



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

DETECCIÓN Y ANÁLISIS TERMOLUMINISCENTE DEL CLAVO DE OLOR
(*Syzygium aromaticum*) EXPUESTO A RADIACIÓN IONIZANTE DE Co-60

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICA DE ALIMENTOS

PRESENTA

JOSEFINA ELISA MENDOZA FRANCO



MÉXICO, D.F

AÑO 2010



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: Dr. Manuel Navarrete Tejero

Vocal: QFB. Luis Orlando Abrajan Villaseñor

Secretario: Dr. Epifanio Cruz Zaragoza

1er. Suplente: QFB. Bertha Julieta Sandoval Guillén

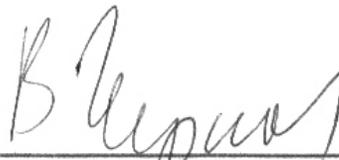
2do. Suplente: QFB. María de Lourdes Osnaya Suárez

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



Dr. Epifanio Cruz Zaragoza

Asesor



Dr. Valery Chernov

Supervisor Técnico



Josefina Elisa Mendoza Franco

Sustentante

AGRADECIMIENTOS

Agradezco antes que nada el apoyo incondicional de toda mi familia para la realización y culminación de este proyecto tan importante en mi vida. Mis padres fueron un motor muy importante para que yo terminara mi carrera ya que sin ellos y su amor esto no hubiera sido posible.

También doy gracias especiales a todos mis amigos y compañeros que estuvieron conmigo en este camino y vivieron a mi lado esta gran aventura.

De igual manera agradezco el apoyo de beca otorgado para el desarrollo de esta Tesis, primero mediante el fondo del proyecto 32149 del CONACYT sobre propiedades y detección de alimentos irradiados.

Posteriormente para la finalización de esta tesis, agradezco también el apoyo económico del proyecto PAPIIT IN121109 de la DGAPA UNAM relacionado a las propiedades luminiscentes de policristales contenidos en alimentos irradiados, que se desarrolla actualmente en el Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM.

También agradezco al Dr. Francisco Brown Bojórquez, profesor-investigador, de la Universidad de Sonora por la identificación por DRX de las muestras poliminerale del clavo de olor.

Al Físico Francisco García Flores y al Mtro. Benjamín Leal Acevedo, de la Unidad de Irradiación y Seguridad Radiológica del Instituto de Ciencias Nucleares UNAM, por la valiosa colaboración en la irradiación de las muestras. De igual manera a la Maestra Sandra Guzmán Aguirre cuya orientación y apoyo facilitaron la realización de este trabajo.

ÍNDICE

	Página
Agradecimientos	III
Lista de figuras	VII
Lista de tablas	IX
Resumen	X
Objetivos	XIII
Capítulo 1. Introducción	
1.1 Generalidades del Clavo	1
1.1.1 Especificaciones físicas, químicas y sensoriales	2
1.1.2 Aplicaciones y usos	2
1.1.3 Producción mundial	3
1.1.3.1 Producción en América	3
1.1.3.2 Producción nacional	4
1.2 Sanitización de especias	5
1.2.1 Métodos químicos de preservación de especias	6
1.3 Sólidos en alimentos	7
1.3.1 Muestras minerales procedentes de hierbas y especias	8
1.3.2 Caracterización de poliminerales por Difracción de Rayos X (DRX)	8
1.4 Radiación	9
1.4.1 Radiación ionizante	9
1.4.2 Términos y unidades	10
1.4.3 Fuentes de radiación.	10
1.5 Irradiación de alimentos	11
1.5.1 Propósitos de la irradiación	12
1.5.2 Proceso	13
1.5.3 Ventajas y desventajas	15
1.5.4 Regulación y normatividad	16
1.6 Detección de alimentos irradiados	18
1.6.1 Métodos físicos	19
1.6.2 Métodos químicos	20

	Página
1.6.3 Métodos biológicos y del ADN	21
1.7 Termoluminiscencia	22
1.7.1 Teoría de bandas	23
1.7.2 Modelo de la termoluminiscencia	25
Capítulo 2. Desarrollo experimental	
2.1 Materiales y reactivos	31
2.2 Extracción de poliminerales de clavo	33
2.2.1 Tratamiento de residuos	33
2.3 Preparación y caracterización de las muestras de poliminerales de 53, 149 y 250 μm	33
2.4 Irradiación de los poliminerales de clavo con ^{60}Co	34
2.4.1 Curvas de brillo a dosis bajas	35
2.4.2 Curvas de brillo a dosis altas	35
2.4.3 Límite de detección	35
2.5 Efecto del medio ambiente en la estabilidad de las señales TL	36
2.5.1 Decaimiento por almacenamiento a temperatura ambiente	36
2.5.2 Método de Tm-Tstop	37
2.5.3 Determinación de la energía de activación de los poliminerales del clavo	37
2.5.4 Decaimiento por luz UV	38
2.6 Reproducibilidad de las señales Termoluminiscentes	39
Capítulo 3. Resultados y discusión	
3.1 Identificación de los poliminerales por DRX	40
3.2 Comportamiento termoluminiscente del clavo irradiado	41
3.3 Irradiación a dosis entre 0.5 a 10 kGy	45
3.4 Límite de detección TL	47
3.5 Decaimiento a temperatura ambiente	50
3.6 Estructura de las curvas de brillo: Tm-Tstop	55
3.7 Determinación de la energía de activación E	57
3.8 Decaimiento termoluminiscente por luz UV	62
3.8.1 Efecto de la luz UV de mercurio en las señales TL	62

