía atrapada que resulta en una señal de luminiscencia detectable. La intensidad PSL es la cantidad de luz detectada durante la foto-estimulación, que es estimada con el recuento de fotones.

En la figura 2.6 se muestra el modelo del fenómeno de fotoluminiscencia, en el primer paso, por efecto de la radiación ionizante se forma el par electrón-hueco, éstos quedan atrapados en trampas para electrones y huecos respectivamente. En el paso 2 por estimulación óptica tanto huecos como electrones son liberados de sus trampas y llegan a los centros de recombinación provocando la emisión de fotones que son detectados por el equipo.

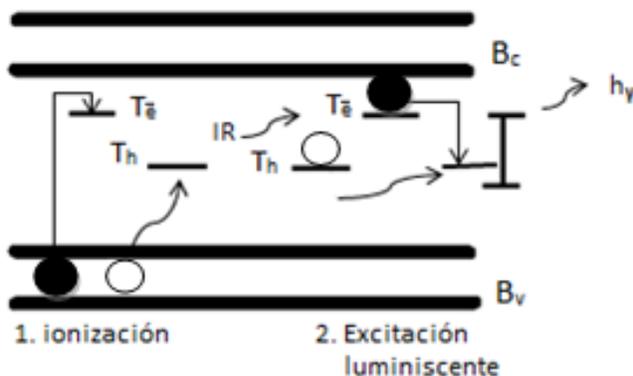


Figura 2.6 Modelo del fenómeno de fotoluminiscencia (PSL) en el sólido. Electrones, círculos sólidos; huecos, círculos blancos.

El método por PSL puede ser aplicada a la detección de algunos alimentos irradiados que contienen restos de minerales, especialmente silicatos y material bioinorgánico como la calcita que se originan a partir de conchas, exoesqueletos o hidroxapatita de huesos o dientes. Estos materiales cuando son expuestos a radiación ionizante almacenan la energía de los portadores de carga atrapados en trampas (defectos en el material) y cuando son expuestos a la estimulación óptica se liberan y producen la luminiscencia que puede ser medida (EN 13751, 2002).

El método PSL ofrece la posibilidad de analizar los alimentos irradiados sin necesidad de extraer la parte inorgánica, en comparación con el método de TL, en donde es necesario separar los poliminerales de la fracción orgánica. Las mediciones de PSL se pueden medir de forma repetida sin embargo con ello las señales de PSL disminuyen.

La sensibilidad de luminiscencia foto-estimulada depende de la cantidad y tipo de minerales presentes en la muestra.

El sistema de detección de alimentos irradiados utilizado es un equipo SURRC PPSL calibrado en el laboratorio del Centro de las Universidades Escocesas (SUERC) en Escocia. Este comprende una cámara para la muestra, fuente de estimulación de un arreglo de diodos infrarrojo (IR), la estimulación por pulsos y el sistema de recuento de fotones sincronizada. Es acoplado a una computadora donde se puedan asignar los parámetros necesarios para el análisis (tiempo de ciclo, los umbrales y las condiciones de registro de los datos).

Las muestras a analizar se tomarán en un lugar protegido de la luz, ya que la intensidad de la señal PSL disminuye con la exposición a la luz, y ésta puede blanquear a la muestra por analizar. El almacenamiento de la muestra debe ser en condiciones de oscuridad.

Para la detección, los niveles de señal son comparados con dos umbrales, uno superior y uno inferior. La mayoría de las muestras irradiadas producen una fuerte señal por encima del umbral superior, señales por debajo del umbral inferior sugieren que la muestra no ha sido irradiada. Los niveles de señal que se encuentran entre los dos umbrales (señales intermedias) indican que son necesarios nuevos análisis para la correcta identificación.

La técnica PSL puede convertirse en una técnica muy eficaz y adecuada para una decisión rápida sobre la identificación de si un alimento ha sido irradiado o no.

2.7 POLIMINERALES

Existe una cantidad de minerales que se encuentran contenidos en los alimentos y éstos poseen información que puede ser útil al momento de discriminar alimentos irradiados de los que no lo están, ya que éstos compuestos (cuarzo y/o feldespato) han estado presentes durante la irradiación de los alimentos guardando la información en forma de daño o defectos de la red cristalina, ésta información puede ser mantenida durante largos periodos de tiempo y su lectura puede tener lugar años después de que el tratamiento se haya llevado a cabo.

Por lo general la mayoría de los minerales contenidos en los alimentos son silicatos (feldespatos) y carbonatos debido a que son el grupo de minerales más abundante en la corteza terrestre con los que están expuestos los diferentes tipos de alimentos.

Los silicatos representan la combinación del Silicio con átomos de oxígeno para formar unidades de tetraedros de SiO_2 solas o combinadas entre sí (SiO_x). Los carbonatos comprenden un total de 69 minerales, en los cuales los grupos moleculares aniónicos CO_3^{-2} están mantenidos juntos en la estructura por medio de cationes intermedios.

Estudios realizados en la composición mineral de los camarones encontraron que poseen una proporción de casi el doble de silicatos en comparación con carbonatos y arcilla, en dichos estudios se asume que los silicatos, la arcilla y los carbonatos extraídos de mariscos son aptos para el análisis termoluminiscente donde las señales TL se originaron a partir de pequeños granos de cuarzo mezclados con arcilla o carbonatos (Pinnioja et al., 1995).

2.7.1 IDENTIFICACIÓN DE MINERALES

Una vez extraída la fracción inorgánica que se encuentra en los alimentos, es conveniente reconocer o identificar los minerales presentes en la muestra. La identificación de éstos

puede realizarse por cualquier procedimiento rutinario de caracterización de sólidos, en el caso de éste trabajo se usó microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectrometría de energía dispersiva (EDS).

La microscopía electrónica de barrido (SEM debido a sus siglas en inglés, Scanning Electron Microscope) agrupa un conjunto de técnicas que permiten la caracterización morfológica, estructural y de composición de superficies sólidas mediante imágenes con diferente grado de resolución. Mediante el Microscopio Electrónico de Barrido son adquiridas imágenes de la superficie de una muestra a partir de su interacción con un haz de electrones enfocado sobre la misma. En la interacción del haz electrónico con la superficie se producen electrones secundarios que son captados por un detector e inciden sobre un “centellador”, donde cada electrón dará origen a varios fotones. Los fotones son dirigidos hasta un fotomultiplicador a través del cañón de luz en donde cada fotón se convertirá en un fotoelectrón y a través de una serie de dinodos con diferencias de potencial crecientes producen, mediante un efecto en cascada, una gran cantidad de electrones. Esta interacción puede dar lugar a diferentes tipos de respuestas del material analizado en función de la energía del haz de electrones incidente y las características de la propia muestra.

El microscopio electrónico de barrido está equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: el detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (Secondary Electron Image), un detector de electrones retro-dispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Image) y un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) que permite coleccionar los Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis semi-cuantitativo y de distribución de elementos en superficies.

La gran demanda de la microscopía electrónica de barrido se debe a su excelente resolución espacial de las imágenes, la facilidad con que las micrografías obtenidas son interpretadas y por los pocos requerimientos que se necesitan para la preparación de muestras.

2.7.2 DEFECTOS PUNTUALES

Los defectos puntuales son discontinuidades de la red que involucran uno o quizá varios átomos. Siempre que existan estos defectos en un cristal o si existen impurezas en la red, se presenta una ruptura en la periodicidad de la estructura cristalina y se hace posible que los electrones posean energías que están prohibidas en el cristal perfecto.

- Vacancias: Una vacancia se produce cuando falta un átomo en un sitio normal.
- Defectos intersticiales: Se forman cuando se inserta un átomo adicional en una posición normalmente desocupada dentro de la red cristalina. Los átomos intersticiales son de mayor tamaño que los sitios intersticiales que ocupan, y derivado de ello, la red circundante aparece comprimida y distorsionada.
- Defectos sustitucionales: Se crean cuando se reemplaza un átomo por otro de un tipo distinto. El átomo sustitucional permanece en la posición original. Cuando estos átomos son mayores que los normales de la red, los átomos circundantes se comprimen, cuando son más pequeños, quedan en tensión. En ambos casos el defecto sustitucional distorsiona la red circundante.
- Defecto Frenkel: es un par de defectos, intersticio-vacancia formado cuando un ion salta de un punto normal de la red a un sitio intersticial, dejando detrás una vacancia.
- Defecto Schottky: Es un par de vacancias en un material de enlace iónico; debe faltar tanto un anión como un catión de la red si se ha de preservar la neutralidad eléctrica del cristal (Askeland, 1998).

En la figura 2.7 se muestran los defectos o imperfecciones presentes en la red cristalina

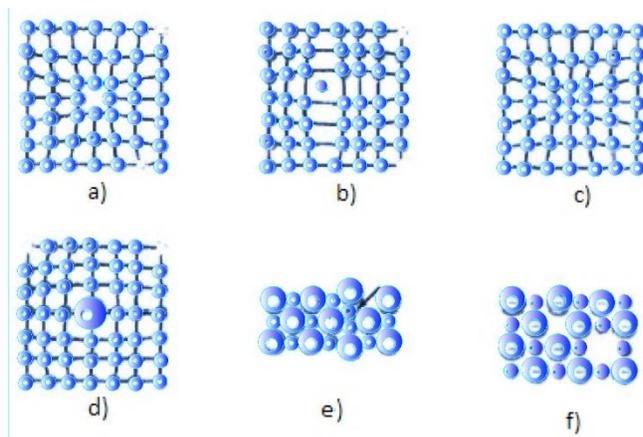


Figura 2.7 Defectos puntuales: a) vacancia; b) pequeño átomo intersticial; c) átomo sustitucional; d) átomo sustitucional grande; e) defecto Frenkel y f) defecto Schottky. Todos estos defectos alteran el arreglo perfecto de los átomos circundantes (Askeland, 1998).

2.8 MODELO DE LA TEORÍA DE BANDAS DEL SÓLIDO CRISTALINO

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. 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 interactúan entre sí, dando lugar a las bandas de energía de conducción y de valencia.

Banda de valencia: Está ocupada por los *electrones de valencia* de los átomos, es decir, aquellos electrones que se encuentran en la última capa o nivel energético de los átomos. Los electrones de valencia son los que forman los enlaces entre los átomos, pero no intervienen en la conducción eléctrica.

Banda de conducción: Está ocupada por los *electrones libres*, es decir, aquellos que se han desligado de sus átomos y pueden moverse fácilmente.

Entre la banda de valencia y la de conducción existe una zona denominada banda prohibida o gap, que separa ambas bandas y en la cual no pueden encontrarse los electrones. En la figura 2.8 se observa la diferencia entre un material conductor, semiconductor y aislante dependiendo de la posición de las bandas de energía.

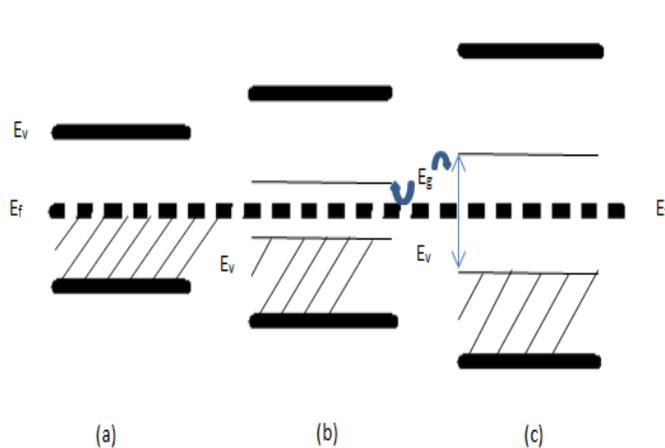


Figura 2.8 (a) Llenado parcial de la banda de valencia en un metal (0°K) comparado con las bandas llenas para un semiconductor (b) y un aislante (c). El área sombreada representa los estados totalmente ocupados. Las bandas llenas están separadas por un espacio desocupado llamado banda “prohibida” o gap E_g . E_f es la posición del nivel de energía de Fermi, y E_v es la parte superior de la banda de valencia.

Los defectos existentes en la red cristalina, pueden dar lugar a niveles de energía permitidos dentro de la zona prohibida o zona gap. La banda de valencia y de conducción

se pueden extender por todo el cristal, mientras que los defectos de los estados se centran en los defectos mismos y por lo tanto se llaman "niveles de energía localizados", la posición de estos niveles dentro del gap es determinada por la disminución en la energía requerida para los electrones libres. Por tanto, para las vacancias de cationes el nivel de energía debe estar por debajo del nivel de Fermi y los centros están llenos de electrones y son potenciales trampas de huecos. Las vacancias de aniones, sin embargo, tienen un nivel de energía por arriba del nivel de Fermi, lo que significa que el nivel está vacío de electrones y que los defectos son potencialmente trampas de electrones. Argumentos similares se aplican en la incorporación de impurezas iónicas (catión o anión) dentro de la red cristalina. El diagrama de los aislantes y semiconductores que contienen niveles de trampas de electrones y huecos se muestra en la figura 2.9.

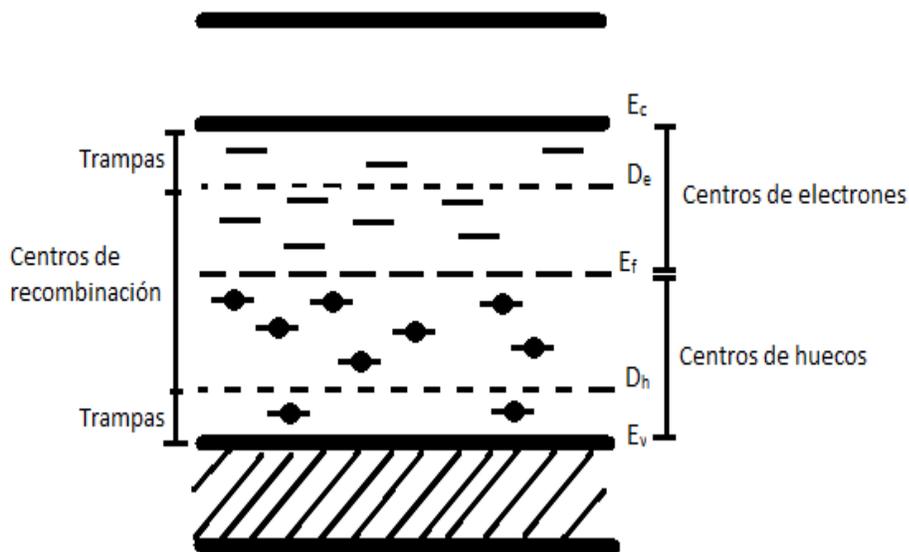


Figura 2.9 Niveles de energía en un aislante en equilibrio a cero absoluto. Los niveles por debajo de la energía de Fermi (E_f) están llenos y por arriba están vacíos.

Los poliminerales con los que se trabajó en el presente trabajo se comportan como un material aislante, a través de la figura 2.10 se explican las transiciones de electrones y huecos comunes en aislantes y semiconductores.

La transición (a) es la excitación de un electrón de valencia que pasa a la banda de conducción donde tiene suficiente energía para moverse libremente a través de la red. Por tanto, la transición (a) corresponde al proceso de ionización y es el resultado de la absorción de energía de una fuente externa, por ejemplo de la irradiación. Por cada

electrón libre en la banda de conducción se deja un hueco libre detrás en la banda de valencia. Entonces la ionización crea un par libre de electrón-hueco que puede desplazarse por la red hasta que cada uno llega a los centros de defectos donde el resultado es el atrapamiento de electrones (transición b) y/o de huecos (transición e). Los electrones y huecos atrapados pueden ser liberados de sus trampas por excitación térmica y óptica (transiciones (c) y (f)) después de lo cual vuelven a ser libres de moverse a través del cristal.

Una segunda opción para los electrones y huecos libres es que ellos pueden recombinarse con un portador de carga de signo opuesto, ya sea directamente (transición (h)), o indirectamente por recombinación con una carga atrapada previa (transición (d) y (g)). Si sucede este mecanismo de recombinación, éste es acompañado por una emisión de luz, por lo tanto se pueden obtener emisiones de luminiscencia (McKeever, 1983).

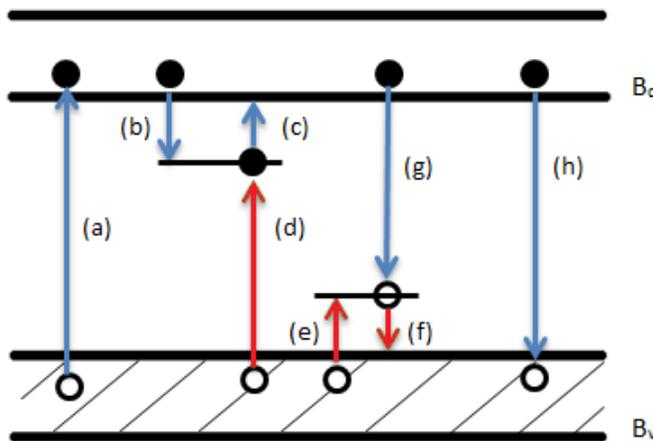


Figura 2.10 (a) ionización; (b) y (e) electrón y hueco atrapados respectivamente; (c) y (f) liberación de electrón y hueco; (d) y (g) recombinación indirecta; (h) recombinación directa. Electrones (círculos llenos); transiciones de electrones (flechas azules); huecos (círculos blancos); transiciones de huecos, flechas rojas.

