

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MÉXICO**



FACULTAD DE QUIMICA

**DETECCION Y COMPORTAMIENTO TERMOLUMINISCENTE DE
HIERBABUENA (*Mentha sativa L.*) Y MANZANILLA (*Matricaria
chamomilla*) IONIZADAS A BAJAS Y ALTAS DOSIS
POR RADIACION GAMMA**

TESIS MANCOMUNADA

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUIMICA DE ALIMENTOS

PRESENTAN:

**ALEJANDRA TORRES PEREZ
MARIA DE GUADALUPE MONSIVAIS VILCHIS**

MÉXICO, D.F.

2007



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado:

Presidente	Prof.	SOFIA GUILLERMINA BURILLO AMEZCUA
Vocal	Prof.	LUIS CABRERA MOSQUEDA
Secretario	Prof.	EPIFANIO CRUZ ZARAGOZA
1er. Suplente	Prof.	TRINIDAD MARTINEZ CASTILLO
2º. Suplente	Prof.	LUIS ORLANDO ABRAJAN VILLASEÑOR

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

Dr. Epifanio Cruz Zaragoza
Asesor

Alejandra Torres Pérez
Sustentante

María de Guadalupe Monsivais Vilchis
Sustentante

Dedicatorias de Ale

A mis padres

Guadalupe Pérez Coba y José Torres Moreno por sus consejos que fortificaron mi corazón, por enseñarme con ejemplos que la vida es un desafío y hay que afrontarlo, una meta para alcanzarla y un don que tenemos que aceptar, pero sobre todo por su amor y comprensión.

A mi Hermano

José Marco por su, apoyo, por estar al pendiente siempre de todo lo que hacía, por esperarme despierto cuando llegaba tarde a casa para después ayudarme y por poner buena música para descansar o estudiar.

A mi Abuelo

Juan Torres por hacer que mis tareas o trabajos fueran más amenos cuando estaba en casa, por sus pláticas y uno que otro regaño.

A Mis tíos

Juana y Teodoro, Miguel y Lourdes, Esperanza y Eliseo, Elena, Martín y Norma, Luis, Celia y Blanca Que siempre estuvieron conmigo en los momentos buenos y malos, por enseñarme a mejorar y luchar por lo que uno quiere. Y a los que ya no me acompañan físicamente pero que siempre estarán presentes en mi camino Quirino, Manuel y Chacón.

A Kari, "Bolina", Carlos, Etna, Juan, Omar, Oscar, Manuel, Gerardo, "Huesito", Diana, Mary, José; mis primos que hicieron que viera esta etapa como algo especial y por tener tiempo para estar juntos.

A todos mis amigos

Por caminar conmigo... Areli, Brenda, Mariela, Elizabeth, Edgar, Daniel, Francisco, Fernando, Enrique, Manuel, Paul, Karina, Azucena, Blanca y Lupita por hacer que con su afecto y compañía las horas libres pasaran de lo aburrido a lo mejor que tuviera en esta Facultad. A Adriana y Vicky por hacer que en los momentos difíciles de la carrera hubiera oportunidad de divertirnos y su comprensión.

Agradecimientos de Ale

A DIOS

Por todo lo que me ha dado. Por hacerme ver la vida diaria con entusiasmo y dinamismo, por las penas y las alegrías, pero agradecida por haberme dejado vivir y terminar esta etapa.

A la Universidad Nacional Autónoma de México y su Facultad de Química por ser la escultora de mi carácter.

Al Dr. Epifanio Cruz Zaragoza

Asesor de esta tesis por su tiempo, explicaciones y sobre todo porque a pesar de todo el tiempo invertido valió la pena; por sus comentarios, consejos y demás palabras para cuando era mucho el tiempo de espera. Por las comidas y diversiones cuando se podían realizar.

Al Físico Francisco García

Por todo el apoyo y tiempo que nos concedió para poder realizar este proyecto. Por sus palabras de aliento y compañía.

A mis maestros

Por su paciencia, por no reprimir mis impulsos, por enseñarme lo útil que me permite lograr mas con menos esfuerzos. Gracias Rosita Valdés, Emilia, Delia, Jesús Tellez, Arturo, Domingo, Margarita, Rocío, Lucy.

Al Dr. Tomás Calderón y al Laboratorio de Datación, Radioquímica y Química Agrícola de la Universidad Autónoma de Madrid por su apoyo en la identificación de los minerales presentes en la Hierbabuena y Manzanilla que se utilizaron en ésta tesis.

Dedicatorias de Lupita

A mi papá

Por ser mi ejemplo a seguir, por tu apoyo constante en los momentos difíciles pero sobre todo gracias por tu inmenso amor y confianza que fueron el impulso para continuar y llegar hasta aquí.

A mi mamá

Por que me enseñaste que los miedos se deben vencer para saber de que se es capaz en la vida, por que me infundiste el valor necesario cuando iniciaba esta aventura que fue mi carrera, por tu apoyo y tu amor siempre.

A Karla

Por tu apoyo en todos los momentos complicados de mi vida, por escuchar mis ensayos, aunque no sabías de que te hablaba, por tu paciencia y comprensión. Por enseñarme que a los temores se les vence enfrentándolos a pesar del miedo. Gracias por tu amor, paciencia y compañía.

A Rodrigo

Por que a pesar de todo el lazo de amor que nos une es más fuerte.

A Lusa

Mi silenciosa compañera en los días y noches de estudio y trabajo.

A mi tía Pina, la "doc" Yola y July

Sus palabras de apoyo cuando lo necesitaba fueron un bálsamo que me alentaba a continuar cuando pensaba que no podía más. Por su afecto y cariño siempre, gracias.

A mis amigos Karina, Laura, Areli, Azucena, Rene, Omar, Cristian

Por que con ustedes compartí los momentos alegres y estresantes de la carrera, por que todas las vivencias que tuvimos las llevo guardadas en el corazón. Gracias por su apoyo y cariño que hicieron de esta época una de las mejores de mi vida, aunque alguna vez no lo pensé así.

Agradecimientos de Lupita

A Dios

Por darme la vida y la capacidad, por haberme puesto en medio de esta familia maravillosa que me ha dado amor, paciencia y la oportunidad de superarme.

A Alejandra Torres

Por todo su apoyo, especialmente en esta última parte de la tesis. Gracias por tu compañía y amistad en este trabajo y en los momentos alegres y locos en esta carrera, eso es lo único que vale la pena conservar.

A mi Universidad y mi Facultad

Porque me han dado los conocimientos y la habilidad para enfrentar la vida profesional, superarme y algún día poner en alto su nombre.

Al Dr. Epifanio Cruz

Por la confianza, tiempo y dedicación para la realización de esta tesis. Por su amistad y consejos durante todo este tiempo.

Al Fis. Francisco García

Por su ayuda invaluable durante la realización de esta tesis, por su plática amena durante los períodos de confinamiento en el irradiador, pero sobre todo gracias por su amistad.

Al Dr. Tomás Calderón por su apoyo en la identificación de los minerales presentes en la Hierbabuena y Manzanilla que se utilizaron en ésta tesis.

ÍNDICE

<u>LISTA DE FIGURAS</u>	IV
<u>LISTA DE TABLAS</u>	VIII
<u>INTRODUCCIÓN</u>	X
<u>OBJETIVOS</u>	XIV
<u>CAPÍTULO I. ANTECEDENTES</u>	1
1. Generalidades de la Hierbabuena	1
1.1. Taxonomía	1
1.2. Características morfológicas	2
1.3. Regiones de cultivo y producción en México	2
1.4. Propiedades y uso común de la Hierbabuena	3
2. Generalidades de la Manzanilla	4
2.1. Taxonomía	4
2.2. Características morfológicas	5
2.3. Regiones de cultivo y producción en México	5
2.4. Usos más comunes de la manzanilla	6
3. Poliminerales en los alimentos	7
3.1. Clasificación de los minerales	7
3.2. Identificación de los minerales	8
4. Procesos por Irradiación	14

5. Radiactividad	17
6. Irradiación de alimentos	23
6.1. Intervalo de dosis	27
6.2. Beneficios de la irradiación de alimentos	28
6.3. Calidad nutrimental de los alimentos irradiados y empaques	32
6.4. Métodos de detección de alimentos irradiados	34
7. Termoluminiscencia	36
<u>CAPÍTULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL</u>	42
1. Reactivos	42
2. Equipos utilizados	42
3. Acondicionamiento de las hierbas	42
4. Extracción de poliminerales	43
5. Homogenización del tamaño de partícula	44
6. Irradiación de los poliminerales	44
7. Medición termoluminiscente	46
8. Difracción de Rayos X	46
<u>CAPÍTULO III. RESULTADOS: ANÁLISIS Y DISCUSIÓN</u>	48
1. Extracción de poliminerales	48
2. Identificación de los minerales por DRX	49
3. Comportamiento termoluminiscente (TL) de Hierbabuena y Manzanilla expuestas a dosis bajas (1-900 Gy)	52

4. Límite de detección TL	57
5. Características TL de Hierbabuena y Manzanilla a dosis altas (0.5 a 20 kGy)	58
6. Comportamiento termoluminiscente a diferentes tamaños de partícula (10, 53, 74 y 149 μm)	62
7. Parámetros cinéticos (E) y (s) de poliminerales de cuatro tamaños distintos de partícula de Hierbabuena y Manzanilla	69
8. Comportamiento de la energía de activación (E) a bajas y altas dosis	77
9. Decaimiento TL con luz UV en Hierbabuena y Manzanilla	81
10. Decaimiento de la señal TL de 10 μm de Hierbabuena y Manzanilla en almacenamiento	89
11. Parámetros cinéticos del fading TL de las muestras bajo luz UV y almacenamiento en días	92
12. Desvanecimiento de la señal TL a altas temperaturas	95
13. Variación de los parámetros cinéticos con el aumento de la temperatura	101
14. Curvas de estabilidad de las señales durante el decaimiento TL	105
<u>CONCLUSIONES</u>	114
<u>BIBLIOGRAFÍA</u>	123

Lista de Figuras

Figura 1. Sistema ternario de los Feldespatos: Anortita-Albita-Feldespato potásico.

Figura 2. Emisiones sucesivas beta y gamma en la desintegración del ^{60}Co hasta el ^{60}Ni .

Figura 3. Esquema del irradiador Gammabeam 651PT del Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM.

Figura 4. "Símbolo radura".

Figura 5. Fenómeno de fluorescencia.

Figura 6. Fenómeno de fosforescencia.

Figura 7. Modelo representativo del fenómeno de TL en un cristal sencillo.

Figura 8. Difractograma de Hierbabuena.

Figura 9. Difractograma de Manzanilla.

Figura 10. Comparación de la respuesta TL de Hierbabuena y Manzanilla. Dosis bajas de 1 a 20 Gy. Insertado: 1 a 5 Gy. Tamaño de partícula de 10 μm .

Figura 11. Curvas de brillo a dosis bajas de Hierbabuena y Manzanilla. Tamaño de partícula de 10 μm .

Figura 12. Comparación de la respuesta TL de Hierbabuena y Manzanilla. Dosis de 10 a 900 Gy. Insertado: 10 a 100 Gy. Tamaño de partícula de 10 μm .

Figura 13. Curvas de brillo de Hierbabuena y Manzanilla. Dosis de 10 a 900 Gy. Tamaño de partícula de 10 μm .

Figura 14. Evolución de las curvas de brillo de Hierbabuena y Manzanilla. Dosis de 10 a 100 Gy. Tamaño de partícula de 10 μm .

Figura 15. Comparación de la respuesta TL de Hierbabuena y Manzanilla. Dosis de 0.5 a 20 kGy. Insertado: región de 0.5 a 2 kGy. Tamaño de partícula de 10 μm .

Figura 16. Curvas de brillo de poliminerales (10 μm) de Hierbabuena y Manzanilla. Irradiados de 1 a 20 kGy.

Figura 17. Comparación de las curvas de brillo en 1, 10 y 20 kGy entre Hierbabuena y Manzanilla (10 μm).

Figura 18. Respuesta TL de Hierbabuena y Manzanilla. Dosis de 0.5 a 12 kGy. Tamaños de partícula 10, 53, 74 y 149 μm .

Figura 19. Respuesta TL de Hierbabuena y Manzanilla. Dosis de 0.5 a 4 kGy. Diferentes tamaños de partícula.

Figura 20. Curvas de brillo de Hierbabuena. Dosis de 0.5 a 12 kGy. Tamaño de partícula de 10, 53, 74 y 149 μm .

Figura 21. Curvas de brillo de Manzanilla. Dosis de 0.5 a 12 kGy. Tamaño de partícula de 10, 53, 74 y 149 μm .

Figura 22. Curvas de brillo de Hierbabuena a 1 y 12 kGy. Tamaños de partícula 10, 53, 74 y 149 μm .

Figura 23. Curvas de brillo de Manzanilla a 1 y 12 kGy. Tamaños de partícula 10, 53, 74 y 149 μm .

Figura 24. Respuesta TL a diferentes tamaños de partícula de Hierbabuena y Manzanilla con distintas dosis.

Figura 25. Comparación de la Intensidad TL vs $1/T$ de Hierbabuena a diferentes dosis. Tamaños de partícula de 53 y 74 μm .

Figura 26. Comparación de la Intensidad TL vs $1/T$ de Manzanilla a diferentes dosis. Tamaños de partícula de 53 y 74 μm .

Figura 27. Dependencia de la energía con respecto a los distintos tamaños de partícula 10, 53, 74 y 149 μm de Hierbabuena y Manzanilla.

Figura 28. Variación de la energía con respecto a la dosis para distintos tamaños de partícula de Hierbabuena y Manzanilla.

Figura 29. Comparación de la Intensidad TL vs $1/T$ de Hierbabuena y Manzanilla. Dosis bajas y altas. Tamaños de partícula de 10 μm .

Figura 30. Comparación de la Intensidad TL vs $1/T$ de Hierbabuena y Manzanilla a 1 kGy. Diferentes tamaños de partícula.

Figura 31. Comparación de curvas de brillo de Hierbabuena y Manzanilla a dosis bajas y altas. Tamaños de partícula 10, 53, 74 y 149 μm .

Figura 32. Decaimiento TL de los poliminerales de Hierbabuena y Manzanilla con diferentes tamaños de partícula.

Figura 33. Decaimiento TL de Hierbabuena y Manzanilla de 10 μm expuestas hasta 240 minutos a la luz UV.

Figura 34. Curvas de brillo del decaimiento UV, para diferentes tamaños de partícula de los poliminerales de Hierbabuena y Manzanilla. Las muestras inicialmente fueron irradiadas a 10 kGy.

Figura 35. Curvas de brillo de poliminerales de Hierbabuena y Manzanilla durante el decaimiento UV. Varios tiempos y tamaños de partícula de 10, 53, 74 y 149 μm .

Figura 36. Comparación del decaimiento de la señal TL entre Hierbabuena y Manzanilla irradiadas inicialmente a 10 kGy. Tamaño de partícula de 10 μm .

Figura 37. Decaimiento de las curvas de brillo de Hierbabuena y Manzanilla en días. Tamaño de partícula 10 μm .

Figura 38. Comparación de la variación de Energía entre poliminerales de Hierbabuena y Manzanilla irradiados inicialmente a 10 KGy para diferentes tamaños de partícula.

Figura 39. Decaimiento TL de Hierbabuena y Manzanilla irradiadas a 1.5 kGy. Horneado a 50 °C. Partícula de 149 μm .

Figura 40. Decaimiento TL de Hierbabuena y Manzanilla irradiadas a 1.5 k Gy. Horneado a 120 °C. Partícula de 149 micras.

Figura 41. Decaimiento TL de Hierbabuena y Manzanilla irradiadas a 1.5 k Gy. Horneado a 180 °C. Partícula de 149 μm .

Figura 42. Curvas de brillo de Hierbabuena y Manzanilla irradiadas inicialmente a 1.5 kGy. Tamaño de partícula de 149 μm . Horneado a 50 °C.

Figura 43. Curvas de brillo de Hierbabuena y Manzanilla irradiadas inicialmente a 1.5 kGy. Tamaño de partícula de 149 μm . Horneado a 120 $^{\circ}\text{C}$.

Figura 44. Curvas de brillo de Hierbabuena y Manzanilla irradiadas inicialmente a 1.5 kGy. Tamaño de partícula de 149 μm . Horneado a 180 $^{\circ}\text{C}$.

Figura 45. Evolución de la intensidad TL de Hierbabuena y Manzanilla a distintos tiempos. Dosis de 1.5 kGy. Partícula de 149 μm . Horneado a 50 $^{\circ}\text{C}$.

Figura 46. Evolución de la intensidad TL de Hierbabuena y Manzanilla a distintos tiempos. Dosis de 1.5 kGy. Partícula de 149 μm . Horneado a 120 $^{\circ}\text{C}$.

Figura 47. Evolución de la intensidad TL de Hierbabuena y Manzanilla a distintos tiempos. Dosis de 1.5 kGy. Partícula de 149 μm . Horneado a 180 $^{\circ}\text{C}$.

Figura 48. Curvas de estabilidad TL de Hierbabuena. (10 μm) A). De 0.5 hasta 20 minutos expuesta a luz UV. B) De 60 a 240 minutos.

Figura 49. Curvas de estabilidad TL de Hierbabuena, 10 μm , dosis inicial 10 kGy, durante Almacenamiento en días.

Figura 50. Comparación de las curvas de estabilidad TL de Hierbabuena. Tres temperaturas de horneado durante 2 minutos.

Figura 51. Curvas de estabilidad TL de Manzanilla. (10 μm). A). De 0.5-240 minutos ante luz UV. B). Durante 30-240 minutos con UV.

Figura 52. Curvas de estabilidad de Manzanilla, 10 μm , 10 kGy inicial, durante almacenamiento hasta 95 días.

Figura 53. Comparación de las curvas de estabilidad para Manzanilla en tres temperaturas (50, 120 y 180 $^{\circ}\text{C}$) de horneado y durante 2 minutos.

Figura 54. Comparación de las curvas de estabilidad TL de Hierbabuena y Manzanilla a tres temperaturas de horneado durante 5, 20 y 180 minutos.

Lista de Tablas

Tabla 1. Superficie sembrada y cosechada en el cultivo de Menta (Orgánica) en el año 2003.

Tabla 2. Rendimiento, Precio por Tonelada y Valor de la Producción de Menta (Orgánica) en el año 2003.

Tabla 3. Superficie sembrada y cosechada de Manzanilla en el año agrícola 2003.

Tabla 4. Rendimiento, Precio y Valor de producción de la Manzanilla en el año agrícola 2003.

Tabla 5. Poliminerales que se encuentran presentes en las hierbas (Hierbabuena y Manzanilla europeas).

Tabla 6. Intervalos de dosis en kGy según la OMS para aplicar a alimentos y sus beneficios.

Tabla 7. Rendimientos de la extracción de poliminerales de la Hierbabuena con diferentes mezclas de disolvente y partes de la hierba.

Tabla 8. Rendimiento de la extracción de poliminerales de la Manzanilla con diferentes mezclas de disolvente.

Tabla 9. Contenido de la fracción mineral de Hierbabuena y Manzanilla analizadas por DRX.

Tabla 10. Límites de detección TL de Hierbabuena y Manzanilla irradiadas.

Tabla 11. Parámetros de energía de activación (E) y frecuencia (s) calculados de datos experimentales de Hierbabuena (*Mentha sativa L*) para 0.5-10 kGy y distintos tamaños de partícula.

Tabla 12. Parámetros de energía de activación (E) y frecuencia (s) calculados de datos experimentales de Manzanilla (*Matricaria chamomilla*) para 0.5-10 kGy y distintos tamaños de partícula.

Tabla 13. Energía de activación (E) y parámetro de frecuencia (s) calculados por el método de levantamiento inicial para la Hierbabuena (*Mentha sativa L*) y Manzanilla (*Matricaria chamomilla*) a diferentes dosis y tamaño de partícula de 10 μm .

Tabla 14. Desvanecimiento de la señal TL de los poliminerales (10 μm) expuestas a la luz UV. Las muestras inicialmente fueron irradiadas a 10 kGy.

Tabla 15. Desvanecimiento de la señal TL de los poliminerales de 53 μm bajo luz UV, inicialmente fueron irradiados a 10 kGy.

Tabla 16. Desvanecimiento de la señal TL de los poliminerales de 74 μm , expuestos a luz UV, la dosis inicialmente fue de 10 kGy.

Tabla 17. Desvanecimiento de la señal TL de los poliminerales de 149 μm , irradiadas inicialmente a 10 kGy.

Tabla 18. Desvanecimiento de la señal TL de los poliminerales de las muestras almacenadas en condiciones de temperatura ambiente y oscuridad. Las muestras de 10 μm inicialmente fueron irradiadas a 10 kGy.

Tabla 19. Parámetros cinéticos para el decaimiento de la señal TL entre Hierbabuena y Manzanilla en almacenamiento por días y con luz UV.

Tabla 20. Pérdida de la señal TL para Hierbabuena y Manzanilla con un tratamiento de horneado a 50°C.

Tabla 21. Pérdida de la señal TL para Hierbabuena y Manzanilla con un tratamiento de horneado a 120°C.

Tabla 22. Pérdida de la señal TL para Hierbabuena y Manzanilla con un tratamiento de horneado a 180°C.

Tabla 23. Parámetros cinéticos (E y s) de Hierbabuena y Manzanilla (1.5 kGy), temperatura de horneado de 50°C.

Tabla 24. Parámetros cinéticos (E y s) de Hierbabuena y Manzanilla (1.5 kGy), temperatura de horneado de 120°C.

Tabla 25. Parámetros cinéticos (E y s) de Hierbabuena y Manzanilla (1.5 kGy), temperatura de horneado de 180°C.

INTRODUCCIÓN

La Hierbabuena y Manzanilla son plantas aromáticas que tienen diversas aplicaciones industriales además de su utilidad desde hace siglos en diferentes regiones del mundo con fines medicinales. La Hierbabuena es una hierba de color verde oscuro, cuyo origen se desconoce aunque es utilizada desde hace mucho tiempo. En México es principalmente empleada para desórdenes digestivos como acidez y dolor estomacal, diarrea, vómitos, náuseas, gastritis, estreñimiento e infección intestinal. Las hojas y la esencia se emplean para aromatizar gomas de mascar, dulces, carnes, salsas y productos enlatados. La Manzanilla es una planta muy conocida, los egipcios, griegos y romanos ya la utilizaban contra las enfermedades del hígado y los dolores intestinales. Sin embargo el uso más conocido es de calmante o tranquilizante, también se usa como té para aliviar problemas digestivos.

Debido al amplio uso de ambas hierbas, estas han logrado alta producción y revisten hoy día importancia comercial y económica. Sin embargo la manipulación y el proceso desde el cultivo hasta la cosecha, y aún hasta la puesta en venta al consumidor, regularmente se contaminan por gérmenes patógenos del medio ambiente por lo que muchos países, incluyendo a México, han optado por la esterilización de alimentos o materias primas que forman parte de los alimentos para consumo humano, y aún para animales. Un método alternativo efectivo en la esterilización es utilizar de manera controlada la radiación ionizante gamma, que además no deja residuos en el alimento y tampoco lo deja radiactivo.

La irradiación de los alimentos es un método desarrollado a principios de los años 60's para la conservación de alimentos basado en la tecnología de la radiación. Este método ha sido extensamente estudiado para garantizar la seguridad toxicológica, nutricional y microbiológica de los alimentos.

La irradiación de alimentos tiene ventajas sobre otros métodos de conservación ya que es un proceso frío que puede ser usado para pasteurizar y esterilizar alimentos sin causar daños en frescura y textura del alimento, a las dosis establecidas los cambios químicos que sufre el alimento es relativamente nulo y ninguno de estos cambios es perjudicial, tampoco existen cambios en el valor nutricional del alimento, si se le compara con otros métodos térmicos o físicos de conservación, además de que es considerada más efectiva y apropiada para la destrucción de patógenos.

En México la irradiación de alimentos, especias, condimentos así como materias primas y aditivos alimentarios fue aprobada en 1995, estableciéndose las dosis mínimas y máximas de irradiación. Generalmente las materias primas y los productos terminados irradiados en nuestro país, no lo declaran en su etiqueta, debido a que los consumidores no están familiarizados con las ventajas de este método. Sin embargo esto tiende a cambiar dado que las normas extranjeras como las de la Unión Europea y Estados Unidos exigen que una gran cantidad de productos y frutas tropicales de México sean irradiadas para que sean aceptadas en esos mercados. Hoy día esta situación está provocando alto riesgo en la disminución de las exportaciones Mexicanas cuyos productos están siendo reemplazados por otros países productores que están invirtiendo en la tecnología de irradiación.

Actualmente uno de los problemas que no está resuelto para los alimentos tales como, especias, hierbas, frutas, etc., es tener la certeza de que los alimentos han sido realmente irradiados, lo que puede traducirse como un control de calidad. Dada la naturaleza distinta de cada alimento, es difícil en principio determinar si ha sido irradiado o no, sin embargo, existen ya métodos para la detección. En el caso de los productos Mexicanos, un asunto importante es cómo llevar al cabo la detección, dado que la naturaleza de los alimentos tales como las hierbas, especias, frutas, etc., tienen distinto contenido de minerales a los que presentan los mismos en otros países o continentes. Con el objetivo de contribuir a la detección de los alimentos irradiados, en este caso, se ha optado por el método de la luminiscencia, aprovechando que este fenómeno lo presentan los poliminerales de los alimentos que han sido expuestos a radiación ionizante. Brevemente diremos que los poliminerales se consideran micronutrientes sólidos naturales de los alimentos, éstos proporcionan la información relacionada con los procesos de tratamiento y de conservación que ha sufrido el alimento y son capaces de mantener las condiciones de los defectos por largo tiempo que servirán para su detección luminiscente.

En esta tesis se realizaron la separación de los poliminerales (en el laboratorio de Luminiscencia) de la Hierbabuena y Manzanilla. Los poliminerales sirvieron para la detección de las muestras procesadas por radiación gamma en la Unidad de Irradiación del Instituto de Ciencias Nucleares UNAM. Los minerales en polvo se identificaron por difracción de rayos X, y distintos tamaños de partícula fueron irradiados sistemáticamente a dosis altas y bajas con los irradiadores Gammabeam 651 PT y Gammacell-200, ambos con fuentes radiactivas de cobalto-60. Se empleó el fenómeno

de luminiscencia estimulada térmicamente o también llamado termoluminiscencia para la identificación y análisis de las muestras irradiadas. Los resultados encontrados muestran que la Hierbabuena y Manzanilla procesadas por radiación a distintas dosis pueden detectarse claramente por termoluminiscencia. La respuesta termoluminiscente (TL) se muestra lineal en un amplio intervalo de dosis en ambas hierbas. Los poliminerales propios fueron capaces de almacenar la información TL hasta 92 días y también hasta 4 horas cuando fueron expuestas a luz UV. Las señales TL fueron detectables aún cuando se expusieron la Hierbabuena y Manzanilla a altas temperaturas. Este trabajo de tesis forma parte de un proyecto de estudio sobre los alimentos irradiados que se desarrolla actualmente en el Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM.

OBJETIVOS

Los objetivos de esta tesis se enfocaron al estudio de la Hierbabuena y Manzanilla de origen Mexicano, y fueron los siguientes:

- Extraer los poliminerales presentes en las hierbas de estudio (*Mentha sativa L.* y *Matricaria chamomilla*) e identificarlos mediante la técnica DRX.
- Analizar el comportamiento TL de los poliminerales de las hierbas a dosis bajas (1-900 Gy) y altas (0.5-20 kGy) inicialmente con tamaño de partícula de 10 μm . Determinar la linealidad de la dosis-respuesta a dosis bajas y altas para fines de irradiación de los alimentos, así como el límite de la detección TL.
- Observar la influencia del tamaño de partícula de los poliminerales en el comportamiento y detección TL de las hierbas de estudio, empleando cuatro tamaños de partícula (10, 53, 74 y 149 μm). Además determinar los parámetros cinéticos de ambas hierbas.
- Analizar el decaimiento o fading de la señal TL de los poliminerales de las hierbas al exponerlos a luz UV en varios intervalos de tiempo para los distintos tamaños de partícula, así también durante tres meses de almacenamiento para ambas muestras y analizar la variación de los valores de los parámetros cinéticos.
- Analizar el fading de la señal TL de las muestras a altas temperaturas y la variación de los parámetros cinéticos con el aumento de la temperatura, así como la estabilidad de las señales durante el decaimiento TL, UV y almacenamiento de las muestras. Estos parámetros son importantes determinarlos pues indicarían si los minerales de estas hierbas son de utilidad para emplearse como detectores durante los procesos por radiación de los alimentos.

CAPÍTULO I. ANTECEDENTES

1. Generalidades de la Hierbabuena

Es una hierba de color verde oscuro y de hojas semejantes a la menta, por lo que suelen confundirse. Es muy aromática, de sabor ligeramente dulzón. Esta especie es utilizada desde tiempos muy antiguos; la primera descripción de la Hierbabuena data del siglo XII y se sitúa en Inglaterra, donde debió de descubrirse o provocarse el híbrido a partir de él mediante injertos; se extendió por todo el país y se exportó a toda Europa y América, donde se cultiva para uso farmacológico y culinario. Como infusión es empleada para desórdenes digestivos tales como acidez y dolor estomacal, diarrea, bilis, náuseas, vómitos, insomnio, gastritis, estreñimiento e infección intestinal^{1,2}

1.1. Taxonomía

- **Nombre Científico:** *Mentha sativa* L.
- **Nombres Vulgares:**
 - ◆ **Castellano:** hierbabuena, sándalo de jardín, sándalo de huerta, menta silvestre, hojas de Santa María
 - ◆ **Catalán:** herba bona, herba sana, albarsana
 - ◆ **Vasco:** mendasamurr, txipa belarr, urmenta
 - ◆ **Gallego y Portugués:** hortela
 - ◆ **Inglés:** wild mint, hairy mint, whorled mint
- **Familia:** Lamiaceae
- **Género:** Labiatae³

1.2. Características Morfológicas

Procede de la hibridación de las especies de menta *Mentha aquatica* y *Mentha arvensis*, muy comunes y ampliamente distribuidas por toda Europa.

Herbácea que llega a medir hasta 60 cm de altura y tiene el tallo cuadrado. Sus hojas son muy aromáticas al estrujarse, son pecioladas, ovales-ovadas, redondeadas por su base, con bordes serrados o serrado-crenados y más o menos vellosas por ambos lados. Sus flores pequeñas, numerosas, pedunculadas, de color violeta o blanco, están reunidas en verticilo al extremo de los ramos formando una espiga corta y obtusa. Florece en verano dando lugar a un fruto aquenio e indehiscente¹.

Es originaria de Europa, África y Asia. En México habita en climas cálido, semicálido, seco, templado y frío. Existen unas 15 especies de menta, difíciles de distinguir las unas de las otras; además, se cruzan entre ellas formando híbridos que, a veces, se adaptan mejor al ambiente que sus progenitores: es el caso de *Mentha arvensis*, la única menta propia del continente Americano⁴.

1.3. Regiones de Cultivo y Producción en México

En México no existen registros de siembras y cosechas de la Hierbabuena como tal ya que la Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación (SAGARPA), la maneja como "Menta (orgánica)" y Baja California Sur es el único Estado que registra su producción.

En las siguientes tablas se localizan cuadros-resumen de totales, ciclos Otoño-Invierno y Primavera-Verano. Las variables que se reportan son: superficies sembrada, cosechada, producción, rendimientos y precio por tonelada.⁵

Ciclo	Superficie sembrada (Ha)	Superficie Cosechada (Ha)	Producción (Ton)
Año Agrícola 2003	13	12	115
Otoño-Invierno 2002-2003	10	9	107
Primavera-Verano 2003	3	3	7

Tabla 1. Superficie sembrada y cosechada en el cultivo de Menta (Orgánica) en el año 2003.

Ciclo	Rendimiento (Ton/Ha)	Precio medio rural (\$ / Ton)	Valor de la Producción (miles de pesos)
Año Agrícola 2003	9.964	19,589.68	2,244.8
Otoño-Invierno 2002-2003	12.640	18,052.3	1,939.5
Primavera-Verano 2003	2.383	42,692.0	305.2

Tabla 2. Rendimiento, Precio por Tonelada y Valor de la Producción de Menta (Orgánica) en el año 2003.

1.4. Propiedades y Uso Común de la Hierbabuena

Las hojas y esencia de la Hierbabuena se utilizan de la siguiente manera²:

- Tienen gran consumo solas o en mezclas con otras especies en la preparación de infusiones digestivas por sus propiedades estimulantes, carminativas y antisépticas
- Usadas frescas o desecadas en jarabes, tinturas y elixires
- Como ingredientes en mezclas de especies amargas, vinagres aromáticos y especies aromáticas
- En la industria licorera y en perfumería
- Como aromatizante o saborizante en pastelería, repostería y confitería
- En la industria de especialidades medicinales para enmascarar sabores y olores poco agradables como en tabletas, jarabes o pastas dentífricas

2. Generalidades de la Manzanilla

La Manzanilla es una planta muy conocida y utilizada desde épocas antiguas. Las comidas pueden ser de difícil digestión y en numerosas ocasiones producen dolores de vientre o espasmos estomacales. Ante este cuadro, una infusión de Manzanilla suele ser la solución de urgencia y puede también actuar como un sedante suave. Contiene sustancias que actúan sobre el sistema nervioso central calmando los estados de estrés y ansiedad; también se usa como té para aliviar problemas digestivos^{6,7}.

2.1. Taxonomía

- **Nombre científico:** *Matricaria chamomilla* L. Sin. *Chamomilla recutita* (L)
- **Nombres vulgares:**
 - ◆ **Castellano:** Manzanilla, manzanilla común, Manzanilla de Aragón
 - ◆ **Francés:** Camomille allemande, Matricaire
 - ◆ **Inglés:** German chamomile
 - ◆ **Alemán :** Feldkamillen
 - ◆ **Familia:** Compuestas

Etimología: *Matricaria* procede del latín *matrix*, matriz, por considerar esta planta como excelente para éste órgano. *Chamomilla*, proviene del vocablo griego *chamaimelon*, que significa pequeña manzana de tierra, aludiendo a la forma y el olor del botón floral de esta planta.

2.2. Características Morfológicas

Planta anual, herbácea, muy ramificada, que puede alcanzar los 60 cm de altura. Las hojas son profundamente divididas en lacinias, muy finas, filiformes y con las ramitas terminales en cabezuela de botón amarillo-dorado y lígulas blancas. Las flores periféricas son femeninas con lígula blanca. Las flores centrales son hermafroditas, amarillas, tubulosas. El fruto es un aquenio muy pequeño, verdoso-amarillento. Las cabezuelas florales tienen un olor específico, agradable y un sabor amargo⁸.

Ecología: Hábitat: Europa y norte de África. Abundante en Yugoslavia y Hungría. En suelos incultos, cuenca del Danubio. Es frecuente en España y escasea en la parte occidental. **Altitud:** Hasta un metro. **Clima:** Templado, templado-frío y húmedo; resiste fuertes heladas. **Suelo:** Poco exigente, prefiere los areno-arcillosos, los gumíferos y los francos, especialmente si son permeables, ligeros y algo húmedos; también los salados; el pH óptimo está entre 7 y 8.

2.3. Regiones de Cultivo y Producción en México

La Manzanilla se cultiva principalmente en el Estado de México, Morelos, Puebla y San Luis Potosí. Los siguientes cuadros, obtenidos de la SAGARPA, resumen los totales de riego más temporal, los avances mensuales de siembras y cosechas por Año Agrícola, ciclos Otoño-Invierno y Primavera-Verano⁵.

ESTADO	Superficie Sembrada (Ha)	Superficie Cosechada (Ha)	Producción (Ton)
México	489 (Temporal)	489 (Temporal)	982 (Temporal)
Morelos	16 (Temporal)	16 (Temporal)	32 (Temporal)
Puebla	71 (Riego)	71 (Riego)	431 (Riego)
S.L.P.	14 (Riego)	14 (Riego)	73 (Riego)
TOTAL	590	590	1,518

Tabla 3. Superficie sembrada y cosechada en el cultivo de Manzanilla en el año agrícola 2003.

ESTADO	Rendimiento (Ton/Ha)	Precio Medio Rural (\$/Ton)	Valor de la Producción (Miles de Pesos)
México	2.008 (Temporal)	6,941.08 (Temporal)	6,814.1 (Temporal)
Morelos	2.000 (Temporal)	8,000.0 (Temporal)	256.0 (Temporal)
Puebla	6.070 (Riego)	3,777.73 (Riego)	1,628.2 (Riego)
S.L.P.	5.214 (Riego)	1,976.03 (Riego)	144.3 (Riego)
TOTAL	2.572	5,826.26	8,842.5

Tabla 4. Rendimiento, Precio y Valor de la producción de la Manzanilla en el año agrícola 2003.

2.4. Usos más Comunes de la Manzanilla

Se recomienda tomar infusiones en casos de Gastritis, Úlcera gastroduodenal, Colitis, Espasmos gastrointestinales, Inapetencia, Náuseas, Vómitos, Digestiones lentas, Indigestiones y gases. Nerviosismo e insomnio de los niños. Bronquitis crónica, Asma, Dismenorreas. Conjuntivitis, Heridas, Contusiones, Inflamaciones locales, Estomatitis y Vaginitis. El aceite esencial produce un efecto anti-inflamatorio, antiséptico, espasmolítico, carminativo, emenagogo y ligeramente sedante, acciones a las que contribuyen las cumarinas y flavonoides^{7, 9}.

3. Poliminerales en los Alimentos

Existe una cantidad de minerales que están contenidos en los alimentos, éstos suelen ser portadores de información en campos como la dosimetría, la luminiscencia y la espectroscopía. Este tipo de información indirecta, porque no forma parte intrínseca del alimento en sí, puede ser útil para establecer parámetros que sirvan para discriminar a los alimentos irradiados, ya que estando los minerales presentes durante la irradiación, estos guardan la información en forma de defectos en la red cristalina y al ser excitados darán la información correspondiente.