	Página
3.8.2 Decaimiento por luz UV de deuterio en las señales TL	65
3.9 Medidas de la reproducibilidad a las señales TL a dosis bajas	69
Conclusiones	72
Apéndice A	80
Apéndice B	83
Apéndice C	84
Apéndice D	85
Referencias	88

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1.1. Logo internacional Radura establecido por el Codex Alimentarius	18
Figura 1.2. Modelo simple de la teoría de bandas en un sólido aislante.	24
Figura 1.3. Modelo de la Termoluminiscencia (TL)	26
Figura 2.1 Distribución de radiancia espectral de las lámparas, de mercurio (Hg) y de deuterio (D ₂), en función de la longitud de onda.	39
Figura 3.1. Difractograma de DRX que identifica que la composición de la muestra de clavo es esencialmente cuarzo.	40
Figura 3.2 Comportamiento de las curvas de brillo de los poliminerales de clavo de 53, 149 y 250 μm expuestos a dosis bajas (5-400 Gy) de radiación gamma.	43
Figura 3.3. Respuesta TL de los poliminerales de clavo (53,149 y 250 μm) de 0.5 a 10 000 Gy. Los tamaños de partícula 53 y 250 μm mostraron linealidad de dosis-respuesta entre la dosis 0.5-40 Gy.	45
Figura 3.4. Curvas de brillo de los poliminerales de clavo (53,149 y 250 μm) expuestos a diferentes dosis altas de radiación	46
Figura 3.5. Curvas de brillo de los poliminerales de clavo de 53, 149 y 250 μm expuestos a dosis bajas de radiación gamma y comparados con las curvas de brillo de muestras sin irradiar.	49
Figura 3.6. Decaimiento de las señales TL de los poliminerales de clavo irradiados a 20 Gy, y almacenados a temperatura ambiente.	54
Figura 3.7. a) Comportamiento T _m -T _{stop} de los poliminerales de clavo de 53 y 149 μm irradiados a la misma dosis, b) Curvas de brillo de los poliminerales de clavo irradiados a 20 Gy con radiación gamma.	56

	Página
Figura 3.8. Curvas de brillo para las muestras de clavo irradiadas a 20 Gy, y para tres tamaños de partícula. Los datos experimentales de las curvas de brillo se utilizaron para obtener la energía de activación.	58
Figura 3.9. Relación de la intensidad TL en función de $1/T$, para tres tamaños de partícula.	58
Figura 3. 10. Blanqueo térmico de las curvas de brillo de los poliminerales de clavo de 53 y 149 μm irradiados a 20 Gy. Curvas obtenidas de la determinación T_m - T_{stop} .	60
Figura 3.11. Comportamiento de pérdida de las señales TL de los poliminerales de 53, 149 y 250 μm irradiados a 20Gy, expuestos a radiación UV de una lámpara de mercurio.	64
Figura 3.12. Comportamiento de pérdida de las señales TL de los poliminerales de 53, 149 y 250 μm ante radiación UV proveniente de una lámpara de deuterio.	67
Figura 3.13. Curvas de brillo de los poliminerales de clavo (53,149 y 250 μm) irradiados a 20 Gy.	70
Figura 3.14. Reproducibilidad de la respuesta TL a 20 Gy de los poliminerales de clavo (53,149 y 250 μm).	70

LISTA DE TABLAS

	Página
Tabla 1.1. Taxonomía de <i>Syzygium aromaticum</i>	1
Tabla 1.2 Composición nutrimental del clavo de olor del Sistema Mexicano de Alimentos Equivalentes	2
Tabla 1.3 Principales productores de clavo en el mundo (FAO)	2
Tabla 1.4. Importación de Clavo en México para el periodo Jul-Dic 2007	4
Tabla 1.5 Uso y efectos principales de plaguicidas usados para alimentos	6
Tabla 3.1 Determinación del límite de detección TL de los poliminerales de la especia clavo de olor deshidratado de 53, 149 y 250 μm	48
Tabla 3.2 Pérdida de las señales TL de los poliminerales de clavo irradiados a 20 Gy y almacenados a temperatura ambiente.	51
Tabla 3.3 Parámetros de energía de activación (E) calculados a partir de datos experimentales TL de Clavo (<i>Syzygium aromaticum</i>) para 20 Gy y tres tamaños de partícula.	59
Tabla 3.4 Parámetros de energía de activación (E) calculados a partir de datos experimentales TL de Clavo (<i>Syzygium aromaticum</i>).	61
Tabla 3.5 Decaimiento de las señales TL de los poliminerales de clavo irradiados a 20 Gy y expuestos a la luz UV de la lámpara de mercurio.	63
Tabla 3.6 Disminución de las señales TL de los poliminerales de clavo irradiados a 20 Gy, expuestos a la luz UV de la lámpara de deuterio.	66

RESUMEN

En esta Tesis se analizó la especia clavo de olor deshidratado (*Syzygium aromaticum* o *Eugenia caryophyllata*), la cual es un alimento que puede ser sometido a la radiación ionizante como método de esterilización y conservación. Se seleccionó el método de detección llamado termoluminiscencia (TL), tanto para la identificación de la especia irradiada, así como para el análisis de las señales termoluminiscentes que se pueden detectar. Para ello, se separó la fracción inorgánica de la materia orgánica del clavo. Por DRX se identificó que la fracción inorgánica o polimineral está compuesta de cuarzo. Las muestras fueron adquiridas en un mercado público en la Ciudad de México, y procedían de Brasil. Para el estudio se seleccionaron tamaños de partícula de 53, 149 y 250 μm .

