



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

PROPIEDAD Y DETECCIÓN TERMOLUMINISCENTE DE LA FLOR
DE JAMAICA (*Hibiscus sabdariffa* L.) IRRADIADA CON Co-60

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICA DE ALIMENTOS

PRESENTA:

AZUCENA REYES DÍAZ

MÉXICO, D.F.

AÑO: 2008





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. Marco Antonio León Félix
Vocal	Prof. Miguel Ángel Hidalgo Torres
Secretario	Prof. Epifanio Cruz Zaragoza
1er. Suplente	Prof. María de Lourdes Osnaya Suárez
2º. Suplente	Prof. Fernando Cortes Guzmán

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

Dr. Epifanio Cruz Zaragoza
Asesor

Azucena Reyes Díaz
Sustentante

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por haberme brindado la oportunidad de superarme académica y personalmente.

A la Facultad de Química, no sólo por la formación académica sino por haberme dado la oportunidad de realizar un sueño.

Al Instituto de Ciencias Nucleares por la oportunidad de desarrollar esta tesis.

Al Dr. Epifanio Cruz Zaragoza por su apoyo, dedicación, paciencia y consejos para la elaboración de esta tesis.

Al Fis. Francisco García Flores por su ayuda en las irradiaciones realizadas, pero sobre todo por su amistad y paciencia que siempre me brindó.

Al Dr. Pedro González del ININ por las facilidades otorgadas en la irradiación de muestras.

Al Sr. Isidoro, M. en C. Benjamín Leal y al Ing. Fernando Iturbe por que hicieron que mi estancia en el ICN fuera más agradable.

DEDICATORIA

A Dios por permitirme estar viva para llegar a cumplir una más de mis metas y por rodearme de personas que me quieren a quienes dedico esta tesis.

A mi MADRE, hermana y amiga Merced Díaz, porque todo lo que tengo y soy es gracias a tu apoyo y a ese gran amor que me has brindado en las diferentes etapas de mi vida.

A mi padre Martiniano Reyes por quererme tanto y haberme dado lo necesario para ser feliz.

A mi más grande amor Omar Velásquez por todos estos años de felicidad en los que sólo te has dedicado a cuidarme, apoyarme, amarme y alentarme a seguir adelante. TE AMO.

A mi amiga y hermana Sandra Guzmán porque contigo aprendí el valor de una verdadera amistad. ¡¡¡Gracias Cosa!!!

A toda mi familia hermanos, tías(os), primos y a mis abuelas por creer y confiar en mí.

A mis carnalitos (as) Cheri, Gis, Chabelita, Martitha, Karinita, Tanis, Dojo, Ariel, Chino, Mimoso, Shagy, Palencia, Pelos, Valter, Polito, Bart, Clon, Ra, Pollo, Choco, Nacho, Fernando, George, Ricardito, Cristian, Pirrol, Mestas, Maldad, Perrostro, Isaias con quienes compartir tantas alegrías.

A mi amigas de laboratorio, Blanca, Lupis, Claudia, Areli, Alejandra, LIZ

A mis amigos Q.A's Lupe Palacios, Lupita, Cesar, Raúl, Elena, Chucho.

En Memoria:

De Soledad Ascencio* por su amistad y ese hermoso e invaluable regalo que me dejaste, siempre te llevaré en mi corazón.

Índice

	Página
Lista de figuras	I
Lista de tablas	III
Resumen	IV
Objetivos	VI
 Capítulo 1. Introducción	
1.1 Generalidades de la flor de Jamaica	1
1.1.2. Composición química	2
1.1.3. Usos	4
1.1.4. Producción en el Mercado	5
1.2. Características de los sólidos cristalinos	7
1.2.1. Sólidos en los alimentos	7
1.2.2. Clasificación de los minerales	8
1.3. Radiación Ionizante.	14
1.4. Unidades de radiación	15
1.5. Irradiación de alimentos	15
1.5.1. Métodos de detección de alimentos irradiados	17
1.6. Detección Termoluminiscente de sólidos cristalinos	19
1.7. El fenómeno de Termoluminiscencia	21
1.8. Caracterización de poliminerales por DRX	23

Capítulo 2. Desarrollo Experimental	25
2.1. Materiales, reactivos y equipos	25
2.2. Extracción de poliminerales de la flor de Jamaica (<i>Hibiscus sabdarriffa</i> L.)	27
2.3. Preparación de muestras de tamaños de partícula: 10, 53, 74, 149, y 250 μm	27
2.4. Irradiación de poliminerales en los irradiadores gamma de ^{60}Co	28
2.5. Experimentos realizados	30
2.5.1 Determinación de las curvas de brillo y límite de detección TL	30
2.5.2 Efecto de la radiación UV en los poliminerales	32
2.5.3 Efecto de la temperatura o fading térmico en los poliminerales	32
2.5.4 Fading durante almacenamiento de los poliminerales, y detección TL	32
2.5.5 Reproducibilidad de las señales TL	33
Capítulo 3. Resultados y discusión	
3.1. Identificación de los poliminerales por DRX	34
3.2. Termoluminiscencia de la Jamaica a dosis bajas, 2 - 320 Gy.	35
3.3. Límite de detección TL y evolución de las curvas de brillo a dosis baja 0.1 Gy.	38
3.4. Análisis de las curvas de brillo y dosis-respuesta a dosis altas (0.5 - 45 kGy).	41
3.5. Disminución de la señal TL ante radiación UV.	45
3.6. Estructura de las curvas de brillo y fading térmico TL a 120 °C.	50
3.7. Fading TL durante el almacenamiento de los poliminerales.	57
3.8. Reproducibilidad de las señales TL y protocolo de reirradiaciones.	60
Conclusiones	64
Anexo 1	68
Bibliografía	69

Lista de Figuras

	Página
Figura 1.1. Principales usos de la Jamaica (<i>Hibiscus Sabdariffa L</i>).	5
Figura 1.2. Diagrama representativo de la conformación de los feldespatos, dependiendo de su composición. La fórmula general del feldespato es $\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{Si}_{3-x}\text{Al}_{1+x})\text{O}_8$ con $0 < x < 1$.	10
Figura 1.3. Penetración de la radiación alfa, beta y gamma en la materia.	15
Figura 1.4. Modelo representativo del fenómeno de Luminiscencia térmicamente estimulada (TL), en un cristal ideal sencillo.	22
Figura 2.1. Diagrama del irradiador Gammabeam 651PT	29
Figura 3.1. Comportamiento de las curvas de brillo de Jamaica de 10 μm expuestas de 2 a 320 Gy.	35
Figura 3.2. Curvas de brillo de poliminerales de 53 y 74 μm de la Jamaica expuestos de 2 a 320 Gy.	37
Figura 3.3. Curvas de brillo de poliminerales de 149 y 250 μm de la Jamaica expuestos de 2 a 320 Gy	38
Figura 3.4. Curvas de brillo generadas por RX para los tamaños de partícula 10, 53, 74 y 149 μm expuestas a 0.1 Gy.	40
Figura 3.5. Comportamiento de las curvas de brillo de la Jamaica a dosis alta; 0.5-45 kGy.	41
Figura 3.6. Curvas de brillo de muestras de 53, 74 , 149 y 250 μm ; expuestas desde 0.5 kGy hasta 45 kGy	43

Figura 3.7. Respuesta termoluminiscente a la dosis para los tamaños de 53, 74, 149 y 250 μm .	44
Figura 3.8. Fading TL de la Jamaica de 10 μm expuesta a 10 kGy, e irradiada con luz UV desde 0.5 hasta 180 minutos.	45
Figura 3.9. Decaimiento exponencial de las señales TL de los poliminerales de 53 y 74 μm de la Jamaica expuesta a 10 kGy.	47
Figura 3.10. Comportamiento de pérdida de las señales TL de 149 y 250 μm ante radiación UV.	48
Figura 3.11. Estructura de las curvas de brillo del tamaño de partícula 250 μm expuestas a 1.5 y 15 kGy.	51
Figura 3.12. Deconvolución de las tres curvas de brillo de la muestra 250 μm , irradiadas a 1.5 kGy y calentadas a 120 °C. En el eje horizontal son los valores de la temperatura en grados K, y en el vertical se consideran los valores de la intensidad TL.	53
Figura 3.13. Comportamiento de los datos de la intensidad TL en función de la temperatura (°K) utilizados para calcular la energía de activación E (ev) para el tamaño de 250 μm .	56
Figura 3.14. Comportamiento del fading de poliminerales de la Jamaica almacenados hasta 90 días.	58
Figura 3.15. Fading de los poliminerales durante almacenamiento.	59
Figura 3.16. Reproducibilidad de las señales TL de poliminerales de Jamaica a 5 Gy para diferentes muestras y muestras reirradiadas hasta 10 veces.	62

Lista de tablas

	Página
Tabla 1.1 Descripción taxonómica de la flor de Jamaica.	2
Tabla 1.2 Composición química de la Jamaica (<i>Hibiscus sabdariffa</i> L)	3
Tabla 1.3 Principales estados productores de Jamaica en México	6
Tabla 1.4 Clasificación general de silicatos	9
Tabla 1.5. Clasificación de dosis según su finalidad	16
Tabla 1.6 Clasificación de los métodos para la detección de alimentos irradiados	18
Tabla 3. 1. Composición de los poliminerales de la flor de Jamaica (<i>Hibiscus sabdariffa</i> L.) Mexicana.	34
Tabla 3. 2. Determinación del límite de detección a dosis bajas para los diferentes tamaños de partícula.	40
Tabla 3.3. Pérdida TL de las señales de poliminerales irradiados a 10 kGy y expuestos a luz UV.	49
Tabla 3.4. Valores de los parámetros cinéticos E y s, de la curva de brillo de <i>Hibiscus sabdariffa</i> L.	56
Tabla 3.5 Decaimiento de las señales TL de poliminerales almacenados hasta 90 días, a temperatura ambiente y en oscuridad.	60

Resumen

En esta tesis se analiza la influencia del tamaño de partícula en las señales termoluminiscentes (TL) de poliminerales presentes en la flor de Jamaica Mexicana (*Hibiscus sabdariffa* L.). Para ello se realizó la extracción de los poliminerales utilizando una mezcla de alcohol etílico y agua. Los poliminerales obtenidos de la extracción se caracterizaron por medio de difracción de rayos X, mostrando que el polimineral está compuesto de Cuarzo (45%), Plagioclasa (35%) e Illita (20%).

Para obtener los tamaños de partícula correspondientes a 10, 53, 74, 149 y 250 μm , se sometieron a un proceso de homogenización, que es un factor importante para evitar en lo posible restos de trazas de materia orgánica que puede contribuir a la señal total de las curvas de brillo. Una vez homogenizados se expusieron a un intervalo de dosis baja de radiación (2-360 Gy), obteniendo como resultado una mejor definición de la estructura de las curvas de brillo a dosis mayores de 20 Gy. Los tamaños de partícula que mejor respondieron a la radiación para su detección fueron 74, 149 y 250 μm pues presentaron mayor señal TL.

Se analiza la dependencia TL respecto del tamaño de partícula a altas dosis, exponiendo los poliminerales en un intervalo de dosis de radiación de 0.5 a 45 kGy. Los resultados muestran un comportamiento TL lineal, es decir, que para todos los tamaños de partícula las emisiones TL aumentan conforma la dosis y también con el tamaño de partícula, ya que existía mayor cantidad de defectos a mayor tamaño de la muestra. Así mismo los defectos que impurifican de manera natural a cada uno de los minerales encontrados en las muestras, juegan un papel relevante en las emisiones TL cuyo comportamiento es difícil de explicar satisfactoriamente.

Con el fin de simular los diferentes factores ambientales tales como la luz UV, los poliminerales se expusieron a diferentes tiempos bajo una lámpara de mercurio. El resultado fue que conforme transcurre el tiempo los defectos atrapados en las trampas se van recombinando observando una pérdida de la señal TL. Para observar el efecto de la temperatura en la señal TL, se realizó un experimento con poliminerales de tamaño de 250 μm irradiadas a 1.5 kGy y 15 kGy a una temperatura de 120° C. Los resultados muestran que la forma de las curvas no tienen cambios significativos, sin embargo, conforme aumentaba el tiempo de calentamiento se aprecia una disminución en las intensidades TL respectivamente, así como un corrimiento de las curvas hacia mayores temperatura. A esas temperaturas se cree que los defectos atrapados en las trampas se transfieren por excitación térmica a otros niveles de mayor energía, dando como resultado un corrimiento de las curvas de brillo hacia mayores temperaturas y disminución de las intensidades.

Se realizó el cálculo de los parámetros cinéticos asociados como la energía de activación E y el parámetro de frecuencia s por el Método de Levantamiento Inicial así como por un programa de Cómputo de Deconvolución llamado CGCD.

Con el propósito de reproducir a escala un almacenamiento industrial, se analizó la estabilidad o pérdida de la señal TL de los poliminerales, con un tiempo de almacenamiento de 90 días en condiciones de obscuridad y a temperatura ambiente (20-22 °C), obteniendo como resultado un decaimiento exponencial de las señales TL con aproximadamente 77% de pérdida hasta tres meses, pero que aún era detectable las señales TL.

El fenómeno de termoluminiscencia muestra que es posible la detección de las fracciones inorgánicas como los poliminerales de los alimentos que son expuestos a la radiación ionizante gamma del ^{60}Co , además de que permite analizar el comportamiento de las muestras irradiadas a distintas dosis.

Objetivos

Objetivo general:

- Analizar las características termoluminiscentes en poliminerales de distintos tamaños de partícula 10, 53, 74, 149 y 250 μm extraídos de las muestras de la Flor de Jamaica (*Hibiscus sabdariffa* L.), así como su detección TL.

Objetivos particulares:

- Extraer e identificar la composición de los poliminerales extraídos de (*Hibiscus sabdariffa* L.)
- Determinar la respuesta TL en función de la dosis de irradiación (1 - 360 Gy, y 0.5 - 45 kGy), para cada tamaño de partícula.
- Determinar la linealidad en la dosis-respuesta y la reproducibilidad TL en los distintos tamaños de partícula así como el límite de detección TL de las muestras.
- Analizar el comportamiento de las señales TL y la detección de los poliminerales irradiados que fueron almacenadas en un periodo de tres meses, también expuestos a luz UV y blanqueamiento térmico mediante horneados a diferentes temperaturas de las muestras.

CAPITULO 1

Introducción

1.1 Generalidades de la flor de Jamaica

La especie vegetal *Hibiscus Sabdariffa L.*, comúnmente llamada “Jamaica” o la flor de Jamaica, es una planta arbustiva de crecimiento anual, que puede alcanzar de 3 a 5 metros de altura. Es propia de climas secos subtropicales, montañosos, de matorral espinoso; su tallo es rojo, cilíndrico, liso y suave. Sus hojas son verdes, con los bordes irregularmente aserrados, y se observan en ellas venas de color rojo que pueden ser largas o cortas. Tienen unos 15 cm de longitud, alternas en el tallo; las flores son bisexuales y aparecen solitarias en las axilas de las hojas, son de color rojo en la base y más pálido en los extremos, tienen de 8 a 10 cm de diámetro, aunque lo más destacable de la planta es el cáliz, carnosos y de un color rojo intenso, es cónico en la base y se divide arriba en cinco a siete sépalos ovalados, de dos a tres centímetros de largo, cada uno, con una pequeña glándula en el centro; se recoge en el momento en que alcanza un tono vinoso y se deja secar para su uso como infusión. El cáliz, el tallo y las hojas tienen sabor ácido.

El fruto es una cápsula ovoide, recubierta por el cáliz conteniendo numerosas semillas, alrededor de veinte.

La jamaica es propia de los ambientes cálidos por lo que su desarrollo adecuado es en los lugares tropicales y subtropicales. En zonas templadas, la producción de cálices ocurre en condiciones libres de frío. El mayor porcentaje de germinación y emergencia ocurre a los 25 °C.

Los requerimientos de agua para este producto no son altos. Los suelos más apropiados son los pesados o arcillosos fértiles con humedad permanente y el cultivo en sí, resulta resistente a la sequía.

Tabla 1.1 Descripción taxonómica de la flor de jamaica

	Clasificación científica
Reino:	Plantae
División:	Magnoliophyta
Clase:	Magnoliopsida
Orden:	Malvales
Familia:	Malvaceae
Género:	<i>Hibiscus</i>
Especie:	<i>H. sabdariffa L.</i>

1.1.1 Principales variedades

La jamaica ha sido mejorada a través de cruzamientos de las mejores semillas criollas y chinas., dentro de las principales variedades están las siguientes:

Rica: Planta de poca altura pero productiva, de cáliz grande y muy rojo.

Víctor: Vigorosa y de tallos rojizos

Archer: Planta de color verdosa, muy vigorosa y productiva

Altísima: Planta cuyo uso es especial para la producción de fibra.

Real: Planta más resistente con altos rendimientos.

1.1.2. Composición química

La jamaica contiene una amplia gama de vitaminas, minerales y otras sustancias como se refleja en la siguiente tabla [1]; donde se observa que los cálices son ricos en fibra, grasa y proteínas principalmente.

Tabla 1.2 Composición química de la jamaica (*Hibiscus sabdariffa* L).

VALORES EN UNA PORCIÓN DE 100 g.			
Cálices		Semillas	
<u>Humedad</u>	9.2 g	<u>Humedad</u>	12.9%
<u>Proteínas</u>	1.145 g.	<u>Proteínas</u>	3.29%
<u>Grasa</u>	2.61 g.	<u>Aceite graso</u>	12.9%
<u>Fibra</u>	12.0 g.	<u>Celulosa</u>	16.8%
<u>Cenizas</u>	6.90 g.	<u>Pentosas</u>	15.8%
<u>Calcio</u>	1,263 mg.	<u>Almidón</u>	11.1%
<u>Fósforo</u>	273.2 mg.	Aminoácidos	
<u>Hierro</u>	8.98 mg.	<u>Arginina</u>	3.6 g.
<u>Tiamina</u>	0.117 mg.	<u>Cisteína</u>	1.3 g.
<u>Riboflavina</u>	0.277 mg.	<u>Histidina</u>	1.5 g.
<u>Niacina</u>	3.765 mg.	<u>Isoleucina</u>	3.0 g.
<u>Ácido ascórbico</u>	6.7 mg.	<u>Leucina</u>	5.0 g.
Hojas Frescas		<u>Lisina</u>	3.9 g.
		<u>Metionina</u>	1.0 g.
		<u>Fenilalanina</u>	3.2 g.
<u>Proteína</u>	1.7-3.2%	<u>Treonina</u>	3.0 g.
<u>Grasa</u>	1.1 %	<u>Tirosina</u>	2.2 g.
<u>Carbohidratos</u>	10%	<u>Valina</u>	3.8 g.
<u>Cenizas</u>	1.0%	<u>Ácido aspártico</u>	16.3 g.
<u>Calcio</u>	0.18%	<u>Ácido glutámico</u>	7.2 g.
<u>Fósforo</u>	0.04%	<u>Alanina</u>	3.7 g.
<u>Hierro</u>	0.0054%	<u>Glicina</u>	3.8 g.
<u>Ácido málico</u>	1.25%	<u>Prolina</u>	5.6 g.
<u>Humedad</u>	86.2%	<u>Serina</u>	35. g.

Fuente: <http://www.hort.purdue.edu/newcrop/morton/roselle.html>

1.1.3. Usos

La jamaica ha sido utilizada por diversas culturas del mundo con fines culinarios, así se ha empleado como colorantes naturales para los alimentos, en emulsiones para las bebidas y en la preparación de mermeladas y gelatinas de color rojo brillante y placentero con un sabor ácido. La cocción de las flores también se usa como un sustituto del té o el café por personas que sufren de problemas de salud. En algunos restaurantes se utilizan los cálices como un aperitivo de la comida.

La jamaica es antiparasitaria, diurética y ligeramente laxante. Ayuda al proceso digestivo y renal, es útil para bajar de peso y para controlar el grado de colesterol.

En Chiapas la usan para aliviar el dolor de estómago y en Jalisco para limpiar los riñones. En otras partes de la República Mexicana preparan la bebida para tratar la hipertensión arterial, cálculos de riñón, estreñimiento, disentería, fiebres, inflamación de las encías y en general contra la disminución de las defensas del organismo [2].

La semilla constituye una fuente excelente de aceite de cocina. Los tallos tiernos, hojas y cálices se usan en la preparación de sopas y salsas. Los cálices se ocupan en preparados que se consumen como sustitutos de la carne. Las flores y frutos carnosos se utilizan en infusiones farmacéuticas para aliviar los síntomas de bronquitis y tos.