2.9 INTERACCIÓN DE LOS FOTONES CON LA MATERIA

Las partículas cargadas energéticamente cuando están en movimiento pierden energía por las interacciones eléctricas, los fotones pierden energía pero por una manera diferente a dichas interacciones debido a su carga neutra. Es decir, los fotones pueden avanzar una cierta distancia antes de que una interacción con un átomo se produzca. Esta distancia está estáticamente dominada por la probabilidad de interacción por unidad de

longitud, cosa que depende del medio y la energía del fotón. Algunas veces los fotones que interactúan son absorbidos y desaparecen o se encuentran dispersos y cambian de dirección. Ambos casos son posibles, si la energía se pierde o no. El efecto Thompson y el efecto Rayleigh son procesos de la interacción de fotones con la materia sin transferencia de energía. Las interacciones más probables de los fotones con la materia son el efecto fotoeléctrico, efecto Compton y Producción de pares (Hooshan et al., 2012).

2.9.1 EFECTO FOTOELÉCTRICO

El efecto fotoeléctrico es un fenómeno en el que los electrones son emitidos a partir de la materia después de la absorción de energía de la radiación electromagnética. Los electrones emitidos pueden ser denominados fotoelectrones. La energía de los electrones emitidos no depende de la intensidad ni del tipo de radiación incidente pero relaciona la longitud de onda de la radiación. Si la longitud de onda es corta, los electrones con mayor energía son emitidos. Einstein propone que la radiación incidente es un *quantum* (fotón), y él asume que el fotoelectrón es producido cuando un electrón en la materia absorbe completamente un fotón. Por lo tanto el fotón incidente desaparece.

2.9.2 EFECTO COMPTON

A medida que la energía de la radiación incidente aumenta, su longitud de onda decrece y hay una mayor tendencia a interactuar con los electrones individuales y no con el átomo en su conjunto como en el caso del efecto fotoeléctrico. Los fotones muy energéticos ven a los electrones de los orbitales exteriores débilmente ligados, prácticamente como partículas libres y la interacción puede considerarse como una colisión elástica entre un fotón y un electrón libre. Por lo explicado anteriormente, el fotón no puede absorberse totalmente existiendo por lo tanto un fotón dispersado que se mueve en dirección distinta a la del cuanto original con una energía y una cantidad de movimiento también diferente. La conservación de estas magnitudes para el sistema en su conjunto la garantiza el electrón que dispersa el fotón retrocediendo con la velocidad y en la dirección apropiadas. Este proceso, conocido como efecto Compton, constituye el mecanismo de absorción más importante para la radiación con energías entre los 0.5 y los 10 MeV. Una característica destacada del mismo es que la radiación difundida tiene una longitud de onda que depende del ángulo de difusión y que es mayor que la del haz incidente.

2.9.3 FORMACIÓN DE PARES

Cuando la energía de un fotón es de al menos el doble de la masa en reposo del electrón, el fotón se convierte en un par de electrón-positrón en las proximidades de un núcleo.

El proceso inverso ocurre cuando se producen fotones, esto derivado de la aniquilación de un par electrón-positrón. El positrón desacelera y atrae un electrón. Después, se forma un positronio que se asemeja a un átomo de hidrógeno. Sobrevive muy poco tiempo antes que sea aniquilado, ésta aniquilación genera dos fotones con energía de 511 keV. Estos fotones son emitidos en direcciones opuestas.

CAPÍTULO III.- DESARROLLO EXPERIMENTAL

En éste capítulo se describe la metodología, el material y equipos (tabla 3.1) utilizados para la extracción de poliminerales provenientes de cabezas de camarón seco deshidratado, la irradiación de poliminerales, la obtención de la respuesta TL. Así también, para la irradiación de muestra entera (cabezas de camarón) y su correspondiente lectura en el equipo PSL, y la descripción de los experimentos realizados.

Tabla 3.1 Material, equipos y reactivos utilizados durante el desarrollo experimental

MATERIAL	EQUIPOS	REACTIVOS
<ul style="list-style-type: none"> • Vaso de precipitado de 500mL • Vaso de precipitado de 1L • Vaso de 50mL • Probeta de 1L • Vidrio de reloj • Pipetas Pasteur • Espátula • Viales de plástico con tapa • Pipeta 1mL • Agitador magnético • Tamiz No. 74 μm • Tamiz No. 149 μm • Discos de aluminio de 6mm de diámetro • Pinzas para manipular los discos • Caja de cerillos • Papel Aluminio 	<ul style="list-style-type: none"> • Balanza analítica • Parrilla eléctrica con agitación magnética • Irradiador autoblandado Gammacell-200 con fuentes de ^{60}Co • Irradiador Gammabeam 651PT con alberca profunda con fuentes de ^{60}Co. • Equipo termoluminiscente Harshaw modelo TLD 3500 • Equipo SURRC PPSL Irradiated Food Screening System • Mufla Thermolyne modelo 47900 	<ul style="list-style-type: none"> • Agua bidestilada • Alcohol etílico • H_2O_2 • HCl • Acetona

3.1 Extracción de poliminerales

Los camarones secos se compraron en el mercado público de la merced ubicado en Rosario puerta 4 int. Nave Mayor, Colonia Merced Balbuena. Delegación Venustiano Carranza, México. D.F. La separación de la fracción mineral de los camarones secos se realizó mediante una extracción con la mezcla etanol-agua, 60:40%. La mezcla se agitó durante 1 hora y se dejó reposar. Con una pipeta Pasteur se extrajo a un vaso de precipitado de 50mL el sedimento formado de poliminerales precipitados mezclados con materia orgánica. Para eliminar los residuos de materia orgánica en los poliminerales se agregó HCL y se dejó reposar por 24 horas. Posteriormente se lavaron con agua bidestilada y se les dejó secar en acetona. Se extrajo 0.084% de poliminerales de un total de 2.5 Kg de camarón seco.

2 Tratamiento de residuos

Para recuperar el etanol usado en la extracción de poliminerales se recurrió a una destilación fraccionada. Se agregaron 600 mL de la disolución a un matraz de bola de 1L el cual fue sometido a calentamiento con una parrilla eléctrica a una temperatura de 78°C, el etanol se recolectó con la ayuda de una probeta de 1L.

El peróxido de hidrógeno se diluyó con suficiente agua y fue desechado a la tarja. El HCL se neutralizó antes de ser desechado a la tarja con una solución de NaOH. La parte orgánica de las cabezas de camarón se desecharon en el contenedor correspondiente para materia orgánica del laboratorio.

3.3 Irradiación de Muestras y respuesta TL

Las muestras de polimineral y enteras de camarón fueron irradiadas a distintas dosis gamma en el irradiador de ^{60}Co Gammacell-200 (MDS Nordion) para las mediciones termoluminiscente (TL). Para las medidas de luminiscencia foto-estimulada (PSL) se utilizó el irradiador Gammabeam 651 PT de alberca profunda semi-industrial con el fin de lograr dosis más altas que se usan en la sanitización de alimentos para la industria.

Para las medidas TL se seleccionaron de la fracción inorgánica polimineral dos tamaños de partícula (74 y 149 μm). Se pesaron 6mg de poliminerales para cada muestra por duplicado. Estas se colocaron en discos de aluminio de 6mm de diámetro y adaptadas en una caja para evitar el paso de la luz del ambiente.

Se hicieron lecturas de fondo de las muestras sin irradiar en el equipo TL, posteriormente las muestras fueron irradiadas a distintas dosis (0.5, 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 13, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 y 50 Gy) para obtener la respuesta TL y el límite de detección. Las muestras irradiadas fueron colocadas en la plancheta en atmósfera de nitrógeno para su lectura TL en el equipo TLD Harshaw 3500, para obtener las diferentes curvas de brillo asociadas a cada tamaño de partícula y a cada dosis de irradiación utilizada.

Las lecturas se llevaron a cabo desde temperatura ambiente hasta 400°C a razón de calentamiento lineal de 2°C/s.

3.3.1 Fading TL

El decaimiento de la señal TL llamado se obtuvo para determinar la pérdida de señal en función del tiempo de almacenamiento de las muestras. Para ello se utilizaron 4 discos de aluminio con 6mg de poliminerales de 74 y 149 μm , se irradiaron a dosis de 12Gy y se almacenaron en condiciones de oscuridad y a temperatura ambiente. El tiempo de almacenamiento fue: 0, 10 y 30 minutos; 1, 2, 4, 6, 12 y 24 horas; 2, 3, 5, 10, 15 y 30 días y 2, 3 y 4 meses. Para cada tiempo transcurrido se realizaron las lecturas TL.

3.3.2 Reproducibilidad de las señales TL

El experimento tiene como finalidad demostrar que los resultados presentados en éste trabajo experimental son confiables y son reproducibles, para ello se utilizaron 4 discos de aluminio con 6 mg de poliminerales de 74 y 149 μm los cuales fueron irradiados a 12 Gy en el Gammacell 200. Inmediatamente después de irradiar las muestras se leyeron en el equipo TL. Lo anterior se repitió 10 veces con el fin de obtener la repetibilidad de la respuesta TL.

3.3.3 Blanqueamiento térmico

Una manera de analizar la estructura de las curvas de brillo TL es mediante un blanqueamiento térmico. Se irradiaron 4 muestras de 6 mg que contenían poliminerales correspondientes a los tamaños de partícula de 74 y 149 μm . Se sometieron a una dosis de prueba de irradiación de 12 Gy y las muestras se calentaban a distintas temperaturas: entre 50 a 275 °C por un tiempo de 3 minutos en una mufla Thermolyne modelo 47900. Después del calentamiento las muestras, se obtuvo la respuesta TL, esto se realizó con el fin de analizar el decaimiento de la señal debido a la recombinación previa de los defectos consecuencia de la energía térmica proporcionada a las muestras.

3.3.4 Efecto de la Luz Verde

Para observar el decaimiento de la señal termoluminiscente de las muestras producida por la exposición a luz UV de 550 nm se usó un láser de 550 mW acoplado a un filtro con salida en el verde para iluminar las muestras. El tiempo de iluminación fue: 1.5, 5, 10, 15, 20, 30, 60, 90 y 180 minutos, después de esta exposición las muestras se leyeron en el equipo TL. Se hizo el análisis con luz verde debido a que es una componente del espectro de la luz visible solar, por lo que es importante evaluar el comportamiento TL de las muestras.

3.3.5 Método de Análisis T_M - T_{STOP}

Un método para la resolución de picos fue sugerido por McKeever (1980a) en el que la posición del pico TL es monitoreada por el aumento de la temperatura stop (T_{STOP}), esta temperatura es el límite del calentamiento de la muestra para el blanqueo paulatino.

La muestra se calienta a velocidad lineal a T_{STOP} correspondiente a la posición por debajo de la temperatura del inicio del primer pico de la curva de brillo. En este caso se eligió una temperatura T_{STOP} inicial de 40°C, y variando en pasos de 10°C hasta 400°C. La muestra es enfriada en cada paso y posteriormente recalentada hasta 400°C para obtener las curvas de brillo remanentes.

3.4 Irradiación de Muestras y señales PSL

Se utilizaron la muestra de cabezas de camarón enteras para el análisis de las señales de luminiscencia foto-estimulada (PSL). Se usó el equipo SURRC PPSL instalado en la Unidad de Irradiación del ICN UNAM. La ventaja de usar el equipo PSL está en que la excitación con luz infrarroja (IR) no destruye completamente la señal de las muestras como sucede con la excitación con calor. La irradiación a dosis bajas (hasta 50Gy) de las muestras se realizaron en el equipo Gammacell-200 y a dosis altas (de 1 hasta 2kGy) se hicieron en el irradiador Gammabeam 651PT.

La primera lectura PSL que se hizo fue del fondo de la muestra, es decir, la muestra sin irradiar. Las dosis utilizadas para éste análisis fueron entre 1, 500 Gy hasta 2 kGy después de cada dosis de irradiación aplicada a la muestra se hicieron las lecturas correspondientes en el equipo PSL con lo cual también se determinó el límite de detección PSL de las muestras enteras de camarón.

3.4.1 Fading PSL

Se analizaron la pérdida de las señales PSL de las muestras enteras irradiadas en función del tiempo de almacenamiento. Las medidas permitieron encontrar el límite de tiempo en que el equipo PSL es capaz de detectar una muestra como irradiada, lo cual es un dato interesante en la detección de los alimentos irradiados.

Para llevar a cabo éste experimento se pesaron 250g de muestra entera de cabezas de camarón y se separaron en lotes de 50g los cuáles fueron irradiados a diferentes dosis gamma: 5, 10 y 50Gy (en el Gammacell 200); 50Gy y 2kGy en el Gammabeam 651PT. Las muestras se almacenaron en condiciones de oscuridad y a temperatura ambiente, en períodos desde 1 a 30 días y 2 a 6 meses para obtener las lecturas PSL correspondientes.

CAPÍTULO IV.- ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1 CARACTERIZACION DE LAS MUESTRAS POLIMINERALES

Antes de realizar las medidas termoluminiscentes (TL) a las muestras de poliminerales separadas del Camarón seco provenientes del Golfo de California (Sonora), México, éstas se caracterizaron por microscopía Electrónica de Barrido (SEM, por sus siglas en Inglés) y se obtuvieron los espectros de EDS que proporcionan la composición química de los granos poliminerales (Figuras 4.1 y 4.2).

En el espectro de EDS se observan dos picos considerables correspondientes al silicio y al oxígeno, los cuales se asume que pertenecen al cuarzo, ya que se sabe que su composición química es muy cercana al 100% de SiO_2 . Existen otros oligoelementos que pueden estar presentes en el cuarzo como H, Li, Na, K, Al, Ga, Ti, Fe, Ge, y P (Preusser et. al, 2009). El Ca y K corresponden a los feldespatos conocidos como plagioclasas. Los feldespatos y cuarzos están compuestos por elementos de relativo bajo peso atómico, estas zonas en la micrografía se observan oscuras, mientras las impurezas que tienen un peso atómico alto se pueden observar en las zonas más claras de la micrografía. El espectro de EDS permitió identificar iones de Cl, La, Ce, Fe y Zr presentes en los poliminerales.

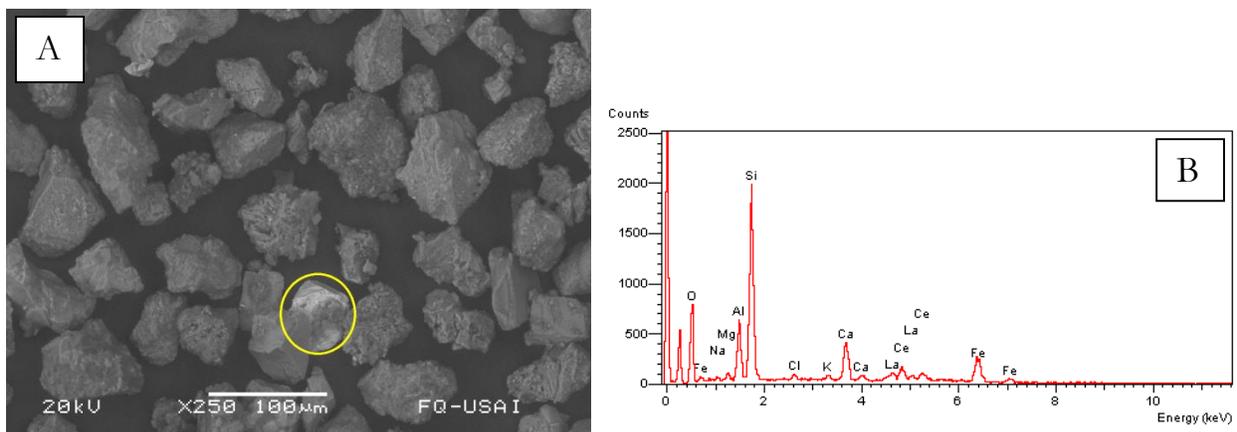


Figura 4.1 A) Micrografía de la fracción polimineral de 74µm. En la zona blanca del grano al centro (en círculo) se encontraron impurezas de Ti. B) Espectro EDS de la composición química de la muestra compuesta de cuarzo y feldespato mezclado con impurezas de Cl, La, Ce, Fe.