Se evaluaron las señales TL de los poliminerales del clavo y se encontró que permiten detectar el efecto de la radiación, tanto a dosis bajas (0.5-400 Gy) como a dosis altas (0.5-10 kGy), pues se obtuvieron curvas de brillo bien definidas entre 42-400 $^{\circ}\text{C}$. La respuesta lineal del polimineral en función de la dosis, se observó entre 0.5 a 30 Gy, en los tres tamaños de partícula, lo cual puede ayudar a realizar mediciones de dosis o dosimetría en ese intervalo para alimentos irradiados, y también permitiría realizar una curva de calibración del sitio de irradiación de muestras.

Las emisiones TL en forma de curvas de brillo, propias del polimineral irradiado, presentaron varios picos TL intensos en 100, 200 y 300 $^{\circ}\text{C}$, que la vuelven compleja en su estructura por analizar. Sin embargo se encontró que el límite de detección TL de las muestras irradiadas estuvo en 20 Gy y también se identificaron las muestras que no estaban irradiadas.

La importancia de saber si un alimento fue irradiado o no, está en el hecho de evitar una re-irradiación del producto a dosis altas que podría cambiar sus propiedades sensoriales, pues las dosis son acumulativas en cuanto al efecto sobre las propiedades del alimento. Las muestras sin irradiar, presentaron fondos TL muy altos, pero puede deberse a fondo geológico de radiación o bien al remanente de señales TL en la especia que posiblemente fueron irradiadas con fines de preservación en su importación.

Aún cuando no se pueda concluir que la especia había sido previamente irradiada antes de estar en puntos de venta al consumidor mexicano, se observa que en México es necesario se apruebe y se de cumplimiento al requerimiento de la Norma Oficial (PROY-NOM-051-SCFI/SSA1-2009) o bien su modificación por expertos del área de alimentos con el fin de que sea aplicable en su ámbito.

Dado que frecuentemente la industria alimentaria, almacena la especia hasta que se vende al público, fue necesario investigar el efecto del almacenamiento a temperatura ambiente de las muestras irradiadas en el laboratorio. También se evaluó el efecto de la exposición de las muestras poliminerales ante la luz ultravioleta (UV) de lámparas de mercurio y de deuterio, así como se determinaron los periodos de detección TL. Las muestras almacenadas a temperatura ambiente presentaron pérdida o fading de las señales TL hasta 80% del valor de la intensidad inicial, mientras que bajo luz UV fue hasta 62%. La identificación TL del alimento irradiado se logró hasta 60 días en almacenamiento en oscuridad, y ante luz UV fue hasta 240 minutos de iluminación.

En cuanto a la complejidad de las curvas de brillo encontradas en los poliminerales del clavo, se calculó el parámetro cinético de energía de activación (E) de las muestras utilizando el método de levantamiento inicial fundamentado en la ecuación conocida de Arrhenius. Los valores de la energía de activación estuvieron entre 0.89-0.92 eV, el mayor fue para los poliminerales de 250 μm . Estos tendrían las trampas más profundas respecto de los otros tamaños. Ello implica que el tamaño de partícula es importante para la detección TL de los alimentos irradiados, como se había mostrado en muestras de poliminerales de chile guajillo y orégano de origen mexicano (Teuffer Zúñiga, 2005). Se utilizó también el método T_m - T_{stop} para ayudar a identificar la complejidad de las curvas de brillo, y parece que dicha complejidad se puede atribuir a una naturaleza de distribución continua de trampas que contienen las muestras del clavo. El valor de E estuvo entre 0.28-0.94 eV, el valor mayor correspondió al primer pico TL ubicado en 86 $^{\circ}\text{C}$ del polimineral de tamaño de 149 μm , similar al valor de E del tamaño de 250 μm calculado previamente.

Dado que se habían evaluado las propiedades de fading y pérdida de las señales TL con UV, se evaluó también la propiedad dosimétrica de reproducibilidad de las señales TL de las muestras poliminerale. Los tres tamaños de partícula presentaron valores de desviación estándar altos, sin embargo se estableció que los poliminerale de clavo son estables ante varios ciclos de irradiación, lo cual indica que son confiables aunque en mayor medida lo es el tamaño de 250 μm para la detección del alimento irradiado.

Resumiendo podemos decir que el fenómeno TL permite detectar a los alimentos irradiados. El compuesto que conforma al polimineral del clavo de olor fue esencialmente cuarzo. Este presentó estructuras de curvas de brillo complejas que requieren de métodos más sofisticados para su estudio. Las muestras ionizadas por radiación y expuestas a diferentes temperaturas como las de T_m-T_{stop} (55-295°C), a almacenamiento oscuro, y ante luz UV, se pueden detectar claramente por el fenómeno TL.

De todo el trabajo realizado, se logró determinar que el fenómeno de termoluminiscencia como método sí es aplicable para detectar clavo deshidratado irradiado tanto a dosis bajas como altas, así como en condiciones ambientales diversas. De igual manera los resultados obtenidos del fading, y pérdida de señales por luz UV abren posibilidades para seguir con el trabajo de investigación en el cuarzo de las especias, en particular la fracción inorgánica del clavo de olor.

Este trabajo de Tesis, pone en evidencia que por un lado es posible realizar investigación básica enfocada hacia las propiedades termoluminiscentes de los poliminerale como el cuarzo encontrado en el clavo, y por otro, también la identificación de los alimentos sanitizados como una aplicación en la industria alimentaria.

Es de mencionarse que el desarrollo de esta tesis fue posible realizarse dentro de los proyectos de irradiación de alimentos CONACYT 32149 y de PAPIIT IN121109 de la DGAPA UNAM, que se desarrolla actualmente en el Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM.