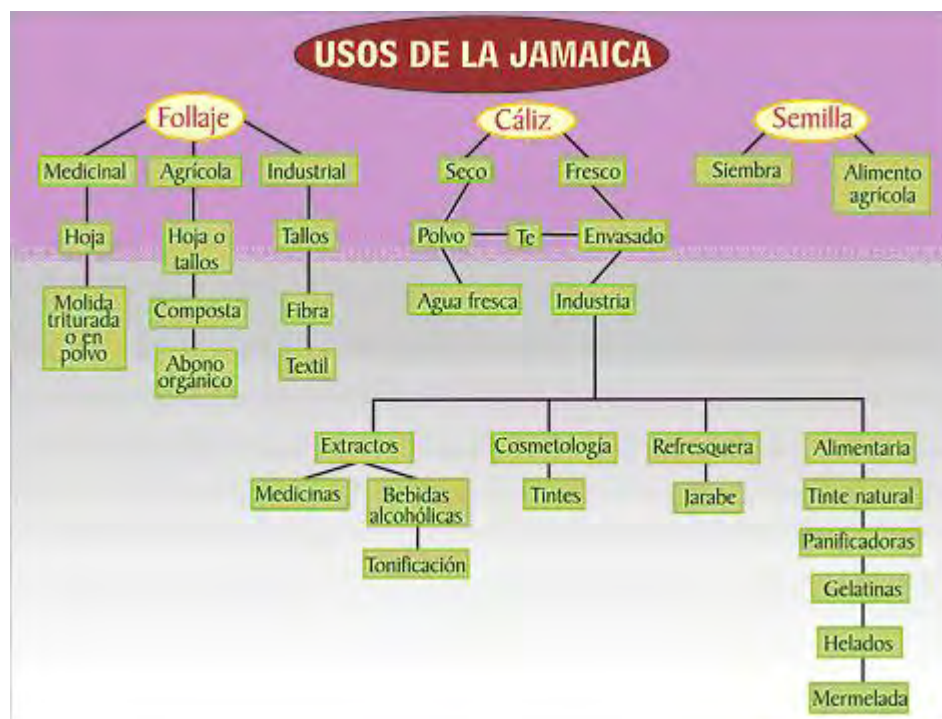


Figura 1.1. Principales usos de la jamaica (*Hibiscus Sabdariffa* L).

1.1.4. Producción en el Mercado

Internacional

A nivel mundial la flor de Jamaica es poco conocida siendo los principales países con mayor capacidad productiva y exportadora de este producto: Sudán, India, Taiwan, China y Corea del Sur. México ocupa el séptimo lugar en producción de jamaica a nivel internacional.

Nacional

La producción más elevada de jamaica en México, lo tiene el estado de Guerrero aportando el 73.58 % en el año, seguido por Oaxaca y Michoacán, de acuerdo a cifras de la SAGARPA [3]

Estos tres estados obtuvieron el 91.5% del total producido en 2006, correspondiendo el resto a Campeche, Colima, Jalisco, Morelos, Puebla, Quintana Roo, Sinaloa, Tabasco, Tamaulipas, Veracruz y Yucatán. Cabe mencionar un hecho importante, que los productores de Jamaica en el estado de Guerrero han organizado asociaciones sociales para la producción y comercialización de la flor de jamaica, lo que ha dado posibilidad de un mayor aprovechamiento productivo a través de créditos y comercial a través de instituciones nacionales como la Secretaría de Economía y similares en el mismo Estado.

Tabal 1.3 Principales Estados productores de flor de Jamaica en México

Estado	Superficie Sembrada (Ha)	Superficie Cosechada (Ha)	Producción (Ton)
CAMPECHE	230	230	75.50
COLIMA	110	110	49.80
GUERRERO	14,529	14,345.5	3,151.44
JALISCO	36	36	19.00
MICHOACAN	479	479	175.25
NAYARIT	307.5	307.5	149.00
OAXACA	2,385	2,385	740.00
PUEBLA	107	107	34.20
SINALOA	21	21	7.20
VERACRUZ	13.50	13.50	9.15
TOTAL	18,218.00	18,034.50	4,410.54

FUENTE: Sistema de Información Agropecuaria de Consulta (SIACON) [3].

De la superficie nacional total, solamente el 0.09% se dirigió hacia la producción de Jamaica, lo que hace suponer que el precio económico de la jamaica no es competitivo en el mercado de especias por lo que su producción agropecuaria no representa un alto porcentaje de la superficie nacional.

1.2. Características de los sólidos cristalinos

El término sólido se aplica a sustancias elásticas rígidas, no solo cuando se les somete a fuerzas hidrostáticas, sino también a esfuerzos de tensión y se dividen en dos categorías los amorfos y los cristalinos; éstos últimos se caracterizan por una periodicidad casi perfecta en su estructura atómica.

Un sólido cristalino ideal esta formado por un arreglo ordenado de átomos, y la red cristalina puede generarse repitiendo indefinidamente en todas direcciones un arreglo elemental. La estructura cristalina específica que ha de tomar el sólido, depende de factores como las fuerzas de unión o atracción que mantienen unidos a los átomos, siendo precisamente ese tipo de fuerza lo que permite clasificar a los sólidos cristalinos en metálicos, covalentes e iónicos.

1.2.1. Sólidos en los alimentos

Los sólidos que están presentes en los alimentos se pueden clasificar en:

Propios: forman parte de los alimentos, integrados de manera natural durante crecimiento de estos y varían de acuerdo al tipo de suelo.

Extrínsecos: no forman parte esencial del alimento y pueden clasificarse en:

- a) De adición; se agregan intencionalmente al alimento (por ejemplo NaCl)
- b) Contaminantes: se incorporan al alimento durante su elaboración o tratamiento.

Definiremos a los minerales como todo aquel sólido homogéneo con una composición química definida (aunque no necesariamente fija), que tiene una estructura cristalina determinada, estable para unas condiciones termodinámicas definidas, y además formado normalmente por un proceso inorgánico [4].

Aunque la cantidad de los minerales encontrados y extraídos en los alimentos es muy escaso y pueden ser del orden de mg por cada 50 g aproximadamente, para nuestros fines al conjunto de minerales encontrados o extraídos lo denominaremos poliminerales.

Los poliminerales se consideran micronutrientes sólidos naturales de los alimentos, éstos proporcionan la información relacionada con los procesos de tratamiento por radiación o con fines de conservación que ha sufrido el alimento y la mantienen por largos períodos de tiempo [5]. Esta propiedad de los poliminerales los hacen atractivos para detectar a los alimentos que han sido procesados por radiación ionizante, como la gamma, rayos X o bien con electrones.

Los poliminerales contenidos en los alimentos deshidratados o frescos, generalmente son feldspatos y cuarzos naturales, aunque en distintas proporciones. Para mayor claridad, enseguida se hace una breve clasificación de los minerales.

1.2.2. Clasificación de los minerales

Los minerales se suelen agrupar según criterios químico-estructurales; es decir, se establecen distintas clases en función del anión o aniones predominantes en una estructura [4]. De acuerdo con algunos autores, se puede hacer la siguiente clasificación:

a) Silicatos:

Son el grupo de minerales más abundantes en la corteza terrestre, representan la combinación del silicio con átomos de oxígeno par formar unidades estructurales de tetraedros de SiO_2 solas o combinadas entre sí. Los silicatos son clasificados de acuerdo al tipo o unidad estructural que forman las unidades tetraédricas o en cadenas.

Tabla 1.4 Clasificación general de silicatos

Tipo de unidad presente	Clasificación	Mineral representativo
Tetraedros aislados	Nesosilicatos	Olivino
Tetraedros dobles	Sorosilicatos	Epidota
Tetraedros en ciclos (3, 4 o 6)	Ciclosilicatos	Berilo, turmalinas
Cadenas simples	Ionosilicatos	Piroxenos
Cadenas dobles		Anfiboles
Planos tetraedros	Filosilicatos	Micas
Tetraedros tridimensionales	Tectosilicatos	Cuarzo, plagioclasas(feldespatos Ca- Na , feldespatos potásicos

i) Feldespatos: Son los silicatos más abundantes en la litósfera. Grupo de minerales constituidos químicamente por alumosilicatos de Na, K, Ca y Ba. Los feldespatos son elementos fundamentales de las rocas ígneas y metamórficas. Están formados siempre por tetraedros de dos tipos $[\text{SiO}_4]^{-4}$ y $[\text{AlO}_4]^{-5}$, unidos unos con otros por medio de todos sus oxígenos activos en forma de andamiajes tridimensionales indefinidos [6].

En el diagrama siguiente se muestran los porcentajes para cada tipo de feldespato, incluyendo la plagioclasa [7].

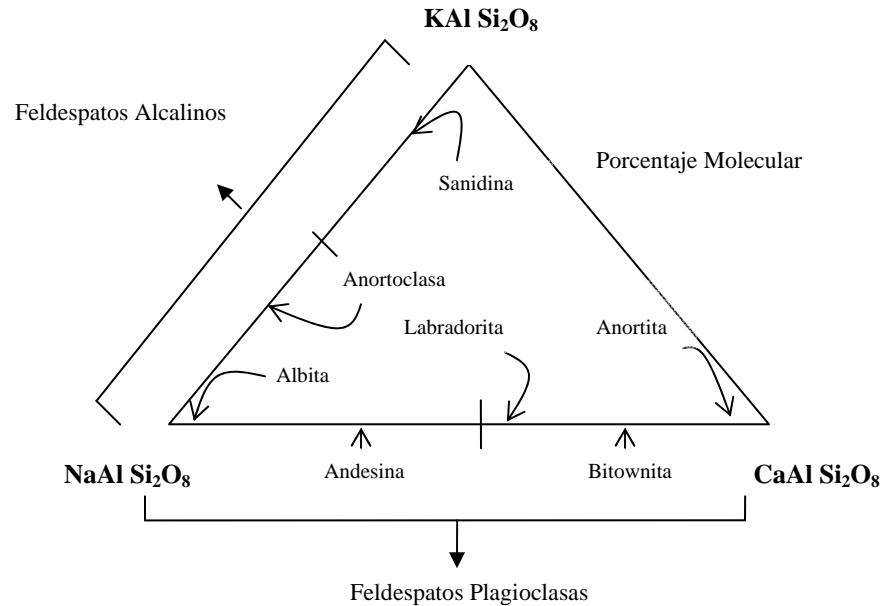


Figura 1.2. Diagrama representativo de la conformación de los feldespatos, dependiendo de su composición. La fórmula general del feldespato es $\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{Si}_{3-x}\text{Al}_{1+x})\text{O}_8$ con $0 < x < 1$.

Se observa que conforme cambian los porcentajes de los sustituyentes (calcio, sodio o potasio), el feldespato tendrá diferente forma y estructura, y entonces pueden cambiar sus propiedades. Normalmente se forman a altas temperaturas (aproximadamente 1200 °C) pero sometidas a un enfriamiento rápido por lo que pueden adquirir estructuras químicas distintas conformando la familia de los feldespatos.

ii) Anortoclasa (Na, K) AlSi_3O_8 : Este mineral, perteneciente a la serie de los feldespatos alcalinos, se da en forma de cristales prismáticos o tubulares cortos. Se encuentran ejemplares masivos, lamelares, granulares o criptocristalinos. Es amarillenta, incolora, rojiza, blanca, gris o verdosa. Tiene una raya blanca y es de transparente a traslúcida con un brillo vítreo [8]

iii) Plagioclasa (Na, Ca) $AlSi_3O_8$: De acuerdo con la expresión: $Na_{1-x}Ca_x(Si_{3-x}Al_{1+x})O_8$ y al variar la composición x entre 0 y 1, se tiene la albita que indica mayor cantidad de Na y mucho menor cantidad (~ 0.9) de iones de Ca. A medida que la composición del Ca se incrementa se originan los feldespatos de las plagioclasas, tales como; albita, oligoclasa, andesina, labradorita, bitownita, anortita. La formación de las plagioclasas ocurren a alta temperatura en rocas volcánicas, mientras que a baja temperatura la serie albita-anortita se encuentran en rocas ígneas y metamórficas, y aún en sedimentos.

iv) Illita $K_yAl_4(Si_{8-y}, Al_y)O_{20}(OH)_4$

Por su parte, la illita es un mineral de arcilla, con una estructura del tipo de las micas [9]. El rasgo principal de la illita es que tiene alto contenido de K en la intercapa principal, en la ecuación general de la illita, dada arriba, la variable y puede tomar valores menores que 2 y más comúnmente hasta 1.5. La illita difiere químicamente de la moscovita al contener más silicio y menos potasio, y físicamente en tener tamaños de partícula de arcilla menor a $2 \mu m$. La illita, tiene alto contenido de oxígeno y presencia de iones OH, pero no presenta iones de Na y Ca como un feldespato común.

v) Cuarzo (SiO_2): El cuarzo es de los minerales más abundantes y constituyentes esenciales en muchas rocas ígneas, sedimentarias y metamórficas, y también es comúnmente encontrado en depósitos de cavernas o minas junto a otros materiales duros o preciosos. Su estructura es de tipo prismas trigonales (cuarzo-alfa) y hexagonales cuarzo-beta), terminados en forma romboédrica o piramidal. También se le ha llamado cristal de roca. La coloración es asombrosamente variada de modo que el

cuarzo puede ser blanco, gris, rojo, púrpura, rosa, amarillo, verde, pardo y negro así como incoloro; dependiendo de la cantidad de iones como impurezas que están presentes en el cuarzo. Normalmente el cuarzo es estable hasta temperatura atmosférica de 573-870 °C, y puede fundirse alrededor de 1470 °C dependiendo del tipo de cuarzo. Su composición es normalmente muy compacta hasta 100 % de SiO₂ aunque pueden presentar pequeñas cantidades incrustadas de otros óxidos debidos a algunos minerales o bien debido a filtraciones de líquidos en las cavidades, por lo que el cuarzo puede presentar también coloraciones distintas.

b) Elementos nativos.

Representan un conjunto de elementos metálicos y no metálicos que pueden presentarse en la naturaleza como tales. Su estructura esta formada solamente por una clase de átomos. Por ejemplo, el oro (Au), la plata (Ag).

c) Sulfuros.

Son todas aquellas combinaciones de aniones del azufre (S), arsénico (As), antimonio (Sb) y telurio (Te), con varios cationes (Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Ag, Pb). Por ejemplo, galena (PbS); pirita (FeS₂).

d) Haluros.

Están formados por la combinación de cloro (Cl), flúor (F) y yodo (I), con varios cationes, con enlace típicamente iónico. Por ejemplo, halita (NaCl); fluorita (CaF₂).

e) Óxidos.

Minerales formados por la combinación del oxígeno con varios cationes. Ejemplo: periclase (MgO); corindón (Al₂O₃).

f) Hidróxidos.

Grupo hidroxilo (OH) combinado con varios cationes. Ejemplo: gibosita ($\text{Al}(\text{OH})_3$).

g) Carbonatos y nitratos.

Los carbonatos comprenden un total de 69 minerales, en los cuales los grupos moleculares aniónicos CO_3^{2-} están mantenidos juntos por medio de cationes intermedios. Los correspondientes nitratos son químicamente y estructuralmente muy parecidos a los carbonatos. Ejemplo: calcita (CaCO_3); magnesita (MgCO_3).

h) Boratos.

Grupo aniónicos BO_x combinados con varios cationes. Ejemplo: Bórax $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7(\text{OH})_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

i) Sulfatos.

Grupos aniónicos SO_x combinados con varios cationes. Ejemplo: anhidrita (CaSO_4).

j) Cromatos, tungstenatos y molibdatos.

Grupos aniónicos CrO_x , WO_x , MoO_x , combinados con varios cationes. Ejemplo: schelita (CaWO_4).

k) Fosfatos, arseniados y vanadatos.

Representan un grupo de 240 especies minerales, pero de presencia limitada. Están caracterizados por la presencia de grupos aniónicos PO_x (fosfatos), ASO_x (arseniados) y VO_x (vanadatos) combinados con varios cationes. Ejemplo: monacita (CePO_4); apatita [$\text{Ca}(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$].

1.3. Radiación Ionizante.

La radiactividad se define como emisión de partículas o fotones, la cual ocurre de manera espontánea. Puede provenir de un elemento que ha capturado un neutrón y el cambio en su masa atómica hará que sea un elemento radiactivo. Los rayos X y rayos gamma son fotones; mientras que las alfas o betas son partículas. Su naturaleza es comúnmente de alta energía y pequeñas longitudes de onda de propagación son capaces de liberar electrones, esto es ionizar, éstos a su vez y dependiendo del medio de interacción se formarán iones o radicales libres que pueden agregarse y formar nuevos compuestos, principalmente en un medio acuoso. En este estado de radical libre, los átomos son muy reactivos y se combinan con otros radicales libres u otras sustancias. La radiación ionizante es por tanto, otra forma de ionizar átomos o moléculas para llevar a cabo reacciones en la materia.

Los rayos α , β y γ tienen diferentes niveles de energía y difieren en su capacidad para penetrar materiales. Mientras los rayos α apenas penetran las capas superficiales de la piel, los rayos β pueden penetrar desde una hoja de papel hasta el grosor de un tejido vivo. Los rayos γ , son tan energéticos que solo pueden ser detenidos por materiales densos tales como una pared de concreto, plomo o varios metros de agua.

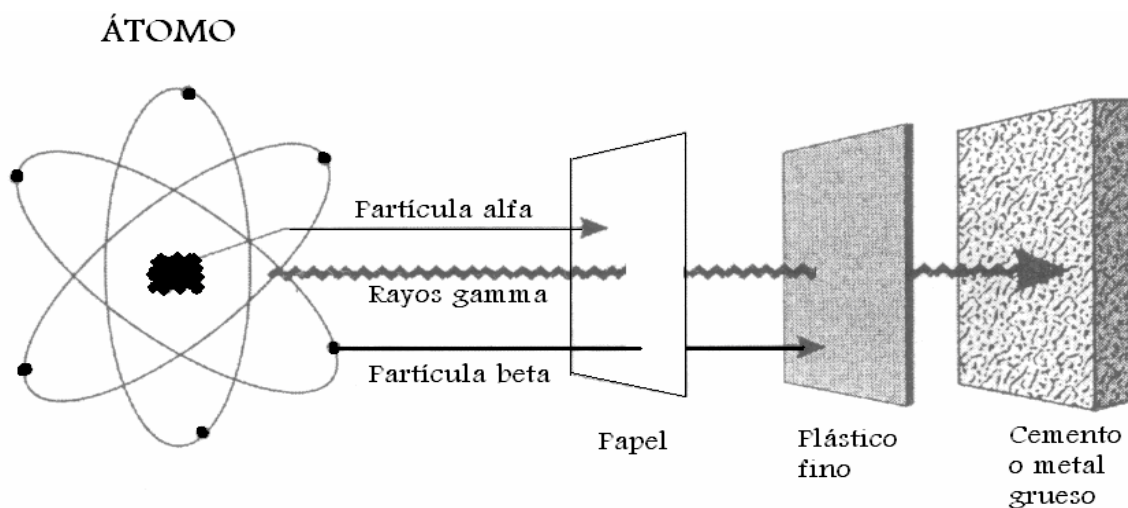


Figura 1.3. Penetración de la radiación alfa, beta y gamma en la materia. El frenado ocurre en papel, plástico fino y cemento o metal de alta densidad como el plomo.

1.4. Unidades de radiación

El Sistema Internacional de Unidades ha adoptado el término de gray (Gy), que se refiere a la dosis absorbida. Es la cantidad de energía absorbida por el sistema irradiado, que es equivalente a un joule/kilogramo de material irradiado [10].

Anteriormente se utilizaba el rad que es la cantidad de radiación de 100 ergios de energía absorbida por grama de material irradiado ($1 \text{ rad} = 100 \text{ erg/g}$). La relación entre rad y gray es $1 \text{ Gy} = 100 \text{ rad}$ [11].

La razón de dosis absorbida (D) es el cambio de la dosis absorbida por unidad de tiempo, es decir $D = dD/dt$ en unidades de Gy/s.

1.5. Irradiación de alimentos

Irradiar un alimento significa exponerlo a una fuente emisora de radiación ionizante (usualmente ^{60}Co o ^{137}Cs), de electrones acelerados o rayos X con el propósito de

esterilizarlos o alargar la vida de su conservación (retrasando los procesos de maduración o putrefacción por microorganismos, etc.). Cuando la energía de estas radiaciones es suficiente para que los átomos o las moléculas pierdan electrones se generan iones, se dice que se presenta el proceso de ionización. Este fenómeno se presenta cuando se irradia al alimento.

