



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**Identificación y Propiedad Termoluminiscente de
Poliminerales Contenidos en Calamar (*Dosidicus gigas*) del
Golfo de California (Guaymas, Sonora) México**

T E S I S

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

PRESENTA

ROCIO ISABEL TORRES RIZO



MÉXICO, D.F.

AÑO 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: Navarrete Tejero, Juan Manuel.

VOCAL: Profesor: Burillo Amezcua, Sofía Guillermina.

SECRETARIO: Profesor: Cruz Zaragoza, Epifanio.

1er. SUPLENTE: Profesor: Hidalgo Torres, Miguel Ángel.

2° SUPLENTE: Profesor: Bunge Molina, Carlos Federico.

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

DR. EPIFANIO CRUZ ZARAGOZA
ASESOR

ROCÍO ISABEL TORRES RIZO
SUSTENTANTE

CONTENIDO

Contenido de figuras.....	iv
Contenido de tablas	vii
INTRODUCCIÓN	1
OBJETIVOS	3
Objetivo general.....	3
Objetivos específicos.....	3
HIPÓTESIS	5
Capítulo 1. MARCO TEÓRICO	6
1.1 CALAMAR GIGANTE (<i>Dosidicus gigas</i>).....	6
1.1.1 Características nutricionales en calamar gigante (<i>Dosidicus gigas</i>).....	9
1.2 CONSERVACIÓN DE ALIMENTOS	12
1.2.1 Calidad alimentaria.....	13
1.3 RADIACIÓN IONIZANTE.....	15
1.3.1 Isótopos.....	15
1.3.2 Interacción de rayos gamma con la materia.	17
1.3.3 Radiación en la naturaleza.	20
1.4 ALIMENTOS IRRADIADOS	22
1.4.1 Antecedentes de la irradiación de alimentos.	22
1.4.2 Radiación como método de conservación.....	23
1.4.3 Irradiación de pescados y mariscos.	24
1.5 FUENTES DE RADIACIÓN.....	26
1.6 LEGISLACIÓN DE LA RADIACIÓN APLICADA EN ALIMENTOS	28
1.6.1 La radiación en México.....	31
1.7 TERMOLUMINISCENCIA	32
1.7.1 Teoría de bandas del sólido.	32

1.7.2	Proceso de termoluminiscencia.....	35
1.8	MINERALES.....	38
1.8.1	Minerales presentes en los alimentos.....	38
1.8.2	Clasificación de los minerales.....	39
1.9	IDENTIFICACIÓN DE LA FRACCIÓN MINERAL.....	41
1.9.1	Difracción de rayos X (DRX).....	41
1.9.2	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	42
Capítulo 2.	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	43
2.1	MATERIALES Y EQUIPOS.....	43
2.2.	EXTRACCIÓN DE FRACCIÓN INORGÁNICA DE CALAMAR (<i>Dosidicus gigas</i>).....	44
2.2.1	Preparación de muestras.....	44
2.3	IDENTIFICACIÓN DE LA FRACCIÓN MINERAL.....	45
2.4	FONDO TL DE MUESTRAS POLIMINERALES.....	45
2.5	EXPOSICIÓN DE LOS POLIMINERALES A RADIACIÓN IONIZANTE GAMMA.....	46
2.6	MEDIDAS DE LA RESPUESTA TL A LA DOSIS.....	48
2.6.1	Reproducibilidad.....	48
2.6.2	Pérdida de la señal termoluminiscente (TL) por almacenamiento en función del tiempo (fading).....	49
2.6.3	Efecto de luz verde.....	49
2.6.4	Efecto de luz blanca.....	50
2.6.5	Obtención de espectro de emisión de luz blanca y luz verde.....	50
2.6.6	Blanqueo térmico.....	51
2.6.7	Método de Temperatura máxima – Temperatura stop (T _m -T _{stop}).....	51
Capítulo 3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	52
3.1	IDENTIFICACIÓN DE LA FRACCIÓN MINERAL.....	52
3.2	RESPUESTA TL A LA DOSIS.....	57

3.3	REPRODUCIBILIDAD	64
3.4	FADING EN ALMACENAMIENTO SIN LUZ	67
3.5	TRATAMIENTO CON LUZ VERDE.....	72
3.6	TRATAMIENTO CON LUZ BLANCA.....	75
3.7	BLANQUEO TÉRMICO	81
3.8	MÉTODO DE TEMPERATURA MÁXIMA – TEMPERATURA STOP	85
Capitulo 4.	CONCLUSIONES	89
BIBLIOGRAFÍA	92
Sitios web.	96
ANEXO 1.	DECAIMIENTO DEL ^{60}Co	I
ANEXO 2.	MÉTODO DE LEVANTAMIENTO INICIAL	IV
ANEXO 3.	CÁLCULO DE LA FRECUENCIA DE ESCAPE (s).....	XIII

Contenido de figuras.

Figura 1.1 Zonas de pesca del calamar gigante en el Golfo de California.....	6
Figura 1.2 Capturas anuales de calamar gigante (<i>Dosidicus gigas</i>) en el Golfo de California (toneladas) (Anuario Estadístico 2010).	7
Figura 1.3 Participación porcentual de la captura de calamar en las principales entidades en 2010.....	8
Figura 1.4 Espectro electromagnético.....	15
Figura 1.5 Interacción de radiación ionizante con la materia.....	17
Figura 1.6 Efecto fotoeléctrico. a) Producción de fotoelectrón. b) Producción de electrón Auger.....	18
Figura 1.7 Dispersión de Compton.....	19
Figura 1.8 Radiación cósmica y constituyentes al interactuar con la atmósfera.	20
Figura 1.9 Contribución de la exposición a radiaciones ionizantes artificiales y naturales en humanos.....	21
Figura 1.10 Símbolo internacional de RADURA indicativo de que el alimento ha sido irradiado, el cual se coloca cerca del nombre del producto (CODEX STAN 1-1985).....	30
Figura 1.11 Modelo básico de bandas de conducción y valencia en sólidos. a) Orbitales moleculares y adición de N átomos en la formación de bandas, b) Solapamiento orbital, c) Formación de las bandas, energía de los estados electrónicos en función de la separación media entre átomos.	33
Figura 1.12 Electrón que viaja por la banda de conducción en un sólido.	34
Figura 1.13 Proceso de termoluminiscencia. a) Proceso de radiación, b) Excitación, c) Recombinación de electrón-hueco, d) Emisión de luz.....	36
Figura 2.1 Irradiador autoblandado Gammacell-200 de la Unidad de Irradiación del Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM.....	46
Figura 2.2 Lector TL Harshaw 3500.....	47
Figura 2.3 Representación de curva de brillo experimental por emisión de fotones en función de la temperatura, de una muestra polimineral de calamar de 6 mg con 74 μm irradiada a 10 Gy.	48
Figura 2.4 Fuente de luz verde mediante láser y fibra óptica.	50
Figura 3.1 Micrografía por SEM de poliminerales extraídos de calamar mexicano con tamaño de partícula de 74 μm , aumento de X250 y flujo de electrones de 20 kV.	53
Figura 3.2 Micrografía por SEM de poliminerales extraídos de calamar mexicano con tamaño de partícula de 149 μm , aumento de X250 y flujo de electrones de 20 kV.	54

Figura 3.3 Determinación por EDS de la composición en la fracción polimineral del calamar mexicano. a) Tamaño de partícula de 74 μm . b) Tamaño de partícula de 149 μm	56
Figura 3.4 Curvas de brillo de muestras no irradiadas y muestras irradiadas a distintas dosis. a) y b) Tamaño de partícula 74 μm ; c) y d) Tamaño de partícula 149 μm	58
Figura 3.5 Curvas de brillo obtenidas de 0.5 – 180 Gy para dos tamaños de partícula. a) y b) Tamaño de partícula 74 μm , c) y d) Tamaño de partícula 149 μm	60
Figura 3.6 Regresión lineal de la respuesta TL a la dosis a) Muestras A y B con tamaño de partícula 74 μm , b) Muestra C con tamaño de partícula 149 μm , c) Promedio de respuesta TL en muestras A y B; y en muestra C.	61
Figura 3.7 Tercer y cuarto fondo de muestras A y C a 500°C en TL y curva de brillo de plancheta de TL sin muestra.....	63
Figura 3.8 Reproducibilidad de curvas de brillo de 12 ciclos de medición a 10 Gy. a) y b) Tamaño de partícula 74 μm , c) Tamaño de partícula 149 μm	65
Figura 3.9 Reproducibilidad en la respuesta TL a 10 Gy en 12 ciclos de medición. a) Muestras A y B con tamaño de partícula 74 μm , b) Muestra C con tamaño de partícula 149 μm , c) Promedio de respuesta TL en muestras A y B y en muestra C.	66
Figura 3.10 Curvas de brillo del decaimiento en la intensidad TL a 8 Gy respecto al tiempo y almacenamiento en oscuridad. a) y b) Muestras A y B con tamaño de partícula 74 μm . c) y d) Muestras C y D con tamaño de partícula 149 μm	68
Figura 3.11 Decaimiento de la señal TL a 8 Gy respecto al tiempo y almacenamiento en oscuridad. a) Muestras A y B con tamaño de partícula 74 μm , b) Muestras C y D con tamaño de partícula 149 μm . c) Promedio de muestras A y B y promedio de muestras C y D.....	71
Figura 3.12 Curvas de brillo a 8 Gy de cada ciclo en exposición de luz verde con variación de tiempo. a) Muestra A con tamaño de partícula 74 μm . b) Muestra C con tamaño de partícula 149 μm	73
Figura 3.13 Respuesta TL en función del tiempo de exposición a luz verde de muestras A (74 μm) y C (149 μm) a 8 Gy.	73
Figura 3.14 Curvas de brillo a 8 Gy de cada ciclo en exposición de luz blanca con variación de tiempo. a) Muestra A (74 μm), b) Muestra C (149 μm).	75
Figura 3.15 Respuesta TL en función del tiempo de exposición a luz blanca. De muestras A (74 μm) y C (149 μm) a 8 Gy.	77
Figura 3.16 Primeras curvas de brillo a 8 Gy, y segundas curvas de brillo remanentes iluminadas con luz blanca a diferentes tiempos de exposición (1.5-10 min). a) Muestra A (74 μm), b) Muestra C (149 μm).....	78
Figura 3.17 Respuesta TL en Fading en oscuridad, luz verde y luz blanca a 8 Gy. a) Muestra A (74 μm). b) Muestra C (149 μm).....	79

Figura 3.18 Espectro desde 400 a 700 nm de Luz Blanca de lámpara fluorescente y Luz Verde (529 nm).....	80
Figura 3.19 Efecto del blanqueo térmico en respuesta TL a 10 Gy con curvas de brillo para cada tamaño de partícula. a) y b) Muestra A y B (74 μm), c) y d) Muestra C y D (149 μm).	82
Figura 3.20 Promedio en el efecto de la respuesta TL por blanqueo térmico, para cada tamaño de partícula.	83
Figura 3.21 Curvas de brillo del blanqueo parcial para cada Tstop medido. a) 74 μm , b) 149 μm	86
Figura 3.22 Temperatura máxima (T_m) de las curvas de brillo en función de Tstop para cada tamaño de partícula. a) Muestra A (74 μm), b) Muestra C (149 μm), c) Muestra A y C, (74 y 149 μm) respectivamente.	87

Contenido de tablas

Tabla 1.1 Consumo nacional per cápita de productos cárnicos y pesqueros (kilogramos).	8
Tabla 1.2 Características nutricionales de productos cárnicos y pesqueros (datos por cada 100 gramos de porción comestible) (FAO).....	10
Tabla 1.3 Métodos de conservación de los alimentos.	13
Tabla 1.4 Tipos de radiación de elementos radiactivos.	17
Tabla 1.5 Normas Europeas (CEN) para la detección de productos alimentarios irradiados.	29
Tabla 1.6 Clasificación de defectos de los sólidos.	34
Tabla 1.7 Clasificación de defectos puntuales.	35
Tabla 1.8 Clasificación de minerales en base al anión o grupo aniónico.....	40
Tabla 2.1 Material, equipos y reactivos utilizados en procedimiento experimental.	43
Tabla 3.1 Límite de detección para cada tamaño de partícula, en base a su respuesta TL para cada dosis y a la respuesta TL de la muestra no irradiada.	62
Tabla 3.2 Parámetros cinéticos por levantamiento inicial, para fading en almacenamiento en oscuridad, donde la pendiente (-E/k) fue calculada de la relación $\ln(I)$ en función de $1/T(K)$	69
Tabla 3.3 Porcentaje de decaimiento de la respuesta TL de poliminerales irradiados a 8 Gy, para cada tamaño de partícula.	70
Tabla 3.4 Parámetros cinéticos por levantamiento inicial, para muestras con exposición de luz verde.	74
Tabla 3.5 Parámetros cinéticos por levantamiento inicial, para muestras con exposición de luz blanca.	76
Tabla 3.6 Parámetros cinéticos por levantamiento inicial, para muestras con tratamiento térmico.....	84
Tabla 3.7 Cálculo de los parámetros cinéticos por levantamiento inicial de las curvas de brillo T_m - T_{stop}	88

INTRODUCCIÓN

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, por lo que ha venido a considerarse cada vez más importante como un método alternativo para la conservación de los alimentos. Por tal motivo, es importante disponer de métodos de identificación de los alimentos irradiados. Uno de los métodos aceptados por el Codex Alimentarius ha sido el basado en la emisión luminiscente (termoluminiscencia) de la fracción inorgánica polimineral cuando el alimento ha sido previamente irradiado en algún irradiador gamma comercial.

En este trabajo de tesis, se obtuvo una metodología de laboratorio para separar la fracción inorgánica polimineral del calamar fresco proveniente del Golfo de California (Guaymas, Sonora) México. Se eligen tamaños de partícula menor a 74 μm y entre 74-149 μm , con 6 mg cada una para el control de las muestras. Se identifica el contenido de cuarzo y feldespato del polimineral separado del calamar, por medio de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS), realizado en USAI-FQ. Varias series de muestras polimineral fueron expuestas a distintas dosis de radiación gamma de ^{60}Co en irradiador gamma del Instituto de Ciencias Nucleares (UNAM). Posteriormente, se realizaron medidas de termoluminiscencia (TL) para analizar las propiedades TL de la fracción inorgánica. La obtención de curvas de brillo son indispensables para el estudio de las propiedades dosimétricas de las muestras poliminerales, debido a que se correlacionan con las dosis aplicadas, entre otros factores, como el análisis cualitativo y cuantitativo en las muestras.

Se obtiene la respuesta termoluminiscente de 0.5 a 180 Gy, y se obtuvo un límite de detección TL de 8 Gy de las muestras, de esta forma se puede identificar cuando una muestra ha sido irradiada o no. Así también se realizó la

reproducibilidad de las señales TL a 10 Gy, determinando que las medidas son aceptables durante las primeras 5 lecturas TL.

Se evalúan las señales TL en condiciones de almacenamiento en oscuridad de las muestras irradiadas a 8 Gy, con el objetivo de detectar la posible pérdida TL y evaluar el período de detección al final del almacenamiento, durante un máximo de 7 meses.

Se miden las señales de las muestras irradiadas a 8 Gy ante luz verde y luz blanca analizando la influencia en la disminución y detección de las muestras irradiadas. Se realiza un espectro de la emisión de luz verde y luz blanca para obtener los máximos en el espectro que se encuentra entre las longitudes de onda de 400 a 700 nm.

Se realizaron blanqueos térmicos durante 3 minutos, en muestras irradiadas a 10 Gy en incrementos de temperatura hasta 300°C, para determinar los traslapes de picos TL de las emisiones.

Dado que las curvas de brillo son complejas en su estructura, por la inestabilidad del primer pico, se realiza un blanqueo térmico parcial paulatino llamado T_m - T_{stop} para determinar las contribuciones de los picos relacionados con las trampas en el gap de la fracción mineral.

Se identifican los máximos característicos de las curvas de brillo TL para evaluar los valores de energía de activación (E) y su parámetro de frecuencia (s) referido al escape de las cargas retenidas por trampas en el gap del sólido, mediante el método de levantamiento inicial.

OBJETIVOS

Objetivo general.

Analizar la composición y el comportamiento termoluminiscente de la fracción inorgánica polimineral de calamar (*Dosidicus gigas*) originario del Golfo de California (Guaymas, Sonora) México, irradiados con rayos gamma de ^{60}Co en un irradiador Gammacell-200.

Objetivos específicos.

- Extraer la fracción inorgánica polimineral de calamar (*Dosidicus gigas*) originario de Guaymas, Sonora.
- Analizar dos tamaños de partícula de polimineral (74 y 149 μm) en su comportamiento termoluminiscente.
- Identificar la composición de poliminerales por medio de Microscopía Electrónica de Barrido SEM y EDS.
- Determinar la respuesta TL en función de dosis de irradiación (0.5 a 180 Gy) para cada tamaño de partícula, y definir el intervalo lineal de la respuesta a la dosis.
- Obtener el límite de detección TL para cada tamaño de partícula.
- Analizar las curvas de brillo de las muestras irradiadas y de muestras no irradiadas, dando lugar a la emisión TL de trampas profundas por efecto de la radiación natural.
- Determinar la reproducibilidad de la respuesta TL en las muestras a 10 Gy en un ciclo completo de medición.
- Obtener el decaimiento de las señales TL de las muestras irradiadas a dosis de 8 Gy almacenadas hasta un periodo de 7 meses.

- Examinar el efecto sobre la TL de las muestras previamente irradiadas y expuestas a luz verde (529 nm), en intervalos de tiempo hasta 3 horas, y ante luz blanca (desde 400 a 700 nm) hasta 24 horas.
- Analizar los efectos térmicos sobre las muestras después de haber sido irradiadas y con un borrado térmico de 3 minutos, en el intervalo de 25°C a 300°C.
- Estudiar la distribución de las trampas que dan lugar a la TL con borrados térmicos usando el método de T_m - T_{stop} .
- Determinar los parámetros cinéticos termoluminiscentes (E y s) de las curvas de brillo para determinar el comportamiento TL de las muestras.

HIPÓTESIS

La fracción inorgánica del calamar (*Dosidicus gigas*) originario de Guaymas, Sonora, puede contener cuarzo y feldespatos los cuales tienen propiedades termoluminiscentes. Esta puede usarse en el control de calidad para la detección e identificación de alimentos expuestos a radiación ionizante gamma, aún considerando las condiciones externas como el almacenamiento y la exposición a la luz.

Si la fracción inorgánica tiene propiedad termoluminiscente adecuada podría ayudar a una regulación en México para definir un método basado en el fenómeno TL para la detección de los alimentos que están siendo procesados por radiación en el país.

Capítulo 1. MARCO TEÓRICO

1.1 CALAMAR GIGANTE (*Dosidicus gigas*).

En la estructura y desarrollo del sector pesquero del Golfo de California, en el Pacífico mexicano, una de las pesquerías que más ha llamado la atención es la del calamar gigante (*Dosidicus gigas*). Ello se explica por la creciente importancia de los volúmenes de captura total de esa pesquería, representando una fuente significativa de empleos e ingresos en la región (Luna, 2006).

El calamar gigante (*Dosidicus gigas*) es un molusco marino cefalópodo que pertenece a la familia *Ommastrephidae* (Luna, 2006), y es la especie que constituye la única pesquería de calamar con un importante desarrollo en el Pacífico norte de México (entre 22° y 28° latitud Norte, 109° y 114° longitud Oeste), que cubre desde Baja California, Sonora, Sinaloa y Nayarit (Figura 1.1) (SAGARPA, 2010).

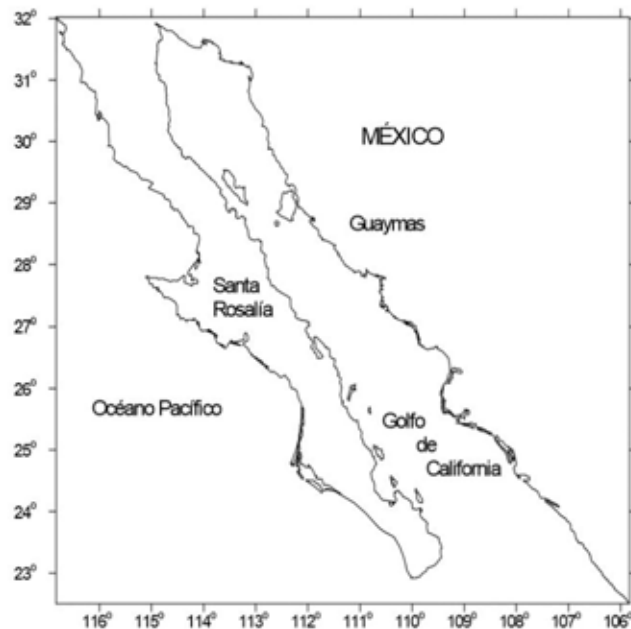


Figura 1.1 Zonas de pesca del calamar gigante en el Golfo de California.

México es el segundo productor de calamar gigante en el mundo, con capturas anuales superiores a 50,000 toneladas en los últimos años (figura 1.2). Estos grandes volúmenes de abundancia han permitido la recuperación económica de algunas regiones costeras por la oferta de empleos directos e indirectos, constituyendo además, en Sonora, la principal pesquería alternativa durante la época de veda de camarón (SAGARPA, 2010).

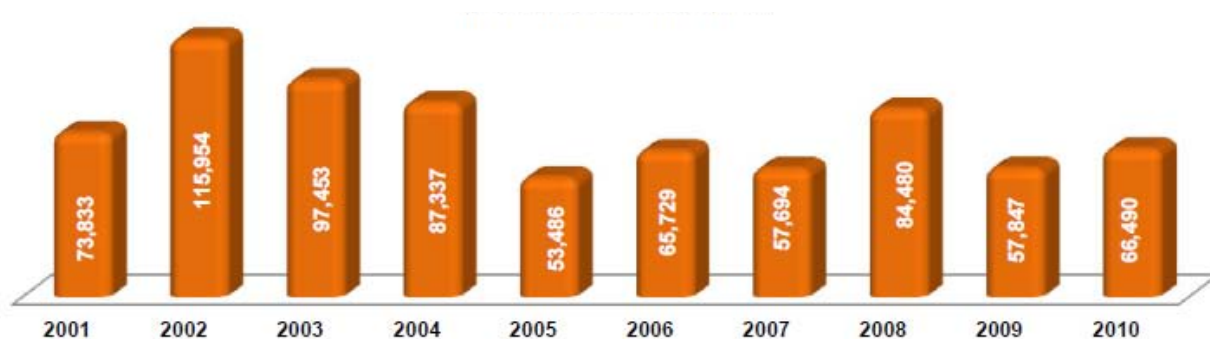


Figura 1.2 Capturas anuales de calamar gigante (*Dosidicus gigas*) en el Golfo de California (toneladas) (Anuario Estadístico 2010).

El impulso de esa pesquería está fuertemente asociado con la demanda externa, particularmente con la evolución de los mercados asiáticos, mercados con un patrón de consumo que incluye cantidades importantes de calamar gigante. Así, las capturas y su importancia económica están regidas por la dinámica de las exportaciones mexicanas a los mercados asiáticos, principalmente el coreano (SAGARPA, 2010).

El calamar gigante se explota en forma comercial en México y su captura se registra de manera oficial; la captura se realiza en el Golfo de California (fig. 1.3), y se descarga en los puertos de Mazatlán Sinaloa; Santa Rosalía Baja California Sur, y Guaymas Sonora.



Figura 1.3 Participación porcentual de la captura de calamar en las principales entidades en 2010.

El atractivo comercial del calamar gigante radica en su gran abundancia, en la calidad y contenido nutritivo de su carne. Sin embargo, el consumo nacional de calamar es bajo a pesar de las características mencionadas (Tabla 1.1) y de su bajo precio, debido a que ha sido poco difundido, falta de costumbre, desconocimiento de sus características nutricionales y de las formas de preparación (Luna, 2006).

Tabla 1.1 Consumo nacional per cápita de productos cárnicos y pesqueros (kilogramos).

Año	Productos pesqueros	Calamar	Pollo	Res	Cerdo
1997	13.0	0.7	17.0	15.5	12.0
1998	10.7	0.2	18.7	16.3	12.7
1999	11.2	0.3	20.0	16.4	13.1
2000	12.5	0.4	20.6	16.3	13.7
2001	12.2	0.4	21.8	16.5	15.1
2002	11.5	0.7	n.d	n.d	n.d

En general, el producto se exporta como materia prima con poco valor agregado y a bajo precio. Sin embargo, actualmente existe potencial en el mercado nacional

para fomentar el consumo del calamar gigante, el cual se esta introduciendo paulatinamente como sustituto de otras especies marinas, entre las que destaca el pulpo y el adulón.

El calamar por su volumen se encuentra posicionado en el lugar 5 de la producción pesquera en México; y por su valor, en el lugar 18. Es importante considerar que es una especie de capturas intermitentes debido a los diversos factores que existen para su desarrollo y reproducción. En las exportaciones se encuentra en el lugar número 9 de las especies pesqueras, siendo China, Filipinas España, Japón, Venezuela y Corea sus principales destinos (SAGARPA, 2010).

1.1.1 Características nutricionales en calamar gigante (*Dosidicus gigas*).

Algunas de las razones de la importancia del aprovechamiento del calamar gigante, y en general de los moluscos, son sus características nutricionales, tiene un bajo contenido de grasas y un elevado valor nutritivo, que se atribuyen principalmente a sus componentes químicos, entre los que destacan proteínas como la albúmina, colágeno, vitaminas del complejo B, ácido Omega-3, y minerales como el fósforo, que pueden ser variables en función de la edad del calamar, madurez, e incluso sitio y temporada de captura, además puede aprovecharse un 75% del cuerpo como alimento (Luna, 2006; SAGARPA, 2010).

De acuerdo con los datos presentados en Tabla 1.2, el calamar gigante aporta, entre otros elementos, una cantidad de proteínas similar a la de los productos cárnicos de consumo generalizado como el pollo, la res y el cerdo. Tiene, además, una baja cantidad de calorías y un bajo contenido de grasas y de ácidos grasos saturados en comparación con los productos cárnicos presentados en la misma tabla.

Tabla 1.2 Características nutricionales de productos cárnicos y pesqueros (datos por cada 100 gramos de porción comestible) (FAO).

	Calamar	Pulpo	Pollo	Res	Cerdo
Agua (g)	81.0	84.8	68.6	71.6	47.8
Proteínas (g)	16.4	12.6	20.2	20.4	13.4
Grasas (g)	1.1	1.0	11.1	6.3	37.8
Cenizas (g)	1.5	1.6	1.4	0.7	-
Carbohidratos totales (g)	0.0	0.0	-	0.5	-
Carbohidratos disponibles (g)	0.0	0.0		0.5	
Energía (kcal)	76	59	167	142	180
Ácidos grasos saturados (g)	0.3	-	3.2	2.5	13.8
Ácidos grasos monoinsaturados (g)	0.2	-	0.6	-	16.2
Ácidos grasos poliinsaturados (g)	0.5	-	2.1	-	3.6
Colesterol (mg)	-	-	67	62	74
Sodio (mg)	-	89	65	63	44
Potasio (mg)	-	274	204	358	244
Calcio (mg)	12	39	11	6.0	5.0
Fósforo (mg)	119	109	196	179	-
Hierro (mg)	0.5	2.5	0.8	2.3	0.7
Zinc (mg)	4.0	1.7	0.9	4.4	1.6
Vitamina A Equiv. Totales (µg)	-	-	39	6.0	2.0
Tiamina (mg)	0.02	0.02	0.06	0.11	0.57
Riboflavina (mg)	0.12	0.07	0.09	0.19	0.21
Niacina (mg)	-	1.3	8.9	3.6	3.9

El calamar gigante es una especie marina que ha sido utilizada en el mercado nacional con un 89% que se destina a la exportación, quedando solo el 11% en el mercado nacional, en donde se comercializa principalmente fresco, congelado y precocido (Salinas, 2003).

Además, se han presentado diversas problemáticas que indican la necesidad de realizar investigaciones sobre este recurso; el deterioro de grandes producciones a través de los años ha provocado pérdidas económicas de inversionistas nacionales y extranjeros por la falta de estudios actualizados que permitan plantear estrategias de manejo adecuadas para la regulación de la pesquería y su preservación.

Como se ha señalado, el calamar es un producto con importantes características nutricionales y que tiene un bajo precio; no obstante, el consumo nacional aun es bajo. Por ello se considera necesario promover el consumo de calamar gigante así como implementar las técnicas de conservación de este producto.

Un gran reto, es darle valor agregado en cuanto al grado de sanitización del producto, que evitaría su pérdida y además generaría más empleos. Aunque la demanda es grande, se desperdicia enormemente por falta de conservación y sanitización.

1.2 CONSERVACIÓN DE ALIMENTOS

La seguridad de los alimentos es una preocupación constante en todo el mundo. Las crisis alimentarias y las intoxicaciones causadas por alimentos que afectan a un gran número de consumidores lógicamente generan alarma, el esfuerzo que se está realizando para conocer y controlar los diferentes factores que pueden comprometer la seguridad de los alimentos es enorme (Jaime, 2010).

En la antigüedad, los avances en la conservación de los alimentos fueron muy limitados y casi siempre ligados a secretos familiares. Actualmente hay una serie de avances científicos que condicionaron en gran medida la tecnología de los alimentos y de su conservación.

Los principales procesos en el deterioro de los alimentos son causados por factores del medio ambiente tales como la temperatura, humedad, oxígeno y la luz, ya que pueden ser la razón de varios mecanismos de reacción que pueden desembocar al deterioro de los alimentos, provocando el rechazo por parte de los consumidores .

Los diferentes métodos para la conservación de los alimentos evitan alteraciones que cambian la composición, sabor, textura, apariencia e inocuidad de los mismos. En la Tabla 1.3 se muestran las distintas técnicas que en los últimos años se han utilizado para garantizar la seguridad e inocuidad de los alimentos.

La necesidad de aumentar la seguridad de los alimentos, unida a la demanda de los consumidores para que los alimentos sean más “naturales y frescos”, con menor tratamiento tecnológico, mejor calidad nutricional y con una vida útil relativamente larga, está determinando que se modifique la forma de aplicar algunas de las técnicas de conservación tradicionales y que progresivamente surjan nuevas tecnologías (Jaime, 2010).

Tabla 1.3 Métodos de conservación de los alimentos.

Frío	Refrigeración	
	Congelación	
Calor	Escaldado	
	Pasteurización	
	Esterilización	
Modificación de la cantidad de agua	Deshidratación	
	Liofilización	
	Concentración	
Métodos químicos	Adición de sales	Salazón
		Curado
	Componentes del humo	Ahumado
	Acidificación	Encurtido
		Escabeches
		Marinada
	Adición de azúcar	Glaseado
	Fermentación	Alcohólica
		Acética
		Butírica
Conservantes químicos	Aditivos	
Nuevas Tecnologías	Radiaciones	Ionizantes
		No ionizantes
	Altas presiones	
	Campos eléctricos	
	Campos magnéticos	

1.2.1 Calidad alimentaria.

La calidad alimentaria viene definida por una serie de características de los productos alimenticios como la vida útil, la comodidad, la calidad nutricional, el

precio, la calidad sensorial y los aspectos saludables, entre otras, y por supuesto la seguridad alimentaria.

Los alimentos son perecederos y por lo tanto, se alteran y deterioran, hasta que dejan de ser adecuados para su uso, o no cumplen ya con las expectativas del consumidor. Por tanto, se puede definir la vida útil de un alimento, como el tiempo en el que las características generales de los alimentos se mantienen óptimas para satisfacer las expectativas del consumidor.