OBJETIVOS

General

Estudiar las propiedades termoluminiscentes de la fracción polimineral del clavo de olor (*Syzygium aromaticum*) deshidratado adquirido en el mercado mexicano.

Específicos

- ◆ Desarrollar una metodología de extracción de poliminerales del clavo deshidratado (*Syzygium aromaticum*) comercial.
- ◆ Analizar la respuesta termoluminiscente (TL), con fines de detección, de los poliminerales expuestos a la radiación ionizante gamma en dosis bajas (0.5 – 400 Gy) y en dosis altas (0.5 – 10 kGy).
- ◆ Evaluar las propiedades dosimétricas TL mediante el comportamiento lineal (dosis-respuesta), el límite de detección termoluminiscente, y la reproducibilidad de las señales TL en los tres tamaños de partícula (53, 149 y 250 μm), con el fin de identificar el tamaño más apropiado para el análisis.
- ◆ Determinar la estabilidad de las señales TL de los poliminerales irradiados durante el almacenamiento en oscuridad, ante luz UV por diferentes periodos de tiempo y comparar los resultados de pérdida de las señales TL.
- ◆ Analizar la estructura de las curvas de brillo de los poliminerales irradiados a dosis bajas. Así como determinar la energía de activación a 20 Gy, y después de un blanqueo térmico de las muestras.

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES

1.1. Generalidades del Clavo

La especia vegetal *Syzygium aromaticum* o *Eugenia caryophyllata*, es llamada clavo de olor, clavo de especia o clavero. Está formada por los capullos de las flores de un árbol de hoja perenne perteneciente a la familia del mirto y originario de las Malucas (Indonesia). La especia es color marrón y es similar a un clavo con una cabeza redondeada (Tainter, 1996).

El clavo requiere de una temperatura promedio de 25 °C y una humedad relativa alta para crecer de manera favorable, así como una altitud de 200 m arriba del nivel del mar; es decir de un clima tropical y marítimo (CEPLAC, 2009).

El árbol del clavo crece hasta una altura de 10 a 20 m. Tiene hojas largas y ovals y flores en forma de trébol en numerosos grupos de ramilletes. La floración del árbol ocurre durante la primavera. Los brotes de la flor inicialmente presentan un color pálido que gradualmente cambia al verde y después comienzan a adquirir un color rojizo brillante indicativo de que están listos para recolectarse. Los brotes son cosechados cuando alcanzan una longitud de 1.5 a 2 cm, consisten de un largo cáliz que termina en 4 sépalos extendidos y cuatro pétalos aun sin abrir los cuales forman una pequeña bola en el centro. Una vez cosechados son secados al sol. Cuando el proceso de secado es completado, los capullos pueden ser sometidos a un proceso de molienda o bien, permanecer enteros para ser vendidos al mercado.

Tabla 1.1 Taxonomía de *Syzygium aromaticum*

Clasificación científica	
Reino	Plantae
División	Magnoliophyta
Orden	Myrtales
Familia	Myrtaceae
Género	<i>Syzygium</i>
Especie	<i>S. aromaticum</i>

1.1.1 Especificaciones físicas, químicas y sensoriales

El clavo entero contiene una gran concentración de aceite volátil, hasta el 20% de su peso, lo que causa problemas de aglomeración para su molienda. Su componente principal es el “eugenol” que puede corresponder al 70 o 90 % de la especia entera.

Tabla 1.2. Composición nutrimental del clavo de olor del Sistema Mexicano de Alimentos Equivalentes

Composición por 2 g de clavo	
Energía (kcal)	6
Proteína (g)	0.1
Grasa (g)	0.4
Carbohidratos (g)	1.2
Sodio (mg)	5.0

De acuerdo a la Norma Mexicana NMX-F-349-1983. ALIMENTOS. ESPECIAS Y CONDIMENTOS. CLAVO DE ESPECIA, las características sensoriales del clavo son:

- Color de café claro a castaño oscuro
- Olor pungente, aromático y libre de olores extraños
- Sabor pungente, fresco y libre de olores extraños

Su sabor se puede definir como intenso y fresco, por lo que se recomienda una ingesta moderada.

1.1.2 Aplicaciones y Usos

El clavo de olor se utilizó como un material para elaborar incienso en la cultura china y japonesa. El aceite esencial del clavo, eugenol, es empleado en aromaterapia y es ampliamente usado como tratamiento anestésico en emergencias dentales.

En las culturas orientales suele usarse el eugenol por sus propiedades antivomitivas, gastroprotectoras, antiácidas y antisépticas; sin embargo, el uso en exceso puede causar efectos tóxicos que pueden llevar a la muerte.

Actualmente, el clavo se emplea en la industria panificadora y en los productos cárnicos procesados como especia molida. Igualmente esta especia forma parte de

numerosos productos de la industria alimentaria como las salsas embotelladas. El clavo entero se utiliza principalmente para condimentar carnes, purés, galletas, conservas de frutas, bebidas, licores (Tainter, 1996).

1.1.3 Producción mundial

De acuerdo a la Food and Agriculture Organization (FAO) el mayor productor de clavo en el mundo en el año 2007 fue Indonesia con 84 000 toneladas (FAO, 2009).

Tabla 1.3 Principales productores de clavo en el mundo (FAO)

País	Producción 2007 (ton)
Indonesia	84 000
Madagascar	10 000
Tanzania	9 900
Sri Lanka	3 070
Comoras	2 500
Kenya	1 000
China	800
Malasia	200
Granada	20

1.1.3.1 Producción en América.

Brasil cultiva cerca de 8 000 hectáreas de clavo y produce alrededor de 4 000 toneladas de esta especia por año.