Los minerales, en condiciones normales, no tienen fecha de caducidad, lo que significa que esta información puede ser mantenida durante largos periodos de tiempo y su lectura puede tener lugar años después de que el tratamiento haya tenido lugar, siempre y cuando los defectos sigan estables y no se hayan re combinado. Los minerales se suelen clasificar según criterios químico-estructurales, es decir, se establecen distintas clases en función del anión o aniones predominantes en una estructura^{10, 11}.

3.1 Clasificación de los Minerales¹²

- Silicatos.- Combinación del silicio con átomos de oxígeno para formar unidades estructurales de tetraedros de SiO_2 , solas o combinadas entre sí. Son el grupo más abundante en la corteza terrestre.
- Elementos nativos.- Conjunto de elementos metálicos y no metálicos que pueden presentarse en la naturaleza. Por ejemplo la plata y el oro.
- Sulfuros.- Combinación de aniones del azufre, arsénico, antimonio, telurio, con varios cationes (Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Cd, Sn, Pt, Au, Hg, Pb, Bi, entre otros). Se considera a este grupo de explotación industrial, como la galena o pirita.

- Haluros.- Conjunto de minerales formados por la combinación de cloro, flúor y yodo con varios cationes. Serie de compuestos con enlace típicamente iónico. Ejemplos son la halita y fluorita.
- Óxidos.- Conjunto formado por combinación del oxígeno con varios cationes. Periclasas o corindón, son ejemplos de ellos.
- Hidróxidos.- Grupos hidroxilo combinados con varios cationes.
- Carbonatos/nitratos.- Los grupos moleculares aniónicos CO_3^- están mantenidos juntos en la estructura por medio de cationes intermedios. Los nitratos son químicamente y estructuralmente muy parecidos a los carbonatos. Calcita o Magnesita, son dos carbonatos.

3.2 Identificación de los Minerales^{15,19}

La identificación de los minerales puede realizarse por técnicas o procedimientos de caracterización de sólidos como métodos ópticos (microscopía petrográfica, electrónica de barrido, etc.), de difracción (de rayos X, de electrones) y/o espectroscópicas (Resonancia Magnética Nuclear, Raman, entre otras). En 1912, el físico Alemán Max Von Laue sugirió correctamente que debido a que la longitud de onda de los rayos X es comparable con la magnitud de las distancias que hay entre los puntos reticulares en un cristal, la red sería capaz de difractar los rayos X, por lo tanto, un patrón de difracción de RX es consecuencia de las interferencias en las ondas asociadas a los rayos X.

Cuando se trata de muestras sólidas y en forma de polvo, como en nuestro caso, generalmente se utiliza la técnica de Difracción de Rayos-X (DRX), pues es una técnica relativamente sencilla y rápida para caracterizar los minerales presentes en el polvo de las muestras. Como ejemplo, se puede decir que se han logrado identificar poliminerales

(Tabla 5) que se encuentran presentes en hierbas como la menta y manzanilla de origen Europeo¹³.

La aplicación fundamental de ésta técnica, es la identificación cualitativa o cuantitativa de la composición de una muestra cristalina. Está basada en las interferencias ópticas que se producen cuando los rayos X (con energías del orden de 25 a 40 kV y aproximadamente 20 mA de corriente), inciden en la estructura de una muestra y si la incidencia es precisamente sobre un átomo se genera una dispersión lográndose una imagen como un patrón de difracción particular para cada tipo de muestra, con lo que se pueden deducir los ordenamientos cristalinos de cada muestra analizada. Esto hace posible que hoy día se tengan bancos de datos establecidos para casi todo tipos de muestras de interés científico, tecnológico o de valor comercial. El equipo llamado Difractómetro de RX realiza mediante un software, la suma de todas las dispersiones provocadas por los átomos de la red policristalina de la muestra generando un espectro de difracción o difractograma correspondiente, cuya gráfica de la intensidad de la difracción emitida por la muestra está dada en función del ángulo de incidencia de los rayos X. Así pues con los patrones de dispersión o difracción es posible deducir el ordenamiento de los átomos en la red cristalina y la identificación final de los minerales como en nuestro caso.

Muestra	Mineral 1	Mineral 2	Mineral 3	Mineral 4	Otros
Menta 1	Cuarzo	Plagioclasas	Feldespatok	Calcita	Moscovita
Menta 2	Cuarzo	Plagioclasas	Feldespatok	Calcita	--
Menta 3	Cuarzo	--	--	Calcita	--
Menta 4	Cuarzo	Plagioclasas	--	--	Illita
Manzanilla	Cuarzo	Plagioclasas	Feldespatok	Calcita dolomita	Illita/clorita

Tabla 5. Poliminerales que se encuentran presentes en las hierbas (Hierbabuena y Manzanilla europeas).

En la identificación de los poliminerales de las muestras se debe tener presente que la proporción de los minerales siempre será diferente y variara según la región; la composición química del suelo en la que haya crecido la planta o hierba, la temperatura del ambiente y también influirá el metabolismo de la misma, ya que de ello dependerá principalmente la cantidad de minerales que puedan ser o no absorbidos y fijados por las plantas¹⁴. Cabe comentar que estas características ambientales harán que aún siendo el mismo tipo de planta o hierba puedan producir productos con distintos sabores, olores, texturas y tamaños en regiones no tan lejanas, de aquí también la importancia de estudiar y caracterizar las muestras de la producción Mexicana para consumo.

A continuación se describen los poliminerales más comunes presentes de manera general en hierbas, especias y condimentos¹⁵.

- Cuarzo.- SiO_2 (Anhídrido silícico). Hexagonal, clase trigonal trapezoédrica. Es el mineral más abundante de la corteza terrestre, cristales bastante corrientes, compuestos de un prisma hexagonal predominante, terminado por caras de un romboedro positivo y negativo. Elemento esencial de gran número de rocas magmáticas, metamórficas o sedimentarias.

Las muchas variedades de cuarzo se clasifican como *cristalinas* (vg. Cristal de roca, Cuarzos rosa, ahumado y lechoso, Ojo de gato), *criptocristalinas* (vg. Calcedonia, Crisoprasa, Agata) y *clásticas* (vg. Arenisca, Arena, Italumnita).

- Plagioclasas.- (Feldespatos Plagioclasas). Grupo de minerales petrográficos constituidos por series isomorfas de feldespato sódico (albita, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) y cálcico (anortita, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), por lo que a veces se les llama feldespatos

calcasódicos. Cristalizan en el sistema triclinico. Comprende la albita, oligoclasa, andesina, labradorita, bytownita y anortita. Las plagioclasas son componentes esenciales de numerosas rocas ígneas.

- Feldespatos.- Forman uno de los grupos de minerales más abundantes en la litósfera. Son minerales de roca muy importantes, componen alrededor del 60 % de las rocas ígneas. Sus composiciones químicas son muy parecidas por lo que en general se pueden escribir así: $M'AlSi_3O_8$ o $M''Al_2Si_2O_8$, en cuyas fórmulas el metal puede ser potasio, sodio, calcio o bario, éste último muy pocas veces. Los feldespatos cristalizan en los sistemas monoclinicos y triclinicos, muchas de sus propiedades físicas son semejantes. El color es por lo general, blanco o gris, rojizo y amarillo o verdoso. Como principales constituyentes merecen destacarse la ortosa y las plagioclasas. Se utilizan como materia prima en la industria de cerámica y cristalera.
- Calcita.- $CaCO_3$, (Espato calizo). Hexagonal, clase ditrigonal escalenoédrica. Buenos cristales, muy complejos. Se han observado más de 300 formas y más de mil combinaciones. Brillo vítreo a terroso. Normalmente incolora, blanca o amarillenta, aunque pueda tener cualquier otro color. Transparente a opaca. Las diferentes variedades de calcita se agrupan de la siguiente forma: *Calcita ordinaria* (vg. Espato diente de perro, Espato satinado), *Calizas* (vg. Calizas compactas, magnesianas, litográficas), *mármoles*, *creta* y *margas*, y *depósitos de cueva*, *arroyos*, *fuentes* (vg. Estalactitas, Estalagmitas, Toba calcárea).
- Illita.- Mineral arcilloso perteneciente al grupo de la mica. Es un silicato hidratado complejo de aluminio; puede llevar calcio, magnesio y sodio. Tiene estructura de láminas y aparecen en granos extremadamente finos. Abunda en los suelos muy

fertilizados y en los sedimentos recientes, especialmente en los fondos oceánicos.

- Moscovita.- $KAl_2(OH;F)_2AlSi_3O_{10}$, (Mica blanca, mica potásica, mica). Mineral del grupo de las micas, monoclinico, clase prismática. Cristales por lo general tabulares, de contorno rómbico o hexagonal. Los cristales se presentan en forma de láminas delgadas y flexibles; color incoloro, amarillento, pardo o rojizo. Transparente a translúcido. Brillo perlino a vítreo. La moscovita se considera como la mica más corriente, aparece en granitos, sienitas y rocas metamórficas. Debido a su alto poder aislante, tanto térmico como eléctrico, se usa en numerosos aparatos eléctricos y como refractario para recubrir las paredes de hornos y estufas.
- Hornablenda.- $Ca_2(Mg,Fe)_5(OH)_2(Al,Si)_8O_{22}$ (Horblenda). Pertenece al grupo del anfíbol, monoclinico, clase prismática. Cristales prismáticos de contorno pseudo-hexagonal y terminaciones parecidas a romboedros. Generalmente verde oscura, castaña o negra; raya verde grisácea a castaña-grisácea. Brillo vítreo a sedoso. Puede ser transparente, aunque por lo general es translúcido a opaca. Algunas variedades tiene pequeñas cantidades de álcalis y titanio. La hornablenda va asociada con el cuarzo, feldespato, piroxenos, clorita y calcita. Es un componente esencial o accesorio de muchas rocas plutónicas, tales como granito, sienita, diorita, gabro y peridotita; también es parte del basalto, hornablenda, esquisto de hornablenda, andesita y calizas cristalinas.

Los minerales mixtos con una composición entre el feldespato potásico y la albita se denominan feldespatos alcalinos, los minerales mixtos de composición entre albita y anortita forman el grupo de las plagioclasas. La relación entre ellos se representa comúnmente como un sistema ternario de feldespatos (Figura 1). En los extremos del diagrama triangular se expresan las formulas cristaloquímicas de las tres componentes, y todas las mezclas de ellas se encuentran en un punto determinado en el triángulo. Las plagioclasas tienen distintas denominaciones según su composición química, es decir según el contenido en la componente Albita (Ab) y en la componente Anortita (An)¹¹.

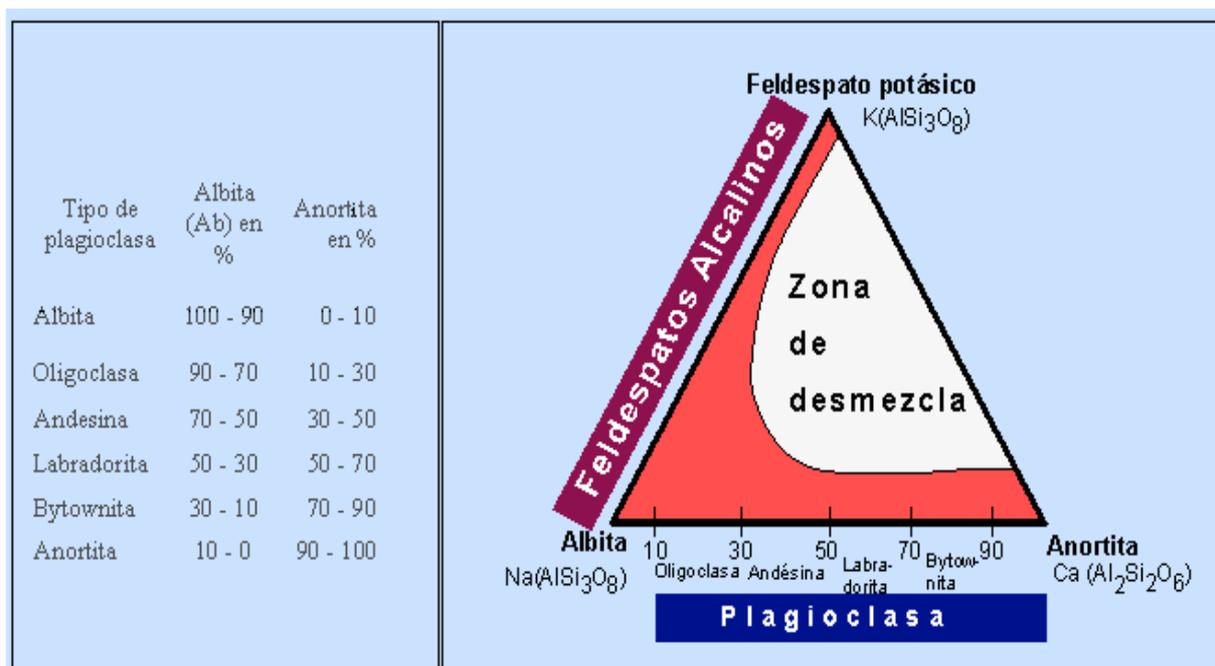


Figura 1. Sistema ternario de los Feldespatos: Anortita-Albita-Feldespato potásico.

Por último cabe decir que las muestras que se estudian en esta tesis se identificarán con la técnica de DRX con el fin de identificar a los poliminerales de cada muestra.

4. Procesos por Radiación

La radiación es una emisión de energía de tipo electromagnética o de partículas y puede provenir de la excitación del núcleo de los átomos o bien de las capas exteriores del átomo. Esta radiación puede propagarse en el medio haciendo una interacción con la materia en general. Cada tipo de radiación como los rayos X, rayos gamma, partículas alfas o betas, dada su alta energía y pequeñas longitudes de onda de propagación son capaces de liberar electrones, esto es ionizar. Estas radiaciones pueden formar iones o radicales libres en el medio acuoso principalmente, que pueden reaccionar con otras moléculas y formar nuevas especies reactivas¹⁶. La radiación ionizante es por tanto, una forma de llevar a cabo reacciones mediante la ionización.

El Sistema Internacional de Unidades ha adoptado el término de gray (Gy), que se refiere a la dosis absorbida¹⁷. Un gray se define en términos de energía como la dosis de un joule de energía depositada en un kilogramo de materia irradiada.

Se utilizan comúnmente cuatro fuentes de energía ionizante para la radiación de alimentos:

- Rayos gamma provenientes de ⁶⁰Co
- Rayos gamma provenientes de ¹³⁷Cs
- Rayos X, de energía no mayor de 5 MeV
- Electrones acelerados, de energía no mayor de 10 MeV

Los 2 últimos son producidos por medio de máquinas aceleradoras de electrones¹⁸, alimentadas por corriente eléctrica. De estas 4 fuentes, la más utilizada a nivel mundial, es el ⁶⁰Co. Los rayos gamma provenientes de ⁶⁰Co y ¹³⁷Cs poseen una longitud de onda muy corta desde 10^{-10} hasta por debajo de 10^{-14} m y frecuencia desde 3×10^{18} a más de

3×10^{22} Hz; debido a que no pueden quitar neutrones (partículas subatómicas que pueden hacer a las sustancias radiactivas), los productos y envases irradiados no se vuelven radiactivos. Los rayos gamma penetran el envase y el producto pasando a través de él, sin dejar residuo alguno. La cantidad de energía que permanece en el producto es insignificante y se retiene en forma de calor; el cual puede provocar un aumento muy pequeño de temperatura (1-2°C) que se disipa rápidamente.

Hay tres procesos principales que ocurren al interaccionar la radiación con la materia^{17,19}.

- Efecto Fotoeléctrico
- Efecto Compton
- Producción de Pares

Efecto Fotoeléctrico

Es el proceso mediante el cual la superficie de un metal emite electrones al incidir sobre él fotones de frecuencia suficientemente elevada, como por ejemplo luz ultravioleta, excepto para metales alcalinos. En general siempre es necesario proporcionar energía a los electrones "ligados al metal" para que puedan abandonar la superficie de éste metal. En tal caso, si "W" es la energía del enlace electrón-metal, entonces para que exista la emisión, la energía absorbida por el electrón deberá ser mayor o igual a "W". A esta última se conoce también como función de trabajo o energía mínima para extraer al electrón de la superficie.

Efecto Compton

Es la interacción que ocurre entre fotones y electrones poco ligados, es decir, los de las capas externas. Para producir este efecto en la materia es suficiente una energía de los fotones incidentes de 0.1 a 100 MeV. En el caso de los fotones gamma del ^{60}Co , las dos gammas tienen energía de 1.17 y 1.33 MeV por lo que se generan con mayor probabilidad el efecto Compton.

En este caso, si un “fotón incidente” con energía y cantidad de movimiento podría transferir esa energía a un electrón, reduciendo con ello su frecuencia, el fotón dispersado tendría menor energía y cantidad de movimiento que el fotón incidente.

Producción de Pares

Como un fotón puede ceder toda o parte de su energía a un electrón, también es posible que un fotón se materialice en un electrón y en un positrón (electrón con carga positiva); proceso por el cual la energía electromagnética se transforma en energía en reposo. Los principios de conservación no se violan cuando un par de electrón-positrón se crea cerca de un núcleo atómico, ya que la suma de las cargas del electrón ($q = -e$) y del positrón ($q = +e$) es cero, como la carga del fotón; la energía total, incluyendo la energía de masa, del electrón y del positrón es igual a la energía del fotón.

Este proceso no ocurre en el espacio vacío, porque no se pueden conservar la energía ni el momentum. La producción de pares requiere una energía del fotón de por lo menos 1.02 MeV. Conforme aumenta la energía del fotón, el efecto Compton y el efecto fotoeléctrico disminuyen en probabilidad y por lo tanto aumenta la producción de pares.

5. Radiactividad

La radiactividad es la emisión espontánea de partículas o fotones, y la radiación es el término empleado para describir la emisión de energía proveniente de una fuente. Los átomos que tienen el mismo número atómico pero diferente número de masa se denominan isótopos. Los núcleos de algunos isótopos no siempre son estables, ellos se desintegran espontáneamente generando un decaimiento característico del isótopo. En la naturaleza existen isótopos inestables conocidos pero gran cantidad de ellos pueden ser producidos en reactores atómicos y por aceleradores de partículas. Cuando la desintegración de los isótopos es acompañada de la emisión de varios tipos de radiación, estos isótopos inestables son llamados radioisótopos. El núcleo de los radioisótopos pueden emitir partículas α , partículas β y/o rayos γ . Las partículas α son núcleos de helio con 2 neutrones y 2 protones. Las partículas β pueden estar cargadas positiva o negativamente, mientras que los rayos γ son ondas electromagnéticas (fotones) de longitudes de onda muy cortas comparadas con la luz visible, pero viajan a la velocidad de la luz²⁰, y generalmente la radiación que proviene de los núcleos atómicos son de muy alta energía del orden de keV o MeV.

Así los núcleos inestables de los radioisótopos sufren una transformación nuclear espontánea que puede dar lugar a la emisión de tres tipos de radiaciones, a este proceso se le conoce como decaimiento radiactivo. La transformación o desintegración del núcleo de un isótopo llamado “núcleo padre” crea otro núcleo de isótopo llamado “núcleo hijo”.

El decaimiento radiactivo es un proceso al azar ya que no es posible identificar cuales serán los siguientes átomos en decaer. La velocidad de decaimiento es proporcional al número de átomos radiactivos presentes²¹, que puede expresarse como:

$$D = - dN / dt = \lambda N$$

siendo D la velocidad de desintegración por unidad de tiempo, N es el número de átomos radiactivos presentes a un tiempo t, y λ es la constante de decaimiento. El signo menos indica que el número de átomos presentes decrece con el tiempo t. Al integrar la ecuación anterior y llamando al número de átomos radiactivos N_0 presentes en un tiempo inicial, se tiene:

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \quad \text{ó} \quad D = D_0 e^{-\lambda t}$$

Así el decaimiento sigue una expresión exponencial. El tiempo requerido para que una especie radiactiva decaiga a la mitad de su actividad original, se conoce como la vida media representado como $t_{1/2}$, es decir se considera $N = N_0 / 2$ por lo que

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

Dividiendo entre N_0 y tomando logaritmo a la expresión se obtiene

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

$$t_{1/2} = (\log_e 2) / \lambda = 0.693/\lambda$$

Esta es la expresión para la vida media del isótopo. La constante de decaimiento tiene unidades de tiempo recíproco. En su lugar, la vida media (días o años) es frecuentemente usada como una característica de decaimiento de un radioisótopo en particular.

La unidad de la radiactividad es el curie (Ci) que es igual a 3.70×10^{10} desintegraciones por segundo, casi igual a la velocidad de desintegración de un 1g de radio. Actualmente

se utiliza la unidad llamada Becquerel (Bq = 1 desintegración en un segundo), así 1Ci es equivalente a 3.70×10^{10} Bq.

El número de decaimientos radiactivos del núcleo de un isótopo por unidad de masa en un tiempo específico se denomina actividad específica que se expresa de manera similar a las expresiones anteriores:

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

Donde A es la actividad final y A_0 es la actividad inicial, λ es la constante de decaimiento del radionúclido de interés y t es el tiempo transcurrido desde la actividad inicial hasta el momento de uso de la fuente radiactiva.

Desintegración Gamma

Los núcleos como los átomos pueden existir en estados de energía definidos. Un núcleo excitado se representa por un asterisco escrito después de su símbolo habitual; así, $^{87}_{38}\text{Sr}^*$ hace referencia a un $^{87}_{38}\text{Sr}$ en estado excitado. Los núcleos en estado excitado vuelven a su estado fundamental por medio de la emisión de fotones cuyas energías corresponden a la diferencia entre los estados inicial y final de la transición de que se trate. Los rayos gamma son fotones emitidos por los núcleos y tienen valores de energía hasta de varios MeV. En la Figura 2 se muestra un ejemplo para el ^{60}Co del esquema de desintegración; donde se indica la desintegración beta de 0.318 MeV, que permite generar los dos fotones gammas; uno de 1.17 y otro de 1.33 MeV. Al emitirse esos dos fotones el ^{60}Co decae a ^{60}Ni llegando así a su estado fundamental¹⁹.

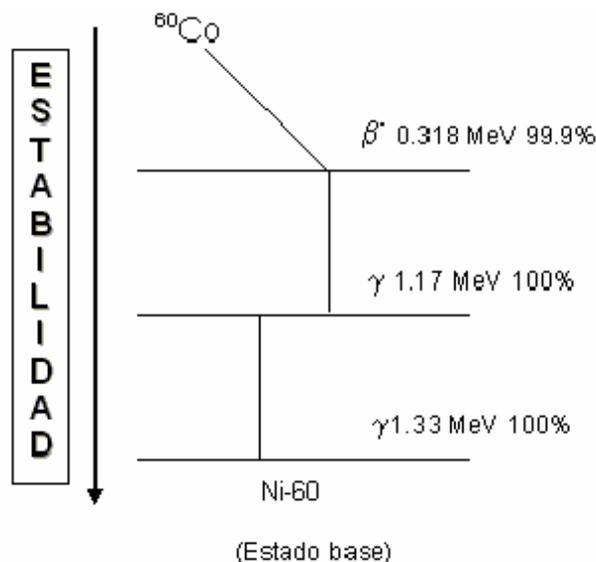


Figura 2. Emisiones sucesivas beta y gamma en la desintegración del ^{60}Co hasta el ^{60}Ni .

Esos dos fotones gamma que constituyen la radiación ionizante del cobalto-60 se utilizan en los irradiadores que se encuentran en el Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM.

Para las irradiaciones de las muestras se utilizó el Irradiador Gammabeam 651PT de alberca profunda, diseñado para estudios de investigación de irradiaciones a escala semi-industrial. Su instalación se realizó en 1986 por la compañía canadiense Atomic Energy of Canada Limited (MDS Nordion Inc.) y rediseñado en el ICN, UNAM.

El material radiactivo de este irradiador está ensamblado en doble barra de acero inoxidable sellada, que evita el contacto directo con el blindaje biológico (agua deionizada) y con las muestras de laboratorio o los productos industriales. Posee nueve módulos independientes en alberca profunda y cada uno tiene capacidad para alojar dos fuentes de ^{60}Co tipo lápiz; en la actualidad se cuenta con quince de ellos, para lograr una tasa de dosis variable. Los productos o muestras a irradiar pueden colocarse por

tiempos predeterminados con el fin de alcanzar la dosis deseada²³. Las partes principales del GB 651 PT se muestran en la Figura 3.

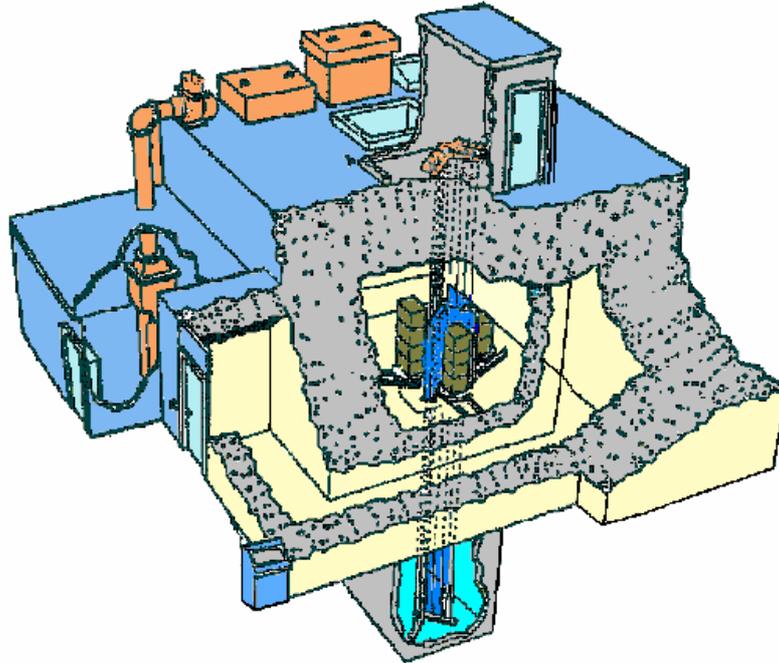


Figura 3. Esquema del irradiador Gammabeam 651PT del Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM, utilizado para las irradiaciones de dosis altas de las muestras. 1.-Fuentes de cobalto-60, 2.-Piscina profunda para blindaje de la radiación, 3.-Consola de Control de todo el sistema del irradiador y de las fuentes, 4.-Laberinto de acceso con muros concreto y piso falso de seguridad, 5.-Ubicación de la cámara de irradiación y sitios de los productos y muestras a irradiarse, 6.-Control del sistema neumático del movimiento de las fuentes radiactivas.

La cámara de irradiación se comunica con el exterior a través de un laberinto de piso falso, el cual guarda conexiones de alarmas y control remoto de las fuentes radiactivas. El blindaje se constituye de agua que se purifica en los tanques de resinas aniónicas y catiónicas, el flujo de agua regenerada pasa por un filtro de carbón activado y se recircula continuamente hacia la piscina²².

En los tanques de resinas existe un detector sensible de radiación que siempre está monitoreando el posible nivel de exposición, esto es, cualquier contaminación que pueda provenir de la piscina sería detectada y pararía el sistema de trabajo del irradiador y, en consecuencia, las fuentes irían al fondo de la piscina en su posición de blindaje biológico. El mecanismo de los módulos con las fuentes se mueve por medio de motores de alta compresión de aire. Finalmente el nivel de radiación necesario para irradiar las muestras de hierbabuena y manzanilla se utilizaron las 15 fuentes de Cobalto-60.

Para lograr las dosis bajas (1-400 Gy) se utilizó el irradiador autoblandado conocido como Gammacell 200, adquirido con fines de investigación. Tiene un peso aproximado de tres toneladas y una carga original de 3,650 Curies de cobalto-60 en 1967. Este tipo de irradiadores se utilizan comúnmente en laboratorios de investigación de las áreas médica, química, farmacéutica, física, etc. Las muestras fueron colocadas en su cámara contenida en un émbolo que se mueve hacia la parte media del blindaje de plomo que tiene este irradiador. En esa zona los niveles de dosis son completamente homogéneos, lo que permitió dar las dosis necesarias y uniformes a cada muestra.

Estos dos tipos de irradiadores se pueden utilizar para sanitización de alimentos.

6. Irradiación de Alimentos

La seguridad y los beneficios de los alimentos procesados por radiación ionizante están bien documentados pues ha sido estudiada por más de 50 años. Cuenta también con la aprobación de importantes organismos internacionales como la Organización Mundial de la Salud (OMS), la Organización para la Alimentación y la Agricultura (FAO) y la Organización Internacional de Energía Atómica (IAEA).

La irradiación de alimentos es la aplicación controlada de energía de radiación ionizante, tales como rayos gamma, electrones y rayos X, proveniente de una fuente de radiación permitida para tal efecto²⁰; constituye una alternativa para reducir las cargas bacterianas y de hongos que llevan al deterioro de los alimentos, eliminar microorganismos patógenos que ponen en peligro la salud del hombre o bien retrasar la maduración de ciertas frutas y vegetales. El proceso implica la exposición del alimento, empacado o a granel, a cantidades cuidadosamente controladas de radiación ionizante (dosis) por un tiempo específico según el objetivo deseado. Durante este proceso, el alimento no se calienta, como ocurre cuando se somete a microondas, tampoco queda radiactivo pues las energías de los fotones gamma del ^{60}Co no son suficientes para inducir radiactividad en los alimentos. De paso diremos que la *dosis absorbida*²⁴ es la cantidad de energía depositada en cualquier medio (alimento en este caso) que es emitida por cualquier tipo de radiación ionizante o no ionizante. La unidad aceptada es el Gray, término que se definió anteriormente.

Desde 1983, la Comisión del *Codex Alimentarius*, la Organización de Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO) y la Organización Mundial de la Salud (OMS) aprobaron una norma mundial sobre la irradiación de alimentos recomendando a más de

150 gobiernos²⁵ y a los consumidores respecto de la inocuidad y la eficacia de esta tecnología. Como resultado, 38 países aprobaron el uso de la irradiación para el tratamiento de uno o más productos alimentarios, cifra que se ha ido incrementando paulatinamente.

En octubre de 1990, en Roma, la FAO, la OMS y la IAEA en un esfuerzo por proveer a los gobiernos con información científica exacta que respondiera al interés del público, establecieron el Grupo Internacional Consultivo sobre Alimentos Irradiados (ICGFI), organismo que se encarga de publicar documentos sobre el tema. La primera de estas publicaciones se realizó en mayo de 1991.

En 1997, un Grupo de Estudio fue convocado por la OMS, la FAO e IAEA para evaluar la sanidad de alimentos irradiados con dosis superiores a 10 kGy. Este grupo concluyó que no hay bases científicas para limitar la dosis absorbida a niveles superiores de 10 kGy como actualmente recomienda la Comisión del *Codex Alimentario*. En 1999 el grupo consultivo (ICGFI) incluyó como miembros a 46 gobiernos y uno de sus mandatos fue proporcionar información sobre la seguridad y uso apropiado de la tecnología de irradiación de alimentos a la FAO, OMS e IAEA, y a los jefes de estado que conformaban esas organizaciones.

Actualmente, las autoridades de salud y seguridad de más de 40 países han aprobado la irradiación a más de 60 diferentes alimentos, desde especias hasta granos, pollo, carne, frutas y vegetales^{24, 25}. En México existía una Norma Oficial Mexicana para la irradiación de los alimentos²⁶, la cual fue cancelada el 6 de septiembre del 2005 para modificaciones. Dadas las necesidades apremiantes de alimentación sana en México, se espera que nuevamente se publique una nueva versión de la norma en el Diario Oficial

de la Federación. En otras partes del mundo, esta práctica se ha aplicado a la carne de pollo, carnes rojas, así como a los productos derivados para destruir Salmonella, Campylobacter y otras bacterias causantes de intoxicaciones alimentarias²⁷.

El interés en este proceso está incrementando porque persisten las altas pérdidas de alimentos por infestación, contaminación y putrefacción principalmente; enfermedades transmitidas por alimentos (ETA's); y el crecimiento del comercio internacional en productos alimenticios que deben tener estrictos estándares de calidad y cuarentena, áreas en las cuales la irradiación de alimentos ha demostrado prácticos beneficios desde que se le integró como una tecnología a un sistema establecido para un manejo y distribución de alimentos seguro. La irradiación es una alternativa efectiva, segura y limpia para las regulaciones que restringen o prohíben el uso de numerosos fumigantes químicos para insectos y control microbiológico en alimentos, como el cacao, el café, las hierbas y las especias.

La FAO ha estimado que mundialmente cerca del 25% de toda la producción de alimentos se pierde por insectos, bacterias y roedores después de la cosecha. Muchos países pierden enormes cantidades de granos por infestación de insectos y/o mohos, Los tubérculos se pierden principalmente por brotes. Varios países, incluyendo Bangladesh, Chile, China, Hungría, Japón, República de Corea y Tailandia están irradiando productos como granos, papas, especias, pescado seco, cebollas, ajos, etc. para controlar las pérdidas comerciales.

Además de las pérdidas económicas que se producen, se debe considerar también los daños a la salud humana que son ocasionados por bacterias patógenas; en 1994 en los Estados Unidos, el Consejo para la Ciencia Agrícola y Tecnología (CAST) estimó que se

produjeron entre 6.5 y 33 millones de casos de enfermedad y 9000 muertes anualmente. Los costos médicos ocasionados por *E.coli* O157:H7 en carne con cocción insuficiente ascienden hasta 440 millones de dólares americanos.

En los países en desarrollo las enfermedades causadas por parásitos como la *Taenia solium* y *Trichinella spiralis* constituyen un mayor problema que junto con las enfermedades ocasionadas por alimentos en mal estado provoca cientos de millones de casos por año. Sin embargo, a pesar de los beneficios de esta tecnología solo pocos miles de toneladas de productos alimenticios e ingredientes se irradian en el mundo en comparación con el volumen total de alimentos procesados, siendo así una menor cantidad de alimentos irradiados que entran al comercio internacional pasando las fronteras de los países.

La ventaja principal de la irradiación de alimentos es que destruye las bacterias nocivas y otros microorganismos que pueden producir intoxicaciones. Esta técnica tiene además otros efectos como retrasar la maduración y la germinación, por modificación o alteración de los procesos fisiológicos en los tejidos de las plantas, prolongando así la duración de los alimentos; no se producen residuos tóxicos en los alimentos, conservan su valor nutrimental, conservan su calidad sensorial y hay pocos o ningún cambio fisicoquímico²⁰. En el caso de alimentos frágiles, como los mariscos o las bayas, la irradiación puede utilizarse para eliminar los microorganismos peligrosos y prolongar su conservación sin que se deteriore la textura del producto, como ocurriría en caso de someterlos a tratamientos térmicos.

Este procedimiento no es ideal para todos los alimentos, como sucede con la leche u otros productos con un alto contenido de agua. En este sentido, ésta técnica tampoco

puede mejorar la calidad de alimentos que no son frescos, ni tampoco prevenir contaminaciones que ocurran después de la irradiación.

El uso de irradiación solamente es una técnica de preservación que no soluciona todos los problemas post-cosecha, pero sí disminuye las pérdidas y reduce la dependencia de pesticidas químicos. Tampoco reemplaza a los procedimientos correctos de producción y manipulación de los alimentos, pero sí es de gran ayuda para la conservación. Por esto, la manipulación de los alimentos tratados con radiación, debe llevarse a cabo bajo las mismas normas de seguridad utilizadas para cualquier tipo de alimento.



Figura 4. "Símbolo radura". Debe aparecer impreso en verde en el etiquetado de los productos alimentarios tratados por irradiación.

6.1. Intervalo de Dosis

De acuerdo con la cantidad de energía absorbida, se pueden lograr distintos efectos²⁵. Según la OMS hay tres categorías de aplicación y dosis a las que se hace referencia cuando los alimentos son tratados con radiación ionizante, como se indica en la Tabla 6. Quizá la más importante aplicación de este método de conservación es asegurar la calidad higiénica de alimentos sólidos o semisólidos, especialmente los de origen

animal, inactivando los patógenos presentes. Esta aplicación es comparable con la pasteurización de alimentos líquidos.

Beneficio	Dosis (kGy)	Productos
Dosis baja (hasta 1kGy)		
Inhibición de brotes	0.05 - 0.15	Papas, cebollas, ajos, jengibre, etc
Desinfectación de insectos y Desinfección de parásitos	0.15 - 0.5	Cereales, frutas secas y frescas, carne y pescados seco, cerdo fresco, etc.
Retraso de procesos fisiológicos	0.25 – 1.0	Frutas frescas y vegetales.
Dosis media (1 a 10 kGy)		
Extensión de vida de anaquel	1.0 – 3.0	Pescado fresco, fresas, hongos, etc.
Eliminación de microorganismos patógenos y causantes de descomposición	1.0 – 7.0	Productos marinos frescos y congelados, aves y carnes congeladas, etc.
Mejorar propiedades tecnológicas de alimentos	2.0 – 7.0	Uvas (incrementa producción de jugo), vegetales deshidratados (reducen tiempo de cocción), etc.
Dosis alta (10 – 50 kGy)		
Esterilización Industrial (en combinación con calentamiento moderado)	30 – 50	Carne, aves, productos marinos, alimentos preparados, Alimentos para hospitales.
Descontaminación de ciertos aditivos e ingredientes alimenticios	10 – 50	Especias, preparaciones enzimáticas, gomas naturales, etc.

Tabla 6. Intervalos de dosis en kGy según la OMS para aplicar a alimentos y sus beneficios.

6.2. Beneficios de la Irradiación de Alimentos

a) Reducción de Microorganismos Patógenos.- Las buenas prácticas de manufactura no son suficientes para reducir el número de brotes ocasionados por alimentos contaminados. La incidencia de enfermedades transmitidas por alimentos (ETA's) se debe al incremento de consumo de alimentos contaminados con microorganismos patógenos, entre ellos esta la *Escherichia coli* O157:H7, *Salmonella*, *Campylobacter jejuni*, *Listeria monocytogenes*, y *Vibrio*, causantes de severas enfermedades.