Los alimentos se pueden alterar por agentes físicos, como pueden ser golpes, aplastamientos, roturas; cambios de temperatura, quemaduras por frío, pérdidas de humedad que implican desecaciones, retrogradación del almidón que produce modificaciones severas de textura; agentes químicos, que implican reacciones químicas que cambian las características de los alimentos, como pueden ser reacciones químicas no catalizadas por enzimas, como las reacciones de Maillard que producen pardeamiento no enzimático, o formación de compuestos amargos, y alteraciones mediadas por reacciones enzimáticas. Finalmente, los agentes microbiológicos pueden alterar los alimentos cuando crecen de manera abundante sobre ellos, de tal manera que se considera que un alimento está alterado y no se puede consumir cuando la población bacteriana patógena ya ha proliferado.

De esta forma, es de suma importancia que los productos alimenticios cuenten con todas las características sensoriales, sanitarias y nutricionales para que sea aceptado por parte del consumidor.

No obstante, se entiende por seguridad alimentaria al conjunto de medidas que habría que tomar para minimizar el riesgo de ingerir productos alimenticios que presenten algún peligro que pueda causar un efecto adverso en la salud del consumidor a corto o a largo plazo (Rovira, 2010).

1.3 RADIACIÓN IONIZANTE

La radiación es la emisión y propagación de energía a través del espacio o de un medio material en forma de ondas, y dicha radiación se clasifica de acuerdo a la frecuencia (Fig. 1.4) (Calderón, 2000).

La radiación ionizante se refiere a la radiación con suficiente energía libre por el choque de electrones de un átomo. Las partículas alfa, beta, rayos γ y los rayos X son todas las formas de radiación ionizante (Bryan, 2009).

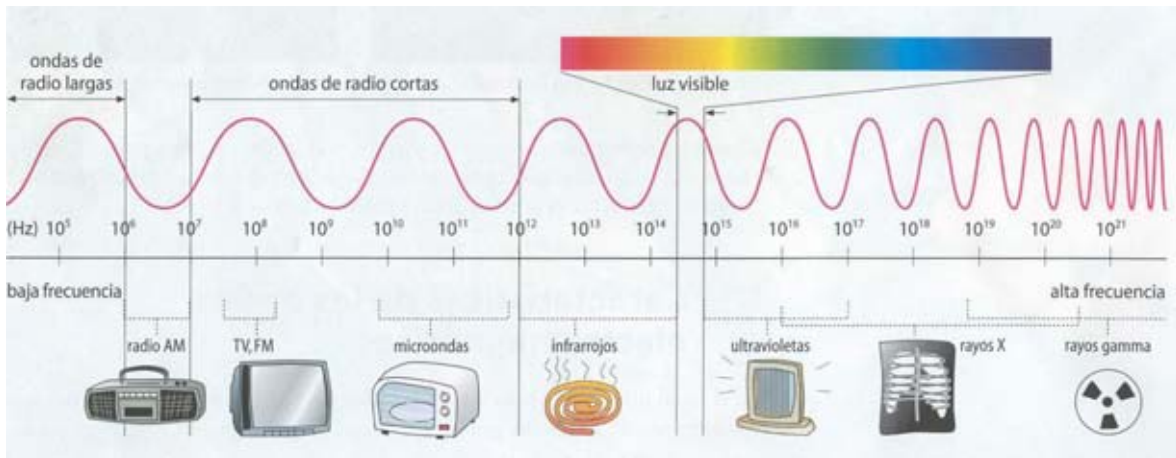


Figura 1.4 Espectro electromagnético

1.3.1 Isótopos

Con excepción del hidrógeno (1_1H), todos los núcleos contienen dos tipos de partículas fundamentales, los protones y los neutrones, y su cantidad de dichas partículas pueden identificar a los átomos, debido a que establecen el número atómico y el número de masa.

El número atómico (Z) representa los protones en el núcleo del átomo de un elemento. En un átomo neutro el número de protones es igual al número de electrones, de manera que el número atómico también indica la cantidad de electrones presentes en un átomo. El número de masa (A) es el total de neutrones

y protones presentes en el núcleo de un átomo de un elemento. El número de neutrones en un átomo es igual a la diferencia entre el número de masa y el número atómico (A-Z).

No todos los átomos de un elemento determinado tienen la misma masa. La mayoría de los elementos tiene dos o más isótopos, que son átomos que tienen el mismo número atómico pero diferente número de masa, es decir tienen el mismo número de protones, y distinto número de neutrones. Por ejemplo el Cobalto tiene isótopos con masa atómica desde 53 al 64 con distintas vidas medias.

Algunos isótopos pueden ser estables y existir como tales, mientras que otros tienen tendencia a variar su contenido en protones y neutrones por lo que son inestables, y espontáneamente emiten partículas o radiación electromagnética. A este fenómeno se le llama radiactividad, donde se describe la emisión espontánea de partículas (alfas, betas) o fotones (rayos X, gammas) (Chang, 2010).

La velocidad de desintegración radiactiva, llamada también decaimiento, es el tiempo requerido para que átomos radiactivos se transformen en otro elemento. Cuando un elemento radiactivo se transforma en otro, emite un tipo de energía o partícula sobre la materia, en donde está puede absorber parte de esa energía que está implicada en el suceso y de esta forma se determina su vida media. Como ejemplo de vida media de elementos radiactivos se encuentra el ^{137}Cs que tiene una vida media de 30 años, ^{40}K de 1.83×10^9 años y para el ^{60}Co es de 5.27 años y dado que tiene una transición vía emisión beta negativa los átomos desintegrados pasan a ser ^{60}Ni (Navarrete, 1995, Calderón, 2000).

La desintegración o descomposición de las sustancias radiactivas, produce tres tipos de rayos diferentes (Tabla 1.4). Los rayos alfa (α) o partículas α constan de partículas cargadas positivamente, los rayos beta (β), o partículas β , son electrones, por tanto, constan de carga negativa. Un tercer tipo de radiación consta de rayos de alta energía, llamados rayos gamma (γ) y resultan por transiciones nucleares (Bryan, 2009)

Tabla 1.4 Tipos de radiación de elementos radiactivos.

Partículas alfa	Constituidas por el aglutinamiento de dos protones y dos neutrones.
Partículas beta	Electrones moviéndose a alta velocidad.
Rayos gamma	Cuantos de energía electromagnética moviéndose a la velocidad de la luz.

La utilidad que brindan los isótopos depende de sus propiedades, en general el tipo de radiación, la energía que emiten y su vida media, por lo que se utilizan en varias áreas como en ecología, medicina, agricultura, industria, biología y en la conservación de alimentos.

1.3.2 Interacción de rayos gamma con la materia.

El modo de interacción de los rayos X y γ con la materia es el mismo en esencia, difiriendo solamente en la cantidad de energía que disipan en la materia al ser absorbidos. Los tres mecanismos de interacción de la radiación electromagnética con la materia son: el efecto fotoeléctrico, efecto Compton y producción de pares (Fig. 1.5).

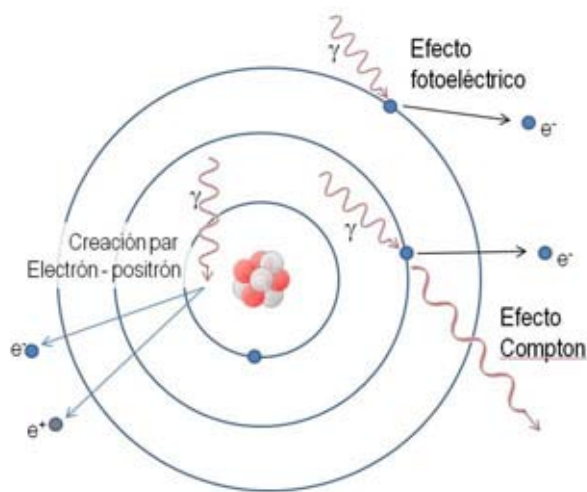


Figura 1.5 Interacción de radiación ionizante con la materia.

El efecto fotoeléctrico se produce cuando el fotón interacciona con la materia como un paquete de energía que es completamente absorbido. Este efecto tiene lugar cuando se trata de radiaciones electromagnéticas de baja energía. Como resultado de la energía absorbida, un electrón (fotoelectrón) es lanzado fuera del átomo con cierta energía, y a su vez, el fotoelectrón pierde energía causando la producción de pares iónicos (Fig. 1.6 a). La vacante orbital es ocupada por otro electrón proveniente de órbitas exteriores, es decir, de niveles de energía superiores, emitiéndose un rayo X con una energía específica. Esta energía puede ser transferida a otro electrón en una órbita cercana al núcleo con un nivel bajo de energía, mismo que es lanzado del átomo y se conoce como electrón Auger (Fig. 1.6 b) (Navarrete, 1995).

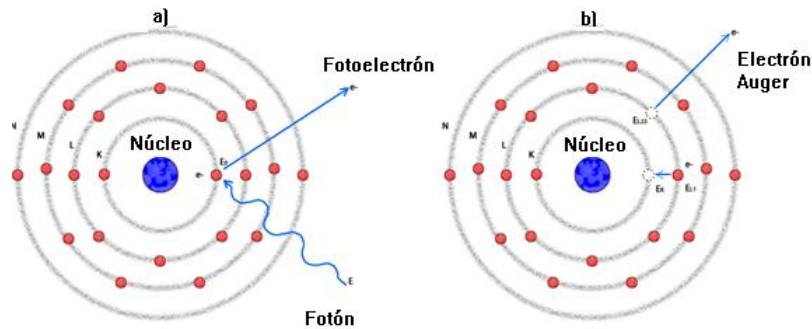


Figura 1.6 Efecto fotoeléctrico. a) Producción de fotoelectrón. b) Producción de electrón Auger.

El efecto Compton ocurre cuando un rayo gamma tiene una mayor energía que en el efecto fotoeléctrico, y esta energía no es absorbida completamente.

Las longitudes de onda de los rayos gamma pueden ser medidas por medio de la dispersión de Compton (Fig. 1.7), en donde se explica la colisión entre el fotón y un electrón. Compton concluyó que el desplazamiento de la longitud de onda aumentaba con el ángulo de dispersión, y el fotón dispersado tiene una energía más baja y por lo tanto una mayor longitud de onda.

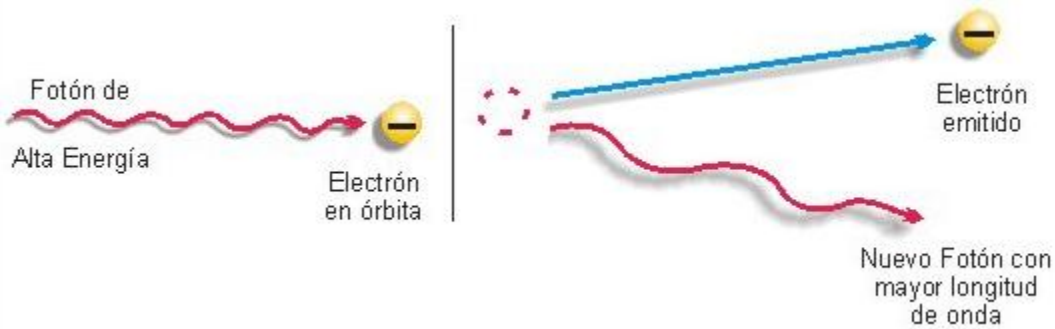


Figura 1.7 Dispersión de Compton.

Si el electrón lanzado pertenece a una órbita cercana al núcleo de bajo nivel energético, tendrá lugar la emisión de rayos X o electrón Auger, de igual manera que en el efecto fotoeléctrico antes descrito.

La producción de pares ocurre cuando la energía del rayo gamma incidente es muy alta, y al ser absorbida dicha energía por la materia se transforma en masa y produce dos partículas β , una negativa (negatrón) y otra positiva (positrón) (Fig. 1.5). El negatrón causa ionización y el positrón existe hasta que interacciona con otro electrón para aniquilar el par, produciéndose dos rayos gamma de 0.51 MeV cada uno, conocidos como radiación de aniquilación (inverso de la producción de pares) (Navarrete, 1995).

La absorción de la energía producida por rayos gamma, depende del grosor del material absorbente, es decir, existe una relación entre el flujo de rayos gamma que pasa a través de la materia y el número de radiaciones detectadas, que decrece exponencialmente con el espesor del material.

1.3.3 Radiación en la naturaleza.

En la naturaleza existe un gran número de isótopos inestables y estables, por lo que es una fuente de radiactividad importante, la cual está ligada a un tipo de radiación denominada cósmica, proveniente del Universo.

La radiación natural proviene de la desintegración de isótopos radiactivos en la corteza terrestre y de la radiación cósmica. La radiación cósmica primaria es aquella que se origina en el espacio exterior; está constituida por protones y partículas alfa de energía muy elevada. Al pasar a través de la atmósfera interactúa con elementos presentes en ésta, y como consecuencia se originan rayos gamma, electrones, neutrones, mesones y otras partículas energéticas, cuyo conjunto constituye lo que se conoce con el nombre de radiación cósmica secundaria (Fig. 1.8) (Bulbulian, 2003).

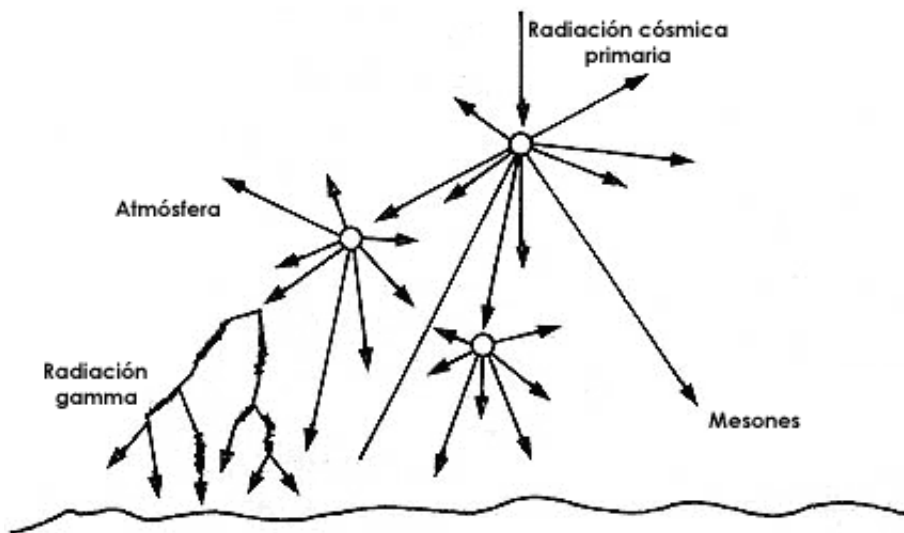


Figura 1.8 Radiación cósmica y constituyentes al interactuar con la atmósfera.

Los elementos radiactivos naturales se encuentran distribuidos en forma uniforme en las rocas y suelos de la corteza terrestre, la cual está constituida principalmente por basalto y granito. La radiación que proviene de la desintegración de los isótopos es arrastrada por agua o algún otro fluido para migrar hacia la superficie

terrestre y pasar finalmente a la atmósfera. Existen regiones en las que, por distintas causas geológicas y geoquímicas, las concentraciones de elementos radiactivos son altas, en donde comúnmente son de uranio y torio.

La radiación interna es aquella que proviene de las sustancias radiactivas presentes en los alimentos, agua y aire, las cuales al entrar en contacto con el ser humano es absorbida en los tejidos vivos. En la Figura 1.9 se muestra el porcentaje de cada tipo de radiación presente en la atmósfera y por causa natural los seres humanos estamos expuestos a este tipo de radiación.

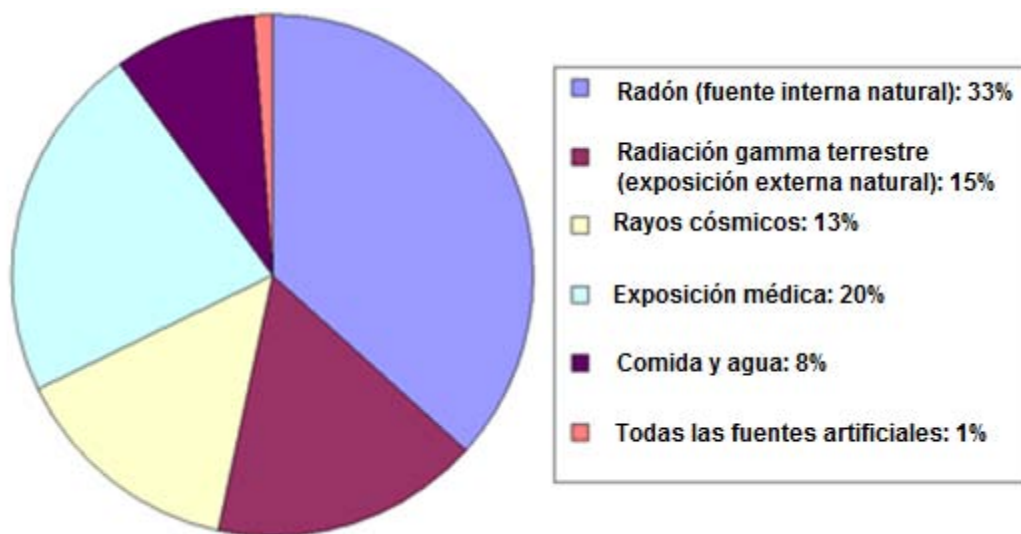


Figura 1.9 Contribución de la exposición a radiaciones ionizantes artificiales y naturales en humanos.

1.4 ALIMENTOS IRRADIADOS

La irradiación de alimentos ha venido siendo considerada desde prácticamente su inicio como un método alternativo para la conservación de alimentos. Esta técnica de conservación consiste en la exposición de éstos a la acción de la radiación ionizante proveniente de una fuente permitida para tal efecto.

Cuando el alimento se expone a la radiación ionizante, parte de esa energía es absorbida; a ésta se le conoce con el nombre de dosis absorbida. Sus unidades son Gy y representa la absorción de un Joule por kg de materia. La radiación emitida por una o varias fuentes radiactivas por unidad de tiempo se le conoce con el nombre de tasa de dosis (Calderón, 2000).

La irradiación de alimentos se ha propuesto por la Organización Mundial de la Salud (OMS) como medida para reducir la incidencia de enfermedades transmitidas por alimentos, que afectan la salud y productividad de la mayoría de los países, constituyendo uno de los problemas de salud pública más extendidos en el mundo contemporáneo (NOM-033-SSA1-1993).

1.4.1 Antecedentes de la irradiación de alimentos.

Los métodos de conservación de los alimentos han variado a lo largo del desarrollo de la tecnología. La irradiación es un método eficaz para conservar la calidad de los alimentos ya probado por numerosos países con sus propios productos.

En 1970 se crea el “I Proyecto en el Área de la Irradiación de Alimentos” con el único fin de facilitar y promover la investigación sobre la irradiación de alimentos en el mayor número de países posible.

Bajo el patrocinio de la IAEA (International Atomic Energy Agency) en Viena, la FAO (Food and Agriculture Organization) y la OECD (Organization for Economic Cooperation and Development) y más tarde la WHO (World Health Organization),

24 países unieron sus esfuerzos para comenzar estudios serios que permitieron establecer los horizontes y límites de la irradiación de los alimentos.

Los resultados obtenidos en el desarrollo de este proyecto internacional, fueron evaluados a lo largo de numerosas reuniones científicas por diversos Comités de expertos de las mencionadas organizaciones FAO/IAEA/WHO (OMS). Finalmente, en noviembre de 1980 este Comité de Expertos concluye que la “irradiación de cualquier tipo de alimento hasta una dosis máxima de 10 kGy no presenta riesgo para la salud humana”. El Comité también concluye que tal tratamiento no plantea especiales problemas nutricionales y/o microbiológicos (Calderón, 2000).

1.4.2 Radiación como método de conservación.

El principal propósito de someter los alimentos a radiación ionizante, es mantener a estos con una calidad apta para el consumo humano, debido a que se disminuyen potencialmente los riesgos que los alimentos pueden causar por el deterioro provocado por microorganismos y plagas durante el almacenamiento.

La capacidad de la radiación para inactivar microorganismos ha sido la principal razón del uso de la irradiación de alimentos. La radiación ha mostrado ser un medio efectivo de destrucción tanto de bacterias patógenas como no patógenas, así como también de parásitos y, en un menor grado, de virus.

El efecto que produce la radiación sobre los microorganismos es el daño por colisión directa del fotón de energía o electrón con el material genético o causado por una molécula adyacente que reacciona con el material genético, lo que evita la multiplicación o la mayoría de las funciones celulares del microorganismo.

Además de los efectos sobre el material genético, la radiación produce una variedad de efectos sobre los otros componentes de la célula. La aplicación de la radiación a la célula da como resultado la interacción directa e indirecta con los componentes celulares tales como las membranas, enzimas y componentes del plasma. Estas interacciones pueden tener el potencial de ser letales a la célula,

pero en la mayoría de los casos no lo sería a menos que también existiera daño sobre el material genético (Molins, 2001).

En México aún no existe una cultura por la cual pueda ser aceptado el término de “alimento irradiado”, sin embargo, se deben buscar alternativas para la disminución de enfermedades transmitidas por los alimentos. Si bien ya se mencionó que irradiar alimentos es un método alternativo de conservación para prevenir dichas contaminaciones, sería recomendable que este método se implementara a más industrias de alimentos para obtener productos seguros sin afectar las características sensoriales del producto ni causar efectos adversos a la salud de los consumidores.

Los efectos de la radiación sobre carbohidratos, grasas y proteínas tienden a aumentar con el incremento de la dosis de radiación, pero incluso en el intervalo de 10 a 50 kGy, estos efectos son tan pequeños y poco evidentes. Además se ha demostrado que no se generaran efectos toxicológicos en dosis permitidas en alimentos (Calderón, 2000).

El control de esta técnica debe comenzar en la planta de irradiación. Se debe de asegurar que la técnica se usa correctamente y que las dosis aplicadas han sido las adecuadas. La dosis absorbida por un alimento se determina utilizando productos naturales o sintéticos, sólidos o líquidos, cuya respuesta a la radiación es conocida. A estos productos se les conoce con el nombre de dosímetros. Los dosímetros representan la variación lineal de una propiedad física con la dosis absorbida, por lo que son utilizados en la detección de alimentos irradiados (Calderón, 2000).

1.4.3 Irradiación de pescados y mariscos.

Los productos acuáticos o de pesca son una fuente importante y básica de proteínas, pero tienen una vida comercial relativamente corta a menos que se congelen lo más pronto posible después de ser capturados. La vida comercial de los productos marinos frescos, congelados y procesados se puede ampliar

mediante la irradiación, además de un envasado adecuado, y los programas de Análisis de Peligros y Control de Puntos Críticos (HACCP) y todas las buenas prácticas en la manipulación de estos productos.

Dependiendo del producto y de la utilización deseada, la efectividad del procesado por irradiación se puede incrementar en combinación con otros tratamientos tales como el calor, congelación y el uso de conservadores (Molins, 2001).

Para mejorar las propiedades de almacenamiento en frío de pescados y mariscos, basta con un tratamiento medio de una dosis de 1 a 3 kGy, en donde hay una reducción de poblaciones de microorganismos capaces de crecimiento a temperaturas bajas (Calderón, 2000).

Aproximadamente 20 países han aprobado varias aplicaciones y dosis para diferentes productos marinos. Del total de alimentos irradiados en el mundo (2005), solo el 8% (33,000 t) pertenece al grupo de carnes y productos marinos, mientras que las especies y vegetales secos (186,000 t) son el grupo de alimentos que con mayor frecuencia se han sometido a radiación ionizante para su conservación (Kume, 2009).

El futuro de la irradiación de los alimentos marinos es en gran parte una cuestión de oferta y demanda. Depende de la industria para invertir y poder ofrecer al consumidor un producto con valor añadido a un nivel más alto de calidad y seguridad (Molins, 2001).

1.5 FUENTES DE RADIACIÓN

Las fuentes de radiación que están permitidas para su utilización en el procesado de alimentos son los rayos gamma producidos a partir de ^{60}Co (1.17 y 1.33 MeV) y de ^{137}Cs (0.662 MeV), máquina generadora de haces de electrones (máx. 10 MeV), y rayos X (máx. 5 MeV) (Codex Stan 106-1983).

El ^{60}Co es el isótopo más utilizado para la radiación gamma de alimentos, debido a su energía y penetración, y se logra un mejor campo de irradiación. Sin embargo, el ^{137}Cs tiene la ventaja de tener una vida media más larga que el ^{60}Co , 30 años del cesio respecto de 5.27 años del cobalto. El ^{60}Co se produce en un reactor nuclear mediante el bombardeo de neutrones de barillas de ^{59}Co altamente refinadas, mientras que el ^{137}Cs se produce como resultado de la fisión de uranio y puede ser recuperado como un subproducto de un reprocesado del combustible nuclear. Ambos emiten rayos gamma pero de diferente energía con alto poder de penetración que se pueden utilizar para tratar alimentos a granel o en su envasado final (Molins, 2001; Ramos, 2004).

El suministro de ^{60}Co en el mundo está limitado y un aumento significativo en la comercialización de la irradiación de alimentos podría dar como resultado una carencia, además de aumentar el precio de las fuentes disponibles. La preocupación del consumidor con respecto a los materiales radiactivos, han creado un medio favorable para el desarrollo de máquinas de haz de electrones y rayos X para el tratamiento de alimentos con radiación ionizante.

Los haces de electrones o de rayos X son relativamente nuevos en la radiación de alimentos. El haz producido por electrones para esterilizar o ionizar depende de la dosis deseada. La ventaja con los aceleradores es que no se tiene el problema de residuos radiactivos que requieran de un cementerio nuclear para su depósito final y salvaguardar el medio ambiente. Al usar filtros de plomo en el haz de salida de los electrones, se logran emisiones de rayos X que pueden utilizarse para la irradiación, aunque la eficiencia es baja. La ventaja es que la penetración de los rayos X alcanza la misma penetración que rayos gamma del ^{60}Co , además de que

el proceso se vuelve rápido, seguro en su manejo y se puede adecuar a líneas de producción (Ramos, 2004).

La elección de los equipos también depende de la dosis que se requiera en el proceso, así como el tipo de productos o materiales que se irradiarán en la instalación, además de considerar el costo por dosis y los ajustes de los costos del proceso de irradiación, la recuperación del capital invertido, los salarios, etc. Normalmente, la irradiación con fines comerciales de productos alimenticios tiene lugar en plantas construidas especialmente para tal fin y, aunque con variaciones de diseño, todas están protegidas con grandes medidas de seguridad.

1.6 LEGISLACIÓN DE LA RADIACIÓN APLICADA EN ALIMENTOS

Los países influidos por la aceptación de la irradiación, adoptaron en 1983 límites de referencia en la irradiación de los alimentos recomendados por la Comisión del Código Alimentario (Codex Alimentarius Commission) en forma de una norma de carácter mundial llamada CODEX STAN 106-1983 (*General Standard for Irradiated Foods*).

La Comisión del Codex (que depende de la FAO y OMS) emitió un Protocolo General para Alimentos Irradiados con el fin de facilitar prácticas seguras y proteger la salud del consumidor en el proceso de irradiación comercial de los alimentos. En la Comisión del Codex Alimentarius participan más de 150 gobiernos. El Joint Expert Committee on Food Irradiation (JECFI) que depende de la FAO, OMS y la IAEA evaluó datos disponibles de 1964 a 1980 y concluyó que en una dosis promedio de hasta 10 kGy no se presentan peligros toxicológicos en el consumo de los alimentos, así como tampoco problemas nutricionales y microbiológicos.

La Comunidad Europea (CE), estableció un programa para desarrollar métodos para identificar los alimentos irradiados. En 1996 el Comité Europeo de Estandarización (CEN) adoptó cinco Normas Europeas para la detección de alimentos irradiados y se describen en el Tabla 1.5 (Molins, 2001).

Tabla 1.5 Normas Europeas (CEN) para la detección de productos alimentarios irradiados.

Número	Tema de la norma
EN1784	Productos alimentarios – detección de alimentos irradiados conteniendo grasa, análisis de hidrocarburos con cromatografía de gases.
EN1785	Productos alimentarios – detección de alimentos irradiados conteniendo grasa, análisis de 2-alkilciclobutanonas con cromatografía de gases/espectrometría de masas.
EN1786	Productos alimentarios – detección de alimentos irradiados conteniendo hueso, método por espectroscopia ESR
EN1787	Productos alimentarios – detección de alimentos irradiados conteniendo celulosa, método por espectroscopia ESR
EN1788	Productos alimentarios – detección de alimentos irradiados de los que se pueden aislar silicatos minerales, método por termoluminiscencia.

En México se cuenta con la Comisión Nacional de Seguridad Nuclear y Salvaguardias (CNSNS), que es un órgano desconcentrado de la Secretaría de Energía, con funciones asignadas por la Ley Reglamentaria del Artículo 27 Constitucional en Materia Nuclear que la crea, además responde a compromisos y requerimientos internacionales en las áreas de seguridad nuclear, radiológica y física, así como salvaguardias, pero no contempla el control y supervisión de las dosis que se imparten a los alimentos y tampoco los métodos de detección. Así tampoco lo hace la Secretaría de Salud, generándose una laguna normativa.

En México, actualmente no existe una norma que defina el proceso de radiación y los métodos de detección de los alimentos que están siendo esterilizados por radiación en los irradiadores gamma en el país, por lo que México debería adecuarse a los cambios tecnológicos para la aceptación de esta técnica así como definir las dosis existentes en la norma NOM-033-SSA1-1993 para alimentos mexicanos, esta norma fue cancelada a partir del año 2005 (ININ, 2005) a pesar de que están funcionando los irradiadores comerciales en México que irradian todo tipo de producto comestible.

Los alimentos irradiados deben de ser etiquetados de acuerdo a las legislaciones internacionales, para que los consumidores sean capaces de diferenciar entre alimentos irradiados y no irradiados (Fig. 1.10), es por ello la importancia de establecer en nuestro país una norma donde se describan las técnicas y especificaciones necesarias que deben tener los alimentos irradiados, además de romper con las opiniones negativas de los consumidores acerca de la radiación en los alimentos y de esta forma obtener productos con una mayor calidad.



Figura 1.10 Símbolo internacional de RADURA indicativo de que el alimento ha sido irradiado, el cual se coloca cerca del nombre del producto (CODEX STAN 1-1985).

1.6.1 La radiación en México.

En México existen 3 irradiadores comerciales: del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ), el de Tepeji del Rfo (Hidalgo) y en Matehuala (San Luis Potosí), y uno más de tipo semi-industrial Gamabeam 651PT de alberca profunda instalado en el ICN-UNAM principalmente para fines de investigación.

En 1967 la UNAM adquirió el primer irradiador autoblandado Gammacell-200 para apoyo en la investigación. En la Unidad de Irradiación y Seguridad Radiológica (ICN-UNAM) se realiza investigación básica y aplicada en los efectos de la radiación ionizante y no ionizante en la materia, y mantiene la vinculación con la industria e instituciones para apoyar con cursos especializados en el área para beneficio de la sociedad.

También se desarrollan proyectos sobre los métodos que permitan identificar cualitativamente y cuantitativamente si un producto ha sido irradiado.

1.7 TERMOLUMINISCENCIA

La luminiscencia es la emisión de luz cuando la energía atrapada es liberada por la estimulación o adición de un producto químico (quimiluminiscencia), de calor (termoluminiscencia) o de luz (luminiscencia fotoestimulada). La quimiluminiscencia (CL) y la termoluminiscencia (TL) ambas fueron inicialmente estudiadas como posibles técnicas para la detección de alimentos irradiados, sin embargo esta última ha sido de mayor relevancia.