La mayor producción de clavo se realiza en el estado de Bahía en los municipios de Valença, Ituberá, Taperoá, Camamu y Nilo Peçanha.

Los productores de esta especia en su mayoría son pequeños productores. Este cultivo es de gran importancia socio-económica para los municipios antes mencionados y la mayoría de la producción de clavo se destina a exportación (CEPLAC, 2009). Estados Unidos también produce buena cantidad de clavo en el continente americano, mientras México lo hace apenas a nivel muy localizado en un estado de la república.

1.1.3.2 Producción nacional

En México no hay tradición del cultivo de especias como el clavo de olor ya que siempre se han obtenido de otros países. Sin embargo existe un lugar cerca de Córdoba, Veracruz que es el campo experimental del Palmar en el cual ya existen este tipo de cultivos; los cuales se introdujeron hace 35 años y ahora cuentan con plántulas y árboles de los cuales se puede obtener dicho producto. Sin embargo, estas plantas se han llevado a conservación lo que no ha permitido su comercialización (Martínez, 2007).

La mayor cantidad de clavo comercializado en el mercado mexicano es de origen brasileño; de ahí que la muestra encontrada en un mercado público para este trabajo de tesis fuera originaria de dicho país.

De acuerdo con datos oficiales (Anuario Estadístico del Comercio Exterior de los Estados Unidos Mexicanos, 2007), la importación de esta especia en el periodo de Julio – Diciembre 2007 fue la siguiente:

Tabla 1.4. Importación de Clavo en México para el periodo Jul-Dic 2007

País de Origen	Cantidad en Kg	Cantidad en Pesos
Brasil	149 253	5 188 549
Indonesia	26 050	219 680
Madagascar	1 422	130 087
Estados Unidos	201	22 676
India	23	3 947
China	17	2 616
Total	176 966	5 567 555

Se observa claramente que México adquiere la mayor cantidad de clavo de Brasil, por lo que se considera nuestro principal importador.

1.2 Sanitización de especias

La necesidad de esterilizar o sanitizar las especias surgió primero del hecho que los fabricantes de embutidos presentaban problemas en la preservación de sus productos. Éstos se abombaban debido a las bacterias provenientes de las especias y que se desarrollaban fácilmente por la presencia de la carne.

Estudios realizados en los años setentas demostraron que las especias podían contener desde 10^3 hasta 10^8 bacterias por gramo. Dentro de los microorganismos presentes en los condimentos y especias están las bacterias coliformes, las esporuladas y en algunos casos salmonella.

Aunque las especias no manifiestan ninguna alteración física suelen estar muy contaminadas en su superficie debido a los procesos, transporte y almacenamiento a los que son sometidas.

Para la sanitización de especias se pueden utilizar procedimientos físicos y químicos como el calor seco, los rayos ultravioleta, los rayos gamma, los rayos infrarrojos y la gasificación con plaguicidas (Gerhardt, 1975; Hirneisen et al, 2010). Sin embargo, algunos de esos métodos no son efectivos al eliminar la carga microbiana que está presente frecuentemente en alimentos como las especias y condimentos, ya sean frescas o deshidratadas y que se exponen en los puntos de venta al consumidor.

De ahí la necesidad de utilizar métodos nuevos y eficaces como la tecnología de irradiación controlada en los irradiadores gamma. La ventaja que se le ha encontrado al utilizarla en las especias y condimentos ha sido que contribuye a la reducción y eliminación total de la carga de patógenos (Cruz-Zaragoza et al, 2010), prolonga la vida de anaquel, y reduce los riesgos a la salud que causan dichos microorganismos. Así los productores de alimentos pueden preservar sus productos, y el consumidor puede tener acceso a un alimento en mejores condiciones higiénicas y más seguros para la salud, lo que sin duda se traduce en un ahorro económico sustancial. Además de las especias y condimentos, también se pueden preservar y desinfectar frutas, vegetales, granos, legumbres, complementos alimenticios, alimentos deshidratados como carnes incluyendo la carne fresca a baja temperatura. De ahí también que la irradiación sea una alternativa para lograr prevenir fuertes pérdidas de cantidad de alimentos ya sea por infestación o putrefacción de los mismos durante su almacenamiento.

1.2.1 Métodos químicos de preservación de especias

Los procedimientos químicos, basados en el uso de gases insecticidas a escala industrial siguen empleándose en muchos países, sobre todo en los países llamados en desarrollo, como México. Dentro de estos plaguicidas están el óxido de etileno y de propileno, el bromuro de metilo, los organofosforados, organoclorados y carbamatos; sin embargo, estos compuestos químicos generan daños en la salud y al medio ambiente como ataque a la capa de ozono (Tabla 1.5).

Tabla 1.5 Uso y efectos principales de plaguicidas usados para alimentos.

Plaguicida	Uso	Efectos nocivos
Óxido de etileno	Bactericida e insecticida	Irritación de las vías respiratorias, afecta el sistema nervioso
Bromuro de metilo	Insecticida y fungicida	Destruye la capa de ozono
Carbendazim (organofosforado)	Fungicida	Alteraciones respiratorias y cardiovasculares
Metomil (carbamato)	Insecticida	Alteraciones digestivas y neuromusculares
DDT diclorodifeniltricloroetano (organoclorado)	Insecticida	Afecta el sistema nervioso y el hígado
Azinfosmetil (organofosforado)	Insecticida	Alteraciones digestivas y del sistema nervioso central
Dicofol (organoclorado)	Acaricida e insecticida	Alteraciones digestivas y neurológicas

Estudios y evaluaciones realizadas por la OMS en varios países de economías desarrolladas dieron como resultado que el bromuro de metilo es cancerígeno y procedieron a prohibir su uso en dichos países y paulatinamente su abandono completo para el año 2015 en los países en desarrollo (Derache, 1990).