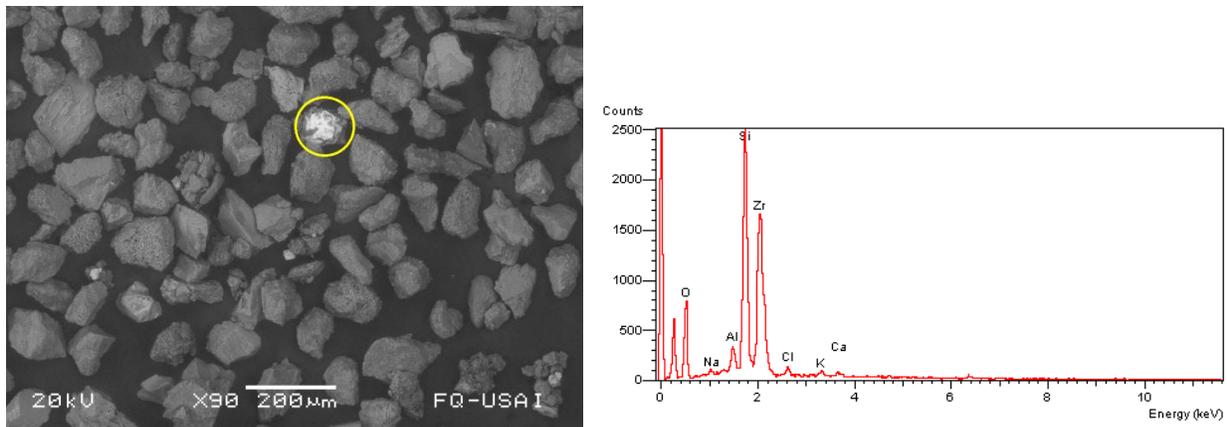


Figura 4.2 Micrografía de la fracción polimineral de 149µm y el espectro EDS que muestra la presencia de cuarzo y feldespato mezclado con iones de Cl. En la zona blanca del grano al centro (círculo) se encontraron impurezas de Zr.

4.2 DISCRIMINACIÓN DE MUESTRAS IRRADIADAS Y NO IRRADIADAS A TRAVÉS DE LA RESPUESTA TERMOLUMINISCENTE

Aunque propiamente los poliminerales en el medio natural no han sido irradiados de manera intencional, pero han estado expuestos a la radiación natural (rayos cósmicos, radiación terrestre y radiación interna), esta información quedó registrada en los poliminerales como efecto de la ionización. Ese efecto se aprecia en el fondo 1 de los incisos A, B, C y D de la figura 4.3. La forma o estructura de la respuesta termoluminiscente (TL) es característica de las muestras que no fueron irradiadas de manera intencional (EN 1788, 2001). En el fondo 2 ya no es posible apreciar esa información debido a que las muestras sufrieron un blanqueamiento por acción de la temperatura, lo anterior se realizó con el objetivo de observar las condiciones iniciales de las muestras para posteriormente irradiarlas en el laboratorio con rayos gamma provenientes de un equipo Gammacell-200 a diferentes dosis (de 0.5Gy hasta 80 Gy). En esa misma gráfica (Figura 4.3) se observa la comparación de los fondos con la muestra irradiada a una dosis de 4 Gy, es evidente que aparece un pico a temperatura cercana a 100°C, ello debido a la liberación de los electrones de trampas superficiales mismas que tienen baja estabilidad térmica. Esta banda sólo aparece cuando se mide la intensidad TL de poliminerales irradiados, por lo tanto es posible discriminar las muestras irradiadas de las que no lo están de manera cualitativa desde dosis bajas.

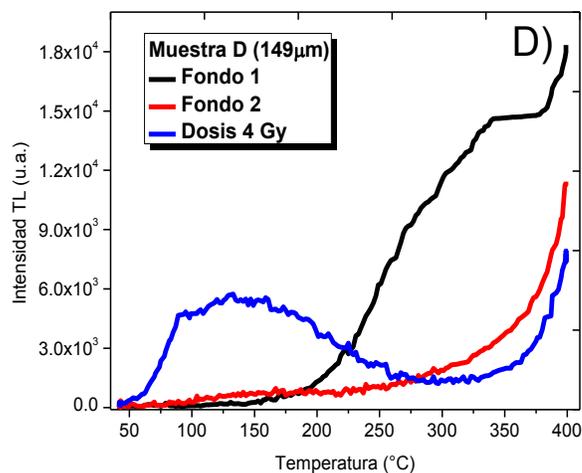
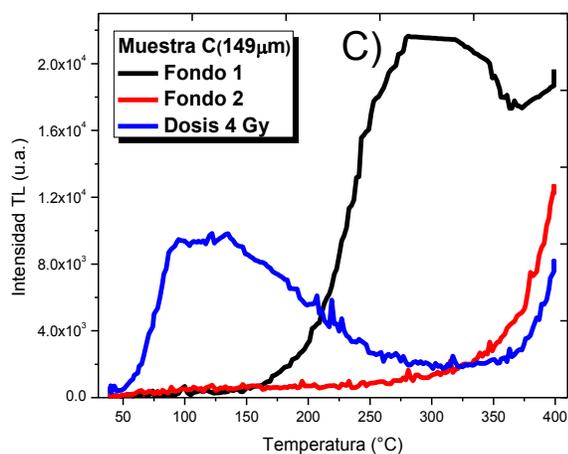
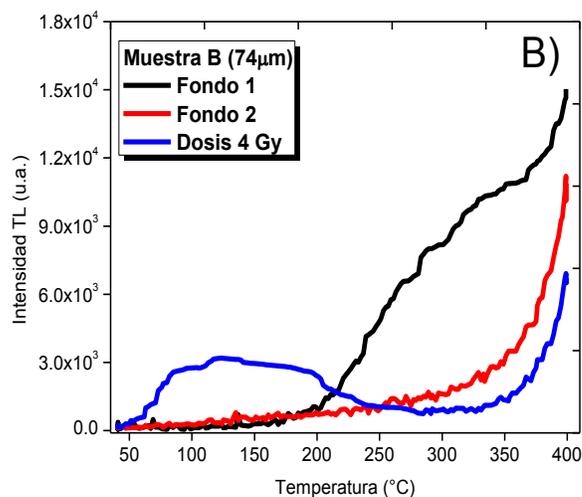
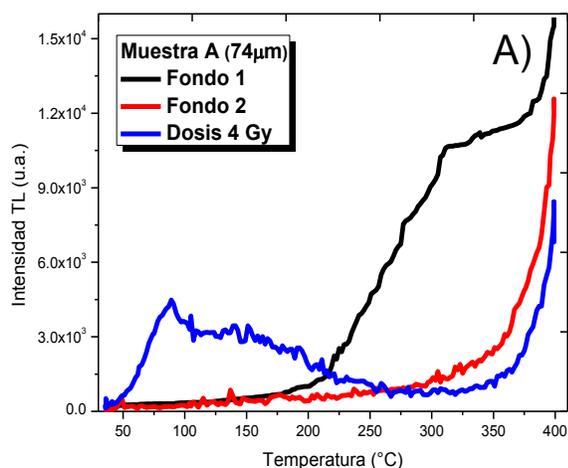


Figura 4.3 Curvas de brillo de los poliminerales sin irradiar (fondos) comparadas con la curva de brillo de la muestra irradiada a dosis de 4 Gy para los tamaños de partícula de 74 y 149 μm del camarón seco proveniente del Golfo de California, México.

4.3 LÍMITE DE DETECCIÓN

La forma cuantitativa para determinar si una muestra fue irradiada, es hacer el cociente de la respuesta termoluminiscente (TL) de la muestra irradiada a cierta dosis entre la respuesta TL del primer fondo. Si el cociente es menor a 1 la muestra no fue irradiada, si es igual a 1 no se sabe, y si es mayor a 1 se afirma que la muestra fue irradiada. En el caso de los poliminerales de cabezas de camarón los valores obtenidos se muestran en

la tabla 4.1 Se encontró que el límite de detección de los poliminerales fue a dosis de 10 Gy para el tamaño de partícula de 149 μm y para el tamaño de 74 μm fue de 15 Gy, respectivamente. Estos límites sugieren que la respuesta TL puede discriminar las muestras irradiadas aún a dosis bajas.

Tabla 4.1 Límite de detección para las muestras de 74 μm (A y B) y 149 μm (C y D).

	Muestra A (74 μm)	Muestra B (74 μm)	Muestra C (149 μm)	Muestra D (149 μm)
Dosis (Gy)	Respuesta TL(nC)/ Fondo 1 (nC)			
0.5	0.30	0.34	0.24	0.34
1	0.39	0.44	0.30	0.41
2	0.47	0.47	0.40	0.45
4	0.57	0.54	0.54	0.60
6	0.66	0.63	0.70	0.74
8	0.74	0.69	0.85	0.86
10	0.62	0.72	1.05	1.08
12	0.94	0.99	1.22	3.78
13	0.95	1.06	1.19	2.42
15	1.21	1.30	1.47	2.07
20	1.38	1.23	1.64	2.75
25	1.66	1.55	1.92	3.95
30	1.79	2.13	2.02	3.99
35	2.05	2.58	2.92	4.96
40	2.43	2.77	3.19	5.53
45	2.81	3.07	3.39	6.09
50	3.66	3.23	3.41	6.89
60	4.20	4.34	4.28	6.78
80	5.47	6.32	5.46	8.23

4.4 IRRADIACIÓN DE POLIMINERALES (0.5-80Gy)

Con el fin de controlar el tamaño de grano de las muestras y obtener emisiones termoluminiscentes (TL) bien definidas se consideraron dos tamaños de partícula de poliminerales provenientes de cabezas de camarón deshidratado uno de 74 μm y otro de 149 μm .

El efecto de la dosis es evidente ya que conforme fue aumentando la dosis de irradiación, los picos aumentaron su intensidad TL como se observa en la figura 4.4, es decir el área bajo la curva es proporcional a la energía almacenada por efecto de la radiación ionizante, esto es, en forma de defectos puntuales electrónicos (pares electrón-hueco) en la banda gap del material polimineral que bajo la excitación con calor de la muestra se recombinan en un centro luminiscente para dar la emisión de luz registrada como termoluminiscencia.

Las curvas de brillo obtenidas de las muestras de los incisos A y B cuyo tamaño de partícula corresponde a 74 μm fueron bandas situadas aproximadamente entre 50 y 350°C. Las curvas tuvieron máximos de intensidad situados en 90 y 150°C, estos dos picos se traslapan a partir de 25 Gy generando una sola banda muy ancha con un pico que se desplazó hacia 145°C.

De forma análoga, se encontró que para las muestras de los incisos C y D los máximos de intensidad TL se observaron en 92 y 150°C. A partir de 6 Gy ambos picos se unen para formar una sola banda ancha con un máximo entre 142 y 145°C. Las curvas de brillo con mayor intensidad TL fueron las de mayor tamaño de grano (149 μm) como se predice en la teoría.

Existe un primer pico a una temperatura cercana a 100°C para las dosis menores a 12 Gy, mismo que se une en las curvas de brillo correspondientes a dosis mayores a 15 Gy. Ello indica que a esa dosis las curvas de brillo se convierten en curvas envolventes de varios picos TL que hacen más complicado el análisis de las curvas a dosis mayores. El hecho de que los picos se unan para formar una sola envolvente TL ha sido analizado en otros trabajos (Favalli, et al., 2006; Kitis, et al., 2005; Correcher, et al., 2004; Cruz-Zaragoza, et al., 2011) y se atribuye a una distribución de trampas casi continuas en el gap del material que es complejo en su composición química.

Se hizo el cálculo para obtener los valores de energía de activación (E) de tres curvas de brillo representativas correspondientes a dosis: 12, 25 y 50Gy, para todas las muestras de los dos tamaños de grano (74 y 149 μm). El valor de E , fue 0.71 y 0.82 eV mientras que el factor de frecuencia estuvo entre 1.35×10^9 y $6.16 \times 10^9 \text{s}^{-1}$, los cuales son valores de parámetros esperados para los sólidos.

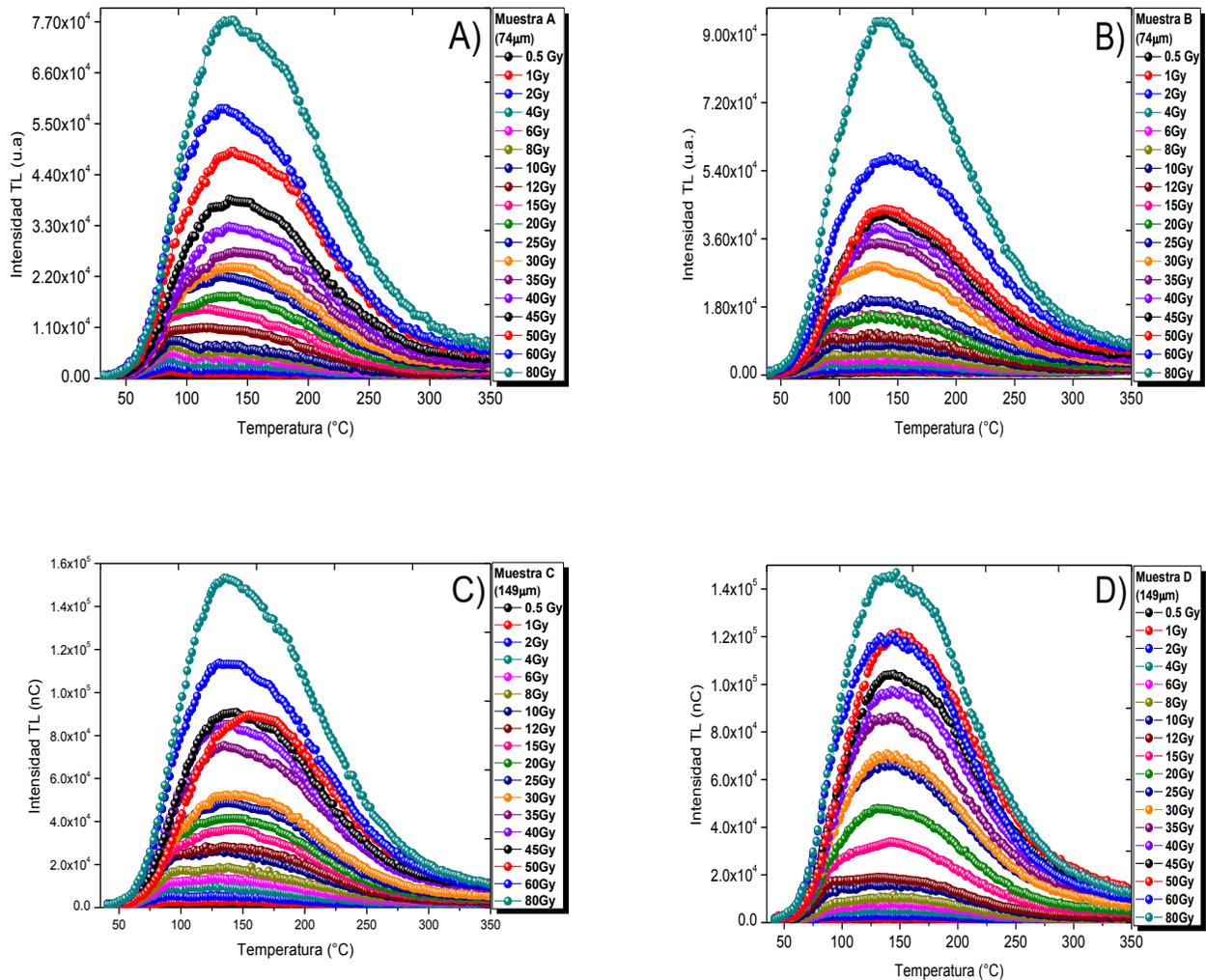
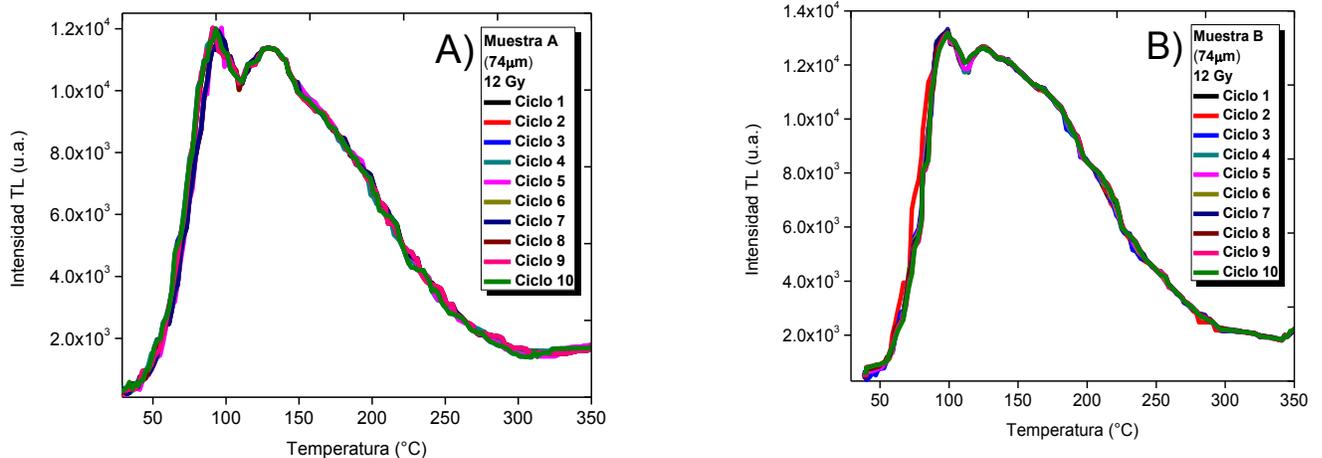


Figura 4.4 Curvas de brillo de los poliminerales de camarón irradiados a dosis entre 0.5 y a 80 Gy, tamaños de partícula 74 μm (A y B) y 149 μm (C y D).