El método TL fue adoptado en el área de alimentos como lo establece la Norma Europea EN1788 (Tabla 1.5). En este método de TL, se requiere de una separación física de los minerales de la matriz del alimento, y son utilizados como dosímetros termoluminiscentes por su variación en la intensidad de emisión de termoluminiscencia en función de la dosis absorbida.

1.7.1 Teoría de bandas del sólido.

Para que el fenómeno de TL pueda ser observado se establecen algunas condiciones: el compuesto a estudiar debe, preferiblemente, ser un sólido cristalino, policristalino, aislante o semiconductor y haber sido expuesto a una fuente de energía radiante natural o artificial.

La forma de visualizar la diferencia entre conductores, aislantes y semiconductores, es graficar las energías disponibles de los electrones en el material. El solapamiento de un gran número de orbitales atómicos conduce a un conjunto de orbitales moleculares que se encuentran muy próximos en energías y que forman lo que se conoce como una banda. Las bandas se encuentran separadas entre sí mediante espacios energéticos a los que no les corresponde ningún orbital molecular (Fig. 1.11).

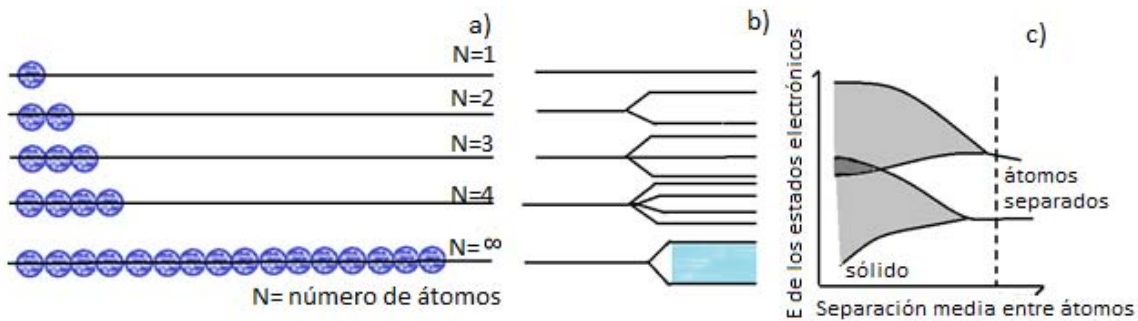


Figura 1.11 Modelo básico de bandas de conducción y valencia en sólidos. a) Orbitales moleculares y adición de N átomos en la formación de bandas, b) Solapamiento orbital, c) Formación de las bandas, energía de los estados electrónicos en función de la separación media entre átomos.

La existencia de electrones en la banda de conducción, es crucial para el proceso de conducción. En los aislantes, los electrones de la banda de valencia están separados de la banda de conducción, por una banda prohibida llamada gap. En los conductores como los metales la banda de valencia se superpone con la banda de conducción, y en los semiconductores existe una banda prohibida suficientemente pequeña entre las bandas de valencia y conducción, en la que los electrones pueden saltar por calor u otra clase de excitación (Fig. 1.12). Con bandas prohibidas pequeñas, la presencia de cierto porcentaje de iones o impurezas aumenta la conductividad de forma considerable.

Como ya se ha mencionado anteriormente, cuando la radiación ionizante interacciona con la materia, la ioniza. Los electrones y huecos generados tienden a viajar por la banda de conducción del sólido hasta que se estabilizan o se retienen en trampas. Una trampa es un defecto capaz de atrapar electrones o huecos (Calderón, 2000).

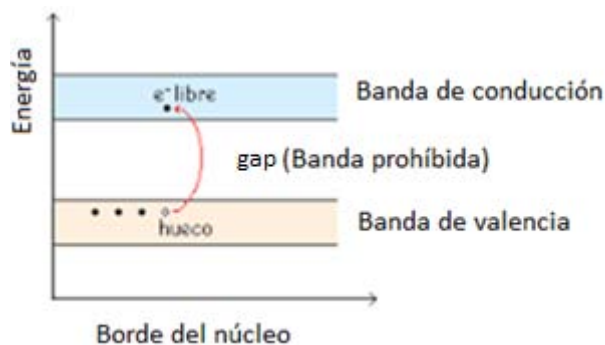


Figura 1.12 Electrón que viaja por la banda de conducción en un sólido.

El efecto de la radiación ionizante en sólidos cristalinos se traduce en la generación de defectos electrónicos principalmente. Estos defectos no modifican la naturaleza misma del alimento, pero pueden ser de gran utilidad en la detección de alimentos irradiados, puesto que guardan información estable desde meses hasta años (Jeff, 2009).

Un defecto en un sólido representa cualquier anomalía (composicional, estructural o vibracional) presente en un cristal y se clasifican de acuerdo a su dimensión. En la Tabla 1.6 se muestra la clasificación de los defectos. De esta forma, no solo se consideran defectos aquellos generados a escala atómica, sino a nivel electrónico, por ejemplo, la generación de una vacante por expulsión de un electrón (Calderón, 2000).

Tabla 1.6 Clasificación de defectos de los sólidos.

Puntuales	Son aquellos defectos que afectan a un átomo o a un número muy reducido de ellos.
Lineales	Afectan a una fila reticular (conjunto de átomos en una dirección). Ej. Dislocaciones.
Planares	Representan una anomalía que afecta a un plano reticular.
Tridimensionales	Afectan a un conjunto de átomos o a parte de una estructura cristalina.

Los defectos puntuales, sin dimensión, pueden ser átomos o iones que se clasifican a su vez en intrínsecos, extrínsecos y asociación de defectos (Tabla 1.7). En los defectos intrínsecos su aparición tiene lugar en un cristal con una composición química definida y son considerados como propios o característicos de esa estructura, como en el caso de los feldespatos o curzos naturales en los alimentos. Los defectos extrínsecos implican la existencia de átomos extraños en la red de un material.

Tabla 1.7 Clasificación de defectos puntuales.

Intrínsecos	Vacantes. Ausencia de un átomo o ion en la red.	Aniónica
		Catiónica
		Electrónica
	Intersticial. Representa un átomo en posición no equivalente de la estructura.	
Antisitio o Sustitucional. Es un ion que ocupa un lugar de sustitución en la red.		
Extrínsecos	Impurezas. Iones agregados de manera intencional o llamados dopantes.	
Asociación de defectos	Schottky. Par de vacantes de signo opuesto.	
	Frenkel. Asociación vacante intersticial.	

1.7.2 Proceso de termoluminiscencia.

El proceso físico de la TL está basado en el hecho de que los electrones en un estado excitado vuelven a su estado fundamental cuando se estimulan térmicamente. Cuando un material se expone a radiación ionizante, se produce un par de electrón-hueco, y algunos electrones (o huecos) pueden estar atrapados en ciertos puntos o estados metaestables del material. Permanecen en estas trampas, que se encuentran en la zona prohibida (banda gap), hasta que adquieren suficiente energía térmica para escapar (Fig.1.13). A medida que el material se calienta, los electrones son liberados de las trampas, viajan por la

banda de conducción hasta que se recombinan con huecos atrapados o defectos como iones intersticiales, produciendo fotones y se emite luz que se detecta mediante un tubo fotomultiplicador en el equipo TL (Calderón, 2000; Molins, 2001; Jeff, 2009).

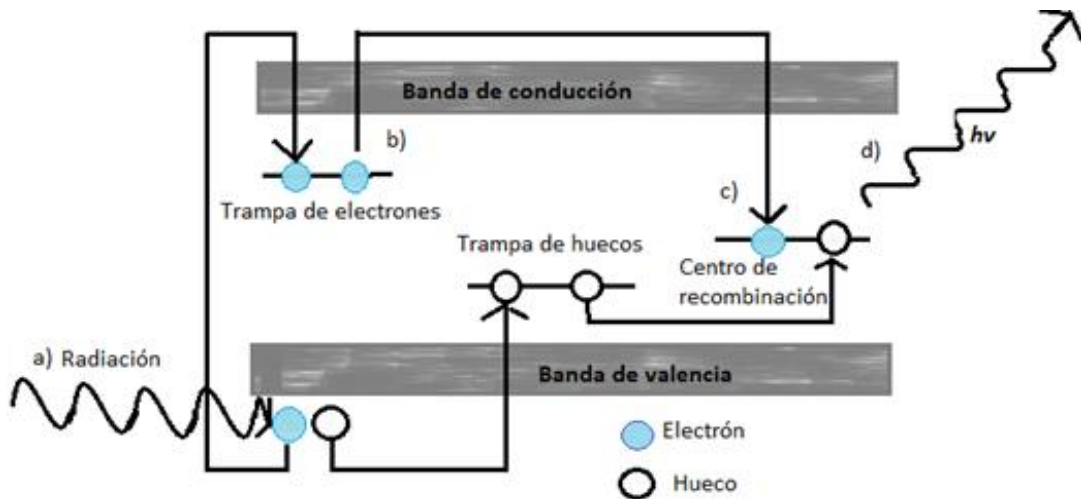


Figura 1.13 Proceso de termoluminiscencia. a) Proceso de radiación, b) Excitación, c) Recombinación de electrón-hueco, d) Emisión de luz.

La energía de activación (E), es la energía requerida para liberar a los electrones de la trampa. El valor de E es la diferencia de energía entre la trampa y la banda de conducción. La trampa se modela como una barrera de potencial, y otro parámetro cinético importante es el factor de frecuencia (s), que es el número de intentos que el electrón necesita para liberarse de las paredes de la barrera de potencial. Este valor es del orden de la frecuencia vibracional del cristal, 10^{12}s^{-1} .

La intensidad de luz emitida se puede medir en función de la temperatura, lo que se conoce como curva de brillo, característica de cada material. El fenómeno TL ocurre en un material semiconductor o aislante irradiado cuya señal es significativamente mayor que la señal de fondo de una muestra natural. Idealmente, un buen material dosimétrico debiera preservar su señal en el tiempo, semanas o meses, es decir un bajo desvanecimiento TL para ser adecuado en la determinación de alimentos que han sido irradiados (Molins, 2001).

Hoy en día, existen equipos para medir la intensidad termoluminiscente la cual permite realizar medidas indirecta de dosis absorbida por un alimento, usando la fracción inorgánica presente en los mismos. Sin embargo, aún no existe una legislación en México que obligue a identificar usando métodos de detección a un producto alimenticio irradiado, y tampoco el uso del símbolo de Radura (Fig. 1.10) adherido a los empaques de los alimentos.

1.8 MINERALES

Un mineral es un sólido homogéneo por naturaleza, con una composición química definida (pero generalmente no fija) por lo que se puede expresar mediante una fórmula química específica y una disposición atómica ordenada. Normalmente se forma mediante un proceso inorgánico (Hurlbut, 1996).

La importancia de los minerales en este caso, es el efecto que la radiación ionizante tiene sobre ellos, ya que al estar presentes en los alimentos como fracción inorgánica, son fundamentales en la detección cuando el alimento ha sido irradiado, de esta manera, los minerales presentes en los alimentos pueden ser utilizados como dosímetros naturales por sus propiedades termoluminiscentes.

1.8.1 Minerales presentes en los alimentos.

Los sólidos que se encuentran en los alimentos pueden ser propios o extrínsecos. Los sólidos denominados propios forman parte esencial de los alimentos, por ejemplo el hidroxapatito en pescados o en huesos de animales. Los extrínsecos su presencia es intencional o no, pero no forman parte básica de los mismos, y pueden ser añadidos para aspectos organolépticos como el NaCl, que su incorporación es intencionada; y pueden ser contaminantes, que se incorporan mediante un mecanismo natural o en algún momento durante la fabricación de un alimento, por ejemplo los minerales como la calcita (CO_3Ca) y el cuarzo (SiO_2).

Estudios previos de calamar adquirido en Italia, muestran que la fracción inorgánica polimineral, normalmente es cuarzo y feldespatos, y está presente en la superficie del cuerpo del calamar, y son esta misma fracción la que proporciona propiedades dosimétricas al exponerlos a radiación ionizante (Cruz-Zaragoza, 2013).

1.8.2 Clasificación de los minerales.

La clasificación mineral se basa en la composición química y en la estructura interna, las cuales en conjunto representan la esencia de un mineral y determinan sus propiedades físicas. De acuerdo con la composición química, los minerales se dividen en clases según el anión o grupo aniónico dominante y se muestran en la Tabla 1.8 (SGM, 2013).

Tabla 1.8 Clasificación de minerales en base al anión o grupo aniónico.

Silicatos	Presenta la combinación del silicio con átomos de oxígeno para formar unidades estructurales de tetraedros de SiO ₂ solas o combinadas entre sí (SiO _x). Son el grupo más abundante en la corteza terrestre.	Nesosilicatos (forma aislada).	Fenaquita, forsterita, piropo, circón, topacio.
		Sorosilicatos (unidos entre sí por compartición de un vértice de oxígeno formando unidades dobles).	Hemimorfita, lawsonita, clinozoisita, epidota, alanita, etc.
		Ciclosilicatos (ciclos).	Axinita, verilo, cordierita, turmalina, etc.
		Inosilicatos (cadenas).	Enstantia, diópsido, jadeíta, wallastonita, tremolita, etc.
		Filosilicatos (planos).	Antigorita, calinita, moscovita, clorita, apofilita, etc.
		Tectosilicatos (entramados tridimensionales).	Cuarzo , leucita, marialita, natrolita, grupo de feldespatos como microclina, albita, etc.
Elementos nativos	Son los que se encuentran en la naturaleza en estado puro, y están conectados por la clase de transición de los semimetales.	Metálicos	Au, Ag, Cu, Pb, Pt, Pd, Ir, Os, Fe, Fe-Ni (kamancita y taenita)
		No metálicos	C, en forma de grafito o diamante, y S.
		Semimetales	As, Sb, Bi
Sulfuros	Son todas aquellas combinaciones de aniones del azufre (S), arsénico (As), antimonio (Sb), telurio (Te), con varios cationes (Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Ag, Cd, Sn, Pt, Au, Hg, Pb, Bi).		Calcocita, galena, acantita, esfalerita, cinabrio, pirrotita bornita, calcopirita, pirita, etc.
Sulfosales	El azufre toma el lugar del oxígeno en los ácidos oxigenados más comunes y más conocidos.		Livingstonita, techmanita, zinkenita, miargirita, bournonita, etc.
Óxidos e hidróxidos	Compuestos naturales en los que el oxígeno aparece combinado con uno o más metales, cuyo aspecto y características son diversos.	Óxidos	Hematites, magnetita, cromita, romancita, casiterita, etc.
		Hidróxidos	Limonita, estibiconita de la antimonita, etc.
Haluros	Están constituidos por combinaciones químicas de metales con los halógenos como el F, Cl, Br e I.		Halita, silvinita, carnalita, fluorita, criolita, atacamita, etc.
Carbonatos	Son aquellos minerales que están constituidos por la combinación química de un metal con el grupo aniónico carbonato (CO ₃ ²⁻).	Grupo de la calcita	Calcita, magnesita, siderita, rodocrosita, etc.
		Grupo del aragonito	Aragonito, witherita, estroncianita, cerucita, etc.
		Grupo de la dolomita	Dolomita, ankerita, etc.
Boratos	Grupos aniónicos BO _x combinados con varios cationes.		Kernita, bórax, ulexita y la colemanita.
Sulfatos y cromatos	Grupos aniónicos SO _x y CrO _x combinados con varios cationes.		Sulfatos de bario, estroncio y plomo; baritina, yeso, alunita, etc.
Molibdatos y tungstenatos	Grupos aniónicos MoO _x y WO _x combinados con varios cationes.		Volframita, scheelita, powellita, wulfenita, etc.
Fosfatos, arseniatos y vanadatos	Están caracterizados por la presencia de grupos aniónicos PO _x , AsO _x y VO _x combinados con varios cationes.		Litiofilita, trifilita, monacita, apatito, vanadinita, eritrita, etc.

1.9 IDENTIFICACIÓN DE LA FRACCIÓN MINERAL

La importancia de la fracción mineral en los alimentos nos conduce a su identificación, ya que ayudan a establecer parámetros para discriminar la presencia de alimentos irradiados.

Para una apreciación compleja de la naturaleza de los minerales y para la determinación de las estructuras internas se requieren de determinaciones de Rayos X (DRX) y de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

1.9.1 Difracción de rayos X (DRX).

La Difracción de Rayos X constituye una herramienta básica para la caracterización de materiales cristalinos de distintas disciplinas científicas y tecnológicas.

Frente a otras técnicas analíticas, permite por un lado establecer la forma alotrópica bajo la que se presenta la sustancia, y por otro analizar sustancias que presentan varias fases constituidas por los mismos elementos.

Para la identificación de éstas se procede a comparar tanto la posición y la intensidad de las líneas presentes en el espectro problema con todos los espectros de difracción conocidos, los cuales aparecen incluidos en una base de datos que cada año publica la organización ICDD (International Centre for Diffraction Data) (USAI, 2012).

Para el análisis se utiliza un difractómetro de rayos X, que incluye un software para su control y manejo, obteniendo así un difractograma de la muestra en cuestión.

Las principales aplicaciones de esta técnica son: identificación de sustancias cristalinas puras o en mezclas, análisis cualitativo y cuantitativo de fases cristalinas, caracterización y desarrollo de nuevos materiales, control de calidad de materias primas y productos finales, especiación de arcillas, determinación de

transformaciones de fases, determinación de parámetros estructurales y detección de imperfecciones cristalinas.

1.9.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

La Microscopía Electrónica de Barrido (SEM por sus siglas en inglés: Scanning Electron Microscope), es una técnica con la cual por medio de la interacción de un haz de electrones con una muestra produce una variedad de fenómenos físicos los cuales cuando se detectan se pueden utilizar para formar imágenes y obtener información elemental, estos fenómenos incluyen emisión de electrones secundarios, electrones retro-dispersados, rayos X característicos, electrones Auger, cátodo-luminiscencia, etc. (USAI, 2012).

El SEM por medio de imágenes de electrones secundarios y retro-dispersados es útil para caracterizar tamaño, topografía, composición y morfología de muestras microscópicas junto con el análisis de imagen, además se puede hacer un análisis elemental por medio de la Energía Dispersiva de Rayos X característicos (Energy Dispersive Spectroscopy, EDS) para determinar la composición cualitativa y semicuantitativa de la muestra.

Para el análisis se utiliza un microscopio electrónico de barrido, que es el que crea una imagen ampliada de la superficie de la muestra. El SEM explora la superficie de la imagen punto por punto. Su funcionamiento se basa en recorrer la muestra con un haz muy concentrado de electrones. Los electrones del haz pueden dispersarse de la muestra o provocar la aparición de electrones secundarios.

Los microscopios electrónicos de barrido pueden ampliar los objetos 200.000 veces más, y produce imágenes tridimensionales realistas de la superficie de la muestra.

Capítulo 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe el desarrollo experimental para el análisis de las propiedades dosimétricas de la fracción inorgánica polimineral de calamar mexicano (*Dosidicus gigas*).

2.1 MATERIALES Y EQUIPOS

Para la obtención de los resultados en este trabajo de tesis se utilizan distintos materiales, equipos y reactivos los cuales se muestran en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1 Material, equipos y reactivos utilizados en procedimiento experimental.

Material.	Equipos.	Reactivos
<ul style="list-style-type: none">• Vaso pp. 1000, 500 y 250 mL• Probeta 500 mL• Agitador magnético• Pinzas metálicas• Espátula• Pipeta pasteur• Vidrio de reloj• Discos de aluminio de 6 mm de diámetro.• Caja de cerillos• Viales de plástico con tapa• Tamiz N° 250, 149 y 74 micras	<ul style="list-style-type: none">• Parrilla eléctrica con agitación magnética• Balanza analítica• Campana de extracción de gases• Mufla• Irradiador autoblandado Gammacell-200 con ⁶⁰Co• Equipo termoluminiscente Harshaw modelo TLD 3500.• Lámpara de luz verde.• Microscopio Electronico de Barrido JEOL-EO mod. JSM-5900 (USAI-FQ)	<ul style="list-style-type: none">• Agua bidestilada• Peróxido de Hidrógeno (H₂O₂)• Ácido clorhídrico (HCl) concentrado.• Acetona Q.P.

2.2. EXTRACCIÓN DE FRACCIÓN INORGÁNICA DE CALAMAR (*Dosidicus gigas*)

La extracción de poliminerales se realiza a partir de muestras mexicanas de calamar (*Dosidicus gigas*) originario de Guaymas, Sonora México, adquirido en el mercado de pescaderías “La Nueva Viga” en México D.F.

Una serie de extracciones se llevan a cabo a partir de piezas de calamar sin cabeza de aproximadamente 500 g cada pieza. Las piezas de calamar son seccionadas en fracciones y lavadas en vasos de precipitados con agua bidestilada, se agitan durante dos horas para después dejarlas en refrigeración durante un día. Se retira la materia orgánica con ayuda de unas pinzas, y se decanta el agua bidestilada, dejando el precipitado. A continuación se adiciona peróxido de hidrógeno (H_2O_2), y se deja reposar un día en refrigeración. Se decanta el peróxido de hidrógeno (H_2O_2), nuevamente, dejando el precipitado. Se agrega una cama de HCl concentrado y se deja reposar un día en campana de extracción de gases. Se decanta el HCl concentrado para posteriormente realizar tres lavados con agua bidestilada. Se agrega al precipitado acetona q.p y se deja a temperatura ambiente hasta evaporarla. Se recolectan los poliminerales en vidrio de reloj y se almacenan en viales de plástico con tapón de rosca. El rendimiento de la separación del polimineral es de 11.9% por cada 100 g de calamar.

2.2.1 Preparación de muestras

Los poliminerales obtenidos en la extracción, son pasados por tamices con mallas de 250, 149 y 74 μm , de esta forma se seleccionan dos fracciones: tamaño menor a 74 μm (A y B) y tamaño entre 74 y 149 μm (C y D), para determinar sus propiedades dosimétricas y termoluminiscentes, colocándolos en viales de plástico etiquetados con el tamaño de partícula respectivo.

De las fracciones inorgánicas obtenidas, se pesa por duplicado 6 mg de 74 y 149 μm , colocándolas en discos de aluminio de fondo plano y adicionando una gota de

acetona para que las muestras queden uniformes en el fondo de los discos, las muestras son depositadas en cajas para su irradiación; asimismo se pesan 25 mg de cada tamaño de partícula, que se depositan en viales de plástico con tapa para su posterior identificación.

2.3 IDENTIFICACIÓN DE LA FRACCIÓN MINERAL.

La identificación de poliminerales se realiza en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) de la Facultad de Química, en donde las muestras se analizan con Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS).

2.4 FONDO TL DE MUESTRAS POLIMINERALES.

Antes de ser expuestas las muestras a radiación ionizante, es importante realizar una lectura de fondo de la información de las muestras naturales separadas del calamar. Las muestras son leídas en el equipo Harshaw 3500 acoplado a una computadora con el programa de análisis simplificado WinREMS®, capaz de resolver una curva compleja de termoluminiscencia. Se usó una razón de calentamiento de 2°C/s , desde $36 \pm 2^{\circ}\text{C}$ a 400°C , para obtener las curvas de brillo. Un segundo fondo se realizó en las muestras, para determinar que no contiene información residual y de esta forma proceder a irradiarlas para el estudio de sus propiedades TL.

2.5 EXPOSICIÓN DE LOS POLIMINERALES A RADIACIÓN IONIZANTE GAMMA.

Las muestras fueron expuestas a radiación gamma en el irradiador Gammacell-200 (Fig. 2.1), con razón de dosis de 0.2037 Gy/min al 3 de Septiembre del 2013, en la Unidad de Irradiación del Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM.



Figura 2.1 Irradiador autoblandado Gammacell-200 de la Unidad de Irradiación del Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM.

Las muestras expuestas a la radiación gamma son leídas en el equipo TL Harshaw 3500 (Fig. 2.2), con calentamiento controlado, provocando las recombinaciones de los defectos en los poliminerales en forma de señales luminosas que son detectadas por un tubo fotomultiplicador que envía la señal en

forma de corriente eléctrica. La señal es integrada desde temperatura de $36 \pm 2^\circ\text{C}$ (temperatura al iniciar la lectura) a una temperatura máxima de 400°C en 200 segundos, con una razón de calentamiento de 2°C/s , en una atmosfera de nitrógeno, para lograr mejor definición de los datos.



Figura 2.2 Lector TL Harshaw 3500.

La manera normal de mostrar los datos de termoluminiscencia es graficar la intensidad de la luminiscencia en función de temperatura, denominada “curva de brillo” (Fig. 2.3).

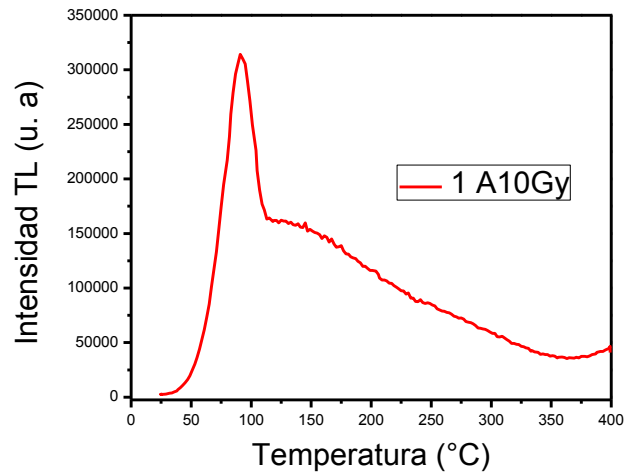


Figura 2.3 Representación de curva de brillo experimental por emisión de fotones en función de la temperatura, de una muestra polimineral de calamar de 6 mg con 74 μm irradiada a 10 Gy.

2.6 MEDIDAS DE LA RESPUESTA TL A LA DOSIS.

Para cada tamaño de partícula (A y B de 74 μm ; C y D de 149 μm), se realizan series de irradiación-lectura TL a distintas dosis, adquiriendo la respuesta TL para cada dosis aplicada.

Las dosis aplicadas van desde 0.5 a 180 Gy en Gammacell-200, obteniendo las curvas de brillo correspondientes para cada muestra polimineral.

2.6.1 Reproducibilidad.

Para determinar la reproducibilidad de las señales TL de las muestras, de cada tamaño de partícula (A y B de 74 μm ; C de 149 μm), se realizan 12 ciclos irradiación-lectura TL, utilizando una dosis de irradiación constante de 10 Gy en Gammacell-200.

2.6.2 Pérdida de la señal termoluminiscente (TL) por almacenamiento en función del tiempo (fading).

El ensayo de la pérdida de la señal TL en función del tiempo transcurrido entre la irradiación de las muestras (A y B de 74 μm ; C y D de 149 μm) y lectura TL por almacenamiento en oscuridad, se lleva a cabo utilizando una dosis de irradiación constante de 8 Gy en Gammacell-200 y un tiempo de almacenado desde media hora hasta 7 meses para su lectura TL. Estas medidas de pérdida de señal respecto al tiempo de almacenamiento se realizó para simular condiciones de almacenaje en la industria.

2.6.3 Efecto de luz verde.

Debido a la composición de las muestras de calamar que contienen mayormente cuarzo y mezcla de feldespato cálcico, se analiza el efecto de luz verde y blanca para determinar si las señales TL disminuyen o se modifican, pues la luz verde es una componente de la luz ambiental solar.

Las muestras (A de 74 μm y C de 149 μm) son expuestas a una fuente de luz verde (Fig. 2.4) después de ser irradiadas a 8 Gy en Gammacell-200. El tratamiento se lleva a cabo exponiendo las muestras polimineral a una fuente de luz verde (529 nm) en función del tiempo, de 1.5 a 180 minutos, para posteriormente obtener su respuesta TL con sus respectivas curvas de brillo.

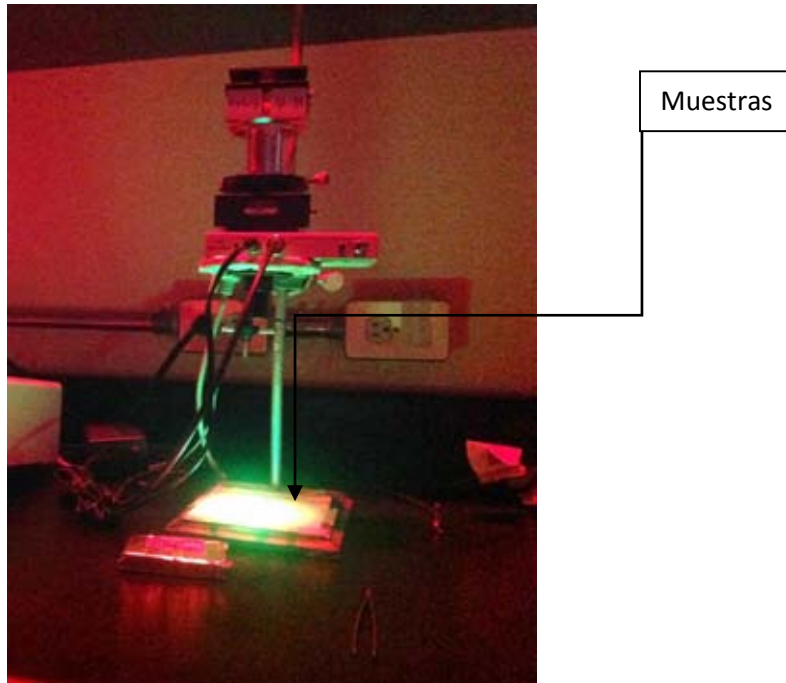


Figura 2.4 Fuente de luz verde mediante láser y fibra óptica.

2.6.4 Efecto de luz blanca.

Las muestras (A de 74 μm y C de 149 μm) son expuestas a una fuente de luz blanca después de ser irradiadas a 8 Gy en Gammacell-200. El tratamiento se lleva a cabo exponiéndolas a luz blanca proveniente de un par de lámparas de tubo fluorescente del laboratorio en función del tiempo, desde 1.5 minutos hasta 24 horas, y se obtiene la respuesta TL.

2.6.5 Obtención de espectro de emisión de luz blanca y luz verde.

Se determinan los espectros de luz blanca y verde con el fin de observar sus emisiones en longitudes de onda precisas. A través de una fibra óptica, la emisión de luz blanca y luz verde llega a un fotomultiplicador, y acoplado a un software se obtiene el espectro de 400 nm a 700 nm para ambas fuentes.

2.6.6 Blanqueo térmico.

Las muestras (A y B de 74 μm ; C y D de 149 μm) son sometidas a un tratamiento de blanqueo después de ser irradiadas a 10 Gy en Gammacell-200. El tratamiento (50 a 300°C) se lleva a cabo en mufla durante 3 min, para posteriormente obtener su respuesta TL con sus respectivas curvas de brillo.

2.6.7 Método de Temperatura máxima – Temperatura stop (T_m - T_{stop})

Se llevan a cabo borrados térmicos parciales para obtener mayor información de la distribución de trampas que dan lugar a la emisión TL de los poliminerales.

El método T_m - T_{stop} consiste en que inicialmente las muestras A (74 μm) y C (149 μm) son irradiadas a 8 Gy en Gammacell-200, para después medir la señal TL desde $36 \pm 2^\circ\text{C}$ hasta una temperatura T_{stop} . Después la muestra es enfriada para nuevamente ser calentada en la medición de la señal TL y obtener la curva de brillo completa hasta 400°C. Este procedimiento se repite en varias ocasiones sobre las mismas muestras, usando cada vez valores ligeramente mayores de T_{stop} , de 50 a 270°C.

Se obtiene la gráfica de los valores de Temperatura máxima (T_m) del primer pico de la segunda curva TL en cada ciclo en función de T_{stop} .

Capítulo 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 IDENTIFICACIÓN DE LA FRACCIÓN MINERAL.