El intervalo habitual para la irradiación de alimentos es generalmente desde 50 hasta 10,000 Gy, dependiendo del alimento de interés y del efecto deseado (NOM-033-SSA1-1993) [12]. Actualmente el *CODEX Alimentarius* [13], constituye una serie de sugerencias a los Gobiernos con el fin de implementar la tecnología de irradiación a los alimentos con fines de alargamiento de la vida de anaquel o lograr una sanitización adecuada, además de ser una alternativa a método de fumigación que pronto serán prohibidos por su impacto al ambiente y a la salud del hombre. Desde el punto de vista práctico, hay tres tipos de aplicaciones generales y categorías de dosis para los alimentos tratados con radiaciones ionizantes.

Tabla 1.5. Clasificación de dosis según su finalidad [10]

Radurización Dosis baja: menor que 1 kGy	<ul style="list-style-type: none"> ▪ inhibición de germinación ▪ retraso de la maduración ▪ desinfección de insectos
Radicización Dosis media: 1 a 10 kGy	<ul style="list-style-type: none"> ▪ reducción de microorganismos alterantes ▪ reducción de los patógenos no esporulados ▪ retraso de la maduración
Radapertización Dosis alta: 10 a 50 kGy	<ul style="list-style-type: none"> ▪ reducción de microorganismos a niveles de esterilidad

1.5.1. Métodos de detección de alimentos irradiados

Es importante el desarrollo de tecnologías que nos permita diferenciar entre alimentos irradiados de los no irradiados y cuantificar la dosis de radiación que originalmente recibió el alimento. Un método de detección útil, técnicamente debe ser específico para la radiación, es decir, no debe haber otros procesos que produzcan los mismos cambios en los alimentos, el cambio inducido debe ser medible y detectarse durante la vida útil del alimento, el método debe permitir cuantificar la “dosis absorbida” por el alimento, bajo que condiciones fue irradiado, el tipo de irradiación al que fue sometido, razón de dosis y temperatura, además que pueda aplicarse a una gran variedad de productos alimenticios.

Existe una clasificación de los métodos para la detección de alimentos irradiados, los cuales se agrupan de acuerdo a características comunes y tipos de alimentos [4]. Esencialmente los métodos cuantifican cambios debido al proceso de irradiación, si un alimento cambia sus propiedades químicas o forma nuevos compuestos entonces se puede utilizar un método químico, en caso de que se persiga eliminar bacterias presentes en el alimento puede usarse un método biológico o microbiológico para la cuantificación de la población remanente, y en el caso de que el alimento cambie sus propiedades físicas pero esencialmente del polimineral que contenga entonces puede emplearse un método físico y dependiendo de si son muestras hidratadas o deshidratadas. En este último caso, muestras deshidratadas, es importante la detección del alimento por el método físico de luminiscencia, en particular la luminiscencia estimulada térmicamente (TL) o conocida más comúnmente como termoluminiscencia.

La ventaja de este método reside en que un alimento puede determinarse si fue irradiado (a partir de la emisión de luz intrínseca) aún transcurridos varios meses o años, aunque el alimento debe estar en condiciones apropiadas de medio ambiente como escasa luz u oscuridad y evitar altas temperaturas con el fin de preservar la información TL que pueda contener el polimineral contenido en el alimento.

Tabla 1.6 Clasificación de los métodos para la detección de alimentos irradiados

1. Métodos del ADN	
2. Métodos biológicos y microbiológicos	<ul style="list-style-type: none"> a. Medidas de epifluorescencia b. Tests específico: ELISA c. Métodos histoquímicos d. Resistencia a la oxidación e. Bacterias resistentes a la radiación y radiosensibilidad.
3. Métodos Químicos	<ul style="list-style-type: none"> a. Determinación de hidrocarburos volátiles b. determinación de o-tiroxina c. determinación de ciclobutanonas d. determinación de carbohidratos e. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) f. Electroforesis de proteínas g. determinación de grupos sulfhidrilos
4. Métodos Físicos	<ul style="list-style-type: none"> 1) Sólidos <ul style="list-style-type: none"> a. Resonancia de espín electrónico b. Luminiscencia 2) Sistemas hidratados <ul style="list-style-type: none"> a. Medidas de viscosidad b. Calorimetría diferencial de barrido(DSC) c. Análisis por difracción de rayos X.

1.6. Detección Termoluminiscente de sólidos cristalinos

Para comprender como ocurre la emisión termoluminiscente que será de gran utilidad para la detección de los alimentos irradiados, en principio se debe explicar el comportamiento de los defectos y del sólido cristalino que será como una analogía de la ocurrencia de la emisión TL en los sistemas más complejos a un cristal, digamos en el caso de los minerales que componen al polimineral (feldespatos, micas, sales y cuarzos) contenido comúnmente en los alimentos. Dado que los monominerales en la muestra de flor de Jamaica poseen regiones de cristalinidad, podemos asociar un comportamiento análogo al de un cristal. Por lo que la teoría del sólido es de utilidad. Idealmente un sólido cristalino está formado por un arreglo ordenado de átomos. Esta red cristalina puede generarse repitiendo indefinidamente en todas direcciones un arreglo elemental llamado celda unitaria. La estructura cristalina específica que forma el sólido, depende de varios factores; la temperatura, la presión, y uno de ellos es el tipo de fuerza que mantiene a los átomos unidos. Es precisamente el tipo de fuerza que clasifica a los sólidos cristalinos en metálicos, covalentes e iónicos, dependiendo del enlace que permite la fuerza de unión de los átomos o moléculas.

A los minerales extraídos de *Hibiscus Sabdariffa L.* compete el tipo de fuerza iónica de unión, en la que uno de los átomos participantes cede electrones al otro elemento el cual los captura. Las fuerzas de enlace interatómicas son del tipo Coulombiana. Cuando un átomo con un electrón fuera de una capa cerrada cede y otro átomo acepta un electrón, forman así dos iones, uno positivo porque cedió un electrón y el otro negativo porque ganó un electrón adicional, por lo tanto la atracción Coulombiana los mantiene unidos. Los cristales iónicos por excelencia son los halogenuros alcalinos, por ejemplo el NaCl, CaSO₄, KCl, LiF, KBr, KCl-KBr impurificados, que por su relativa

simplicidad han sido estudiados sus propiedades TL también [14-18], ayudando a entender parte del mecanismo de recombinación en sólidos con estructuras más complejas. En realidad, todos los cristales en la naturaleza contienen defectos de varias clases; puntuales, lineales o de volumen. Los defectos en general, serán cualquier alteración de la red cristalina. Los defectos puntuales, son alteraciones del cristal en algún sitio, y consisten en la ausencia o exceso de iones, estos a su vez pueden ser *intrínsecos* cuando exista un átomo o ión extra donde no debía de haber (llamado defecto Frenkel) ó que falte uno de los átomos o iones dentro del cristal, conocida como vacancia, esta puede ser de un ión negativo o positivo (defecto Schottky). Mientras los defectos *extrínsecos* son impurezas, iones distintos a los que forman la red, pueden ser sustitucionales (que ocupa un lugar donde normalmente no hay nada) o intersticiales (en los espacios libres entre iones). Estos defectos se producen o se inducen de manera que se mantienen la estequiometría y la neutralidad eléctrica [19].

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

En un modelo simple o modelo de bandas que describe a los sólidos, se acepta que las impurezas al entrar en el sólido cristalino o policristalino genera subniveles de energía en la llamada banda “prohibida” o gap. Esta banda se ubica entre la banda de valencia y conducción. En la banda de conducción estarían localizados los electrones de las capas externas, estos son más susceptibles de arrancarse debido a que están con menos fuerza atraídos al núcleo, mientras que la banda de valencia corresponde a los electrones más cercanos al núcleo, por lo que se requerirá mayor energía para arrancarlos o ionizar al átomo. En el gap o banda prohibida ocurrirán las recombinaciones entre huecos-electrones, y también de defectos intersticiales con vacancias (impureza-vacancia) [20]. Pues los subniveles en la banda gap pueden actuar como trampas de electrones o de cargas y retenerlos hasta que el sólido sea estimulado por calor o luz generándose la emisión luminiscente, que explicaremos enseguida.

1.7. El fenómeno de Termoluminiscencia

Cuando la radiación incide en un material, parte de la energía puede ser absorbida por el medio sólido y reemitida como fotones luminosos bajo la excitación por calor o luz. Este proceso se conoce como luminiscencia, si la excitación es por calor se le llama Termoluminiscencia.

El fenómeno de Termoluminiscencia involucra dos pasos. En el primero, el sólido, un mineral cristalino, es expuesto a una radiación ionizante (partículas α , β , rayos γ). Las radiaciones ionizantes provienen de la desintegración de los elementos radiactivos, en este caso se trata de Cobalto 60, esa desintegración produce una ionización de las capas electrónicas periféricas a los átomos de los materiales termoluminiscentes.

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 que ocurran recombinaciones de los defectos como impurezas-vacancias o cargas atrapadas por trampas que pueden ser huecos para electrones o bien iones impurezas detenidos por alguna trampa provocada a su vez por las vibraciones térmicas de la red cristalina. Así, las recombinaciones de los defectos en general, dará como resultado la emisión de luz que detectará el equipo termoluminiscente cuya plancheta donde se localiza la muestra debe contener una atmósfera de nitrógeno con el fin de evitar emisiones TL espúreas que no provengan de las recombinaciones de los defectos generados en el cristal. Un modelo simple del proceso termoluminiscente se muestra en el siguiente diagrama.

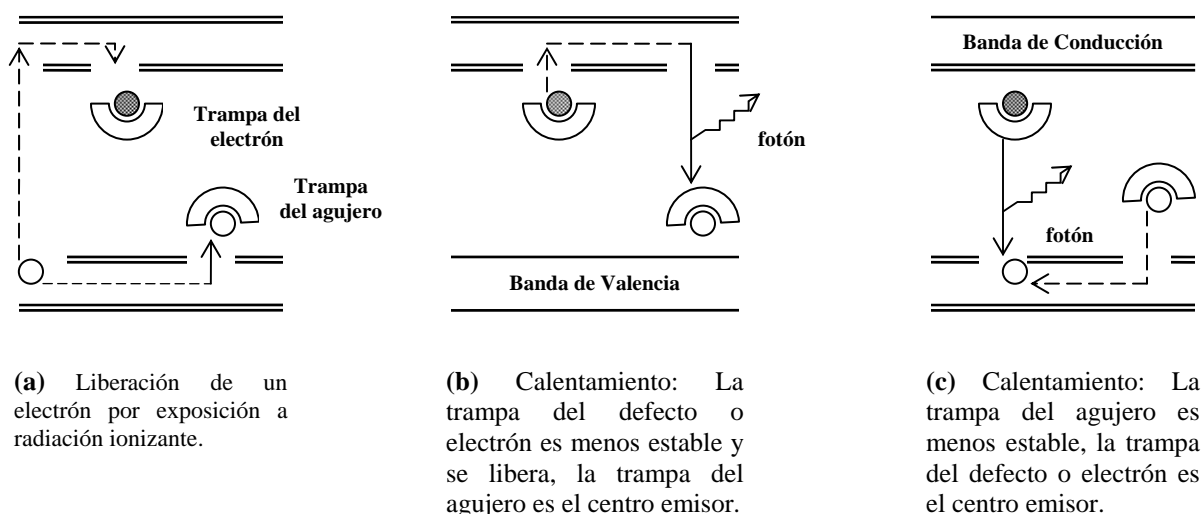


Figura 1.4. Modelo representativo del fenómeno de Luminiscencia térmicamente estimulada (TL), en un cristal ideal sencillo.

(a) Se libera un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción por exposición a radiación ionizante y la carga es atrapada o retenida por un hueco o trampa, **(b)** una forma de emisión debida a la recombinación de defectos que fueron excitados por calor, **(c)** una forma alternativa de emisión cuando el hueco es más inestable que el defecto atrapado, se recombinan y causan la emisión de fotones luminosos.

1.8. Caracterización de poliminerale por DRX

Como es usual a un material debe encontrarse sus características más importantes según el objeto de estudio. En el caso de los poliminerale también es importante conocer la composición o los tipos de minerales que lo conforman en el alimento.

Dado que en la tesis se analiza la propiedad termoluminiscente de los poliminerale contenidos en la flor de jamaica, es necesario referirse aquí a la técnica de difracción por rayos X (DRX). Esta se refiere a la dispersión de los rayos X cuando interaccionan con los iones o átomos de un sólido cristalino. Con los patrones de dispersión es posible deducir el ordenamiento de las partículas en la red cristalina [21].

Mucho de lo que se conoce acerca de la disposición y el espaciamiento de los átomos en materiales cristalinos se ha deducido directamente de la difracción, dichos estudios han conducido a una comprensión mucho mas clara de las propiedades físicas de los metales, los polímeros y otros sólidos. La técnica de DRX es el método más preciso para determinar las longitudes y los ángulos de enlace de las moléculas en estado sólido al generar espectros que muestran la densidad y longitud de onda del cristal que está emitiendo. Un patrón de difracción de rayos X es consecuencia de las interferencias en las ondas asociadas a los rayos X.

El proceso de difracción se lleva a cabo cuando un haz de electrones del cátodo es acelerado, y pueden frenarse en el ánodo emitiendo rayos X que al incidir en el "blanco" excitan a los átomos de este. El primer proceso da origen a un espectro continuo y mientras el segundo origina líneas afiladas que se ubican en longitudes de onda bien definidas generándose un difractograma donde las líneas agudas indicarán el grado de cristalinidad del mineral en estudio.

Los análisis de difracción muestran que para cada sustancia existe un patrón de difracción, por lo que se considera como una huella digital.

Entonces se puede hallar una coincidencia exacta entre el patrón de una muestra desconocida y una de referencia, lo que puede suponer su identidad química. Actualmente hay gran cantidad de sustancias analizadas por DRX cuyos datos se guardan en archivos de biblioteca que son acompañadas con los equipos de DRX y con el cual puede consultarse y compararse los datos que se obtengan para su identificación química final.

CAPITULO 2.

Desarrollo Experimental

Este capítulo se refiere a la parte experimental del desarrollo de esta tesis, se expone la metodología que se siguió para la extracción de los poliminerales de las muestras de la flor de Jamaica (*Hibiscus sabdariffa* L.) de origen Mexicano. Se mencionan los materiales, equipos y reactivos utilizados. Las muestras de la Jamaica fueron expuestas a la radiación gamma en los irradiadores Gammacell-200 y Gammabeam 651PT de alberca profunda instalados en la Unidad de Irradiación y Seguridad Radiológica del Instituto de Ciencias Nucleares UNAM.

Para desarrollar este trabajo experimental se utilizaron equipos e instalaciones de los tres laboratorios de Luminiscencia, Dosimetría y de Seguridad Radiológica que tiene la Unidad de Irradiación del Instituto de Ciencias Nucleares UNAM. Toda la preparación de las muestras se realizó para obtener los poliminerales y exponerlos a la radiación gamma para lograr las dosis de interés que permitieran realizar el estudio de esta tesis. Las muestras de poliminerales irradiados fueron detectadas en un equipo de termoluminiscencia con atmósfera de nitrógeno y conectado a una computadora personal para posteriormente analizar los datos de la termoluminiscencia (TL) obtenidos.

2.1. Materiales, reactivos y equipos

Para la extracción y homogeneización del tamaño de partícula (10, 53, 74, 140 y 250 μm) de las muestras de la flor de Jamaica se utilizaron los siguientes materiales de laboratorio: Vasos de precipitado de 150 y 1000 mL, probetas de 1 L, pipetas Pasteur,

cajas Petri de vidrio, viales con tapa esmerilada, agitador de vidrio, espátula, pizeta, agitadores magnéticos. Así también mortero de ágata, cribas de números 60, 100, 200, 274, discos de aluminio de 5 mm de diámetro y 1.5 mm de altura. Una torre de destilación fraccionada con condensadores de vidrio, matraz de bola de 600 mL y una canastilla de calentamiento.

Los reactivos utilizados fueron: Agua bidestilada, acetona, peróxido de hidrógeno al 30% y alcohol etílico.

Los equipos de laboratorio que se emplearon en este trabajo fueron los siguientes: Parrillas de agitación marca Osyma y Termolyne, balanza digital Ohaus con límite mínimo hasta 0.001g, mufla Thermolyne modelo 47900, un sonicador Branson 3210R-MT con operación de 117 Volts y 120 Watts, éste último de la Facultad de Química UNAM). Para las irradiaciones de las muestras se usaron los sitios de las cámaras de irradiación de los irradiadores Gammacell-200 autoblandado para dosis bajas y el Gammabeam 651PT de alberca profunda con ^{60}Co para las dosis altas. Una lámpara de luz ultravioleta (UV) de vapor de mercurio (Hg) con potencia de radiación 218 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$, modelo OS-9286, 120 VAC/60 Hz, marca Pasco Scientific.

Para lograr la dosis baja de 0.1 Gy se usó un equipo de Rayos X marca Phillips, modelo MCN321 con tensión máxima de 320 kV, propiedad del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares. Para la obtención de los datos de termoluminiscencia se usó el equipo lector Termoluminiscente marca HARSHAW modelo TLD 3500 del ICN UNAM.

2.2. Extracción de poliminerales de la flor de Jamaica (*Hibiscus sabdariffa* L.)

Para realizar la extracción de los poliminerales de la flor de Jamaica se utilizaron muestras de origen Mexicano de la región del Estado de Oaxaca.

Las extracciones se realizaron con 50 g de muestra seca y previamente triturada, las cuales se colocaron en vasos de precipitado de 1 L con una mezcla de alcohol etílico y agua en una proporción de 60:40, seguida de una agitación por 12 horas para posteriormente separar la mayor parte de materia orgánica mediante decantación. En el fondo del vaso se obtuvieron gránulos cristalinos de diversos tamaños color café, los cuales se depositaron en una caja Petri y reciben 3 lavados con H₂O₂, para eliminar la materia orgánica residual, seguida de un lavado con agua bidestilada y por último se dejaron secar con acetona a temperatura ambiente.

2.3. Preparación de muestras de tamaños de partícula: 10, 53, 74, 149, y 250 µm

Los poliminerales extraídos, se molieron en un mortero de ágata con el fin de obtener el tamaño de partícula deseado, esto se logra haciendo pasar el polvo obtenido por la criba correspondiente al tamaño requerido. Se obtuvieron tamaños de partícula; 53, 74, 149 y 250 µm, que corresponden a las cribas con números 270, 200, 100 y 60, respectivamente.

En el caso del tamaño de partícula de 10 µm, se utilizó una metodología propuesta en datación por D. W. Zimmerman [22], que consiste en lo siguiente: Se colocan 3 g de poliminerales (previamente molidos) en un vaso de precipitado de 50 mL, se adiciona 25 mL de acetona; para evitar que el polvo no se suspenda en el líquido. Posteriormente se coloca el vaso en un baño de agua en el equipo sonicador, cuidando

que el agua cubra la mayor área del vaso sin que ésta logre introducirse, después se somete a un baño de sonicación durante 10 minutos. Terminado el tiempo, se retira el vaso y se observa si hay turbidez, en caso de no observarse será necesario volver a moler los poliminerales y repetir el procedimiento, si por el contrario, la turbidez se hace presente, se decanta rápidamente a otro vaso teniendo cuidado de no arrastrar los sedimentos. El líquido decantado se deja reposar por 2 minutos para volverse a someterse a una segunda sonicación durante 5 minutos, repitiendo la decantación de la turbidez la cual se deja evaporar a temperatura ambiente hasta que seque, el sedimento obtenido corresponde a un tamaño de partícula de hasta 10 μm .

2.4. Irradiación de poliminerales en los irradiadores gamma de ^{60}Co

Las muestras del polimineral seleccionados de los distintos tamaños de partícula se colocaron por duplicado en discos de aluminio con un diámetro de 5 mm por 1.5 mm de altura, utilizándose 4 mg de masa depositada homogéneamente en cada disco. Las dosis bajas (2 - 320 Gy) se obtuvieron en el irradiador Gammacell-200 auto blindado con plomo suficiente para almacenar 3500 Ci. Este irradiador fue adquirido en octubre de 1967 y su nivel de exposición de radiación es de gran utilidad para una gran cantidad de experimentos. Para conocer la razón de dosis que tiene su cámara de irradiación se necesita realizar dosimetría con la solución de Fricke normal [23] para lograr mediciones adecuadas. La razón de dosis utilizada fue 0.64 Gy/min.

Para lograr las dosis altas de 0.5 - 45 kGy, solo es posible en el irradiador Gammabeam modelo 651PT (Figura 2.1) también instalado en la Unidad de Irradiación del Instituto de Ciencias Nucleares UNAM. Este irradiador tiene un búnker de concreto mezclado con óxido de bario como blindaje contra la radiación gamma que proviene de las fuentes radiactivas de Cobalto 60. La razón de dosis utilizada fue 90.18 Gy/min.