4.5 REPRODUCIBILIDAD

Para que los resultados de un estudio sean considerados como veraces es necesario saber si la muestra con la que se está trabajando es reproducible, en este caso en su respuesta TL. Para ello, se sometieron a los poliminerales, con tamaños de grano de 74 y 149 μm , de cabezas de camarón deshidratado a una dosis de irradiación de 12 Gy. Este proceso se repitió 10 veces la lectura e irradiación sucesiva (figura 4.5). Las curvas de brillo para A, B, C y D son muy parecidas entre sí, como si se tratara de una sola curva. Cualitativamente se puede afirmar que el tamaño de grano no influye en la reproducibilidad de las señales TL. La razón de haber elegido una dosis de 12 Gy fue porque a dicha dosis aparece un primer pico cercano a 100°C para todas las muestras. Este pico corresponde al cuarzo, ya que los picos característicos de éste, aparecen más comúnmente a las siguientes temperaturas: 110°C , 230°C , 270°C , 325°C y 375°C . También contribuye a la formación de picos TL la presencia del feldespato en las muestras poliminerales, por lo que se vuelven curvas de brillo complejas en su estructura (Gómez-Ros, et al., 2006; Guzmán, et al., 2011). La posición exacta de los picos en las curvas de brillo dependen también de las condiciones experimentales (Favalli, et al., 2006), por ejemplo, la razón de velocidad a la que la muestra se calienta, y de allí que las temperaturas de los picos reportadas en la literatura no siempre son consistentes (Preusser, et. al, 2009).



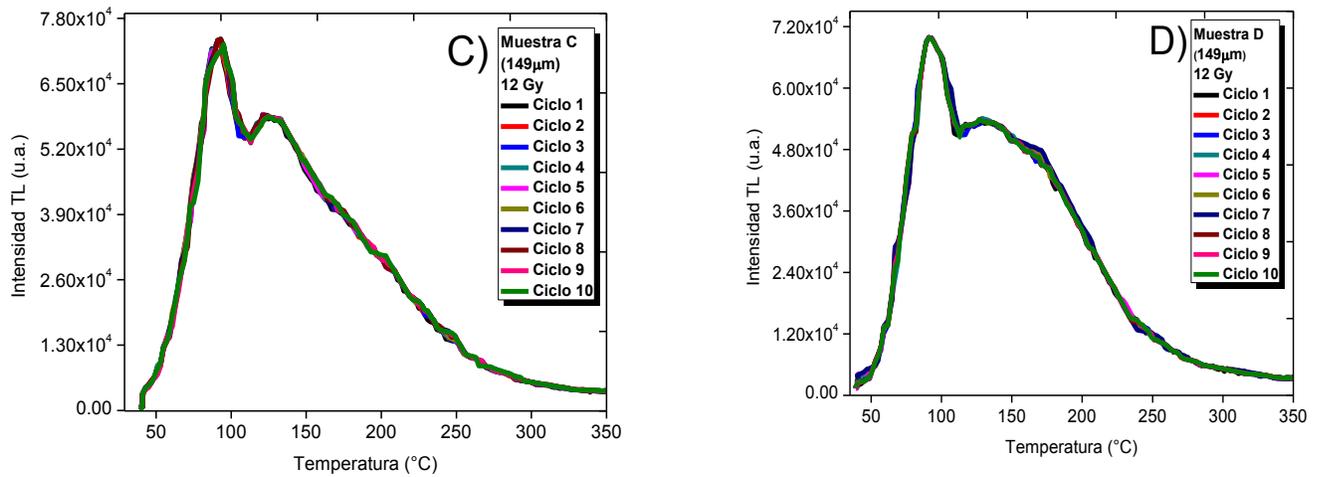


Figura 4.5 Curvas de brillo de los poliminerales de 74 y 149 μm de camarón irradiados a 12 Gy hasta 10 veces de manera sucesiva cada muestra.

En la figura 4.6 se compara la respuesta TL de las muestras A y B (74 μm) y de las muestras C y D (149 μm) para cada repetición (irradiación-lectura TL). La dispersión entre cada repetición, como se puede ver en A y B, presentó desviación estándar de 0.51%. Derivado del análisis de las curvas de brillo y de la dispersión de la respuesta TL se nota claramente que las muestras de ambos tamaños de grano son reproducibles. Ambos tamaños de grano se encuentran dentro del intervalo para ser utilizados como dosímetros industriales porque la desviación de éstos puede ser de hasta 15% (Calderón, 2000).

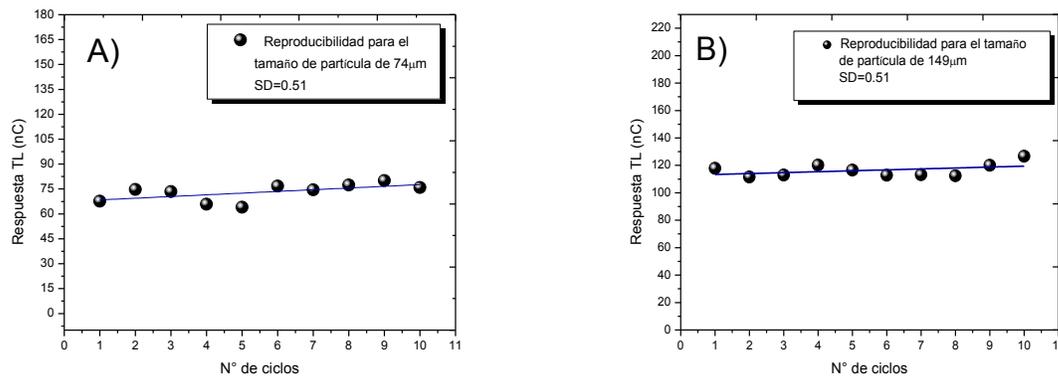


Figura 4.6 Reproducibilidad para A) el promedio de la muestra A y B (74 μm), y B) el promedio de las muestras C y D (149 μm).

4.6 EFECTO DE LA DOSIS EN LA RESPUESTA TL

En la figura 4.7 se puede ver que conforme aumenta la dosis la respuesta termoluminiscente también aumenta. El intervalo de dosis impartido fue de 0.5 a 80 Gy. La relación dosis-respuesta de los poliminerales presentó un comportamiento lineal para los tamaños de grano de 74 y 149 μm . El ajuste lineal R^2 fue 0.984 para el promedio de la respuesta TL de las muestras A y B de 74 μm , y de 0.985 para el promedio de la respuesta TL de las muestras C y D de 149 μm .

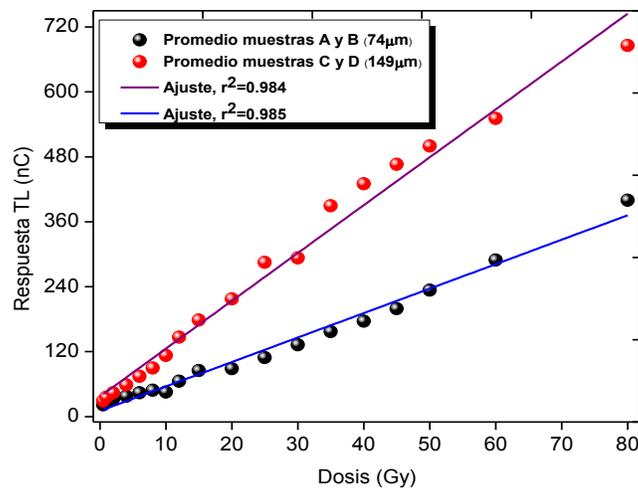


Figura 4.7 Respuesta TL de los poliminerales de camarón expuestos a un de dosis de 0.5 a 80Gy.

4.7 DECAIMIENTO DE LA SEÑAL TL A TEMPERATURA AMBIENTE (FADING)

Se irradiaron los poliminerales de cabezas de camarón deshidratado a una dosis de prueba de 12 Gy, se almacenaron a temperatura ambiente y oscuridad. La señal TL fue medida durante distintos intervalos de tiempos, hasta 4 meses. La figura 4.8 muestra la disminución de las curvas de brillo, y es atribuida a la liberación y recombinación de las trampas superficiales en el gap del material y son inestables a temperatura ambiente. El primer pico cercano a 100 $^{\circ}\text{C}$ desaparece después de haberse almacenado la muestra durante los primeros 30 minutos, la metaestabilidad del pico de cuarzo se debe a la

formación de subniveles superficiales formados por trampas poco profundas, que a temperatura ambiente y sin luz provoca su inestabilidad y por ende su recombinación hasta dejar de aparecer en la curva de brillo (Correcher, et al., 1998, Favalli, et al., 2006; Cruz-Zaragoza, et al., 2011). Al aumentar el tiempo de almacenamiento de las muestras la intensidad TL disminuye, sin embargo de forma cualitativa es posible distinguir hasta 4 meses a la muestra irradiada de poliminerales de camarón deshidratado.

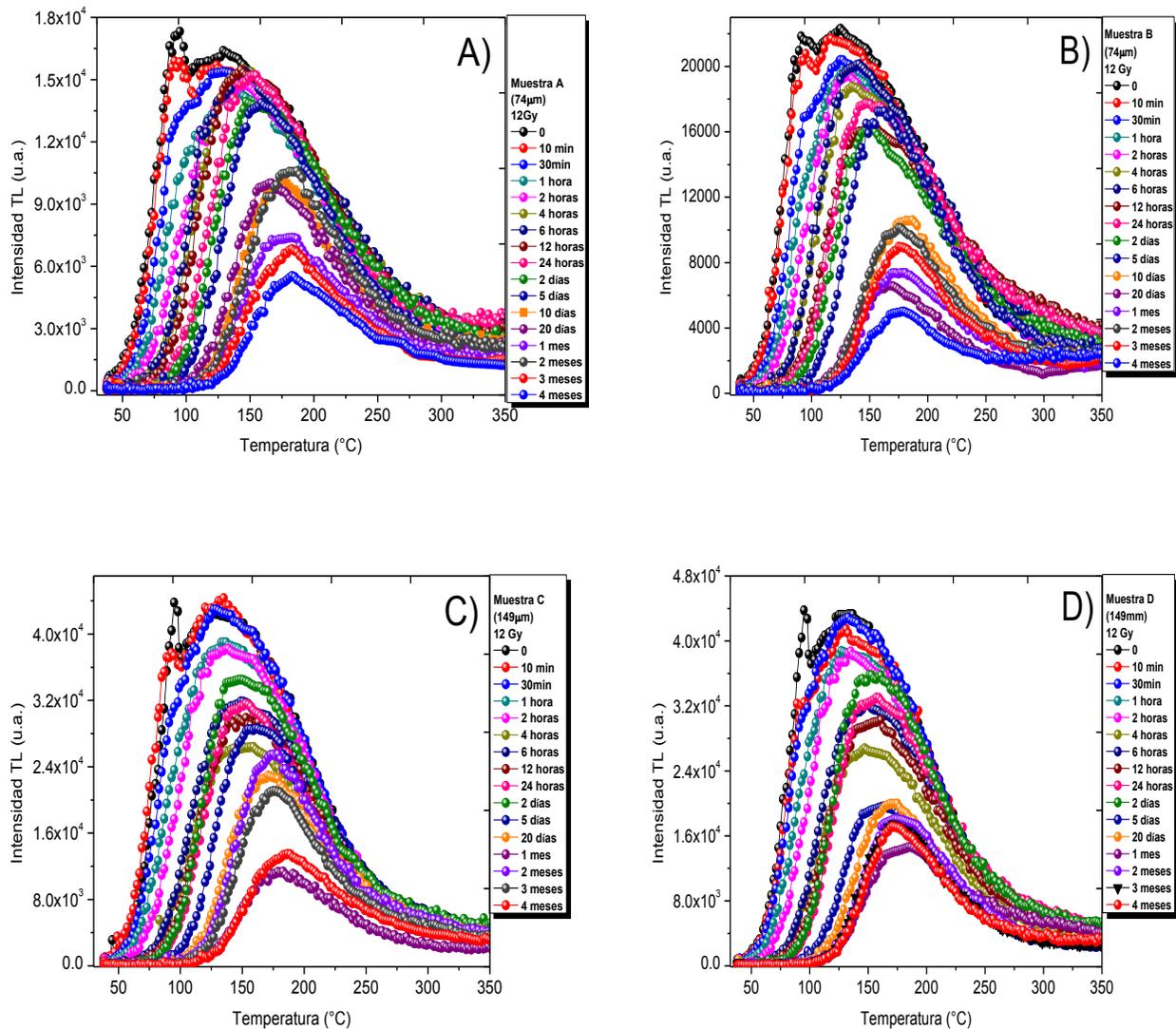


Figura 4.8 Curvas de brillo de poliminerales de camarón (74 y 149 µm) almacenados desde 10 min hasta 4 meses. Camarón seco proveniente del Golfo de California, México.

Se observa en la figura 4.9 que la mayor pérdida de información para el tamaño de grano de 74 μm fue en los primeros 10 días mientras que para la muestra de 149 μm fue en los primeros 5 días.

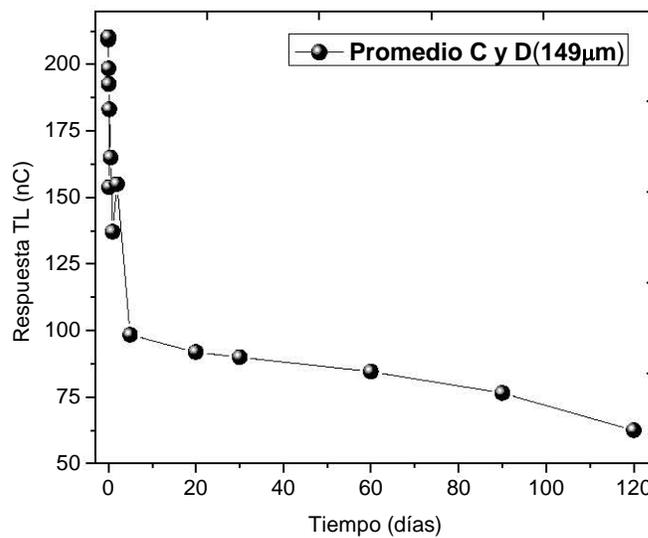
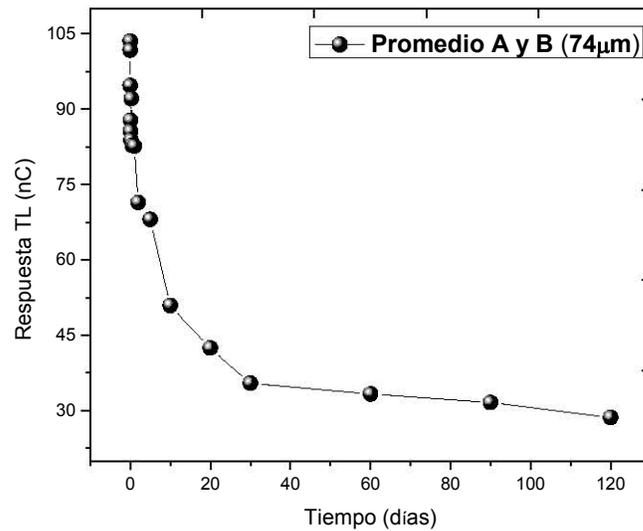


Figura 4.9 Decaimiento de la respuesta TL o fading de los poliminerales de camarón en condiciones de oscuridad y temperatura ambiente.

En la tabla 4.2 se observa la pérdida (fading) de señal TL conforme aumenta el tiempo de almacenamiento, para el tamaño de partícula de 74 μm después de 20 días se perdió el 59 % de la señal TL y para el tamaño de partícula de 149 μm después de 5 días de almacenamiento se perdió el 53 % de la señal TL.