Para reducir una población de bacterias a una décima de su valor original, se estiman las siguientes dosis²⁵:

Bacterias	Dosis (kGy)	Alimento Asociado
<i>Yersinia spp.</i>	0.04-0.21	Carnes rojas y de aves
<i>Campylibacter jejuni</i>	0.08-0.16	Carne de aves, leche, huevos, mariscos.
<i>Listeria monocytogenes</i>	0.20-1.10	Carnes procesadas, alimentos refrigerados.
<i>Escherichia coli</i> O157:H7	0.30-0.55	Carnes rojas, carnes de aves, carnes procesadas, jugos de frutas, agua, vegetales.
<i>Salmonella</i>	0.31-1.30	Carnes rojas y de aves, leche, huevos, mariscos.
<i>Staphylococcus sp</i>	0.34	Carnes, leche, huevos, mariscos.
<i>Streptococcus sp</i>	0.69-1.20	Carnes rojas y de aves, leche, huevos, mariscos.

Para inactivar algunas bacterias o parásitos estas son las dosis que se aplican, al mismo tiempo se mantienen las propiedades tecnológicas y/o sensoriales:

Bacterias o Parásitos	Dosis (kGy)	Alimento
<i>Campylibacter jejuni</i>	2.5	Carne de aves
<i>Toxoplasma gondii</i>	0.5	Carne de cerdo
<i>Escherichia coli</i> O157:H7	2.5	Carnes rojas, carnes de aves, carnes procesadas, jugos de frutas, vegetales.
<i>Salmonella</i>	2-2.5	Huevo en polvo, aves
<i>Vibrio spp</i>	3	Camarones congelados, ostras.
<i>Trichinella spiralis</i>	0.3	Carne de cerdo

Como se puede ver estos patógenos son sensibles a niveles bajos de radiación ionizante. Se debe aplicar una dosis óptima que cumpla con el objetivo de eliminar microorganismos patógenos, pero sin afectar las propiedades del alimento ni su calidad sensorial.

b) Descontaminación.- Las hierbas, especias y sazónadores vegetales son valorados por sus sabores distintivos, colores y aromas, sin embargo son a menudo contaminados con microorganismos por el ambiente y las condiciones de proceso en las que se producen. Para que estos productos puedan ser empleados en la elaboración de otros productos deben tener cargas microbianas reducidas o nulas²⁶. Estos productos son muy sensibles a las pérdidas de sabor y aroma, por lo que un “proceso frío”, como la irradiación, es ideal; este proceso es una alternativa viable y su uso resulta limpio, se obtiene una mejor calidad de hierbas y especias comparados con los fumigados con oxido de etileno (el cual está prohibido en la Unión Europea desde 1991), además es nocivo al medio ambiente y a la salud y estará prohibido completamente a partir del año 2015. La irradiación de especias en escala comercial es practicada por más de 20 países y la producción global se ha incrementado significativamente a más de 60 000 toneladas en 1997.

c) Extensión de Vida de Anaquel.- La vida de anaquel de muchas frutas, vegetales, carne, aves, pescados y frutos marinos puede ser considerablemente prolongada por tratamiento con combinaciones de bajas dosis de irradiación y refrigeración que no alteran el sabor o textura. Microorganismos causantes de la descomposición como la *Pseudomona* spp., son relativamente sensibles a la irradiación. Exposición a bajas dosis de irradiación de productos con vidas de anaquel cortas retrasa la maduración de algunas frutas y vegetales, controla hongos en raíces; pero no todas las variedades de frutas y vegetales son apropiados para este proceso pues se producen cambios indeseables en el color y/o textura, limitando su aceptabilidad.

d) Desinfestación.- El principal problema con la conservación de granos y productos a base de granos, es la infestación de insectos. La mayoría de los insectos causan daño extenso a los productos almacenados y la irradiación ha demostrado ser un método efectivo de control pues puede matar o controlar plagas resistentes a determinados fumigantes.

Las dosis requeridas son bajas, del orden de 1 kGy o menos. La desinfestación previene las pérdidas por insectos en el almacenamiento de granos, harina, cereales, granos de café, frutas y nueces secas, incluso pescado seco, pero se requiere de un empaque apropiado para evitar una reinfestación.

e) Inhibición de Brotes.- Esta aplicación de la irradiación tiene como función proporcionar al consumidor papas, bulbos de cebolla, ajos, jengibre, camotes y otros tipos de tubérculos, cuando estén fuera de temporada. A bajas dosis de radiación de 0.15 kGy o menos, se inhibe el brote de estos productos, permitiendo su almacenamiento a temperaturas entre 10 °C y 15 °C.

La irradiación ayuda a asegurar un suministro abundante y seguro de alimentos al extender la vida de anaquel y controlar pestes y patógenos en alimentos. Pero lo más importante es que es un proceso seguro.

6.3. Calidad Nutricional de los Alimentos Irradiados y Empaques

El proceso de radiación en los alimentos, no afecta su valor nutricional más que otro tipo de proceso o de conservación. Como la radiación es un método físico de conservación y además se realiza sin variar la temperatura; la pérdida de los nutrientes es muy pequeña y menos significativa que por ejemplo en enlatado, deshidratado y pasteurización.

El cambio en el valor nutricional de los alimentos causado por la radiación depende de algunos factores como, la dosis de radiación a la cual fue expuesto, el tipo de alimento, el empaque y las condiciones del proceso como la temperatura durante la radiación y el tiempo de almacenamiento del producto.

Los hidratos de carbono, las proteínas y grasas, experimentan pequeños cambios durante la radiación a dosis cercanas o iguales a 10 kGy. Los aminoácidos esenciales, minerales y trazas de elementos y algunas vitaminas, no sufren pérdidas significativas.

La sensibilidad de las vitaminas a la radiación depende de la complejidad del alimento y la solubilidad de las vitaminas en agua o grasa. La pérdida de las vitaminas puede minimizarse si el alimento se irradia congelado o en un empaque con una atmósfera inerte como en nitrógeno. Cuatro vitaminas son reconocidas como altamente sensibles a la radiación: B1, C (ácido ascórbico), A (retinol) y E (α -tocoferol).

El efecto sobre las moléculas es tanto mayor cuanto mayor es su tamaño. Los ácidos nucleicos (material genético) son las moléculas más complejas de las células, por tanto la posibilidad de que sufran daños directos es muy elevada. Por otra parte, las moléculas de agua cuando son irradiadas dan lugar a radicales libres, con un marcado carácter oxidante ó reductor y elevada capacidad de reacción. La repercusión de estos

radicales es tan importante que se considera que el efecto secundario es tanto más intenso cuanto mayor es el contenido acuoso.

Los alimentos usualmente se irradian empaquetados, con excepción de algunas aplicaciones como inhibición de brotes en papas o cebollas, desinfestación en granos o para retardar la maduración de los frutos post-cosecha; principalmente para prevenir una reinfestación, pérdida de agua, exclusión de oxígeno, prevenir daño mecánico durante el transporte o simplemente mejorar el manejo y venta del alimento.

El material utilizado para el empaque de los alimentos, no debe liberar productos secundarios que puedan adicionarse cuando los alimentos se exponen a la fuente de radiación y debe conservar sus propiedades funcionales tales como la fuerza mecánica, impermeabilidad al agua y gases. Durante más de veinte años, se han estudiado y aprobado en diferentes países como Canadá, Inglaterra, Estados Unidos, etc., a los materiales adecuados para el empaque de los alimentos, entre los cuales se encuentran los derivados de la celulosa (celofán, rayón y acetato de celulosa) que son útiles para los empaques pero resisten hasta la dosis de 1 kGy. A mayores dosis (desde 100 kGy) se provocan daños en los empaques de polímeros orgánicos (poliestireno, polietileno, cloruro de Polivinil o PVC). Hay productos que requieren envases de vidrio, y estos tipos de empaques pueden resistir hasta 1000 kGy como límite. Aunque a las dosis de 100 Gy se provocan centros de color tomando el color de ámbar a café oscuro. A mayores dosis los materiales recomendados para empaques son los metales que pueden perder propiedades físicas paulatinamente²⁰.

6.4. Métodos de Detección de Alimentos Irradiados

Es importante y necesario el desarrollo de métodos que nos permitan identificar entre alimentos irradiados y no irradiados para cuantificar las dosis de radiación que recibió el alimento originalmente.

Existen diferentes métodos como la quimioluminiscencia, medición de viscosidad, resonancia de espín electrónico (ESR), termoluminiscencia, medición de impedancia, cambios químicos medidos en proteínas, DNA, lípidos y enzimas. No hay un método único que pueda ser utilizado para todos los tipos de alimentos. Un método de detección debe cumplir ciertos requisitos, como ser específico para la irradiación, es decir, susceptible de detectar los cambios inducidos en los alimentos al ser tratados con radiación ionizante. Además los cambios deben de poder medirse y detectarse durante la vida útil del alimento, el método debe permitir cuantificar la dosis absorbida por el alimento, también determinar bajo que condiciones el alimento fue irradiado, tipo de radiación, razón de dosis y temperatura y poder aplicarse a una gran variedad de alimentos.

Los métodos para la detección de alimentos irradiados se agrupan de acuerdo a características comunes y tipo de alimentos de la siguiente manera^{12, 28}.

- Métodos del ADN
- Métodos biológicos y microbiológicos
 - ◆ Medidas de epifluorescencia
 - ◆ Pruebas específica: ELISA
 - ◆ Métodos histoquímicas
 - ◆ Resistencia a la oxidación
 - ◆ Bacterias resistentes a la radiación y radiosensibles

- Métodos físicos para sólidos
 - ◆ Resonancia de Spín Electrónico
 - ◆ Luminiscencia

- Métodos físicos para sistemas hidratados
 - ◆ Medidas de viscosidad
 - ◆ Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)
 - ◆ Conductividad Eléctrica
 - ◆ Análisis de rayos X

- Métodos químicos
 - ◆ Análisis de hidrocarburos
 - ◆ Determinación de o-Tiroxina
 - ◆ Determinación de ciclobutanonas
 - ◆ Determinación de carbohidratos
 - ◆ Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)
 - ◆ Electroforesis de proteínas
 - ◆ Determinación de grupos sulfhidrilos

En nuestro caso empleamos un método físico para sólidos, la Termoluminiscencia.

7. Termoluminiscencia

Antes de examinar el proceso de la termoluminiscencia con más detalle hay que mencionar que este forma parte del fenómeno de luminiscencia^{29, 30}.

Cuando la radiación incide sobre un material parte de la energía puede ser absorbida por este y posteriormente puede re-emitirse como luz, este es el proceso de **luminiscencia**. La longitud de onda de la luz emitida es característica de la sustancia luminiscente y no de la radiación incidente. El método de excitación empleado para la emisión de la energía da el prefijo al fenómeno luminiscente, por ejemplo; la fotoluminiscencia (excitación por fotones ópticos: UV, IR), electroluminiscencia (campo eléctrico), sonoluminiscencia (ondas de sonido), etc.

La emisión de luz da lugar a un tiempo característico τ_c después de la absorción de la radiación y éste parámetro nos permite hacer una subclasificación del proceso de luminiscencia. En ésta se puede distinguir entre fluorescencia y fosforescencia.

Fluorescencia se puede definir como el fenómeno luminiscente donde la luz es emitida en un tiempo menor de 10^{-8} s después de la absorción de la radiación. La emisión fluorescente tiene lugar simultáneamente con la absorción de la radiación y se detiene inmediatamente al cesar la radiación que provoca la ionización (Figura 5).

El tiempo de decaimiento de la fluorescencia es independiente de la temperatura, esto es determinado por la probabilidad de la transición de un nivel excitado E_e a un estado inicial E_0 ³⁰.

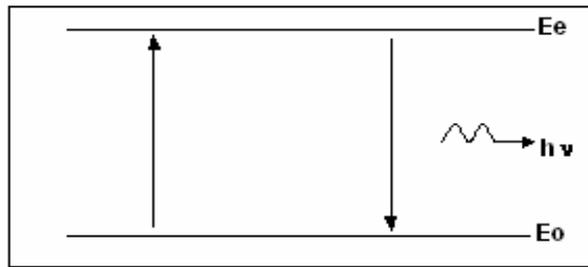


Figura 5. Fenómeno de fluorescencia, donde la transición del estado excitado E_e al estado base E_0 , origina el fotón luminoso con energía $h\nu$ detectable como señal luminosa.

La **fosforescencia** está caracterizada por un retraso entre la absorción de radiación y el tiempo t_{\max} para alcanzar la intensidad máxima²⁹. Tiene lugar en tiempos mayores de 10^8 s y se observa aún después de remover la fuente de excitación³⁰. Se puede observar (Figura 6) que esta situación inicia cuando un electrón es excitado de un estado inicial E_0 a un estado metaestable E_m (trampas de electrón en el gap de energía), del cual no regresa al estado inicial hasta que se le proporcione suficiente energía $E_e - E_m$ para llegar a E_e , de donde puede regresar a un estado inicial E_0 con la subsecuente emisión de luz, $h\nu$.

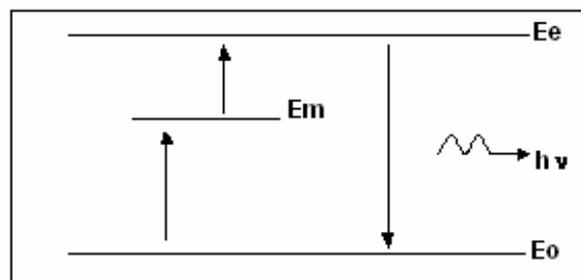


Figura 6. Fenómeno de fosforescencia.

La fosforescencia puede subdividirse en dos tipos principales: de *periodo corto* ($\tau_c \leq 10^{-4}$ s) y *periodo largo* ($\tau_c \geq 10^{-4}$ s). La fosforescencia exhibe una fuerte dependencia con la temperatura. Cuando el sistema es excitado a alta temperatura, la velocidad de transición de E_m a E_e se incrementa, la fosforescencia se vuelve más brillante y el tiempo

de decaimiento se acorta debido a la rápida despoblación del estado metaestable E_m , entonces la fosforescencia es llamada termoluminiscencia. El tiempo entre la excitación y la emisión de luz está en un intervalo que va desde minutos hasta 10^{10} años. Este fenómeno pertenece a la fosforescencia de periodo largo.

Definiendo más claramente, se llama termoluminiscencia (TL) a la emisión de luz por parte de un sólido de naturaleza aislante o semiconductor, cuando se ve sometido a una fuente de calor de manera continua y uniforme. Este fenómeno no debe ser confundido con la emisión espontánea de luz de una sustancia cuando es calentada hasta la incandescencia. Termoluminiscencia es la emisión de luz térmicamente estimulada siguiente a una previa absorción de energía de radiación (Figura 7).

Para la producción de termoluminiscencia se necesita primero, el sólido, un mineral cristalino; segundo que el material sea expuesto a una radiación ionizante (partículas α , β , rayos γ) y tercero que la emisión luminiscente sea provocada por calentamiento del material^{29, 31}.

Las radiaciones ionizantes provenientes de la desintegración del cobalto-60 (en nuestro caso), producen una ionización de las capas electrónicas periféricas a los átomos de los materiales termoluminiscentes, tales como los cuarzos, feldspatos y calcitas, presentes en las hierbas mencionadas. De los electrones liberados por este mecanismo, algunos quedan atrapados en los defectos o trampas del cristal, y no pueden liberarse a menos que se les aporte cierta cantidad de energía, por lo que en el segundo paso la muestra es excitada mediante el calentamiento, y el incremento de la temperatura provoca la emisión de luz que se detecta en el equipo.

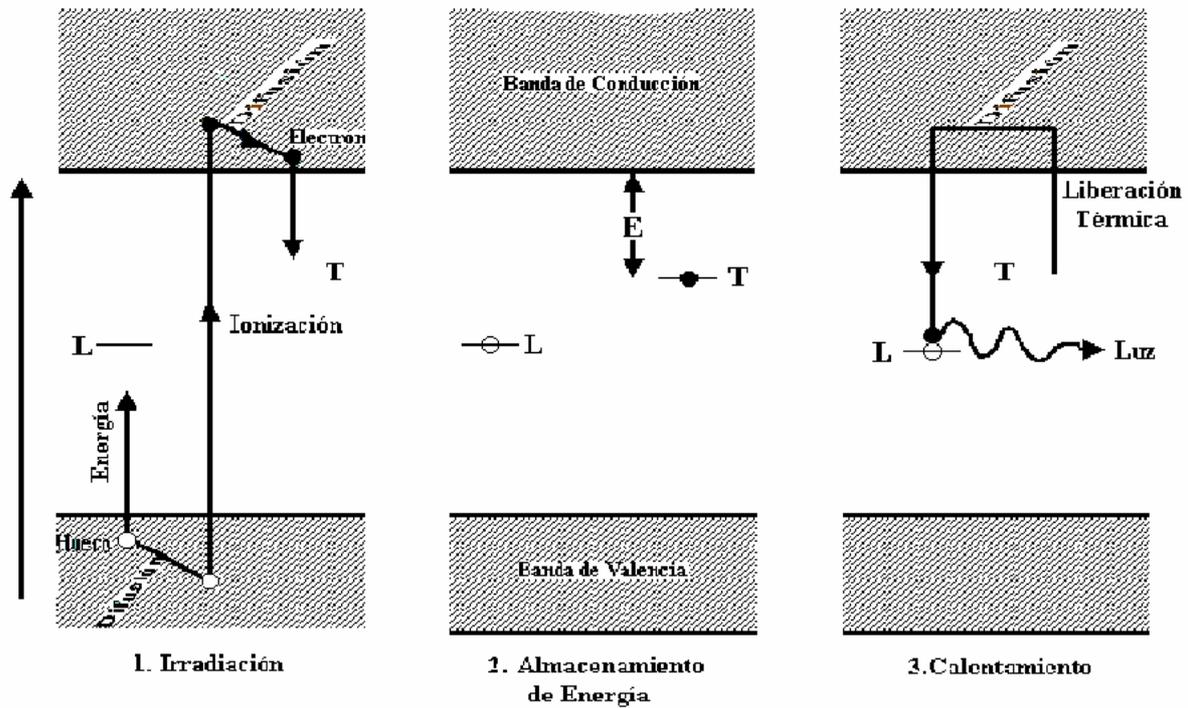


Figura 7. Modelo representativo del fenómeno de TL en un cristal sencillo. 1). Exposición a la radiación ionizante. 2). Almacenamiento de energía, la trampa del electrón (T) es menos estable durante el calentamiento y el hueco es el centro emisor o luminiscente (L). 3). La trampa del hueco es menos estable durante el calentamiento y la trampa del electrón es ahora el centro emisor.

Durante la ionización se tienen las siguientes situaciones³²

a) Ionización. La radiación proporciona energía provocando que un electrón se mueva de su banda de valencia a la banda de conducción del cristal dejando un espacio al cual llamamos hueco. Este hueco puede permanecer en la banda de valencia, mientras que el electrón se desplaza libremente en la banda de conducción. Después de un tiempo el electrón regresa a la banda de valencia para ocupar el lugar del hueco, lo que se conoce como recombinación y produce una emisión de luz.

b) Atrapamiento de electrones. El mecanismo de atrapamiento se realiza cuando el electrón en vez de regresar a la banda de valencia cae en una trampa en el gap. Dependiendo de su profundidad el electrón podrá permanecer en ella desde intervalos de tiempo muy cortos (10^{-8} seg) en donde se presenta una luminiscencia, hasta muy largos (días) que se presenta una fosforescencia.

Subsecuentemente el electrón puede liberarse de la trampa si se aplica la suficiente energía calorífica o térmica. Así el electrón vuelve a la banda de conducción, moviéndose libremente entre los estados accesibles para unirse luego con un hueco, situado en un nivel de energía llamada banda de energía prohibida (gap). La recombinación del electrón y el hueco atrapado en el gap puede tener como consecuencia la emisión de luz, que se conoce como TL.

c) Atrapamiento de huecos. El hueco también puede atraparse en un defecto cercano a la banda de valencia y de manera similar al caso anterior, el hueco puede recombinarse con una carga atrapada, y como consecuencia genera la emisión de luz.

Los defectos generados por la radiación es un fenómeno estable a lo largo del tiempo. El intervalo de permanencia del electrón en la trampa depende de varios factores, entre los más importantes se encuentra la temperatura. Al aumentar la agitación térmica, también se eleva el nivel de energía del electrón y cuando el electrón posee la suficiente (más alta que la energía que lo retiene) puede liberarse de la barrera, lo que se conoce como un parámetro cinético de energía E . Una vez libre, el electrón puede recombinarse con un "centro luminiscente" y este proceso es el que genera la emisión luminosa de la señal TL³⁰.

La intensidad de la TL será directamente proporcional al número de electrones atrapados, dependiendo éstos a su vez, de la magnitud de la dosis que ha recibido el polimineral, es decir, el tiempo transcurrido desde que se formaron los defectos durante la irradiación. La curva que se obtiene en el equipo lector TL de las muestras irradiadas a ciertas dosis, se conoce como curvas de brillo o de emisión termoluminiscente, y los distintos tipos de trampas de las cargas en el gap originan los distintos picos que componen a las curvas de brillo. En nuestro caso analizaremos las curvas de brillo TL de las muestras de polimineral de la Hierbabuena y de Manzanilla.

Este fenómeno TL también se utiliza como un método de detección de radiaciones, como la radiación ultravioleta (UV) y como control de fuentes de radiación en hospitales, plantas nucleares y laboratorios, ya que una exposición excesiva de los organismos a radiaciones tiene consecuencias nocivas que pueden ir desde quemaduras en la piel y ojos, hasta alteraciones en el sistema inmunológico, de aquí la importancia de cuantificar la dosis en el organismo o en los materiales como un control de la dosis.

CAPÍTULO II. PARTE EXPERIMENTAL

En esta sección se mencionan los reactivos y los equipos utilizados para la preparación de las muestras a estudiar, así como la metodología de extracción de los poliminerales, la selección del tamaño de partícula y la irradiación de las muestras.

1. Reactivos

- Alcohol etílico absoluto, marca J. T. Baker
- Peróxido de hidrógeno al 30 %, marca J.T. Baker
- Agua bidestilada
- Acetona grado analítico, marca J.T. Baker

2. Equipos Utilizados

- Parrillas de Agitación de las marcas Osyma y Thermolyne
- Baño Ultrasónico Branson 3210
- Irradiador Gammabeam 651 PT con fuentes de ^{60}Co
- Irradiador Gammacell-200 con fuentes de ^{60}Co
- Equipo lector Harshaw LTD 3500
- Lámpara de UV con fuente de luz de mercurio, modelo OS-9286, marca Pasco Scientific
- Discos de aluminio de dimensiones; diámetro: 5 mm, altura: 1 mm, grueso 100 μm

3. Acondicionamiento de las Hierbas

Secado. La Hierbabuena y la Manzanilla tuvieron un proceso de secado. Se separaron las hojas de los tallos de la Hierbabuena y la Manzanilla solamente se

fracciono. El período de secado fue de tres semanas para la Hierbabuena y de siete días para la Manzanilla. La Hierbabuena se trituró para obtener un tamaño de partícula pequeño para facilitar la agitación.

4. Extracción de Poliminerales

Se siguió una metodología ya probada^{33, 34}, y se adecuó a las hierbas que se trabajaron en el laboratorio. Para la Hierbabuena se pesaron 30 g de las hojas de la hierba, se agitaron constantemente en un matraz Erlenmeyer de 2000 mL con 800 mL de una mezcla de Alcohol Etílico – Agua en proporción 70:30 por 12 horas. En el caso de la Manzanilla se pesaron 30 g y se agitaron de manera constante en un matraz Erlenmeyer de 2000 mL con 1200 mL de una mezcla de Alcohol Etílico – Agua en proporción 70:30 por 12 horas.

Después de la agitación, se retiró la hierba a la cual se le enjuagó con agua bidestilada antes de desecharla; el agua de enjuague y la mezcla de agitación se guardan, ya que contienen los poliminerales. Se pasó por una malla de número 40 y 60 para retirar la mayor cantidad posible de materia orgánica. Una vez que se tienen los poliminerales se dejan en peróxido de hidrógeno al 30%, para inactivar la materia orgánica y evitar su interferencia en las lecturas subsecuentes. Se decantó el peróxido de hidrógeno con algunos restos de materia orgánica y se lavó el sedimento con agua bidestilada, al menos tres veces.

A los poliminerales ya lavados y con la mínima cantidad de agua posible, se les agregó acetona dejándolos así por aproximadamente 24 horas o hasta que estuvieron completamente secos. Cabe aclarar que esta metodología de extracción es más

generosa al ambiente ya que se evitó usar tetracloruro de carbono aunque es un reactivo eficiente para la extracción de poliminerales en especias³⁵.

5. Homogenización del Tamaño de Partícula

Para elegir el tamaño de partícula de 10 μm los poliminerales obtenidos se trituraron en un mortero de ágata, hasta que pasaron por una criba de No. 200. Enseguida se siguió el método propuesto por D. W. Zimmerman³⁶; el polvo obtenido fue colocado en un vaso de precipitados de 150 mL con tres cuartas partes de acetona y fue sumergido en el Baño Ultrasónico por diez minutos, se dejó reposar por dos minutos y se decantó la mezcla de acetona-poliminerales, aquí se decantaron las partículas con tamaño menor a 1 μm . A esta mezcla se le colocó en el Baño Ultrasónico por cinco minutos más y se dejó reposar por dos minutos más, se volvió a decantar para obtener el tamaño de 10 μm . La otra separación de tamaño de partícula se realizó empleando cribas del No. 270 (53 μm), 200 (74 μm) y 100 (149 μm).

6. Irradiación de los Poliminerales

- A) Se irradiaron poliminerales con tamaño de 10 μm de las dos muestras. En el Gammacell 200 a dosis de 1, 2.5, 3, 4, 5, 6, 8, 10, 12.5, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 100, 200 y 300 Gy; y en el Gammabeam 651 PT a las dosis de 400 - 900 Gy.
- B) En el Gammabeam 651 PT se irradiaron los poliminerales de Hierbabuena y Manzanilla con tamaño de 10 μm a dosis de 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18 y 20 kGy.

- C) Empleando los poliminerales de los tamaños de 10, 53, 74 y 149 μm se irradiaron a dosis de 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4, 5, 7, 8, 10 y 12 kGy. Se usó el irradiador Gammabeam 651 PT.
- D) Para medir el decaimiento de la señal TL con luz UV se irradiaron los poliminerales de Hierbabuena y Manzanilla con tamaño de 10, 53, 74 y 149 μm a dosis de 10 kGy. Se pesaron en discos de aluminio una parte de la muestra irradiada de cada hierba por duplicado y se exponen a luz UV a diferentes tiempos. Una vez transcurrido el tiempo de exposición se tomó la lectura.
- E) Se irradiaron los poliminerales con tamaño de 10 μm de cada muestra a dosis de 10 kGy para medir decaimiento de la señal TL en días. Se tomó la primera lectura en cuanto sale del irradiador como la lectura de referencia, las lecturas posteriores se realizaron durante tres meses en intervalos de una semana. Los poliminerales se mantuvieron en el laboratorio de Termoluminiscencia, a temperatura ambiente y en oscuridad, evitando su exposición a cualquier tipo de luz.
- F) Los poliminerales de ambas muestras con tamaño de 149 μm se irradiaron a 1.5 kGy para detectar el decaimiento de la señal TL al aplicarles tres diferentes temperaturas 50, 120 y 180 $^{\circ}\text{C}$.

Los irradiadores gamma son equipos de alto riesgo que se encuentran controlados en la Unidad de Irradiación y Seguridad Radiológica del ICN, UNAM. Las razones de dosis empleadas fueron de 93.1956 Gy/min para el Gammabeam 651 PT en enero de 2005 y 0.67 Gy/min en el Gammacell 200 para febrero de 2005.

7. Medición Termoluminiscente

Para las mediciones de Termoluminiscencia los poliminerales irradiados se colocaron en los discos de aluminio y enseguida en la plancheta de calentamiento del equipo Harshaw TLD 3500 con atmósfera de nitrógeno para evitar señales espúreas e incendio de las muestras. Las condiciones empleadas por este equipo fueron un precalentamiento de 10°C, velocidad de calentamiento de 2°C/seg y se le yó en un intervalo de lectura de temperatura: 35 a 400°C. El equipo Harshaw 3500 se conectó a una computadora convencional de donde se obtenían los datos registrados de las mediciones para graficarse posteriormente en otra computadora usando el programa Origin.

8.- Difracción de Rayos X

Los minerales presentes en la Hierbabuena y Manzanilla fueron identificados por DRX en el difractómetro Rigaku Geiger Flex. Este equipo cuenta con un monocromador fijo de grafito y se utilizó un filtro Ni-Cu para la radiación K_{α} . Las mediciones fueron realizadas por el grupo del Dr. Tomás Calderón en el Laboratorio de Datación, Radioquímica y Química Agrícola de la Universidad Autónoma de Madrid en España. El haz de RX se enfocó a la muestra en polvo sobre un cristal montado, los átomos de la muestra policristalina difractan a la radiación recibida (RX) y se recibe por un arreglo de detectores cristalinos muy sensibles de centelleo que a su vez las intensidades de las señales en función del ángulo de incidencia de los RX se van registrando y el software del equipo, que permite también un escaneo rápido de la información que va llegando, genera los difractogramas del ángulo 2θ vs la Intensidad de la señal¹⁹. Una vez obtenidos los espectros, estos fueron comparados cuidadosamente con otros espectros muy similares posibles que existen en la biblioteca del American Standar for Test of

Materials (ASTM) de RX, que comúnmente ahora los difractómetros y en este caso también, los tienen integrados al propio software. Además de las identificaciones de la composición de las fracciones minerales de cada muestra en estudio, las líneas agudas de nuestros espectros indican que se trata de muestras policristalinas con regiones de alta cristalinidad que están presentes en las muestras de Hierbabuena y Manzanilla. Por esa razón también se hizo la hipótesis de que los poliminerales de ambas muestras pudiesen ser buenos prospectos para la detección adecuada de la radiación ionizante gamma.

CAPÍTULO III. RESULTADOS: ANÁLISIS Y DISCUSIÓN

En este apartado se presentan el comportamiento termoluminiscente y la discusión de los resultados que se obtuvieron para la Hierbabuena (*Menta sativa L.*) y la Manzanilla (*Matricaria chamomilla*) a dosis bajas y altas.

1. Extracción de Poliminerales

Se realizaron diferentes mezclas de disolventes con el fin de buscar un buen rendimiento.

Tipo de materia	Tamaño de muestra (g)	Mezcla Etanol-Agua	Rendimiento Hierbabuena (%)	Observaciones
Hojas y tallos	50	50:50	0.076	Tiempo de agitación de 17 horas.
Hojas y tallos	30	70:30	0.763	La muestra se redujo para mejorar la eficiencia de la agitación.
Hojas	30	70:30	2.35	Agitación solamente de esta parte de la hierba.

Tabla 7. Rendimientos de la extracción de poliminerales de la Hierbabuena con diferentes mezclas de disolvente y partes de la hierba.

Tipo de materia	Tamaño de muestra (g)	Mezcla Etanol-Agua	Rendimiento Manzanilla (%)	Observaciones
Flores y tallos	60	40:60	0.133	Tiempo de agitación de 17 horas
Flores y tallos	30	50:50	0.133	Reducción de la muestra para mejorar la eficiencia de la agitación
Flores y tallos	30	70:30	0.186	Tiempo de agitación de 12 horas.

Tabla 8. Rendimiento de la extracción de poliminerales de la Manzanilla con diferentes mezclas de disolvente.

La extracción de poliminerales de Hierbabuena presentó mayor eficiencia con la mezcla 70:30 utilizando solamente hojas (Tabla 7). Se observó que a mayor concentración de etanol en la extracción del polimineral de la Hierbabuena las hojas adquirirían una consistencia pastosa que dificultaba la agitación, por lo que se usó menor cantidad de muestra. En el caso de la Manzanilla (Tabla 8) se empleó la misma concentración y tiempo de agitación, la reducción del tamaño de la muestra fue por la misma razón: mejorar la eficiencia de la agitación y obtener un mayor rendimiento. La materia prima a partir de la cual se extrajeron los poliminerales siempre fueron flores y tallos.

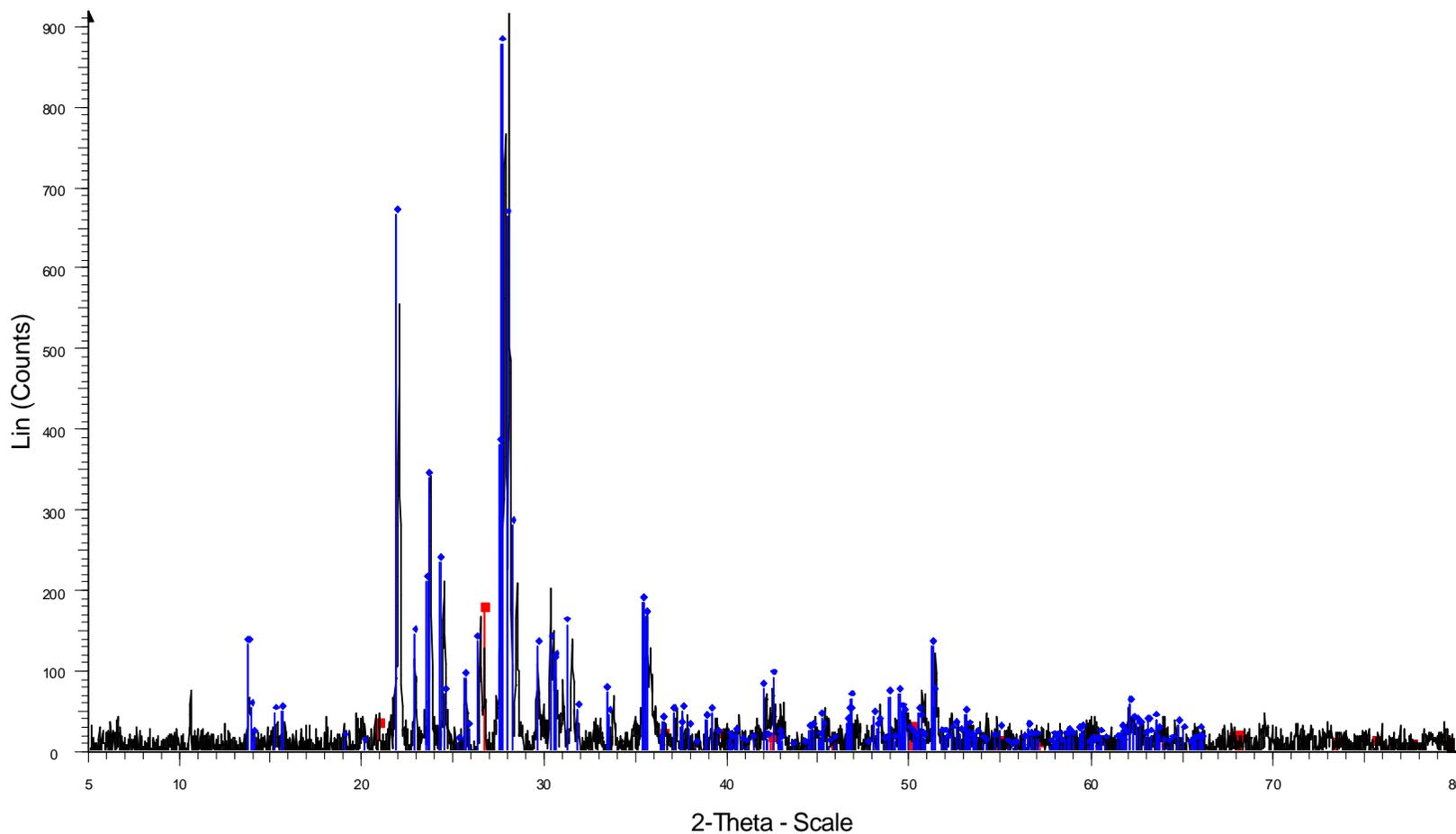
2. Identificación de los Minerales por DRX

Los minerales presentes en la Hierbabuena y Manzanilla fueron identificados utilizando Difracción de Rayos X (DRX). La determinación (Tabla 9) se realizó en el Laboratorio de Datación, Radioquímica y Química Agrícola de la Universidad Autónoma de Madrid.

Minerales	Hierbabuena (%)	Manzanilla (%)
Cuarzo	50	40
Anortoclasa	30	30
Hornablenda (Horblenda)	20	30

Tabla 9. Contenido de la fracción mineral de Hierbabuena y Manzanilla analizadas por DRX.