En las figuras 3.1 y 3.2 se exhiben las imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido de las muestras con tamaño de partícula 74 μm y 149 μm respectivamente, en donde se puede apreciar las características morfológicas de los minerales extraídos del calamar mexicano. Se observan cortes definidos en algunas estructuras mostradas, y pliegues que se traslapan en las paredes planas de las estructuras. Estos cortes definidos de color gris corresponden al cuarzo, y los pliegues que se observan son debido al crecimiento que han adquirido en función del tiempo o la temperatura cuando crecieron. Las partes rugosas generalmente corresponden a impurezas que se adhieren a las estructuras del cuarzo. En la Figura 3.1 que corresponde al tamaño de partícula de 74 μm se aprecian pequeños cristales adheridos a la superficie del cuarzo que pueden estar combinados con el feldespató cálcico.

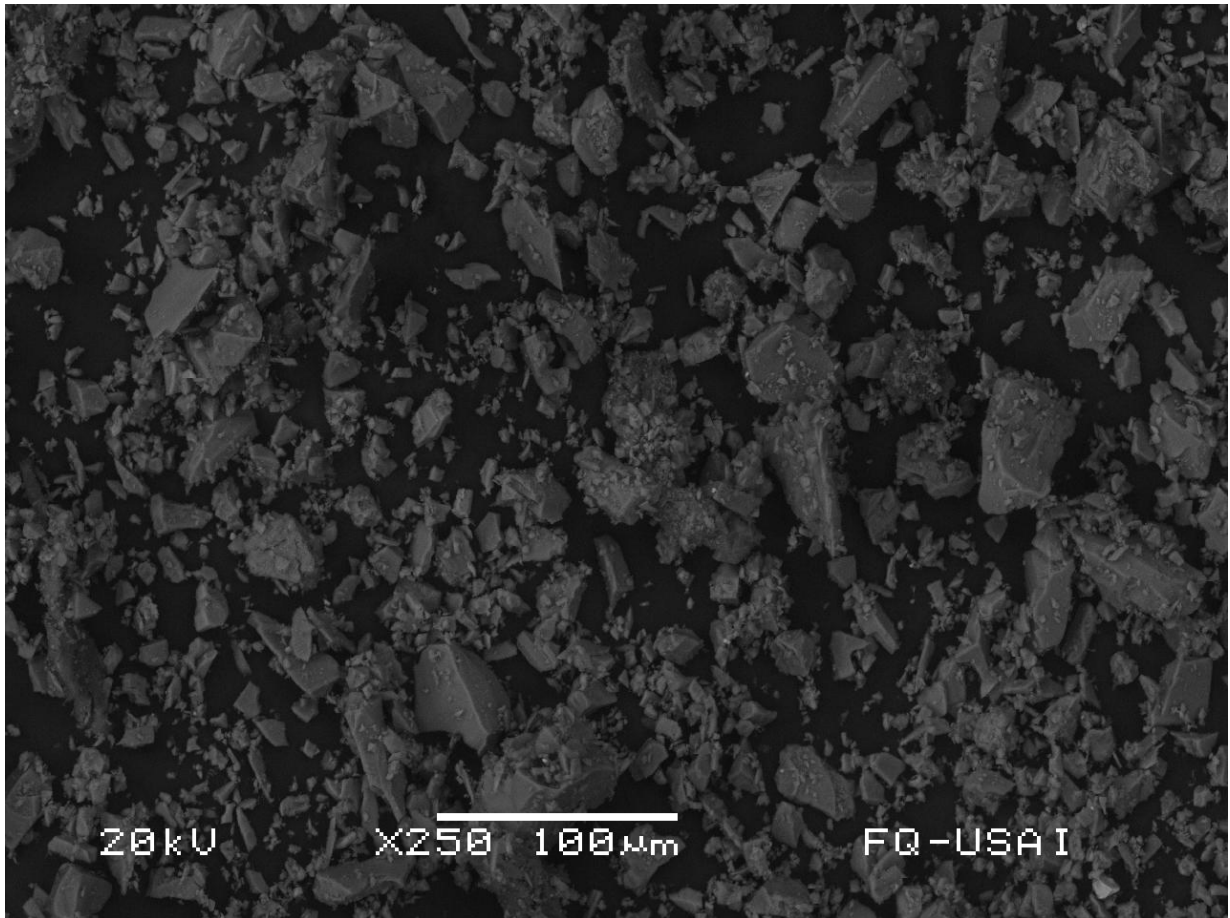


Figura 3.1 Micrografía por SEM de poliminerales extraídos de calamar mexicano con tamaño de partícula de 74 μm , aumento de X250 y flujo de electrones de 20 kV.

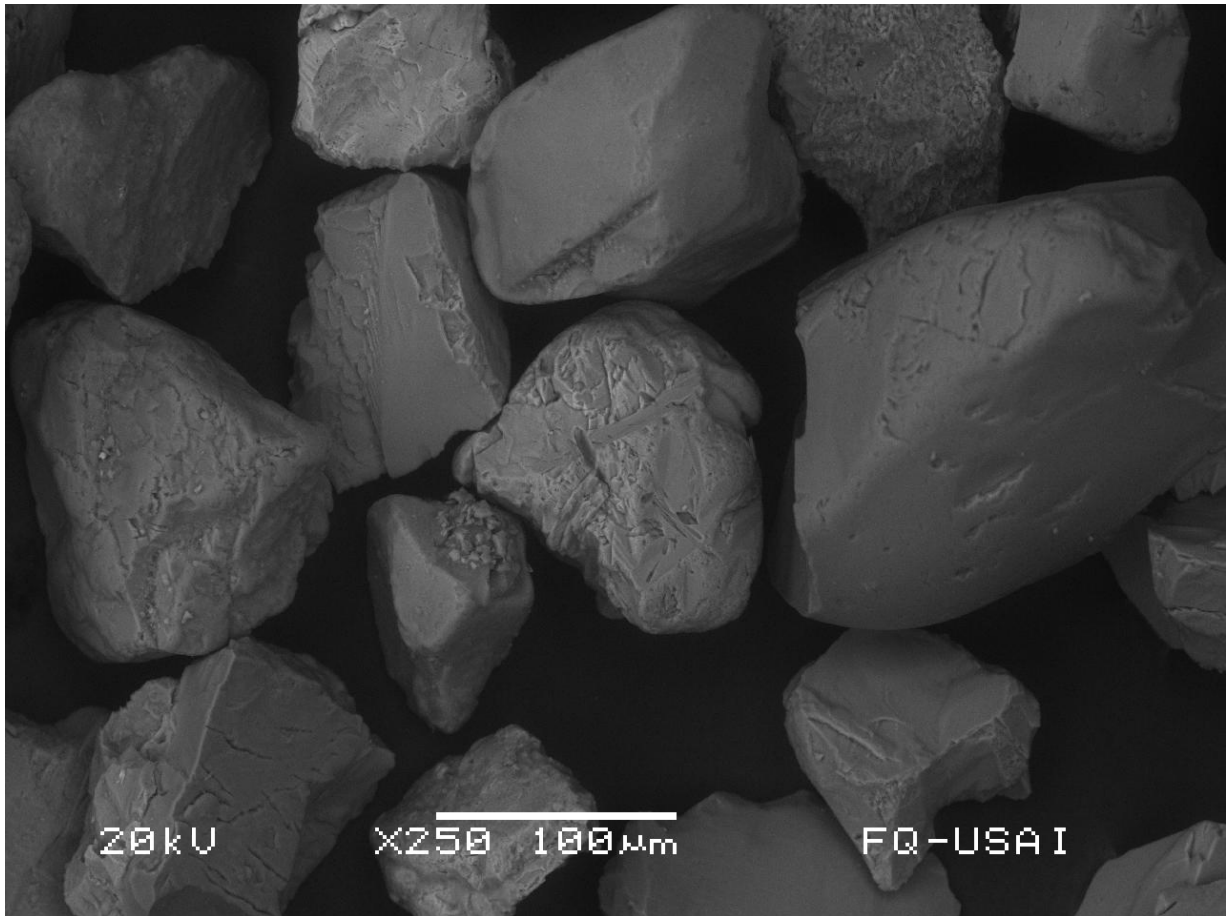


Figura 3.2 Micrografía por SEM de poliminerales extraídos de calamar mexicano con tamaño de partícula de 149 μm , aumento de X250 y flujo de electrones de 20 kV.

La determinación de EDS para ambos tamaños de partícula se expone en la Figura 3.3, y los resultados muestran similitud en la composición en ambos tamaños de partícula. En ambas muestras se encuentra en mayor proporción Si y O, que corresponde a la composición característica del cuarzo, pero también forma parte del feldespato. El contenido de Al y Ca, indican que los feldespatos contenidos corresponden al grupo de feldespato cálcico. Estos minerales son característicos por encontrarse en abundancia en la corteza terrestre y en el suelo marino, ya que son constituyentes naturales de las rocas ígneas. Los iones encontrados en menor proporción son Mg, Cl, K, Na y Fe, y corresponden a las sales que están presentes en las corrientes marinas y se encuentran impregnados en los minerales en forma de impureza. En tamaño de partícula de 149 μm se aprecia el contenido de Fe el cual no aparece en la composición de 74 μm debido a que el tamaño de la muestra es pequeño.

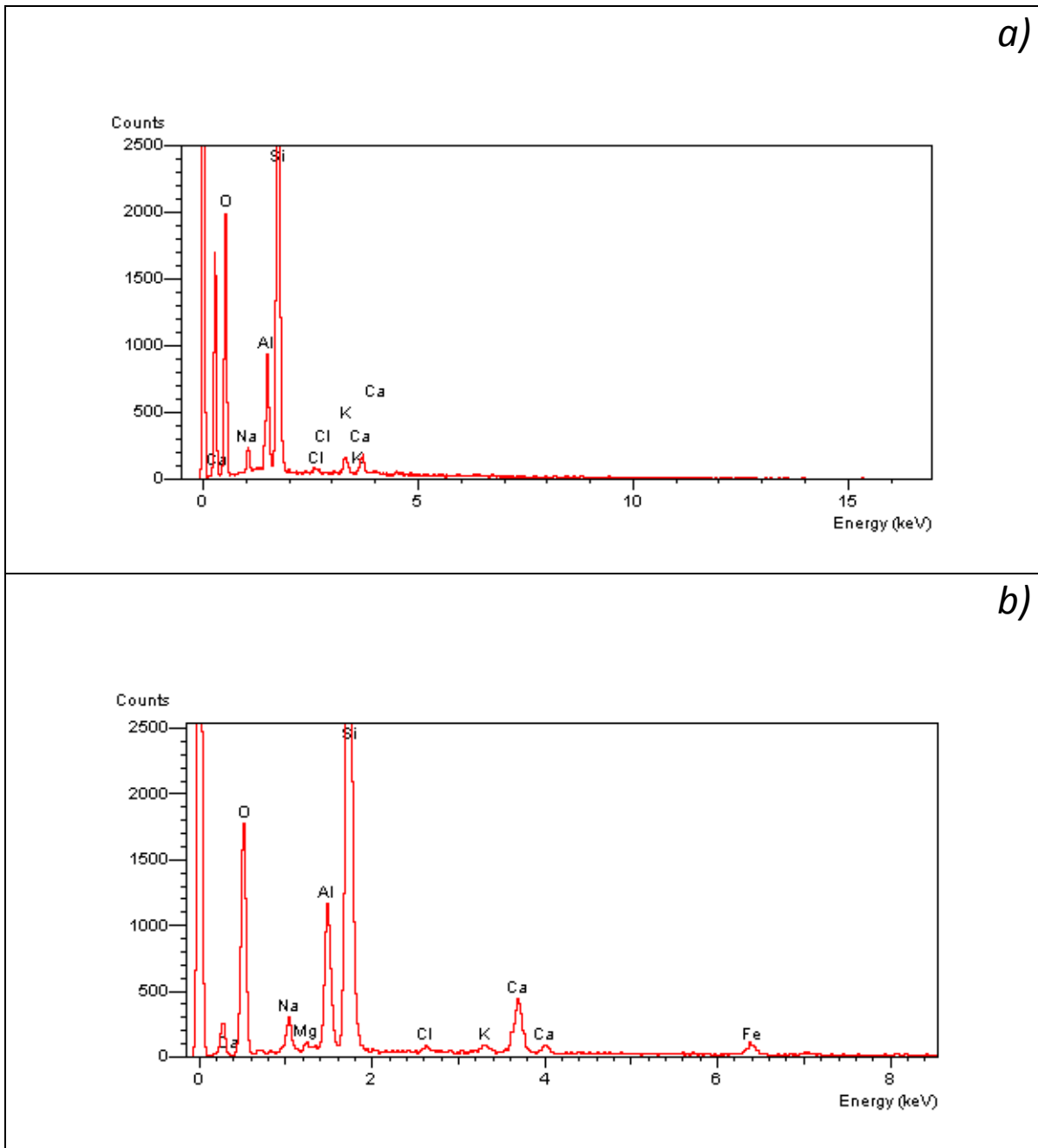


Figura 3.3 Determinación por EDS de la composición en la fracción polimineral del calamar mexicano. a) Tamaño de partícula de 74 μm . b) Tamaño de partícula de 149 μm .

3.2 RESPUESTA TL A LA DOSIS

Las curvas de brillo representan las distintas recombinaciones de los pares electrón-hueco e impurezas-vacancias que, almacenados en los sólidos en distintas trampas, y al ser estimuladas térmicamente, emiten energía en forma de fotones las cuales son detectadas con el Lector TL Harshaw 3500, dando lugar a máxima intensidad de emisión en las curvas de brillo.

Las curvas de brillo obtenidas de las muestras sin irradiarse en el laboratorio pueden ayudar a determinar de manera cualitativa si se trata de una muestra que no fue expuesta a radiación intencional o se trata de una muestra sin irradiar.

Como se exhibe en la Figura 3.4, las curvas de brillo obtenidas de las muestras sin irradiar, presentan emisiones de luz a partir de $\sim 150^{\circ}\text{C}$ (fondo 1), obteniendo un máximo en la intensidad TL en $\sim 275^{\circ}\text{C}$, lo que significa que las trampas que aún contenían electrones atrapados son muy estables, por lo que se necesitó alcanzar esa temperatura para la recombinación y posteriormente la emisión de luz. Las gráficas mostradas en la Figura 3.4 indican que es importante realizar un fondo de la muestra, para dejar vacías todas las trampas, y se puede observar en el recuadro de Figura 3.4 cuando las muestras fueron irradiadas a dosis bajas de 0.5 Gy emerge un pico de menor temperatura que no existe en las muestras sin irradiar. Con esto, se puede determinar cualitativamente o discriminar cuando la respuesta TL es debida a la radiación natural o radiación provocada intencionalmente. Una segunda re-lectura (fondo 2) de las muestras, muestran una curva de brillo con baja intensidad TL casi plana, como se muestra en los fondos 2 de la Figura 3.4, indicando que se han llevado a cabo todas las recombinaciones posibles en el material.

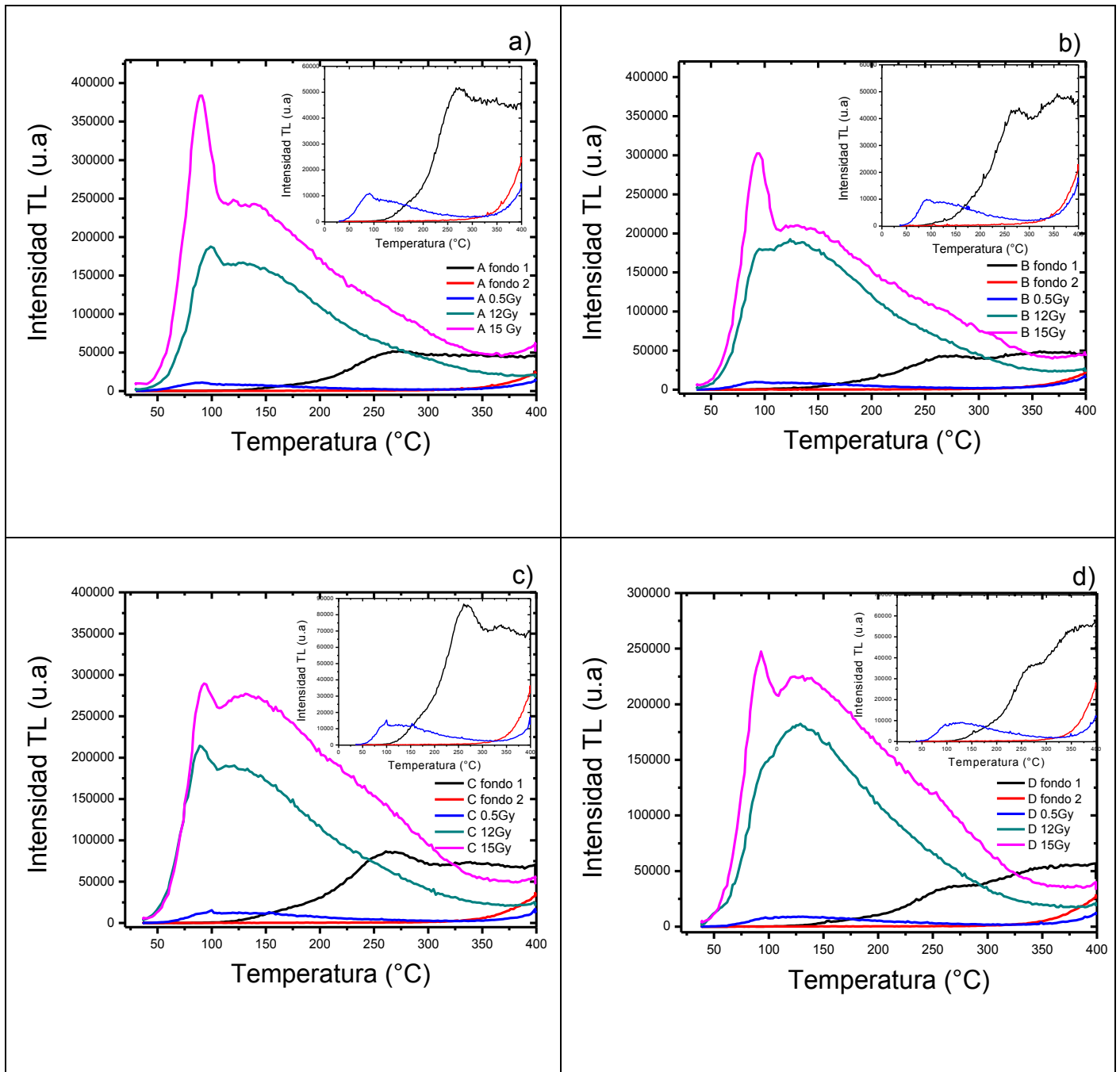


Figura 3.4 Curvas de brillo de muestras no irradiadas y muestras irradiadas a distintas dosis. a) y b) Tamaño de partícula 74 μm; c) y d) Tamaño de partícula 149 μm.

En la Figura 3.5 se muestran las curvas de brillo a diferentes dosis aplicadas para cada tamaño de partícula, en la cual se observa que la intensidad de la señal TL aumenta con la dosis aplicada. Este incremento en la intensidad de la emisión TL es debido a que al aumentar la dosis, el material absorbe más energía y un mayor número de electrones pueden quedar retenidos en las trampas que contiene el material, por tanto, cuanto más electrones se recombinen, más fotones se emiten, aumentando de esta manera la intensidad. También se observa un máximo en $\sim 90^{\circ}\text{C}$, y un segundo pico que se va definiendo a $\sim 140^{\circ}\text{C}$, a medida que va aumentando la dosis, este último máximo continúa definiéndose, perdiéndose el primer pico a 90°C , lo que significa el efecto de saturación de este pico al aumentar la dosis, mientras que el siguiente pico que se define a dosis mayores a 30 Gy sigue incrementándose. Estos máximos no cambian su posición con el aumento de la dosis de radiación, por lo cual se relacionan con procesos termoluminiscentes característicos de la muestra por su composición mineral.

En la Figura 3.6 se muestra la respuesta TL integrada en función de la dosis aplicada de radiación para cada tamaño de partícula, en donde no se observa indicios de saturación en ambas muestras, y la respuesta TL en función de la dosis aplicada se mantiene lineal hasta 180 Gy, debido a la composición mineral de la muestra, siendo los feldespatos los que mantienen lineal la respuesta TL, ya que en base a la literatura (Sanjurjo, 2013) muestran saturación a dosis mayores a 500 Gy mientras que el cuarzo muestra indicios de saturación a 100 Gy.

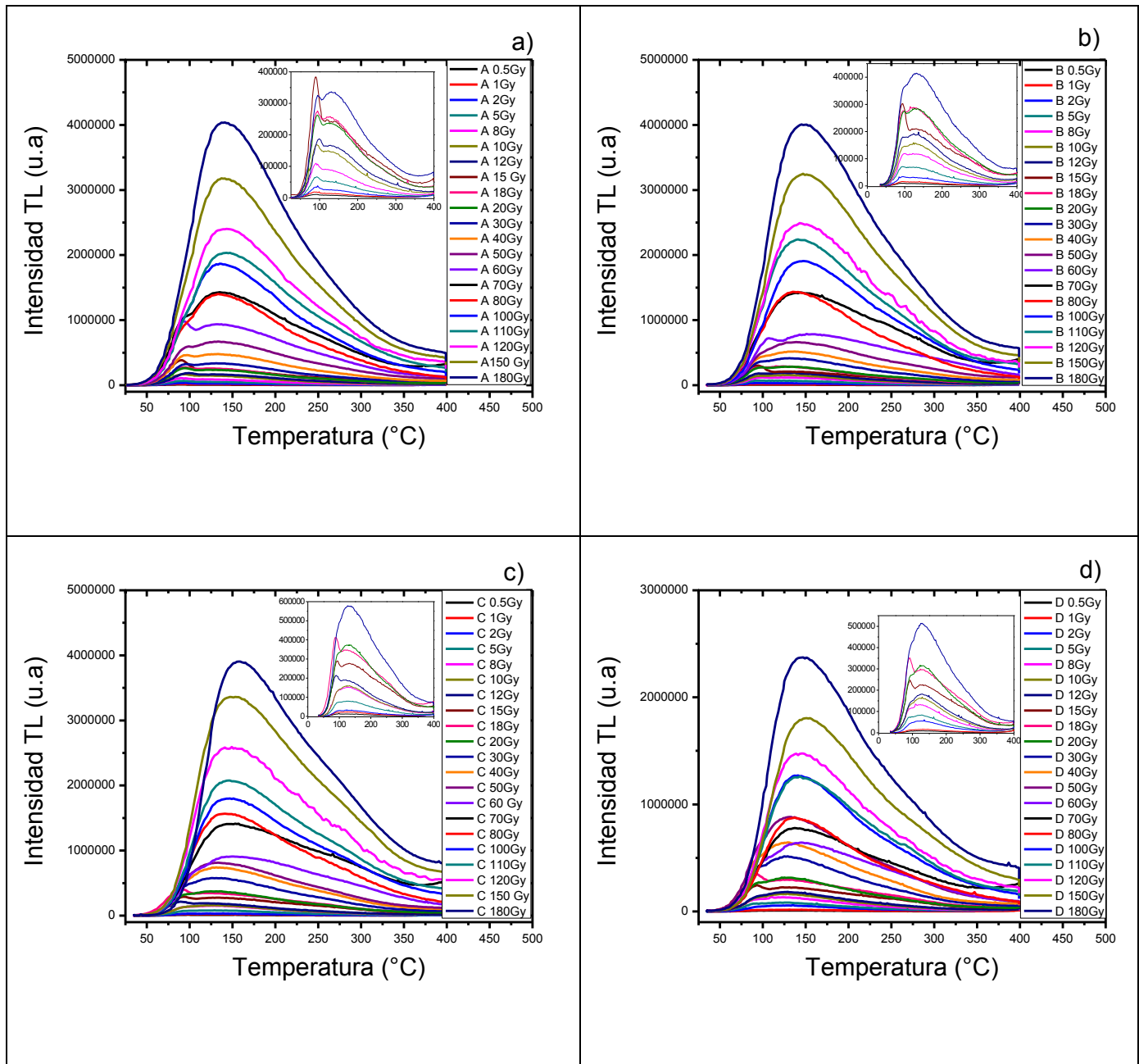


Figura 3.5 Curvas de brillo obtenidas de 0.5 – 180 Gy para dos tamaños de partícula. a) y b) Tamaño de partícula 74 μm, c) y d) Tamaño de partícula 149 μm.

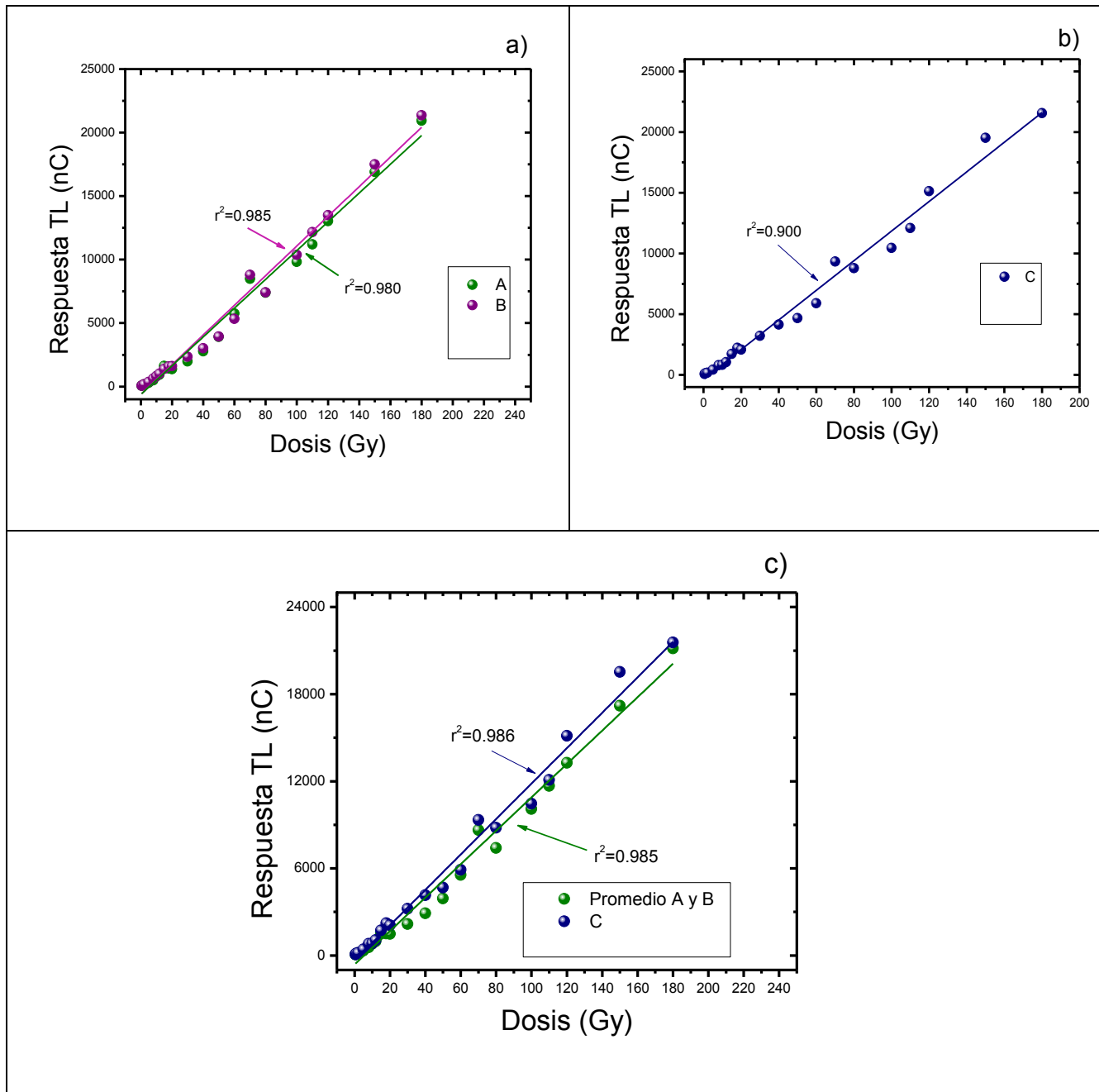


Figura 3.6 Regresión lineal de la respuesta TL a la dosis a) Muestras A y B con tamaño de partícula 74 μm , b) Muestra C con tamaño de partícula 149 μm , c) Promedio de respuesta TL en muestras A y B; y en muestra C.

Las muestras originalmente contienen información TL debido a la irradiación natural como el ^{40}K y la radiación de fondo del medio ambiente, que pudieran contribuir a la respuesta TL, por lo tanto puede indagarse al determinarse el límite de detección de las muestras al irradiarse en el laboratorio. Por ello se hace una

lectura TL de fondo y se compara con las obtenidas a distintas dosis bajas. Con esas dosis se determina el límite de detección que logra el polimineral del calamar. En la Tabla 3.1 se muestra que el límite de detección es de 8 Gy para ambos tamaños de partícula (74 y 149 μm). A partir de esta dosis la relación entre la respuesta TL de muestra irradiada respecto de la respuesta TL de la muestra no irradiada, es mayor a 1.

Tabla 3.1 Límite de detección para cada tamaño de partícula, en base a su respuesta TL para cada dosis y a la respuesta TL de la muestra no irradiada.

Dosis Gy	Respuesta TL irradiada (nC)/Respuesta TL sin irradiar(nC)			
	A 74 μm	B 74 μm	C 149 μm	D 149 μm
0.5	0.202	0.228	0.157	0.213
1	0.323	0.340	0.271	0.341
2	0.526	0.624	0.363	1.023
5	0.974	1.283	0.859	1.475
8	1.648	2.234	1.614	2.299
10	2.669	2.868	1.670	2.821
12	3.093	3.559	2.125	3.182
15	5.397	4.875	3.491	4.811
18	4.768	5.561	4.502	6.408
20	4.547	5.646	4.198	5.844
30	6.596	8.229	6.490	9.414
40	9.253	10.592	8.390	12.007
50	13.031	13.840	9.448	16.571
60	19.137	18.717	11.907	13.457
73	20.432	23.246	11.732	27.877
80	24.589	26.035	17.768	15.734
100	32.668	36.380	21.120	23.516
110	37.272	42.665	24.434	24.227
120	43.367	47.360	30.575	27.980
150	56.237	61.433	39.442	34.871
180	69.672	74.943	43.541	45.010

Con el propósito de determinar si la forma de las curvas de brillo estudiadas, contenían otro pico TL a temperaturas mayores de 400°C, se realiza un tercer y cuarto fondo residual, de $36 \pm 2^\circ\text{C}$ a 500°C (Fig. 3.7).

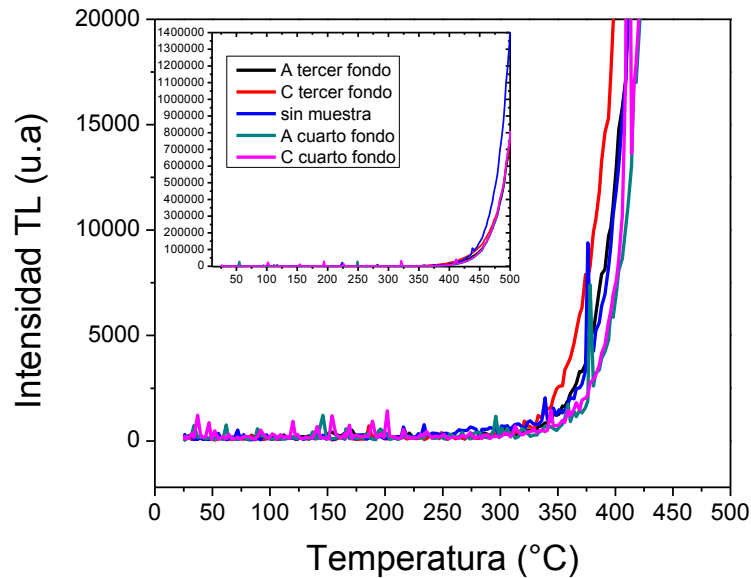


Figura 3.7 Tercer y cuarto fondo de muestras A y C a 500°C en TL y curva de brillo de plancheta de TL sin muestra.