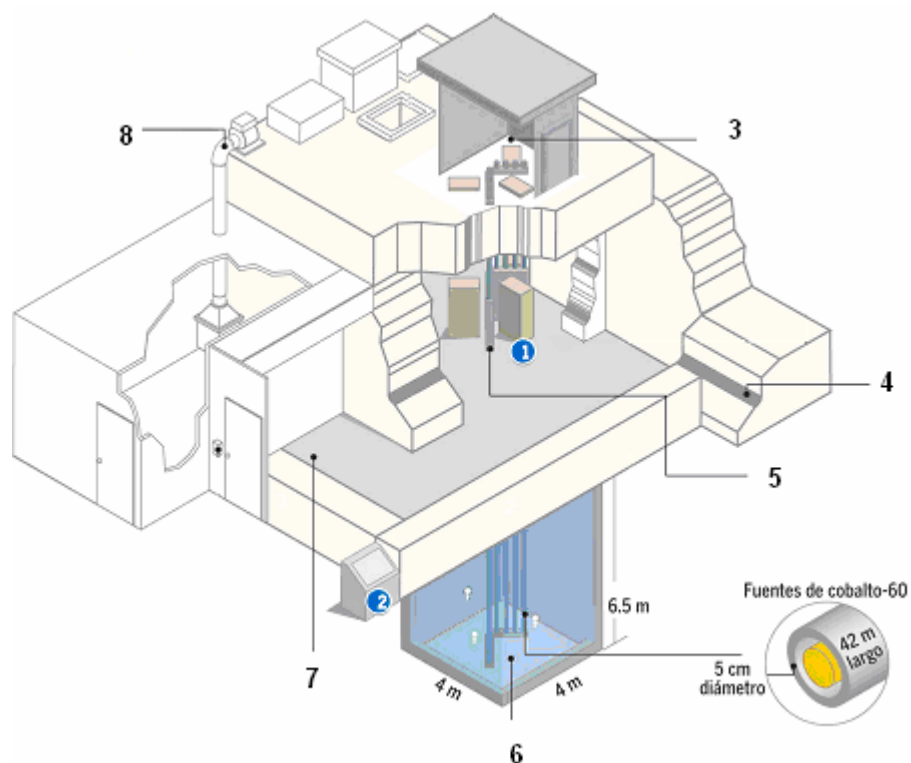


Figura 2.1. Diagrama del irradiador Gammabeam 651PT. El irradiador Gammabeam se compone de las siguientes partes: 1) Ubicación de la cámara de irradiación y sitios para irradiar los productos y muestras a irradiarse, 2) Sistema de cómputo de control y consola de control de todo el sistema del irradiador y de las fuentes, 3) Control del sistema neumático y válvulas de las fuentes radiactivas, 4) Muros de concreto de 2.10 m de grosor, 5) Fuentes de Cobalto-60 protegidas, 6) Piscina profunda de 7 m para blindaje de la radiación, 7) Laberinto de acceso en forma de "L" y piso falso de seguridad, 8) Compresores de aire, extractor de aire y desionizadores del agua.

En condiciones de seguridad, las fuentes están en el fondo de la piscina con 7 m de profundidad de agua natural desionizada para evitar presencia de radiación en la superficie de la piscina. El agua está desionizada para mantener limpios de la corrosión a los componentes metálicos.

El mismo irradiador ocupa un edificio especial para todo el sistema que conforma el sistema de seguridad y protección radiológicas, máquinas como compresores de aire, tableros de interruptores eléctricos, detectores contra incendio y de humo, alarmas sonoras que se activan en caso de riesgos, detectores de sismos en la zona del irradiador, una planta desionizadora de agua de la piscina para evitar el ácido que se forma por la continua radiación. Todo el sistema se controla y tiene una interfase de señalización con el sistema electrónico y están censados y controlados por un sistema de cómputo que incluye un servidor exclusivo para el manejo y almacenamiento de sus datos de control con claves de seguridad de acceso.

Una mejor descripción se puede encontrar en las referencias dedicadas a ello [24, 25], donde se exponen los diversos usos y una explicación de sus componentes de este irradiador gamma, así como su importancia para la investigación y aplicaciones de irradiación a productos industriales.

2.5. Experimentos realizados

Los materiales, reactivos y equipos mencionados permitieron obtener primero los poliminerales de las muestras de Jamaica y enseguida irradiar todas las muestras ante la radiación gamma. Los experimentos que se llevaron al cabo para esta tesis fueron los siguientes:

2.5.1 Determinación de las curvas de brillo y límite de detección TL

Todas las muestras antes de irradiarse fueron aisladas en un porta-muestras de papel grueso opaco y con una base de unicel para fijar los discos con las muestras para

asegurar la misma geometría y distancia a las fuentes. Se aseguraba siempre la misma colocación en el sitio preciso para recibir la dosis requerida.

La opacidad del porta-muestras fue de utilidad para evitar que las muestras recibieran luz exterior del medio ambiente que puede afectar las señales TL de las muestras irradiadas.

Las muestras de poliminerales expuestas a la radiación gamma con dosis bajas y altas, se leyeron en un equipo de termoluminiscencia Harshaw 3500, el cual eleva la temperatura desde el ambiente hasta 450 °C de la muestra por medio de una resistencia en una atmósfera inerte que evita en lo posible la combustión de las muestras principalmente de trazas de materia orgánica y que podrían contribuir a la emisión, el calentamiento provoca las recombinaciones de los defectos en los poliminerales y generan las señales luminosas que son detectadas por un tubo fotomultiplicador que enviará finalmente la señal en corriente eléctrica y será almacenada en la memoria de la computadora conectada para tal fin. La señal fue integrada desde temperatura ambiente (21 °C – 30 °C) hasta 400 °C, en un tiempo total de 200 s, de tal forma que se obtiene la señal completa como curva de brillo. La velocidad de calentamiento de las muestras en el equipo lector fue de 2 °C/s en una atmósfera de nitrógeno. Todas las curvas a las distintas dosis bajas y altas se grafican de los datos en ASCII que provienen del equipo lector conectado, se usó el programa Origin para graficar las curvas de brillo TL. Para evitar resultados erróneos se cuidó que el equipo lector tuviese siempre las mismas condiciones de lectura durante los experimentos.

2.5.2 Efecto de la radiación UV en los poliminerales

Para analizar el efecto de la pérdida de las señales TL o fading de las muestras de la flor de Jamaica, se consideró para cada tamaño de partícula una masa total de 1 cg de polimineral extraído y se irradiaron a la dosis de 10 kGy para formar lotes de 4 mg que a su vez fueron expuestos a la radiación de una lámpara UV de mercurio a diferentes tiempos desde 0.5 hasta 180 minutos. Este experimento simula una situación donde la flor de Jamaica irradiada ya sea deshidratada o como producto terminado pudiese verse expuesta a la luz UV del medio ambiente de algún almacén o en su proceso, y que bajo esta condición del experimento con radiación UV se pueda saber si son todavía detectables sus señales TL y además si sus curvas de brillo son similares a la obtenida inicialmente irradiada a 15 kGy.

2.5.3 Efecto de la temperatura o fading térmico en los poliminerales

Una vez determinado el comportamiento y el límite de detección con luz UV, se indagó el efecto del fading o pérdida de la señal TL provocado por una temperatura de 120 °C y principalmente el efecto de tal pérdida en el cambio de estructura de las curvas de brillo de los poliminerales con el fin de discutir más sobre la propiedad termoluminiscente de los poliminerales y la detección de la flor de Jamaica procesada por radiación.

2.5.4 Fading durante almacenamiento de los poliminerales, y detección TL

Para analizar las señales TL durante el almacenamiento a temperatura ambiente (20-22 °C), su efecto en el fading de las muestras, se pesaron 1 cg de cada tamaño de partícula del polimineral y se irradiaron a 10 kGy manteniéndolos en el laboratorio

aislados de la luz del ambiente para ser monitoreados en un periodo de 90 días lo que permitió obtener datos y analizar los periodos en que todavía es posible la detección de las muestras irradiadas, y además analizar las propiedades TL de los poliminerales de la flor de la Jamaica.

2.5.5 Reproducibilidad de las señales TL

Dado que el polimineral de la flor de Jamaica pudiera ser de utilidad para la detección y medida de niveles de dosis de radiación gamma, se hicieron medidas de una característica importante en dosimetría, la reproducibilidad de las señales TL. Se formaron lotes de 10 pares de muestras del polimineral del tamaño de 10 μm y se irradiaron sucesivamente a una misma dosis de 5 Gy, dosis que estaba en la región lineal de la dosis-respuesta, y se obtuvieron los datos para el análisis de la reproducibilidad de las señales TL. Se cuidó siempre las mismas condiciones de lectura en el equipo, la misma dosis, y la misma posición de irradiación, para lo cual se hizo un protocolo de irradiación, que se incluye en la sección de resultados y discusión.

CAPITULO 3

Resultados y discusión

3.1. Identificación de los poliminerales por DRX

Las muestras de la flor de Jamaica (*Hibiscus sabdariffa* L.) fueron expuestas en intervalos de dosis bajas (0.1 a 320 Gy) y altas (0.5 a 45 kGy) ante la radiación gamma de ^{60}Co . Se separaron los tamaños de partícula 10, 53, 74, 149 y 250 μm con el fin de analizar las emisiones y respuestas TL de las muestras.

Antes de realizar las mediciones de las propiedades termoluminiscentes de las muestras se determinó el contenido de las fracciones monominerales de la Jamaica, y se encontró que se compone de Cuarzo, Plagioclasa e Illita, como se muestra en la tabla 3.1.

Tabla 3. 1. Composición de los poliminerales de la flor de Jamaica (*Hibiscus sabdariffa* L.) Mexicana.

Mineral	Cuarzo	Plagioclasa	Illita
Contenido	45%	35%	20%

La determinación de la composición se realizó en el Laboratorio de Datación, Radioquímica y Química Agrícola, a cargo del Dr. Tomás Calderón en la Universidad Autónoma de Madrid. Se utilizó un equipo de Difracción de Rayos X marca Siemens modelo 5000. La fracción mineral más importante en proporción fue el Cuarzo, seguida de la Plagioclasa que es un componente principal del feldespato, y después la Illita.

3.2. Termoluminiscencia de la Jamaica a dosis bajas, 2 - 320 Gy.

Las emisiones termoluminiscentes (TL), a las dosis bajas de 1-10 Gy, mostraron curvas de brillo que aún no estaban bien definidas. La estructura de la curvas de brillo para 10 μm a dosis menores a 10 Gy, apenas se empieza en 4 Gy donde el primer máximo se ubicó cercano en 90 °C, y pasó a 106 °C cuando la dosis fue entre 6 y 10 Gy (Figura 3.1). Se observó claramente que el segundo máximo se ubicó en 282 °C, lo que indica que a esa temperatura participaron el mismo tipo de defectos. Sin embargo a mayor dosis, 160 a 320 Gy, la estructura de las curvas de brillo de la Jamaica fue cambiando como una banda ancha hasta verse solamente un máximo en 136 °C que contiene al pico que se ubicaba en 282 °C que se había observado hasta 10 Gy.

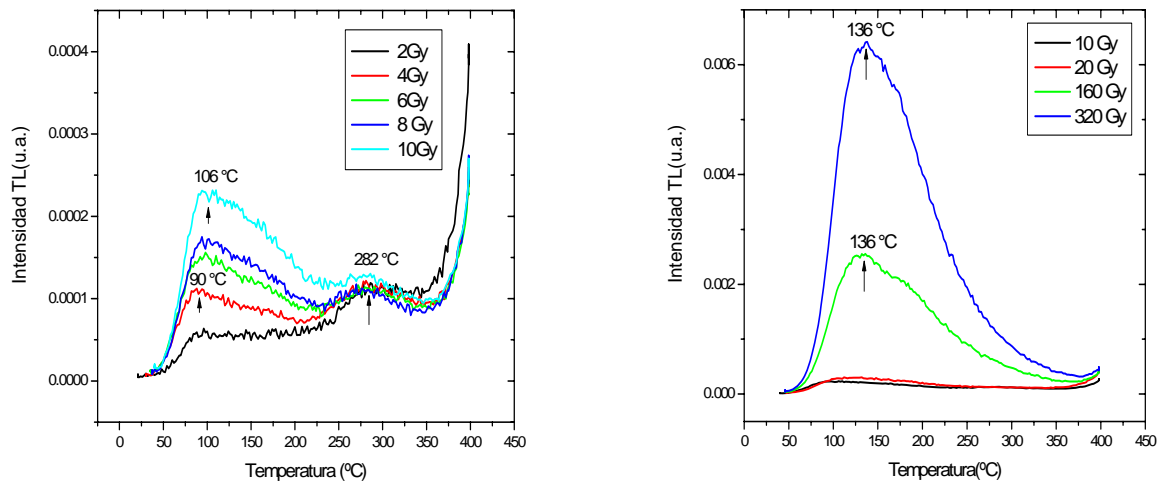


Figura 3.1. Comportamiento de las curvas de brillo de Jamaica de 10 μm expuestas de 2 a 320 Gy.

En el tamaño de 53 μm y a la dosis de 2 Gy se obtuvo una emisión TL con un solo máximo de la curva de brillo ubicado en 154 °C (Figura 3.2), éste estaría asociado a la emisión TL de menor temperatura del cuarzo principalmente, es decir que el cuarzo presentaría mejor sensibilidad a la radiación gamma que los otros compuestos como el feldespatos (plagioclasa) e illita que contenían las muestras de la Jamaica.

Sin embargo, a mayor dosis (4 a 10 Gy) la estructura de las curvas de brillo cambia sustancialmente y muestra claramente dos máximos. El primero entre 110-114 °C y el segundo alrededor de 284 °C, por lo que se presume que ocurre la participación del feldespatos [26] y la illita en las emisiones TL a esas dosis. Llama la atención que el segundo pico se ubica a una cierta temperatura casi fija 284 °C lo que indica que se trata de emisiones de las recombinaciones de defectos atrapados en niveles de mayor temperatura, que fueron activadas por las dosis mayores que causaron mayor ionización en las muestras. Aunque es de observarse, que el primer pico se ubica para las dosis de 8 y 10 Gy, en 114 °C, la emisión TL que se debe al cuarzo, pues este se sabe que presenta una emisión importante en 110 °C, la cual se observó a la dosis de 6 Gy.

Mejor comportamiento de las curvas de brillo se observaron en el tamaño de 74 μm , donde se observaron que los máximos de las bandas se ubicaron entre 110-116 °C con bandas siempre creciente y el segundo pico se ubicó en 282 °C. A las dosis más altas en el intervalo de dosis bajas, 160 y 320 Gy, los máximos de las curvas de brillo se ubicaron en 132 °C en ambos tamaños de partícula de 53 y 74 μm (Figura 3.2), del polimineral de la Jamaica.

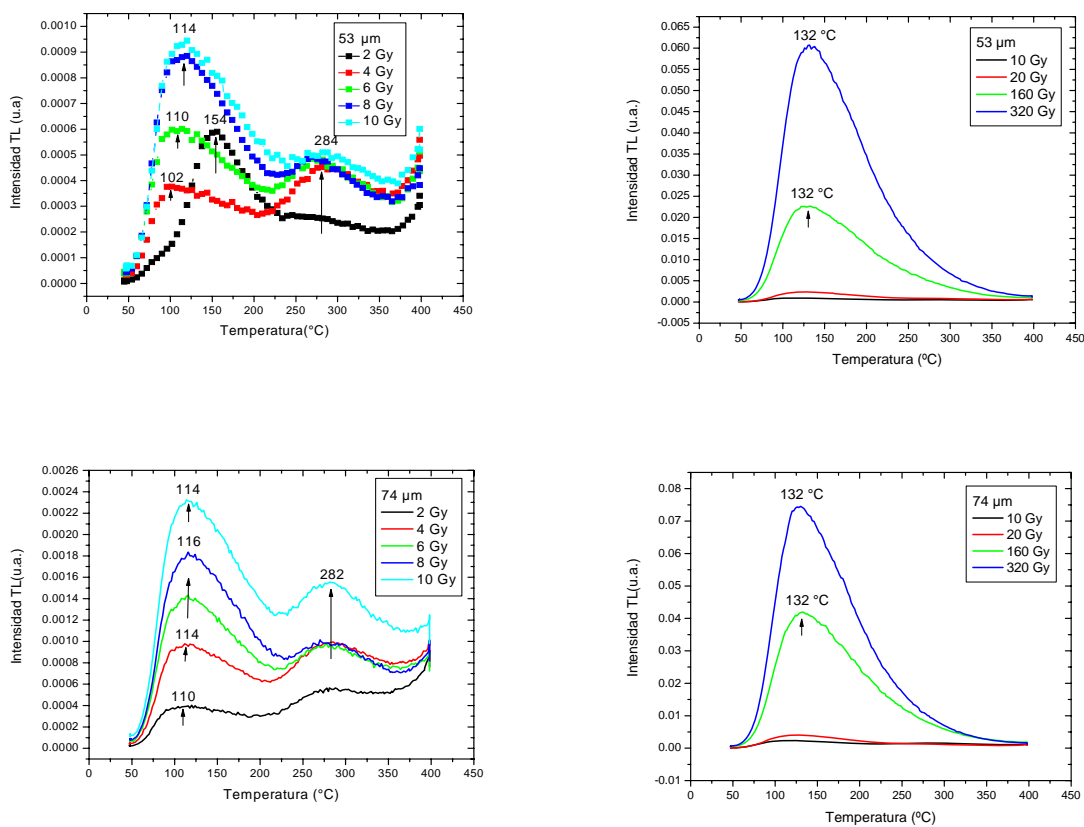


Figura 3.2. Curvas de brillo de poliminerales de 53 y 74 μm de la Jamaica expuestos de 2 a 320 Gy.

En el mismo intervalo de dosis, 2-10 Gy, pero con mayor tamaño de partícula (149 μm) el primer máximo de las emisiones ocurrieron entre 114 y 128 $^{\circ}\text{C}$ (Figura 3.3) y un segundo máximo en 288 $^{\circ}\text{C}$. Con este tamaño de partícula los máximos de las curvas de brillo fueron muy claros, al igual que para 74 μm . Sin embargo cuando el tamaño de partícula fue mayor, 250 μm , los primeros máximos se ubicaron entre 94 y 128 $^{\circ}\text{C}$, observándose que las curvas de brillo no siempre fueron uniformes como se mostraban en el tamaño de 74 y 149 μm . Aún en el tamaño de 10 μm los máximos de las curvas de brillo fueron bien definidos pero con menor intensidad, como se esperaba ya que la intensidad termoluminiscente (TL) depende de los tamaños de partícula del polimineral.

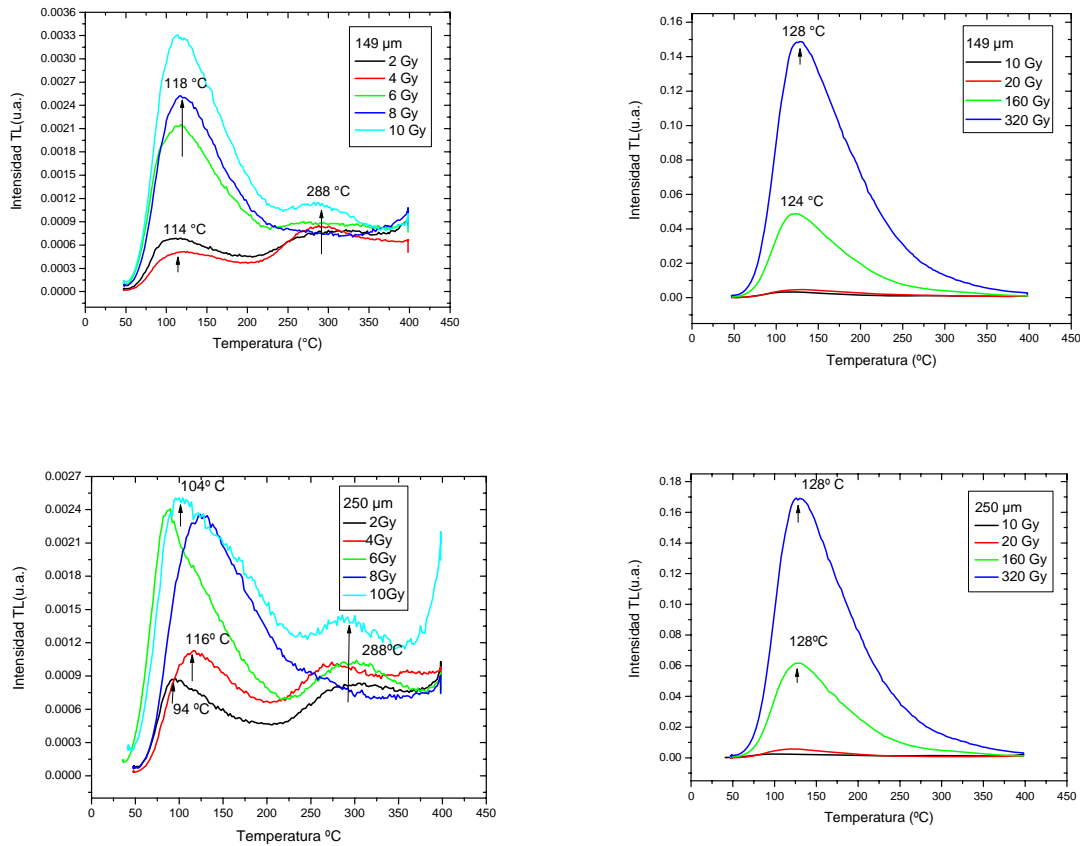


Figura 3.3. Curvas de brillo de poliminerales de 149 y 250 μm de la Jamaica expuestos de 2 a 320 Gy.