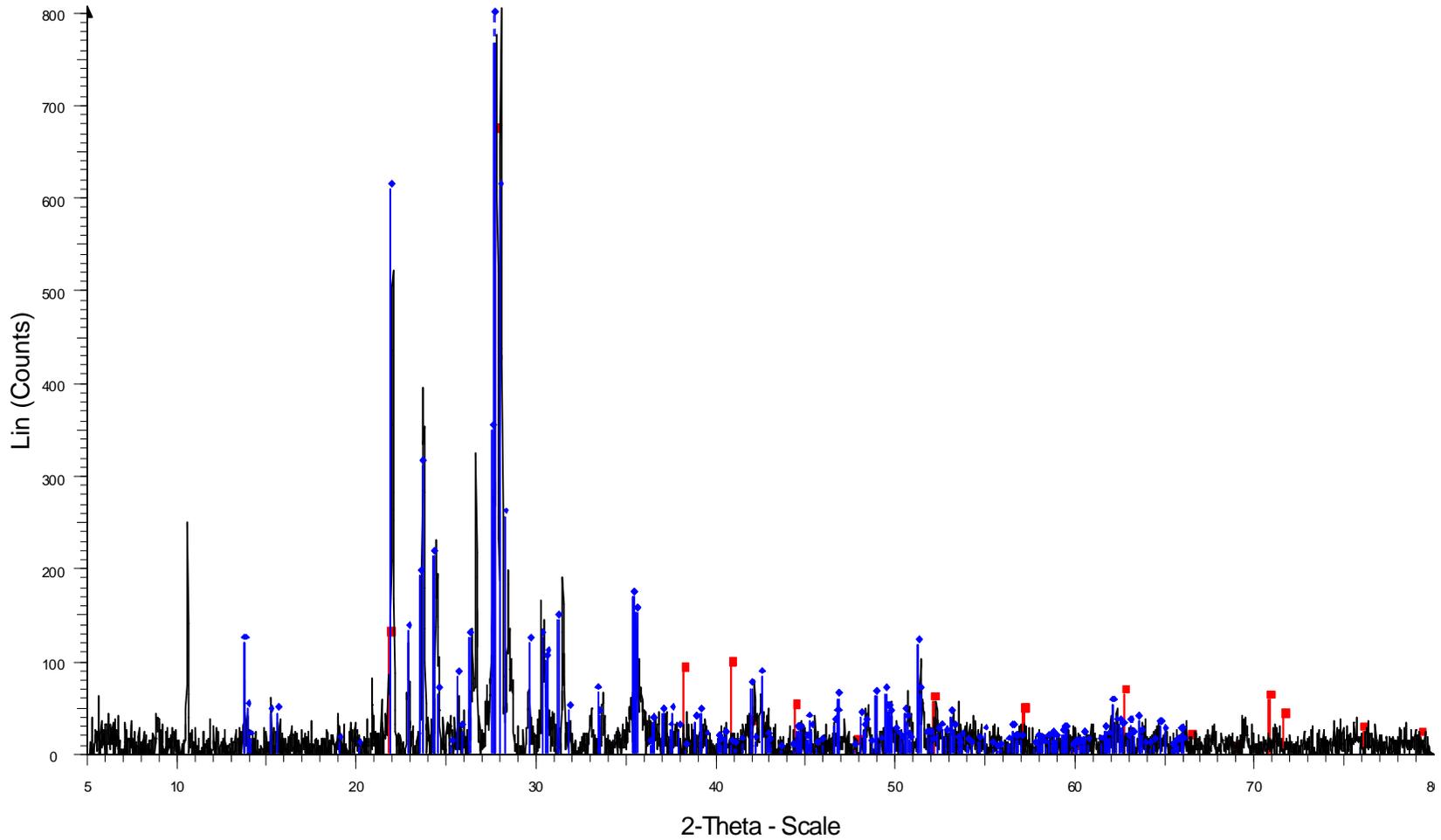
75212



75212 - File: HIERBA.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 5.000 ° - End: 80.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 2. s - Temp: 25 °C (Room) - Time Started: 1 9 s - 2-Theta: 5.000 ° - Theta: 2.500 ° - Chi: 0.00 ° - Phi:
Operations: Background 1.000, 1.000 | Import
00-046-1045 (*) - Quartz, syn - SiO₂ - Y: 18.75 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 4.91344 - b 4.91344 - c 5.40524 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - P3221 (154) - 3 - 113.010
01-075-1634 (C) - Anorthodase - (Na_{0.85}K_{0.14})(AlSi₃O₈) - Y: 95.83 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Tridinic - a 8.21680 - b 12.91660 - c 7.12600 - alpha 92.754 - beta 116.357 - gamma 90.239 - Base-centered -

Figura 8. Difractograma de Hierbabuena. Mayor cantidad de cuarzo y anortoclasa, y finalmente horblenda.

75212



75212 - File: MANZANILLA.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 5.000 ° - End: 80.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 2 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Start: d 20 s - 2-Theta: 5.000 ° - Theta: 2.500 ° - Chi: 0.00 ° -
Operations: Background 1.000,1.000 | Import
01-079-1912 (A) - Quartz - SiO₂ - Y: 83.27 % - d x by: 1. - VL: 1.5406 - Hexagonal - a 4.70500 - b 4.70500 - c 5.25000 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - P3121 (152) - 3 - 100.649 - I/I
01-075-1634 (C) - Anorthoclase - (Na_{0.85}K_{0.14})(AlSi₃O₈) - Y: 100.00 % - d x by: 1. - VL: 1.5406 - Tridinic - a 8.21680 - b 12.91660 - c 7.12600 - alpha 92.754 - beta 116.357 - gamma 90.239 - Base-centered

Figura 9. Difractograma de Manzanilla. Mayor porcentaje de cuarzo, e igual de plagioclasa y hornblenda.

Para lograr identificaciones de los minerales en los difractogramas se utilizó un programa de búsqueda de señales de los minerales conocidos en un banco de datos y además ajustara al perfil de los resultados experimentales. Por ello, junto a los picos experimentales existen otros de colores con leyendas en el pie de cada difractograma que se muestran en las Figuras 8 y 9. Los resultados de la Hierbabuena (Tabla 9) muestran a la hornablenda en menor proporción que en la Manzanilla, mientras que esta última debido a los resultados en proporciones iguales de plagioclasa y hornablenda y similar al cuarzo hacen pensar que la Manzanilla Mexicana procede de una región de suelos de rocas metamórficas.

3. Comportamiento Termoluminiscente (TL) de Hierbabuena y Manzanilla Expuestas a Dosis Bajas (1-900 Gy)

Las muestras expuestas a radiación gamma a dosis bajas en el irradiador Gammacell-200, mostraron una respuesta TL lineal en función de la dosis. Para la Hierbabuena se encontró un intervalo lineal entre 1 y 10 Gy, aunque puede distinguirse un mayor intervalo lineal prácticamente hasta 20 Gy (Figura 10). Mientras que en el caso de la Manzanilla se observaron dos intervalos de linealidad: 1 a 4 Gy y el otro de 5 a 15 Gy. Este comportamiento que es llamado en general supralinealidad, en este caso de 5 a 15 Gy, se ha encontrado también en otros tipos de sólidos^{29, 37} como el CaSO_4 impurificado y otros minerales de interés en datación arqueológica.

Se aprecia que las señales TL son siempre mayores en la Manzanilla, el incremento de éstas se hace aun más evidente a partir de 5 Gy. Sin embargo se nota que existe escasa señal termoluminiscente para definir las curvas de brillo correspondientes.

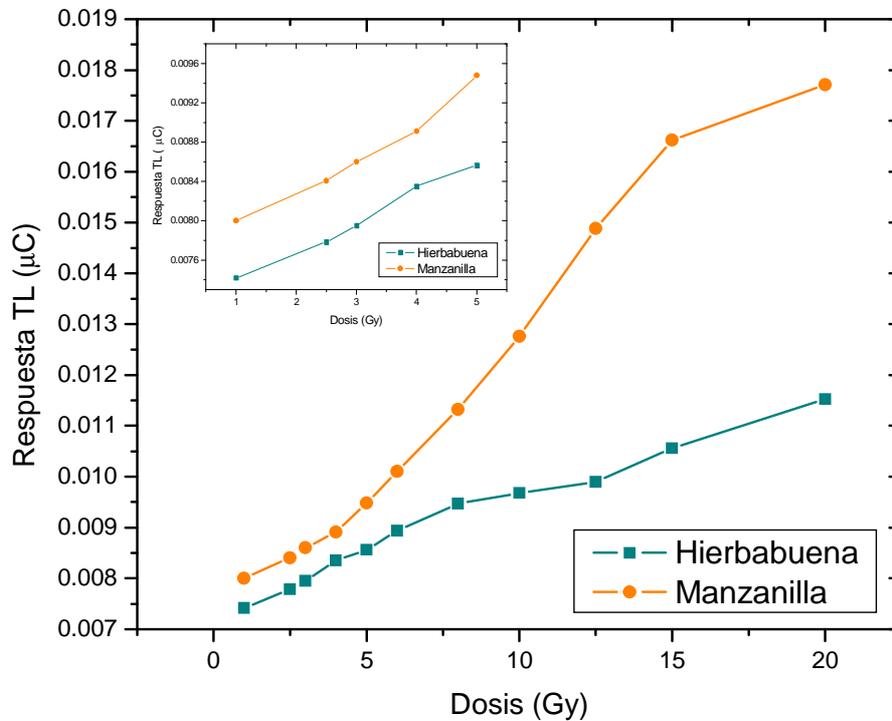


Figura 10. Comparación de la respuesta TL de Hierbabuena y Manzanilla. Dosis bajas de 1 a 20 Gy.
 Insertado: 1 a 5 Gy. Tamaño de partícula de 10 µm.

La figura 11 muestra el comportamiento de las curvas de brillo de los poliminerales irradiados a dosis bajas (1 a 15 Gy), estas son muy semejantes entre sí y mantienen un incremento constante en la intensidad TL. El intervalo de temperatura en donde se encuentran los picos máximos TL de cada muestra es difícil de determinar debido a la forma que presentan las curvas de brillo, sin embargo se puede señalar un intervalo que para la Hierbabuena está entre 164 y 188 °C, y para la Manzanilla entre 174 y 194 °C.

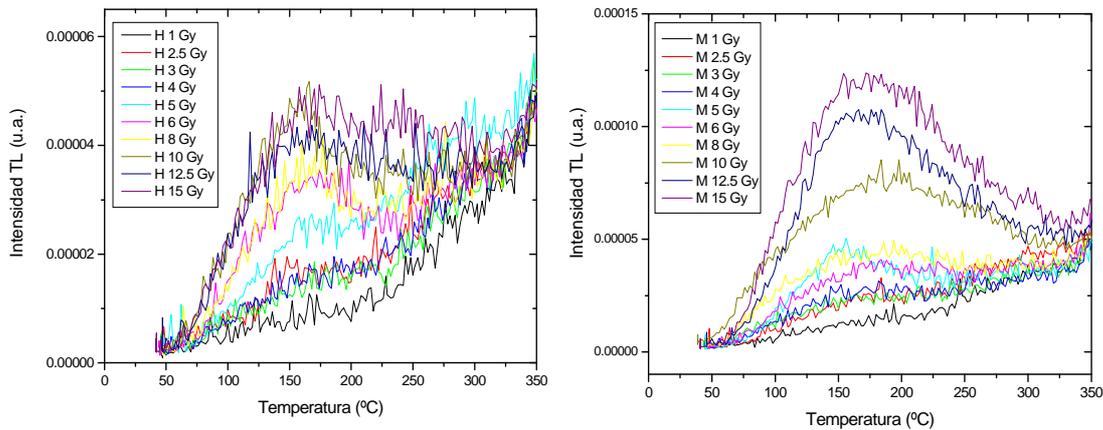


Figura 11. Curvas de brillo a dosis bajas de Hierbabuena y Manzanilla. Tamaño de partícula de 10 μm .

Con el objeto de determinar el intervalo de dosis del lineal de los poliminerales, se irradiaron las muestras hasta 900 Gy comportamiento (Figura 12). La dosis-respuesta de la Manzanilla indica que sus señales son mayores siempre que la Hierbabuena. Esto hace pensar que la fracción mineral que compone a la Manzanilla es más eficiente en la emisión TL, cuya aplicación práctica en este caso hace la mejor fracción para la detección de hierbas irradiadas.

El comportamiento que habían mantenido los poliminerales de la Hierbabuena, se interrumpe en 40 Gy como se observa en la gráfica insertada en la Figura 12, donde se percibe una respuesta TL más baja que la dosis anterior, sin embargo a mayor dosis recupera cierta linealidad y continúan con una tendencia creciente. Los poliminerales de la Manzanilla en cambio, mantienen su incremento constante hasta 900 Gy.

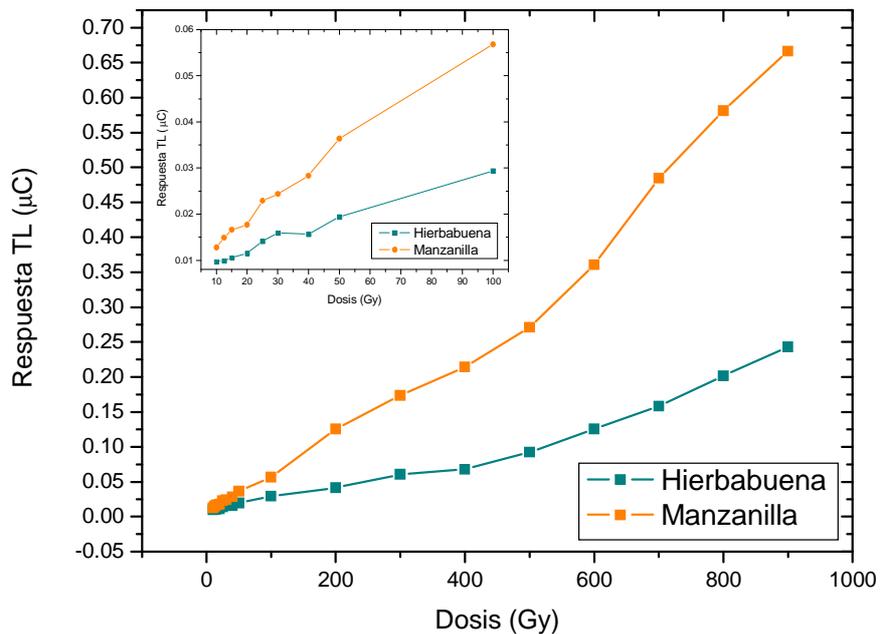


Figura 12. Comparación de la respuesta TL de Hierbabuena y Manzanilla. Dosis de 10 a 900 Gy. Insertado: 10 a 100 Gy. Tamaño de partícula de 10 µm.

Las curvas de brillo de la Hierbabuena y Manzanilla exhiben (Figura 13) la misma forma al incrementarse la dosis (10-900 Gy). Sin embargo, las señales TL de la Hierbabuena crecen lentamente entre las dosis de 10-40 Gy (Figura 14), y a partir de 50 Gy las curvas de brillo obtenidas fueron incrementando su intensidad conforme se aplicó mayor dosis de radiación ionizante. Mejor caso ocurre en las curvas de brillo para la Manzanilla, Figura 14, que muestra claramente las diferencias entre las señales TL registradas y crecen más intensas conforme se incrementa la dosis de irradiación.

Comparando ambas muestras se observa que las formas de las curvas de brillo son muy semejantes, aunque las señales TL de la Manzanilla sean mucho más intensas que las de la Hierbabuena, como se puede apreciar en las curvas de brillo. Esta comparación de curvas se hace por separado para mejor visualización de la Hierbabuena. El intervalo de temperatura en donde se encuentran los máximos de la

curva de brillo de la Hierbabuena es entre 178 y 188 °C mientras que para la Manzanilla se localiza entre 180 y 192 °C.

Las curvas de brillo en general resultaron ser bandas anchas y la estructura de las curvas se conserva aún a dosis cercanas a 900 Gy.

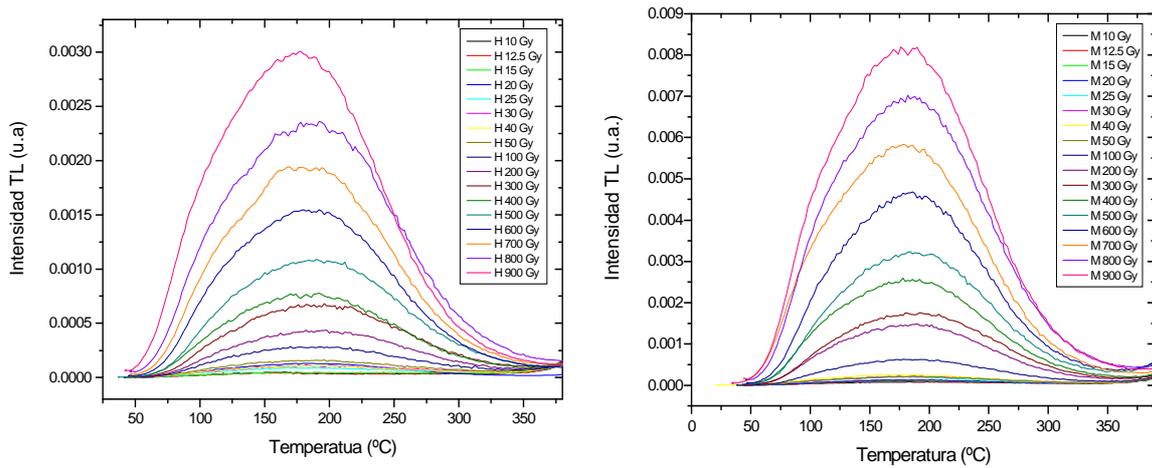


Figura 13. Curvas de brillo de Hierbabuena y Manzanilla. Dosis de 10 a 900 Gy. Tamaño de partícula de 10 μ m.

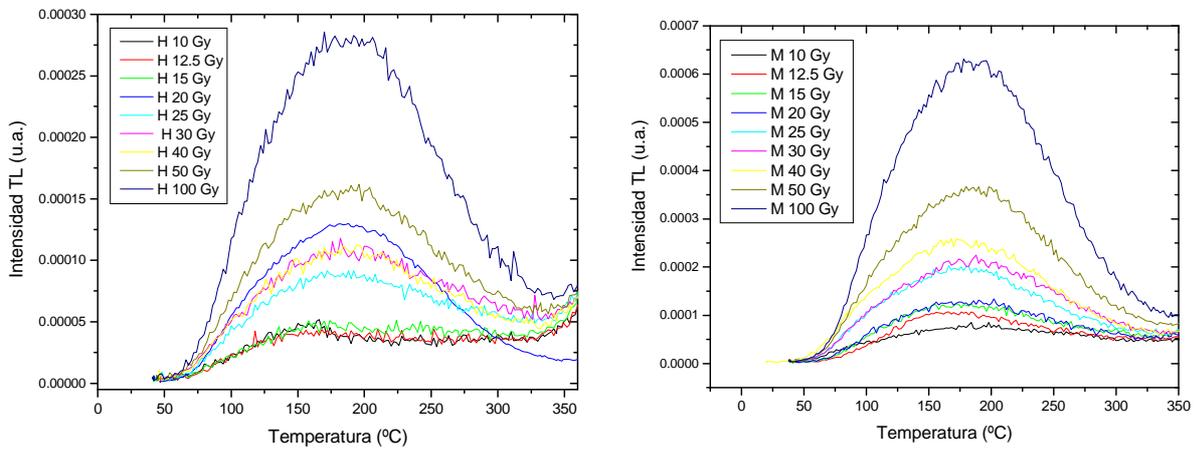


Figura 14. Evolución de las curvas de brillo de Hierbabuena y Manzanilla. Dosis de 10 a 100 Gy. Tamaño de partícula de 10 μ m.

4. Límite de Detección TL

Al obtenerse las curvas de brillo de cada muestra, para cada dosis de 1-900 Gy, surgió una pregunta que se debía contestar para este caso de dosis bajas: ¿Cuáles son los límites de detección que permita identificar si una muestra fue irradiada o no?

Dosis (Gy)	Hierbabuena		Manzanilla	
	Respuesta TL (μC)	$\text{RTL}_{\text{Irrad}}/\text{RTL}_{\text{Blanco}}$	Respuesta TL (μC)	$\text{RTL}_{\text{Irrad}}/\text{RTL}_{\text{Blanco}}$
0	0.00746	1	0.008	1
1	0.00742	0.995	0.0082	1.025
2.5	0.00778	1.043	0.00841	1.051
3	0.00795	1.066	0.0086	1.075
4	0.00835	1.119	0.00891	1.114
5	0.00856	1.147	0.00948	1.185
6	0.00893	1.197	0.0101	1.2625
8	0.00947	1.269	0.01132	1.415
10	0.00968	1.297	0.01276	1.595
12.5	0.0099	1.327	0.01488	1.86
15	0.01056	1.415	0.01662	2.0775
20	0.01153	1.545	0.01771	2.214
25	0.01416	1.898	0.02291	2.864
30	0.01589	2.130	0.02437	3.046
40	0.01567	2.100	0.02833	3.541
50	0.01939	2.599	0.03635	4.544
100	0.0294	3.941	0.05679	7.099
200	0.04136	5.544	0.1256	15.7
300	0.06058	8.121	0.1734	21.675
400	0.0678	9.088	0.2145	26.8125
500	0.09231	12.374	0.2712	33.9
600	0.1258	16.863	0.3608	45.1
700	0.1585	21.247	0.4843	60.5375
800	0.2017	27.037	0.5814	72.675
900	0.2431	32.587	0.6664	83.3

Tabla 10. Límites de detección TL de Hierbabuena y Manzanilla irradiadas

Para contestar a la pregunta planteada, se consideró para cada curva de brillo la respuesta TL que es equivalente al área bajo la curva de las muestras que habían sido

irradiadas entre la señal de referencia, esto es, la señal TL proveniente de la muestra no irradiada.

Para la manzanilla se encontró 1 Gy como el límite de detección (Tabla 10), a partir de esa dosis es indudable la detección cuando los poliminerales han sido irradiados. El límite para la hierbabuena fue 2.5 Gy, pues antes de ese valor no hay posibilidad de decir si la muestra ha sido irradiada o no, pues a 1 Gy, el cociente obtenido es menor que el umbral tomado como la TL de la muestra de referencia. A partir de los límites de detección se puede indicar cuando se ha irradiado alguna muestra, pues los cocientes que se obtienen son mayores conforme se incrementa la dosis. A la dosis de 900 Gy el cociente de las respuestas TL de la hierbabuena son del orden de 32 veces la señal de referencia, mientras que la manzanilla es de 83 veces la señal de referencia, por lo que nuevamente la fracción mineral de la manzanilla es más conveniente para la detección de hierbas irradiadas a dosis “bajas” en los procesos de irradiación de los alimentos.

5. Características TL de Hierbabuena y Manzanilla a Dosis Altas (0.5-20 kGy)

Las muestras de Hierbabuena y Manzanilla también se expusieron de 0.5 hasta 20 kGy, con la finalidad de estudiar las propiedades TL de este alimento a dosis altas, tales como las curvas de brillo y la dosis-respuesta.

De acuerdo a la Norma Oficial Mexicana que establece 10 kGy para especias y condimentos deshidratados y las recomendaciones de la Organización Mundial de la Salud para la irradiación de los alimentos, se consideró el intervalo de dosis altas para las irradiaciones de las muestras.

Se utilizaron los poliminerales de partícula de 10 μm obtenidos por el método de Zimmerman³⁶. El comportamiento de la dosis-respuesta TL (Figura 15) muestra que al aumentar la dosis la respuesta TL también aumenta hasta 2.5 kGy, aunque después de ese límite de la región lineal la curva exhibe lecturas de algunas dosis que muestran cierta recuperación TL hasta el intervalo de 8 - 18 kGy para la Manzanilla, y 8-16 kGy para Hierbabuena, donde muestran nuevamente una región lineal (Figura 15). Este comportamiento está relacionado a las regiones de linealidad y supralinealidad que presentan algunos materiales policristalinos tales como el cuarzo y los feldespatos¹¹. En nuestro caso la Hierbabuena y Manzanilla presentan como contenido Cuarzo, Anortoclasa y Hornablenda como minerales que componen a las muestras en porcentajes similares, por lo que las regiones de linealidad de la dosis-respuesta pueden verse en dos partes a dosis altas, además de la región lineal ubicada a dosis menores de 10 Gy. Las distintas regiones de la gráfica dosis-respuesta están finalmente relacionadas a la composición del mineral que puede tener distintos porcentajes de cationes como por ejemplo el K, Ca y Na.

Las regiones de las dosis que muestran ciertas recuperaciones pueden deberse, además de las composiciones, también a la forma de cristalización¹⁰ o estructura que adquiere finalmente el mineral de manera natural cuando se solidifica a las distintas temperaturas del ambiente y que puede implicar el comportamiento anómalo del decaimiento³⁸.

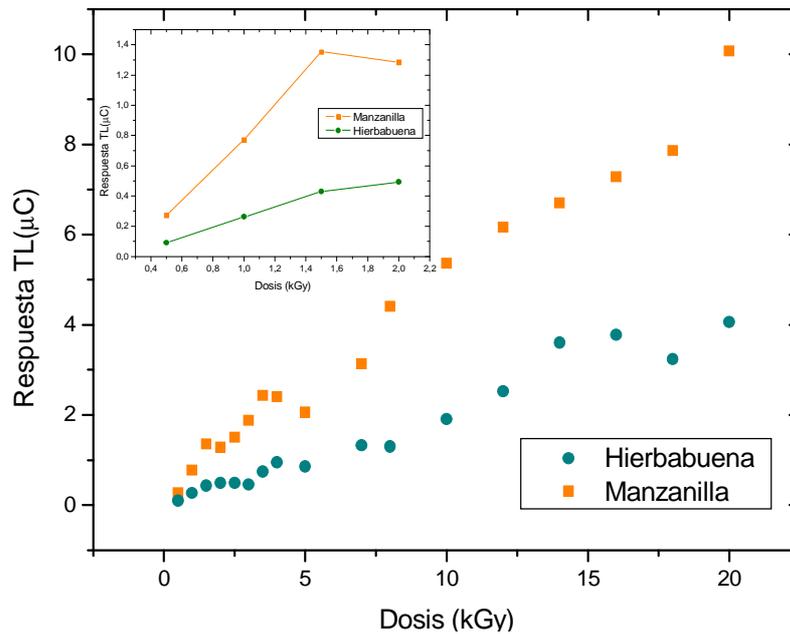


Figura 15. Comparación de la respuesta TL de Hierbabuena y Manzanilla. Dosis de 0.5 a 20 kGy. Insertado: región de 0.5 a 2 kGy. Tamaño de partícula de 10 µm.

El intervalo de temperatura donde se encuentran los puntos máximos de las curvas de brillo para la Hierbabuena se sitúan entre las temperaturas de 154 y 164 °C, mientras que para la Manzanilla éste intervalo está entre 149 - 187 °C (Figura 16). Las curvas de brillo de Manzanilla son mayores en intensidad comparadas con las de Hierbabuena situación que se refleja en las curvas de la Figura 17, donde se aprecia una comparación para tres dosis distintas.

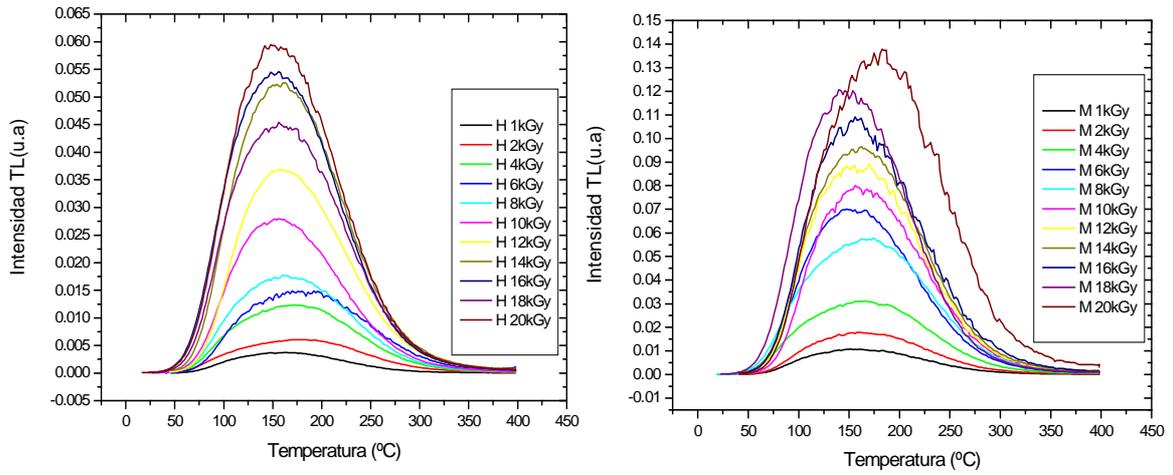


Figura 16. Curvas de brillo de poliminerales (10 μm) de Hierbabuena y Manzanilla. Irradiados de 1 a 20 kGy.

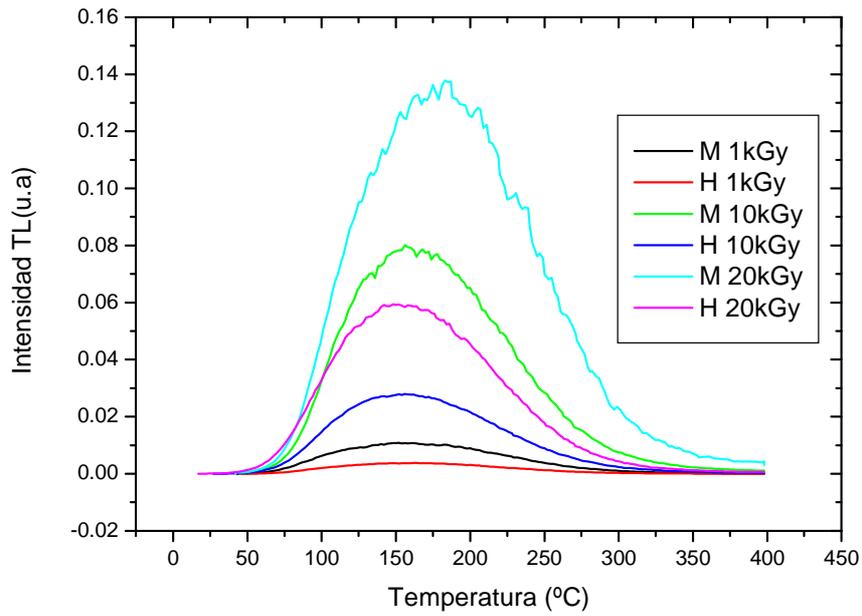


Figura 17. Comparación de las curvas de brillo en 1, 10 y 20 kGy entre Hierbabuena y Manzanilla (10 μm).

6. Comportamiento Termoluminiscente a Diferentes Tamaños de Partícula (10, 53, 74 y 149 μm)

Se eligieron cuatro tamaños de partícula para analizar la dependencia de la dosis-respuesta de la TL conforme la dosis aumentaba hasta 12 kGy. En las muestras de Hierbabuena y Manzanilla, la respuesta TL para 10 μm mostró la mejor tendencia lineal mientras que el tamaño de 149 μm presentó la mayor respuesta e intensidad aunque con altibajos de recuperaciones TL que posiblemente se debe a las propiedades de decaimiento (fading) anómalo que pueden presentar los minerales como el cuarzo y la plagioclasa^{39, 40}, que están presentes en ambos tipos de muestras. La Figura 18 muestra el comportamiento de los cuatro tamaños de partícula de cada muestra por separado. Los poliminerales de la Hierbabuena y Manzanilla presentan comportamiento TL similar que en apartados anteriores, las señales incrementan conforme la dosis y en ciertos intervalos hay disminuciones de las señales en ambas muestras.

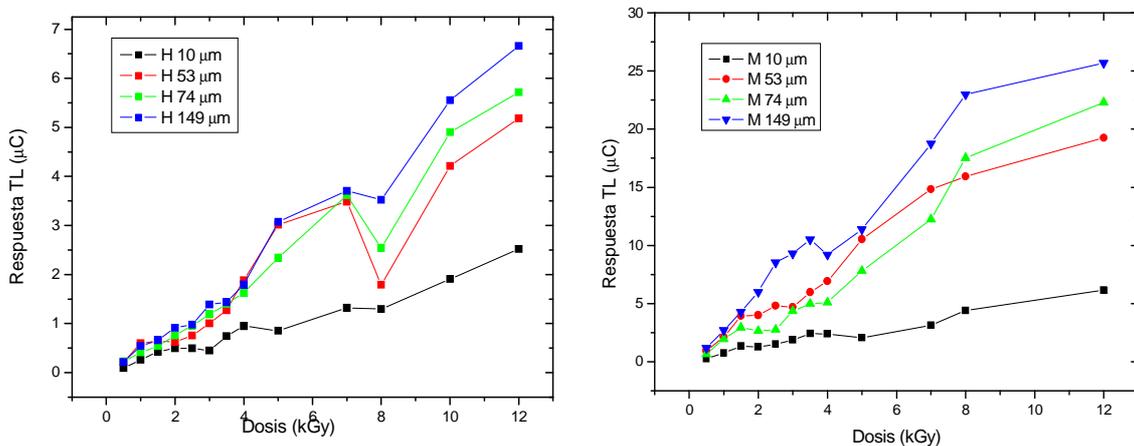


Figura 18. Respuesta TL de Hierbabuena y Manzanilla. Dosis de 0.5 a 12 kGy. Tamaños de partícula 10, 53, 74 y 149 μm .

Los poliminerales de la Hierbabuena de tamaños de 53, 74 y 149 μm tienen un comportamiento muy semejante entre ellos en el intervalo de 0.5 a 7 kGy y en 8 kGy las

señales disminuyen (Figura 18) siendo el tamaño de 74 μm en el intervalo de 0.5 a 7 kGy con mejor comportamiento lineal. Es de llamar la atención que el tamaño de partícula de 10 μm de Hierbabuena presentó dos intervalos lineales, el primero entre 0.5 y 1.5 kGy y el segundo entre 8 y 12 kGy, pero en general podríamos decir que la señal TL conserva una tendencia lineal con la dosis entre 0.5 a 12 kGy con ese tamaño de partícula.

En 53 μm se presenta un intervalo lineal entre 2.5 y 3.5 kGy (Figura 19), después de esta dosis el comportamiento es de tipo creciente lineal en promedio, aunque se observó un comportamiento sublineal a dosis menores de 2.5 kGy. Es este tamaño de partícula el que tiene la mayor disminución de señal en 8 kGy, a pesar de que los tres tamaños tienen una respuesta muy parecida en 7 kGy. Es pues necesario indagar aún más este tipo de comportamiento anómalo de los poliminerales presentes en las muestras. El tamaño de 74 μm presentó la mejor tendencia lineal con respecto a los demás en el intervalo de 0.5 a 4 kGy, y aún hasta 7 kGy que contrasta fuertemente con los de 10 y 53 μm . Este comportamiento de 74 μm indica que sería el mejor tamaño para la detección TL de los alimentos irradiados en ese intervalo de dosis.

El tamaño de 149 μm tiene un intervalo lineal promedio entre 0.5 y 4 kGy, y presenta una disminución TL pronunciada en 8 kGy. Las respuestas TL en general tienen un comportamiento lineal creciente al incrementarse la dosis aún con ciertas recuperaciones después de disminuciones en algunos casos.

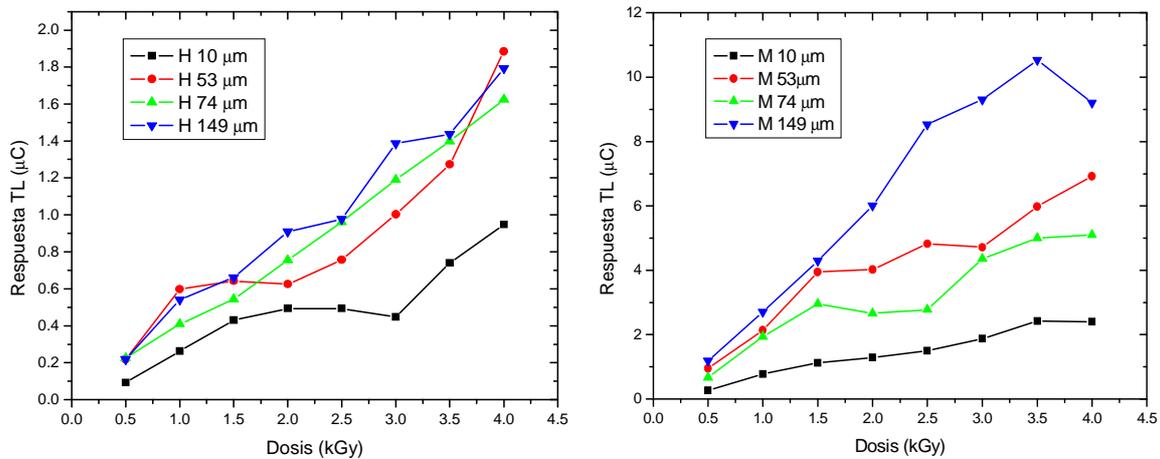


Figura 19. Respuesta TL de Hierbabuena y Manzanilla. Dosis de 0.5 a 4 kGy. Diferentes tamaños de partícula.

Los poliminerales de la Manzanilla del tamaño de 10 μm , tienen como ya se mencionó las respuestas TL más bajas, pero agrandó sus intervalos de linealidad de la dosis: 0.5-3.5 kGy y el segundo 5-12 kGy (Figuras 18 y 19).

El tamaño de 53 μm presenta mayores respuestas que el de 74 μm hasta 8 kGy, donde este último tamaño crece rápidamente. El intervalo lineal para 53 μm está entre 0.5 y 1.5 kGy y el mismo intervalo para el tamaño de 74 μm , cabe señalar que este último tamaño perdió la linealidad que había mostrado en el caso de la Hierbabuena a dosis menores de 7 kGy. A pesar que la composición de minerales (cuarzo, anortoclasa y horblenda) en ambas muestras son las mismas, el comportamiento TL de las dosis-respuesta no necesariamente fue el mismo, indicando que probablemente los tipos de impurezas que puedan contener los minerales de las muestras sean responsables del comportamiento encontrado.

En la Manzanilla, también es el tamaño de 149 μm el que presenta las respuestas TL mayores, excepto en 4 y 10 kGy que tiene disminución de la señal TL, pero se recupera, y su intervalo lineal se ubicó entre 0.5 y 3.5 kGy. En todos los tamaños de

poliminerales se percibe la diferencia de respuestas entre cada tamaño de partícula desde 0.5 a 4 kGy.

Las curvas de brillo de Hierbabuena (Figura 20) exhibieron los picos máximos TL entre 150 y 160°C. Las formas de los picos son semejantes entre sí y las intensidades TL siguen la tendencia del comportamiento lineal mostrado en la dosis-respuesta de la Figura 18.