En la Figura 3.7 se observa la forma de las curvas para el tercer y cuarto fondo para las muestras A (74 μm) y C (149 μm). Se realiza una lectura TL del equipo sin muestra y se observa una curva similar a las anteriores, lo que resulta de la emisión de la incandescencia de la plancheta del equipo por la temperatura alcanzada (500°C), por lo que la emisión obtenida en el tercer y cuarto fondo de las muestras corresponden a la plancheta del equipo y no por un posible pico TL.

3.3 REPRODUCIBILIDAD

Es importante determinar si las muestras utilizadas para las lecturas termoluminiscentes muestran resultados reproducibles, por lo que se realizan lecturas TL consecutivas manteniendo constante la dosis aplicada durante 12 ciclos de radiación – lectura TL.

En la gráfica a) y b) de la Figura 3.8, se observa que la tendencia de la curva de brillo de las muestra A y B de 74 μm de tamaño de partícula, mantiene la misma forma durante los ciclos de lectura, teniendo inestabilidad en el primer pico TL ($\sim 90^\circ\text{C}$), lo que se ve afectado en la respuesta TL integrada (Fig. 3.9). Para la gráfica c) de muestra C de 149 μm , se observa que tanto el primer pico TL como el segundo, muestran inestabilidad en la intensidad TL. Por lo tanto, el tamaño de partícula está involucrado en la reproducibilidad de los datos, siendo 74 μm más estable en los datos obtenidos.

En la Figura 3.9 se muestra la respuesta TL integrada para cada ciclo de lectura, en donde se espera que la lectura se mantenga constante, sin embargo, la dispersión de datos (σ) se muestra elevada para ambos tamaños de partícula, atribuyéndose al primer pico inestable para las muestras A y B (74 μm), y con un mayor efecto para la muestra C (149 μm). Se observa también que para las primeras 5 lecturas, la dispersión de los datos es menor para ambos tamaño de partícula, mostrándose más reproducible en la lectura TL. En el cálculo de la dispersión de los datos tomando únicamente las primeras 5 lecturas, se obtiene que para las muestras de 74 μm (promedio A y B) su valor de σ es de 10.561 y para 149 μm es de 45.241.

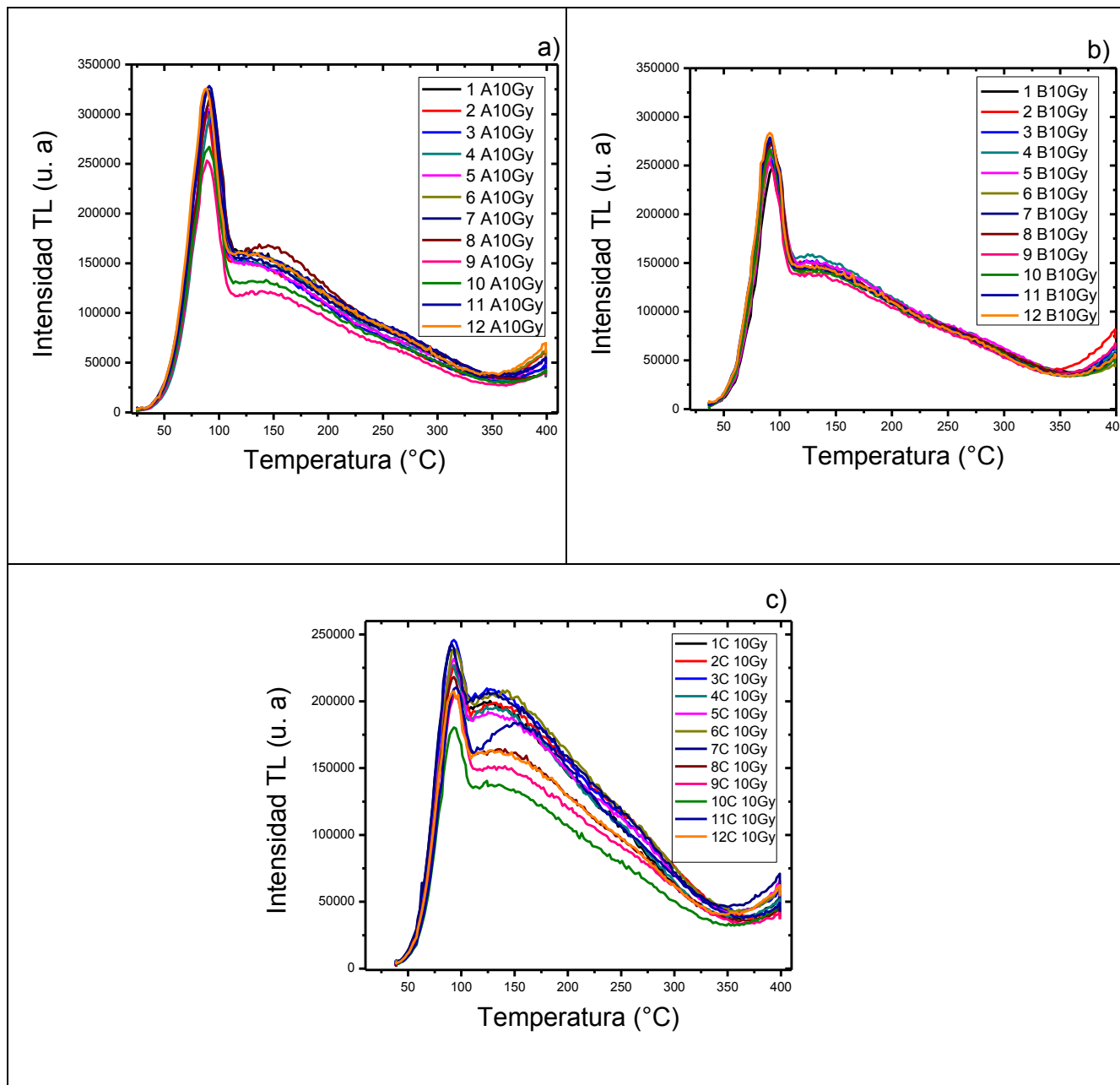


Figura 3.8 Reproducibilidad de curvas de brillo de 12 ciclos de medición a 10 Gy. a) y b) Tamaño de partícula 74 μm, c) Tamaño de partícula 149 μm.

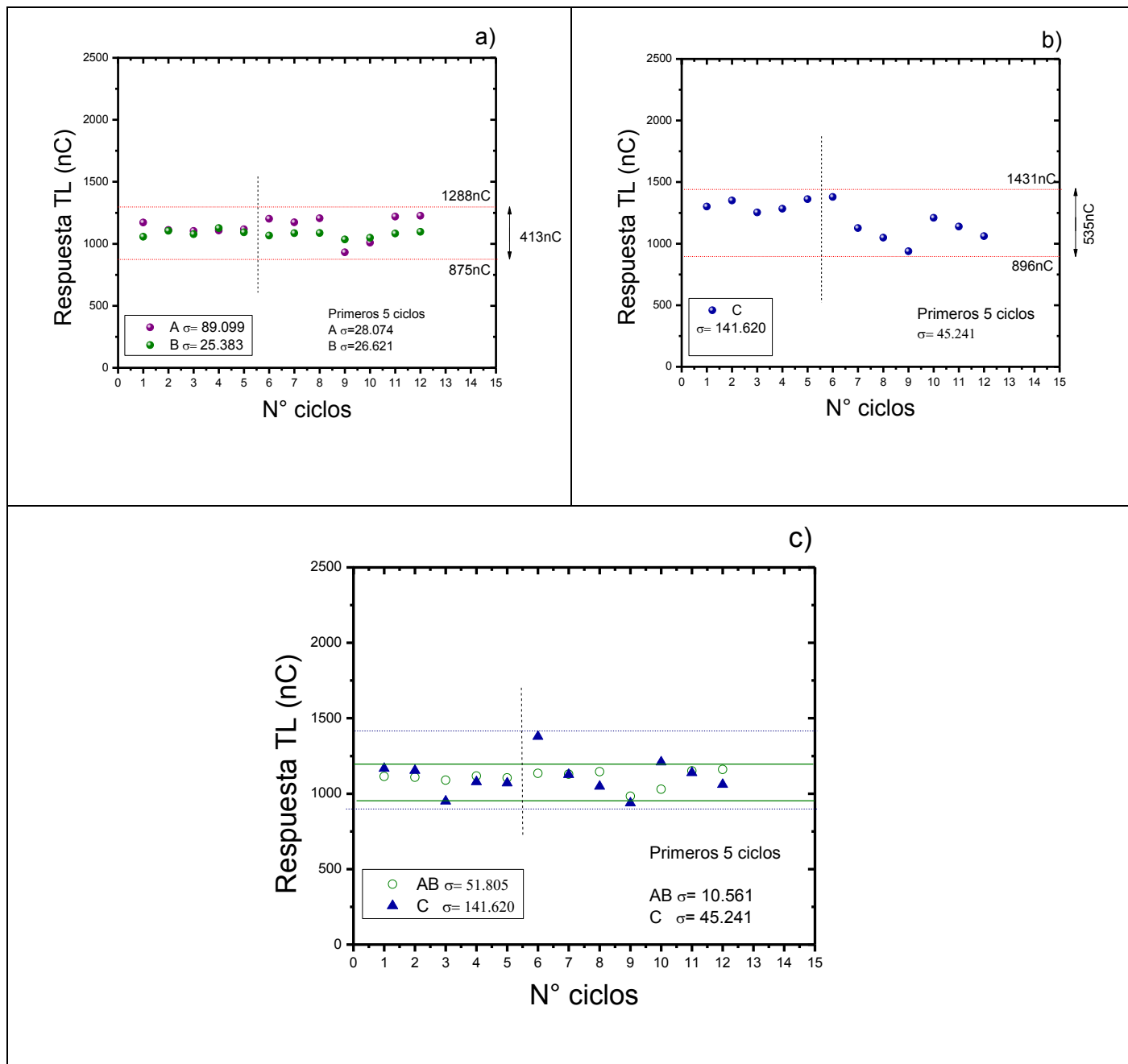


Figura 3.9 Reproducibilidad en la respuesta TL a 10 Gy en 12 ciclos de medición. a) Muestras A y B con tamaño de partícula 74 μm , b) Muestra C con tamaño de partícula 149 μm , c) Promedio de respuesta TL en muestras A y B y en muestra C.

3.4 FADING EN ALMACENAMIENTO SIN LUZ

Una de las características de un material dosimétrico es mantener la información de la dosis a la que ha sido expuesto; es decir, que la señal TL generada no se desvanezca completamente en el tiempo que transcurre entre la radiación y la medición de TL correspondiente.

La respuesta TL durante el almacenamiento en oscuridad a 8 Gy en función del tiempo transcurrido para la lectura TL, disminuyó de manera exponencial como se observa en la Figura 3.11, por lo que hay una pérdida significativa de la señal TL al transcurrir el tiempo, aun cuando la muestra es almacenada en oscuridad.

Las trampas inestables con baja energía de activación (E) liberan los electrones atrapados, recombinándose con los huecos, de manera que se pierde cierta parte de la información TL, de modo que al realizar la lectura TL a cierto tiempo, se observa un borrado parcial en la curva de brillo. Sin embargo, las trampas más profundas que requieren de más energía para liberar al electrón aún se mantienen. Esto se observa en las respectivas curvas de brillo que se muestran en la Figura 3.10, donde se aprecia una disminución en la intensidad TL y el desvanecimiento en la parte inicial de la curva, a medida que aumenta el tiempo entre radiación y lectura. También se aprecia un desplazamiento del segundo máximo de intensidad, causado por posibles picos traslapados pertenecientes a distintas trampas. Tal efecto se observa con tratamiento térmico y T_m - T_{stop} (secc. 3.7 y 3.8) dando evidencia de que existen picos traslapados en las curvas de brillo.

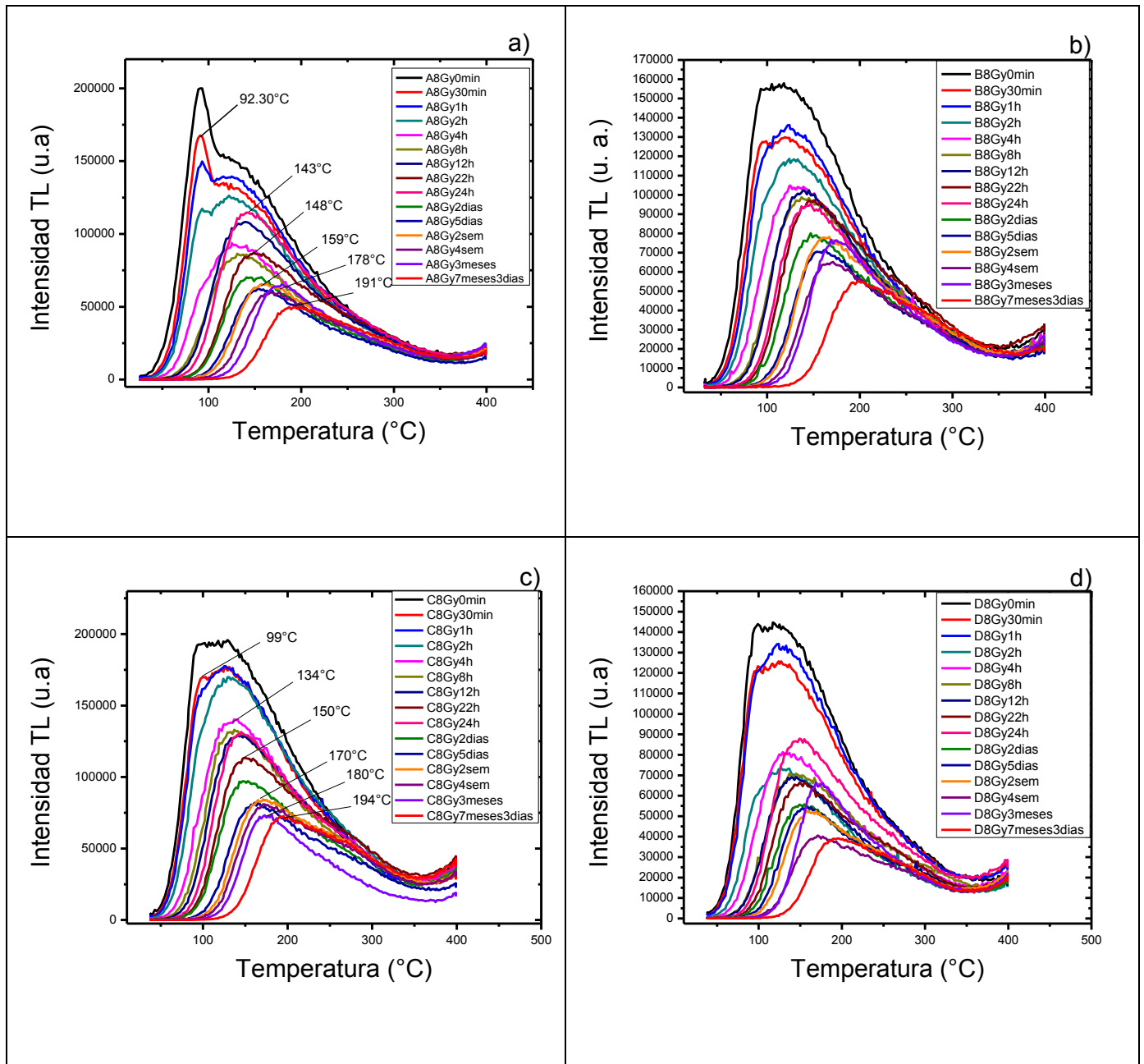


Figura 3.10 Curvas de brillo del decaimiento en la intensidad TL a 8 Gy respecto al tiempo y almacenamiento en oscuridad. a) y b) Muestras A y B con tamaño de partícula 74 μm. c) y d) Muestras C y D con tamaño de partícula 149 μm.

Para determinar la energía de activación de los picos TL significativos y los parámetros cinéticos correspondientes se utiliza el método de levantamiento inicial (ANEXO 2 y 3) para cada pico TL definido.

En la Tabla 3.2 se muestran los valores obtenidos de E y s para los picos representativos para muestra A (74 μm) y C (149 μm), que se muestran en las gráficas a y c de la Figura 3.11.

Tabla 3.2 Parámetros cinéticos por levantamiento inicial, para fading en almacenamiento en oscuridad, donde la pendiente ($-E/k$) fue calculada de la relación $\ln(I)$ en función de $1/T(K)$.

Muestra A (74 μm)					Muestra C (149 μm)				
Tm (°C)	Tiempo de almacenamiento	Pendiente	E (eV)	s (s ⁻¹)	Tm (°C)	Tiempo de almacenamiento	Pendiente	E (eV)	s (s ⁻¹)
92.30	30 min.	-10499.635	0.905	6.496E+13	99	30 min.	-11138.100	0.960	2.203E+14
143	24 h.	-10900.260	0.940	4.112E+12	134	4h.	-7679.900	0.662	1.983E+09
148	22h	-9880.790	0.852	2.370E+11	150	24 h.	-12044.990	1.038	4.262E+13
159	2sem.	-11672.200	1.006	9.238E+12	170	2 sem.	-12064.600	1.040	1.126E+13
178	3 meses	-13331.470	1.149	1.228E+14	180	3 meses	-13592.366	1.172	1.937E+14
191	7 meses y 3 días	-15011.510	1.294	2.131E+15	194	7 meses y 3 días.	-13232.442	1.141	3.343E+13

Los picos TL que son inestables en función del tiempo transcurrido entre la radiación y la lectura TL, muestran E menores respecto a los picos que aún se mantienen durante el almacenamiento para su posterior lectura TL, debido a que requieren de más energía para liberar los electrones de las trampas correspondientes. Es decir, las trampas de los picos TL que se observan a temperaturas mayores, se encuentran más profundas que las trampas que se vuelven inestables al transcurrir el tiempo para su lectura TL.

La frecuencia de escape (s), que indica el número de saltos del electrón para escapar de la trampa por segundo, se encuentra en el orden de 10^9 a 10^{14} s⁻¹, intervalo en donde se encuentra la frecuencia de vibraciones de la red en el estado sólido, donde el valor es cercano a 10^{12} s⁻¹.

El desvanecimiento de la señal después de 7 meses con 3 días, es de 66 - 70% y 62 - 73% para 74 y 149 μm , respectivamente. Transcurridos 5 días, ambas muestras continúan perdiendo la intensidad de la señal, aunque en menor proporción en relación a las primeras 24 horas, como se observa en la Figura 3.11.

En la Tabla 3.3 se ilustra el decaimiento de la respuesta TL, correspondiente para cada tamaño de partícula.

Tabla 3.3 Porcentaje de decaimiento de la respuesta TL de poliminerales irradiados a 8 Gy, para cada tamaño de partícula.

Tiempo transcurrido	Decaimiento (%) TL			
	74 μm		149 μm	
	A	B	C	D
0 minutos	0	0	0	0
30 minutos	13.944	16.510	10.963	10.461
1 ho	14.106	15.962	11.162	8.248
2 h	23.533	25.855	13.841	48.371
4 h	44.238	33.705	28.756	42.984
8 h	49.600	38.291	34.539	49.057
12 h	39.270	39.195	35.764	53.723
22 h	48.524	38.686	40.436	54.513
24 hs	36.925	43.428	37.082	41.197
2 días	59.726	52.231	50.607	61.578
5 días	65.305	57.080	58.868	62.329
2 semanas	61.511	52.986	55.883	64.141
4 semanas	65.556	60.549	58.793	71.371
3 meses	65.328	58.801	70.490	63.268
7 meses 3 días	70.673	66.452	62.893	73.372

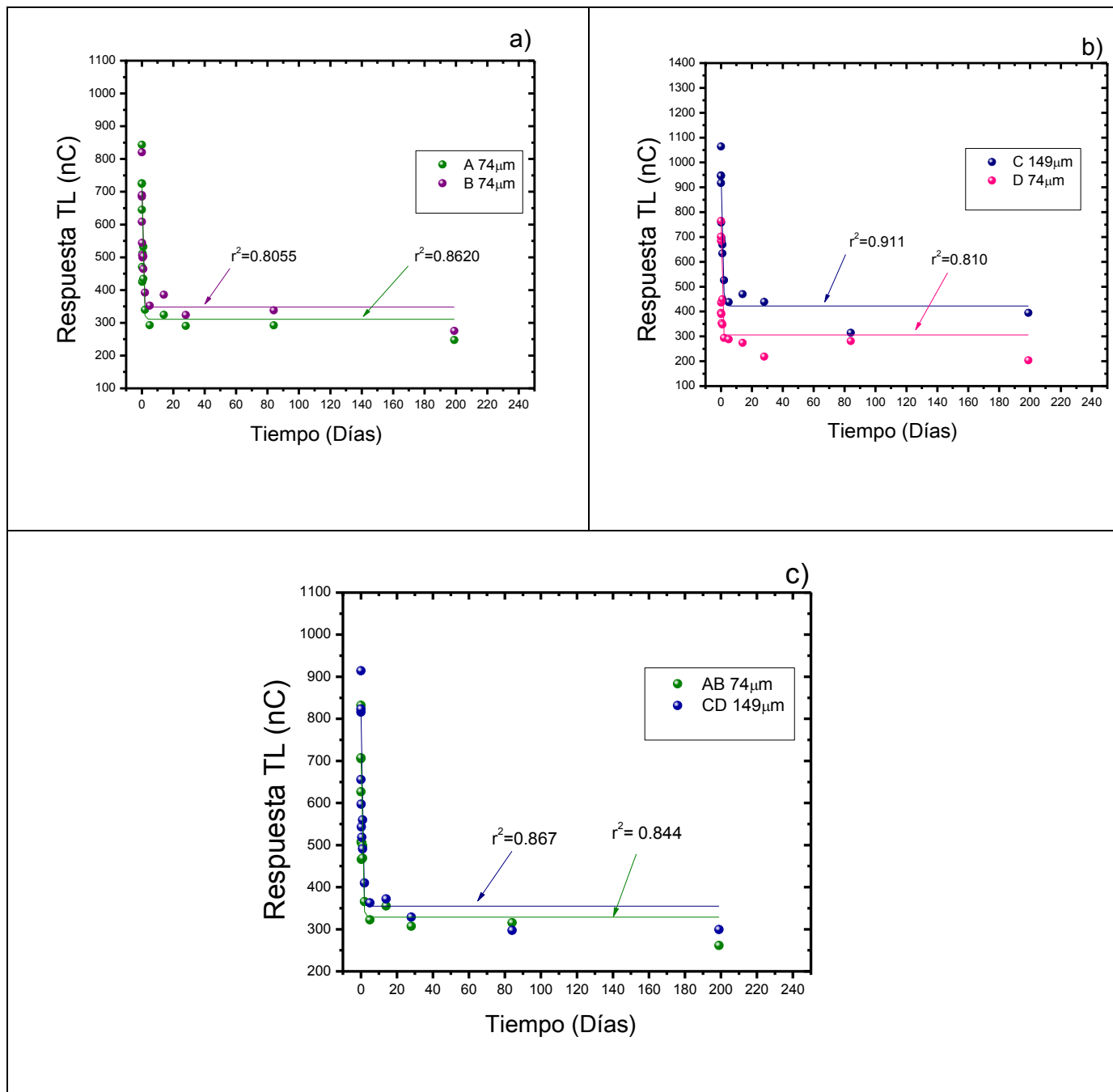


Figura 3.11 Decaimiento de la señal TL a 8 Gy respecto al tiempo y almacenamiento en obscuridad. a) Muestras A y B con tamaño de partícula 74 μm, b) Muestras C y D con tamaño de partícula 149 μm. c) Promedio de muestras A y B y promedio de muestras C y D.

3.5 TRATAMIENTO CON LUZ VERDE

Dada la composición de cuarzo y feldespato de las muestras polimineral del calamar, y para observar el efecto que conlleva la exposición de las muestras, previamente irradiadas a 8 Gy, se expusieron a una fuente de luz verde con longitud de onda de 529 nm considerando distintos intervalos de tiempo de iluminación. Se busca excitar a las muestras con esa luz y determinar de qué manera afecta a las trampas y analizar sus respectivas emisiones TL, pues las longitudes de onda de 500, 370 y 322 nm representan las más abundantes de la luz natural visible del sol.

Este tipo de estimulación en la muestra irradiada, puede provocar un tipo de luminiscencia la cual se le conoce como Luminiscencia Estimulada Ópticamente (Calderón, 2000), ya que la liberación de electrones retenidos en trampas son estimulados con longitudes de onda con una fuente de luz visible.

Al analizar las curvas de brillo respectivas a la exposición de luz verde (Fig. 3.12), después de haber sido irradiadas a 8 Gy, se observa un decaimiento de la emisión termoluminiscente respecto del tiempo, conservando la misma forma de la curva y sin desplazamiento de los picos termoluminiscentes. En el pico TL cercano a 90°C, la intensidad TL decae de una manera drástica al ser expuesto a 3 horas, la energía adquirida a la longitud de onda de la fuente de luz verde, fue la necesaria para que los electrones atrapados en trampas se recombinaran escapando de estas.

En la Figura 3.13 se observa que la respuesta TL a tiempos cortos menores a 20 minutos de exposición a la luz verde, la respuesta TL es muy variada y no muestra una tendencia a disminuir, después de 30 minutos de exposición la respuesta TL sí muestra una tendencia a disminuir. Para la muestra con tamaño de partícula de 149 μm , esta variación a tiempos cortos de exposición a la fuente de luz verde es más representativa que para la muestra de tamaño de partícula de 74 μm , por lo que se observa que la muestra de menor tamaño ofrece un mejor análisis.

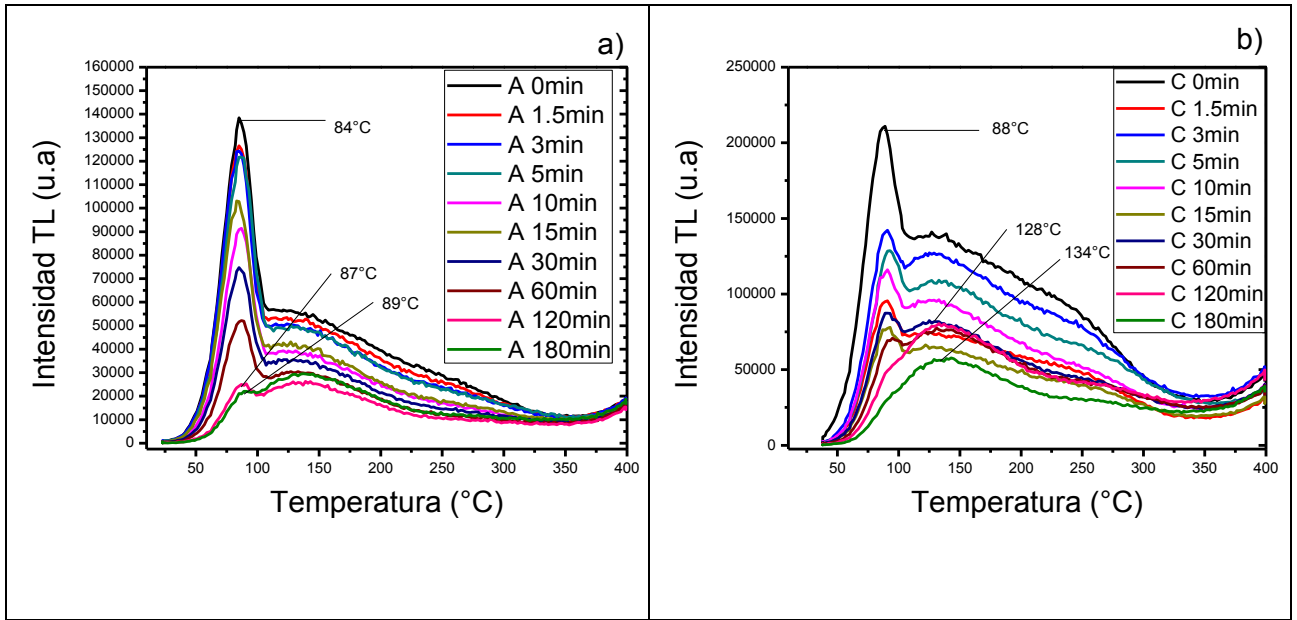


Figura 3.12 Curvas de brillo a 8 Gy de cada ciclo en exposición de luz verde con variación de tiempo. a) Muestra A con tamaño de partícula 74 μm . b) Muestra C con tamaño de partícula 149 μm .

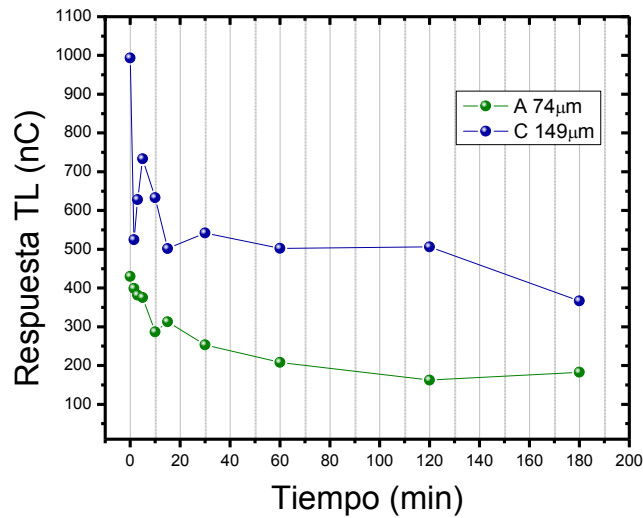


Figura 3.13 Respuesta TL en función del tiempo de exposición a luz verde de muestras A (74 μm) y C (149 μm) a 8 Gy.

Considerando las curvas de brillo correspondientes, se obtuvieron los parámetros cinéticos. En la Tabla 3.4 se muestran los valores obtenidos de E y s para los picos representativos para muestra A (74 μm) y C (149 μm), mostrados en la Figura 3.12. En este caso, no hay desvanecimiento drástico ni un desplazamiento del primer pico TL cercano a 90°C, únicamente disminuye su intensidad TL, por lo que la E de los picos representativos en la Figura 3.12 son valores cercanos entre ellos. La frecuencia de escape (s), se encuentra en el orden de 10^{11} a 10^{15} s^{-1} .

Tabla 3.4 Parámetros cinéticos por levantamiento inicial, para muestras con exposición de luz verde.

Muestra A (74 μm)					Muestra C (149 μm)				
Tm (°C)	Tiempo de exposición (minutos)	Pendiente	E (eV)	s (s^{-1})	Tm (°C)	Tiempo de exposición (minutos)	Pendiente	E (eV)	s (s^{-1})
84	0	-9843.338	0.850	3.342E+12	88	0	-11485.200	0.990	1.569E+15
86.8	120	-9837.298	0.848	1.545E+13	128	120	-11476.819	0.989	5.222E+13
89	180	-10408.673	0.897	6.628E+13	134	180	-10007.606	0.863	7.856E+11

3.6 TRATAMIENTO CON LUZ BLANCA

A diferencia del tratamiento con la fuente de luz verde, que corresponde a una longitud de onda específica del espectro electromagnético, el tratamiento con luz blanca es un intervalo de longitudes de onda, que abarca de 400 a 700 nm del espectro electromagnético que corresponde a la zona de luz visible. En este caso, la luminiscencia de la parte del feldespato en la muestra puede afectarse (Spooner, 1988).