Los esfuerzos de algunos países dieron lugar a que en 1989 entrara en vigor el Protocolo de Montreal, el cual plantea la reducción en el uso y fabricación de compuestos que contienen bromo y cloro, hasta llegar a la eliminación parcial de este

tipo de sustancias. Este protocolo incluye al bromuro de metilo y a los plaguicidas clorados (UNEP, 2000).

Por todo lo expuesto se han tenido que buscar alternativas para lograr la sanitización de las especias y condimentos eliminando el uso de productos químicos. Así la irradiación se ha convertido en una muy buena opción para eliminar insectos y microorganismos patógenos en este tipo de alimentos, sin afectar el medio ambiente ni a la salud del humano. Cabe señalar que aunado al proceso por radiación cuya finalidad es clara en los alimentos, está también una cuestión importante como detectar aquéllos alimentos que han sido sanitizados o irradiados, de ahí que este trabajo de tesis tenga importancia en esta área. Dadas las ventajas del proceso por radiación en los alimentos, ésta se constituye en una alternativa ventajosa respecto de los métodos químicos de preservación.

1.3 Sólidos en los alimentos

Existen sólidos inorgánicos de origen natural en los alimentos de tipo vegetal, a los cuales se les denomina minerales; éstos pueden ser portadores de información relacionada con procesos que han sufrido los alimentos tal como la irradiación. Dado que los minerales son componentes que no se degradan fácilmente, la información que éstos guarden puede durar por largos periodos de tiempo y su lectura puede tener lugar años después de que el tratamiento haya ocurrido.

En el caso específico de los alimentos, un mineral es todo aquel sólido homogéneo con una composición química definida, que posee una estructura cristalina determinada, estable para unas condiciones termodinámicas específicas, y además formado normalmente mediante un proceso inorgánico (Calderón, 2000; Deer, 1992). Los minerales suelen clasificarse según criterios químico-estructurales en:

- ◆ Silicatos
- ◆ Elementos nativos
- ◆ Sulfuros y sulfatos
- ◆ Haluros
- ◆ Óxidos
- ◆ Hidróxidos
- ◆ Carbonatos/Nitratos
- ◆ Boratos

1.3.1 Muestras minerales procedentes de hierbas y especias

Es posible separar la parte inorgánica de la orgánica en las hierbas y especias mediante una diferencia de densidades entre disolventes donde queda suspendida la parte orgánica del alimento, mientras que la inorgánica queda precipitada. Una vez extraídos los minerales, que llamaremos también poliminerales (debido a que están formados por varios componentes o monominerales) se pueden someter a procesos de identificación y contrariamente a lo que se puede pensar la variedad de minerales encontrados en hierbas y especias es escasa (Kitis et al., 2005; Cruz-Zaragoza et al., 2006).

1.3.2 Caracterización de poliminerales por Difracción de Rayos X (DRX)

Una vez que la parte inorgánica es separada del alimento, es necesario identificar los minerales que la conforman, pues la composición es importante para la identificación de los alimentos que han sido irradiados. Normalmente la caracterización o identificación de la composición mineral se realiza por varios métodos entre los que se encuentra la difracción de rayos X (DRX).

La estructura de los cristales se puede estudiar mediante la difracción de fotones, neutrones y electrones. La difracción depende de la estructura del cristal y de la longitud de onda utilizada.

Cuando un haz de rayos X incide en un material sólido, parte de ese haz se dispersa en todas las direcciones debido a los átomos o iones presentes en el material, sin embargo, el resto del haz puede presentar el fenómeno de difracción si hay una disposición ordenada de átomos y si se cumplen las condiciones de la Ley de Bragg (Kittel, 1993).

William Henry Bragg propuso que las ondas que inciden sobre el cristal se reflejan especularmente en los planos paralelos del átomo del cristal, de forma que cada plano refleja sólo una fracción muy pequeña de la radiación, como si se tratara de un espejo ligeramente plateado. En la reflexión especular, el ángulo de incidencia es igual al ángulo de reflexión.

Aparecen haces difractados cuando las reflexiones procedentes de planos de átomos paralelos interfieren constructivamente. Se produce la interferencia constructiva de la radiación procedente de planos sucesivos cuando la diferencia de trayectos es un número entero n de la longitud de onda λ .

Aunque la reflexión en cada plano es especular, sólo para ciertos valores de ángulo de incidencia, las reflexiones procedentes de todos los planos paralelos se sumarán en fase para dar un haz reflejado intenso.

La ley de Bragg es una consecuencia de la periodicidad de la red cristalina, y si bien la ley no se refiere a la composición de la base de átomos asociada a cada punto de la red, la composición de la base determina la intensidad relativa de los diversos órdenes de difracción (n) procedentes de un conjunto determinado de planos paralelos. De esto último es de lo que nos valemos para poder identificar los componentes de los cristales por medio de la difracción de rayos X (DRX).

Una vez que se obtiene el espectro de difracción, se compara con la base de datos del International Center Diffraction Data (ICDD) o bien con la biblioteca que tienen ya cargadas los equipos de DRX, con el fin de identificar los componentes del cristal en estudio (Kittel, 1993; Scintag, 1999).