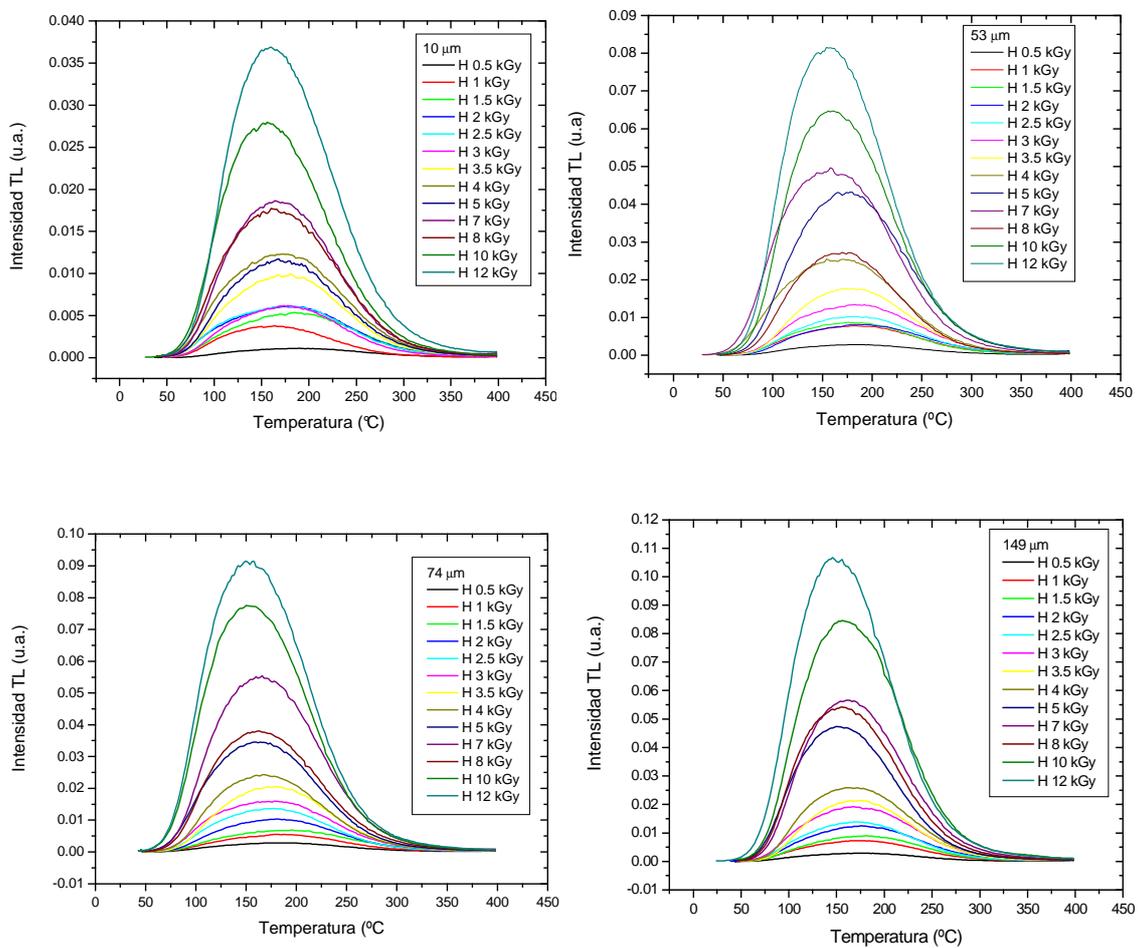


Figura 20. Curvas de brillo de Hierbabuena. Dosis de 0.5 a 12 kGy. Tamaño de partícula de 10, 53, 74 y 149 μm.

Para la Manzanilla (Figura 21) las curvas de brillo mostraron los máximos de temperatura entre 150 y 175 °C, la amplitud de éstas curvas son típicas de feldespatos con una fuerte influencia del cuarzo que normalmente ubica sus picos entre 110–280 °C

principalmente. A pesar de que el tamaño de 10 μm había presentado mejor linealidad en la dosis-respuesta, las curvas de brillo no mostraron un crecimiento uniforme; siendo las de 74 μm las de mejor comportamiento en el crecimiento de la intensidad TL.

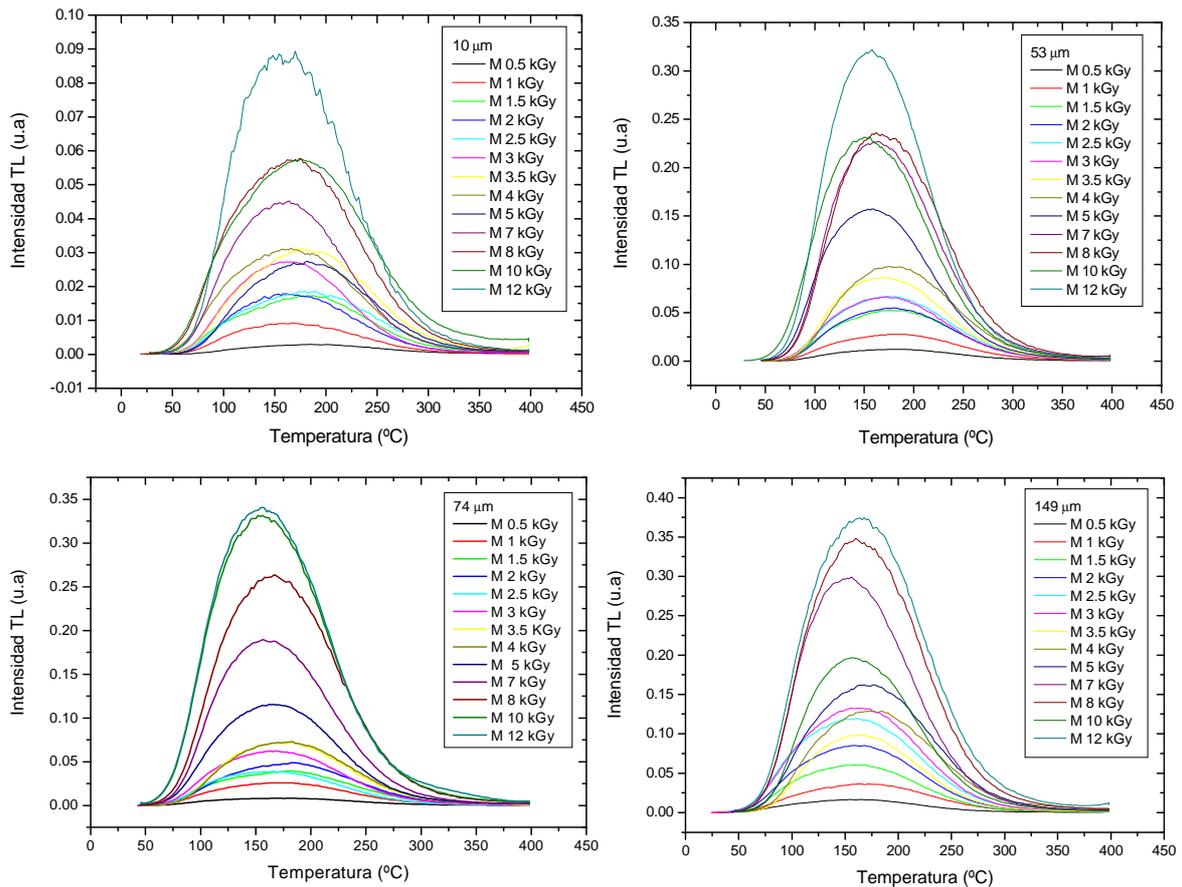


Figura 21. Curvas de brillo de Manzanilla. Dosis de 0.5 a 12 kGy. Tamaño de partícula de 10, 53, 74 y 149 μm .

Se eligieron las curvas de brillo a 1 y 12 kGy para Hierbabuena (Figura 22) y Manzanilla (Figura 23), con el fin de mostrar detalles de la influencia que tiene el tamaño de partícula en la intensidad TL en ambas muestras, expuestas a las mismas dosis. La dosis de 1 kGy es representativa de la región lineal de la dosis-respuesta y 12 kGy es de la región creciente de la respuesta TL.

Se percibe como se modifica la forma de las curvas de brillo a pesar de haber expuesto los poliminerales a las mismas dosis (Figura 22 y 23), incluso hay corrimientos de los picos máximos debido a la dosis baja (1 kGy) en la región lineal (Figura 18). A dosis altas de 12 kGy, formas son semejantes entre sí debido a la tendencia de crecimiento de la respuesta en esa región de dosis, como se ve en las Figuras 22 y 23. Se podría decir que la tendencia que siguen los poliminerales es que conforme se aumenta el tamaño de partícula, se incrementa la intensidad TL. Pero este comportamiento, en la Hierbabuena ocurre a partir de 7 kGy como se exhibe en las Figuras 18 y 22. En la Manzanilla en cambio, esta tendencia no es clara para 53 μm en dosis de 8 y 12 kGy, y presenta respuestas TL mayores que 74 μm (Figuras 18 y 23).

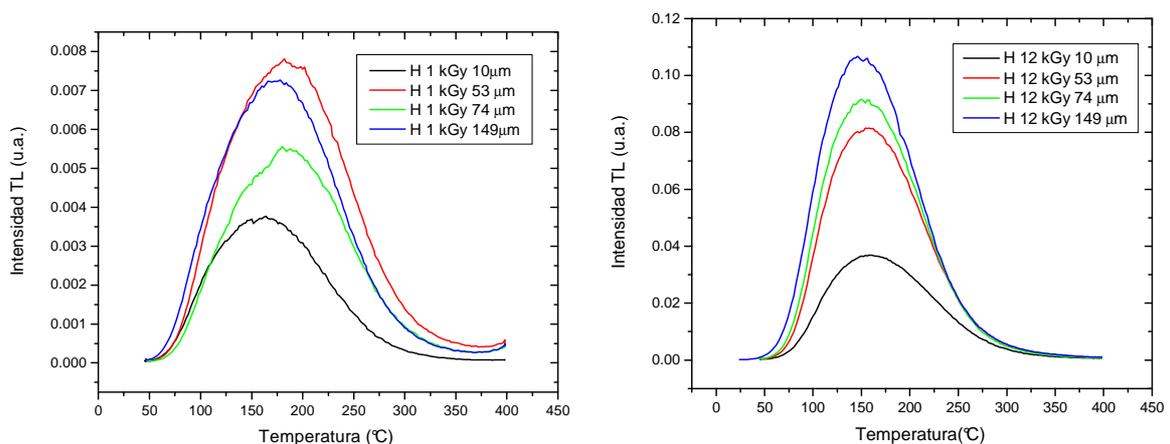


Figura 22. Curvas de brillo de Hierbabuena a 1 y 12 kGy. Tamaños de partícula 10, 53, 74 y 149 μm .

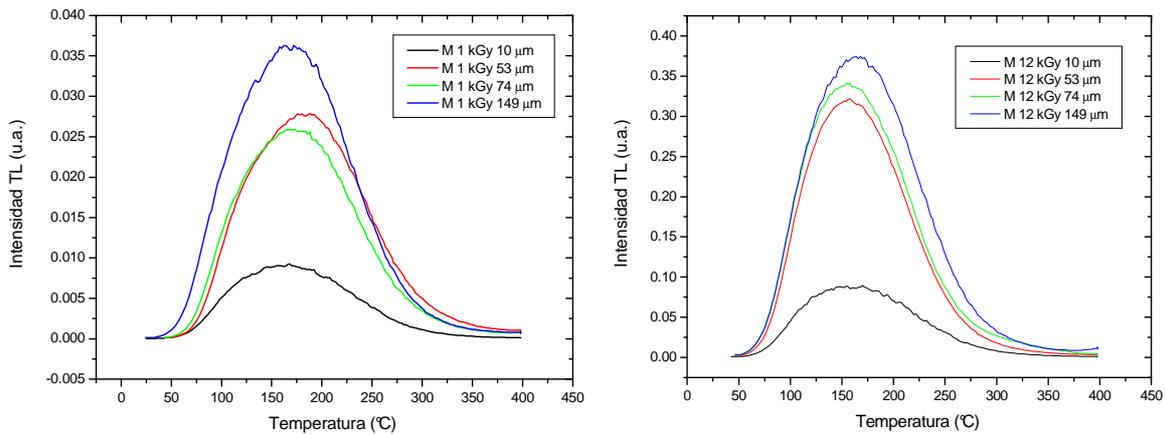


Figura 23. Curvas de brillo de Manzanilla a 1 y 12 kGy. Tamaños de partícula 10, 53, 74 y 149 μm.

Para aclarar aún más la influencia del tamaño de partícula en la TL, se analizó el comportamiento de respuesta TL respecto de los cuatro tamaños de partícula (10, 53, 74 y 149 μm) para ambas muestras expuestas a cuatro dosis de irradiación (2, 2.5, 5 y 12 kGy).

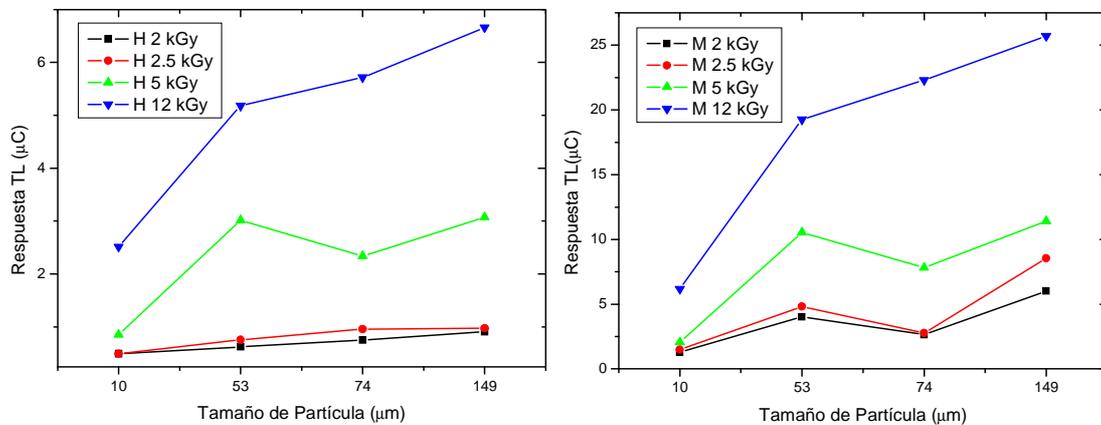


Figura 24. Respuesta TL a diferentes tamaños de partícula de Hierbabuena y Manzanilla con distintas dosis.

A dosis de 2 y 2.5 kGy la tendencia apenas es clara, y a mayores dosis se aprecia claramente la dependencia de la TL respecto del tamaño de partícula (Figura 24). La Hierbabuena sigue la tendencia que al incrementar el tamaño de partícula se obtiene una respuesta TL mayor, aunque presenta variaciones como en el caso en 5 kGy para

74 μm (Figura 24). En cambio para la Manzanilla el incremento de la respuesta TL crece más rápidamente al incrementar de tamaño, excepto en el tamaño de 74 μm . En ambas muestras el aumento de la respuesta TL depende de los tamaños de partícula, situación que es de esperarse en los minerales cristalinos donde el tamaño de grano y la concentración de las impurezas son determinantes para la dependencia TL^{41, 42}, por ejemplo, se ha encontrado que la presencia de impurezas de Cu^{2+} (emisión en 420 nm) y Ti^{4+} (460 nm) en feldespatos sintéticos y naturales son activadores efectivos que influyen en las emisiones TL^{43, 44}, y aún también la influencia que tiene la cristalización⁴⁵ de los minerales en las señales TL.

7. Parámetros Cinéticos (E) y (s) de Poliminerales de Cuatro Tamaños Distintos de Partícula de Hierbabuena y Manzanilla

Los poliminerales presentes en las muestras empleadas de Hierbabuena y Manzanilla poseen regiones de cristalinidad que se pueden asociar con un comportamiento análogo al de un cristal aislante, por lo que se aproximan a un modelo de bandas; una de valencia y otra de conducción separadas por cierto valor de energía llamado gap de energía. Entre estas bandas las impurezas generan subniveles de energía que permiten el tránsito de electrones y huecos hacia la banda de conducción. Esos electrones y huecos generados por la radiación ionizante gamma pueden atraparse por los niveles de energía localizados o subniveles que habrían sido generados por las impurezas. Esos niveles de energía localizados pueden actuar como trampas para electrones cuando la recombinación sea más probable que ocurra cerca de la banda de conducción o como trampas para huecos (cerca de la banda de valencia), o bien serán

centros de recombinación cuando es mayor la probabilidad de que ocurra cercano a la mitad del gap⁴⁶. Pero también puede suceder que a cierta temperatura ambas posibilidades sean iguales de ocurrir, pero en el caso de que el número de recombinaciones sea proporcional al número de electrones atrapados, el desatrapamiento se considera que será de tipo exponencial como una ecuación de tipo Arrhenius, y la emisión TL será proporcional a $e^{(-E/kT)}$ a una temperatura dada T(K); donde E es la energía de activación (eV) (que en una reacción química sería análoga a la denominada calor de activación) y k la constante de Boltzman (0.862E-04 eV/K), que se refiere a la energía promedio que provee las vibraciones de la red a temperatura absoluta, que a 17 °C el valor de kT es 0.025 eV. Las recombinaciones que ocurren durante el calentamiento de la muestra generan las curvas de brillo y el área bajo la curva TL se considera proporcional a la cantidad de recombinaciones que ocurren en la muestra.

Si el número de electrones liberados por unidad de tiempo es proporcional a la concentración total de electrones atrapados, y suponiendo que una vez que un electrón está en la banda de conducción este se recombina inmediatamente con un hueco emitiendo un fotón luminoso, entonces la intensidad I de emisión luminiscente es determinada por la rapidez (dn/dt) con que los electrones se escapan de las trampas y este proceso se describe por la expresión $I = -dn/dt = n_0 s e^{(-E/kT)}$, donde s es una constante característica de las trampas (s^{-1}), I es el número de fotones por unidad de volumen por unidad de tiempo ($m^{-3}s^{-1}$). El término $s e^{(-E/kT)}$ es la probabilidad por unidad de tiempo que un electrón se escape, y los valores de s pueden estar situados en un intervalo de 10^5 a 10^{23} segundos⁴⁷ para una gran cantidad de materiales luminiscentes llamados también fósforos, los valores de s dependen del tipo de trampas.

Este modelo es una simplificación de una situación más compleja. La probabilidad de liberar electrones de las trampas se incrementa con la temperatura. Como resultado, el porcentaje de electrones liberados alcanza un máximo a una temperatura intermedia y posteriormente decrece generándose una curva de brillo de tipo gaussiana de cuyos datos se pueden obtener los parámetros cinéticos E y s. La forma de las curvas de brillo indican generalmente el tipo de cinética de recombinación, si el crecimiento de la primera mitad de la curva es de tipo exponencial mientras que la segunda parte decae más rápidamente entonces se genera una curva asimétrica, esto indicaría una cinética de primer orden, y puede emplearse el método de levantamiento inicial, considerando entre 10-15 % de los valores experimentales iniciales de la curva de brillo correspondiente³⁰.

Para calcular la energía de activación E en el caso de cinética de primer orden, se puede utilizar el Método de Levantamiento Inicial propuesto inicialmente por Garlick y Gibson⁴⁸ que ofrece valores aproximados, este modelo asume que al menos existe la misma concentración de huecos y centros de recombinación. Al usar un calentamiento lineal β y las suposiciones de una cinética de primer orden donde la intensidad termoluminiscente I es directamente proporcional a la velocidad de desatrapamiento y una temperatura máxima (T_{max}) coincide con la I_{max} puede deducirse la expresión³⁰:
$$E\beta/kT_{max}^2 = s e^{(-E/kT_{max})}$$
 de donde es posible determinar el parámetro de frecuencia s, y en el caso de que T_{max} aumente también la energía E aumenta.

Los parámetros cinéticos E y s se calcularon para los cuatro tamaños de partícula y para las dosis de 0.5, 2, 3.5, 5 y 10 kGy, de cada muestra de Hierbabuena y Manzanilla. Para este cálculo se consideraron las curvas de brillo de la Figura 20 y también la Figura 21; respectivamente. Para la excitación térmica de los poliminerales de las muestras se utilizó una velocidad de calentamiento gradual de tipo lineal $\beta = 2 \text{ }^\circ\text{C/s}$ en la plancheta del equipo lector. De los datos experimentales TL de cada muestra, se graficó $\ln I$ en función de $1/T$, para obtener una recta de pendiente $m = E/k$ que permitió determinar los valores de energía de desatrapamiento o de activación de las trampas, estos valores son en realidad un promedio que se generó en cada dosis que se expuso el polimineral.

La tendencia de la intensidad TL para los tamaños de partícula de 53 y 74 μm obtenidas a partir de los datos experimentales para la Hierbabuena (Figura 24), indica que la intensidad TL depende del tamaño de partícula, y en general los valores de la energía aumentan con la dosis de irradiación. En los casos de tamaños de partícula 10 y 149 μm esta tendencia no es clara en el aumento debido a las regiones de saturación que presentaron los poliminerales en la dosis-respuesta mostradas anteriormente. En el caso de la Manzanilla de 53 y 74 μm (Figura 26) las intensidades fueron mayores reflejando que las curvas de brillo son también mayores a las de Hierbabuena, y para 10 y 149 μm el comportamiento de aumento de las intensidades TL con la dosis no es claro, indicando que la TL depende de los distintos tamaños de partícula y que los poliminerales en 3.5 kGy disminuyen sus señales TL para después recuperarse y aumentar conforme la dosis. Este tipo de comportamiento, disminución y recuperación, de la intensidad TL indica que los minerales en cada muestra permiten el fenómeno de transferencia de cargas de un nivel a otro, situación que sugirió un nuevo experimento a

distintas temperaturas para analizar las señales TL que más adelante se presenta. Finalmente en el comportamiento influyen la cantidad de los minerales presentes en cada muestra, el tamaño de partícula y también las impurezas que están participando en las emisiones termoluminiscentes de la Hierbabuena y Manzanilla.

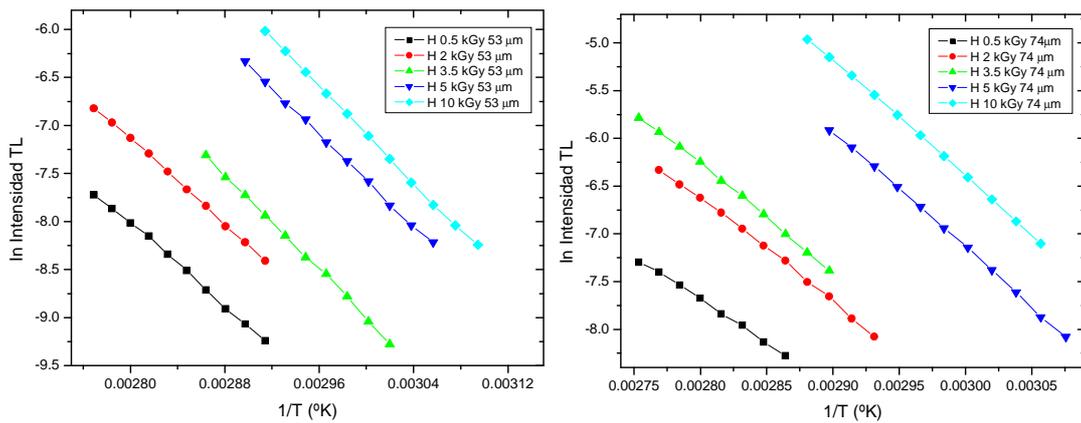


Figura 25. Comparación de la Intensidad TL vs 1/T de Hierbabuena a diferentes dosis. Tamaños de partícula de 53 y 74 μm .

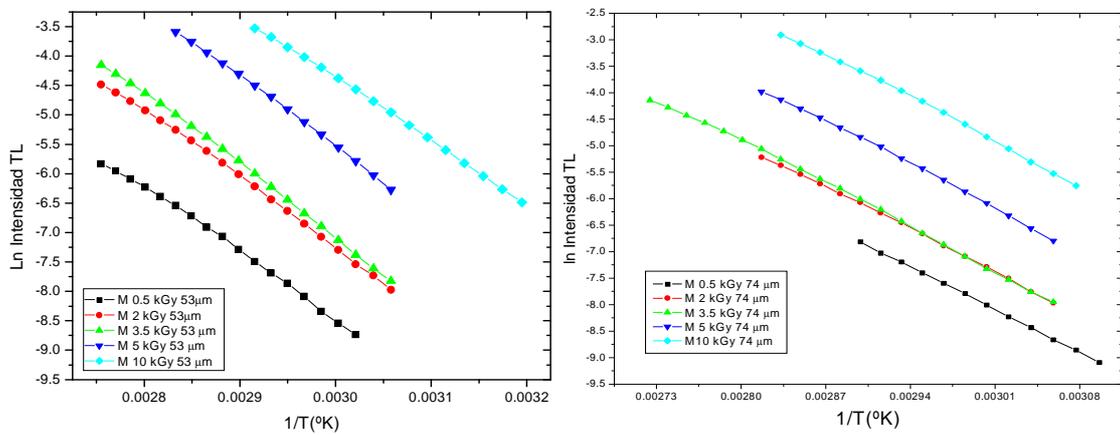


Figura 26. Comparación de la Intensidad TL vs 1/T de Manzanilla a diferentes dosis. Tamaños de partícula de 53 y 74 μm .

Los cálculos con el método de levantamiento inicial muestran que la energía de activación para la Hierbabuena (Tabla 11) se ubicó entre 0.640 - 0.855 eV, y el

parámetro de frecuencia entre $1.08 \cdot 10^{10}$ a $6.28 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$, mientras que para la Manzanilla (Tabla 12) se encontró la energía de activación entre 0.540 - 1.061 eV y el parámetro de frecuencia estuvo entre $3.89 \cdot 10^8$ a $2.78 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$. Es de señalarse que este intervalo de los valores de la frecuencia está dentro de lo esperado en la teoría. Por otra parte, la dependencia de la energía crece al aumentar los tamaños de partícula de los poliminerales situación muy clara para la Manzanilla (Figura 27), mientras que la Hierbabuena exhibe una dependencia menos clara de la energía para las mismas dosis de 0.5 -10 kGy. La variación de la energía con respecto a la dosis fue creciente para ambos tipos de muestras al aumentar la dosis, caso más claro para la Hierbabuena (Figura 28), mientras que para la Manzanilla llama la atención que para el tamaño de 74 μm la energía aumenta lentamente casi de manera constante indicando que existe menos dependencia que en los otros tamaños de partícula.

De esta manera la influencia del tamaño de partícula se refleja en el comportamiento de los valores de la energía conforme crece la dosis, esto es, conforme se ioniza más el polimineral con mayor dosis se generan mayor cantidad de defectos como la generación de pares electrones-huecos que pueden ser atrapados por vacancias principalmente en los minerales y al crecer lentamente las curvas de la energía respecto a las dosis, como el caso de 74 μm de Manzanilla (Figura 28), exhibe así los límites de saturación lenta a la dosis que presentan los distintos minerales que componen a la Hierbabuena y Manzanilla.

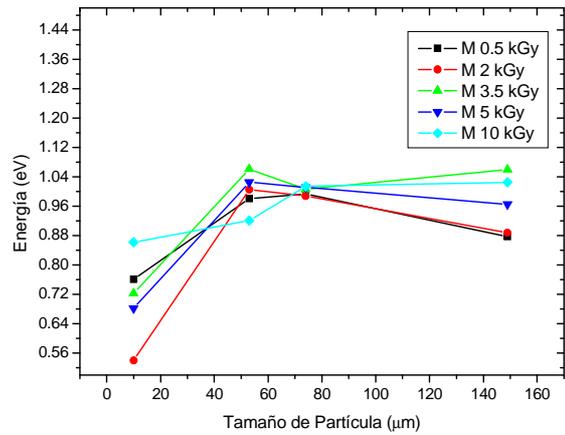
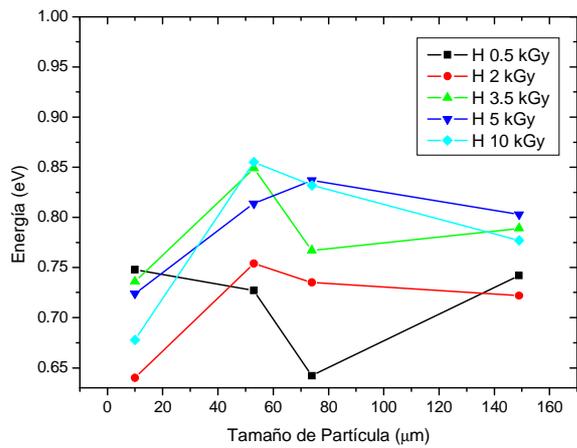


Figura 27. Dependencia de la energía con respecto a los distintos tamaños de partícula 10, 53, 74 y 149 μm de Hierbabuena y Manzanilla.

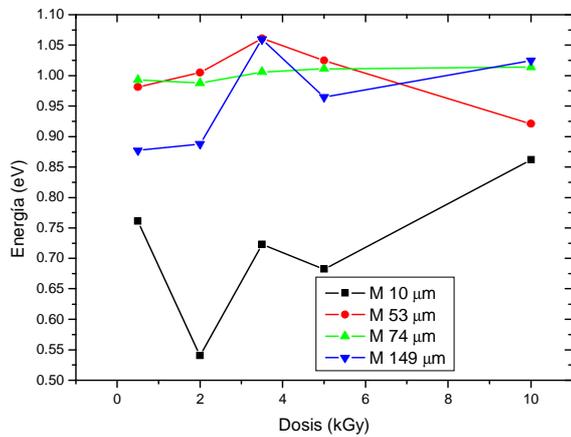
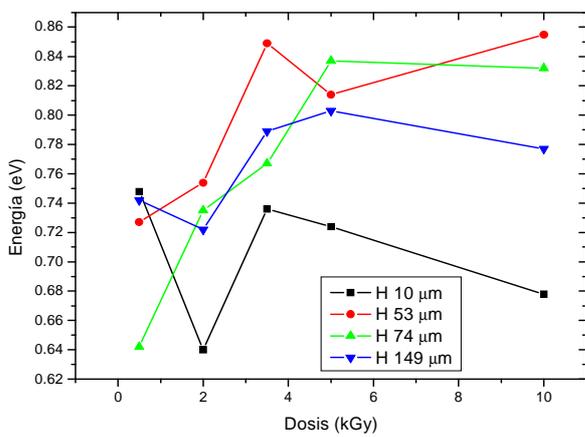


Figura 28. Variación de la energía con respecto a la dosis para distintos tamaños de partícula de Hierbabuena y Manzanilla.

Dosis (kGy)	149 μm			74 μm			53 μm			10 μm		
	T _{max} (°K)	Energía E(eV)	s (s ⁻¹)	T _{max} (°K)	Energía E(eV)	s (s ⁻¹)	T _{max} (°K)	Energía E(eV)	s (s ⁻¹)	T _{max} (°C)	Energía E(eV)	s (s ⁻¹)
0.5	447	0.742	5.48*10 ¹¹	457	0.642	1.08*10 ¹⁰	443	0.727	4.25*10 ¹¹	463	0.748	2.73*10 ¹¹
1	451	0.801	6.28*10 ¹⁴	453	0.719	3.49*10 ¹³	455	0.799	4.68*10 ¹⁴	437	0.761	3.38*10 ¹⁴
2	453	0.722	1.98*10 ¹¹	455	0.735	2.75*10 ¹¹	457	0.754	4.64*10 ¹¹	445	0.640	1.89*10 ¹⁰
3.5	449	0.789	2.45*10 ¹²	451	0.767	1.03*10 ¹²	453	0.849	1.46*10 ¹³	441	0.736	6.44*10 ¹¹
5	423	0.803	2.23*10 ¹³	440	0.837	2.23*10 ¹³	453	0.814	4.36*10 ¹²	441	0.724	4.26*10 ¹¹
10	431	0.777	5.12*10 ¹²	423	0.832	6.26*10 ¹³	436	0.855	5.46*10 ¹³	429	0.678	1.70*10 ¹¹

Tabla 11. Parámetros de energía de activación (E) y frecuencia (s) calculados de datos experimentales de Hierbabuena (*Mentha sativa* L) para 0.5-10 kGy y distintos tamaños de partícula.

Dosis (kGy)	149 μm			74 μm			53 μm			10 μm		
	T _{max} (°K)	Energía E(eV)	s (s ⁻¹)	T _{max} (°K)	Energía E(eV)	s (s ⁻¹)	T _{max} (°K)	Energía E(eV)	s (s ⁻¹)	T _{max} (°K)	Energía E(eV)	s (s ⁻¹)
0.5	427	0.877	3.33*10 ¹¹	441	0.993	3.52*10 ¹²	449	0.981	1.51*10 ¹²	461	0.761	2.28*10 ⁹
1	445	0.558	2.01*10 ¹¹	445	0.615	1.44*10 ¹²	453	0.780	2.78*10 ¹⁴	441	0.672	1.25*10 ¹³
2	431	0.888	3.65*10 ¹¹	447	0.988	2.07*10 ¹²	453	1.005	2.27*10 ¹²	431	0.540	1.84*10 ⁷
3.5	429	1.06	4.84*10 ¹³	453	1.006	2.51*10 ¹²	441	1.061	2.28*10 ¹³	443	0.723	3.70*10 ¹¹
5	427	0.965	4.04*10 ¹²	435	1.011	9.07*10 ¹²	431	1.025	1.71*10 ¹³	455	0.682	3.89*10 ⁸
10	429	1.025	1.9*10 ¹³	425	1.014	1.92*10 ¹³	429	0.921	1.04*10 ¹²	429	0.862	1.97*10 ¹¹

Tabla 12. Parámetros de energía de activación (E) y frecuencia (s) calculados de datos experimentales de Manzanilla (*Matricaria chamomilla*) para 0.5-10 kGy y distintos tamaños de partícula.

8. Comportamiento de la Energía de Activación (E) a Bajas y Altas dosis.

Para el tamaño de partícula de 10 μm , el comportamiento de la Hierbabuena a dosis bajas (50 y 100 Gy) (Figura 29) presentó una similitud en los valores de la energía de activación (0.584 y 0.607 eV) y crece conforme a la dosis alta mientras que la Manzanilla exhibe una clara separación entre 50 y 100 Gy, así también los valores de la energía de activación correspondiente (0.558 y 0.695 eV).

En ambas muestras, la energía de activación crece entre 50 y 500 Gy, mientras que no es claro el crecimiento para las dosis altas de 1 000 a 10 000 Gy; puede pensarse que a estas dosis altas la energía de activación, no depende ya de la dosis, aunque la respuesta TL sigue creciendo conforme aumenta la dosis de radiación ionizante controlada. Los valores del parámetro de frecuencia s (Tabla 13) están entre los valores esperados por la teoría¹¹ para muestras mineralógicas y poliminerales de especias como orégano y paprika mexicanos⁴⁹. Cabe señalarse que el valor de la energía más alta es 0.862 eV (correspondiente a 10 kGy) de la Manzanilla que se aproxima mejor a lo predicho por la teoría, pues debe considerarse que el método de levantamiento inicial en general ofrece valores aproximados de las energías de activación de la Hierbabuena y Manzanilla aquí presentados.

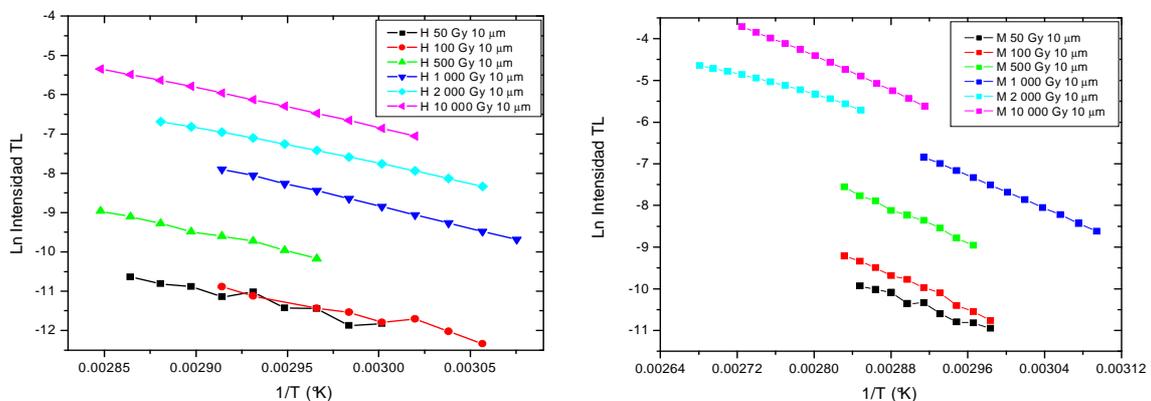


Figura 29. Comparación de la Intensidad TL vs 1/T de Hierbabuena y Manzanilla. Dosis bajas y altas. Tamaños de partícula de 10 μm .

Para la dosis alta de 1 kGy y los distintos tamaños de partícula, el valor de la energía de activación crece conforme el tamaño aumenta para la Manzanilla, pero eso no ocurre para la Hierbabuena (Figura 30) debido al porcentaje de la mezcla de los poliminerales que componen a las muestras de cada hierba. Se observó también que a la dosis fija de 1 kGy los valores de la energía para la Manzanilla son mayores que los de Hierbabuena. Este resultado es similar a lo encontrado en la dependencia de la energía de activación en función de los distintos tamaños de partícula y distintas dosis mostradas en las Figuras 27 y 28, para ambas muestras.

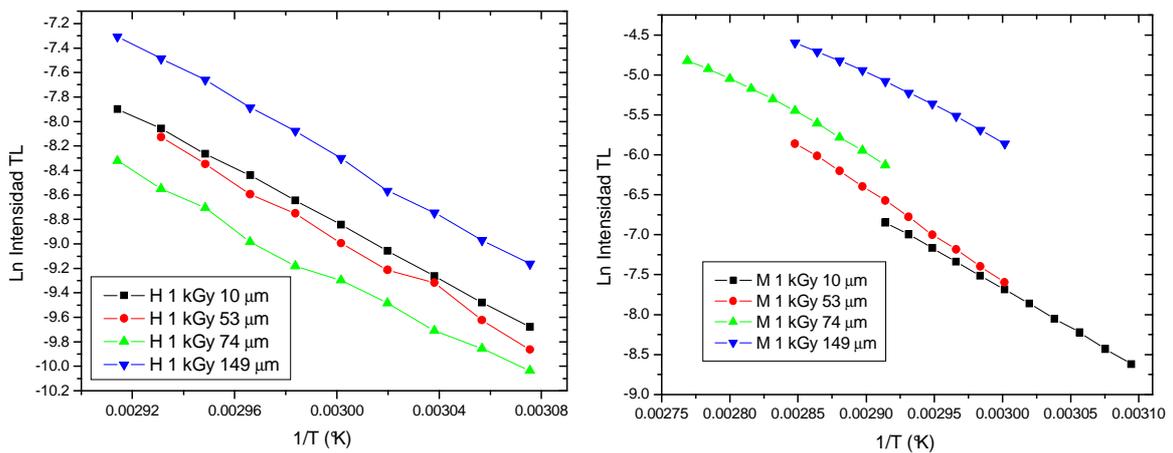


Figura 30. Comparación de la Intensidad TL vs 1/T de Hierbabuena y Manzanilla a 1 kGy. Diferentes tamaños de partícula.