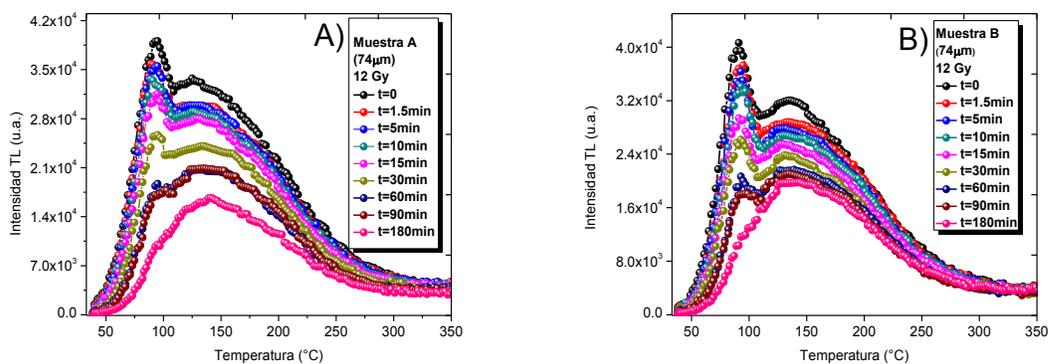
Tabla 4.2 Porcentaje de pérdida de la señal TL para los dos tamaños de partícula de los poliminerales de camarón irradiados a 12 Gy y almacenados a temperatura ambiente y oscuridad.

Tiempo	Tamaño de partícula 74 μm		Tamaño de partícula 149 μm	
	Señal TL	Pérdida (%)	Señal TL	Pérdida (%)
0	103.51	-	210.25	-
10min	101.70	1.75	209.30	0.45
30 min	94.72	8.50	210.20	0.02
1 hora	87.80	15.18	198.45	5.61
2 horas	85.60	17.30	192.55	8.42
4 horas	83.86	18.98	153.90	26.80
6 horas	92.12	11.01	183.10	12.91
12 horas	82.81	20.00	165.05	21.50
24 horas	82.63	20.18	137.10	34.79
2 días	71.45	30.98	154.95	26.30
5 días	68.04	34.27	98.33	53.23
20 días	42.45	58.99	91.83	56.32
1 mes	35.45	65.76	89.93	57.23
2 meses	33.32	67.81	84.47	59.82
3 meses	31.64	69.43	76.49	63.62
4 meses	28.66	72.31	62.49	70.28

4.8 DECAIMIENTO DE LA SEÑAL TL POR EFECTO DE LA LUZ VERDE

Después de irradiar los poliminerales de camarón a 12 Gy se expusieron a luz verde (550 nm) desde 1.5min hasta 180 minutos, con el fin de analizar el decaimiento de la intensidad TL. En la figura 4.10 se observa la respuesta TL de las muestras A y B que corresponde a un tamaño de grano de 74 μm , y de las muestras C y D para un tamaño de 149 μm . En todas las gráficas se puede apreciar un primer pico cercano a 100°C. Conforme se incrementa el tiempo de exposición a la luz verde ese pico va disminuyendo hasta desaparecer. Al tiempo de 180 minutos solo se aprecia una sola banda ancha con un máximo entre 130 y 135°C para las muestras de los incisivos A y B, y entre 142 y 147°C para las muestras de los incisivos C y D. Esto es debido a que la luz UV puede afectar la respuesta TL del cuarzo, en especial el pico formado entre 100 y 110°C (Sheng-Hua Li, 2010) el cual es sensible y es conocido como el pico principal del cuarzo.

El desvanecimiento o desaparición del primer pico se debe a la liberación de los electrones de las trampas superficiales y profundas las cuales se van desocupando conforme aumenta el tiempo de exposición a la luz verde y dan paso a la liberación de electrones de trampas más profundas.



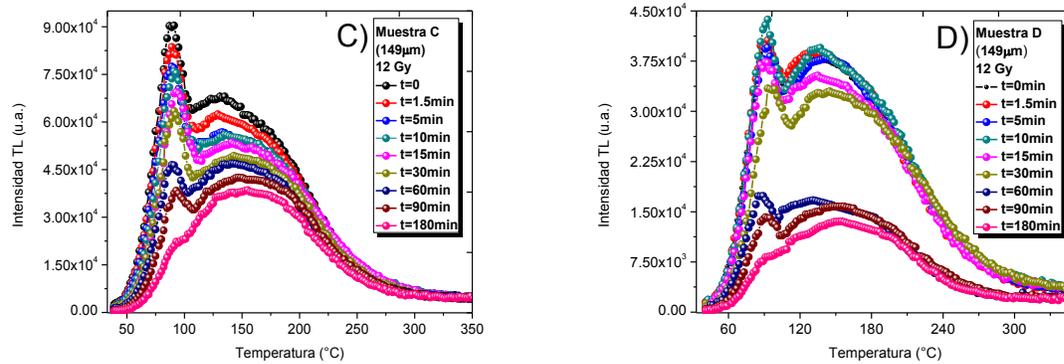


Figura 4.10 Curvas de brillo correspondientes a poliminerales de camarón irradiados a una dosis de 12 Gy para dos tamaños de partícula (74 y 149 μm) y expuestos a luz verde.

En la figura 4.11 se observa el comportamiento de la respuesta TL de los poliminerales de cabezas de camarón deshidratado, sometido a una dosis de irradiación de 12 Gy. En relación con el tiempo en que estos fueron expuestos a la luz verde, se observa claramente que la muestra sufre un decaimiento exponencial. En el caso del inciso A que corresponde al promedio de las muestras con tamaño de partícula de 74 μm su comportamiento es descrito por la ecuación $y=y_0+A_1(1-e^{-x/t_1})+A_2(1-e^{-x/t_2})$, mientras que para el caso del inciso B que comprende al promedio de las muestras con tamaño de partícula de 149 μm la expresión que la describe es del tipo $y=A_1(e^{-x/t_1})+A_2(e^{-x/t_2})$ que ajusta muy bien los datos experimentales.

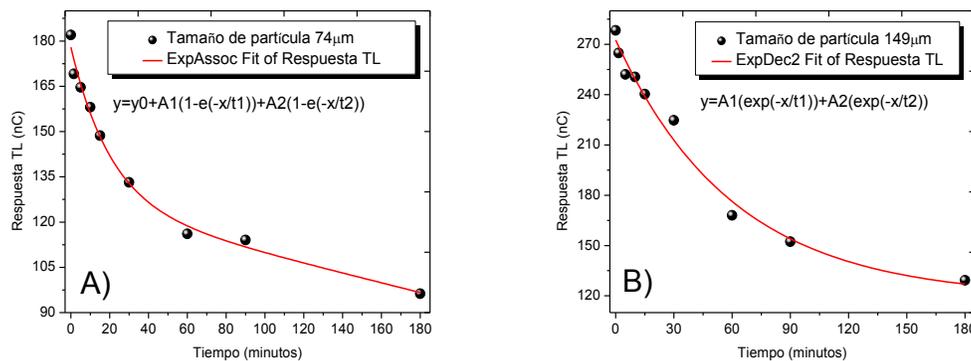


Figura 4.11 Decaimiento de la respuesta TL por efecto de la exposición de los poliminerales a luz verde.

En la tabla 4.3 se muestra el porcentaje de pérdida de la respuesta TL para los dos tamaños de grano. La fracción de 149 μm con 180 minutos de exposición perdió el 53% de la señal inicial. La fracción polimineral de 74 μm para el mismo tiempo de exposición ha perdido el 47% de la señal inicial, estos valores no están muy alejados entre sí y por lo tanto el tamaño de grano no influye en el comportamiento TL de los poliminerales a la exposición de la luz verde.

Se realizó el cálculo para obtener el valor de la energía de activación (E) para las curvas de brillo de poliminerales irradiados a una dosis de 12 Gy. Una de ellas para un tiempo de exposición a la luz verde de 180 min y la otra no fue expuesta, los valores obtenidos de la energía de activación estuvieron entre 0.71 y 0.80 eV, respectivamente. Adicionalmente se calculó el factor de frecuencia y se obtuvieron valores entre 7.05×10^8 y $1.38 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$, los cuales son aceptables para muestras sólidas policristalinas.

Tabla 4.3 Porcentaje de pérdida de la señal TL de los poliminerales a causa de la exposición a la luz verde.

Tiempo (minutos)	Tamaño de partícula 74 μm		Tamaño de partícula 149 μm	
	Señal TL (nC)	Pérdida (%)	Señal TL (nC)	Pérdida (%)
0	182.0	----	278.3	----
1.5	169.1	7.09	264.9	4.83
5	164.7	9.53	252.1	9.43
10	158.1	13.16	250.6	9.95
15	148.7	18.32	240.4	13.64
30	133.2	26.84	224.7	19.26
60	116.1	36.21	168.0	39.62
90	114.1	37.34	152.3	45.27
180	96.2	47.12	129.3	53.54

4.9 DECAIMIENTO DE LA SEÑAL TL POR EFECTO DE LA VARIACION DE TEMPERATURA

Dado que las curvas de brillo termoluminiscente (TL) que se obtuvieron son bandas anchas se procedió a realizar un blanqueamiento térmico para determinar posibles picos TL que están por debajo de la curva de brillo envolvente. Además el decaimiento TL provocado por la temperatura controlada ofrece información sobre el posible tratamiento térmico de las muestras para su pérdida TL. Los poliminerales se irradiaron a dosis de 12 Gy y fueron sometidos a diferentes temperaturas desde 50°C hasta 275°C por un tiempo de 3 minutos, y enseguida se midieron su respuesta TL. Las curvas de brillo de los poliminerales de ambos tamaños de partícula se muestran en la figura 4.12 (A y B para 74 μm , y C y D para 149 μm). Se observa un primer pico cercano a 100°C en las curvas TL correspondientes a los poliminerales sin sometimiento a temperatura (expuesta a 12 Gy). Cuando el material es calentado a 50°C todavía se aprecia dicho pico de brillo. Sin embargo, ese primer pico TL se borra a partir de 75°C y se presenta un solo pico ancho con máximo en 135°C. Después de 130°C para las curvas de brillo de A y B (74 μm) (figura 4.12), y para las muestras C y D de 149 μm , respectivamente, el primer pico ya no se observa debido a que se vacían progresivamente las trampas responsables de la aparición del mismo por efecto de la temperatura. El borrado del primer pico de 100°C y el de 135°C es debido principalmente a que los defectos electrónicos (e-h) son liberados de las trampas y se recombinan bajo el efecto de la excitación térmica cuando las muestras se calientan para dar la emisión de la TL.

Cuando el material es sometido a temperatura de 275 °C la respuesta TL disminuye drásticamente y el pico se desplaza a una temperatura máxima de alrededor de 247 °C para las muestras de 74 μm , y a 238 °C para la 149 μm . Conforme se fue aumentando la temperatura del blanqueo térmico se dio paso a la liberación de los electrones de trampas más profundas y en consecuencia la disminución de las intensidades TL de las curvas de brillo.

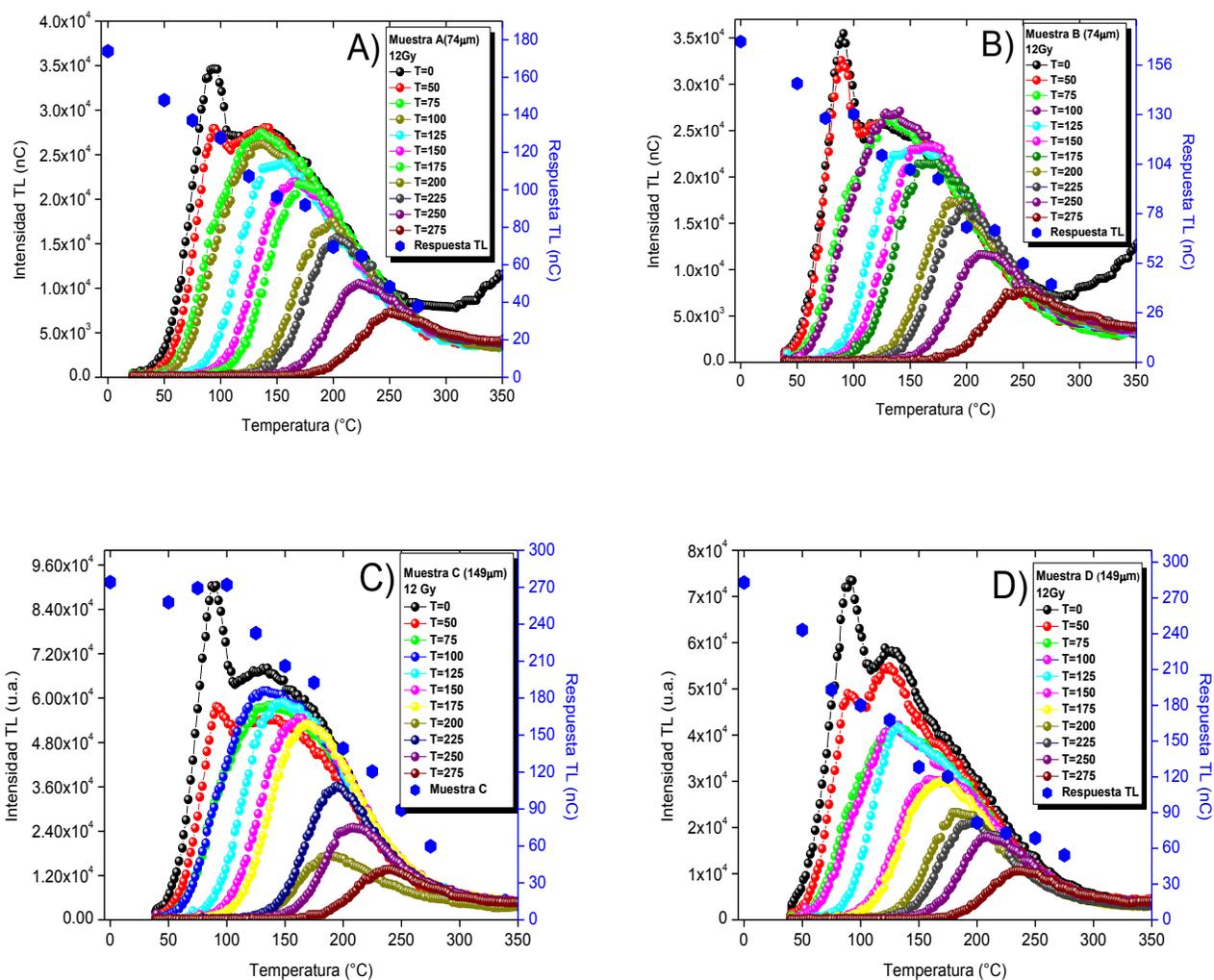


Figura 4.12 Curvas de brillo de los poliminerales irradiados a 12 Gy sometidos a blanqueamiento térmico entre 50 °C hasta 275°C. La respuesta TL muestra que después de 175°C de blanqueo existe una disminución rápida de las señales TL.

El porcentaje de decaimiento (tabla 4.4.) de la respuesta TL a temperatura de 200 °C ambas fracciones de poliminerales (74 y 149 μm) han perdido más de la mitad de la respuesta TL, 59% y 60%, respectivamente. Es decir, la composición química del material hace que las muestras del camarón sean estables en sus señales TL hasta temperatura relativamente altas como por ejemplo 100 °C.

El blanqueo térmico muestra que las curvas de brillo están compuestas de varias bandas TL traslapadas con máximos a lo largo de la envolvente. Ello implica que existe una

distribución de trampas casi continuas y provocan una serie de picos TL traslapados, por lo que se requiere un análisis más detallado de las curvas de brillo del camarón.

Tabla 4.4 Porcentaje de decaimiento de la señal TL por efecto del blanqueamiento térmico de poliminerales del camarón seco del Golfo de California, México.

Temperatura (°C)	Tamaño de partícula 74 µm		Tamaño de partícula 149 µm	
	Respuesta TL (nC)	Pérdida (%)	Respuesta TL (nC)	Pérdida (%)
0	171.1	-	278.6	0.00
50	147.1	14.03	250.4	10.11
75	132.6	22.53	231.2	17.02
100	129.0	24.63	226.0	18.87
125	108.0	36.91	200.1	28.16
150	98.7	42.33	167.1	40.01
175	94.1	44.99	156.3	43.89
200	70.2	58.95	110.3	60.39
225	67.0	60.86	96.7	65.3
250	50.1	70.74	79.0	71.65
275	39.4	76.98	57.1	79.52

4.10 Método T_M - T_{STOP}

Debido a que las curvas de brillo generadas a partir de la lectura TL de los poliminerales de camarón deshidratado son muy complejas por la cantidad de picos TL que mostró el blanqueo térmico, se hizo necesario utilizar un método que permita la separación de los distintos picos que conforman la curva TL, además de identificar las temperaturas máximas (T_M) de los mismos hasta una temperatura de paro (T_{STOP}). Para ello se utilizó el método de T_M - T_{STOP} , el cual es útil para la localización de los picos individuales que no son evidentes en una curva de brillo TL (McKeever, 1983). Si un material termoluminiscente previamente irradiado es calentado controladamente se observarán

uno o varios picos en la curva de brillo, estos, según la teoría de bandas corresponden a las diferentes trampas presentes en la banda prohibida de la red cristalina (Kitis, et al., 1995; Engin, 2007). Las muestras fueron irradiadas a una dosis de prueba de 8Gy y calentadas en la plancheta a una temperatura de paro (T_{STOP}) que inició en 40°C, misma que aumentó 10°C sucesivamente hasta llegar a una temperatura de 250°C. La figura 4.13 muestra los picos obtenidos de las curvas de brillo del análisis T_M-T_{STOP} para los tamaños de grano de 74 y 149 μm . Se observa el corrimiento de la temperatura máxima de los picos TL que inicia en 90°C y finaliza hasta 300°C. En este método se proporcionan estimaciones de las posiciones verdaderas de los picos, los valores de T_m son usualmente más altos que las posiciones reales debido a la superposición de picos (McKeever, 1983).