3.3. Límite de detección TL y evolución de las curvas de brillo a dosis baja 0.1 Gy.

Con el fin de analizar la evolución de la estructura de las curvas de brillo, las muestras se probaron a dosis muy bajas, 0.1 Gy, con equipo de rayos X (RX) con cuatro energías diferentes: 24, 43, 100 y 145 KeV. Para esta dosis baja, se usó un generador de RX marca Phillips, modelo MCN321 con un voltaje del tubo de 14 a 320 kV y corriente máxima de 3 mA en foco fino de 1.2 x 1.2 mm, y también con foco estándar de 4 x 4 mm a 10 mA para lograr las distintas energías [27].

Para los cuatro tamaños de partícula; 10, 53, 74 y 149 μm , se encontró un máximo de las curvas de brillo en 288 °C donde puede observarse claramente, Figura 3.4, que la intensidad TL aumenta conforme aumenta el tamaño de partícula, aunque la curva de brillo mejor definida fue para el tamaño de 53 μm . En esas curvas de brillo encontradas se supone que coexisten los dos máximos que se habían observado cuando las muestras habían sido irradiadas con rayos gamma de ^{60}Co . Aún a esa dosis baja se puede apreciar que las muestras irradiadas son detectables sus señales TL, excepto la señal del tamaño de 10 μm que puede confundirse con un fondo de la muestra sin irradiarse. La señal TL en este caso fue pequeña debido a que es un tamaño pequeño de partícula y la energía de 24 KeV fue la menor.

Adoptaremos un criterio para decidir el límite de detección de las muestras irradiadas de las no irradiadas; si $TL_{\text{irr}}/TL_{\text{ni}}$ es menor que la unidad diremos que la muestra no ha sido irradiada, si es igual a uno, no podemos decir que la muestra ha sido expuesta, pero cuando el cociente referido sea mayor a la unidad diremos que la muestra ha sido irradiada, pues su señal TL (TL_{irr}) será mayor a la TL (TL_{ni}) del fondo. De acuerdo a la tabla 3.2, cuando la dosis ha sido de 0.1 Gy las muestras con tamaño de 10 y 53 μm no podríamos decir si fueron irradiadas, esto es, que no podríamos identificar las muestras irradiadas. Sin embargo, para tamaños mayores de partícula al hacer el cociente de $TL_{\text{irr}}/TL_{\text{ni}}$ resultó ser mayor a la unidad lo que implica que podemos detectar a las muestras de la flor de Jamaica que reciban una dosis baja como 0.1 Gy aún proviniendo de una fuente de radiación de baja energía (aproximadamente 100 keV) como los RX utilizados, que es suficiente para lograr la ionización de la jamaica irradiada.

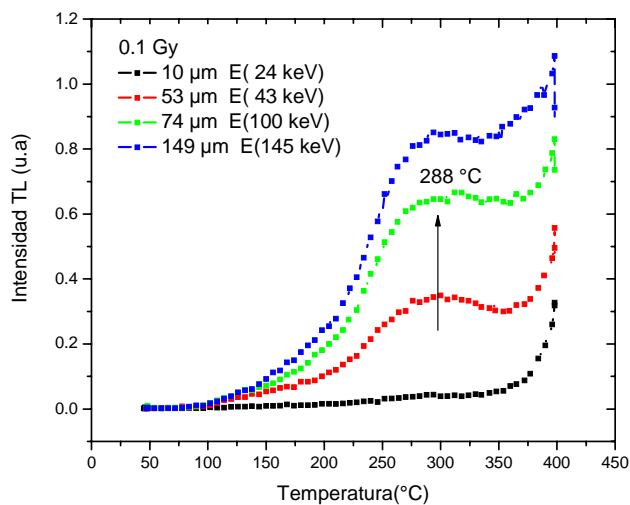


Figura 3.4. Curvas de brillo generadas por RX para los tamaños de partícula 10, 53, 74 y 149 μm expuestas a 0.1 Gy.

Tabla 3. 2. Determinación del límite de detección (TLirr/TLni) a dosis bajas para los diferentes tamaños de partícula.

<i>Dosis(Gy)</i>	<i>10 micras</i>	<i>53 micras</i>	<i>74 micras</i>	<i>149 micras</i>	<i>250 micras</i>
0,1	0,89	0,83	1,02	1,16	-
2	1,96	1,19	1,24	1,54	1,61
4	2,05	1,50	2,24	1,34	1,97
6	2,29	1,84	2,57	2,74	2,69
8	2,41	2,18	2,95	2,87	2,71
10	2,98	2,43	4,12	3,71	3,83
20	3,78	4,84	5,14	5,04	4,90
160	20,85	37,63	43,95	37,17	44,84
320	47,46	92,25	70,94	119,06	129,08

3.4. Análisis de las curvas de brillo y dosis-respuesta a dosis altas (0.5 - 45 kGy).

Cuando las dosis fueron mayores respecto de las anteriores, desde 0.5 a 45 kGy, la estructura de las curvas de brillo de los poliminerales de la Jamaica fueron cambiando. Para el tamaño de 10 μm las curvas de brillo a las dosis de 0.5 a 3 kGy, los máximos se situaron entre 120 y 122 $^{\circ}\text{C}$ (Figura 3.4). Mientras que cuando aumentó la dosis de 3.5 a 10 kGy los máximos estuvieron entre 102 y 132 $^{\circ}\text{C}$, lo que indica que en esta región hay cierta pérdida de la señal TL aunque aumentó lentamente la intensidad TL, lo que se observa claramente en la gráfica de la dosis-respuesta de la Figura 3.5. En general, los máximos de las curvas de brillo del polimineral de la Jamaica se ubicaron alrededor de 120 $^{\circ}\text{C}$.

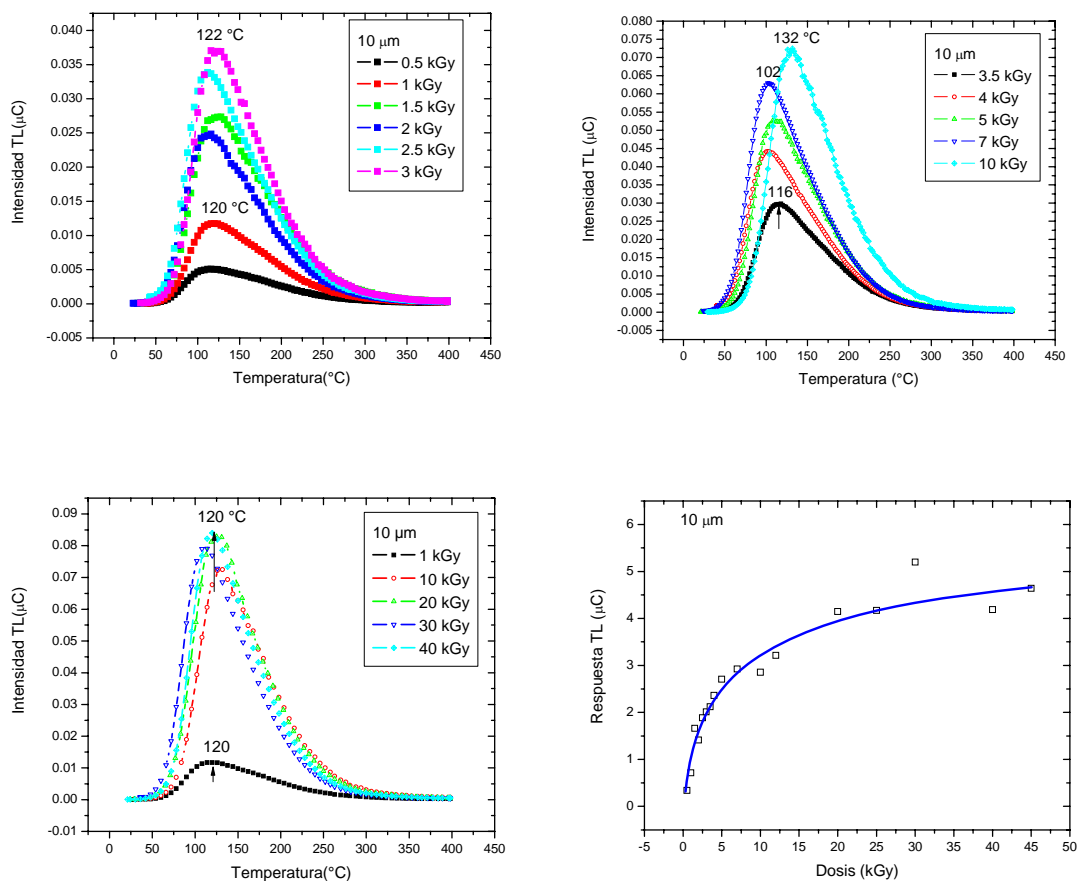


Figura 3.5. Comportamiento de las curvas de brillo de la Jamaica a dosis alta; 0.5-45 kGy.

Cuando el tamaño de partícula fue 53 μm el máximo de las curvas de brillo se ubicó entre 110-116 $^{\circ}\text{C}$, mientras que en el tamaño de 74 μm el máximo estuvo en 116 $^{\circ}\text{C}$ con una buena tendencia de comportamiento de las curvas de brillo, y además la intensidad TL aumentó alrededor de 80% respecto del tamaño anterior. Para el tamaño de 149 μm las curvas de brillo mantuvieron en promedio el máximo en 114 $^{\circ}\text{C}$, sin embargo para el tamaño de 250 μm el primer máximo se ubicó entre 118 y 120 $^{\circ}\text{C}$. Un segundo pico como hombro apareció alrededor de 210 $^{\circ}\text{C}$ y un alzamiento alrededor de 355 $^{\circ}\text{C}$. Probablemente en este último tamaño mayor, y a estas dosis altas se pueden detectar la participación de los defectos que se recombinan hacia la región de altas temperaturas de la curva de brillo. Es decir, los componentes que forman al polimineral de la Jamaica son de tamaño suficiente como para apreciar y modificar notablemente a la estructura de las curvas de brillo de las muestras irradiadas. Este tipo de estructuras se vuelven interesantes debido a que ofrecen la posibilidad de analizar la participación de los defectos que se generaron por la radiación a dosis altas y determinar los parámetros cinéticos como la energía de activación, que permite mantener atrapado a la carga o defectos, y el parámetro de la frecuencia s que complementará la información del atrapamiento de las cargas en los defectos como vacancias y defectos puntuales como centros de recombinaciones que permitirán estabilizar a los defectos como los electrones atrapados en las vacancias y al ser excitados por el calor emitirán fotones luminosos que generan las señales TL de las curvas de brillo de cada muestra y a cada dosis recibida.

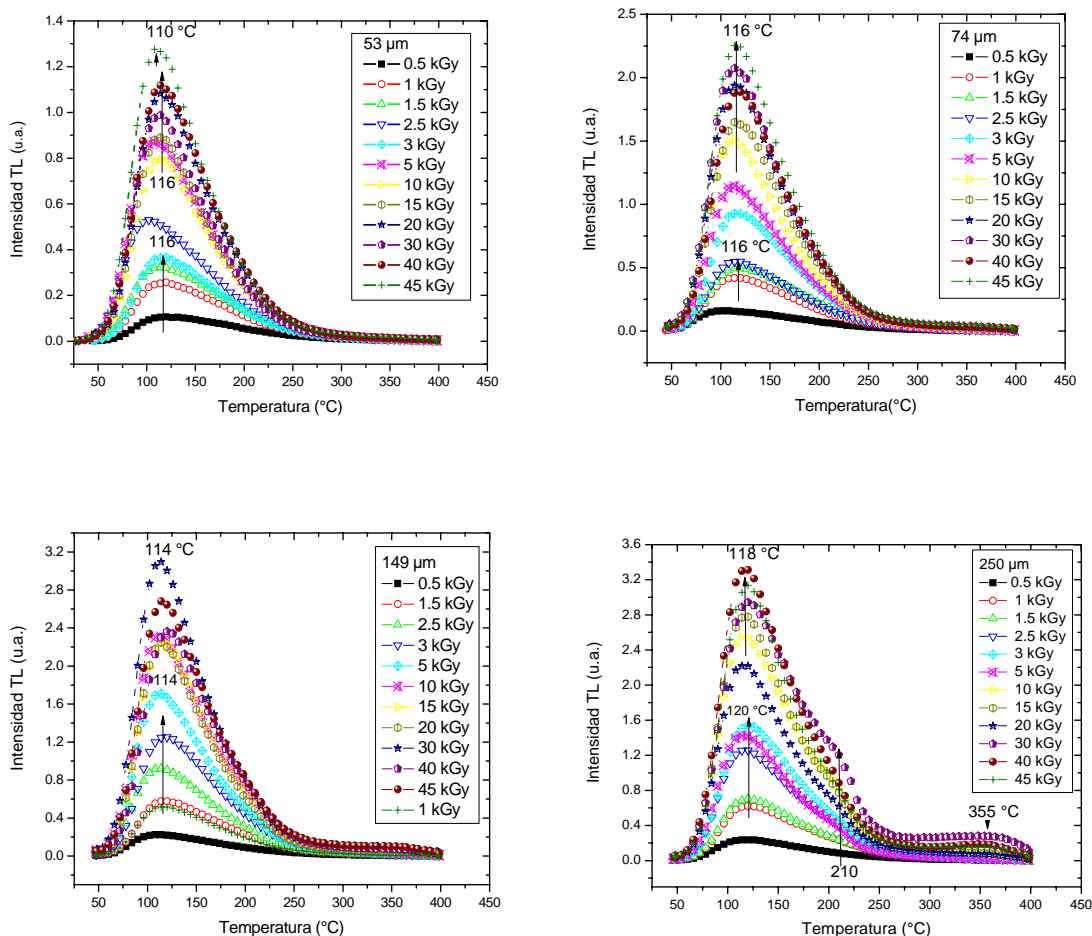


Figura 3.6. Curvas de brillo de muestras de 53, 74 , 149 y 250 μm; expuestas desde 05. kGy hasta 45 kGy.

Como se puede ver en las curvas de brillo de la Figura 3.6, la tendencia general de las emisiones TL siempre crecieron conforme aumentaba el tamaño de partícula y la dosis. Este comportamiento TL está de acuerdo con la dosis-respuesta que se observa en la Figura 3.7, donde la tendencia TL aumenta conforme aumenta el tamaño de partícula, este mismo comportamiento ha sido observado en otros poliminerales de alimentos irradiados como el Orégano, Chile guajillo, Nopal, Manzanilla y Hierbabuena [28-32].

Además de observarse en otros poliminerales de compuestos como detectores de radiación tales como el CaSO_4 impurificado con distintas impurezas como el Dy, Tm, y Cu [33,34].

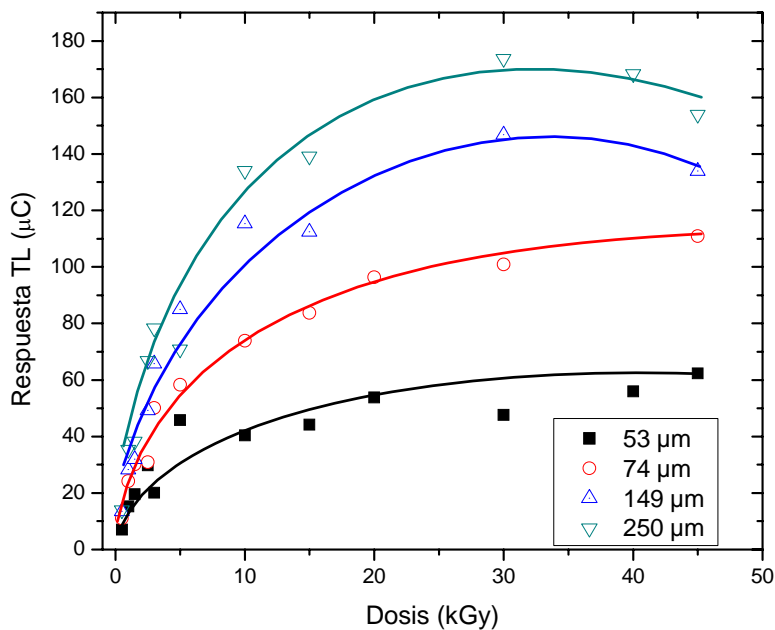


Figura 3.7. Respuesta termoluminiscente a la dosis para los tamaños de 53, 74, 149 y 250 μm .

El comportamiento de altibajos de la respuesta TL que presentaron las muestras de distintos tamaños de partícula ocurre generalmente a dosis altas, después de 5 kGy, antes de esa dosis la tendencia fue siempre el aumento de las señales TL. La dosis-respuesta creció conforme crecía el tamaño de partícula de los poliminerales de la Jamaica. En general se puede decir que las señales siempre crecieron, lo que indica que los poliminerales de la Jamaica no presentan daño aún a dosis alta como 45 kGy, lo que beneficiaría a una dosimetría de dosis alta si se usara este tipo de poliminerales como detector de radiación e identificación de los alimentos irradiados.

3.5. Disminución de la señal TL ante radiación UV.

Se analizó el comportamiento de pérdida (fading) de las señales TL cuando los poliminerales de la Jamaica fueron expuestos a la luz ultravioleta (UV) de una lámpara de mercurio (Hg) y también cuando son almacenados durante algunos meses. Estas dos condiciones fueron para simular las condiciones de ambiente en que pueden estar posiblemente la flor de Jamaica o productos que contengan este tipo de poliminerales.

Para analizar el decaimiento de las señales TL de la Jamaica, se trabajó con los cinco tamaños de partícula; 10, 53, 74, 149 y 250 μm y todas las muestras de poliminerales fueron expuestas a la misma dosis de 10 kGy con radiación gamma de ^{60}Co .

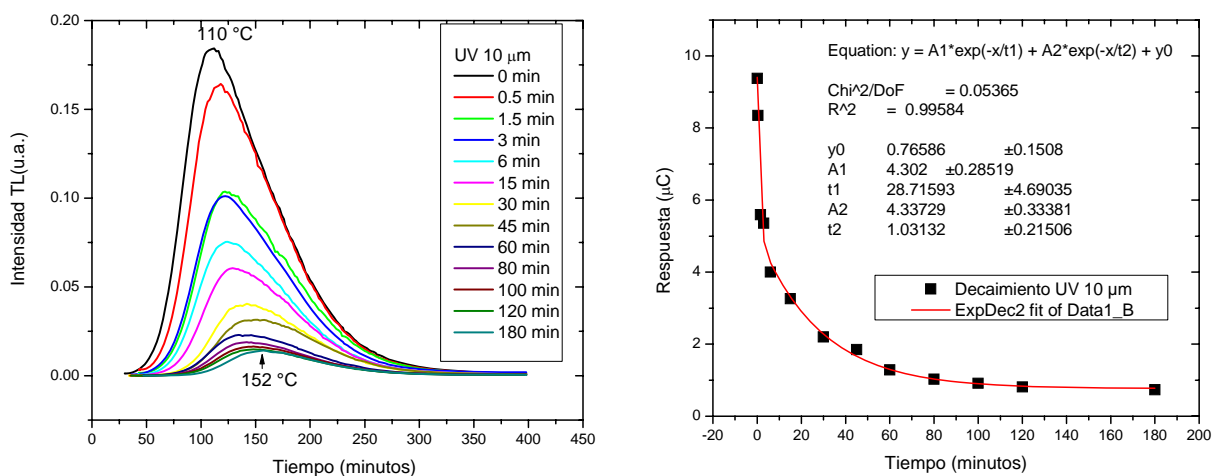


Figura 3.8. Fading TL de la Jamaica de 10 μm expuesta a 10 kGy, e irradiada con luz UV desde 0.5 hasta 180 minutos.