Dosis (Gy)	Hierbabuena			Manzanilla		
	T _{max} (°K)	Energía E(eV)	s (s ⁻¹)	T _{max} (°K)	Energía E(eV)	s (s ⁻¹)
50	469	0.584	2.06*10 ¹¹	465	0.558	9.93*10 ¹⁰
100	463	0.626	8.08*10 ¹¹	453	0.695	1.56*10 ¹³
500	463	0.682	6.65*10 ¹²	457	0.717	2.77*10 ¹³
1 000	437	0.761	3.38*10 ¹⁴	441	0.672	1.25*10 ¹³
2 000	445	0.640	1.89*10 ¹⁰	431	0.540	1.84*10 ⁷
10 000	429	0.678	1.70*10 ¹¹	429	0.862	1.97*10 ¹¹

Tabla 13. Energía de activación (E) y parámetro de frecuencia (s) calculados por el método de levantamiento inicial para la Hierbabuena (*Mentha sativa L*) y Manzanilla (*Matricaria chamomilla*) a diferentes dosis y tamaño de partícula de 10 µm.

Las curvas de brillo a las mismas dosis (50, 100 y 500 Gy; 1, 2 y 10 kGy) y con los mismos tamaños de partícula (10, 53, 74 y 149 µm), se encontró que en general son muy similares entre la Hierbabuena y la Manzanilla (Figura 31), indicando que en ambas hierbas se trata del mismo tipo de poliminerales (cuarzo, anortoclasa y horblenda) y el aumento de la intensidad de las curvas de brillo TL de la Manzanilla, que son mayores a las de Hierbabuena, son debidas principalmente al porcentaje del mineral que tiene la muestra; 10 % menos cuarzo y 10 % más de horblenda (respecto de la Hierbabuena). Esta mezcla sin duda hace más eficiente la emisión TL de la Manzanilla. Esta cuestión es de interés en el proyecto de irradiación de alimentos y se iniciará próximamente su investigación.

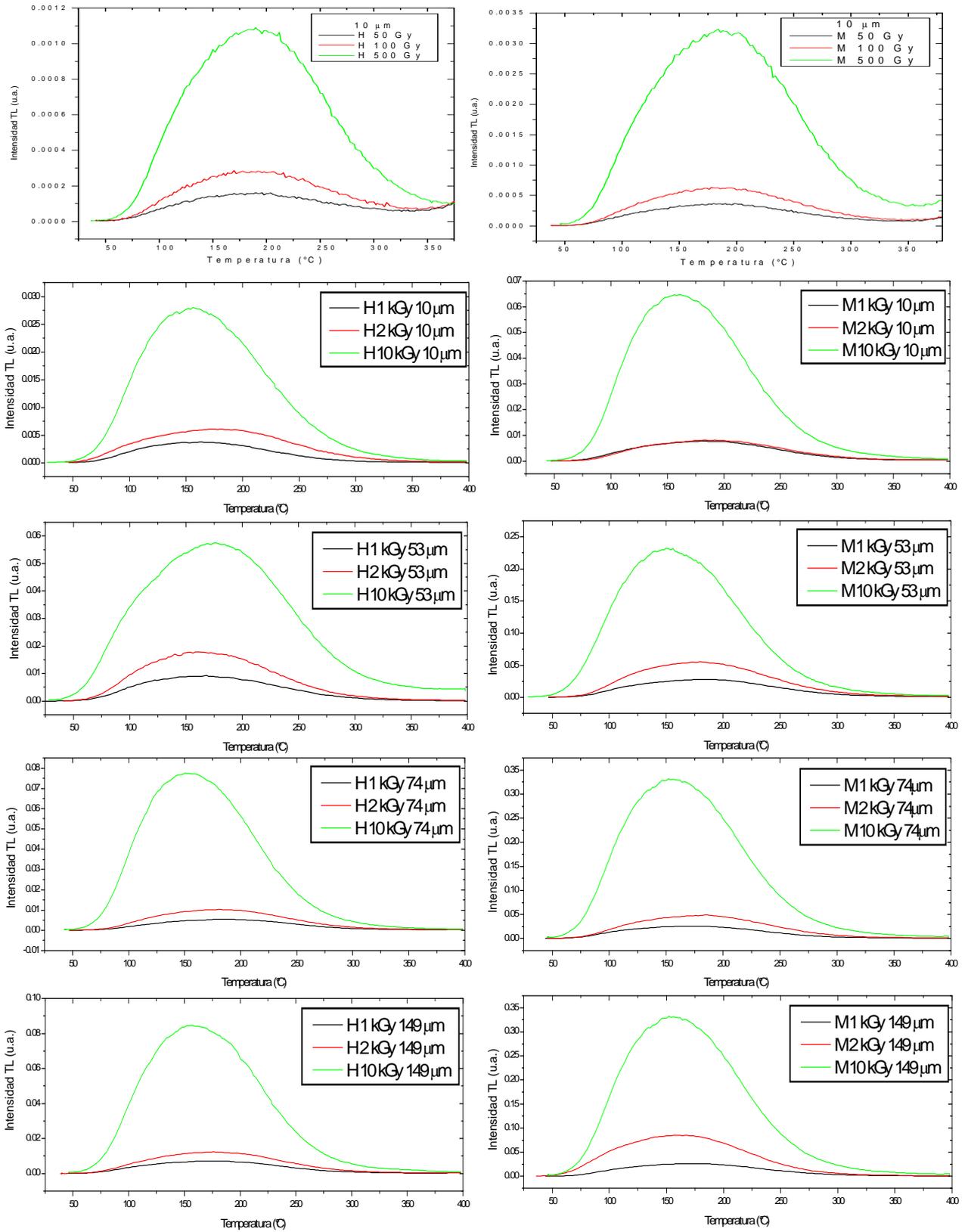


Figura 31. Comparación de curvas de brillo de Hierbabuena y Manzanilla a dosis bajas y altas. Tamaños de partícula 10, 53, 74 y 149 μm.

9. Decaimiento TL con Luz UV en Hierbabuena y Manzanilla

Considerando la disposición de la Norma Oficial Mexicana con fines de comercialización, se irradiaron las muestras a la dosis alta de 10 kGy, y se expusieron los poliminerales en periodos determinados a la luz UV para analizar el efecto producido en las señales TL que son de interés en la detección de las muestras.

Para analizar la pérdida de las señales TL de los poliminerales de las muestras se iluminaron con luz UV los tamaños de partícula 10, 53, 74 y 149 μm . De los cuatro tamaños de partícula, en ambas muestras, el tamaño de 10 μm presentó un decaimiento esperado, tipo exponencial, mientras que el tamaño de 149 μm presentó recuperaciones en las señales TL similares a los otros tamaños de partícula generando un aumento de tales señales. Este tipo de comportamiento, observado en algunas muestras de feldespatos y cuarzo^{13, 40}, tienen su origen en los tipos de impurezas agregadas naturalmente en los minerales y generalmente en la existencia de trampas superficiales que son transferidas a un nivel de mayor profundidad generando en el tiempo de almacenamiento una recuperación de la señal TL de las muestras. Tal recuperación se nota con mayor claridad en el caso de la Hierbabuena hasta 60 minutos, donde crece conforme aumenta el tamaño de partícula de 53 a 149 μm (Figura 32), y en la Manzanilla ocurre la recuperación hasta 90 minutos. Mientras que el mejor comportamiento ocurrió para el tamaño de 10 μm , donde el decaimiento de las señales TL fue de tipo exponencial y la ecuación general es del tipo $Y = A_1 * \exp(-x/t_1) + y_0$, para la Hierbabuena y la Manzanilla. Las ecuaciones correspondientes se encuentran en los recuadros de la Figura 33. La disminución de las señales TL de los poliminerales fueron disminuyendo conforme aumentaba el tiempo de iluminación con luz UV.

En el decaimiento TL bajo excitación UV, para el caso de 10 μm , se ve cuantitativamente que la pérdida de la señal es dos veces más rápida en el primer medio minuto para la Manzanilla que para la Hierbabuena, como se aprecia en la Tabla 14, y sigue perdiendo la señal de una forma mucho mas rápida, hasta llegar a un tiempo de 60 minutos para la Hierbabuena y de 120 minutos para la Manzanilla en donde ambas muestras decaen de manera significativa. El hecho de que este periodo de tiempo sea muy diferente es debido a que la Manzanilla contiene mayor cantidad de plagioclasa y horblenda las cuales modifican el decaimiento TL pues también es más fácil de blanquear, es decir, la pérdida de la señal TL al ser expuesta a la luz UV las muestras sufren un desvanecimiento de la señal TL provocado por la recombinación durante la excitación de los defectos (electrones, huecos o iones impurezas) que se produjeron inicialmente por la radiación gamma y al obtener las señales TL de las muestras en el equipo lector, la señal correspondiente disminuye conforme pasa el tiempo de exposición, la respuesta es cada vez menor.

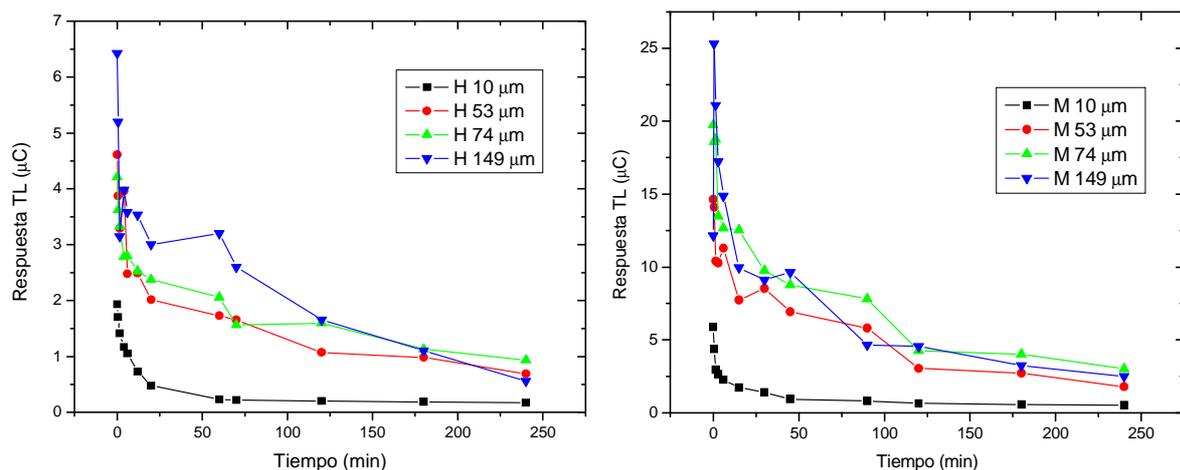


Figura 32. Decaimiento TL de los poliminerales de Hierbabuena y Manzanilla con diferentes tamaños de partícula.

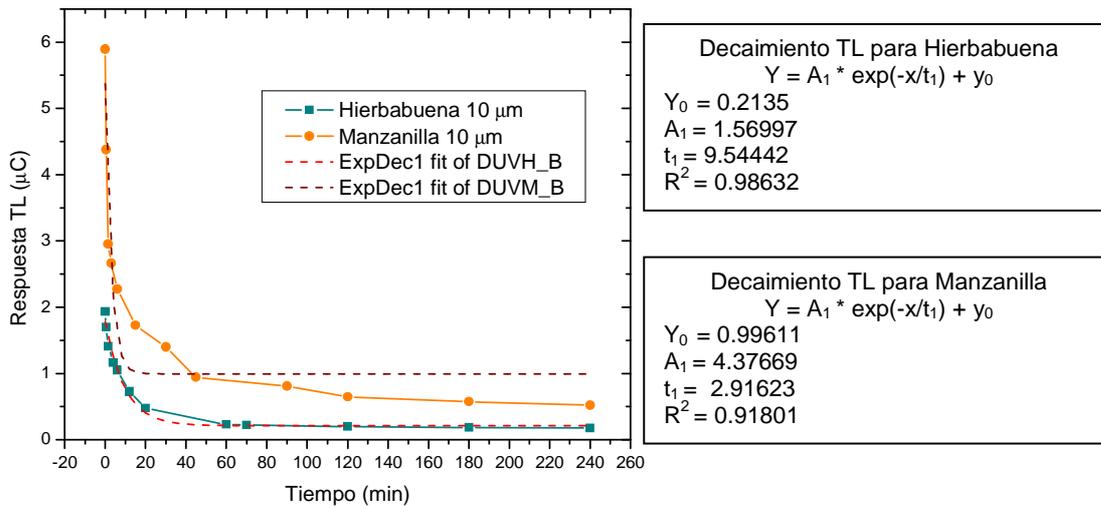


Figura 33. Decaimiento TL de Hierbabuena y Manzanilla de 10 µm expuestas hasta 240 minutos a la luz UV.

Las curvas de brillo de ambas muestras solo disminuyen conforme aumenta el tiempo de exposición a la luz, pero la forma o estructura de cada una de ellas no cambia en general, como se observa en la Figura 34. La intensidad de las señales TL de la Manzanilla fueron de 3 a 4 veces mayores que los de Hierbabuena, y las señales TL se ubicaron entre el mismo intervalo de temperatura 150 -160 °C indicando que las emisiones termoluminiscentes son debidas a las mismas trampas que están presentes en tipos de minerales que contienen las muestras, y en general puede decirse que el mecanismo del blanqueamiento es similar en ambas muestras de hierbas.

Más aún, al graficar las curvas de brillo blanqueadas a dosis fija para cada tamaño de partícula, se observó que la intensidad TL creció en función del aumento del tamaño de partícula (Figura 35) sin variar la estructura de las curvas TL.

La pérdida inicial TL de la Hierbabuena fue menor que la de Manzanilla (ambas de 10 μm), pues a los 6 minutos perdió casi la mitad de la señal TL mientras que la Manzanilla lo hizo en los primeros 3 minutos de iluminación (Tabla 14), aunque a 240 minutos ambas muestras perdieron aproximadamente 90% de la señal TL inicial. Para tamaño de partícula mayor (53 μm , Tabla 15), la mitad de la pérdida TL fue entre 20 y 45 minutos de iluminación UV, y al cabo de 4 horas se tuvo entre 85-87% de pérdida de la señal TL, y a mayores tamaños (74 y 149 μm ; Tablas 16 y 17) esa pérdida final se ubicó entre 77-91% para la Hierbabuena, y entre 84-79% para la Manzanilla. Cabe decir también que el tamaño de partícula influye apreciablemente en la pérdida de las señales TL de la Hierbabuena y Manzanilla, se puede decir que el tamaño de partícula de 74 μm de partícula resultó mejor en cuanto a que presentaron en promedio menor pérdida TL la Hierbabuena y Manzanilla, lo cual sería de utilidad en la detección de las muestras aún expuestas a la luz UV directa de la lámpara.

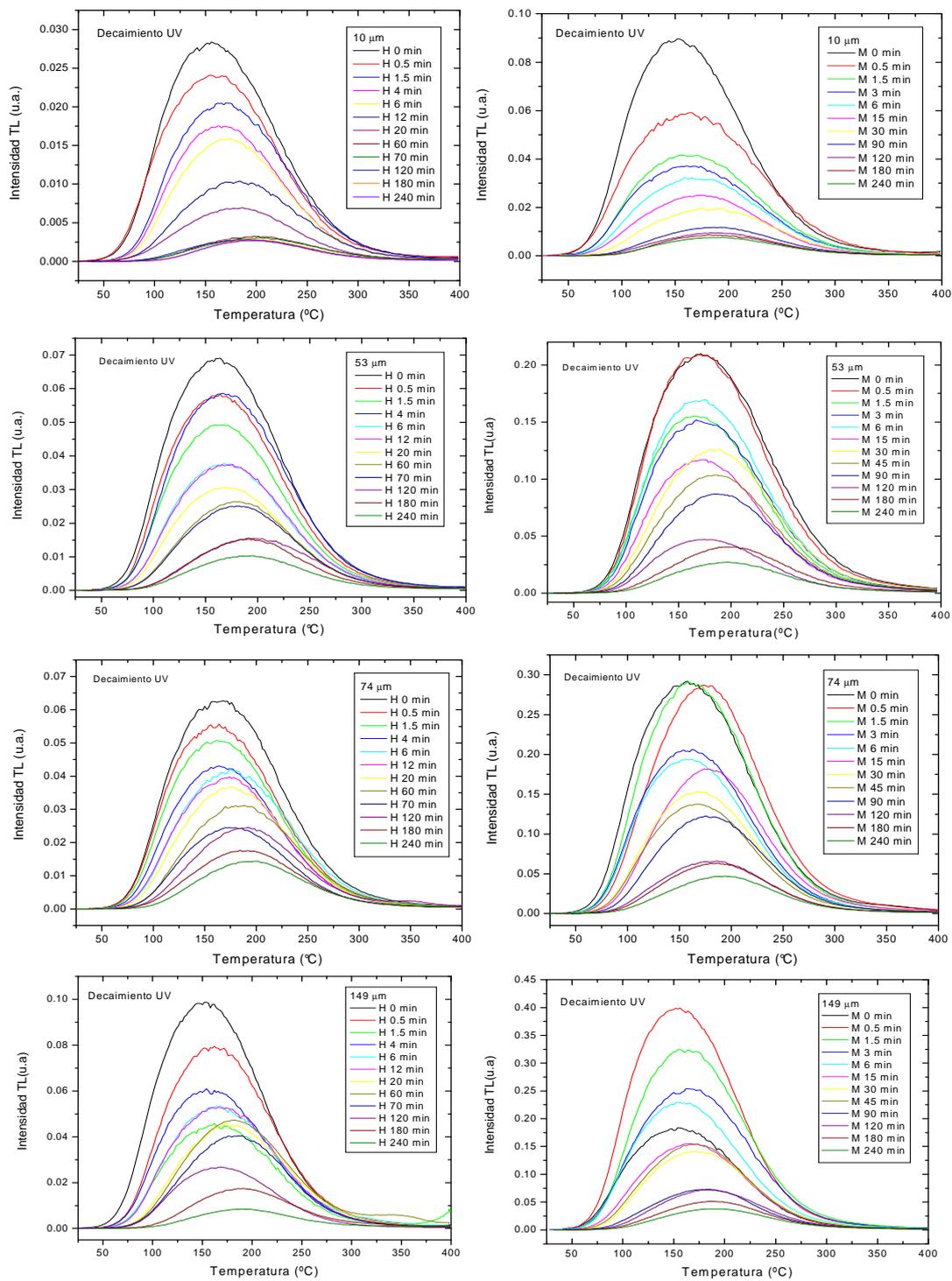


Figura 34. Curvas de brillo del decaimiento UV, para diferentes tamaños de partícula de los poliminerals de Hierbabuena y Manzanilla. Las muestras inicialmente fueron irradiadas a 10 kGy.

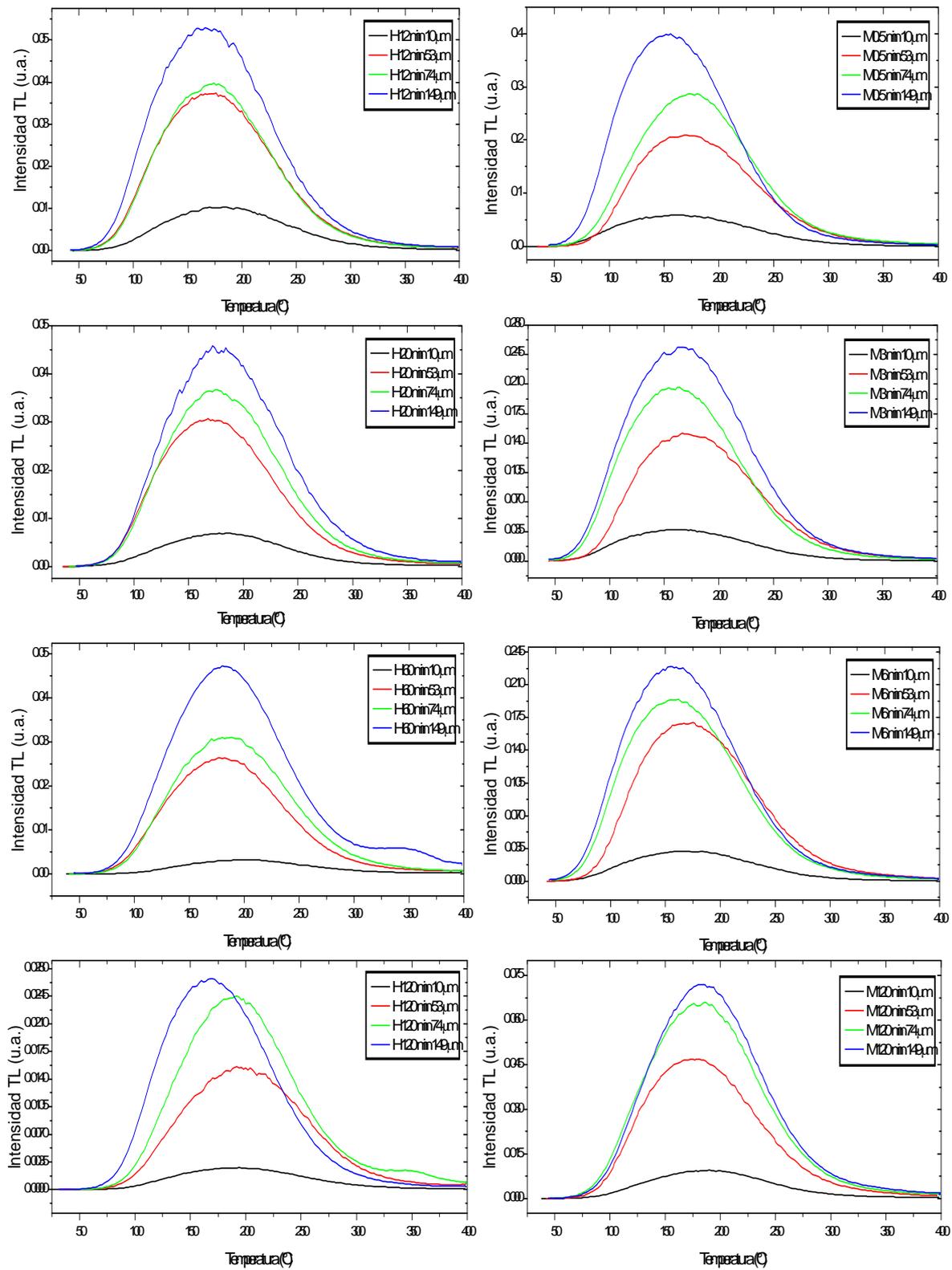


Figura 35. Curvas de brillo de poliminerales de Hierbabuena y Manzanilla durante el decaimiento UV. Varios tiempos y tamaños de partícula de 10, 53, 74 y 149 μm.

Hierbabuena			Manzanilla		
Tiempo (min)	Respuesta TL (μC)	Pérdida TL (%)	Tiempo (min)	Respuesta TL (μC)	Pérdida TL (%)
0	1.935	0	0	5.894	0
0.5	1.701	12.09	0.5	4.378	25.72
1.5	1.412	27.03	1.5	2.950	49.94
4	1.163	39.89	3	2.661	54.85
6	1.050	45.74	6	2.277	61.37
12	0.7288	62.33	15	1.726	70.71
20	0.4753	75.43	30	1.402	76.21
60	0.2308	88.07	45	0.9437	83.99
70	0.2199	88.63	90	0.8078	86.29
120	0.2008	89.62	120	0.6456	89.05
180	0.1847	90.45	180	0.5764	90.22
240	0.1756	90.92	240	0.5218	91.14

Tabla 14. Desvanecimiento de la señal TL de los poliminerales ($10 \mu\text{m}$) expuestas a la luz UV. Las muestras inicialmente fueron irradiadas a 10 kGy.

Hierbabuena			Manzanilla		
Tiempo (min)	Respuesta TL (μC)	Pérdida TL (%)	Tiempo (min)	Respuesta TL (μC)	Pérdida TL (%)
0	4.61	0	0	14.64	0
0.5	3.869	16.1	0.5	14.11	3.62
1.5	3.29	28.63	1.5	10.4	28.96
4	3.959	14.12	3	10.28	29.78
6	2.48	46.20	6	11.29	22.88
12	2.488	46.03	15	7.741	47.12
20	2.015	56.29	30	8.535	41.70
60	1.727	62.54	45	6.924	52.70
70	1.653	64.14	90	5.812	60.30
120	1.072	76.75	120	3.045	79.20
180	0.983	78.68	180	2.716	81.45
240	0.688	85.07	240	1.801	87.70

Tabla 15. Desvanecimiento de la señal TL de los poliminerales de $53 \mu\text{m}$ bajo luz UV, inicialmente fueron irradiados a 10 kGy.

Hierbabuena			Manzanilla		
Tiempo (min)	Respuesta TL (μC)	Pérdida TL (%)	Tiempo (min)	Respuesta TL (μC)	Pérdida TL (%)
0	4.208	0	0	19.75	0
0.5	3.624	13.88	0.5	18.59	5.87
1.5	3.323	21.03	1.5	18.76	5.01
4	2.782	33.89	3	13.49	31.70
6	2.798	33.51	6	12.68	35.80
12	2.528	39.92	15	12.54	36.51
20	2.376	43.53	30	9.75	50.63
60	2.058	51.09	45	8.776	55.56
70	1.563	62.85	90	7.824	60.38
120	1.598	62.02	120	4.257	78.44
180	1.134	73.05	180	4.022	79.63
240	0.9329	77.83	240	3.026	84.68

Tabla 16. Desvanecimiento de la señal TL de los poliminerales de 74 μm , expuestos a luz UV, inicialmente fueron irradiados a 10 kGy.

Hierbabuena			Manzanilla		
Tiempo (min)	Respuesta TL (μC)	Pérdida TL (%)	Tiempo (min)	Respuesta TL (μC)	Pérdida TL (%)
0	6.425	0	0	12.15	0
0.5	5.196	19.13	0.5	25.31	-108.31
1.5	3.151	50.96	1.5	21.09	-73.58
4	3.984	37.99	3	17.23	-41.81
6	3.581	44.26	6	14.87	-22.39
12	3.533	45.01	15	9.955	18.06
20	3.005	53.23	30	9.098	25.12
60	3.203	50.15	45	9.648	20.59
70	2.599	59.55	90	4.657	61.67
120	1.657	74.21	120	4.552	62.53
180	1.103	82.83	180	3.243	73.31
240	0.5578	91.32	240	2.492	79.49

Tabla 17. Desvanecimiento de la señal TL de los poliminerales de 149 μm expuestos a la luz UV, inicialmente irradiados a 10 kGy.

10. Decaimiento de la Señal TL de 10 μm de Hierbabuena y Manzanilla en Almacenamiento

Se realizó un seguimiento del decaimiento de la señal TL en almacenamiento guardando los poliminerales irradiados en condiciones normales de temperatura y en oscuridad protegiéndolos de cualquier exposición a la luz. Las muestras de 10 μm fueron inicialmente irradiadas a 10 kGy, y permanecieron hasta un periodo de 95 días en condiciones de almacenamiento oscuro y temperatura ambiente (21 °C). La respuesta TL disminuye conforme pasan los días, pero menos evidente que en el caso de la exposición con luz UV, pues existe recuperación de la señal TL en los primeros 40 días, con mayor recuperación para la Manzanilla (Figura 36). La recuperación de la señal, en principio, se debe principalmente a los componentes como el cuarzo y feldespatos que componen a los poliminerales, así también las diferentes impurezas^{13, 40} que contienen presumiblemente y que es trabajo en desarrollo. En los tres primeros días la señal TL se pierde en igual proporción en ambas muestras, aunque la señal de la Manzanilla decae más rápido (Tabla 18) que la Hierbabuena en los días posteriores, de manera similar como ocurrió en el decaimiento con luz UV, tal comportamiento indica la existencia de trampas superficiales en los poliminerales de la Manzanilla que originan las pérdidas apreciables de la señal TL.

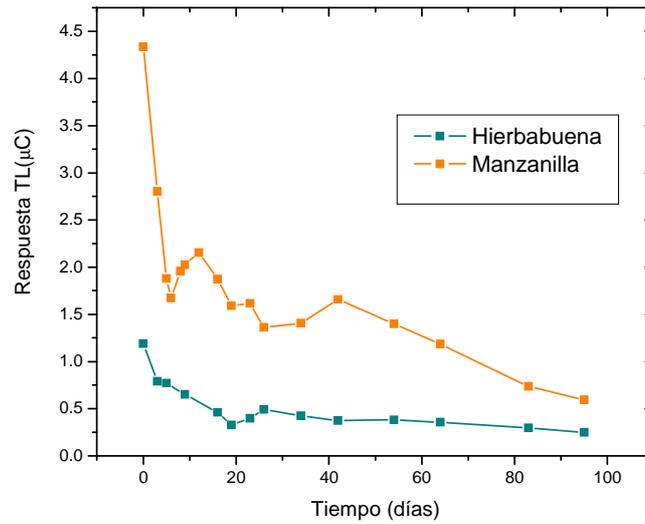


Figura 36. Comparación del decaimiento de la señal TL entre Hierbabuena y Manzanilla irradiadas inicialmente a 10 kGv. Tamaño de partícula de 10 μ m.

Hierbabuena			Manzanilla		
Tiempo (Días)	Respuesta TL (μ C)	Pérdida TL (%)	Tiempo (Días)	Respuesta TL (μ C)	Pérdida TL (%)
0	1.189	0	0	4.337	0
3	0.7875	33.77	3	2.805	35.32
5	0.7695	35.28	5	1.878	56.69
9	0.6517	45.19	6	1.674	61.40
16	0.4585	61.44	8	1.956	54.89
19	0.3257	72.61	9	2.027	53.26
23	0.3972	66.59	12	2.152	50.38
26	0.4938	58.47	16	1.872	56.83
34	0.422	64.51	19	1.589	63.36
42	0.3748	68.48	23	1.616	62.74
54	0.3812	67.94	26	1.363	68.57
64	0.3549	70.15	34	1.405	67.60
83	0.2945	75.23	42	1.657	61.79
95	0.2500	78.97	54	1.399	67.74
			64	1.186	72.65
			83	0.7335	83.09
			95	0.5951	86.29

Tabla 18. Pérdida de la señal TL de los poliminerales de las muestras almacenadas en condiciones de temperatura ambiente y oscuridad. Las muestras de 10 μ m inicialmente fueron irradiadas a 10 kGy.

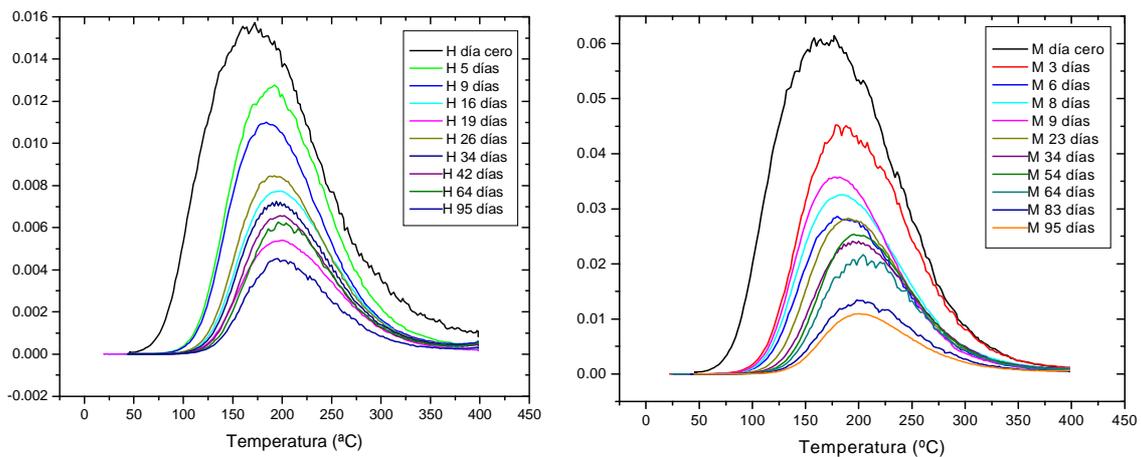


Figura 37. Decaimiento de las curvas de brillo de Hierbabuena y Manzanilla en días. Tamaño de partícula 10 μm .

Las recuperaciones en la respuesta TL a la dosis que exhibe el decaimiento de la Figura 36 principalmente en la Manzanilla se refleja también en las curvas de brillo de ambas muestras (Figura 37), donde el aumento en las señales en los primeros 40 días se puede deber en buena parte a la transferencia de cargas (electrones libres y huecos) de nivel de energía menor a mayor, esto es cargas de nivel superficial a niveles más profundos donde las recombinaciones pueden aumentar la intensidad TL generando una mayor respuesta de la señal termoluminiscente de las muestras, y a mayor tiempo en días tales cargas superficiales se agotan lográndose cierto equilibrio y las señales ya no se recuperan generándose un comportamiento de decaimiento esperado; disminuye la intensidad TL y respuesta durante el tiempo de almacenamiento. La parte interesante es que todavía hasta 95 días las muestras de Hierbabuena y Manzanilla son detectables por el fenómeno de termoluminiscencia.

11. Parámetros Cinéticos del Decaimiento TL de las Muestras Bajo Luz UV y Almacenamiento en Días.

Una comparación del decaimiento TL en almacenamiento de días, de la Hierbabuena y Manzanilla (tamaños de 10 μm), se encontró que la Hierbabuena perdió el 50% de la señal TL en los primeros 9 días mientras que la Manzanilla lo hizo a los 12 días, sin embargo al final de 95 días la Hierbabuena perdió 78% y la Manzanilla a 83 días logró 83% de pérdida (Tabla 18). Sin embargo, ambas muestras son detectables aún en esos porcentajes.

En el caso de la Hierbabuena la energía de activación correspondiente al 50% durante el almacenamiento fue de 1.14 eV y 1.10 eV (Tabla 19) para la Manzanilla, recordando que existe mayor porcentaje de cuarzo en la Hierbabuena cuyas trampas son también de alta energía. Los valores de la energía de activación E correspondiente al período de almacenamiento en oscuridad fueron mayores a los valores encontrados para el caso del fading provocado con luz UV, así cuando las muestras habían perdido 50% de la señal TL, la Hierbabuena tenía 0.919 eV y la Manzanilla 0.788 eV (Tabla 19) y al cabo de 4 horas de iluminación UV los valores de la energía fueron similares a los encontrados en 95 días, lo que indica que las trampas profundas son responsables de las señales TL remanentes aún en la Hierbabuena y Manzanilla.

En el caso de otros tamaños de partícula (53, 74 y 149 μm), cuando ambas muestras habían perdido la mitad de la señal TL en UV, sus valores de la energía de activación E fueron menores comparadas con el mismo porcentaje de pérdida de las muestras en almacenamiento en oscuridad de los tamaños de 10 μm ; lo que indica que cuando la muestra es iluminada con luz UV se habían excitado y se causó recombinación de

trampas superficiales o menos profundas, pero en almacenamiento la temperatura ambiente (21-22°C) fue responsable de la inestabilidad de las trampas para que se recombinaran, por lo que los valores de las señales TL en almacenamiento pueden ser mayores a los generados por UV. Una versión cualitativa del comportamiento del decaimiento (inicial, intermedio y final) se observa en la figura 38. En el decaimiento en días, se observó mayor pendiente aún para el decaimiento TL inicial. Para el caso de los diferentes tamaños de partícula, el decaimiento TL provocado por luz UV se observó más rápido para el tamaño de 53 µm.

Tamaño de partícula (µm)	Tiempo (días)	Hierbabuena			Tiempo (días)	Manzanilla		
		E (eV)	T _{max} (°C)	S (s ⁻¹)		E (eV)	T _{max} (°C)	S (s ⁻¹)
10	3	1.02	459	2.43*10 ¹²	3	1.06	453	1.01*10 ¹³
10	9	1.14	457	6.44*10 ¹³	12	1.10	467	1.19*10 ¹³
10	95	0.794	469	3.9*10 ⁹	83	0.927	471	1.01*10 ¹¹
	Tiempo (min)	E (eV)	T _{max} (°C)	S (s ⁻¹)	Tiempo (min)	E (eV)	T _{max} (°C)	S (s ⁻¹)
149	20	0.991	445	2.65*10 ¹²	90	0.883	455	8.15*10 ¹⁰
74	60	0.994	461	1.09*10 ¹²	30	0.989	441	3.23*10 ¹²
53	20	0.978	441	2.39*10 ¹²	45	1.06	460	6.51*10 ¹²
10	0.5	0.774	429	1.65*10 ¹⁰	0.5	0.741	437	4.32*10 ⁹
10	6	0.919	447	3.35*10 ¹¹	3	0.788	435	1.78*10 ¹⁰
10	240	0.919	471	8.94*10 ¹⁰	240	0.984	467	5.94*10 ¹¹

Tabla 19. Parámetros cinéticos para el decaimiento de la señal TL entre Hierbabuena y Manzanilla en almacenamiento por días y con luz UV.