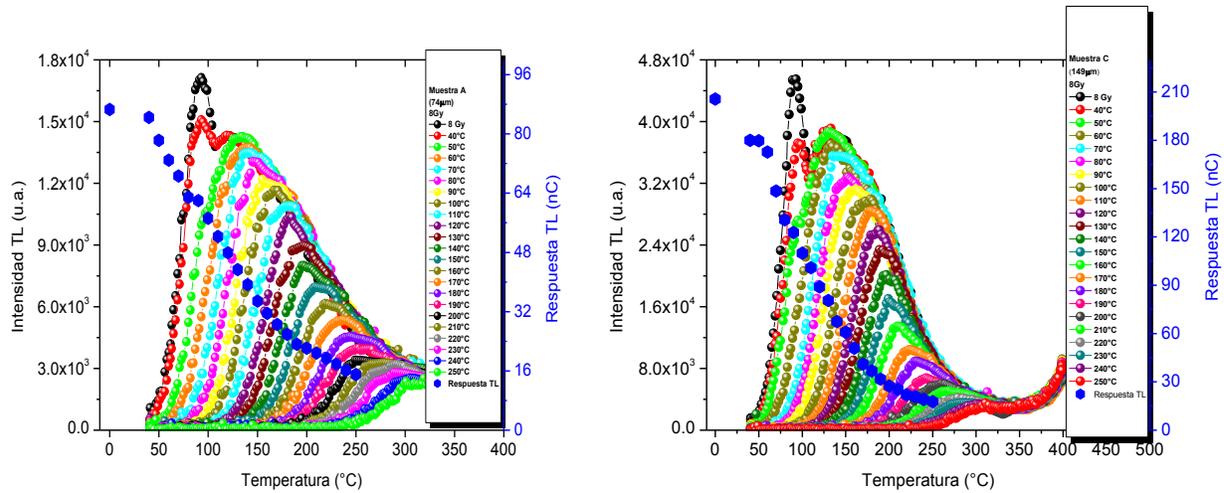


Figura 4.13 Curvas de brillo de los poliminerales de camarón irradiados a 8 Gy y sometidos a un análisis T_M-T_{STOP} . La respuesta TL indica un decaimiento paulatino de las señales donde 50 °C en la cual el primer pico desaparece.

En la figura 4.14 se muestra el comportamiento, tipos escalón y curvas, que se espera de la respuesta T_M-T_{STOP} para picos de primer y segundo orden y para las diferentes formas que presentan las curvas de brillo en casos de distintas distribución de trampas.

La figura 4.15 muestra el comportamiento T_M-T_{STOP} de los poliminerales de camarón para ambos tamaños de grano. En el caso de la muestra A (74 μm) se logran distinguir 4 escalones lo que significa la presencia de picos a las temperaturas aproximadas de 70, 120, 140 y 190°C, estos son atribuidos a distintos tipos de trampas en el gap del material del camarón. En el caso de la muestra C (149 μm) se distinguen 5 escalones entonces

los picos se pueden encontrar a las temperaturas aproximadas de 60, 125, 148, 178 y 205°C.

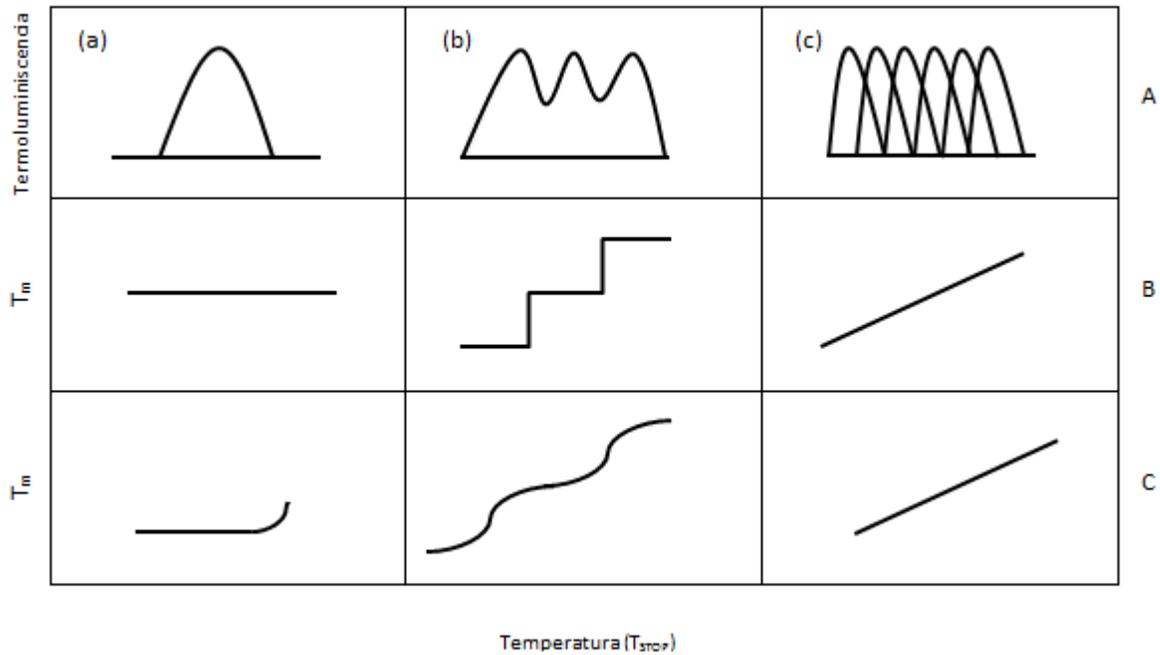


Figura 4.14 Esquema de las curvas T_M-T_{STOP} para primer orden (línea B) y segundo orden termoluminiscente (línea C). Columna (a) muestra un solo pico y las curvas T_M-T_{STOP} corresponden al primer y segundo orden. Columna (b) muestra la forma de escalera que resulta del traslape de picos. Columna (c) El estrecho traslape de picos o casi-continua distribución de picos y produce una línea recta (McKeever, 1983).

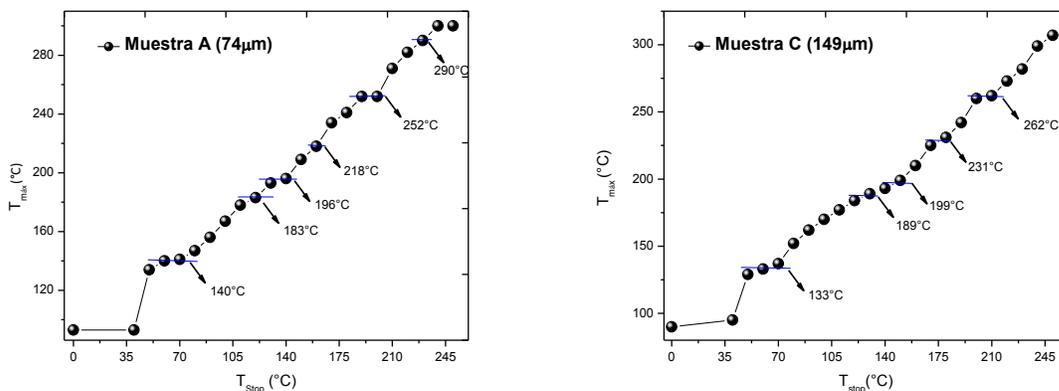


Figura 4.15 Curvas con escalones obtenidos con T_M-T_{STOP} para los poliminerales con tamaños de grano de 74 y 149 μm .

4.11 DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS: ENERGÍA DE ACTIVACIÓN (E) Y FACTOR DE FRECUENCIA (s).

La importancia de haber realizado el blanqueamiento térmico y el método de T_M-T_{STOP} radica en que se buscó distinguir los picos TL de las curvas de brillo de las muestras. Aprovechando esas medidas, se procedió al cálculo de los parámetros cinéticos como la energía de activación (E) y el factor de frecuencia (s). Dado que los picos han sido separados se puede usar el Método de levantamiento inicial (IRM) donde es necesario tomarse en cuenta la parte inicial del pico TL (Furetta, 2003).

La energía de activación, expresada en eV, es asociada a un estado metaestable dentro de la banda prohibida localizada entre la banda de conducción y la banda de valencia de un cristal. La energía también se conoce como “profundidad” de la trampa y define la cantidad de energía necesaria para liberar al electrón atrapado en el gap del material y enviarlo a la banda de conducción (Preusser et. al, 2009) para su posterior posible recombinación.

Los niveles de energía metaestables pueden ser trampas para electrones si se encuentra cerca de la banda de conducción, trampas para huecos si están localizados cerca de la banda de valencia y centros luminiscentes si se sitúan a la mitad de la banda prohibida. Un cristal puede contener diferentes tipos de trampas o centros luminiscentes dependiendo también de sus impurezas.

El método utilizado para el cálculo de la energía de activación (E) fue el de levantamiento inicial (Initial Rise Method, IRM), utilizando la siguiente ecuación en la que se supone que la intensidad TL casi depende de la temperatura de calentamiento:

$$I(t) = e^{\frac{-E}{kT}}$$

Donde E es la energía de activación (eV), k es la Constante de Boltzmann, $8.617 \times 10^{-5} \frac{eV}{K}$ y T es la temperatura máxima del pico correspondiente analizado de la curva TL.

Para el caso de las curvas de brillo del blanqueo térmico, y dado que el método de levantamiento inicial considera sólo los primeros datos de las curvas de brillo, se

graficaron Ln I vs 1/T para las muestras A y B (74 μm) y C y D (149 μm). Se determinó la pendiente de la recta obtenida y se calculó el valor de la energía de activación (E) haciendo: $m = -\frac{E}{k}$. En la tabla 4.5 se muestran los valores obtenidos de energía de activación para cada temperatura de calentamiento.

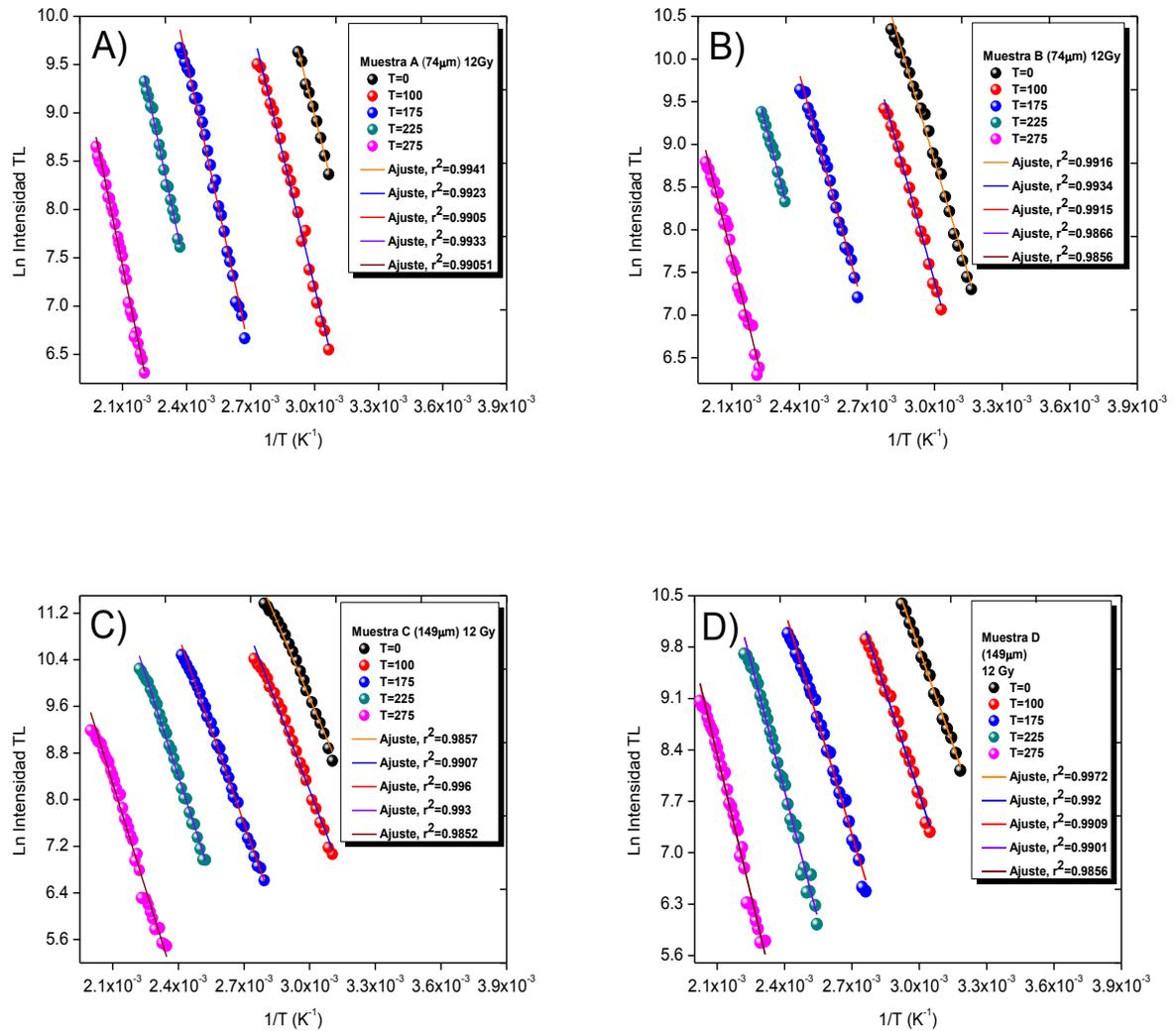


Figura 4.16 Relación de Ln I vs 1/T de las curvas de brillo de poliminerales sometidos a diferentes temperaturas de calentamiento (blanqueo térmico).

Los valores de la energía de activación fueron aumentando para las cuatro muestras, lo cual es congruente con la posición de los picos, ya que para las trampas más profundas es necesario proporcionar más energía para liberar a las cargas atrapadas. Los valores

encontrados de E para el tamaño de grano de 149 μm son mayores en comparación con los valores para el tamaño de grano de 74 μm sobre todo para los picos 7, 9 y 11 que fueron sometidos a temperaturas de blanqueamiento de 175, 225 y 275 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente.

Tabla 4.5 Valores de la energía de activación para las curvas de brillo de a poliminerales irradiados a 12 Gy, correspondiente al blanqueamiento térmico.

Energía de Activación (eV)					
Curva TL	Temperatura de calentamiento($^{\circ}\text{C}$)	Muestra A (74 μm)	Muestra B (74 μm)	Muestra C (149 μm)	Muestra D (149 μm)
1	-	0.754	0.768	0.760	0.749
4	100	0.792	0.824	0.843	0.801
7	175	0.879	0.831	0.925	0.88
9	225	0.903	0.876	0.999	1.01
11	275	0.925	0.921	1.041	1.10

Otro parámetro cinético calculado fue el factor de frecuencias, usando la siguiente ecuación:

$$\frac{\beta E}{kT_m^2} = s \times e^{-\frac{E}{kT_m}}$$

donde $\beta=2^{\circ}\text{C/s}$ es la velocidad de calentamiento de la plancheta del equipo TL, el resto de los parámetros son los mismos que se usaron para el cálculo de la energía de activación. La tabla 4.6 muestra los valores del factor de frecuencia (s) de las muestras A y B (74 μm) y C y D (149 μm). Los valores obtenidos se encuentran en un intervalo de 3.12×10^9 a $6.17 \times 10^9 \text{s}^{-1}$, el factor de frecuencia se interpretan como el número de veces por segundo que un electrón interactúa con la trampa en la red del cristal sólido para liberarse.

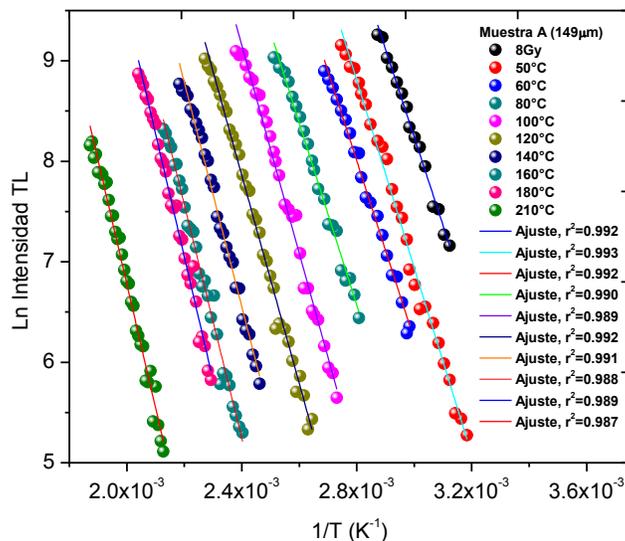
Tabla 4.6 Factor de frecuencia de las curvas de brillo de poliminerales irradiados a 12 Gy y sometidos a blanqueamiento térmico.