Las curvas de brillo obtenidas, se muestran en la Figura 3.14, y se observa un mayor efecto en la intensidad TL en el pico cercano a 90°C, y el cual ya no se observa al cabo de 4 horas de exposición.

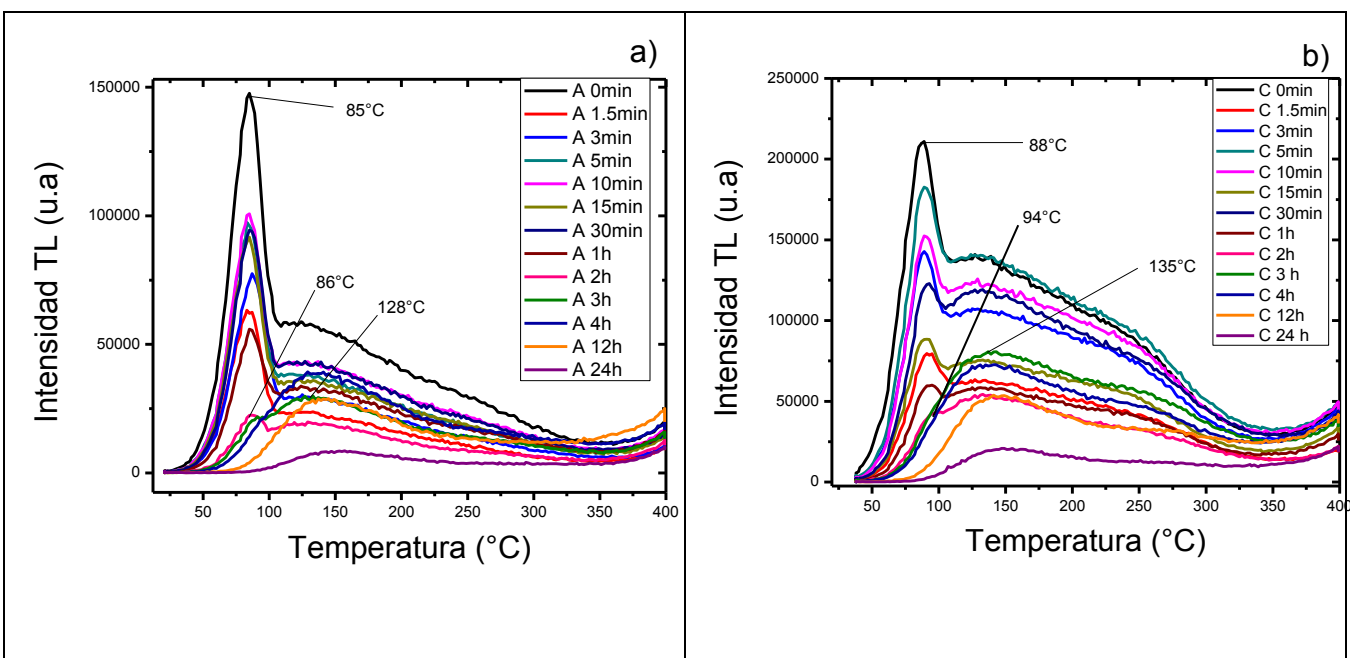


Figura 3.14 Curvas de brillo a 8 Gy de cada ciclo en exposición de luz blanca con variación de tiempo. a) Muestra A (74 μm), b) Muestra C (149 μm).

En la Tabla 3.5 se muestran los valores obtenidos de E y s para los picos representativos para las muestra A (74 μm) y C (149 μm), mostrados en la Figura

3.14. El primer pico TL cercano a 90°C disminuye su intensidad TL al incrementar el tiempo de exposición a luz blanca, por lo que la E de los picos representativos en la Figura 3.14 son valores cercanos entre ellos. La frecuencia de escape, se encuentra en el orden de 10^{10} a 10^{15} s^{-1} .

Tabla 3.5 Parámetros cinéticos por levantamiento inicial, para muestras con exposición de luz blanca.

Muestra A (74 μm)					Muestra C (149 μm)				
Tm (°C)	Tiempo de exposición (minutos)	Pendiente	E (eV)	s (s^{-1})	Tm (°C)	Tiempo de exposición (minutos)	Pendiente	E (eV)	s (s^{-1})
85	0	-11238.560	0.969	1.023E+15	88	0	-11485.270	0.990	1.569E+15
86	120	-9617.362	0.829	8.743E+12	94	120	-10726.832	0.925	1.069E+14
128	180	-8627.933	0.744	3.233E+10	135	180	-11033.580	0.951	1.002E+13

En la Figura 3.15, se muestra la respuesta TL para cada tamaño de partícula, donde se aprecia que para las primeras 4 horas de exposición, hay una variación con recuperación de las señales TL probablemente debido a la composición de cuarzo y feldespato de las muestras. Sin embargo, para tiempos mayores a 4 horas, la tendencia de la respuesta TL decae al aumentar el tiempo de exposición.

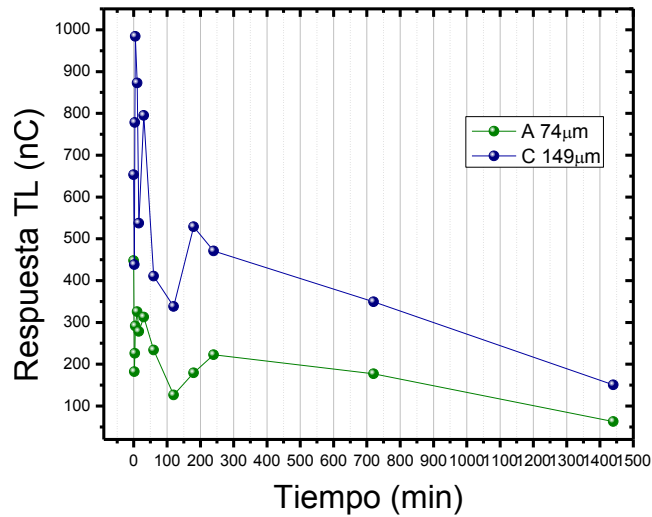


Figura 3.15 Respuesta TL en función del tiempo de exposición a luz blanca. De muestras A (74 μm) y C (149 μm) a 8 Gy.

La variación en la respuesta TL es mayor, para el tamaño de partícula de 149 μm , que en la de 74 μm donde el decaimiento es menor.

Esta variación que se observa en la respuesta TL para las primeras horas de exposición tanto en tratamiento con luz verde como con luz blanca, son debido a la inestabilidad y poca reproducibilidad del primer pico TL. Para el análisis, se realizan borrados térmicos previos a la exposición a la luz blanca, con una tasa de calentamiento de 2°C/s, obteniéndose así la curva de brillo hasta 120°C, enseguida las muestras son expuestas a la luz blanca a determinados tiempos y se obtiene la curva de brillo remanente (Fig. 3.16).

De esta manera se puede determinar la variación en la intensidad del primer pico de las curvas de brillo sin tratamiento de luz, ya que al ser expuestas a la misma dosis de radiación, se esperaba que tuvieran la misma intensidad. Con ello, se puede explicar la variación en la respuesta TL en los experimentos anteriores.

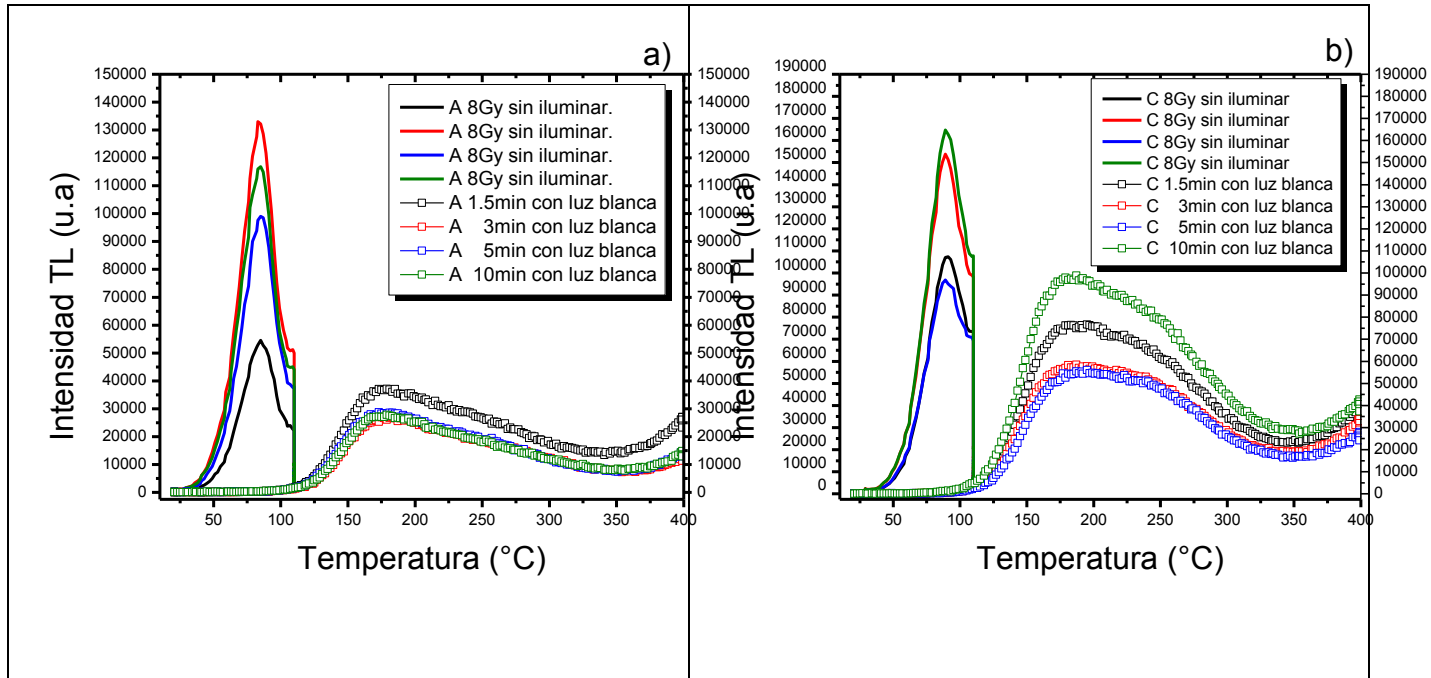


Figura 3.16 Primeras curvas de brillo a 8 Gy, y segundas curvas de brillo remanentes iluminadas con luz blanca a diferentes tiempos de exposición (1.5-10 min). a) Muestra A (74 μm), b) Muestra C (149 μm).

En la Figura 3.17, se muestra la tendencia de la respuesta TL en función del tiempo de exposición a luz verde, luz blanca y en almacenamiento en oscuridad para las primeras 3 horas. Se determina una mayor pérdida de la respuesta TL con los tratamientos con longitudes de onda de la zona visible del espectro electromagnético. En contraste con el fading (muestras en oscuridad), la señal TL disminuye lentamente respecto de cuando se ilumina con luz. La muestra con tamaño de partícula de 149 μm no muestra una tendencia clara en el decaimiento, a diferencia de la muestra de 74 μm que presenta una tendencia clara en la disminución de la respuesta.

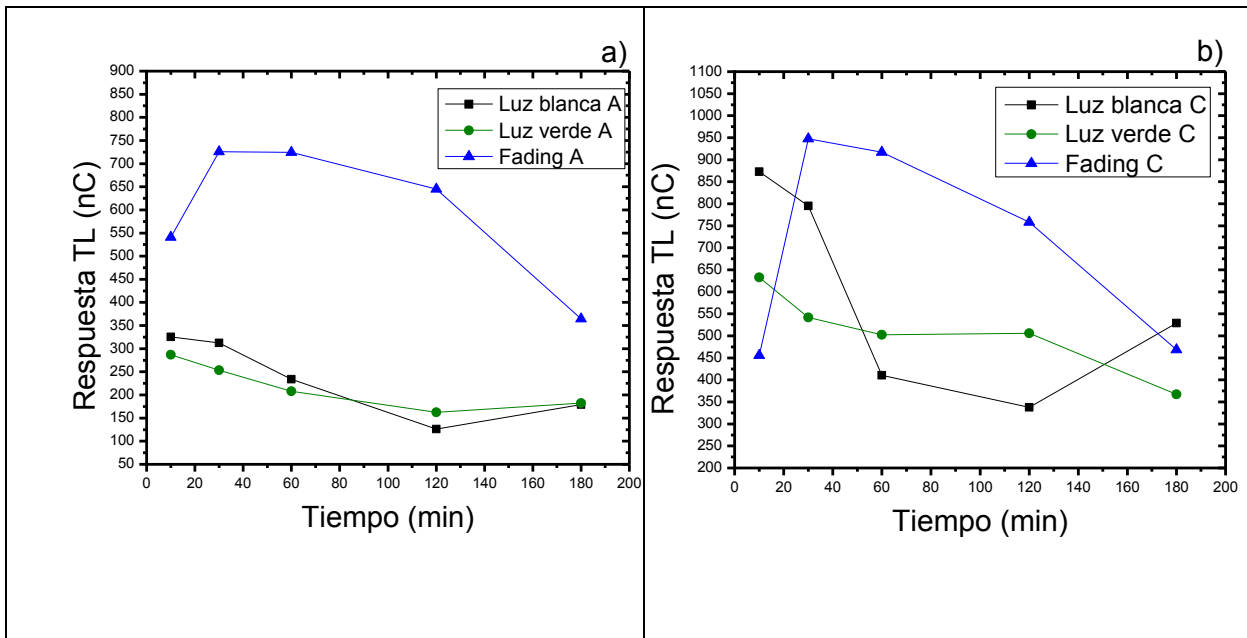


Figura 3.17 Respuesta TL en Fading en oscuridad, luz verde y luz blanca a 8 Gy. a) Muestra A (74 μm). b) Muestra C (149 μm).

El efecto en el decaimiento de la respuesta TL por tratamiento con luz verde y luz blanca, revela una tendencia similar entre ambas, esto es debido a las longitudes de onda con que fueron estimuladas las muestras previamente irradiadas.

La presencia de cuarzo en las muestras estudiadas en los tratamientos con luz visible determina el decaimiento en la señal TL, ya que de acuerdo con Sanjurjo (2013) la información TL del cuarzo no es estable a la exposición a la luz, mientras que los feldespatos si lo son.

Para determinar los máximos de las longitudes de onda, se obtuvo el espectro de cada fuente de luz utilizadas. Como se observa en la Figura 3.18, la intensidad para la fuente de luz blanca, muestra varios máximos a diferentes longitudes de onda, sin embargo para la fuente de luz verde únicamente tiene un máximo a una longitud de onda específica (529 nm), la cual excitaría de manera selectiva a las muestras disminuyendo más rápidamente las señales TL. Es decir, existen trampas en el polimineral que se activan mejor con luz verde que con la blanca, lo

cual estaría relacionado con la presencia importante en cantidad del cuarzo en las muestras.

La intensidad o el área bajo la curva para ambos espectros mostrados en la Figura 3.18, tienen el mismo intervalo del orden de 10^7 , es por ello que la tendencia del decaimiento por la exposición de luz blanca y luz verde es muy similar.

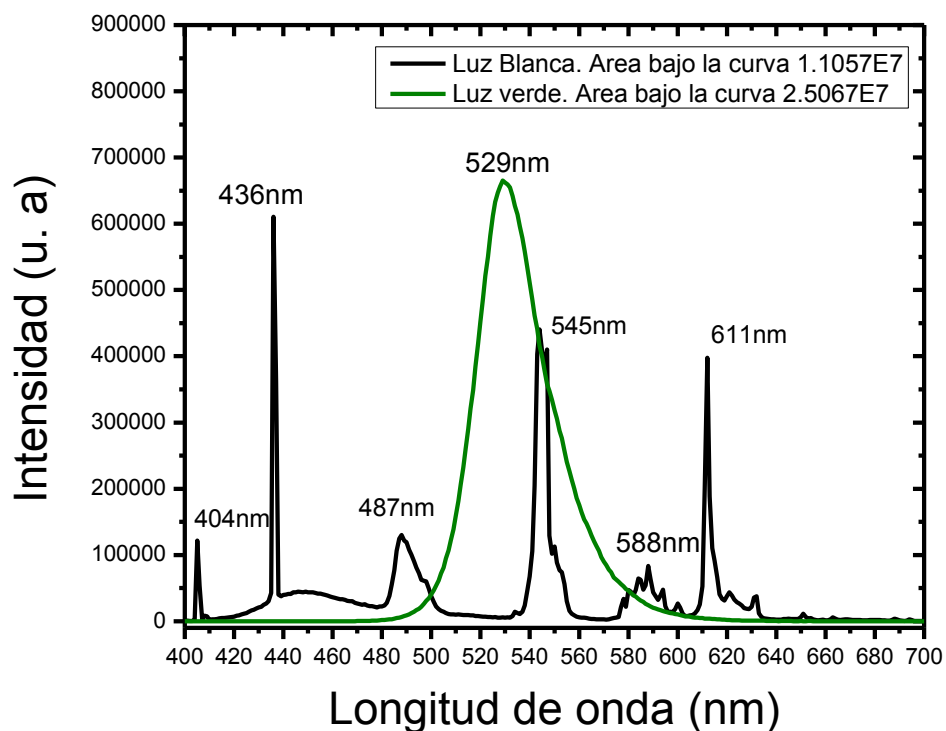


Figura 3.18 Espectro desde 400 a 700 nm de Luz Blanca de lámpara fluorescente y Luz Verde (529 nm).

3.7 BLANQUEO TÉRMICO

Dado que las curvas de brillo son bandas anchas se hizo un blanqueo térmico con la finalidad de determinar los traslapes de picos TL de las emisiones. Al aplicar borrados con tratamientos térmicos drásticos, es decir, aplicando una temperatura creciente en mufla, se obtiene una curva de brillo disminuida gracias al borrado térmico (50-300°C) como se observa en la Figura 3.1. De esta manera se van definiendo picos que antes no se observaban por el traslape de los mismos, además de una disminución en la respuesta TL, provocado inicialmente por las trampas poco profundas.

En la Figura 3.19 se exponen las curvas de brillo y la respuesta TL para cada tamaño de partícula. Se observa un desplazamiento de los máximos de intensidad y la pérdida del primer pico TL, desde el primer tratamiento, que se encontraba a ~90°C. La respuesta TL de las muestras disminuye al aumentar la temperatura del tratamiento, es decir, se liberan más electrones al aumentar la temperatura del borrado térmico.

El promedio de la respuesta TL para cada tamaño de partícula (A y B de 74 μm ; y C y D para 149 μm), se muestra en la Figura 3.20, en donde se observa una tendencia de disminución de la respuesta con el tratamiento drástico de temperatura. Se observa también que la respuesta TL es afectada con el primer tratamiento a 50°C durante 3 minutos en mufla, en mayor proporción a las muestras con tamaño de partícula de 74 μm .

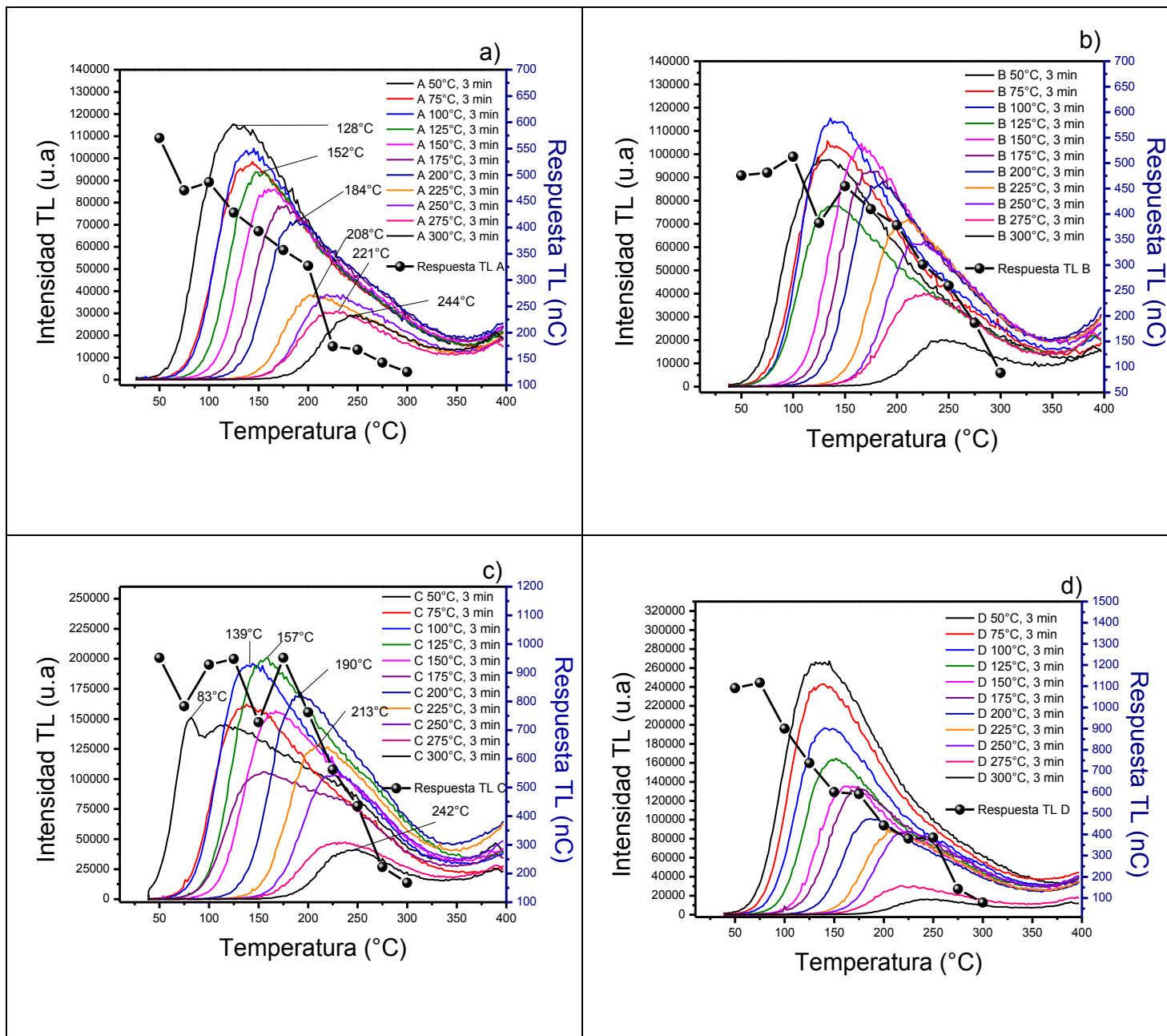


Figura 3.19 Efecto del blanqueo térmico en respuesta TL a 10 Gy con curvas de brillo para cada tamaño de partícula. a) y b) Muestra A y B (74 μm), c) y d) Muestra C y D (149 μm).

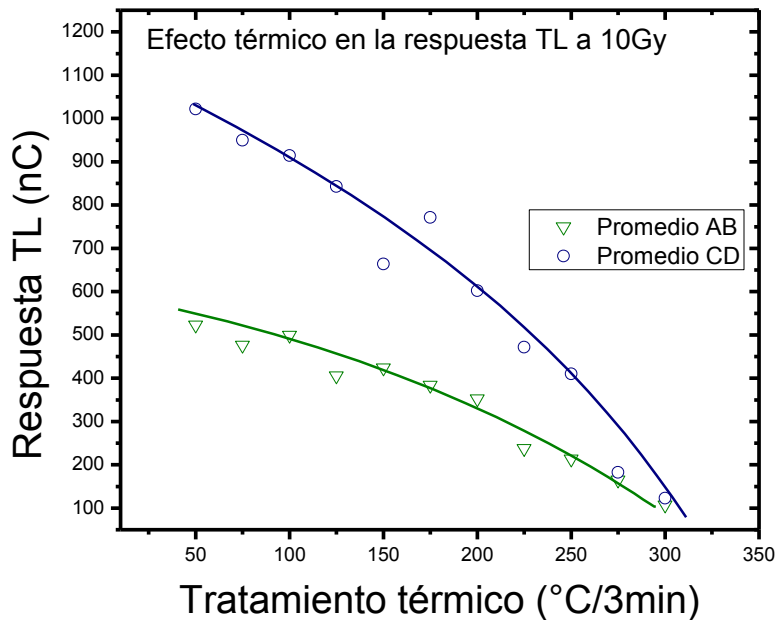


Figura 3.20 Promedio en el efecto de la respuesta TL por blanqueo térmico, para cada tamaño de partícula.

En la Tabla 3.6 se muestran los valores obtenidos de E y s para los picos representativos para las muestras A (74 μm) y C (149 μm), correspondientes a las gráficas a y c de la Figura 3.19. Los picos TL que se van obteniendo con el borrado de 3 minutos a temperatura menor, muestran E menores respecto a los picos de mayor temperatura. Es decir, a mayor temperatura se requiere mayor energía de excitación para liberar a los electrones de las trampas más profundas. La frecuencia de escape se encuentra en el orden de 10^9 a 10^{13} s^{-1} .

Tabla 3.6 Parámetros cinéticos por levantamiento inicial, para muestras con tratamiento térmico.

Muestra A (74 μm)					Muestra C (149 μm)				
Tm ($^{\circ}\text{C}$)	Tratamiento durante 3 minutos ($^{\circ}\text{C}$)	Pendiente	E (eV)	s (s^{-1})	Tm ($^{\circ}\text{C}$)	Tratamiento durante 3 minutos ($^{\circ}\text{C}$)	Pendiente	E (eV)	s (s^{-1})
128	50	-10298.400	0.886	2.334E+12	83	50	-11629.310	1.002	3.827E+15
152	125	-8625.750	0.742	8.093E+09	139	100	-11699.600	1.009	4.035E+13
184	200	-11449.092	0.985	1.068E+12	157	125	-10273.720	0.886	3.604E+11
208	225	-11723.500	1.008	5.016E+11	190	200	-12886.030	1.111	2.002E+13
221	275	-12310.620	1.059	8.619E+11	213	225	-12966.020	1.118	5.779E+12
244	300	-10367.380	0.892	5.166E+09	242	300	-14490.753	1.249	2.473E+13

3.8 MÉTODO DE TEMPERATURA MÁXIMA – TEMPERATURA STOP

Para obtener mayor información de la distribución de las trampas que dan lugar a la respuesta TL de las muestras estudiadas, se llevaron a cabo borrados térmicos parciales lentamente con pasos de 5 °C y con una tasa de calentamiento de 2°C/s hasta la temperatura de paro (T_{stop}), y de esta manera se hace más factible calcular los parámetros cinéticos respectivos.

En la Figura 3.21, se muestran las segundas curvas de brillo representativas para ambos tamaños de partícula (muestras A y C) a diferente T_{stop} aplicado. Se puede apreciar cómo se van definiendo picos TL con diferentes intensidades y máximos a ciertas temperaturas. La serie de curvas con picos TL debajo de la envolvente llamada curva de brillo, indican que existen picos TL traslapados que son atribuidos a la distribución de trampas en el gap del material. Esta característica es compleja de estudiar y se requieren de modelos para su análisis. Aquí nos limitaremos a exhibir el traslape de picos TL en el polimineral, así como obtener los parámetros cinéticos.

La gráfica de los valores de temperatura máxima (T_m) del primer máximo de la segunda curva de brillo en cada ciclo en función de T_{stop} es mostrada en la Figura 3.22 para cada tamaño de partícula, donde se observa una tendencia escalonada, característica para curvas de brillo con picos traslapados.

Los valores máximos (T_m) ofrecen mejor distinción entre los picos traslapados, los cuales complementan la información que se obtiene mediante el blanqueo térmico.

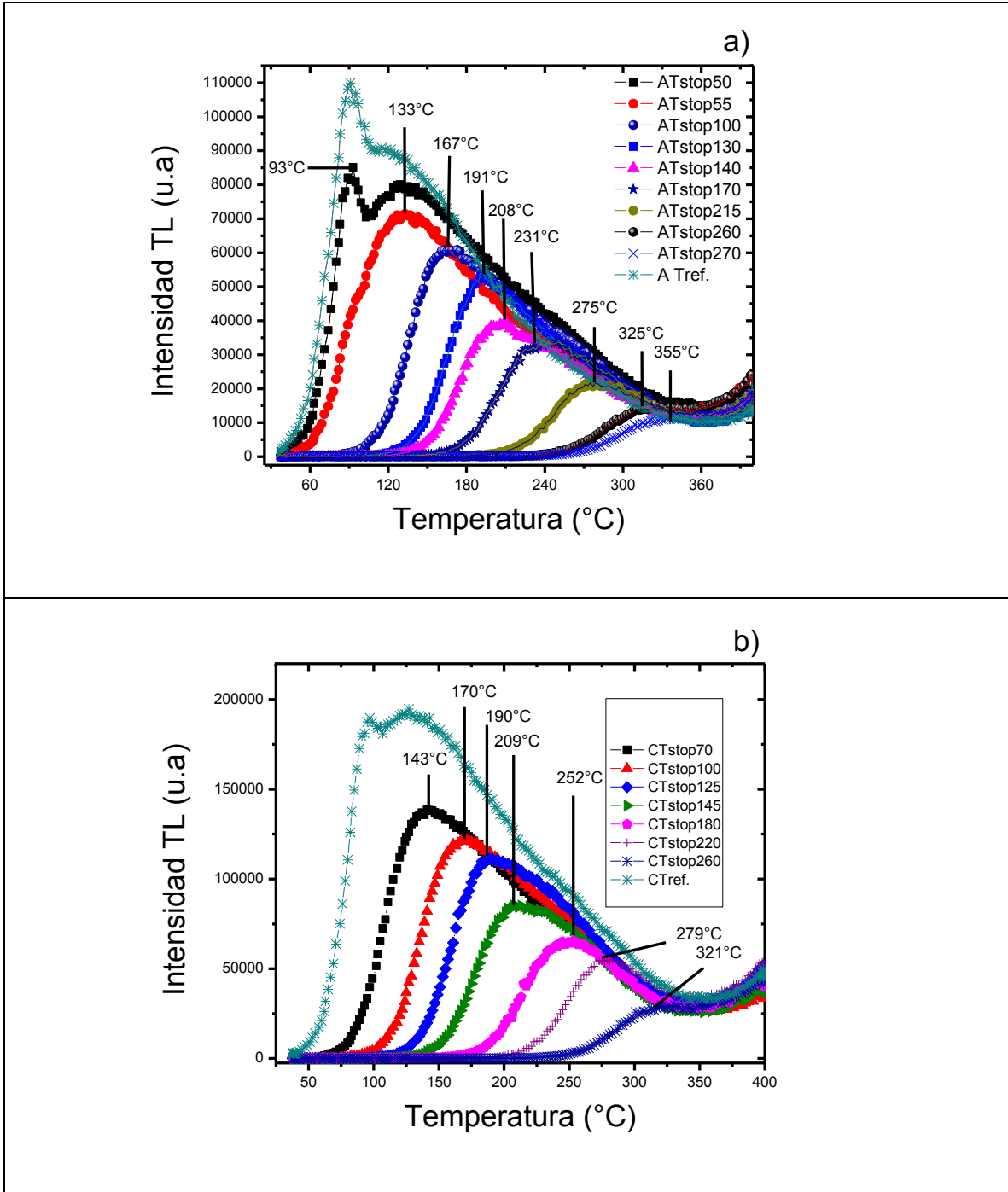


Figura 3.21 Curvas de brillo del blanqueo parcial para cada T_{stop} medido. a) $74 \mu\text{m}$, b) $149 \mu\text{m}$.