1.4 Radiación

La radiación puede generarse por algún proceso nuclear, y en general, se puede decir que es la emisión y propagación de energía a través del espacio o de un medio material en forma de ondas. Por lo general, el término radiación hace referencia a la radiación electromagnética; la cual se clasifica de acuerdo a la frecuencia en ondas de radio, microondas, infrarrojo, visible, UV, rayos X, rayos gamma y rayos cósmicos (Calderón, 2000; Navarrete y Cabrera, 1993).

1.4.1 Radiación ionizante

A los rayos gamma, como a los rayos X y a los haces de electrones de alta energía se les llama radiación ionizante por ser capaces de llevar electrones fuera de sus orbitales normales, lo que se conoce como ionización.

Lo anterior hace que el átomo o la molécula no sean eléctricamente neutros y busquen otro electrón para ser neutralizados de nuevo.

Cuando los átomos o moléculas están cargados eléctricamente (por ganancia o pérdida de un electrón), se llaman iones o radicales libres. En este estado de radical libre o ión, los átomos son muy reactivos y se combinan con otros radicales libres u otras sustancias. La radiación gamma (γ) es particularmente efectiva ya que tiene un poder de penetración que permite la ionización de átomos o moléculas de manera uniforme a través del material que se desee sanitizar o modificar sus propiedades (Satin, 2000).

1.4.2 Términos y unidades

Irradiar supone la exposición de un objeto a una fuente emisora que a veces tiene la suficiente energía como para arrancar los electrones más externos de los átomos y moléculas convirtiendo a los mismos en iones. A este proceso se le llama ionización.

Por otro lado, la materia se considera radiactiva cuando los núcleos atómicos emiten partículas subnucleares, o radiación electromagnética característica del material sin masa ni carga, teniendo lugar un intercambio de energía al mismo tiempo.

En cuanto a las unidades relacionadas a la radiación, se ha adoptado y definido que la cantidad de energía adquirida por un objeto se llama dosis absorbida y se mide en Gray (Gy).

Un Gray es equivalente a un Joule por kilogramo. Esta unidad representa la cantidad de energía depositada en 1 kilogramo de producto o materia. Por otro lado, la tasa de dosis corresponde a la dosis emitida por la fuente por unidad de tiempo. El rango habitual para la irradiación de alimentos va generalmente desde 1 kGy hasta 10 kGy dependiendo del alimento y del efecto deseado (Cruz Zaragoza, 2004; Satin, 2000; Calderón, 2000).

1.4.3 Fuentes de radiación

El cobalto-60 (^{60}Co) es un material fabricado a partir de la alta purificación del ^{59}Co no radiactivo; el cual es comprimido herméticamente en pequeñas píldoras cilíndricas que son cuidadosamente encapsuladas en tubos de acero. Los tubos se colocan en un reactor nuclear donde se bombardean constantemente con neutrones hasta por un periodo de un año.

Cuando un neutrón es absorbido por un átomo del ^{59}Co , el neutrón provoca el cambio en una unidad de masa atómica y se genera el ^{60}Co radiactivo que emitirá dos fotones gamma de alta energía; uno de 1.17 MeV y otro de 1.33 MeV, muy penetrantes en la materia.

El ^{60}Co decae a ^{60}Ni y tiene una vida media de 5.24 años (Navarrete y Cabrera, 1993). Dado el proceso de desintegración natural de una fuente radiactiva, las dosis de radiación se deben actualizar con la razón de dosis, esto es, la rapidez a la cual se recibe la dosis en el tiempo, que servirá a su vez para calcular o determinar experimentalmente la dosis deseada para irradiar un producto o muestra. La cantidad de material radiactivo en una fuente se conoce como actividad de la fuente.

1.5 Irradiación de alimentos

Encontrar la manera de prevenir el deterioro de los alimentos y el control de enfermedades causadas por microorganismos presentes en los mismos, ha sido una preocupación desde hace mucho tiempo. De ahí que a lo largo de la historia humana, se han desarrollado varias metodologías que ayudan a la conservación de los alimentos.

Se inició como una sola propuesta la irradiación de los alimentos en 1909, en Alemania, seguida del invento de los aceleradores y pruebas con leche y especias para su esterilización, y llegar hasta el uso de la radiación ionizante gamma en los irradiadores de investigación y comerciales de hoy día.

Casi todas las pruebas han sido exitosas en los alimentos, excepto los de alto contenido de agua, pero se han logrado fijar niveles de dosis estandarizadas. Las dosis recomendadas por el Codex Alimentarius (CODEX, 2003) o Normas, no siempre funcionan para todo tipo de producto debido a la cantidad de componentes orgánicos e inorgánicos y a las variaciones de las regiones de origen del alimento.

La larga experiencia acumulada hasta ahora ha permitido que la adopción del Codex Alimentarius por la Comunidad Europea, haya tenido una favorable incidencia en la mejora de las buenas prácticas en el proceso de los alimentos. La implementación de la tecnología de irradiación ha sido favorable en el enorme mercado europeo y a nivel mundial, pues fue enmarcado en una política económica con el fin de garantizar la inocuidad de los alimentos que son autorizados para el proceso por radiación.

Actualmente también existen en el mercado distintos tipos de aceleradores para irradiar alimentos frescos con alto contenido de agua y deshidratados, este nuevo proceso usa electrones acelerados y rayos X, también han sido exitosos en su aplicación a escala comercial en Canadá, Bélgica, Japón, España, y Rusia principalmente (IAEA, 1999; Cruz Zaragoza, 2004).

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

1.5.1 Propósitos de la irradiación

Los propósitos u objetivos de la tecnología de conservación de alimentos por irradiación, puede variar de acuerdo a la dosis de exposición que se imparta a los alimentos, es decir, desinfestación, esterilización, etc. De acuerdo con los objetivos que se persigan, se pueden distinguir los alcances para dosis bajas, medias y altas.