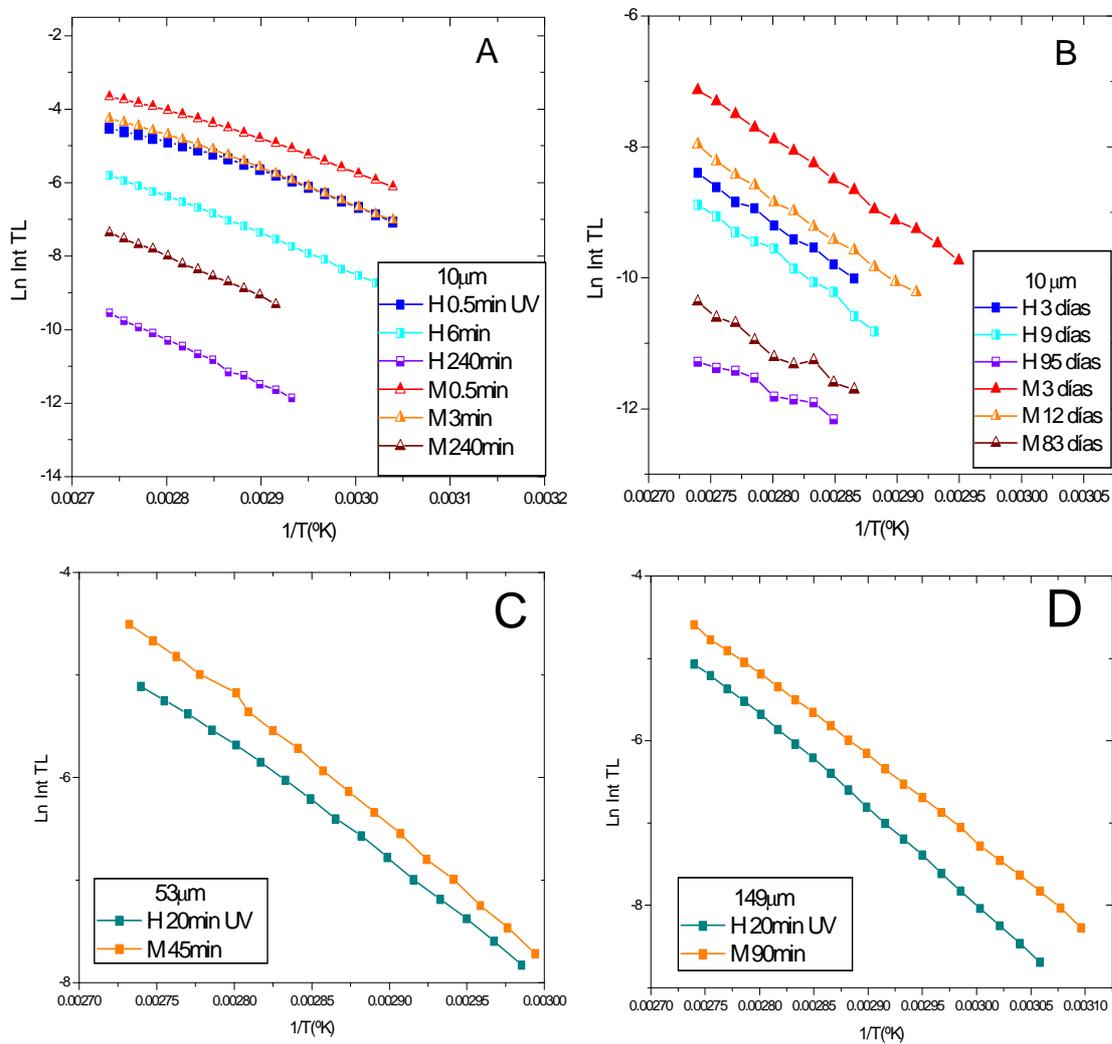


Figura 38. Comparación de la variación de Energía entre poliminerales de Hierbabuena y Manzanilla irradiados inicialmente a 10 KGy para diferentes tamaños de partícula.

- A) Tamaño de partícula 10 μm, comparando tiempos al inicio de la exposición a la luz UV, cuando la Intensidad TL a disminuido aproximadamente en un 50% y alrededor del 90%.
- B) Tamaño de partícula 10 μm. Decaimiento de la Intensidad TL en almacenamiento comparando en tiempos inicial, intermedio y final.
- C) Tamaño de partícula 53 μm, al decaer el 50% la Intensidad TL
- D) Tamaño de partícula 149 μm, al decaer el 50% la Intensidad TL

12. Desvanecimiento de la señal TL a altas temperaturas

Al analizar el desvanecimiento o fading provocado por UV y en almacenamiento, una de las inquietudes fue si el desvanecimiento TL podría provocarse por el mismo mecanismo de desatrapamiento y cómo variarían los valores de los parámetros cinéticos asociados a las trampas que normalmente retienen a los defectos como cargas.

Se eligió el tamaño de polimineral de 149 μm , por tener la señal más intensa, y se analizó el comportamiento de la pérdida de la señal TL de los poliminerales después de irradiarse inicialmente a 1.5 kGy. Las muestras se sometieron a un calentamiento con tres diferentes y altas temperaturas, 50 °C, 120 °C y 180 °C, en la primera temperatura se espera borrar las trampas superficiales, a 120 °C se borraría el 25 % de la curva de brillo obtenida a 1.5 kGy, y a 180 °C se tendrá borrado la mitad de la curva de brillo inicial para así analizar el efecto de la temperatura en las señales TL.

La señal TL de la Manzanilla sometida a una temperatura de 50 °C disminuye más rápido que la de Hierbabuena (Figura 39, Tabla 20), de manera similar ocurrió en el decaimiento con luz UV y la presentada por el almacenamiento en días. Al inicio de la curva del decaimiento TL el polimineral de la Manzanilla presenta (como en los casos anteriores de decaimiento), cierta recuperación como si fuera un decaimiento anómalo en la respuesta para después continuar de manera esperada la pérdida TL. Esto indica que las trampas que liberan a las cargas o defectos siguen siendo de la misma naturaleza y su papel en el decaimiento por cualquier método de desvanecimiento TL sigue siendo el mismo. Aunque no se puede asegurar que el mecanismo de recombinación sea exactamente el mismo, siendo un mecanismo complejo de explicar

en esta tesis, sin embargo las trampas que retienen a los defectos o cargas normalmente diremos que se recombinan mediante la estimulación térmica de donde obtenemos las señales TL que dependerán de las dosis correspondientes y el tamaño de partícula de la muestra y desde luego de las proporciones en porcentajes del cuarzo, plagioclasa y horblenda que están presentes en ambos tipos de muestras.

Por su lado, la hierbabuena sigue un desvanecimiento TL sin anomalía en cuanto a la recuperación de la señal, aunque en menor intensidad (Figura 40), presentando una pérdida de 55 % de la señal TL mientras que la Manzanilla llega a 46 % de desvanecimiento (Tabla 20), ambas al cabo de 4 horas de calentamiento con temperatura de 50 °C .

Al aumentar la temperatura a 120 °C para el calentamiento de los poliminerales de 149 µm de la Hierbabuena y Manzanilla y ambos expuestos previamente a 1.5 kGy, se observa que la respuesta TL de la Hierbabuena (Figura 40) presenta una pérdida mayor de la señal TL comparada con la Manzanilla ya que tuvo una pérdida del 40 %, que contrasta con 22 % de la Manzanilla (Tabla 21). Las curvas del decaimiento TL de la manzanilla al cabo de 4 horas muestran una pérdida más rápida (90 %) a diferencia de la hierbabuena (81 %).

Al exponer las muestras a mayor temperatura (180 °C) el decaimiento TL de la Hierbabuena es más rápida su pérdida (52 %) al inicio del calentamiento mientras que la Manzanilla su decaimiento es menor (36 %) (Tabla 22). Al cabo de 2 horas el decaimiento se mantiene prácticamente constante (Figura 41). Después de 4 horas la pérdida de las señales TL son similares (95 %) en ambas muestras.

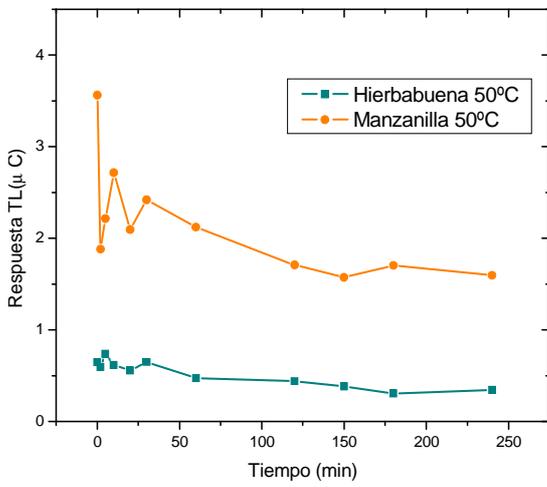


Figura 39. Decaimiento TL de Hierbabuena y Manzanilla irradiadas a 1.5 kGy. Horneado a 50 °C. Partícula de 149 μm.

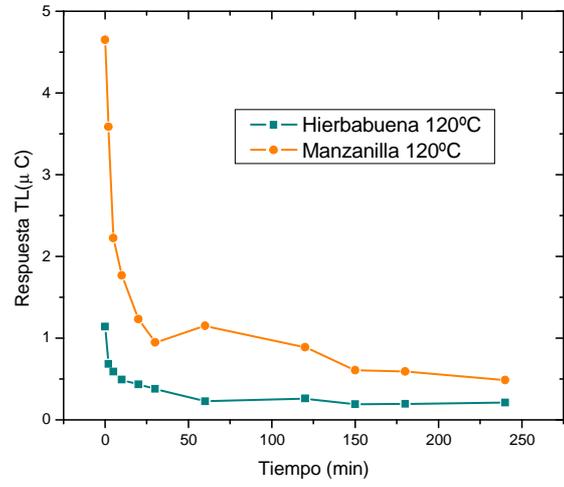


Figura 40. Decaimiento de Hierbabuena y Manzanilla irradiadas a 1.5 k Gy. Horneado a 120 °C. Partícula de 149 micras.

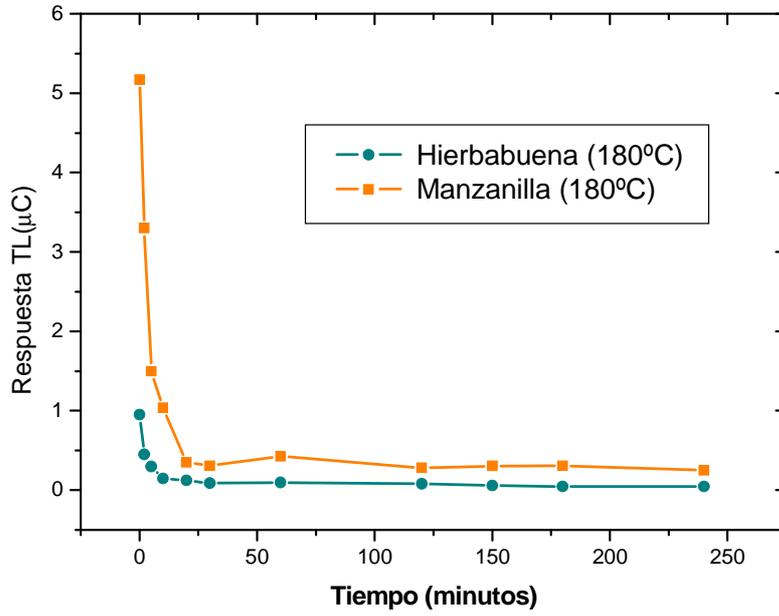


Figura 41. Decaimiento TL de Hierbabuena y Manzanilla irradiadas a 1.5 k Gy. Horneado de 180 °C. Partícula de 149 μm.

Hierbabuena			Manzanilla		
Tiempo (min)	Respuesta TL (μC)	Pérdida TL (%)	Tiempo (min)	Respuesta TL (μC)	Pérdida TL (%)
0	0.6464	0	0	3.562	0
2	0.5938	8.14	2	1.880	47.22
5	0.7383	-14.22	5	2.215	37.81
10	0.6164	4.64	10	2.716	23.75
20	0.5564	13.92	20	2.093	41.24
30	0.6487	-0.35	30	2.418	32.12
60	0.4747	26.56	60	2.122	40.43
120	0.4389	32.10	120	1.709	52.02
150	0.3843	40.55	150	1.573	55.84
180	0.3054	52.75	180	1.704	52.16
240	0.3447	46.67	240	1.596	55.19

Tabla 20. Pérdida de la señal TL para Hierbabuena y Manzanilla con un tratamiento de horneado a 50 °C.

Hierbabuena			Manzanilla		
Tiempo (min)	Respuesta TL (μC)	Pérdida TL (%)	Tiempo (min)	Respuesta TL (μC)	Pérdida TL (%)
0	1.140	0	0	4.650	0
2	0.6818	40.19	2	3.585	22.90
5	0.5907	48.18	5	2.222	52.21
10	0.4911	56.92	10	1.766	62.02
20	0.4312	62.17	20	1.231	73.53
30	0.3806	66.61	30	0.9476	79.62
60	0.2264	80.14	60	1.149	75.29
120	0.2602	77.17	120	0.8863	80.94
150	0.1901	83.32	150	0.6062	86.96
180	0.193	83.07	180	0.5901	87.31
240	0.2107	81.52	240	0.486	89.55

Tabla 21. Pérdida de la señal TL para Hierbabuena y Manzanilla con un tratamiento de horneado a 120°C.

Hierbabuena			Manzanilla		
Tiempo (min)	Respuesta TL (μC)	Pérdida TL (%)	Tiempo (min)	Respuesta TL (μC)	Pérdida TL (%)
0	0.9505	0	0	5.173	0
2	0.4508	52.57	2	3.299	36.22
5	0.2988	68.56	5	1.499	71.02
10	0.1488	84.34	10	1.038	79.93
20	0.1257	86.77	20	0.3523	93.19
30	0.0888	90.66	30	0.3096	94.01
60	0.09741	89.75	60	0.4262	91.76
120	0.08236	91.33	120	0.2831	94.53
150	0.05673	94.03	150	0.3034	94.13
180	0.04697	95.06	180	0.3087	94.03
240	0.04658	95.10	240	0.2506	95.15

Tabla 22. Pérdida de la señal TL para Hierbabuena y Manzanilla con un tratamiento de horneado a 180°C.

A la temperatura de calentamiento de 50 °C las curvas de brillo conservan la misma estructura y solo muestran disminución en intensidad TL (Figura 42), lo que indica que en general solo ocurren recombinaciones de las trampas menos profundas.

Las curvas de brillo (Figura 43) de ambas muestras para la temperatura de calentamiento de 120 °C, presentan un corrimiento en cada una de ellas hacia la derecha aún en tiempos de exposiciones cortos entre 2 -30 minutos, así también presentan disminución en las intensidades TL. A mayor tiempo de calentamiento a 120 °C el efecto es similar en el corrimiento de las curvas de brillo, lo cual no se presentó en el tratamiento de 50 °C. El corrimiento significa que a esta temperatura de 120 °C existe una recombinación efectiva de los defectos y cargas en los niveles de energía mas cercanos a la banda de conducción del sólido mineral generando un desplazamiento de

las curvas de brillo hacia mayor temperatura, lo que finalmente a una temperatura mayor las trampas se van recombinando con un tiempo de exposición menor.

Las curvas de brillo a 180 °C de calentamiento (Figura 44) exhiben un corrimiento muy apreciable hacia temperaturas mayores con una fuerte disminución de la intensidad TL aún más acentuado para la Manzanilla, siendo posible su detección aún hasta 240 minutos de calentamiento, esto indica que hasta este tiempo de calentamiento es posible identificar aún las muestras irradiadas.

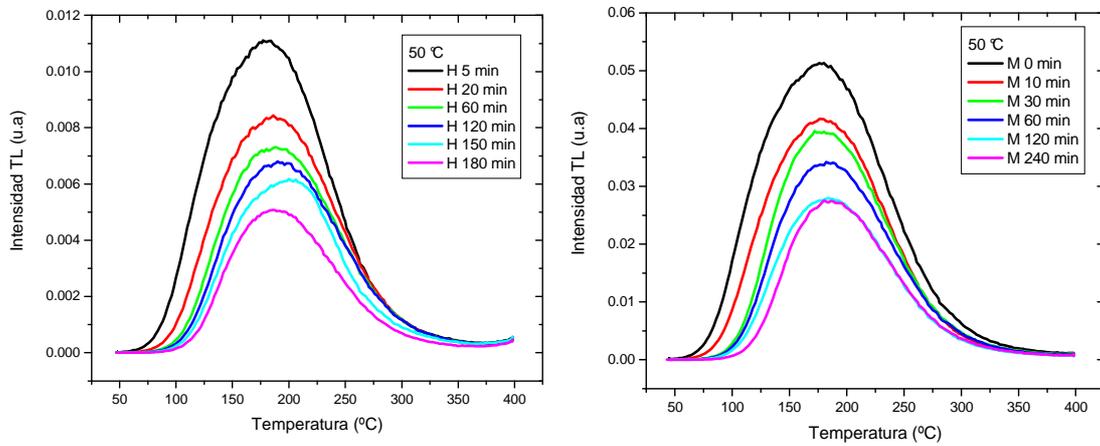


Figura 42. Curvas de brillo de Hierbabuena y Manzanilla irradiadas inicialmente a 1.5 kGy. Tamaño de partícula de 149 μm . Horneado a 50 °C.

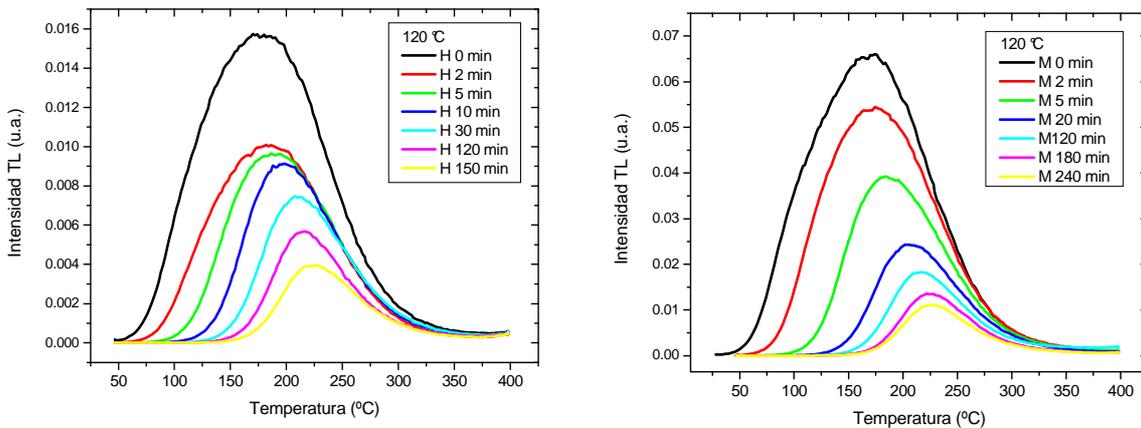


Figura 43. Curvas de brillo de Hierbabuena y Manzanilla irradiadas inicialmente a 1.5 kGy. Tamaño de partícula de 149 μm . Horneado a 120 °C.

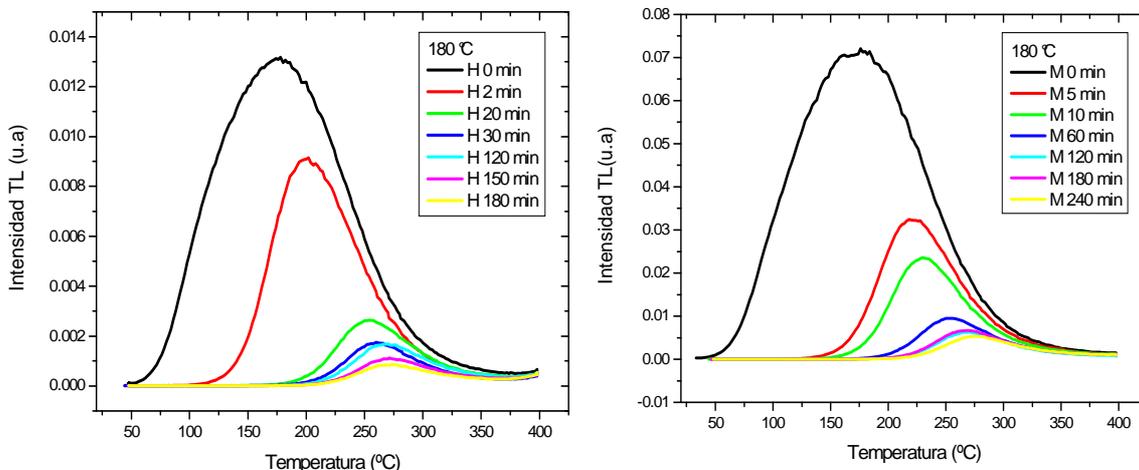


Figura 44. Curvas de brillo de Hierbabuena y Manzanilla irradiadas inicialmente a 1.5 kGy. Tamaño de partícula de 149 μm . Horneado a 180 $^{\circ}\text{C}$.

13. Variación de los Parámetros Cinéticos con el Aumento de la Temperatura

Se calcularon los parámetros cinéticos (E y s) y la energía de desatrapamiento para cada una de las muestras que fueron irradiadas a 1.5 kGy y posteriormente sometidas a un horneado con las tres diferentes temperaturas. Para esto se eligieron las seis mejores curvas de brillo de Hierbabuena y de Manzanilla para cada temperatura. Para la temperatura de 50 $^{\circ}\text{C}$ se eligieron las curvas de brillo de la Figura 42; para la temperatura de 120 $^{\circ}\text{C}$ se consideraron las curvas de la Figura 43; y para 180 $^{\circ}\text{C}$ fueron de la Figura 44.

Para el cálculo de los parámetros cinéticos se utilizó el Método de Levantamiento Inicial, de donde se tienen las rectas para cada curva de brillo obtenidas para cada temperatura y distintos tiempos de calentamiento, éstas se muestran en las Figuras 45, 46 y 47. En todos los casos se tiene una pendiente negativa indicando la pérdida de la intensidad TL. En las Tablas 23, 24 y 25 se exponen los valores de los parámetros

cinéticos calculados para cada curva de brillo, se puede percibir que los valores de la energía E varían dependiendo de los valores de la temperatura de las trampas, lo cual se ve reflejado también en los valores del parámetro cinético s . Para 50 °C de calentamiento el parámetro de frecuencia varía entre 10^{10} a 10^{13} s^{-1} para la Hierbabuena (Tabla 23), mientras que la Manzanilla los valores de s están entre 10^{11} a 10^{13} s^{-1} . Sin embargo cuando se aumentó la temperatura de calentamiento a 120 °C, la energía E de la Hierbabuena aumentó sus valores conforme aumentó la temperatura asociada a las trampas y el tiempo de calentamiento, comportamiento similar se apreció en la Manzanilla. En el primer caso el factor de frecuencia se promedió cercano a 10^{16} s^{-1} , y entre 10^{10} a 10^{17} s^{-1} para la Manzanilla (Tabla 24). Para el mayor calentamiento, 180 °C en ambas muestras los poliminerales presentaron un comportamiento de aumento en general en los valores de la energía de activación E que son mayores a los encontrados con UV y almacenamiento en oscuridad en días, mientras que los valores del parámetro s se ubicaron en dos valores 10^{11} y 10^{13} s^{-1} para Hierbabuena. Para la Manzanilla ocurrieron el parámetro s estuvo entre 10^{10} y 10^{13} s^{-1} (Tabla 25). En general se puede decir, que conforme aumentó la temperatura de calentamiento, 50, 120 y 180 °C, la energía promedio E en ambas muestras aumentó lentamente. Los valores de E siempre fueron mayores a los encontrados para los otros decaimientos provocados por UV y almacenamiento a temperatura ambiente. Los valores altos de E obtenidos a alta temperaturas (50, 120 y 180 °C) indican que los minerales que componen a las muestras de Hierbabuena y Manzanilla poseen trampas profundas que bajo excitación térmica se ven involucrados en las recombinaciones de los defectos liberándose de las trampas generando un valor alto para la energía de activación correspondiente.

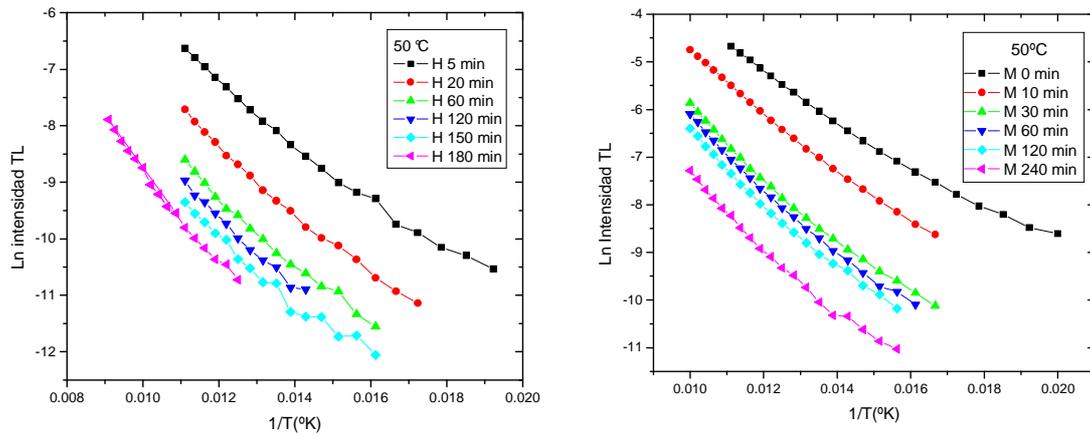


Figura 45. Evolución de la intensidad TL de Hierbabuena y Manzanilla a distintos tiempos. Dosis de 1.5 kGy. Partícula de 149 μm . Horneado a 50 $^{\circ}\text{C}$.

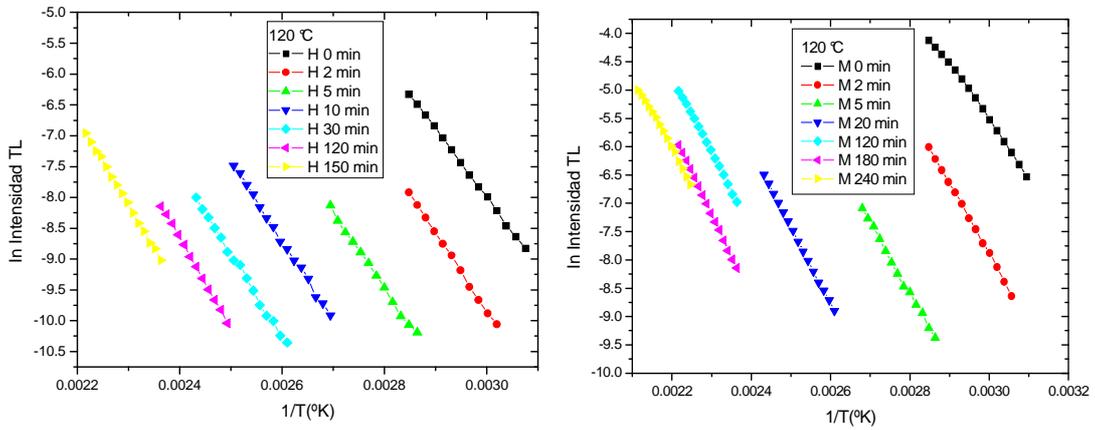


Figura 46. Evolución de la intensidad TL de Hierbabuena y Manzanilla a distintos tiempos. Dosis de 1.5 kGy. Partícula de 149 μm . Horneado a 120 $^{\circ}\text{C}$.

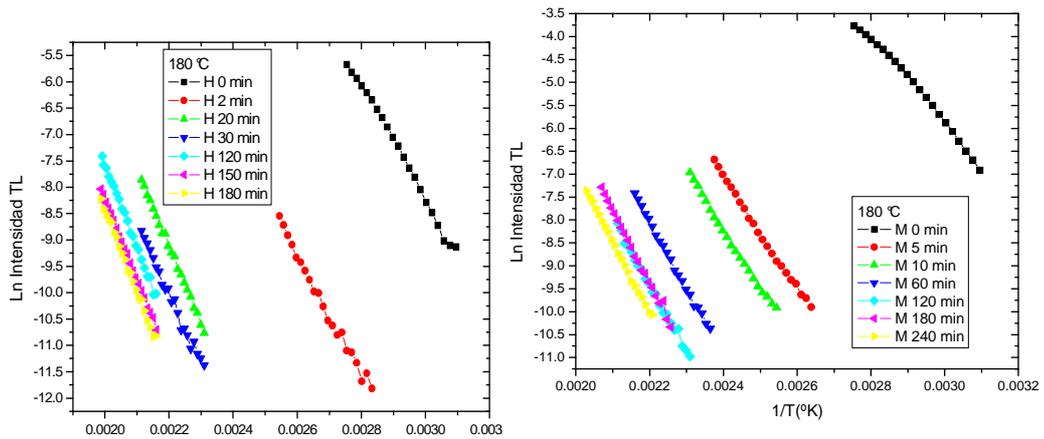


Figura 47. Evolución de la intensidad TL de Hierbabuena y Manzanilla a distintos tiempos. Dosis de 1.5 kGy. Partícula de 149 μm . Horneado a 180 $^{\circ}\text{C}$.

Tiempo (min)	Hierbabuena			Tiempo (min)	Manzanilla		
	T _{max} (°K)	Energía (eV)	s (s ⁻¹)		T _{max} (°K)	Energía (eV)	s (s ⁻¹)
5	450	1.055	1.08*10 ¹³	0	449	0.961	8.97*10 ¹¹
20	459	1.022	2.48*10 ¹²	10	449	1.091	3.05*10 ¹³
60	463	1.035	2.73*10 ¹²	30	445	1.046	1.21*10 ¹³
120	463	0.895	7.12*10 ¹⁰	60	461	1.069	7.73*10 ¹²
150	473	0.87	2.21*10 ¹⁰	120	457	1.090	1.78*10 ¹³
180	459	0.991	1.08*10 ¹²	240	453	1.074	1.46*10 ¹³

Tabla 23. Parámetros cinéticos (E y s) de Hierbabuena y Manzanilla (1.5 kGy), temperatura de horneado de 50 °C.

iempo (min)	Hierbabuena			Tiempo (min)	Manzanilla		
	T _{max} (°K)	Energía (eV)	s (s ⁻¹)		T _{max} (°K)	Energía (eV)	s (s ⁻¹)
0	170	0.959	9.62*10 ¹⁴	0	174	0.849	1.68*10 ¹³
2	182	1.005	1.77*10 ¹⁵	2	174	1.038	1.00*10 ¹⁶
5	186	1.066	9.93*10 ¹⁵	5	184	1.051	7.01*10 ¹⁵
10	198	1.114	1.86*10 ¹⁶	20	204	1.170	6.78*10 ¹⁶
30	208	1.157	3.29*10 ¹⁶	120	216	1.160	2.00*10 ¹⁰
120	216	1.217	1.15*10 ¹⁷	180	222	1.290	6.55*10 ¹⁷
150	228	1.215	4.25*10 ¹⁶	240	226	1.090	1.14*10 ¹⁵

Tabla 24. Parámetros cinéticos (E y s) de Hierbabuena y Manzanilla (1.5 kGy), temperatura de horneado de 120 °C.

Tiempo (min)	Hierbabuena			Tiempo (min)	Manzanilla		
	T _{max} (°K)	Energía (eV)	s (s ⁻¹)		T _{max} (°K)	Energía (eV)	s (s ⁻¹)
0	451	0.935	4.30*10 ¹¹	0	449	0.804	1.37*10 ¹⁰
2	475	0.967	2.43*10 ¹¹	5	491	1.054	9.08*10 ¹¹
20	527	1.265	1.72*10 ¹³	10	503	1.01	1.49*10 ¹²
30	533	1.143	8.36*10 ¹¹	60	525	1.26	1.73*10 ¹³
120	543	1.353	5.21*10 ¹³	120	543	1.244	4.80*10 ¹²
150	544	1.328	2.79*10 ¹³	180	543	1.367	7.10*10 ¹³
180	547	1.347	3.79*10 ¹³	240	549	1.342	3.06*10 ¹³

Tabla 25. Parámetros cinéticos (E y s) de Hierbabuena y Manzanilla (1.5 kGy), temperatura de horneado de 180 °C.

14. Curvas de Estabilidad de las Señales Durante el Decaimiento TL

Los decaimientos TL observados que fueron ya analizados y generados en distintas condiciones ambientales (luz UV, almacenamiento en días y alta temperatura de horneado); mostraron en general similar comportamiento, sin embargo, los porcentajes del decaimiento los hacen distintos indicando que las recombinaciones ocurren más rápidamente en el caso de temperatura de horneado. Este hecho llevó a analizar la estabilidad de las señales TL del decaimiento provocado bajo luz UV, almacenamiento en días, y el fading de altas temperaturas de horneado de las muestras. El análisis permitiría identificar la región de la meseta o plateau cuya curva de estabilidad puede indicar si el tratamiento térmico o de horneado generarían trampas más estables en este tipo de minerales que pueden ser de interés para dosimetría termoluminiscente.

La determinación de la estabilidad TL se encontró haciendo el cociente de los valores de TL_f/TL_0 donde TL_f es el valor TL obtenido para cada dosis impartida y TL_0 es el valor de la TL inicial correspondiente a 10 kGy como referencia.

En el caso del horneado de los poliminerales, se eligieron temperaturas 50, 120 y 180 °C de horneado para los minerales a distintos intervalos de tiempo, considerando que en esas temperaturas se tienen una distribución de trampas capaces de generar las curvas de brillo mostradas para la Hierbabuena y Manzanilla en la sección 12 del decaimiento de las señales TL debidas a alta temperatura, y a 180 °C se tiene el máximo de las curvas de brillo por lo que es interesante analizar cómo depende la estabilidad TL de esta temperatura alta de horneado.

Los resultados de la Hierbabuena con tamaño de partícula 10 μm (Figura 48) muestran que la estabilidad de las señales se mantiene en los primeros 20 minutos de exposición con luz UV. A mayor tiempo de iluminación, 60 - 240 minutos, las curvas de la estabilidad TL se ven similares y han perdido el "plateau" o la meseta que indicaba que las señales TL mantenían cierta estabilidad bajo la excitación UV. Las dos últimas curvas de estabilidad en la Figura 48-B muestran buena similitud entre ellas indicando que a ese tiempo de iluminación solo han quedado las trampas más profundas que serían difíciles de recombinar mediante luz UV por tratarse de trampas que requieren de mayor energía que UV para lograr la recombinación.

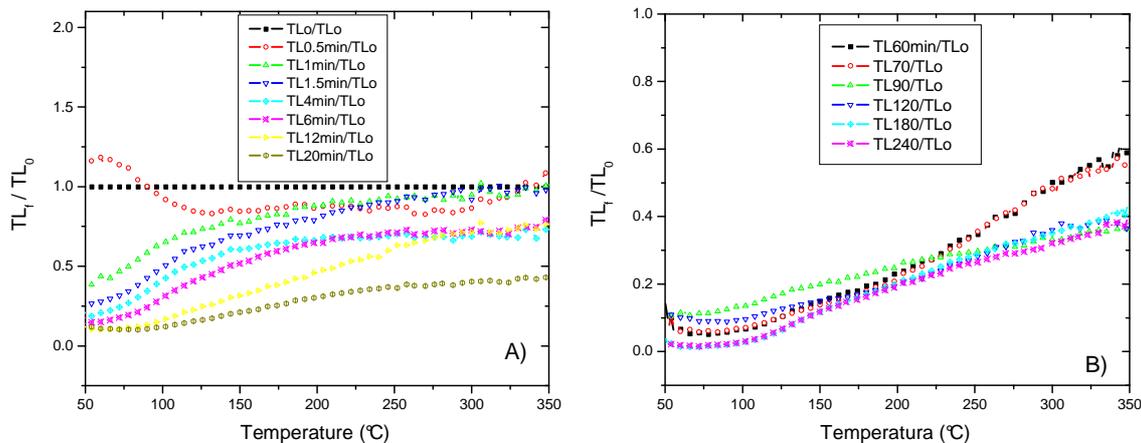


Figura 48. Curvas de estabilidad TL de Hierbabuena. (10 μm) A) De 0.5 hasta 20 minutos expuesta a luz UV. B) De 60 a 240 minutos.

Cuando las muestras son almacenadas durante días, todas las señales de estabilidad TL se mostraron estables desde 125 – 250 °C (Figura 49) donde la meseta todavía existe aunque con una región menos prolongada que las mostradas por UV donde se notan desde 100 – 325 °C para los primeros 20 minutos. El comportamiento de la estabilidad en la región 125 – 250 °C de la Figura 49, hace suponer que las recombinaciones pueden ocurrir gracias a la existencia de una posible distribución continua de trampas como en el modelo propuesto por Favalli y colaboradores^{50, 51} de menor a mayor energía que permite que ocurran las recombinaciones a temperatura ambiente lo cual tiende a complicarse en el caso con luz UV donde el alargamiento de la región de la meseta es favorecido por la excitación adicional por la luz UV aún cuando solo se excite superficialmente, pero da lugar a un mecanismo de recombinación inicial muy probablemente con el desatrapamiento de cargas superficiales en los poliminerales para enseguida continuar la recombinación iniciada gracias a la migración de los pares de defectos generados por la radiación (tales como impureza con vacancia o huecos), y finalmente lograr la emisión termoluminiscente.

Un comportamiento similar, plateau alargado, se presentó cuando los poliminerales de la Hierbabuena fueron horneados a 50 °C (Figura 50), la región de la meseta estuvo de 70-300°C, similar al que se presentó con UV hasta 20 minutos. Esta región alargada implica que a 50 °C se han eliminado trampas superficiales o las menos profundas que pudieran contribuir como un decaimiento anómalo y que puede variar la región lineal de la respuesta TL. Este aspecto es interesante y se está iniciando su evaluación para determinar esa influencia en la emisión TL de la Hierbabuena.

Cuando se aumentó la temperatura de horneado a 120 °C (Figura 50) en los dos primeros minutos, la región inicial de la meseta se corrió a temperatura mayor (150 °C) pero con una disminución apreciable de la intensidad TL en aproximadamente 28 %. A esta alta temperatura 120 °C de horneado se han re combinado una gran cantidad de trampas y la región de plateau hasta 300 °C muestra que aún existen trampas muy estables a 120 °C de horneado.