Factor de frecuencia s (s^{-1})				
Pico	Muestra A (74 μm)	Muestra B (74 μm)	Muestra C (149 μm)	Muestra D (149 μm)
1	3.12×10^9	6.16×10^9	5.46×10^9	3.05×10^9
4	6.65×10^8	2.07×10^9	3.43×10^9	1.11×10^9
7	1.03×10^9	3.26×10^8	3.84×10^9	1.00×10^9
9	3.18×10^8	1.95×10^8	5.68×10^9	7.12×10^9
11	6.40×10^7	6.35×10^7	1.33×10^9	6.17×10^9

Para los datos de T_M-T_{STOP} de manera análoga se calcularon los parámetros cinéticos, energía de activación (E) y factor de frecuencia (s) para las curvas TL obtenidas.

La figura 4.17 muestra la relación $\text{Ln } I$ vs $1/T$ para las muestras A (74 μm) y B (149 μm), a partir de la pendiente obtenida en la regresión lineal y se calculó el valor de E .

En la tabla 4.7 se muestran los valores obtenidos de energía de activación para cada temperatura de calentamiento de la T_M-T_{STOP} .



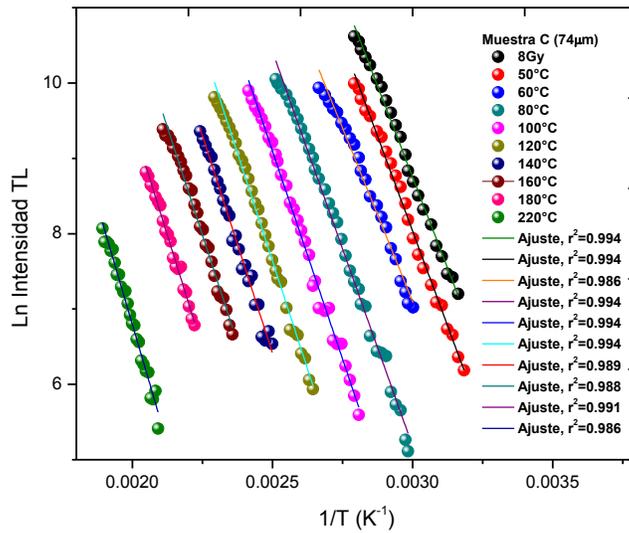


Figura 4.17 Gráficas del Ln I vs 1/T para las curvas de brillo de poliminerales de camarón irradiados a 8 Gy obtenidas de las medidas T_M - T_{stop} .

Como se observa en la tabla 4.7, los valores de energía de activación para el tamaño de grano de 149 μm son mayores en comparación con los valores del tamaño de grano de 74 μm excepto para los picos 14, 16 y 20 que fueron sometidos a temperaturas de 160, 180 y 220 $^{\circ}\text{C}$ respectivamente, donde los valores fueron similares. Los valores del factor de frecuencia estuvieron entre 2.37×10^8 y $9.77 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$.

Tabla 4.7 Valores de energía de activación (E) y factor de frecuencia (s) para las curvas de brillo obtenidas mediante T_M - T_{stop} del camarón irradiado a 8 Gy.

Pico	Temperatura de calentamiento ($^{\circ}\text{C}$)	Muestra A (74 μm) $E(\text{eV})$	$s(\text{s}^{-1})$	Muestra C (149 μm) $E(\text{eV})$	$s(\text{s}^{-1})$
1	-	0.755	3.46×10^9	0.835	5.70×10^{10}
3	50	0.804	1.00×10^9	0.867	9.77×10^9
4	60	0.767	2.37×10^8	0.793	8.73×10^8
6	80	0.781	2.68×10^8	0.903	6.66×10^9
8	100	0.892	1.56×10^9	0.951	5.13×10^9
10	120	0.892	7.53×10^8	0.987	6.60×10^9

12	140	0.961	2.26×10^9	0.996	5.90×10^9
14	160	1.002	1.85×10^9	0.985	1.84×10^9
16	180	1.056	1.79×10^9	1.030	2.06×10^9
20	220	1.061	2.43×10^8	1.093	8.25×10^8

4.12 ANÁLISIS DE LUMINISCENCIA FOTOESTIMULADA (PSL):

LÍMITE DE DETECCIÓN

Los resultados que a continuación se presentan fueron obtenidos a través del análisis de luminiscencia foto-estimulada (PSL). Para este análisis se utilizaron muestras enteras de cabezas de camarón deshidratadas.

En la figura 4.18 se muestra la respuesta PSL respecto del tiempo, las muestras fueron irradiadas con dosis de 1 Gy hasta 2 kGy. Cada muestra se leyó por duplicado, el inciso A corresponde a la primera lectura y el inciso B una segunda relectura. La respuesta PSL tiene valores más grandes en A que en B, esto se debe a que la muestra tuvo un blanqueo óptico durante la primera lectura, sin embargo el equipo fue capaz de identificar a todas las muestras irradiadas desde la dosis de 3 Gy, dicho resultado se adjudica al gran contenido de minerales, en especial feldespatos y cuarzos, presentes en las cabezas de camarón deshidratado que proviene del Golfo de California (Sonora), México.

En este estudio PSL se utilizaron dosis bajas desde 1 Gy en contraste con otros estudios (Chung, et. al., 2002) donde se utilizaron dosis altas que iban desde 2.5 kGy hasta 10 kGy, en nuestro caso el equipo detectó como positivas a todas las muestras en estudio de esta tesis.

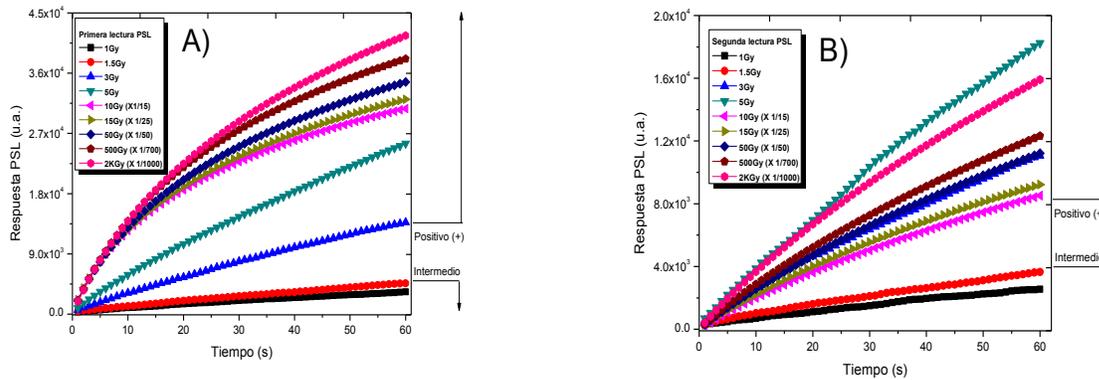
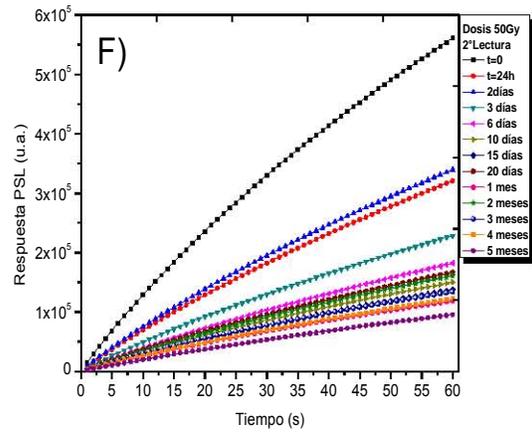
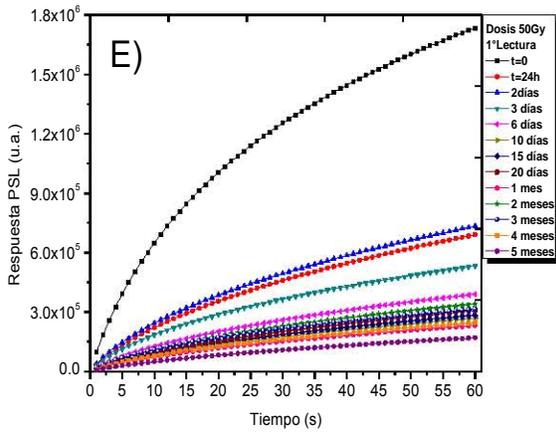
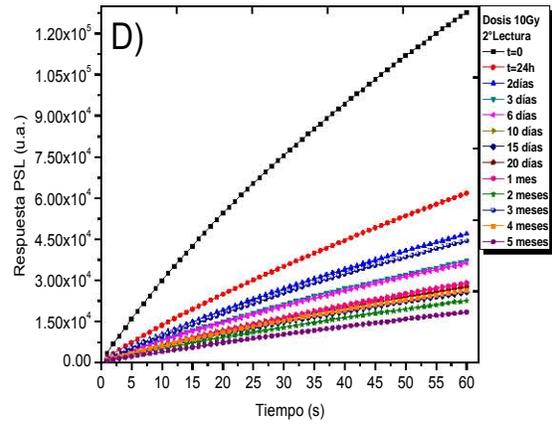
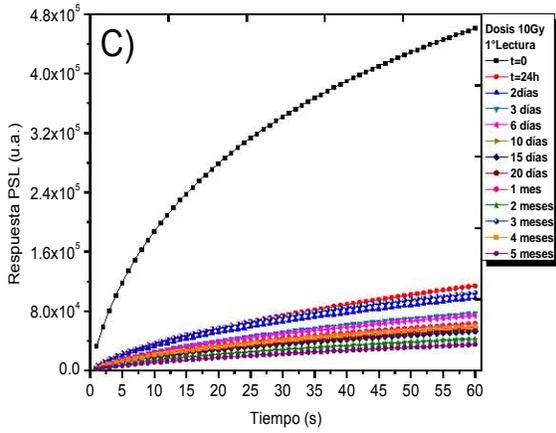
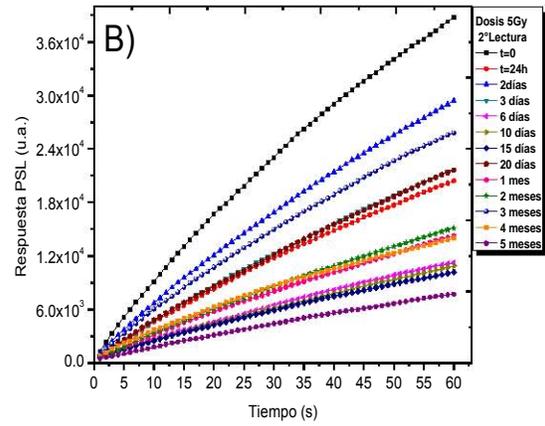
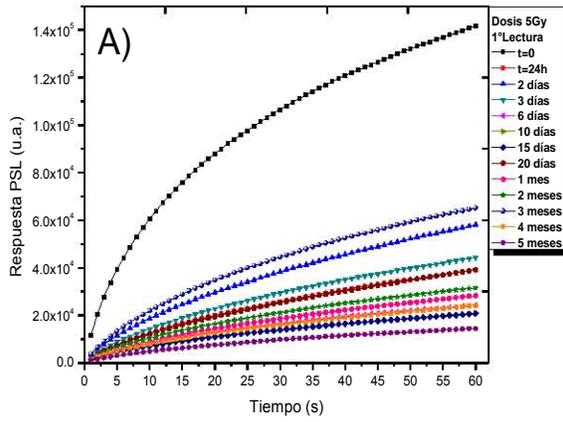


Figura 4.18 Respuesta de luminiscencia foto-estimulada (PSL) de las cabezas de camarón irradiadas de 1 Gy hasta 2 kGy.

4.13 DECAIMIENTO DE LA SEÑAL PSL A TEMPERATURA AMBIENTE

Se simularon condiciones de almacenamiento de hasta 5 meses, en oscuridad y temperatura ambiente, con las muestras de cabezas de camarón deshidratado que fueron irradiadas a diferentes dosis. La figura 4.19 muestra la primera y segunda lectura PSL, respectivamente, de los incisos A y B con una dosis de irradiación de 5 Gy, C y D con una dosis de 10 Gy, E y F con una dosis de 50 Gy, G y H con una dosis de 500 Gy e I y J con una dosis de 2 kGy. La señal PSL disminuyó ligeramente conforme aumentaba el tiempo de almacenamiento. Sin embargo, el equipo detectó todas las muestras como irradiadas (positivo) durante cada uno de los tiempos de espera para hacer el análisis PSL (hasta 5 meses) en la primera y segunda lectura PSL, lo anterior se debe a que el camarón posee una cantidad considerable de minerales de feldespato.



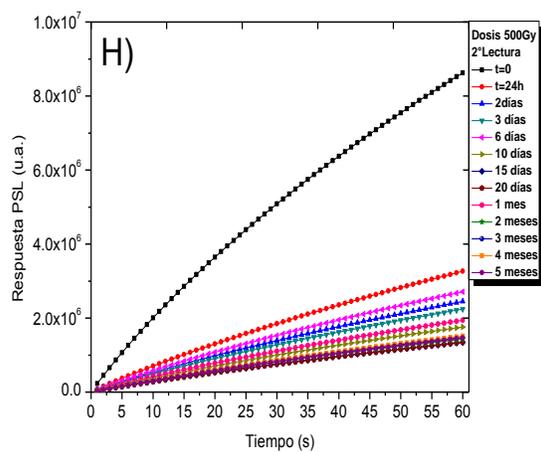
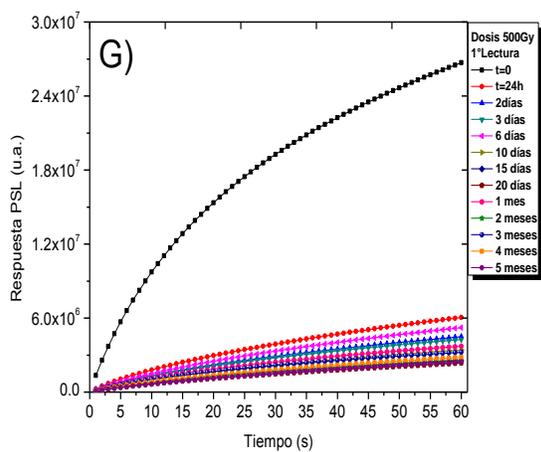


Figura 4.19 Decaimiento de la respuesta PSL de muestras enteras de cabezas de camarón irradiadas entre las dosis de 5 Gy a 2 kGy, y leídas hasta por 5 meses de almacenamiento.

Tabla 4.9. Cuentas totales obtenidas en el experimento PSL durante el Fading y el porcentaje de pérdida de la señal.

Tiempo	Cuentas totales			Pérdida (%)		
	5 Gy	50 Gy	2 kGy	5 Gy	50 Gy	2 kGy
0	25482±177(+)	1734070±1317(+)	41610485±6451(+)	-	-	-
6 días	24139±160(+)	389175±625(+)	7679067±2771(+)	5.27	77.56	81.55
15 días	20732±149(+)	283150±534(+)	6446970±2539(+)	18.64	83.67	84.51
1 mes	28338±172(+)	233030±484(+)	3725371±1930(+)	-11.21	86.56	91.05
2 meses	31550±180(+)	339915±584(+)	2611055±1616(+)	-23.81	80.40	93.73
3 meses	65150±257(+)	314150±561(+)	4480108±2117(+)	-155.67	81.88	89.23
4 meses	24105±159(+)	246208±497(+)	3941059±1986(+)	5.40	85.80	90.53
5 meses	20885±149(+)	181221±427(+)	2952314±1719(+)	18.04	89.55	92.90

En la tabla 4.9 se observa que a mayor dosis mayor es el porcentaje de pérdida de la señal PSL. Para 5 Gy al cabo de 5 meses se perdió el 18% de la señal, para las muestras irradiadas a 50 Gy dicha pérdida fue del 89 % y para las muestras irradiadas a 2 kGy fue de 93 %.

La detección por PSL mostró sensibilidad a las muestras expuestas a dosis bajas como 3 Gy, identificándolas como señales positivas. Esto debido a la buena concentración de iones en la fracción inorgánica de feldespato y cuarzo presentes en las muestras de camarón. Por lo que el método PSL fue sensible para la detección de las muestras poliminerales. Se debe mencionar que es la primera ocasión que se encuentran muestras

muy sensibles a la PSL a dosis bajas de 3 Gy. Aunque el método TL es muy sensible y ha detectado como irradiadas a las muestras cuando se expusieron entre 10 y 15 Gy de radiación gamma. Por lo que a niveles de dosis para desinfección (400 Gy) el método PSL es adecuado para detectar al camarón previamente irradiado. El cual puede ser de gran utilidad en la industria si se usa el método de sanitización por radiación gamma para el camarón, como en este caso, que proviene del Golfo de California, México.