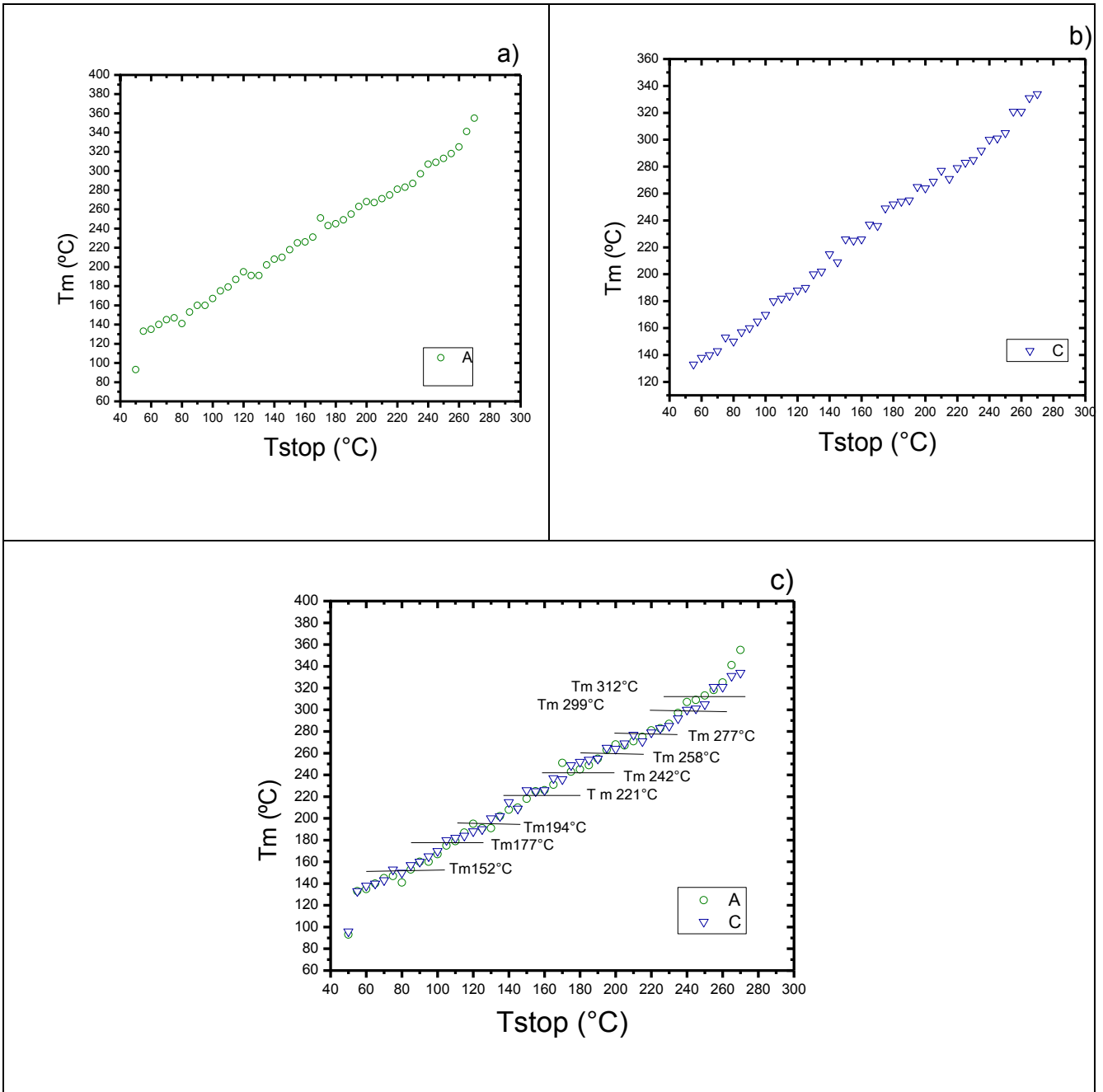


Figura 3.22 Temperatura máxima (T_m) de las curvas de brillo en función de T_{stop} para cada tamaño de partícula. a) Muestra A (74 μm), b) Muestra C (149 μm), c) Muestra A y C, (74 y 149 μm) respectivamente.

En la Tabla 3.7 se muestran las energías de activación resultantes para cada pico TL que se determinaron mediante $T_m - T_{stop}$, y se muestra que la E tiende a incrementar conforme aumenta la temperatura T_{stop} . Esto se debe a que las

trampas profundas requieren de mayor temperatura para la recombinación de los defectos electrónicos principalmente y emitir luz. La frecuencia de escape se encuentra en el orden de 10^{10} a 10^{15} s^{-1} .

Tabla 3.7 Cálculo de los parámetros cinéticos por levantamiento inicial de las curvas de brillo T_m - T_{stop} .

Muestra A (74 μm)					Muestra C (149 μm)				
T_m ($^{\circ}\text{C}$)	T_{stop} ($^{\circ}\text{C}$)	Pendiente	E (eV)	s (s^{-1})	T_m ($^{\circ}\text{C}$)	T_{stop} ($^{\circ}\text{C}$)	Pendiente	E (eV)	s (s^{-1})
93	50	-11691.650	1.008	1.769E+15	143	70	-10799.300	0.931	3.196E+12
133	55	-10712.610	0.923	5.094E+12	170	100	-12346.950	1.064	2.179E+13
167	100	-9451.500	0.815	2.842E+10	190	125	-12310.770	1.061	5.523E+12
191	130	-12173.260	1.049	3.819E+12	209	145	-13196.510	1.138	1.203E+13
208	140	-13602.100	1.173	3.063E+13	252	180	-14612.605	1.260	1.771E+13
231	170	-12529.933	1.080	8.437E+11	279	220	-14641.570	1.262	4.339E+12
275	215	-17046.223	1.469	5.000E+14	321	260	-12892.490	1.111	2.666E+10
325	260	-17646.480	1.521	8.812E+13					
355	270	-17231.980	1.485	9.857E+12					

Capítulo 4. CONCLUSIONES

Se ha encontrado que el contenido de cuarzo y feldespatos cálcicos son característicos de los poliminerales extraídos de calamar mexicano del Golfo de California. Estos muestran propiedades dosimétricas interesantes y pueden ser utilizados para la detección del alimento irradiado. Un análisis sobre los fondos TL iniciales de las muestras pueden ser un indicativo para discriminar entre muestras irradiadas y no irradiadas.

Se determinó el límite de detección en 8 Gy para muestras con tamaño de partícula de 74 y 149 μm . Las curvas de brillo obtenidas de las muestras irradiadas a dosis bajas muestran picos TL cercano a 90°C que no se exhiben en las muestras sin irradiar inicialmente. De manera que aún a dosis bajas se puede deducir que la muestra fue previamente irradiada o no.

En ambas muestras (74 y 149 μm), la respuesta TL a la dosis fue lineal en el intervalo de 0.5 a 180 Gy y sin indicios de saturación a la dosis mayor.

Se midió la reproducibilidad de las muestras haciendo 5 ciclos de irradiación-lectura a una dosis fija de 10 Gy para 74 μm y los datos muestran una desviación estándar (σ) de 10.5, mientras que para 149 μm el valor fue mayor. La reproducibilidad se ve afectada por el tamaño de partícula y por la presencia del primer pico inestable y que está localizado en 90 °C de la curva de brillo. Siendo mejor la reproducibilidad para las muestras de 74 μm . Por lo que el tamaño de partícula es importante en la reproducibilidad de los datos.

Las muestras analizadas durante el almacenamiento o fading, exhibieron un decaimiento de aproximadamente 14% de la señal TL durante las primeras 24 h para la muestra de 74 μm , y para la de 149 μm fue de 8 - 11% de las señales iniciales. Posteriormente el decaimiento de la señal TL hasta un periodo de 7 meses con tres días fue de 66 - 70% y 62 - 73% para 74 y 149 μm , respectivamente. A pesar de la pérdida de la intensidad de la señal TL, las curvas

de brillo siguen siendo bandas TL muy claras en su estructura. El decaimiento de la respuesta TL fue de tipo exponencial en ambos tamaños de partícula.

Para el análisis de la pérdida de las señales TL de las muestras, se estimularon con luz verde y blanca, después de haber sido expuestas a 8 Gy. Se observó una tendencia a disminuir su respuesta TL debido a la inestabilidad del primer pico TL de menor temperatura (90°C) en las curvas de brillo correspondientes. El decaimiento en la señal por estimulación con luz blanca tiene una tendencia similar a la luz verde, a pesar de las diferencias en el intervalo de longitudes de onda del espectro electromagnético, la verde en 529 nm y la blanca entre 400 - 700 nm con distintos máximos de su espectro. La respuesta TL de las muestras a la luz se ve disminuida por la estimulación del cuarzo y feldespatos que componen al polimineral del calamar.

Se observó que las curvas de brillo del polimineral del calamar, tiene un pico TL cercano a 90 °C y un segundo en aproximadamente 140 °C sobre una banda TL ancha, que es debida en general a una distribución de trampas que pueden ser continuas. Con el fin de analizar si existen picos traslapados, se realizó un blanqueo térmico entre 50 - 300°C de las muestras expuestas a 10 Gy. Se determinó que la curva de brillo se ve afectada por un borrado térmico paulatino generando una recombinación de los defectos electrónicos, obteniendo una disminución en la respuesta TL para los dos tamaños de partícula. Se definieron nuevos picos TL que se encontraban traslapados los cuales corresponden a trampas con mayor energía de activación.

Adicionalmente, también se analizó la distribución casi continua de las trampas por borrados térmicos muy precisos de 5°C por paso, a una razón de calentamiento de 2°C/s hasta una temperatura T_{stop} . Se demuestra que existen picos TL traslapados al obtener escalones en la relación $T_m - T_{stop}$, lo cual indica que las curvas de brillo son atribuidas a una distribución de trampas casi continuas en el gap del polimineral.

A partir de las curvas de brillo representativas obtenidas se calcularon los parámetros cinéticos como la energía de activación (E) y la frecuencia (s). Se obtuvo que la E (eV) tiende a incrementarse conforme los picos TL se sitúan a mayor temperatura en caso. La frecuencia de escape s (s^{-1}) calculada para cada pico TL representativo, se encuentra en el intervalo de 10^9 a $10^{15} s^{-1}$, lo cual se encuentra cercano a $10^{12} s^{-1}$ que es la frecuencia de vibraciones de la red en el estado sólido.

Se deduce que para un buen análisis de las propiedades TL de las muestras, se requiere de un borrado térmico a 110°C con tasa de calentamiento de 2°C/s después de la radiación. Con ello se recombinan las trampas poco profundas e inestables que resultan poco reproducibles. Con el borrado de 110°C haría a las muestras más reproducibles y de esta manera se disminuye la variación de la respuesta TL.

BIBLIOGRAFÍA

- BRYAN, JEFF C. (2009). *Introduction to Nuclear Science*. Ed. Taylor & Francis Group. EUA.
- BULBULIAN, SILVIA. (2003). *La radiactividad*, 3ª edición. Editorial SEP, CONACYT, México.
- CALDERÓN, T. (2000). *La irradiación de alimentos*. McGraw-Hill/ Interamericana. España.
- CHANG, RAYMON, COLLAGE, WILLIAMS. (2010). *Química*. Ed. Mc Graw Hill. 10° edición. México.
- CHUNG, HYUNG-WOOK., DELINCÉE, HENRY., KWON, JOONG-HO., (2002). *The Application of Different Detection methods for Irradiated Dried Anchovy and Shrimp*. ELSEVIER. Radiation Physics and Chemistry. Vol 63, 411-414.
- CODEX STAN 1-1985. *Norma General para el Etiquetado de los Alimentos Preenvasados*.
- CODEX STAN 106-1983. *General Standard for Irradiated Foods*. Rev. 1-2003
- CONAPESCA (Comisión Nacional de Acuacultura y pesca) (2000), *Anuario estadístico de pesca*, Conapesca, México.
- CONAPESCA (Comisión Nacional de Acuacultura y pesca) (2001), *Anuario estadístico de pesca*, Conapesca, México.
- CONAPESCA (Comisión Nacional de Acuacultura y pesca) (2010), *Anuario estadístico de pesca*, Conapesca, México.
- CORRECHER, V., MOLINA, D., GARCIA GUINEA, J., (2003), *Efecto de la Radiación en las Propiedades Termoluminiscentes de lavas*. Revista Mexicana de Física **49** (3) 235-241.

CRUZ ZARAGOZA, EPIFANIO., ROMAN LOPEZ, J., PEREZ CRUZ, L., FURETTA, C., CHIARAVALLE, E., MANGIACOTTI, M., MARCHESANI, G., (2013). *Dosimetric Property of Mineral extracted from Calamari and exposed to Gamma rays*. AIP. Conference Proceedings 1544, 63-69.

CRUZ ZARAGOZA, E., RUIZ GURROLA, B., WACHER, C., FLORES ESPINOSA, T., BARBOZA FLORES, M. (2011) *Gamma Radiation Effects in Coriander (coriandrum sativum L) for Consumption in Mexico*. Revista Mexicana de Física **S57** (1), 80-86.

CRUZ ZARAGOZA, E., MARCAZZÓ, J., DELLA MONACA, S., GARGIULO, R., BORTOLIN, E., (2012). *Thermoluminescence Analysis of Irradiated Oyster Shells*. ELSEVIER. *Applied Radiation and Isotopes* **71**, 18-22.

DIETER A. E. EHLERMANN, (2009). *The Radura-terminology and food irradiation*. ELSEVIER. *Food Control*. **20**, 526 – 528.

EN 1788. Foodstuffs- *Thermoluminescence detection of irradiated food from which silicate minerals can be isolated*.

FARKAS, JOSEF., MOHACSI-FARKAS, CSILLA. (2011). *History and future of food irradiation*. ELSEVIER. *Trends in Food Science & Technology*. **22**, 121-126.

FEYNMAN, RICHARD P., LEIGHTON, ROBERT B., (1987). *FISICA. Volumen I: Mecánica, radiación y calor*. Ed. ADDISON-WESLEY IBEROAMERICANA, S. A., E. U. A.

HURLBUT, CORNELIUS S. JR. (1996) *Manual de Mineralogía*. 4° edición. Ed. Reverté, S. A., España.

ININ, (2005). *Cancelación de la NOM-033-SSA1-1993 “BIENES Y SERVICIOS. IRRADIACIÓN DE ALIMENTOS. DOSIS PERMITIDAS”*

JAIME MORENO, I., BELTRÁN CALVO, S. (2010). *Nuevas tecnologías en la conservación y transformación de los alimentos. Prólogo*. Instituto Tomás Pascual

Sainz. Universidad de Burgos. Editorial International Marketing & Communication, S. A., Madrid.

JEFF C., BRYAN. (2009). *Introduction to nuclear science*. Ed. Taylor & Francis Group, USA.

KUME, TAMIKAZU., FURATA, MASAKAZU., TODORIKI, SETSUKO., UENOYAMA, NAOKI., KOBAYASHI, YASUHIKO. (2009), *Status of food irradiation in the World*. ELSEVIER. Radiation Physics and Chemistry **78**, 222-226.

LUNA, M.; et al. (2006). *Diagnóstico del consumo del calamar gigante en México y en Sonora*. Economía, Sociedad y Territorio **VI** (22), 535-560.

MOLINS, R. A. (2001). *Irradiación de Alimentos. Principios y Aplicaciones*. Editorial ACRIBIA, S. A., Zaragoza, España.

NAVARRETE, MANUEL., CABRERA, LUIS, (1995). *Introducción al Estudio de los Radioisótopos*, Segunda edición, Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, Sección Nuclear. México.

NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-033-SSA1-1993, *BIENES Y SERVICIOS. IRRADIACIÓN DE ALIMENTOS. DOSIS PERMITIDAS EN ALIMENTOS, MATERIAS PRIMAS Y ADITIVOS ALIMENTARIOS*. (Cancelada en 2005), México.

RAMOS LARA, MARÍA DE LA PAZ.; et al (2004). *Experiencia Mexicana en Aceleradores de Partículas. Investigación y Beneficios en la Sociedad Mexicana*. Ed. siglo veintiuno s. a. de c. v., México.

RODRIGUEZ LAZCANO, Y., CORRECHER, V., GARCIA GUINEA, J., CRUZ ZARAGOZA, E. (2013) *Gamma Radiation-induced Thermoluminescence Emission of Minerals Adhered to Mexican Sesame Seeds*. ELSEVIER. Radiation Physics and Chemistry **83**, 15-18.

ROVIRA CARBALLIDO, J., DIEZ MATÉ, A. M., LUNING PIETERNEL, A., JACXSENS, L., (2010). *Nuevas tecnologías en la conservación y transformación de los alimentos. Seguridad alimentaria, hoy*. Instituto Tomás Pascual Sainz.

Universidad de Burgos. Editorial International Marketing & Communication, S. A., Madrid España.

SAGARPA (2010), *Estudio: ordenamiento para el aprovechamiento del calamar gigante (Dosidicus gigas) en el golfo de California. Anexo b.* México. D.F.

SANJURJO SÁNCHEZ, J., VIDAL ROMANÍ, J. R. (2013). *Problemas y nuevos procedimientos de datación por OSL para los sedimentos litorales del NO de la Península Ibérica.* Geo-Temas. VII Jornadas de Geomorfología Litoral. Sociedad Geológica de España. **14**, 47 -50.

SALINAS ZAVALA, C. A., et al., (2003). *Alternativas para fortalecer la cadena productiva de la pesquería de calamar gigante,* Centro de Investigaciones Biológicas del Noroeste, La Paz, B. C. S., México.

SPOONER, N. A, PRESCOTT, J. R., HUTTON, J. T., (1988) *The effect of illumination wavelength on the bleaching of the thermoluminescence (TL) of quartz.* Quaternary Science Reviews, **7**, 325-329.

TEUFFER ZUÑIGA, CLAUDIA AHN (2005). *Dependencia termoluminiscente con el tamaño de partícula en alimentos ionizados por radiación.* Tesis licenciatura. Facultad de Química. UNAM. México.

VELÁZQUEZ ABUNDER, J. I. (2011). *Variación en la distribución y biomasa del calamar gigante Dosidicus gigas (D'Orbigny, 1835) en la región central del Golfo de California.* Tesis doctorado. Secretaria de Investigación y Posgrado. Instituto Politécnico Nacional. México.

Sitios web.

M. OLMO R. NAVE (s.f). *Dispersión de Compton, y Energía de Enlace Nuclear*. (Acceso el 21/12/14): hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbases/nucene/nucbin.html

SENER. SECRETARÍA DE ENERGÍA (2011). *Comisión Nacional de Seguridad Nuclear y Salvaguardias*. (Acceso el 05/01/15): www.cnsns.gob.mx

SGM. SERVICIO GEOLÓGICO MEXICANO. (2013). *Clasificación de los minerales*. (Acceso el 09/01/15): portalweb.sgm.mx/museo/es/minerales/clasificación-minerales

UNIDAD DE SERVICIOS DE APOYO A LA INVESTIGACION (USAI). (2012). *Difracción de rayos X de polvos. Microscopía electrónica de barrido*. (Acceso el 11/01/15): www.usai-fqunam.mx

ANEXO 1. DECAIMIENTO DEL ^{60}Co

El número de núcleos radiactivos disminuye exponencialmente respecto al tiempo y está dada por la siguiente ecuación:

$$N = N_0 e^{-\lambda t}$$

Donde N son los núcleos radiactivos al tiempo t, N_0 el número de núcleos radiactivos, λ es la constante de desintegración que es característica de cada elemento y determina que tan rápido decae la actividad. La actividad es la emisión de radiación por unidad de tiempo y se describe de la siguiente manera:

$$A = A_0 e^{-\lambda t}$$

Donde A_0 es la actividad inicial de la muestra.

La vida media ($T_{1/2}$) de una especie radiactiva es el tiempo requerido para reducir su actividad a la mitad, es decir, para que la mitad del núcleo decaiga. Por lo tanto:

$$N_0 = \frac{N_0}{2}$$

$$\frac{N_0}{2} = N_0 e^{-\lambda T_{1/2}}$$

Al dividir la anterior ecuación entre N_0 y sacar logaritmo base e se obtiene la siguiente ecuación:

$$\log_e \left(\frac{1}{2} \right) = -\lambda T_{1/2}$$

$$\log_e \left(\frac{1}{2} \right) = -\log_e(2)$$

$$-\log_e(2) = -\lambda T_{1/2}$$

$$T_{1/2} = \frac{-\log_e(2)}{-\lambda} = \frac{0.693}{\lambda}$$

~ I ~

Al transcurrir dos vidas medias, se reduce a la cuarta parte, etc. Después de n vidas medias, la actividad es $A_0/2^n$.

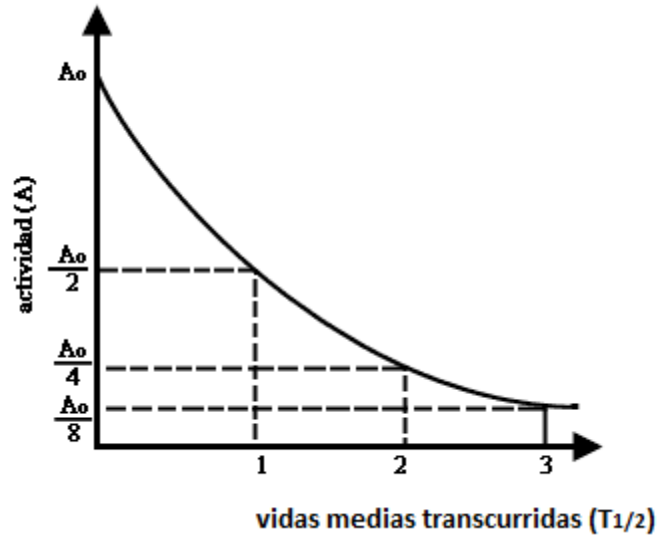


Fig. A.0 Disminución de la actividad al incrementar el número de vidas medias. Para n vidas medias la actividad se describe como $A_0/2^n$.

La vida media para el ^{60}Co es de 5.261, por lo que la constante de desintegración (λ) es de 0.1317 años^{-1} . Al tiempo t se determina la actividad con la siguiente ecuación:

$$\frac{A}{A_0} = e^{-\lambda t}$$

Si suponemos que se requiere calcular la desintegración para 4 años:

$$\frac{A}{A_0} = e^{-(0.1317 \text{ años}^{-1})(4 \text{ años})} = 0.5904$$

De esta manera se calculan los factores de corrección por el decaimiento de fuentes de ^{60}Co como se muestra en la Tabla A.1 y de esta manera se puede determinar la razón de dosis al transcurrir el tiempo.

Tabla A.1 Factor de corrección por el decaimiento de ⁶⁰Co.

Vida media: 5.261 años.										
Meses	0.0	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0
0	1.0000	.9891	.9783	.9676	.9570	.9466	.9362	.9260	.9159	.9059
10	.8960	.8862	.8766	.8670	.8575	.8482	.8389	.8297	.8207	.8117
20	.8029	.7941	.7854	.7768	.7684	.7600	.7517	.7435	.7353	.7273
30	.7194	.7115	.7037	.6961	.6885	.6809	.6735	.6662	.6589	.6517
40	.6446	.6375	.6306	.6237	.6169	.6101	.6035	.5969	.5904	.5839
50	.5775	.5712	.5650	.5588	.5527	.5467	.5407	.5348	.5290	.5232
60	.5175	.5118	.5063	.5007	.4953	.4898	.4845	.4792	.4740	.4688
70	.4637	.4586	.4536	.4487	.4438	.4389	.4341	.4294	.4247	.4201
80	.4155	.4109	.4064	.4020	.3976	.3933	.3890	.3847	.3805	.3764
90	.3723	.3682	.3642	.3602	.3563	.3524	.3485	.3447	.3410	.3372
100	.3336	.3299	.3263	.3228	.3192	.3157	.3123	.3089	.3055	.3022
110	.2989	.2956	.2924	.2892	.2860	.2829	.2798	.2768	.2737	.2708
120	.2678	.2649	.2620	.2591	.2563	.2535	.2507	.2480	.2453	.2426
130	.2400	.2373	.2347	.2322	.2296	.2271	.2247	.2222	.2198	.2174
140	.2150	.2127	.2103	.2080	.2058	.2035	.2013	.1991	.1969	.1948
Años	0.0	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0
0	1.0000	.8766	.7684	.6735	.5904	.5175	.4536	.3976	.3485	.3055
10	.2678	.2347	.2058	.1804	.1581	.1386	.1215	.1065	.0933	.0818
Días	0.0	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0
0	1.0000	.9996	.9993	.9989	.9986	.9982	.9978	.9975	.9971	.9968
10	.9964	.9960	.9957	.9953	.9950	.9946	.9942	.9939	.9935	.9932
20	.9928	.9924	.9921	.9917	.9914	.9910	.9907	.9903	.9899	.9896
30	.9892									

ANEXO 2. MÉTODO DE LEVANTAMIENTO INICIAL

Este es un método gráfico para determinar los parámetros cinéticos en las curvas de brillo, como lo es la energía de activación (E) de picos de TL, y se explica a continuación con los cálculos realizados para la tesis.

En este método, el orden de la cinética es independiente, y básicamente sólo considera la parte inicial del levantamiento en una curva de TL. En el intervalo de baja temperatura, la razón de cambio de los portadores de carga atrapados es muy pequeña, no depende de la temperatura y puede considerarse constante.

$$I(T) \propto e^{\frac{-E}{kT}}$$

Es válida para un intervalo T_c correspondiente a una intensidad I_c menor aproximadamente en un 10 - 15% en la intensidad de TL máxima.

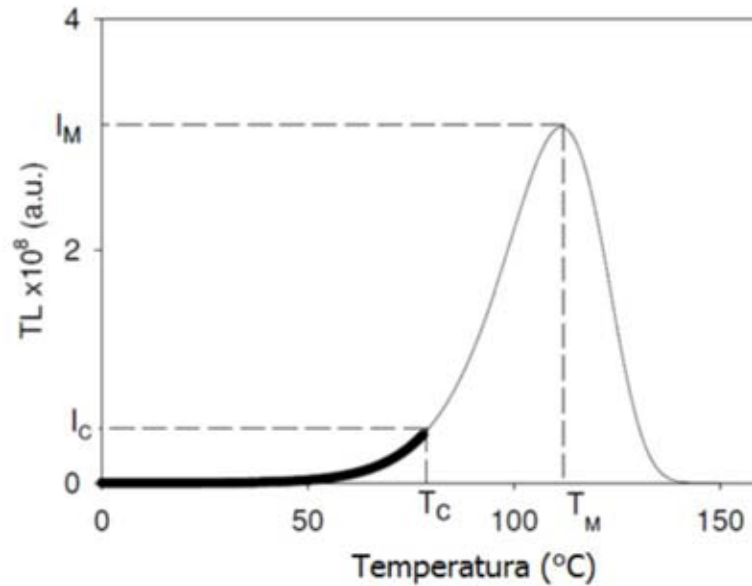


Fig. A.1 Representación de método de levantamiento inicial.

La gráfica de $\ln I(T)$ contra $1/T$ es una línea recta con pendiente $m = -E/k$, donde k representa la constante de Boltzmann (0.862×10^{-4} eV/K).

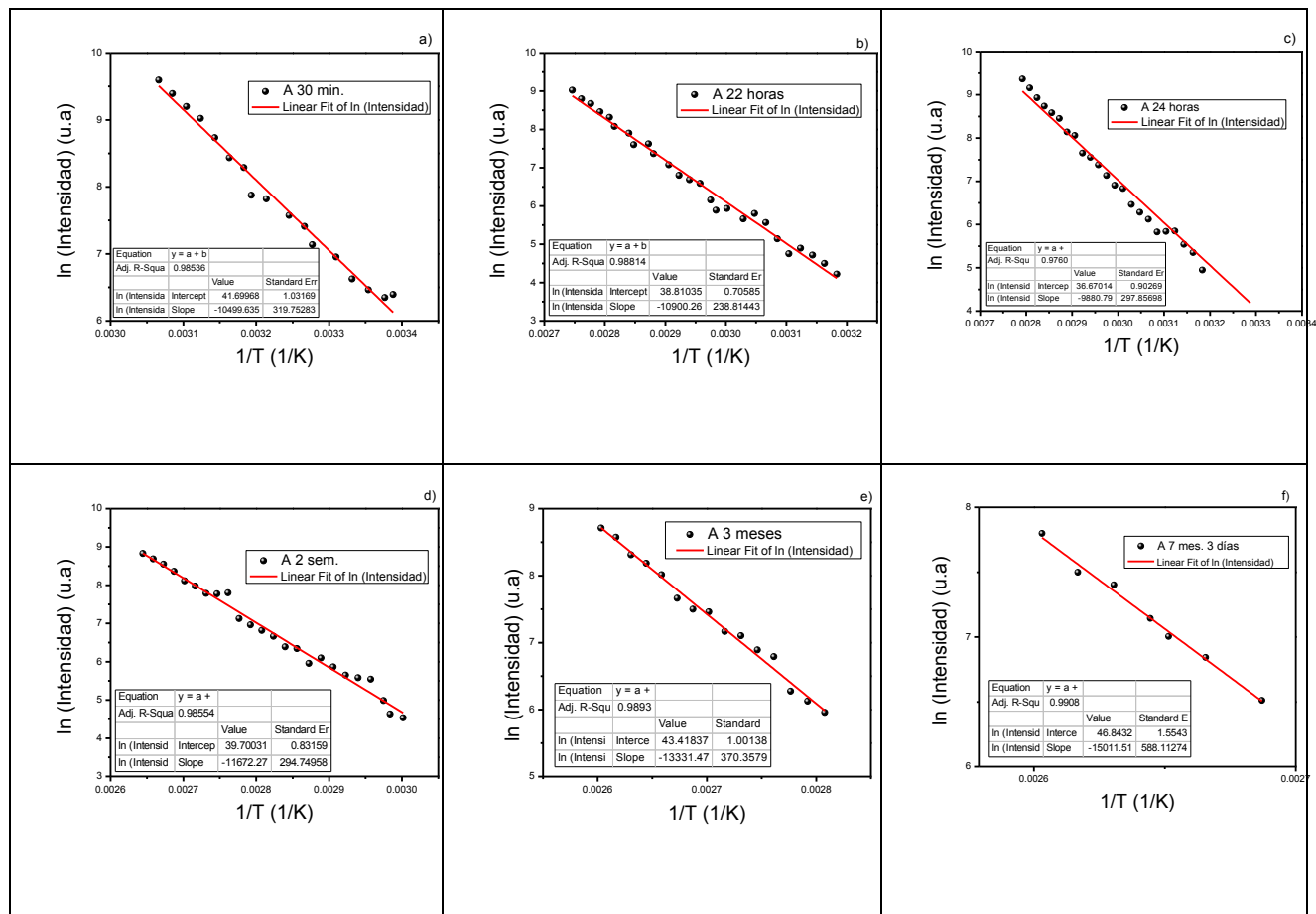


Fig. A.2 Rectas de levantamiento inicial para curvas de brillo de fading para distintos tiempos de almacenamiento en oscuridad para muestra A de tamaño de partícula $74 \mu\text{m}$. a) 30 minutos, b) 22 horas, c) 24 horas, d) 2 semanas, e) 3 meses y f) 7 meses con 3 días.