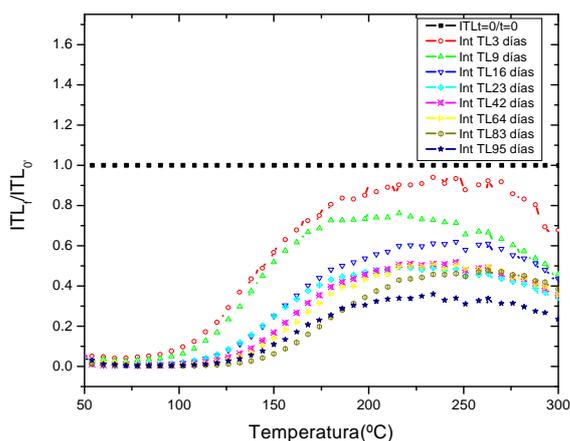


Figura 49. Curvas de estabilidad TL de Hierbabuena, 10 μm, dosis inicial 10 kGy, durante Almacenamiento en días.

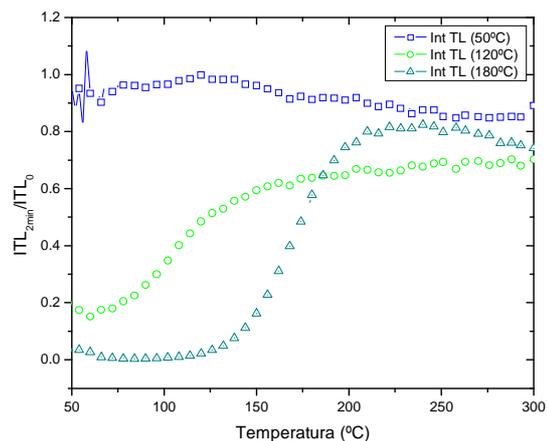


Figura 50. Comparación de las curvas de estabilidad TL de Hierbabuena. Tres temperaturas de horneado durante 2 minutos.

Se puede decir que a la temperatura de 50 y 120 °C pueden obtenerse picos TL muy estables que pueden ser de interés para dosimetría TL por la estabilidad que logran las trampas profundas de la Hierbabuena mostradas por las curvas de estabilidad TL en Figura 50. Lo cual no ocurriría con un horneado del polimineral a 180 °C, donde la región de la meseta se acortó para ubicarse entre 210 – 260 °C. Aunque deja entrever que se han recombinado la mayor cantidad de trampas que pudieran generar una buena estabilidad y señales TL que pudieran ser de utilidad para dosimetría termoluminiscente con este tipo de minerales. A esta temperatura de horneado de 180 °C las curvas de estabilidad conforme aumentó el tiempo de horneado, mostraron siempre una subida rápida con un desplazamiento inicial del plateau distinta a la subida suave de las curvas de estabilidad que se mostró con luz UV y aún distinta también que las mostradas por el decaimiento en días. Nuevamente este tipo de comportamiento TL llama la atención hacia la dependencia TL de la alta temperatura y de la composición de los minerales presentes en la Hierbabuena, que también se está iniciando su evaluación sistemática en el laboratorio.

La Manzanilla por su parte, las curvas de estabilidad provocadas por luz UV y con el tamaño de partícula de 10 µm, presentaron mesetas o regiones de plateau cortas que no son claras y dejan entrever que existe en los primeros tres minutos de iluminación UV cierta recuperación de la señal TL y posteriormente se observó recuperaciones menores a partir de 150 °C reflejada como una subida de las curvas de estabilidad mostradas en la Figura 51 y es más pronunciada la recuperación a medida que aumenta el tiempo de iluminación hasta 240 minutos bajo la luz UV. Este comportamiento indica que el decaimiento TL de la Manzanilla es distinto al de la Hierbabuena aún cuando los minerales sean del mismo tipo.

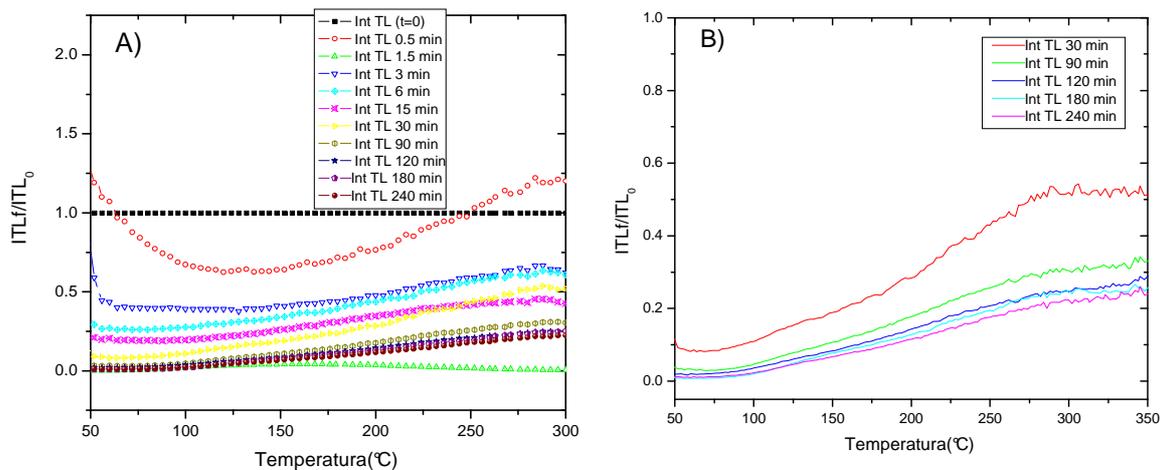


Figura 51. Curvas de estabilidad TL de Manzanilla. (10µm). A). De 0.5-240 minutos ante luz UV. B). Durante 30-240 minutos con UV.

Sin embargo, las curvas de estabilidad TL del decaimiento en días (Figura 52), es más claro que la región del plateau se observó desde 200 – 300 °C, y la parte inicial se observó con cierta recuperación TL lo cual está en acuerdo con las curvas del decaimiento mostradas en la sección anterior. Nuevamente el mecanismo de recombinación durante el almacenamiento en días parece provenir de defectos que se estabilizan de la misma manera conforme transcurren los días de almacenamiento de las muestras. Lo que indicaría que probablemente no puedan generarse picos TL reproducibles después de cierto tiempo de almacenamiento puesto que se observa que las mesetas de las curvas de estabilidad se mueven conforme pasan los días debido principalmente a la formación de pares impureza-vacancia como defectos⁵² que se ven estabilizados en el tiempo y que serán responsables de las posibles modificaciones de las curvas de brillo.

Aunque una buena opción para la dosimetría se vislumbra mediante el horneado de 50 °C, pues se observó una meseta o plateau entre 60 – 200 °C (Figura 53), con lo que esta temperatura fue suficiente para eliminar trampas muy superficiales y probablemente esta temperatura de horneado pudiese conseguir cierta reproducibilidad de las señales TL que pudieran generar picos de utilidad para dosimetría, probablemente a dosis altas como 10 kGy. A mayores temperaturas de horneado la región de la meseta prácticamente no existe y el inicio de subida de las curvas de estabilidad de la Manzanilla se mueven hacia mayores temperaturas de lectura y la subida se vuelve con mayor pendiente lo que indica una intensa recombinación de los defectos atrapados en los niveles de mayor temperatura principalmente.

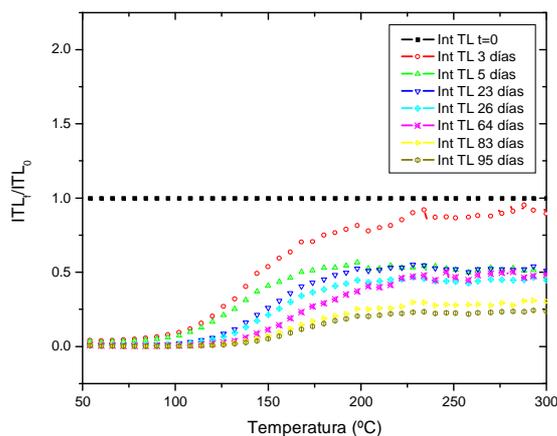


Figura 52. Curvas de estabilidad de Manzanilla, 10 μm, 10 kGy inicial, durante almacenamiento hasta 95 días.

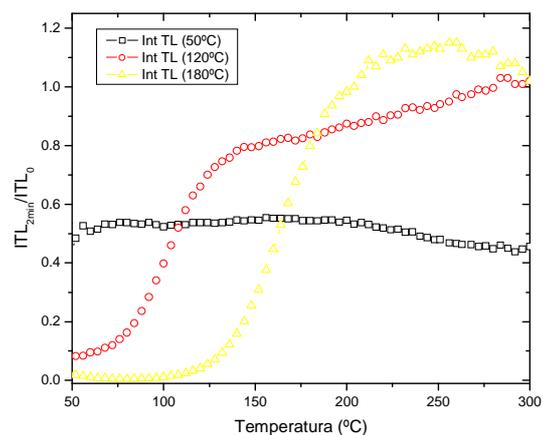


Figura 53. Comparación de las curvas de estabilidad para Manzanilla en tres temperaturas (50, 120 y 180°C) de horneado y durante 2 minutos.

Una comparación rápida entre la Hierbabuena y Manzanilla (Figura 54), muestra que a 50 °C de horneado se presentaron mesetas mas alargadas en ambas muestras que cuando se aumentó la temperatura del horneado de los poliminerales. Sin embargo a temperaturas de 120 y 180 °C se observaron desplazamientos del inicio de las curvas

de estabilidad TL y también recuperaciones mostradas por la pendiente de subida de las curvas de estabilidad TL.

Los valores de las curvas de estabilidad TL_f/TL_0 para la Hierbabuena cuando es calentada a 50°C durante 180 minutos de horneado muestra una meseta menor a la de la Manzanilla que todavía exhibe una región bastante larga respecto a la Hierbabuena, mostrando finalmente que a mayor temperatura y al mismo tiempo de 180 minutos de calentamiento las curvas de estabilidad se ven desplazadas y con mayor pendiente, además que la región del plateau no existe más, indicando que han sido recombinadas una gran cantidad de defectos que estaban atrapados en niveles más profundos lo cual está de acuerdo con la disminución drástica que se mostraron ya en las curvas de brillo correspondientes.

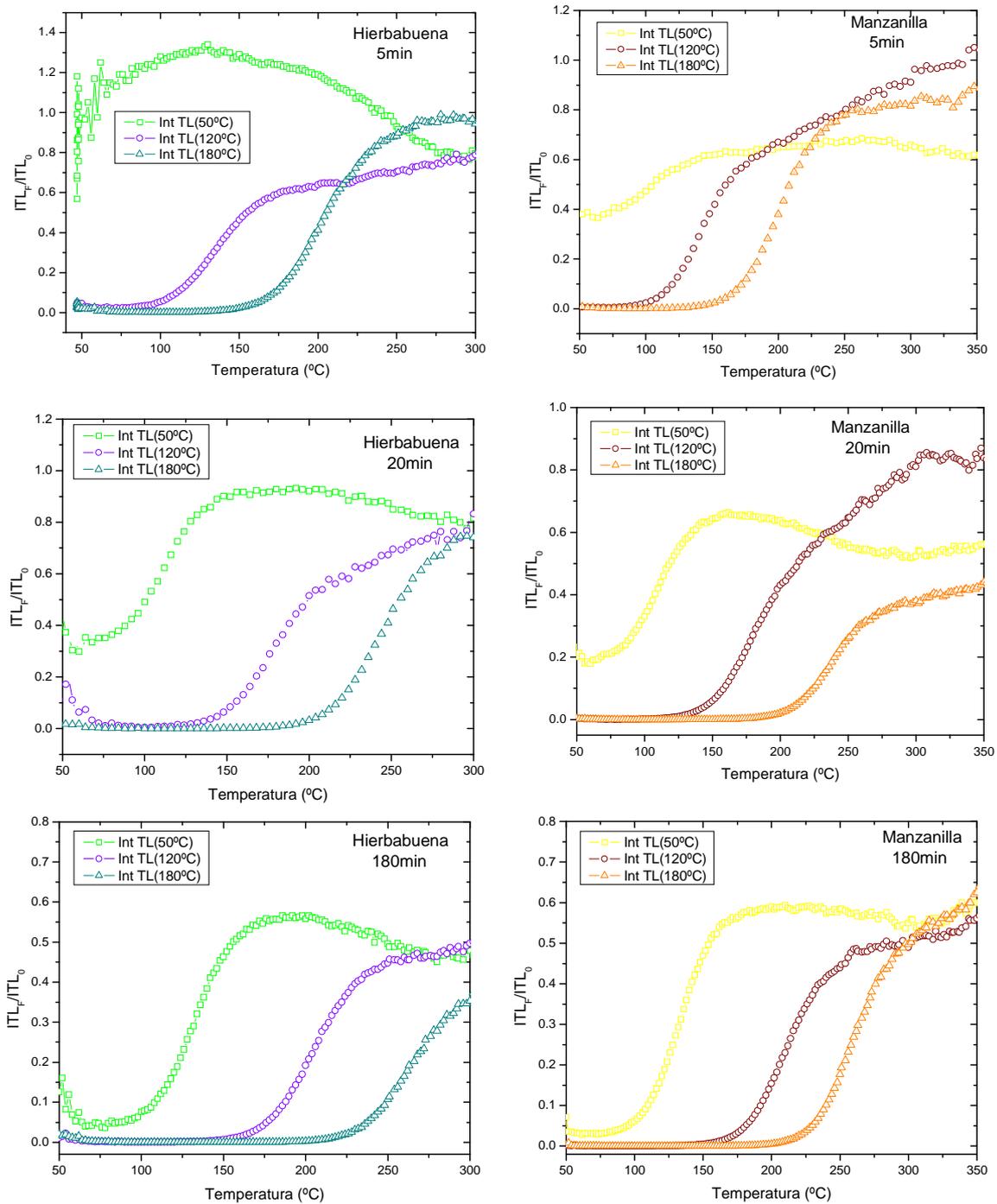


Figura 54. Comparación de las curvas de estabilidad TL de Hierbabuena y Manzanilla a tres temperaturas de horneado durante 5, 20 y 180 minutos.

CONCLUSIONES

- ◆ La extracción de poliminerales más eficiente se obtuvo con la mezcla 70:30 de alcohol etílico – agua bidestilada en ambos casos, observándose que la Hierbabuena siempre presentó mayor rendimiento que la Manzanilla. La identificación de los poliminerales extraídos determinó que las dos hierbas en estudio tiene los mismos componentes principales: Cuarzo, Anortoclasa y Hornablenda, y solo varía la proporción de ellos. El cuarzo es el mineral que se encuentra en mayor proporción en ambas hierbas, aunque la Hierbabuena tiene mayor proporción que la Manzanilla. La anortoclasa se encuentra en igual proporción en ambas hierbas y la hornablenda esta en mayor cantidad en la Manzanilla. Esta identificación ayuda a entender la semejanza en el comportamiento de señales y la forma similar e intensidades TL de las curvas de brillo.
- ◆ Los poliminerales expuestos a dosis bajas mostraron un comportamiento lineal en función de la dosis. La Manzanilla siempre presentó mayores señales que la Hierbabuena, lo que puede indicar que su fracción mineral sea más eficiente en la emisión TL. La Hierbabuena presento linealidad desde 1 hasta 40 Gy donde se interrumpió este comportamiento, sin embargo a mayores dosis se recupera continuando con una tendencia lineal. La Manzanilla tiene en cambio varios intervalos lineales, a este comportamiento se le conoce como supralinealidad. Las curvas de brillo presentan una forma muy semejante, aunque las señales TL de la Manzanilla sean mucho más intensas que las de la Hierbabuena; ambas muestran un incremento constante en la intensidad TL, esto se observa con más

claridad para la Manzanilla. Aún en las dosis más bajas (1-15 Gy) se exhibe este comportamiento aunque las curvas obtenidas no sean tan definidas como en dosis mayores. Los picos máximos de la Hierbabuena se sitúan entre 178-188 °C y para la Manzanilla entre 180 y 192 °C.

- ◆ Los límites de detección que nos permiten identificar si la muestra fue o no irradiada son para la Manzanilla 1 Gy, dosis a partir de la cual es indudable la detección; para la Hierbabuena este límite se sitúa en 2.5 Gy ya que antes de esta dosis no es posible la detección. La fracción mineral de la Manzanilla resulta más conveniente para la detección de hierbas irradiadas ya que su señal de referencia se incrementa ampliamente al incrementarse la dosis.
- ◆ A dosis altas (0.5 a 20 kGy) el comportamiento de la dosis – respuesta TL muestra que al aumentar la dosis la respuesta TL también aumenta. A este intervalo de dosis altas nuevamente se encuentra el comportamiento de linealidad y supralinealidad en ambas hierbas, pues presentan un intervalo lineal hasta 2.5 kGy que se interrumpe para nuevamente recuperarse a dosis más altas esto debido en parte a la alta ionización que alcanzan a esas dosis, en la Hierbabuena sucede en 8 - 16 kGy y para Manzanilla entre 8 - 18 kGy. El comportamiento lineal está relacionado con los materiales policristalinos como el cuarzo, presente en ambas muestras, además de la composición del mineral que puede contener porcentajes distintos de cationes como K, Ca y Na. Las recuperaciones se atribuyen posiblemente a la forma de cristalización o estructura que el mineral adquiere de manera natural. Las curvas de brillo presentan formas semejantes mucho más definidas y siguen la tendencia de

dosis-respuesta TL, los picos máximos se localizan entre 154 - 164 °C para la Hierbabuena, y 149 - 187 °C para la Manzanilla.

- ♦ La respuesta TL de los poliminerales de ambas hierbas mostraron una clara dependencia del tamaño de partícula. De los cuatro tamaños elegidos, el que presentó la mejor tendencia lineal fue el menor (10 µm) y el tamaño de 149 µm fue el de mayor respuesta e intensidad TL en ambas hierbas. Aunque también mostraron regiones con disminuciones de la señal y recuperaciones TL. Las respuestas TL en general tienen un comportamiento lineal creciente al incrementarse la dosis aún con ciertas recuperaciones después de disminuciones en algunos casos.

Los poliminerales de la Hierbabuena con tamaño de partícula de 10 µm presentarán dos intervalos lineales, (0.5 - 1.5 kGy y 8 - 12 kGy) pero en general podríamos decir que la señal TL conserva una tendencia lineal en todo el intervalo de dosis (0.5 - 12 kGy); los tamaños de 53, 74 y 149 µm tienen un comportamiento muy semejante entre ellos de 0.5 hasta 7 kGy, en 8 kGy las tres señales disminuyen. En 53 µm se observó un comportamiento sublineal a dosis menores de 2.5 kGy y se presenta un intervalo lineal entre 2.5 - 3.5 kGy, después el comportamiento es de tipo creciente lineal en promedio. El tamaño de 74 µm presentó la mejor tendencia lineal con respecto a los demás en el intervalo de 0.5 - 4 kGy, éste comportamiento indica que sería el mejor tamaño para la detección TL de los alimentos irradiados en ese intervalo de dosis. El tamaño de 149 µm tiene un intervalo lineal entre 0.5 - 4 kGy. Las curvas de brillo

de los cuatro tamaños de partícula exhiben los picos máximos entre 150 y 160°C.

Los poliminerales de la Manzanilla del tamaño de 10 μm , tienen las respuestas TL más bajas, sus intervalos de linealidad están en 0.5 - 3.5 kGy y 5 - 12 kGy. El tamaño de 53 μm presenta mayores respuestas que el de 74 μm hasta 8 kGy, donde este último tamaño crece rápidamente. El intervalo lineal para 53 y 74 μm está entre 0.5 - 1.5 kGy. El tamaño de 149 μm presenta las respuestas TL mayores excepto en 4 y 10 kGy donde disminuye la señal TL aunque luego se recupera, su intervalo lineal se ubicó entre 0.5 - 3.5 kGy. Los picos máximos de los cuatro tamaños de partícula se sitúan entre 150 y 175 °C.

Los parámetros cinéticos ayudan a confirmar la influencia del tamaño de partícula en la señal TL; en las dos hierbas los valores de energía aumentan con la dosis de irradiación para los tamaños de 53 y 74 μm , pero en el caso de 10 y 149 μm la tendencia no se muestra tan clara debido a las regiones de saturación. La variación de la energía con respecto a la dosis fue creciente al aumentar la dosis para ambos tipos de muestras. La energía de activación para la Hierbabuena se ubicó entre 0.640 - 0.855 eV, y el parámetro de frecuencia entre $1.89 \cdot 10^{10}$ - $6.28 \cdot 10^{14}$ s^{-1} , para la Manzanilla se encontró la energía de activación entre 0.540-1.061 eV y el parámetro de frecuencia estuvo entre $3.89 \cdot 10^8$ - $2.78 \cdot 10^{14}$ s^{-1} . De esta manera la influencia del tamaño de partícula se refleja en el comportamiento de los valores de la energía de activación (E) conforme crece la dosis.

- ◆ El comportamiento de la energía de activación a dosis bajas (50 y 100 Gy) para el tamaño de partícula de 10 μm de la Hierbabuena presentó una similitud (0.584 y 0.626 eV) y crece conforme a la dosis alta al igual que la Manzanilla cuyos valores de energía de activación son muy semejantes (0.558 y 0.695 eV). En ambas muestras, la energía de activación crece entre 50 y 500 Gy, pero no es claro para las dosis altas de 1 000 a 10 000 Gy. Los valores del parámetro de frecuencia s están entre los valores esperados. Para dosis de 1 kGy y los cuatro tamaños de partícula el valor de energía de activación crece conforme el tamaño aumenta en la Manzanilla, para la Hierbabuena no sucede igual, probablemente por el porcentaje de poliminerales que la componen. Este resultado es similar a lo observado en la dependencia de la energía de activación en función del tamaño de partícula y las distintas dosis.
- ◆ El decaimiento que exhiben las señales TL de los poliminerales de los cuatro tamaños al exponerlos a luz UV es prácticamente un decaimiento exponencial, es decir, las señales TL de los poliminerales fueron disminuyendo conforme aumentaba el tiempo de iluminación con luz UV, aunque los tamaños de 53, 74 y 149 μm presentan recuperaciones en las señales TL mucho más marcadas y frecuentes que el tamaño de 10 μm . Es apreciable también que nuevamente las señales de este último tamaño son las menores y los tres primeros tienen señales más altas aunque muy semejantes entre ellos, especialmente en la Manzanilla, pues en la Hierbabuena el tamaño de 149 μm tuvo señales TL un poco mayores.

El decaimiento TL en el tamaño de 10 μm es dos veces más rápido para la Manzanilla que para la Hierbabuena, debido a que ésta tiene un menor contenido de hornablenda, pero en los tres tamaños restantes es muy variable la rapidez con la que decae la señal debido a las marcadas recuperaciones que presentan los poliminerales de las hierbas. El tamaño de partícula influye apreciablemente en la pérdida de las señales TL de la Hierbabuena y Manzanilla, el tamaño de partícula de 74 μm de partícula resultó mejor por que presentó en promedio menor pérdida TL en ambas muestras. Las curvas de brillo de ambas muestras en general, disminuyen conforme aumenta el tiempo de exposición a la luz, y se mantiene la forma de cada una de ellas.

- ◆ La señal TL de los poliminerales en almacenamiento a temperatura ambiente disminuye conforme pasaban los días aunque, esta pérdida de señal es menos evidente. También se observa recuperación de la señal en los primeros 40 días del almacenamiento pero es más evidente en la Manzanilla, y esta hierba pierde su señal más rápidamente a partir del cuarto día, aunque al inicio, la pérdida se da en igual proporción en ambas hierbas. Las curvas de brillo siguen conservando formas similares y muestran las recuperaciones en la respuesta TL.
- ◆ Los parámetros cinéticos obtenidos del decaimiento de las muestras con tamaño de 10 μm en condiciones de almacenamiento indican que la energía de activación (E) es mayor en este caso que en las muestras expuestas a luz UV. El resto de tamaños tuvieron valores de E menores que los de los poliminerales almacenados de tamaño de 10 μm .

- ◆ El desvanecimiento TL producido por la temperatura de 50 °C es más rápido para la Manzanilla, nuevamente presenta recuperación al inicio pero después continúa la pérdida de la señal TL, la Hierbabuena sigue un desvanecimiento TL sin anomalía en la recuperación de señal pero al final del horneado esta pierde un 55 % de su señal mientras que la Manzanilla solo pierde un 46 %. Con una temperatura de horneado de 120 °C la Hierbabuena en un inicio pierde su señal más rápido que la Manzanilla, a pesar de ello es ésta quien tiene una pérdida de señal mayor al final del horneado. A 180 °C la Hierbabuena nuevamente pierde más rápido la señal, luego ambas se mantienen constantes para perder al final casi el mismo porcentaje de la señal TL.

A 50 °C las curvas de brillo mantienen su forma y solo disminuyen en intensidad TL, pero conforme se incrementa la temperatura de horneado las curvas de brillo sufren modificaciones en su forma además de ir disminuyendo gradualmente en su intensidad, así a 120 y 180 °C además de la disminución de la intensidad TL conforme incrementa el tiempo de horneado, hay un corrimiento hacia la derecha en cada una de las curvas que es evidente desde los primeros minutos, y es mucho más apreciable en 180 °C.

- ◆ Los parámetros cinéticos calculados para los poliminerales sometidos a diferentes temperaturas de horneado muestran variación, es decir, conforme se incrementa la temperatura, la E promedio y s incrementan sus valores, y estos a su vez son mayores que los obtenidos en el decaimiento UV y de almacenamiento, lo que indica que con temperaturas altas las trampas más profundas tienen un papel relevante en las emisiones TL de las muestras.

- ◆ Los poliminerales de Hierbabuena con tamaño de 10 μm mantiene su estabilidad TL en los primeros 20 minutos de exposición con luz UV, posteriormente las curvas indican que se va perdiendo paulatinamente la estabilidad. Durante el almacenamiento las señales de estabilidad TL se mantienen estables desde 125– 250 $^{\circ}\text{C}$, comportamiento semejante sucede al hornear los poliminerales a 50 $^{\circ}\text{C}$; cuando se aumentó la temperatura de horneado a 120 $^{\circ}\text{C}$ la región inicial del plateau se corrió a temperatura mayor (150 $^{\circ}\text{C}$) y hay una disminución de la intensidad TL. Es probable que a la temperatura de 50 y 120 $^{\circ}\text{C}$ pueden obtenerse picos TL muy estables que pueden ser de interés para dosimetría TL por la estabilidad que logran las trampas profundas de la Hierbabuena mostradas por las curvas de estabilidad TL. Con un horneado del polimineral a 180 $^{\circ}\text{C}$, la región del plateau se acortó para ubicarse entre 210 – 260 $^{\circ}\text{C}$. A esta temperatura de horneado las curvas de estabilidad, conforme aumentó el tiempo, mostraron siempre una subida rápida con un desplazamiento inicial del plateau, distinta a la subida suave de las curvas de estabilidad que se mostró con luz UV y aún distinta también que las mostradas por el decaimiento en días.
- ◆ Las curvas de estabilidad de la Manzanilla provocadas por luz UV y con el tamaño de partícula de 10 μm , presentaron regiones de plateau cortas que no son claras y muestran que existe en los primeros tres minutos de iluminación UV cierta recuperación de la señal TL y posteriormente se observó recuperaciones menores a partir de 150 $^{\circ}\text{C}$ y es más pronunciada la recuperación a medida que aumenta el tiempo de iluminación hasta 240 minutos bajo la luz UV. En las curvas de estabilidad TL del fading en días la región del plateau se observó

desde 200 – 300 °C, y la parte inicial se observó con cierta recuperación TL; durante el horneado de 50 °C se observó plateau entre 60 - 200 °C, a mayores temperaturas de horneado la región del plateau prácticamente no existe y el inicio de subida de las curvas de estabilidad de la Manzanilla se mueven hacia mayores temperaturas de lectura y la subida se vuelve con mayor pendiente debido al desatrapamiento de las trampas más profundas y en un escenario donde ya no existen las trampas superficiales debido al blanqueo térmico rápido de las muestras sometidas a altas temperaturas, y solo tiene relevancia las trampas profundas.

- ◆ Los resultados de esta tesis muestran que los poliminerales de la Hierbabuena y Manzanilla pueden ser de utilidad para la detección de los alimentos irradiados a dosis bajas y altas.
- ◆ Los resultados mas sobresalientes de éste trabajo han sido publicados en la revista científica Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A en el año 2006.

BIBLIOGRAFÍA

1. Juscafresa, B. **Guía de la flora medicinal**. (Barcelona: Editorial Aedos, 1995).
2. Lara O. F. **Plantas medicinales de México. Composición, usos y actividad biológica**. (México: UNAM, 1996), 65.
3. Martínez, M. **Catálogo de Nombres Vulgares y Científicos de Plantas Mexicanas**. (México: Fondo de Cultura Económica, 1979), 483.
4. Banthorpe, D. V. "Mentha Species (Mints): In Vitro Culture and Production of Lower Terpenoids and Pigments", en **Biotechnology in Agriculture and Forestry**, 37. Medicinal and Aromatic Plants IX. Y.P.S. Bajaj. (New York: Spriger 1996), 202.
5. SAGARPA. **Anuario Estadístico de la Producción Agrícola 2003**. (México, 2004), 508-511, 526-529.
6. Ross I. A. **Medicinal plants of the world. Chemical constituents, traditional and modern medicinal uses**. (New Jersey: Human Press, 2001), Vol. II. 285.
7. Wijesekera, R.O.B. **The medicinal plant Industry**. (Library of Congress Card, USA, 1991).
8. Muñoz, F. **Plantas Medicinales y Aromáticas. Estudio, Cultivo y Procesado**. (Madrid: Mundi-prensa, 2002).
9. **Manzanilla**, (en línea, disponible en www.herbotecnia.com.ar/exo_manzanilla.html); Internet; accesado el 23 de enero de 2004.
10. Deer, W.A.; Howie, R.A. and Zussman, J. **An introduction to the rock-forming minerals**. (Harlow: Longman, 2nd edición, 1992).
11. Duller, G.A.T. "Behavioural studies of stimulated luminescence from feldspars". **Radiation Measurements** 27 (5/6), (1997) 663-694

12. Calderón T. ***La Irradiación de Alimentos. Principios, realidades y perspectivas de futuro.*** (España: Editorial Acribia, 2000).
13. Urbina, M.; Beneitez, P.; Millán A. and Calderón, T. "The use of calcite mineral thermoluminescence for the determination of previously received gamma radiation dose in food stuffs". ***Food Sci.Tech.Int.*** 2, (1996) 249.
14. Navarrete, J.; Urbina, V. "Role of fulvic acids for transporting and fixing phosphate and iron ions in bean plants by radiotracer technique". ***Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*** 259 (2), (2004) 311-314.
15. Kraus,E.H. ***Mineralogía. Una introducción al estudio de minerales y cristales.*** (España: Editorial McGraw Hill , 1965).
16. Draganić, I. G. and Draganić, Z. D. ***The Radiation Chemistry of Water.*** (New York: Academic Press, 1971).
17. Martin, A. and Harbison, S. A. ***An Introduction to Radiation Protection.*** (London: Chapman and Hall, 1979).
18. Cruz Zaragoza, E. "La irradiación de alimentos en otros países y en México". María de la Paz Ramos Lara, coordinadora. ***Experiencia Mexicana en Aceleradores de Partículas.*** (México: Siglo XXI Editores, 2004).
19. Beiser, A. ***Conceptos de Física Moderna.*** (México: McGraw Hill , 2ª Edición, 1978).
20. FAO/IAEA. "Training Manual on Food Irradiation Technology and Techniques". ***Technical Reports*** series No. 114. (Vienna: FAO/IAEA, 1970)
21. Choppin, G. and Rydberg, J. ***Nuclear Chemistry, Theory and applications.*** (Great Britain: Pergamon Press, 1980) 65.
22. Cruz Zaragoza, E. "Diversos usos de la fuente de rayos gamma en la UNAM". ***Educación Química***, 8 (1), (1997) 8-11.
23. McLaughlin, W.L.; Boyd, A. W.; Chadwick, K.H.; McDonald, J.C. and Miller, A. ***Dosimetry for Radiation Processing.*** (London: Taylor & Francis, 1989).

24. Diehl, J.F. ***Safety of Irradiated Foods***. (New York: Marcel Dekker, 1995).
25. "Facts about food irradiation". A series of **Fact Sheets from International Consultive Group on Food Irradiation ICGFI**. (England: World Links/Vienna, 1999).
26. Norma Oficial Mexicana NOM-033-SSA1-1993, Bienes y servicios. ***Irradiación de alimentos. Dosis permitidas en alimentos, materias primas y aditivos alimentarios***.
27. De la Sancha Rivera, M. "Análisis comparativo de los métodos actuales para la conservación de carne en canal utilizados en los rastros de México y otros países". Asesor: E. Cruz Zaragoza. (Tesis de Maestría, Instituto Nacional de Salud Pública, Escuela de Salud Pública de México. Junio 2003).
28. Delincée, H. "Detection of food treated with ionizing radiation". **Trends in Food Science & Technology** 9, (1998) 73-82.
29. McKeever, S.W.S. ***Thermoluminescence of Solids***. (London: Cambridge University Press, 1985).
30. Furetta, C.; Weng, P. ***Operational Thermoluminescence Dosimetry***. (Singapore: World Scientific, 1998).
31. Santana, G. ***La datación por termoluminiscencia en los materiales cerámicos prehistóricos de Gran Canaria***. (En línea, Disponible en: http://www.fulp.ulpgc.es/newweb/publicaciones/vectorplus/articulos/vp16_09_articulo05.pdf; internet; accesado el 25 de febrero 2004).
32. Randall, J.T. and Wilkins, M.H. "Phosphorescence and electron traps". **Proc. Roy. Soc. A**. 184, (1945).
33. Pineda Calzada S. "Detección por termoluminiscencia de alimentos (Chile guajillo y Orégano) procesados por radiación ionizante". Asesor: E. Cruz Zaragoza. (Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, UNAM. 2004).
34. Teuffer Zúñiga C. A. "Dependencia termoluminiscente con el tamaño de partícula en alimentos ionizados por radiación". Asesor: E. Cruz Zaragoza. (Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, UNAM. 2005).

35. Gastéllum, S.; Osuna, I.; Meléndrez, R.; Cruz-Zaragoza, E.; Chernov, V.; Calderón, T.; Barboza, M. "Application of a thermoluminescence method for the detection of irradiated spices". **Radiation Protection Dosimetry** **101** (1-4), (2002) 37-140.
36. Zimmerman, D.W. "Thermoluminescent datin using fine grains from pottery". **Archaeometry** **13-I** (1971), 29-52.
37. Chen, R. **Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena**. (USA: World Scientific, 1997).
38. Visocekas, R.; Spooner, N. A.; Zink, A. and Blanc, P. "Tunnel afterglow, fading and infrared emission in thermoluminescence of feldspars." **Radiation Measurements** **23**, (1994) 377-385.
39. Godfrey-Smith D.I. "Thermal effects in the optically stimulated luminescence of quartz and mixed feldspars from sediments." **J.Phys.D: Appl. Phys.** **27**, (1994) 1737-1746.
40. Bailiff, K.I. "Use of phototransfer for the anomalous fading of thermoluminescence." **Nature** **264**, (1976) 531-533.
41. Kása I. "Dependence of thermoluminescence response of CaSO₄:Tm on grain size and activator concentration." **Radiation Protection Dosimetry** **33** (1/4), (1990) 299.
42. Kitis G., Cruz Zaragoza E. and Furetta C. "Thermoluminescence properties of Chile Guajillo (paprika) Mexicano." **Applied Radiation and Isotopes** **63**, (2005) 247-254.
43. Rendell H.M., Khanlary M-R., Townsend P.D., Calderón T. and Luff B.J. "Thermoluminescence spectra of minerals." **Mineralogical Magazine** **57**, (1993) 217-222.
44. Marshall D.J. **Cathodoluminescence of geological materials**. (Boston: Unwin Hyman, 1988).
45. Poolton N.R.J., Botter-Jensen L., Ypma P.J.M., Johnsen O. "Influence of crystal structure on the optically stimulated luminescence properties of feldspars". **Radiation Measurements** **23** (2/3), (1994) 551-554.

46. Furetta Claudio. **Handbook of thermoluminescence**. (Singapore: World Scientific, 2003).
47. Pagonis V., Kitis G. and Furetta C. **Numerical and Practical Exercises in Thermoluminescence**. (New York: Springer, 2006).
48. Garlick G.F.J. and Gibson A.F. "The electron trap mechanism of luminescence in sulphide and silicate phosphors." **Proc. Phys. Soc.** **60**, (1948) 574-590.
49. Cruz-Zaragoza E., Furetta C., Kitis G., Teuffer C., Barboza-Flores M. "Oregano and paprika spices: Their thermoluminescent characteristics for food irradiation dose assessment". En prensa en **American Journal Food Technology** (2006).
50. Favalli A., Furetta C. and Cruz Zaragoza E. "Variation of the peak temperature at the maximum as a function of dose in thermoluminescent phosphors". Aceptado en **Radiation Effects & Defects in Solids**, (2006). Manuscript number 151096.
51. Kitis G., Cruz Zaragoza E. and Furetta C. "Critical analysis of the peak-shape methods based on only one temperature value". **Radiation Effects & Defects in Solids**. Vol. 161 (3), (2006). 149-160.
52. Cruz-Zaragoza E., M. Barboza-Flores, V.Chernov, R.Meléndrez, S.Gastélum, S.Ramos B, J.Hernández A and H.Murrieta S. "F-center effects in the luminescent properties of $KCl_{1-x}Br_x$ with divalent lead impurity". **Phys. stat. sol. (C)** 2 (1), (2005). 568-571.
53. J. M. Gómez-Ros, C. Furetta, E. Cruz-Zaragoza, M. Lis, A. Torres, G. Monsivais. "Dose dependence and thermal stability of the thermoluminescence emission in inorganic dust from mint and camomile" **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research (A)** 566 (2006) 727-732.
(Disponible en línea en: www.elsevier.com/locate/nimadoi:10.1016/j.nima.2006.08.113)