CONCLUSIONES

En este trabajo de tesis, se consideraron muestras de poliminerales separadas del Camarón seco provenientes del Golfo de California (Guaymas, Sonora), México, y fueron adquiridas en la Ciudad de México. El método de hidrólisis ácida utilizado para la extracción de poliminerales es eficaz para la obtención de poliminerales, se extrajo un 0.081% de poliminerales de un total de 2.5 Kg de cabezas de camarón seco.

La identificación de minerales se hizo a través de espectroscopia SEM-EDS para los tamaños de grano 74 y 149 μm . Se detectó la presencia de cuarzo y feldespato cálcico y sódico en las muestras. En el tamaño de grano de 74 μm se observaron impurezas de los iones Cl, La, Ce, Fe, y en el tamaño de grano de 149 μm se detectó Zr.

El análisis TL demostró que es posible distinguir de manera cualitativa si una muestra fue irradiada desde dosis bajas como 0.5 Gy. Aunque de manera cuantitativa se puede afirmar que una muestra esta irradiada a partir de 15 Gy.

Mediante la dosis-respuesta de los minerales se observó que a mayores dosis impartidas, existen mayores intensidades TL. Las muestras presentan un primer pico aproximadamente a la temperatura de 100°C, sin embargo a partir de 15 Gy dicho pico se une a las curvas de brillo correspondientes formando una sola envolvente de varios picos TL, lo que indica que conforme se aumenta la dosis se van llenando las trampas cada vez más.

Se observó que las muestras presentaron una buena reproducibilidad a dosis de 12 Gy con una desviación del 0.51% para ambos tamaños de grano en comparación con los dosímetros comerciales que permiten una desviación máxima de 15%. Esta característica importante hace al polimineral del camarón Mexicano un buen material a considerarse en dosimetría de dosis relativamente alta.

El intervalo de linealidad para el tamaño de grano de 74 μm fue de 0.5 a 50 Gy, mientras que para el tamaño de grano de 149 μm fue de 0.5 a 30 Gy.

El almacenamiento de los poliminerales irradiados de cabezas de camarón en condiciones de oscuridad y temperatura ambiente tuvieron una pérdida de señal TL para el tamaño de grano de 74 μm de 59 % al cabo de 20 días. Mientras que para el tamaño 149 μm después de 5 días de almacenamiento se perdió 53 % de la señal inicial. La pérdida de señal TL por el efecto de exposición a luz verde fue de 47 % para la fracción de tamaño 74 μm y 53 % para la de tamaño 149 μm , ambos después de 180 min de exposición con luz UV verde de 550 nm.

En el blanqueo térmico (BT) el pico TL perteneciente al cuarzo (100-110°C) resultó ser el más sensible, pues deja de observarse a partir de 75 °C para ambos tamaños de grano (74 y 149 μm). Mientras que con un blanqueo paulatino (T_M-T_{STOP}) dicho pico desaparece después de 50 °C del blanqueo térmico. La disminución rápida de ese primer pico TL en las curvas de brillo correspondientes, fue debido a la presencia de trampas superficiales cercanas a la banda de conducción del material que fueron liberadas rápidamente para su recombinación TL.

Los valores de energía de activación en el caso de BT se encontraron entre 0.75 y 0.92 eV para el tamaño de grano de 74 μm y entre 0.75 a 1.10 eV para el tamaño de 149 μm . En el análisis de T_M-T_{STOP} los valores de energía de activación para la fracción polimineral de 74 μm estuvieron entre 0.75 y 1.06 eV y para el tamaño 149 μm se encontraron en el intervalo de 0.83 a 1.09 eV. Los valores de energía de activación fueron aumentando respecto al desplazamiento en temperatura de las posiciones de los picos TL, ya que se necesita mayor energía para liberar a los electrones de las trampas más profundas. Los valores de factor de frecuencia se encontraron en el orden de 10^8 y 10^9s^{-1} , los cuales son valores esperados para el sólido policristalino.

En la detección de luminiscencia foto-estimulada (PSL), las muestras enteras de cabezas de camarón se detectaron como muestras irradiadas a partir de 3Gy, gracias a la alta

sensibilidad de las muestras del camarón debido a su alto contenido de poliminerales como feldespatos y cuarzo.

De forma análoga al análisis TL, se almacenaron las muestras a temperatura ambiente y oscuridad (fading PSL), y se leyeron a lo largo de hasta 5 meses de almacenamiento y todas las señales PSL fueron positivas, es decir, se detectaron a las muestras como irradiadas. El porcentaje de pérdida de la señal PSL después de 5 meses para las muestras irradiadas a 5 Gy fue de 18 %, para las muestras irradiadas a 50 Gy fue de 89 % y para las que fueron irradiadas a 2 kGy fue de 92.9 %. Esto indica que para fines de control en la industria que necesita irradiar camarones secos, el método con PSL puede funcionar muy bien para la identificación del camarón irradiado.

La PSL es un método rápido y eficiente, y además usa la muestra entera y no requiere de una etapa previa de extracción de poliminerales como en el caso de TL. De nuestros datos obtenidos en esta tesis se puede decir también que ambos métodos (TL y PSL) proporcionan información valiosa y complementaria para el análisis por luminiscencia estimulada como es el caso concreto de cabezas de camarón.

REFERENCIAS

- Aitken, M.J. (1998). Basic notions: Luminescence. En: OUP Oxford ed. An Introduction to Optical Dating. The Dating of Quaternary Sediments by the Use of Photon-stimulated Luminescence. Nueva York: Oxford University Press, Capítulo 1.
- Amagliani, G., Brandi, G., Schiavano, G.F. (2012). Incidence and role of Salmonella in seafood safety. Food Research International., 45, 780-788.
- Asli, H., Ahmed, S., Tuncay, G., Mehmet, D. (2012). Effects of gamma irradiation on chemical, microbial quality and shelf life of shrimp. Radiation Physics and Chemistry, 81, 1923-1929.
- Askeland, D.R. (1998). Imperfecciones en el arreglo atómico En: M.A. Toledo ed. Ciencia e ingeniería de los materiales. México: Internacional Thompson. Capítulo 4.
- Aviso de cancelación de la NOM-033-SSA1-1993. [En línea, septiembre 2005]
Disponible en:
<http://www.salud.gob.mx/unidades/cdi/nom/compi/avican033ssa1.html>
- Bauman, H.E. (1995). The origin and concept of HACCP. HACCP in meat, poultry and fish Processing, advances in meat research series, 10, 1-7.
- C.A.C. (1994). Codex General Standard for Irradiated Foods and Recommended International Codex of Practice for the Operation of Radiation Facilities used for the Treatment of Food. CAC/Vol. XV.-Ed.1. FAO, Roma.
- Calderón T. (2000). La irradiación de Alimentos. Principios, realidades y perspectivas de futuro. Madrid. McGraw-Hill.
- Chung, H. W., Delincée, H., Kwon, J.H. (2002). The application of different detection methods for irradiated dried anchovy and shrimp. Radiation Physics and Chemistry, 63, 411-414.
- CONABIO, 2010. Biodiversidad Mexicana. [En línea, 2012]
Disponible en:
http://www.biodiversidad.gob.mx/especies/gran_familia/animales/camaronsCangrejos/camaronesCangrejos.html

- Correcher V., Muñiz L.J., Gómez- Ros J.M. (1998). Dose dependence and fading effect of the thermoluminescence signals in γ -irradiated paprika. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 76, 149-155.
- V. Correcher, J.M. Gómez-Ros, J. García-Guinea, A. Delgado. (2004). Thermoluminescence kinetic parameters of basaltic rock samples due to continuous trap distribution. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 528, 717-720.
- Cruz Zaragoza, E. (2004) “La irradiación de alimentos en otros países y en México”. María de la Paz Ramos Lara, coordinadora. *Experiencia Mexicana en Aceleradores de Partículas*. (México: Siglo XXI Editores).
- Cruz-Zaragoza, E., Marcazzó J., Della Monaca, S., Boniglia, C., Gargiulo, R., Bortolin, E. (2012) Thermoluminescence analysis of irradiated oyster shells. *Applied Radiation and Isotopes*, 71, 10-22.
- E.Cruz-Zaragoza, B. Ruiz-Gurrola, C. Wachter, T. Flores Espinosa, M. Barboza-Flores (2011). *Gamma radiation effects in Coriander (Coriander sativum L) for consumption in Mexico*. *Revista Mexicana de Física*, S 57 (1), 80-86.
- Delincée, H. (1998). Detection of food treated with ionizing radiation. *Food Science and Technology*, 9, 73-82.
- El sector alimentario en México (2012). Serie estadísticas sectoriales. Instituto Nacional de Estadísticas y Geografía. [En línea, 2013]
Disponible en: <http://www.inegi.org.mx>
- Engin, G. (2007). Thermoluminescence parameters and kinetics of irradiated inorganic dust collected from black peppers. *Food Control*. 18, 243-250.
- EN 13751 (2002). British Standard Foodstuffs-Detection of irradiated food using photostimulated luminescence.
- EN 1788 (2001). Thermoluminescence detection of irradiated food from wich silicate minerals can be isolated. European Committee for standardization, Brussels, Belgium.
- European Food Information Council (2002). La irradiación de los alimentos [En línea, mayo 2014]

- FAO. Departamento de Agricultura. Sistema de Análisis de peligros y de puntos críticos de control (HACCP) y directrices para su aplicación. [En línea, 1999] Disponible en: <http://www.fao.org/docrep/005/y1579s/y1579s03.htm>
- FAO (1980). Fisheries and Aquaculture Department. Proceedings of the world scientific conference on the biology and culture of shrimps and prawns. [En línea] Disponible en: <http://www.fao.org/docrep/005/ac740t/ac740t00.htm>
- Farkas, J. (1998). Irradiation as a method for decontaminating food. A review. *International Journal of Food Microbiology*, 44(3), 189-204.
- A. Favalli, C. Furetta, E. Cruz-Zaragoza, A. Reyes. (2006). Computerized glow curve deconvolution of thermoluminescent emission from polyminerals of Jamaica Mexican flower. *Radiation Effects & Defects in Solids* 161 10 591-602.
- Furetta, Claudio (2003). *Handbook of Thermoluminescence*. Singapur. World Scientific publishing Co. Pte. Ltd.
- Gómez-Ros J. M., Furetta C., Cruz-Zaragoza E., Lis M., Torres A., Monsivais G. (2006). *Dose dependence and thermal stability of the thermoluminescence emission in inorganic dust from mint and chamomile*. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research (A)* 566, 727-732.
- Guzmán S., Ruiz Gurrola B., Cruz Zaragoza E., Tufiño A., Furetta C., Favalli A. & Brown F. (2011). *Study of the glow curve structure of the minerals separated from black pepper (Piper nigrum L.)*, *Radiation Effects and Defects in Solids*, 166:4, 288-296
- Han, L.-B., Liew, M.-H., Yeh, L.-T. (1992). Preservation of grass prawns by ionizing radiation. *J. Food Protect.* 55, 198–202.
- Hooshan N., Shuza U., Dimitris E. (2012). Interaction of photons with matter. En: *Interaction of Radiation with matter*. EUA: CRC Press, Capítulo 7.
- ICGFI (1991). International consultative group on food irradiation. Facts about food irradiation. FAO, IAEA, WHO, Vienna, Austria.
- ICGFI (2002). International consultative group on food irradiation. *Food Irradiation: A Global Food Safety Tool*. Official Publication. IAEA, Vienna, Austria.

- JECFI/IAEA. Joint Expert Committee on Food Irradiation/International Atomic Energy Agency. Facts about Food Irradiation, International Atomic Energy Agency. [En línea, 1999]
Disponible en: <http://www.iaea.org/nafa/d5/public/foodirradiation.pdf>
- G. Kitis, E. Cruz-Zaragoza, C. Furetta. (2005). Thermoluminescence properties of Chile Guajillo (paprika) Mexicano. *Applied Radiation and Isotopes* 63, 247-254.
- Kitis, G., Spiropulu, M., Charalambous, S., Weber, E.R., (1995). Supralinearity of the 110°C thermoluminescence glow-peak of synthetic quartz obtained with isothermal measurements. *Nuclear Instrum. Meth. in Phys. Research B* 101, 255-257.
- Lightner, D. V. (2011). Virus diseases of farmed shrimp in the Western Hemisphere (the Americas): a review. *Journal of invertebrate pathology*, 106, 110-130.
- Mead, P.S., Slutsker, L., Dietz, V., McCaig, L., Bresee, J.S., Shapiro, C., Griffin, P.M., Tauxe, R.V. (1999). Food-related illness and death in the United States. *Journal of Emerging Infectious Diseases*, 5 (5).
- McKeever S.W.S. (1983). *Thermoluminescence of Solids*. Department of physics, Oklahoma State University. London. Cambridge University Press.
- Molins, R.A., Motarjemi, Y., Käferstein, F.K. (2001). Irradiation: a critical control point in ensuring the microbiological safety of raw foods. *Food Control*, 12, 347-356.
- Norma Oficial Mexicana NOM-033-SSA1-1993, Bienes y Servicios. Irradiación de alimentos. Dosis permitidas en alimentos, materias primas y aditivos alimentarios. [En línea, septiembre 2005]
Disponible en: <http://www.salud.gob.mx/unidades/cdi/nom/033ssa13.html>,
- Norma Oficial Mexicana. NOM-029-SSA1-1993. Bienes y servicios. Productos de la pesca. Crustáceos frescos-refrigerados y congelados. Especificaciones sanitarias. [En línea, febrero 1995]
Disponible en: <http://www.salud.gob.mx/unidades/cdi/nom/029ssa13.html>
- Norma Oficial Mexicana NOM-030-SSA1-1993, Bienes y servicios. Productos de la pesca. Crustáceos en conserva. Especificaciones sanitarias. [En línea, enero 1995]

Disponible en: <http://www.salud.gob.mx/unidades/cdi/nom/030ssa13.html>

- Norma Oficial Mexicana NOM-242-SSA1-2009, Productos y servicios. Productos de la pesca frescos, refrigerados, congelados y procesados. Especificaciones sanitarias y métodos de prueba. [En línea, febrero 2011]

Disponible en:

http://dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5177531&fecha=10/02/2011

- Norma Oficial Mexicana NOM-128-SSA1-1994, Bienes y servicios. Que establece la aplicación de un sistema de análisis de riesgos y control de puntos críticos en la planta industrial procesadora de productos de la pesca. [En línea, junio 1995]

Disponible en: <http://www.salud.gob.mx/unidades/cdi/nom/128ssa14.html>

- CODEX STAN 106-1983, Rev. 1-2003, Norma general del Codex para los alimentos irradiados. Roma, 2003.
- Pinnioja, S., Pajo, L. (1995). Thermoluminescence of minerals useful for identification of irradiated seafood. *Radiation Physics and Chemistry*, 46, 753-756.
- Porchas Cornejo, M. A., Martínez Córdoba, L.R., Naranjo Páramo, J., Magallón Barajas, F., Portillo Clark G., Unzueta Bustamante M.L. (2000). Efecto de la salinidad en la larvicultura de camarón café *farfantepenaeus californiensis* (Holmes,1900) a bajas temperaturas. *Ciencias Marinas*, 26 (3), 503-510.
- Prachasitthisakdi, Y., Mossel, D.A.A., de Vries, J., van Netten, P., Williams, J.L., Stegeman, H., Farkas, J. (1984). Lethality and flora shift of the psychrotrophic and mesophilic bacterial associations of frozen shrimps and chicken after radication. En: Kiss, I., Deak, T., Incze, K. (Eds.), *Microbial Associations and Interactions in Food*. Akademiai Kiado, Budapest, pp 417–428.
- Preusser Frank., Chithambo Makaiko., Götte Thomas., Martini Marco., Ramseyer Karl., Sendezera Emmanuel., Susino George., Wintle Ann. (2009). Quartz as a Natura luminescence dosimeter. *Earth-Science*. 97, 184-214.
- Romeu, E. (1996). El camarón, biodiversidad y recurso. CONABIO. *Biodiversitas*, 10, 1-8.
- Sheng-Hua Li. (2010). Luminescence sensitivity changes of quartz by bleaching, annealing and UV exposure. *Radiation Effects and Defects in Solids: Incorporating plasma science and plasma technology*, 157: 3, 357-364.

- FDA (1995), U.S. Food and Drug Administration (FDA). Información sobre Alimentos. [En línea, abril 2013]
- WHO (1984). The role of food safety in health and development. World Health Organization Technical Report Series No. 705, Geneva.