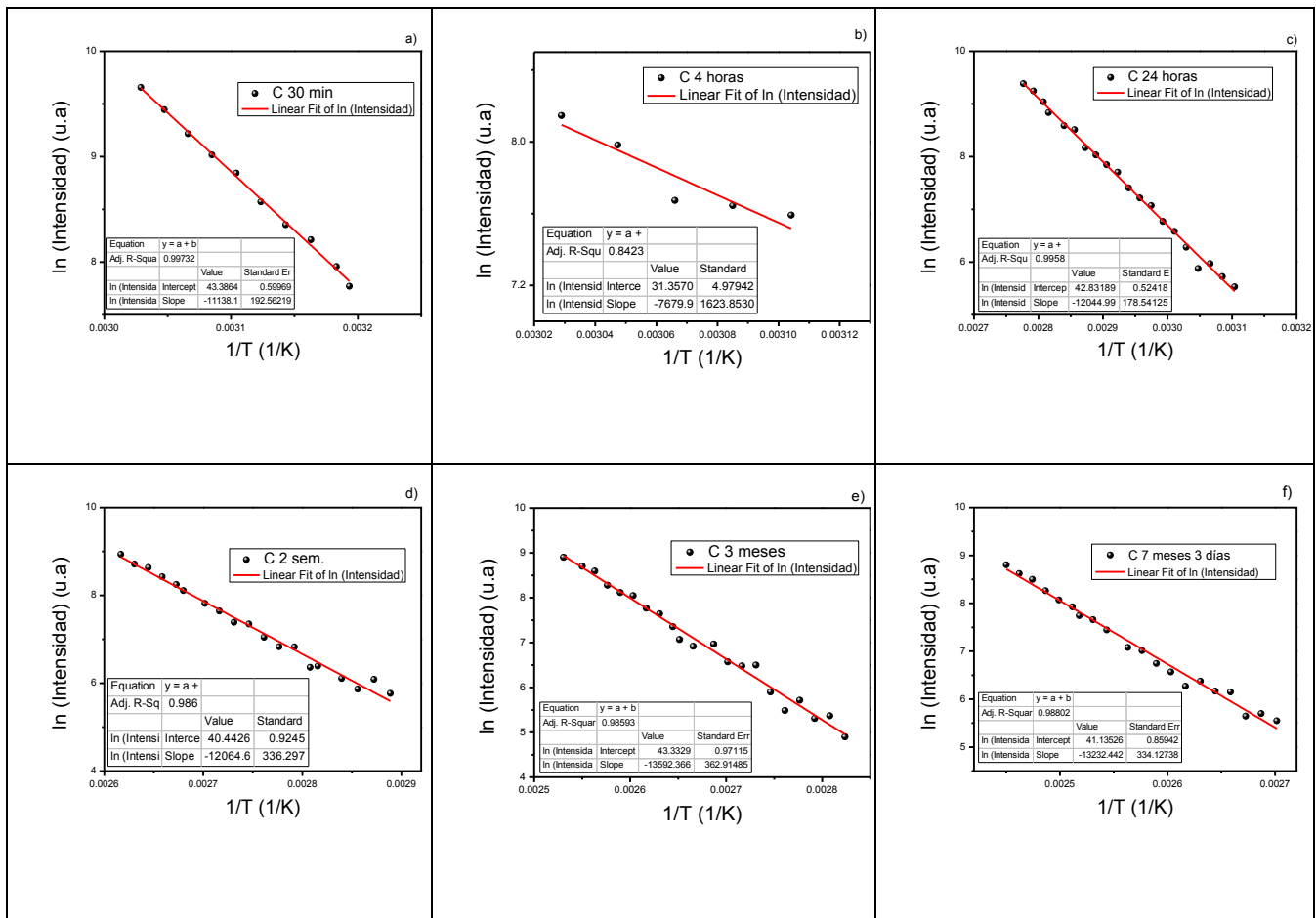


Fig. A.3 Rectas de levantamiento inicial para curvas de brillo de fading para distintos tiempos de almacenamiento en oscuridad para muestra C de tamaño de partícula $149 \mu\text{m}$. a) 30 minutos, b) 4 horas, c) 24 horas, d) 2 semanas, e) 3 meses y f) 7 meses con 3 días.

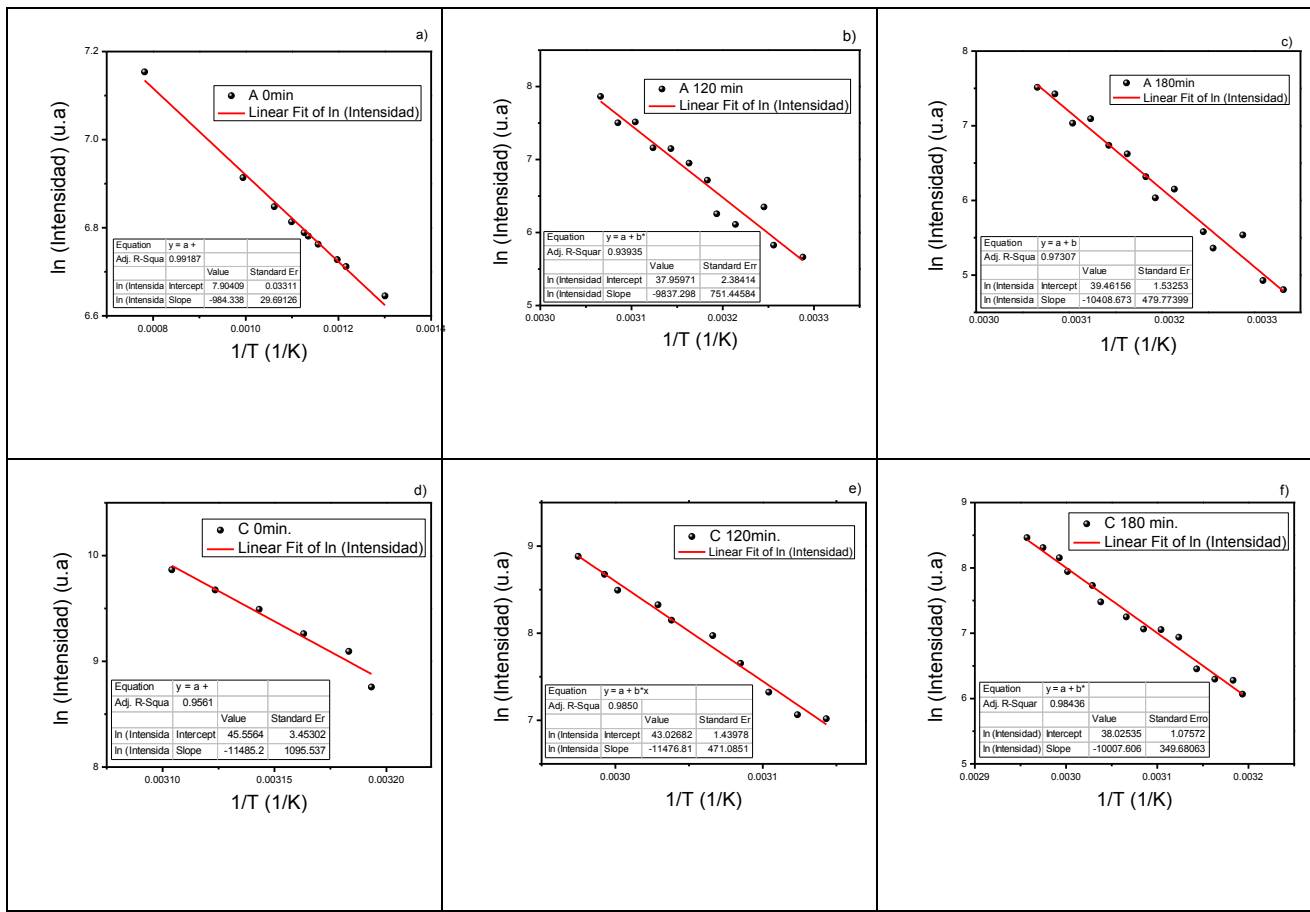


Fig. A.4 Rectas de levantamiento inicial para curvas de brillo de tratamiento con luz verde para distintos tiempos de exposición para muestra A de tamaño de partícula $74 \mu\text{m}$ a) 0 minutos, b) 120 minutos y c) 180 minutos; y para muestra C de tamaño de partícula $149 \mu\text{m}$ d) 0 minutos, e) 120 minutos y f) 180 minutos.

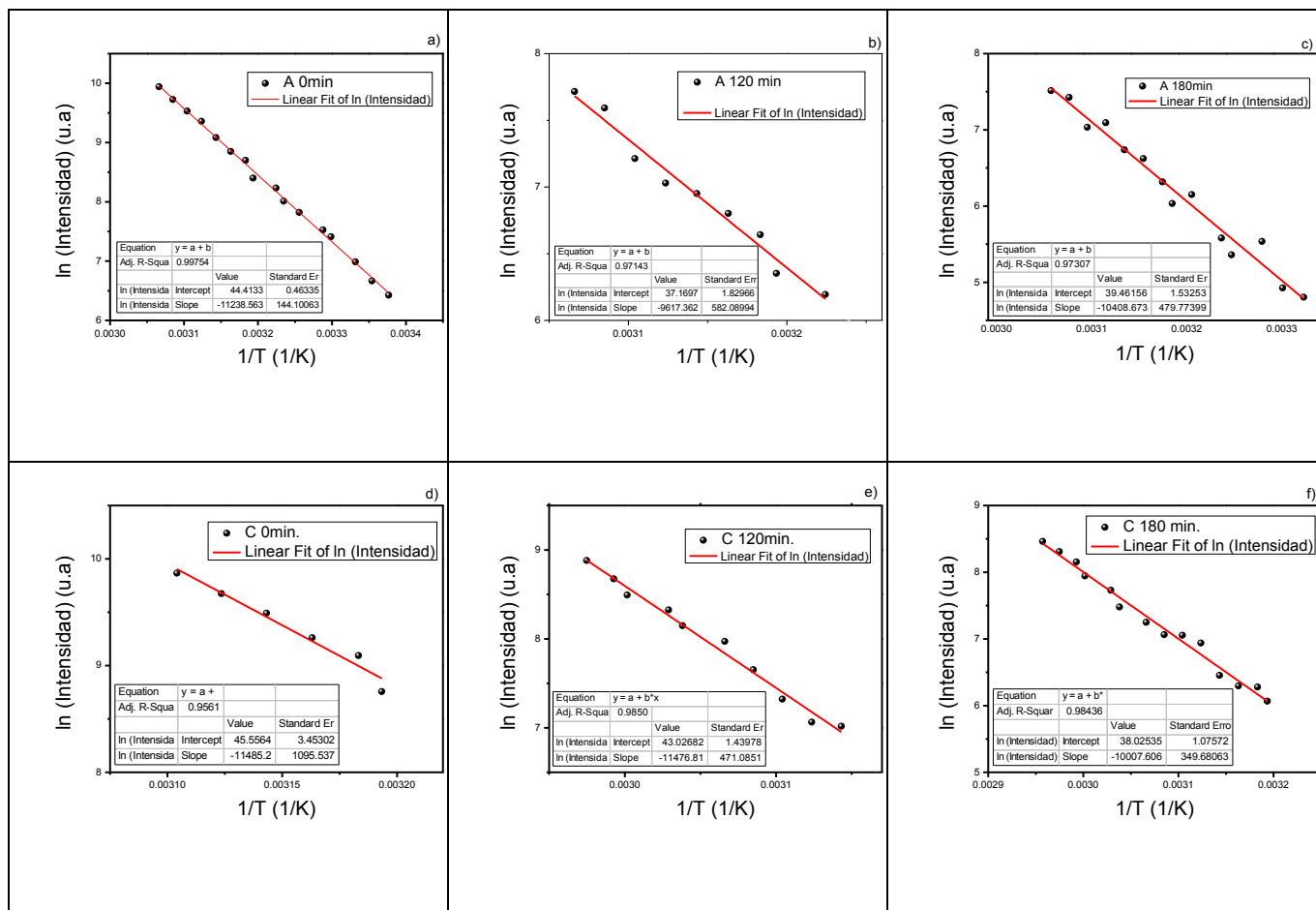


Fig. A.5 Rectas de levantamiento inicial para curvas de brillo de tratamiento con luz blanca para distintos tiempos de exposición para muestra A de tamaño de partícula 74 μm a) 0 minutos, b) 120 minutos y c) 180 minutos; y para muestra C de tamaño de partícula 149 μm d) 0 minutos, e) 120 minutos y f) 180 minutos.

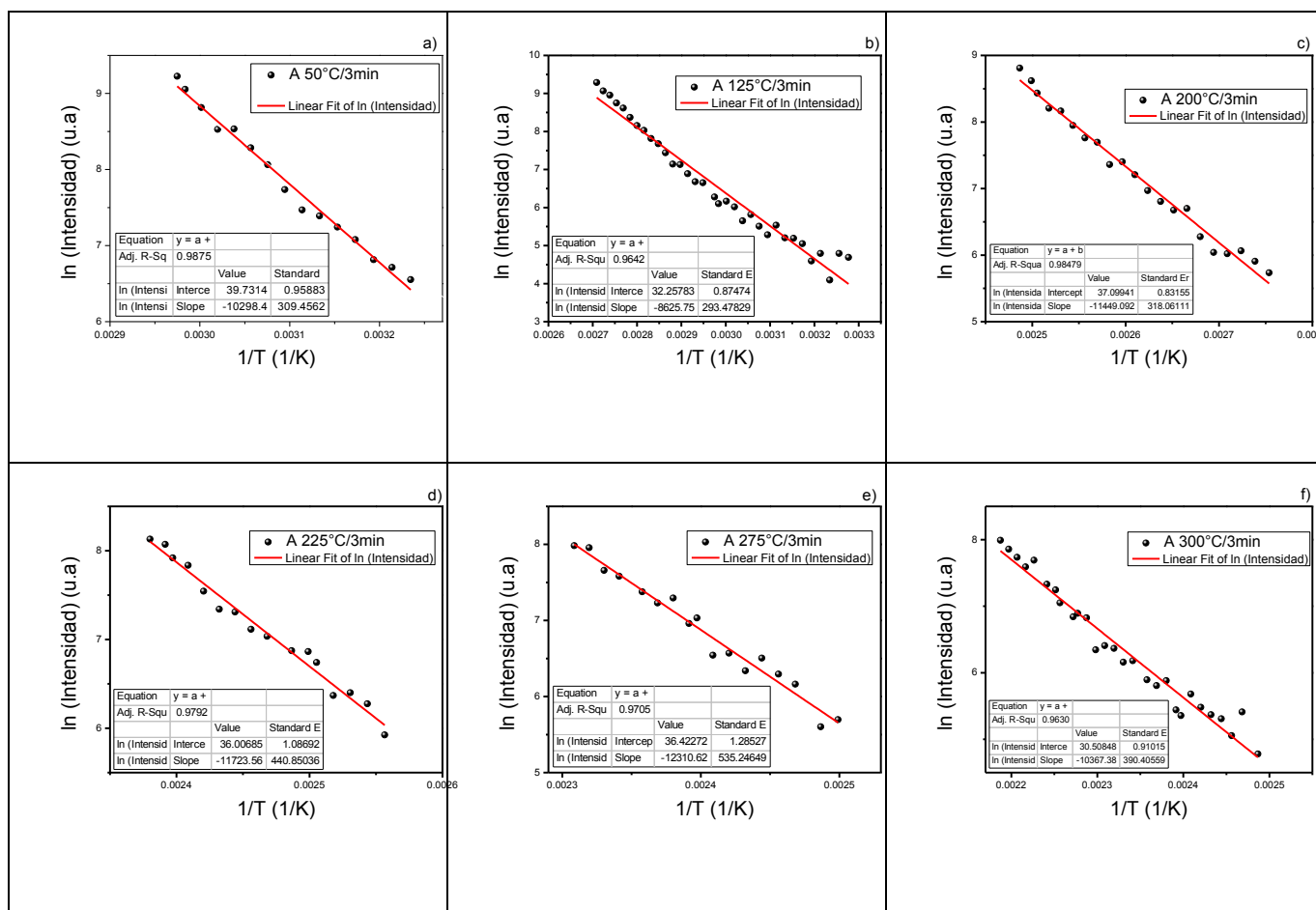


Fig. A.6 Rectas de levantamiento inicial para curvas de brillo de blanqueo térmico para muestra A de tamaño de partícula 74 μm . a) 50°C, 3 min, b) 125°C, 3 min, c) 200°C, 3 min, d) 225°C, 3 min, e) 275°C, 3 min y f) 300°C, 3 min.

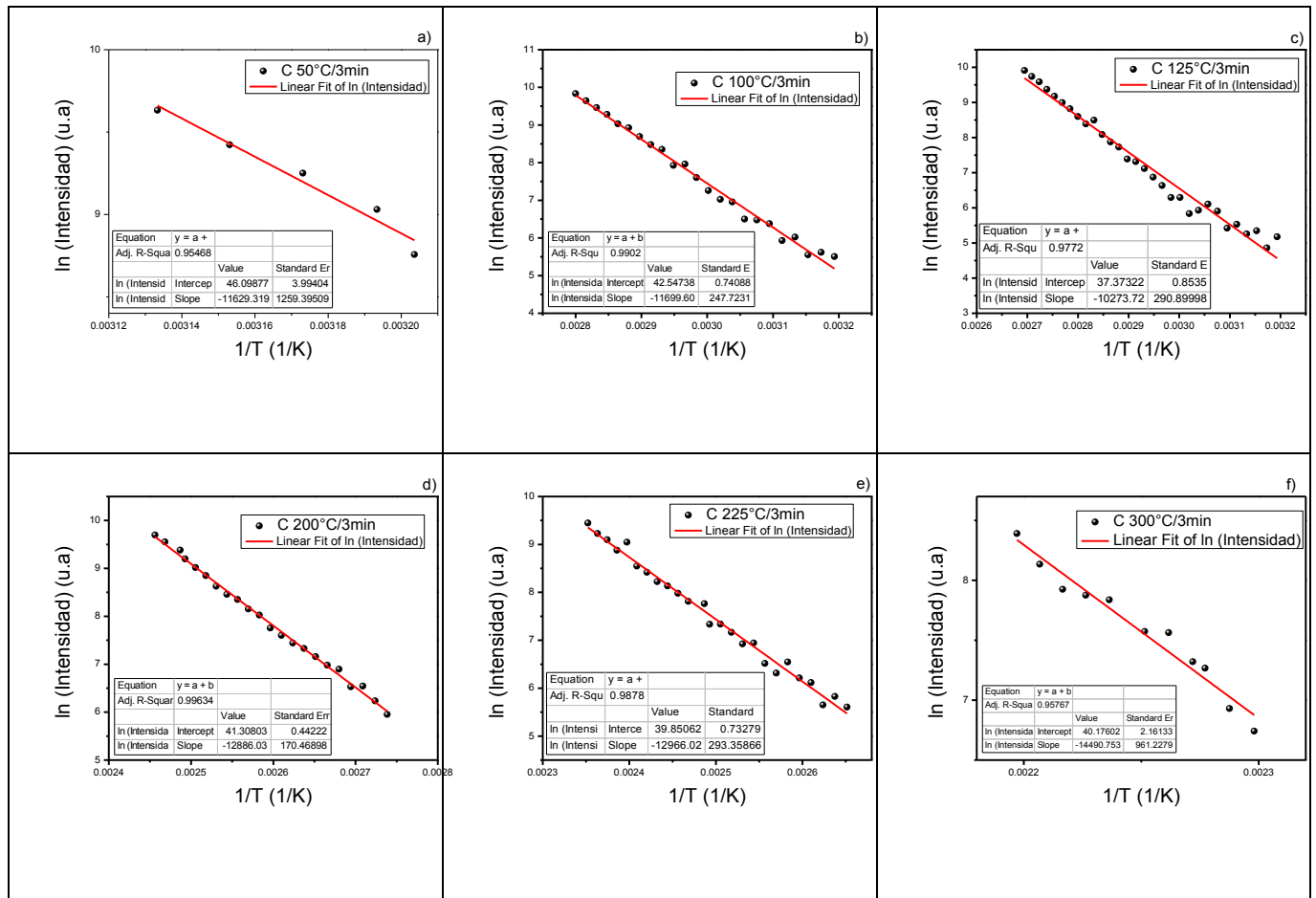


Fig. A.7 Rectas de levantamiento inicial para curvas de brillo de blanqueo térmico para muestra C de tamaño de partícula 149 μm . a) 50°C, 3 min, b) 100°C, 3 min, c) 125°C, 3 min, d) 200°C, 3 min, e) 225°C, 3 min y f) 300°C, 3 min.

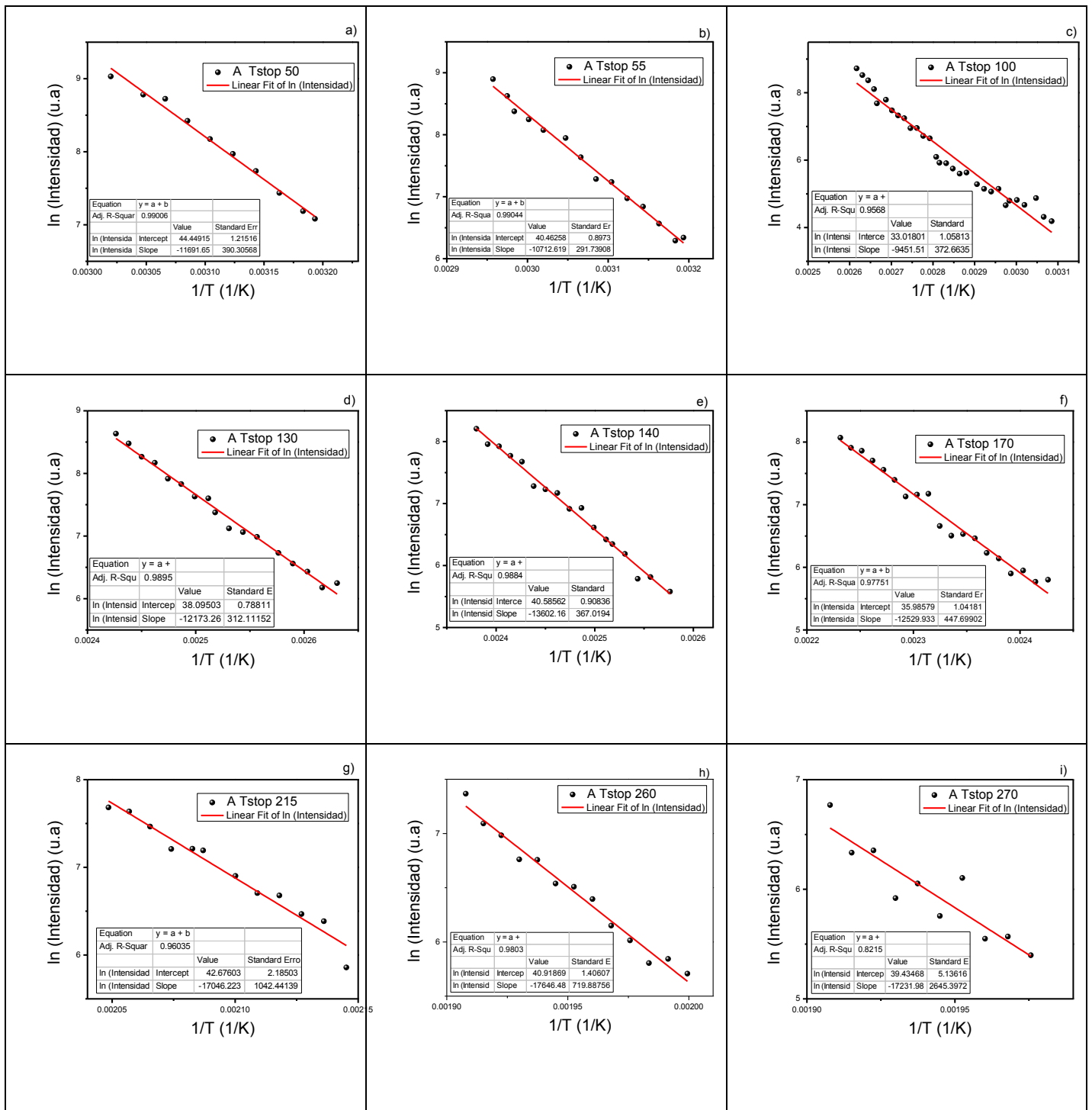


Fig. A.8 Rectas de levantamiento inicial para curvas de brillo de T_m - T_{stop} de muestra A de tamaño de partícula $74 \mu\text{m}$. a) $T_{\text{stop}} 50^\circ\text{C}$, b) $T_{\text{stop}} 55^\circ\text{C}$, c) $T_{\text{stop}} 100^\circ\text{C}$, d) $T_{\text{stop}} 130^\circ\text{C}$, e) $T_{\text{stop}} 140^\circ\text{C}$, f) $T_{\text{stop}} 170^\circ\text{C}$, g) $T_{\text{stop}} 215^\circ\text{C}$, h) $T_{\text{stop}} 260^\circ\text{C}$, i) $T_{\text{stop}} 270^\circ\text{C}$

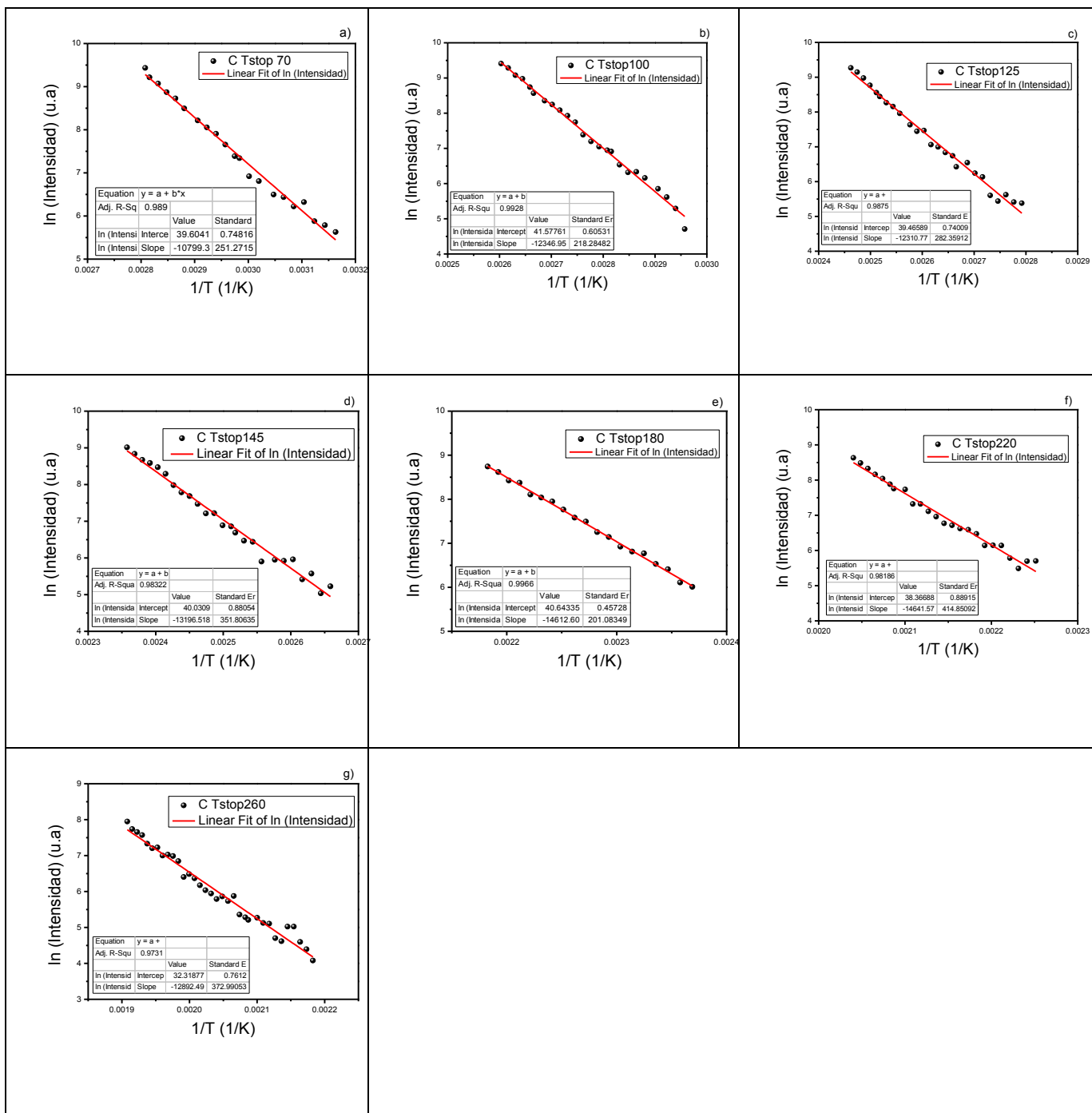


Fig. A.9 Rectas de levantamiento inicial para curvas de brillo de T_m - T_{stop} de muestra C de tamaño de partícula $149 \mu m$. a) $T_{stop} 70^\circ C$, b) $T_{stop} 100^\circ C$, c) $T_{stop} 125^\circ C$, d) $T_{stop} 145^\circ C$, e) $T_{stop} 180^\circ C$, f) $T_{stop} 220^\circ C$, g) $T_{stop} 260^\circ C$.

ANEXO 3. CÁLCULO DE LA FRECUENCIA DE ESCAPE (s).

Hay diversos modelos matemáticos que se han planteado con el objetivo de explicar el fenómeno de termoluminiscencia y simular las curvas de brillo que se generan por este fenómeno.

Los primeros en proponer una representación matemática simple que explicara la luminiscencia en un cristal ideal fueron Randall y Wikins en 1945. En el primer modelo simple suponían que el cristal era ideal y poseía un solo tipo de trampas, además suponían que una vez liberado el ente móvil, la probabilidad de reatrapamiento era muy baja y no era tomado en cuenta, además que la intensidad de emisión luminiscente es directamente proporcional a la rapidez con la cual el electrón es liberado de sus trampas durante el calentamiento controlado. Al involucrar solo un tipo de trampas, se trata de un modelo de cinética de primer orden y las curvas de brillo son asimétricas en su forma al graficarse la intensidad TL en función de la temperatura.

Al iniciar el calentamiento de la muestra irradiada se inicia la liberación de los electrones de las trampas, recombinándose con los huecos atrapados, y ocurre la emisión TL de la intensidad luminosa (I) la cual está determinada por la proporción de electrones liberados de las trampas en un momento definido a una temperatura constante:

$$I(t) = -\frac{dn}{dt} = np = ns e^{\frac{-E}{kT}}$$

En donde:

s = Factor de frecuencia de escape [s^{-1}]

E = Energía de activación [eV]

T_m = Temperatura máxima [K]

n = número de electrones.

p = probabilidad.

t = unidad de tiempo.

k = Constante de Boltzman 0.862×10^{-4} [eV/K]

La energía liberada proviene de la recombinación electrón-hueco, el proceso se inicia cuando el electrón absorbe cierta cantidad de energía térmica de la red. La probabilidad (p), por unidad de tiempo de que un electrón escape de una trampa con una energía de activación E (eV) a una temperatura absoluta T (K) está dada por la ecuación de Arrhenius:

$$p = s e^{\frac{-E}{kT}}$$

El factor de frecuencia de escape (s) es una constante con dimensiones (s^{-1}), que indica el número de saltos o frecuencia ($s = 10^6$ a 10^{20} por segundo) que realiza el electrón para librarse de su trampa, y este factor está relacionado con la frecuencia vibracional de la red en el estado sólido.

La temperatura T es incrementada en una forma lineal con el tiempo de la forma:

$$T = T_0 + \beta t$$

En donde β es la rapidez de calentamiento, la cual es constante y se define como: $\beta = \frac{dT}{dt}$ y T_0 es la temperatura inicial. En 1948 Garlick y Gibson consideraron la posibilidad de que el electrón liberado de la trampa tiene la misma posibilidad de ser reatrapado o de recombinarse con un hueco en los centros de recombinación; lo anterior quiere decir que se trata de una cinética de segundo orden porque ocurre un reatrapamiento y las curvas de brillo son simétricas. Para calcular la E se utiliza el método de levantamiento inicial descrito en Anexo 2. Una vez obtenido el valor E se calcula s a partir de la siguiente ecuación:

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

donde todos los parámetros son conocidos y se obtiene el valor de la frecuencia asociada al escape de la carga atrapada.