El tamaño de 10 μm presentó un decaimiento apreciable pero siempre muy definido (Figura 3.8). El decaimiento TL experimental se ajustó muy bien a una expresión de tipo exponencial de segundo orden, como sigue:

$$Y = A_1 \exp(-x/t_1) + A_2 \exp(-x/t_2) + Y_0 \quad (1)$$

donde A_1 , t_1 , tuvieron los valores 4.302 ± 0.28 y 28.7159 ± 4.69 , respectivamente. Mientras que el segundo término A_2 , t_2 , fueron 4.337 ± 0.334 , 1.0313 ± 0.215 , correspondientemente. El tercer término Y_0 fue igual a 0.7659.

El ajuste tuvo un valor de regresión R^2 de 0.9958, lo que indica que el fading TL del tamaño de 10 μm fue muy uniforme y podría predecirse por extrapolación el decaimiento de la señal TL en un periodo más largo de tiempo en que se viera expuesto la muestra o producto de la Jamaica ante la luz UV. La pérdida de la señal TL al cabo de 3h de irradiación UV fue de 78.2 %, respecto de la señal TL inicial de 10 kGy impartida a la muestra.

Para los tamaños intermedios de partícula de la Jamaica, 53 y 74 μm (Figura 3.9), el decaimiento TL se mostró mejor para 53 μm , pues se observó un decaimiento menos rápido que el de 74 μm , sobretodo en los primeros 15 minutos de irradiación UV. El comportamiento del fading fue ajustado mejor para el primer tamaño que para el segundo. El tipo de ajuste fue nuevamente de tipo exponencial de segundo orden como se describió en la expresión (1) anterior para el tamaño de 10 μm . Solo variaron los valores de los términos de esa expresión, y el término de la regresión cuadrática para 53 μm fue 0.9897 y $Y_0 = 6.9562$; mientras que para 74 μm fue 0.9939 y $Y_0 = 7.9834$.

Para este último tamaño, los valores de los términos correspondientes de la expresión (1) fueron mayores a los de 53 y 10 μm . Esto indica que la pérdida TL presentada para 74 μm fue más rápida que en los otros dos tamaños menores de partícula de las muestras.

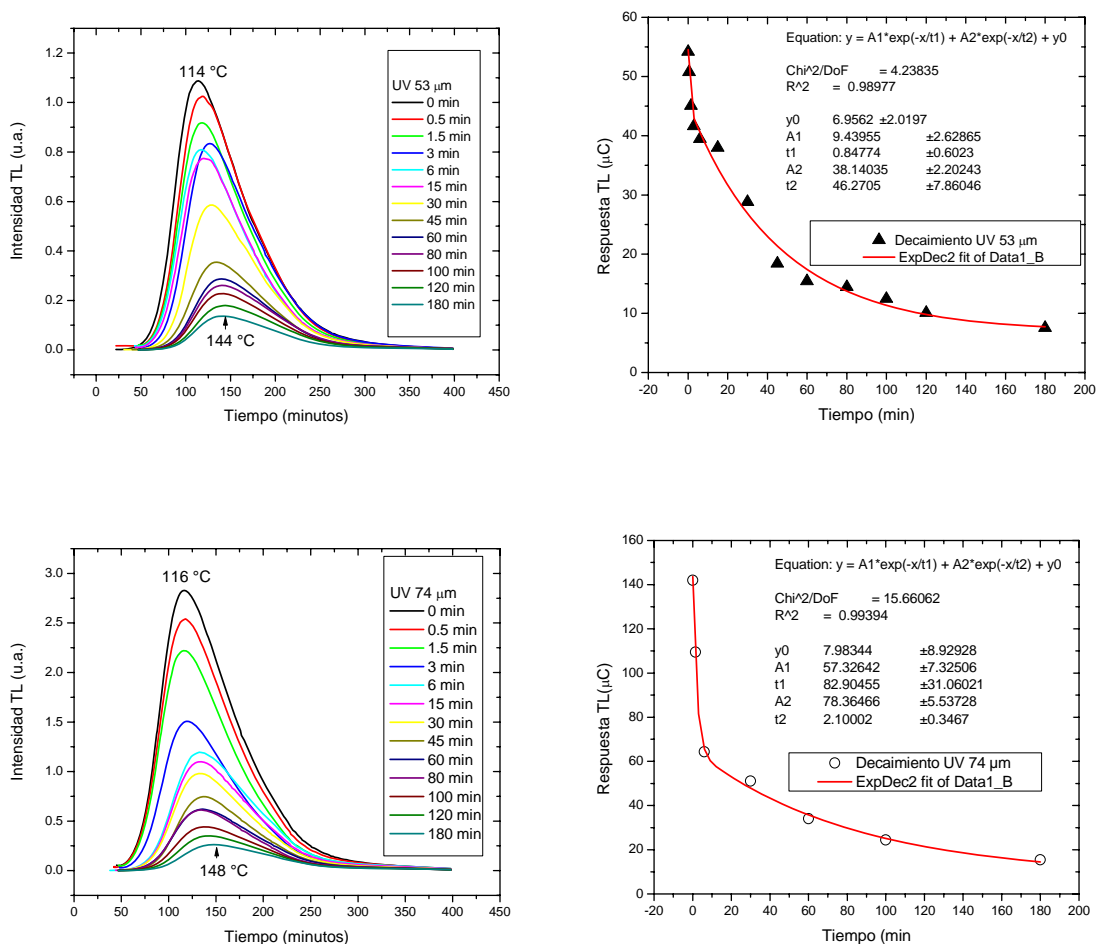


Figura 3.9. Decaimiento exponencial de las señales TL de los poliminerales de 53 y 74 μm de la Jamaica expuesta a 10 kGy.

Para los dos últimos tamaños mayores de partícula, 149 y 250 μm , se observó un decaimiento suave pero con mejor ajuste para el tamaño de 250 μm pero con una caída más pronunciada en el periodo de media hora ante la radiación UV.

Los parámetros de la regresión R^2 fueron 0.99167 para el tamaño 149 μm y 0.99343 para 250 μm .

De acuerdo a la tabla 3.3, el decaimiento TL provocado por la luz UV hasta 180 min fue entre 80 - 92 % respecto de sus señales iniciales. Para el tamaño de 10 μm la pérdida TL fue mayor que para el tamaño de 149 μm .

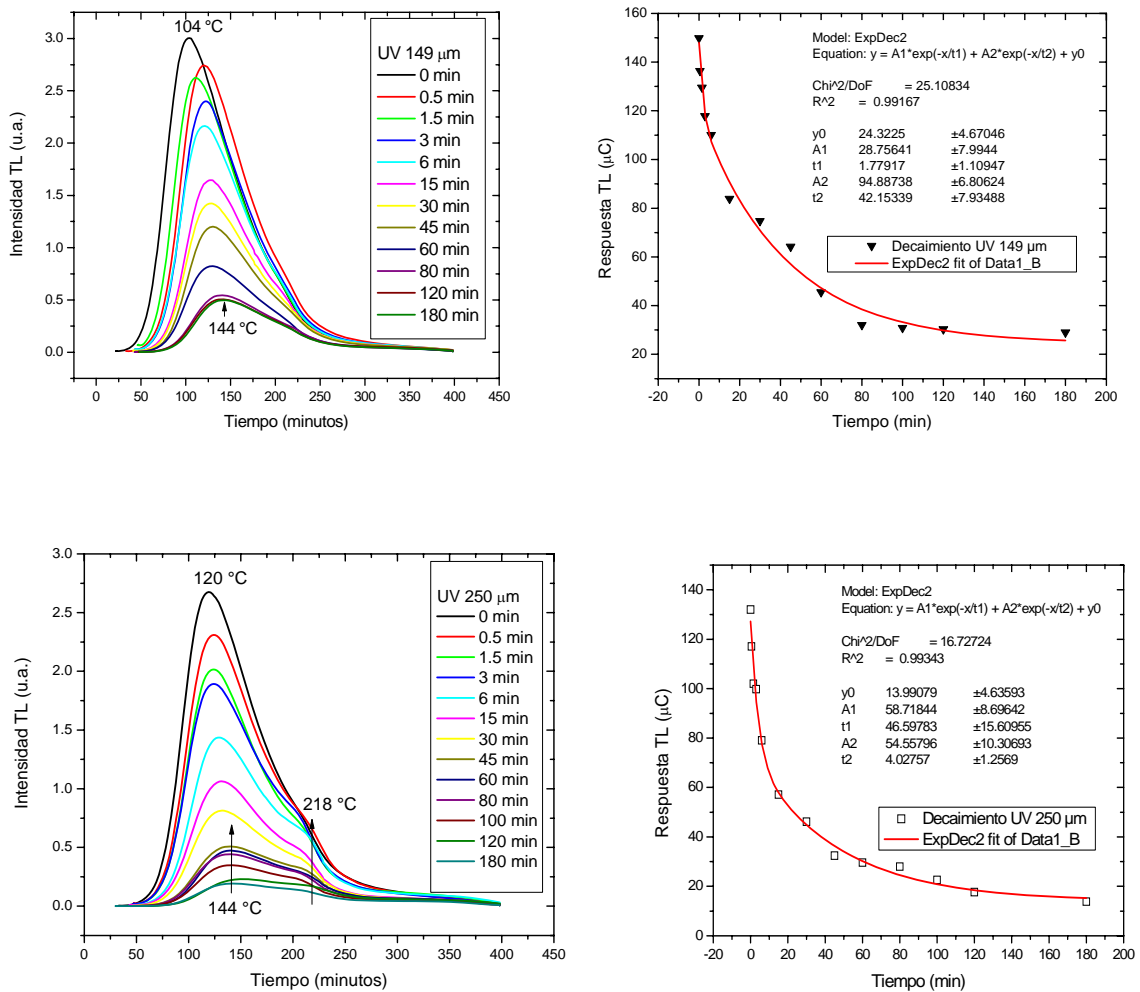


Figura 3.10. Comportamiento de pérdida de las señales TL de 149 y 250 μm ante radiación UV.

Tabla 3.3. Pérdida TL de las señales de poliminerales irradiados a 10 kGy y expuestos a luz UV.

<i>Tiempo (min)</i>	<i>Decaimiento (%)</i>				
	<i>Tamaño de Partícula (μm)</i>				
	<i>10</i>	<i>53</i>	<i>74</i>	<i>149</i>	<i>250</i>
0	0	0	0	0	0
0.5	10.95	6.29	10.84	9	11.28
1.5	40.33	16.85	22.88	13.54	22.72
3	42.85	23.18	46.61	21.34	24.43
6	57.35	27.18	54.72	26.55	40.14
15	65.19	29.90	59	44	56.74
30	76.53	46.82	64	50.11	65
45	80.24	66.02	72.54	57.14	75.45
60	86.28	71.52	75.99	69.58	77.60
80	89.05	73.32	77.25	78.64	78.81
100	90.28	77	82.74	79.37	82.81
120	91.34	81.39	86.04	79.77	86.60
180	92.17	86.11	89.09	80.64	89.51

Llamó la atención la estructura de las curvas de brillo del tamaño de partícula 250 μm (Figura 3.10) durante su decaimiento o fading cuando fueron expuestos a radiación UV, donde se observó un pico principal en 120 °C y que se movió hasta 144 °C, pero además se observó un hombro de las curvas de brillo alrededor de 218 °C. Este comportamiento de mirar un probable pico hacia alta temperatura de la curva de brillo, indicaría probablemente una migración de cargas que son liberadas por las trampas durante el calentamiento, pues habría una competencia entre las cargas que se liberan para recombinarse y los centros de recombinación sitios donde se presume ocurren las recombinaciones [35,36] que generan las emisiones de los fotones luminosos para obtener las curvas de brillo. Con el fin de aclarar el comportamiento de la estructura de las curvas de brillo en ese tamaño de partícula se realizó un experimento más.

3.6. Estructura de las curvas de brillo y fading térmico TL a 120 °C.

Dado que el máximo de la curva de brillo se ubicó en 120 °C se decidió calentar la muestra de 250 μm a distintos intervalos de tiempo en minutos, y obtener las curvas de brillo TL de las muestras que se irradiaron a una dosis de la región lineal de dosis alta (1.5 kGy) y luego otra dosis que fue diez veces mayor (15 kGy). Los resultados mostraron que a la dosis de 1.5 y 15 kGy no hubo cambios apreciables en la forma de las curvas de brillo excepto que la intensidad TL fue mayor en 2.5 veces que cuando se irradió con 1.5 kGy (Figura 3.11). Sin embargo el ajuste del fading fue más rápido ($R^2 = 0.99681$) en los primeros 30 minutos de calentamiento para la dosis de 1.5 kGy que a la dosis de 15 kGy donde el parámetro de regresión fue menor: 0.9936. Este comportamiento del fading fue debido a que se generó menor ionización en la muestra con la dosis de 1.5 kGy y la pérdida TL fue más pronunciada. Mientras que a la dosis alta la ionización alta provocada produjo un decaimiento menos rápido, indicando que los defectos fueron mas estables ante la recombinación y entonces ocurrió el decaimiento menos rápido que a la dosis menor.

Por su parte, la estructura de las curvas de brillo (figura 3.11) se modificó muy poco conforme pasaba el tiempo de calentamiento en el horno. La intensidad TL fue disminuyendo y el máximo del pico principal pasó de 122 a 228 °C en el caso de dosis 1.5 kGy. A dosis mayor, 15 kGy, el primer máximo pasó de 118 a 228 °C con una disminución más rápida en los primeros 2 minutos de calentamiento de la muestra.

Se observaron dos picos hacia la región de alta temperatura (214 y 210 °C) de la curva de brillo, que aparentemente está relacionado con el hombro en 218 °C de la Figura 3.10.

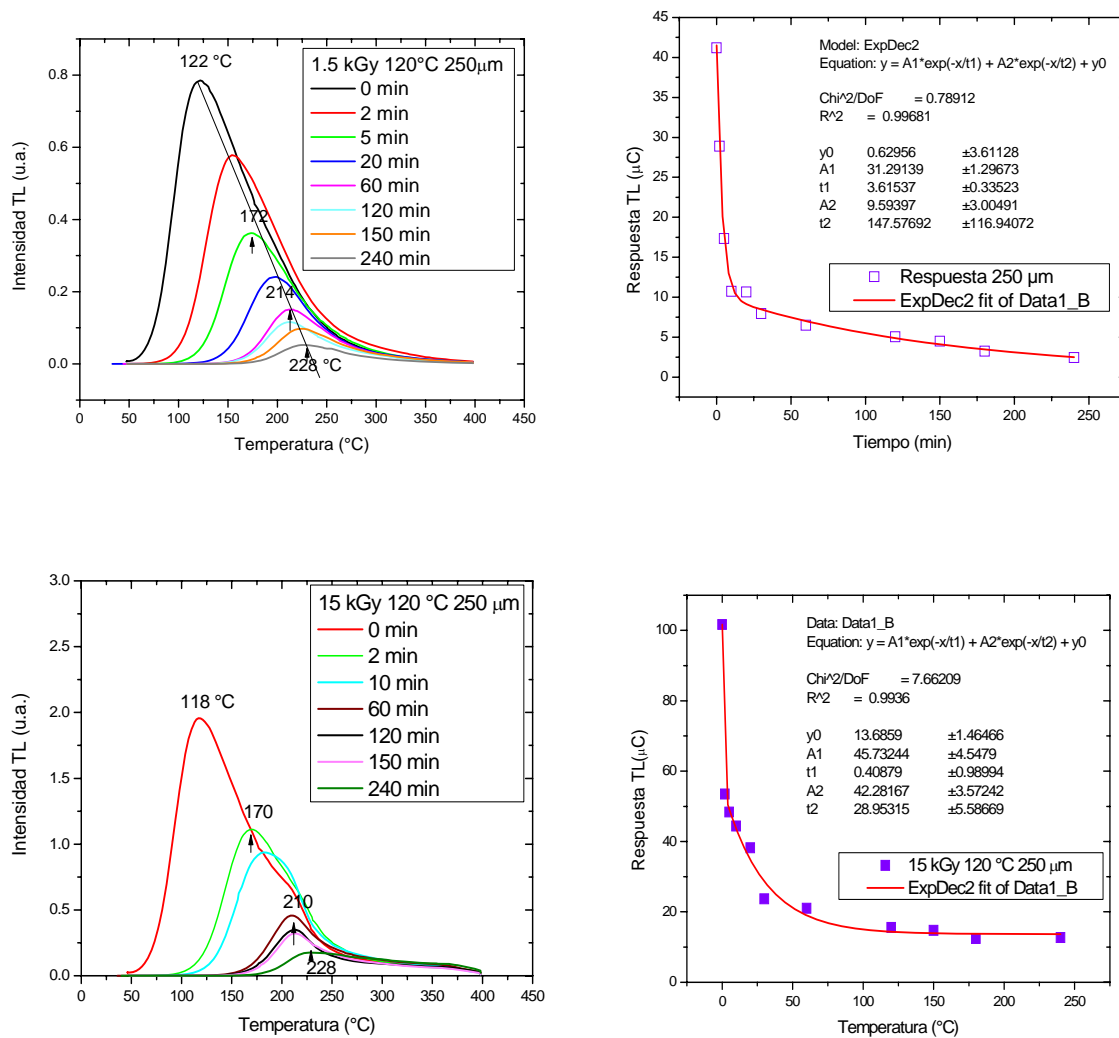


Figura 3.11. Estructura de las curvas de brillo del tamaño de partícula 250 μm expuestas a 1.5 y 15 kGy.

Ante este comportamiento TL de las curvas de brillo, y dado que no estaba aún clara la discusión, se procedió a realizar una descomposición o deconvolución de la curva de brillo de la muestra con el fin de observar si se obtenía una curva o componentes de la envolvente de las curvas de brillo. Para ello se eligió la dosis de 1.5 kGy de la Figura 3.11 como curvas representativas, con tres tiempos de calentamientos: 2, 20 y 150 minutos.

La deconvolución se realizó con un programa de computadora basados en un modelo TL para tal fin [37-38], con el fin de obtener los parámetros cinéticos como la energía de activación y el parámetro de frecuencia característicos de las trampas que retienen a los defectos que se generaron por la radiación y que van a permitir obtener las curvas de brillo calculadas (Figura 3.12) ajustadas a cada una de la curva envolvente experimental.

Al considerar cada curva de brillo obtenida experimentalmente, sus datos alimentaron al programa de deconvolución [38,39] y el ajuste final resultó en muy buen acuerdo con las curvas de brillo experimentales de la Jamaica de 250 μm . Enseguida se muestran los valores de los parámetros cinéticos E y s considerando el decaimiento TL para 2, 20 y 150 min que se calcularon analíticamente en esta tesis (tabla 3.4), y se comparan con los valores obtenidos con la deconvolución de un programa CGCD de cómputo basado en funciones analíticas que no se consideran en esta tesis debido a la complejidad matemática involucrada (Computerized glow curve deconvolution) [40], pero se hace una comparación final de los valores que se obtuvieron.

Con el fin de determinar la aproximación entre los datos analíticos de esta tesis y los deconvolucionados (Figura 3.12), se eligió solamente el caso de la muestra de 250 μm por presentar mayor intensidad TL a la dosis de 1.5 kGy.

Para calcular los parámetros de la energía de activación (E) se usó el Método de Levantamiento Inicial, IRM por sus siglas en Inglés, [28,36]. Para el cálculo, se consideraron los primeros datos iniciales (10 a 15 %) que conforman las curvas experimentales, y en el modelo para el cálculo de cómputo se supuso que el polimineral contenía una distribución de trampas continuas y de tipo exponencial [40]. Esta suposición partió del hecho de observar que los datos experimentales de las curvas de brillo, su intensidad TL en función de la temperatura en consideración, presentaron siempre una subida exponencial rápida y después de la temperatura

máxima la curva desciende lentamente pero de forma exponencial también, ello conformó una curva de brillo asimétrica para la flor de Jamaica por lo que se dice que las recombinaciones obedecían a una cinética de primer orden. Los valores de la energía de activación E y del parámetro cinético s obtenidos mediante el cálculo analítico estuvieron en buen acuerdo (tabla 3.4), excepto en los valores del parámetro cinético, se cree que es debido a que el método analítico del levantamiento inicial (IR) es una aproximación, mientras que el de cómputo se le adicionaron condiciones de valores de la temperatura T , la velocidad de calentamiento (parámetro β) de la plancheta del equipo lector (en nuestro caso fue $2^{\circ}\text{C}/\text{s}$) que entra en contacto para calentar a la muestra del polimineral de la Jamaica, además de otras condiciones de cómputo y de convergencia de valores del cálculo hacia los valores experimentales de las curvas de brillo.

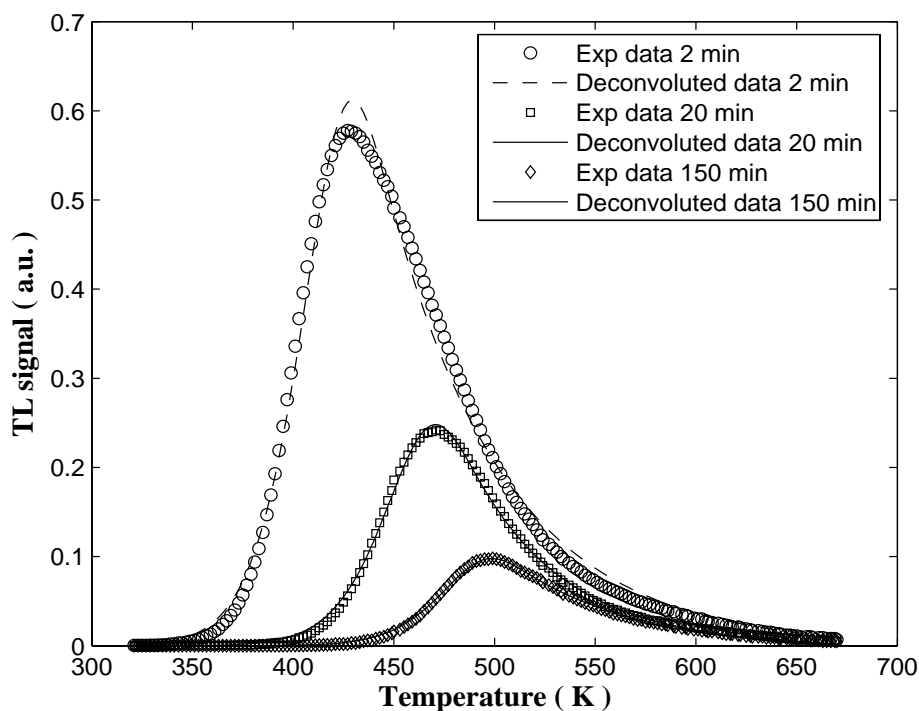


Figura 3.12. Deconvolución de las tres curvas de brillo de la muestra $250\ \mu\text{m}$, irradiadas a $1.5\ \text{kGy}$ y calentadas a $120\ ^{\circ}\text{C}$. En el eje horizontal son los valores de la temperatura en grados K, y en el vertical se consideran los valores de la Intensidad TL.

El cálculo de los mismos parámetros E y s , calculado por el programa CGCD se publicaron en el artículo de la referencia [40]. A continuación se explica la ecuación del método de levantamiento inicial (IRM) así como el gráfico (Figura 3.13) obtenido de los datos que dan la mejor linealidad analítica para obtener como una pendiente el valor de la energía de activación.

La ecuación del IRM es similar a la que se conoce como la ecuación de Arrhenius, pero considerando parámetros como el factor de frecuencia entre otros para el sólido. Hemos dicho que el polimineral de la flor de Jamaica puede considerarse como un policristal sólido, al interaccionar la radiación gamma con él se generará la ionización provocando que los electrones libres y huecos sean atrapados por los niveles de energía, que pueden ser generados por iones impurezas (que actuarán como trampas), localizados entre la banda de valencia y de conducción. Al calentar la muestra en el equipo TL, se emitirá la luminiscencia estimulada térmicamente como señal TL que conformará la curva de brillo para cierta dosis. El área bajo cada curva de brillo se considera proporcional a la cantidad de recombinaciones que ocurren en la muestra, por lo que la intensidad luminescente puede relacionarse a la energía de activación y temperatura a la que ocurren las distintas recombinaciones. Si ocurre la recombinación de la carga liberada de la trampa, cercana a la banda de conducción se habla de una trampa como responsable de la recombinación. Pero si la probabilidad de recombinación ocurre hacia la banda de valencia y por debajo de la mitad de la banda gap de energía entonces se dice que el nivel de energía responsable corresponde a un centro de recombinación. Sin embargo, ambas probabilidades, vía trampas o centros de recombinaciones, pueden ser iguales de ocurrir.

Hipotéticamente se considera en una primera aproximación, que el número de recombinaciones puede ser proporcional al número de electrones atrapados después que el sólido ha sido irradiado, por lo que el desatrapamiento o liberación de las cargas mediante el calentamiento será de tipo exponencial. Es decir, que al medir la luz emitida por la cantidad de recombinaciones, esta será la intensidad termoluminiscente (I)

proporcional al término $\exp(E/kT)$. Al graficar $\ln I$ (valores experimentales de la intensidad TL) en función de T^{-1} se obtiene una recta con una pendiente E/k que permite calcular el valor de la energía de desatrapamiento o activación E , el término k es la constante de Boltzman (0.862×10^{-4} eV/°K). Esta relación constituye el método de levantamiento inicial (IRM) con la que se obtuvieron los gráficos de la figura 3.12 cuyas pendientes o energías de activación son similares.

Sin embargo, para que ocurra la liberación inicialmente de la carga o electrón, es necesario que la carga en cuestión tenga una frecuencia de oscilación en la trampa hasta alcanzar la energía necesaria de activación con la que se liberará, el número de oscilación o intentos de “escape” del electrón o carga se le llama parámetro de frecuencia s .

Si consideramos que el comportamiento de las curvas de brillo como recombinaciones, obedecen a una cinética de primer orden, ello permite obtener el parámetro de frecuencia s considerando la energía de activación E obtenida, el factor β de la velocidad de calentamiento de la muestra, la constante k de Boltzman y la temperatura máxima $T_{\text{máx}}$ correspondiente en cada curva de brillo [36]:

$$E\beta/kT_{\text{máx}}^2 = s \exp(-E/kT_{\text{máx}}) \quad (2)$$

Al realizar el cálculo del parámetro s analíticamente (tabla 3.4), se obtuvieron resultados menores a los calculados por el programa CGCD de cómputo, ello debido a que nuestro cálculo no puede considerar la mejor aproximación sucesiva a los valores experimentales de las curvas de brillo. Una diferencia sustancial fue que los autores del artículo [40] consideraron un factor de frecuencia mucho más complejo con una aproximación de hasta 1.6% entre los valores calculados por la computadora y los valores experimentales de las curvas de brillo consideradas, por lo que el factor s del artículo fue más preciso.

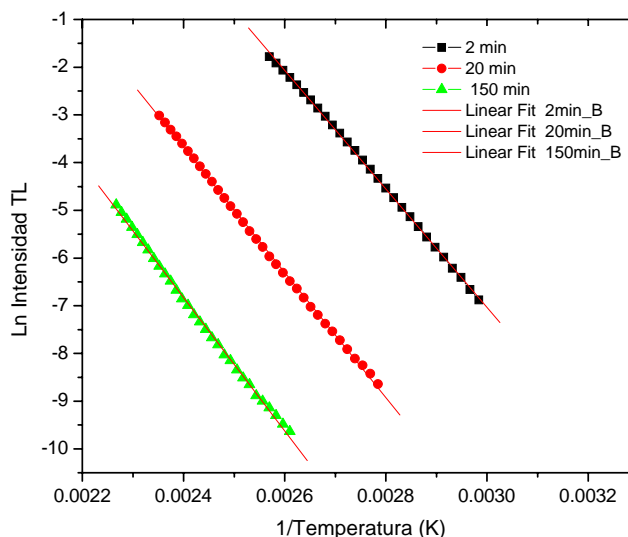


Figura 3.13. Comportamiento de los datos de la intensidad TL en función de la temperatura (°K) utilizados para calcular la energía de activación E (ev) para el tamaño de 250 μm.

Aunque cabe decir que los valores de la energía de activación son muy similares a los encontrados por el programa de cómputo como se muestran en la tabla 3.4. Esto indica que el método IRM fue exitoso para obtener el parámetro de energía de activación E, que en nuestro caso la flor de Jamaica presentó curvas de brillo asimétrica y aparentemente con un solo pico ancho y cinética de primer orden.

Tabla 3.4. Valores de los parámetros cinéticos E y s, de la curva de brillo de *Hibiscus sabdariffa* L. con tamaño de partícula de 250 μm, irradiada a 1.5 kGy y con tratamiento térmico de 120 °C. Los datos analíticos fueron calculados con la ecuación (2) en esta tesis, y los otros valores de E y s fueron calculados mediante el programa de cómputo CGCD.

Tiempo (min)	T _M (K)	Datos analíticos tesis		IR-CGCD	CGCD
		E (eV)	s (s ⁻¹)	E (eV)	s (s ⁻¹)
2	427.15	1.07	8.06 x 10 ¹³	1.08	8.7 x 10 ⁸
20	471.15	1.13	2.10 x 10 ¹³	1.13	2.9 x 10 ⁹
150	499.15	1.20	2.25 x 10 ¹³	1.19	2.4 x 10 ¹⁰

3.7. Fading TL durante el almacenamiento de los poliminerales.

Otro experimento interesante fue el analizar las muestras de la Jamaica en los tamaños de partícula 10, 53, 74, 149 y 250 μm , en condiciones de almacenamiento en el laboratorio en condiciones de obscuridad y temperatura ambiente. Como puede apreciarse en la Figura 3.14, la estructura de las curvas de brillo no cambiaron en los tamaños de partícula 10, 53, 74 y 149 μm , prácticamente conservaron la misma forma, es decir no hubo picos adicionales a los que ya se habían observado. En el tamaño de 250 μm las curvas de brillo se ensacharon más respecto a los otros tamaños. Con el fin de observar mejor el decaimiento de las señales TL en función del tiempo de almacenamiento (Figura 3.14). Los datos del fading medidos como respuesta TL de cada tamaño de partícula, mostraron que los tamaños de 10 y 53 μm tuvieron el mejor comportamiento, es decir, perdieron menos información que los de tamaño mayor aún en los primeros 2 días de almacenamiento TL. Aunque las respuestas TL siempre fueron mayores que las de tamaño de partícula menor, lo que está de acuerdo al comportamiento de la Figura 3.6 de la respuesta a la dosis donde la respuesta TL crece conforme aumenta el tamaño de partícula. En principio, a mayor tamaño existe mayor probabilidad de recombinaciones y en consecuencia la intensidad y respuesta TL (la carga total colectada por el equipo) vaya aumentando. Cabe decir que el tamaño de 10 y 53 μm son muy uniformes en el decaimiento aunque tienen el inconveniente de que sus señales TL son pequeñas (Figura 3.15), pero para fines de detección TL son adecuados todavía, aún más los de mayor tamaño.

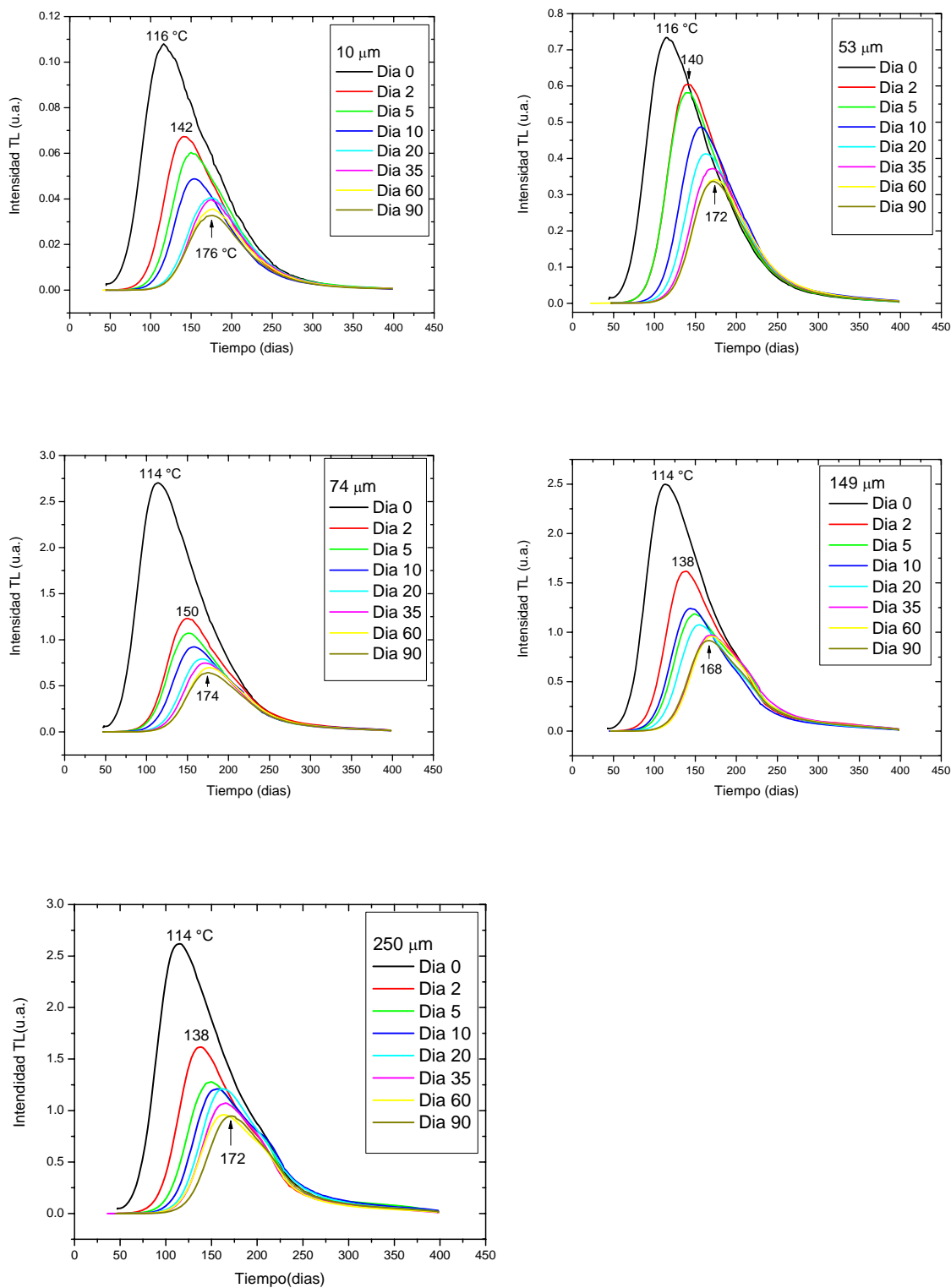


Figura 3.14. Comportamiento del fading de poliminerales de la Jamaica almacenados hasta 90 días.

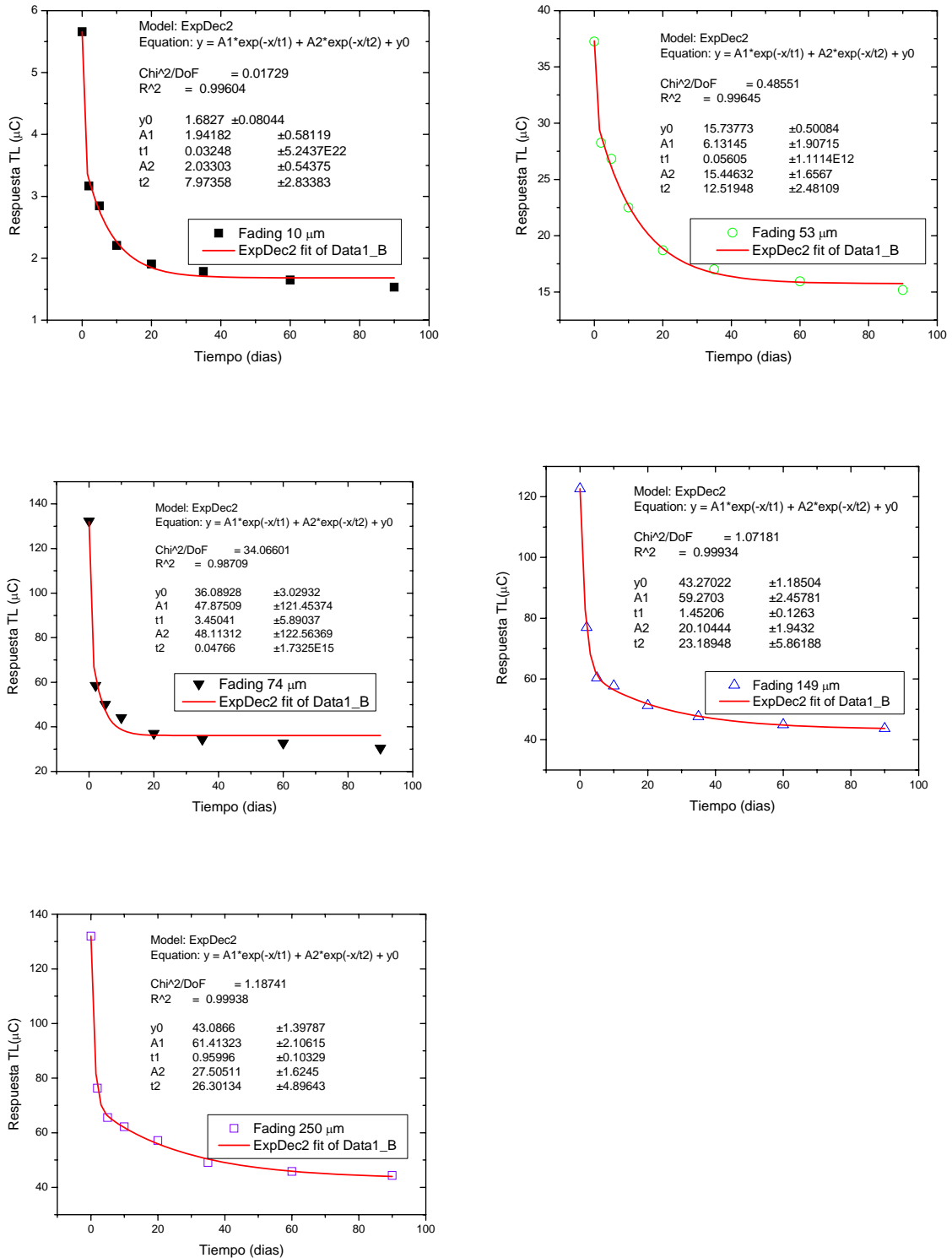


Figura 3.15. Fading de los poliminerales durante almacenamiento.

Los valores numéricos de las pérdidas se aprecian en la Tabla 3.5 donde los del mayor fading corresponden a los tamaños de 10 y 74 μm , 73 y 77 %, respectivamente, mientras que la menor pérdida de decaimiento lo presentó el tamaño de 53 μm .

En general, en los primeros dos días se tuvo una pérdida de las señales TL entre 24 y 73 %, y al final de los tres meses 59-77 %.

Estos datos indican que es posible la detección de la Jamaica aún transcurridos tres meses de almacenamiento a temperatura ambiente y en ausencia de luz del ambiente.

Tabla 3.5 Decaimiento de las señales TL de poliminerales almacenados hasta 90 días, a temperatura ambiente y en oscuridad.

<i>Tiempo (días)</i>	<i>Decaimiento (%)</i>				
	<i>Tamaño de Partícula (μm)</i>				
	<i>10</i>	<i>53</i>	<i>74</i>	<i>149</i>	<i>250</i>
0	0	0	0	0	0
2	44.07	24.08	55.74	37.22	42.20
5	49.69	27.97	62.15	50.79	50.33
10	61.00	39.57	66.59	52.93	52.87
20	66.35	49.79	72.00	58.20	56.71
35	68.47	54.36	73.93	61.19	62.78
60	70.89	57.20	75.22	63.35	65.29
90	72.91	59.24	76.97	64.34	66.40

3.8. Reproducibilidad de las señales TL y Protocolo de reirradiaciones.

Para este experimento de prueba de la reproducibilidad de las señales, se eligió como una primera prueba el tamaño de 10 μm del polimineral y se dividió en dos lotes; uno de 10 muestras distintas de 4 mg cada una depositadas en los microdiscos por separado, y otro par de par de muestras del mismo peso (4 mg). Esta pareja de muestra se irradió sucesivamente siempre las mismas con un calentamiento de 400 °C en la plancheta por un minuto en el equipo lector para borrar las señales remanentes que pudieran haber quedado al hacer la lectura TL.

Los resultados encontrados fue la muestra reirradiada que presentó mejor reproducibilidad de la respuesta TL.

Se hizo un protocolo para obtener la reproducibilidad de las señales TL y sirvió de base como un procedimiento cuidadoso para obtener la reproducibilidad de las señales de los demás tamaños de partícula. El protocolo consistió en lo siguiente:

a.- Se tomaron inicialmente dos lecturas de fondo del equipo TL, sin generar calentamiento en la plancheta, las dos lecturas deben ser del orden de ηC , esto es equivalente al fondo del equipo.

b.- Se leen los fondos de las muestras sin irradiar, que están en el orden de μC , y de la misma masa, en el intervalo de temperatura fijada para las lecturas de las muestras sucesivas.

c.- Se pesan cuidadosamente la masa de cada muestra en los microdiscos, y se precisa la ubicación para las irradiaciones de las muestras y su ubicación exacta dentro de la cámara del irradiador autocontenido Gammacell-200.

La razón de dosis se debe determinar con la solución de Fricke normal [23,41], que generalmente la realiza el Operador o el investigador usuario del irradiador Gammacell-200, quien proporciona el dato en su caso.

d.- Se irradian las muestras en obscuridad, a las dosis requeridas o fijadas por el interés del objetivo.

e.- Se leen inmediatamente, aproximadamente un minuto entre irradiación y lectura en el equipo Harshaw. Las lecturas de las muestras se deben realizar en un mismo día para evitar un decaimiento apreciable de las fuentes de ^{60}Co del irradiador Gammacell-200.

f.- Cuando se termina de leer, se hace una relectura (readout) de la muestra en el mismo equipo lector, que contará como fondo y a su vez vaciar todas las trampas, y hacer que la muestra en cuestión esté lista para la irradiación siguiente.

g.- Realizar los pasos del d) al f) hasta completar al menos un ciclo de 10 lecturas de las señales TL.

Siguiendo este protocolo descrito se realizaron las medidas de reproducibilidad TL (Figura 3.16), se irradiaron las muestras guardando siempre las mismas condiciones de irradiación y de lectura en el equipo lector.

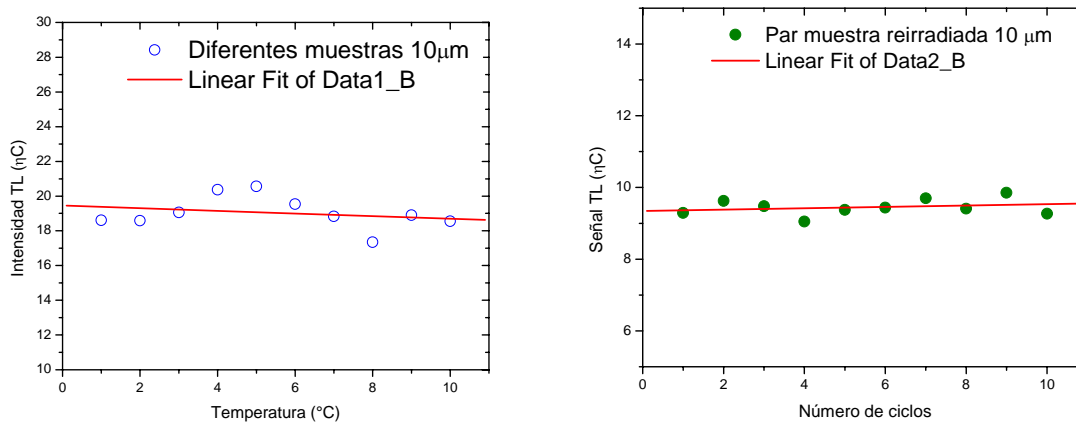


Figura 3.16. Reproducibilidad de las señales TL de poliminerales de Jamaica a 5 Gy; para diferentes muestras y para muestras reirradiadas hasta 10 veces.

Las distintas muestras irradiadas dieron un valor de $SD = 0.9616$, lo cual representa una dispersión mayor a 0.2377 que correspondió al par de muestras irradiadas consecutivamente. Es decir, la muestra reirradiada presentó mejor reproducibilidad sin presentar pérdida de la señal en el ciclo de 10 veces que se realizaron las lecturas. Esto indica que el polimineral de la flor de Jamaica es muy estable ante las reirradiaciones y el daño (como sensibilizar la muestra) posible que se puede provocar por los ciclos de las irradiaciones sería mínimo y aseguraría una buena reproducibilidad de las lecturas, característica deseable que deben tener los materiales que son útiles para dosimetría de dosis bajas o altas.

Cabe decir que sería conveniente realizar mayores mediciones para determinar la mejor temperatura de tratamiento térmico así como el tiempo, con el fin de encontrar la región de mayor emisión TL de los distintos tamaños de partícula de la flor de Jamaica estudiada.

Conclusiones

En la identificación de la composición de poliminerales extraídos para muestras de la Flor de Jamaica (*Hibiscus sabdariffa* L.) se utilizó DRX y se encontró que el componente mineral en mayor proporción fue el Cuarzo, seguido de la Plagioclasa y en menor proporción la Illita.

El comportamiento TL de los poliminerales expuestos a dosis bajas (2-10 Gy) en los 5 diferentes tamaños de partícula (10, 53, 74, 149 y 250 μm) mostraron curvas de brillo que aún no estaban bien definidas, no obstante se observó una tendencia creciente de menor a mayor tamaño de partícula y aún que en menor intensidad la localización de 2 máximos en las curvas de brillo. Sin embargo a mayor dosis, 160 a 360 Gy, la estructura de las curvas de brillo fueron mejor definidas y a diferencia que en las dosis de 2-10 Gy aquí solo se localiza un máximo, como una banda ancha que contiene al segundo pico que se había observado hasta 10 Gy.

En los tamaños de partícula de 74 y 149 se observaron las curvas de brillo mas definidas y esto permitió que la localización del máximo fuera más clara.

El límite mínimo de detección que permite identificar si la muestra fue irradiada fue de 0.1 Gy para tamaños de partícula de 74, 149 y 250 μm mientras que para las muestras con tamaño de 10 y 53 μm no podríamos decir si fueron irradiadas, es decir, que no podríamos identificar las muestras irradiadas debido a sus señales TL muy similares en magnitud.

A dosis altas (0.5 a 45 kGy) el comportamiento de la dosis- respuesta para los diferentes tamaños de partícula muestra que las emisiones TL siempre aumentaban conforme la dosis y el tamaño de partícula crecían.

Por otro lado el tamaño de 74 μm define mejor las curvas de brillo, proporcionando señales limpias lo que da como resultado la obtención de los picos máximos de emisión en una temperatura definida.

El comportamiento lineal de la respuesta TL se observa mejor para el tamaño de partícula de 74 μm . Aunque también mostraron regiones con disminuciones y recuperaciones de la señal 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. Tales recuperaciones TL pueden estar relacionadas al fading anómalo que se sabe ocurren en ausencia de ningún estímulo externo del medio ambiente en algunos tipos de materiales cristalinos.

El comportamiento de la pérdida de la señal TL de los poliminerales en los cinco tamaños de partícula al exponerlos a la luz UV en general es de tipo exponencial en todos sus casos, es decir, la señal TL de los poliminerales fue disminuyendo conforme aumentaba el tiempo de iluminación con la luz UV.

El tamaño de partícula influye en la pérdida de la señal TL, específicamente para la jamaica, el tamaño de partícula de 149 μm resulto ser mejor, ya que presentó en promedio menor pérdida TL.

En general el decaimiento TL provocado por la luz UV hasta 180 minutos fue entre 80 - 92 % respecto de las señales iniciales, de los cuales el tamaño de 10 μm presentó una pérdida TL fue mayor (92 %) con respecto a los demás tamaños de partícula.

Con respecto al efecto de la temperatura en la estabilidad de las señales TL, se observó que para el tamaño de 250 μm a una temperatura de horneado de 120 $^{\circ}\text{C}$ con una dosis de 1.5 kGy la forma de las curvas de brillo conforme se aumentaba el tiempo de calentamiento no se presentaron cambios apreciables. De igual manera que las irradiadas a 15 kGy sin embargo la intensidad TL si se ve afectada ya que las muestras irradiadas a 15 kGy presenta una mayor intensidad que las irradiadas a 1.5 kGy. A medida que el tiempo de calentamiento aumenta presentan una disminución en las intensidades TL respectivamente. La disminución más notoria fue en la muestra irradiada a 15 kGy ya que en un tiempo de 2 minutos el máximo pasó de 118 a 228 $^{\circ}\text{C}$. Puede decirse que al aumentar la temperatura hay mayor probabilidad de recombinaciones de los defectos que se habían generado por la ionización de la radiación, de ahí la disminución de la intensidad de las curvas de brillo.

Por otro lado, la estructura de las curvas de brillo de ambas muestras, presentan un corrimiento en cada una de ellas hacia la derecha, este corrimiento significa que a esta temperatura 120 $^{\circ}\text{C}$ existe una alta recombinación de los defectos y las 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. Ese desplazamiento se interpretó recientemente en el artículo publicado [40] como indicio de que el polimineral presentaba una distribución casi continuas de trampas en lugar de una distribución discreta en la banda gap del sólido.

Las energías obtenidas por el Método de Levantamiento Inicial son muy similares a los encontrados por el programa de cómputo como se muestran en la tabla 3.4. Esto indica que el método IRM fue exitoso para obtener el parámetro de energía de activación E, con respecto al Método Generalizado de Deconvolución (CGCD), el cual

es un método complejo basado en un buen modelo ya probado, donde se encontraron valores mayores a la unidad en eV para las curvas de brillo del polimineral sólido. Se puede decir que los resultados por el método de levantamiento pueden ser considerados como confiables para el cálculo de la energía de las trampas asociadas a los defectos generados por la radiación ionizante en nuestros poliminerales. A dosis altas del orden de kGy, las curvas de brillo fueron asimétrica en su forma y aparentemente con un solo pico ancho experimental que su forma pertenece a una cinética de primer orden. Esto es, que la recombinación de los defectos que generaron las curvas de brillo asimétrica obedecieron a esa cinética, por lo que la energía de activación se pudo calcular con el método de levantamiento inicial.

Durante el almacenamiento de las muestras en condiciones de obscuridad y a temperatura ambiente (menor a 20°C), la estructura de las curvas de brillo no cambió para los tamaños de partícula 10, 53, 74 y 149 μm , prácticamente conservaron la misma forma. Mientras que su decaimiento o fading en días con mejor comportamiento fueron los tamaños de 10 y 53 μm , aunque tienen el inconveniente de que sus señales TL son pequeñas, pero para fines de detección TL son adecuados todavía.

En general los resultados obtenidos para todos los tamaños de partícula indican que es posible la detección de la Jamaica aún transcurridos tres meses de almacenamiento a temperatura ambiente y en ausencia de luz del ambiente.

Finalmente se puede decir que los valores de energía están íntimamente ligados a la estabilidad de las trampas, esa estabilidad puede verse afectada por la temperatura y/o exposición a la luz UV reflejándose en una pérdida rápida de tipo exponencial de la señal TL.

Anexo 1

Los resultados de esta tesis fueron publicados en un artículo de la revista *Radiation Effects and Defects in Solids*.

Radiation Effects & Defects in Solids
Vol. 161, No. 10, October 2006, 591–602



Computerized glow curve deconvolution of thermoluminescent emission from polyminerals of Jamaica Mexican flower

A. FAVALLI†, C. FURETTA*‡, E. CRUZ ZARAGOZA‡ and A. REYES‡

†European Commission, Joint Research Centre, Institute for the Protection and Security of Citizens,
TP800, Via E. Fermi 21020, Ispra (VA), Italy

‡Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México UNAM,
Circuito Exterior C.U., A.P. 70-543, México 04510 D.F., México

(Received in final form 26 June 2006)

The aim of this work is to study the main thermoluminescence (TL) characteristics of the inorganic polyminerals extracted from dehydrated Jamaica flower or roselle (*Hibiscus sabdariffa* L.) belonging to Malvaceae family of Mexican origin. TL emission properties of the polymineral fraction in powder were studied using the initial rise (IR) method. The complex structure and kinetic parameters of the glow curves have been analysed accurately using the computerized glow curve deconvolution (CGCD) assuming an exponential distribution of trapping levels.

The extension of the IR method to the case of a continuous and exponential distribution of traps is reported, such as the derivation of the TL glow curve deconvolution functions for continuous trap distribution. CGCD is performed both in the case of frequency factor, s , temperature independent, and in the case with the s function of temperature.

Keywords: Thermoluminescence; Jamaica flower (*Hibiscus sabdariffa* L.); Mineral fraction; Computerized glow curve deconvolution; Continuous trap distribution; Initial rise method

Bibliografía

- [1] <http://www.hort.purdue.edu/newcrop/morton/roselle.html> (Accesado 14 de Enero, 2008)
- [2] http://www.usn.edu.mx/artman/publish/article_244.shtml (Accesado 14 de Enero, 2008)
- [3] <http://www.sagarpa.gob.mx> (Anuario estadístico de la producción agrícola del Sistema de Información Agropecuario de Consulta, SIACON) (acceso el 9 de Enero de 2008).
- [4] T. Calderón. *La irradiación de alimentos*. (España: McGraw-Hill/Interamericana de España) (2000).
- [5] Pineda-Calzada, S., C. Gómez-Bobadilla, T. Calderón, E. Cruz-Zaragoza, M. Barboza-Flores. *Dosimetría de alimentos irradiados y extracción de poliminerales de hierbas y condimentos (Chile guajillo, Orégano, Jamaica, Árnica y Manzanilla)*. Memorias del XV Congreso Nacional de Dosimetría de Estado Sólido, (Editores: Juan Azorín Nieto, Teodoro Rivera Montalvo, y Carlos Guillén Soriano). México D. F., 2002.
- [6] Díaz, M.C. *Iniciación práctica a la mineralogía*. (España: Editorial Alambra S. A.) (1976).
- [7] Hurlbut Cornelius, S. *Manual de Mineralogía*. (México: Edit. Reverté, 14ª edición) (1997).
- [8] Pellant, C. *Manual de identificación rocas y minerales*. (Barcelona, España: Ediciones Omega S. A.) (1993).
- [9] Deer, W. A, R.A. Howie, J. Zussman. *An introduction to the rock forming minerals*. (England: Prentice Hall) (1992).
- [10] Potter, N. *La ciencia de los alimentos*. Centro Regional de Ayuda Técnica. (México D.F.) (1973).
- [11] Martin, A., and A.S. Harbison. *An introduccion to radiation protection*. (London: Chapman and Hall) (1979).
- [12] Norma Oficial Mexicana NOM-033-SSA1-1993. Bienes y Servicios. *Irradiación de alimentos. Dosis Permitidas en alimentos, Materias Primas y Aditivos Alimentarios*.

-
- [13] CODEX STAN 106-1983. Norma Mundial del *Codex Alimentarius* para Alimentos Irradiados. Roma, Italia: Organización de las Naciones Unidas/FAO/OMS, 1983)
- [14] Cruz-Zaragoza, E., M. Barboza-Flores, V. Chernov, R. Meléndrez, S. Ramos B., A. Negrón-Mendoza, J.M. Hernández and H. Murrieta. *Optical absorption and thermoluminescence in single NaCl:Cu crystals exposed to ^{60}Co and UV light*. Radiation Protection Dosimetry **119** (1-4), 102-105 (2006).
- [15] Cruz-Zaragoza, E., S.Ramos-Bernal, A.Negrón-Mendoza, J.Azorín. *Evaluation of the dosimetric response for $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ at low temperature*. Rad. Prot. Dosim., **100** (1-4), 447-449 (2002).
- [16] Cruz-Zaragoza, E., B.S. Ramos, M. Barboza-Flores, V. Chernov, R. Meléndrez, A.J. Hernández, S.H. Murrieta. *Defects generated by irradiation with gamma rays in lead doped KCl-KBr mixed single crystals*. Radiation Measurements **38**, 695-698 (2004).
- [17] Cruz-Zaragoza, E., M. Barboza-Flores, V. Chernov, R. Meléndrez, S. Gastélum, S. Ramos B, J. Hernández A, H. Murrieta S. *F-center effects in the luminescent properties of $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x$ with divalent lead impurity*. Physica status solidi (c) **2**(1), 568-571 (2005).
- [18] Cruz-Zaragoza, E., M. Barboza-Flores, V. Chernov, S.Ramos, A.J. Hernández and S.H. Murrieta. *Thermoluminescence behaviour of $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x:\text{Pb}^{2+}$ exposed to gamma radiation*. Radiat. Prot. Dosim. **119** (1-4), 280-284 (2006).
- [19] Kittel, C. *Introducción a la física del estado sólido*. España: Reverté, S.A. 3ª. Edición (1993).
- [20] Ausín, V. and J.L. Alvarez Rivas. *Effect of plastic deformation on the thermoluminescence of γ irradiated KCl crystals*. Phys. Rev. B (6), 4828 (1972).
- [21] Galway Andrew, K. *Chemistry of Solids, An introduction to the chemistry of solids and solid surfaces*. (London: Chapman and Hall LTD) (1967).
- [22] Zimmerman, D.W. *Thermoluminescent dating using fine grains from pottery*. Archaeometry **13**-I, 29-52 (1971).
- [23] Attix, A. F. and Roesch, C. W. *Introduction to radiological physics and radiation dosimetry*. (New York: John Wiley & Sons) (1986).
- [24] 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 Partícula** (México: siglo XXI Editores) (2004).
-

-
- [25] Cruz Zaragoza, E. *Diversos usos de la fuente de rayos gamma en la UNAM*. Educación Química **8** (1), 8-11 (1997).
- [26] Duller, G.A.T. *Behavioural studies of stimulated luminescence from feldspars*. Radiation Measurements **27** (5/6), 663-694 (1997).
- [27] Yawata, T., T. Hashimoto, T. Takeuchi, D.G. Hong. *Optimal conditions of X-ray irradiation for accurate equivalent dose determination*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B **258**, 375-380 (2007).
- [28] Teuffer Zúñiga, C. A., 2005. *Dependencia termoluminiscente con el tamaño de partícula en alimentos ionizados por radiación*. Asesor: E. Cruz Zaragoza. (Tesis de Licenciatura, Facultad de Química UNAM, México, D.F.)
- [29] Cruz-Zaragoza E., C. Furetta, G. Kitis, C. Teuffer and M. Barboza-Flores. *Oregano and paprika spices: Their thermoluminescent characteristics for food irradiation dose assessment*. American Journal Food Technology **1** (1) 66-76 (2006).
- [30] Torres Gómez, B. K., 2006. *Extracción de poliminerales de Nopal deshidratado (*Opuntia ficus-indica*), irradiación e identificación termoluminiscente*. Asesor: E. Cruz Zaragoza. (Tesis de licenciatura, Facultad de Química UNAM, México, D.F.)
- [31] Gómez-Ros, J.M., 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 chamomile*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research (A) **566** 727-732 (2006).
- [32] Torres Pérez, A., G. Monsivais Vilchis., 2007. *Detección y comportamiento termoluminiscente de hierbabuena (*Mentha sativa* L.) y manzanilla (*matricaria chamomilla*) ionizadas a bajas y altas dosis por radiación gamma*. Asesor: E. Cruz Zaragoza. (Tesis de licenciatura, Facultad de Química UNAM, México, D.F.)
- [33] Kása, I. *Dependence of thermoluminescence response of CaSO₄:Tm on grain size and activator concentration*. Radiat. Prot. Dosim. **33** (1/4), 299-302 (1990).
- [34] Kása, I., R. Chobola, P. Mell, S. Szakács, and A. Kerekes. *Preparation and investigation of thermoluminescence properties of CaSO₄:Tm,Cu*. Radiat. Prot. Dosim. **123** (1), 32-35 (2007).
- [35] McKeever, S.W.S. *Thermoluminescence of solids* (Cambridge: Cambridge University Press) (1985).
- [36] Furetta Claudio, and Pao-Shan Weng. *Operational Thermoluminescence Dosimetry*. (Singapore: World Scientific Publishing) (1998).
-

- [37] Kitis, G., C. Furetta and E. Cruz-Zaragoza. *Reliability criteria for testing the goodness of the activation energy values obtained by the peak shape methods in thermoluminescence experiments*. *Journal of Applied Science* **5** (8), 1340-1344 (2005).
- [38] Delgado, A. and J.M. Gómez Ros. *Computerized Glow Curve analysis: A tool for routine TL dosimetry*. *Radiat.Prot.Dosim.* **96** (1-3), 127 (2001).
- [39] Kitis, G., E. Cruz Zaragoza and C. Furetta. *Critical analysis of the peak-shape methods based on only one temperature value*. *Radiation Effects & Defects in Solids* **161** (3), 149-160 (2006).
- [40] Favalli, A., C. Furetta, E. Cruz Zaragoza and A. Reyes. *Computerized glow curve deconvolution of thermoluminescent emission from polyminerals of Jamaica Mexican flower*. *Radiation Effects & Defects in Solids* **161** (10), 591-602 (2006b).
- [41] FAO/IAEA. Division of Atomic Energy in Food and Agriculture. *Training Manual on Food Irradiation Technology and Techniques*. Technical Reports Series No. 114. (Vienna: FAO/IAEA) (1970).