Dosis bajas

Las dosis bajas se consideran valores por debajo de 1 kGy y estas dosis de manera general ayudan a inhibir la germinación de tubérculos como las cebollas y las papas.

Puede retrasar la maduración de frutas, ayudando a alargar la vida de anaquel. También puede causar la muerte de insectos al mismo tiempo que impide su propagación por el hecho de que esteriliza a larvas y huevecillos de los mismos.

Finalmente elimina protozoarios como los causantes de la triquinosis, disentería amebiana, entre otros.

Dosis medias

Estas dosis comprenden valores de 1 a 10 kGy, y abarca la mayoría de las dosis comerciales empleadas actualmente. Estas dosis, reducen las poblaciones de

microorganismos patógenos tales como la *salmonella sp*, *staphylococcus sp*, los *lactobacillus*, levaduras y hongos.

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

Dosis altas

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

1.5.2 Proceso

Los radioisótopos más utilizados y los únicos permitidos para irradiar alimentos son el ^{60}Co y el ^{137}Cs , ambos emisores de radiación gamma. Para aplicaciones como fuente de radiación, el ^{60}Co se presenta en forma de óxido metálico por lo que es insoluble en agua y disminuye el riesgo de contaminación del ambiente. Además, el producto final ^{60}Ni es estable, no es radiactivo y no presenta problemas para su desecho. De las emisiones radiactivas del cobalto-60, dos son muy importantes para las aplicaciones; una gamma de 1.17 MeV y otra de 1.33 MeV, cuyas energías son muy penetrantes en la materia, de ahí su utilidad en la irradiación de los alimentos para sanitización y preservación. Por otro lado el ^{137}Cs se utiliza en forma de sal, CsCl, y es encapsulado por seguridad para evitar el contacto con el medio ambiente. En caso contrario, el material radiactivo podría dispersarse y contaminar el ambiente de trabajo. El CsCl por ser una sal, puede diluirse fácilmente al entrar en contacto con el agua, de ahí que prácticamente está en desuso por el riesgo que representa.

El ^{137}Cs tiene la ventaja de que su vida media es de 30 años, pero su desventaja para el proceso de irradiación de alimentos densos es que la energía de su fotón gamma es casi la mitad de la del cobalto-60, es decir; 0.66 MeV, por lo que no es tan penetrante para uso industrial, y finalmente decae a átomos de ^{137}Ba metaestable.

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

Una planta de irradiación consiste en una cámara con paredes de concreto de alta densidad, como en el caso del irradiador Gammabeam 651PT utilizado para las irradiaciones de las muestras de esta tesis, y están asociados a un sistema de control de seguridad y operación de todo un sistema de detectores de radiación.

Los irradiadores gamma tienen insertados barras o lápices de ^{60}Co sumergidas en una piscina de 7 m de profundidad, las barras se anclan en módulos y son guiadas por cables de acero inoxidable que son guías para el movimiento de las fuentes. Cuando las fuentes salen de la piscina pueden irradiar en todas direcciones e irradiar a los alimentos presentes por un tiempo determinado para lograr la dosis deseada para cada tipo de alimento.

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

En los irradiadores industriales de tipo automático, los productos a irradiar se colocan en contenedores que penden del techo o sobre una banda sin fin, y entran al área de irradiación por un tiempo predeterminado para lograr una dosis específica. En el caso de los irradiadores manuales, como el Gammabeam donde se realizaron las irradiaciones de las muestras del clavo, los alimentos a irradiar son colocados en la cámara en una posición específica de la cual se conoce la razón de dosis.

El tiempo de irradiación se calcula y se fija en la consola automática de control de acuerdo a la razón de dosis en el sitio elegido y de acuerdo al valor de dosis deseada (Cruz Zaragoza, 2004).

Todas las fuentes suben fuera de la piscina y la radiación llega al alimento, aún en el caso de que estos estuvieran empaquetados y en su presentación final para el punto de venta al consumidor.

Una vez terminado el tiempo de irradiación y alcanzada la dosis requerida, las fuentes vuelven a la piscina y el producto es retirado de la cámara.

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

1.5.3 Ventajas y desventajas

Al ser una tecnología poco conocida por la población en general, existen muchas dudas alrededor de los beneficios e inconvenientes de la irradiación de alimentos, es decir, falta educar al público consumidor, de ahí que se exponen las ventajas y las desventajas de este proceso para alimentos.

a) Ventajas

La irradiación puede reemplazar el uso de tratamientos químicos empleados para el control de la germinación de vegetales y para erradicar insectos y microorganismos.

Muchos de estos tratamientos químicos ya están prohibidos o están en vía de serlo debido a la toxicidad que pueden ocasionar en el ser humano.

Así en el caso particular de hierbas y especias hasta hace poco tiempo se utilizaba el óxido de etileno para la desparasitación de los mismos; sin embargo, este químico es nocivo y cancerígeno en el humano cuando permanecen restos del mismo en el alimento o para los trabajadores que lo inhalan. Además daña la capa de ozono, de ahí que fuese prohibido su uso en la Comunidad Europea y los países llamados en desarrollo tendrán que abandonar su uso para el año 2015, sin embargo en México aún no se tiene en claro que hacer al abandonar el método de gaseado, tampoco hay esfuerzos para tener a la tecnología de irradiación como la alternativa a los fumigantes.

El método de gas nocivo es también irregular en sus resultados, pues los productos sellados no pueden ser sanitizados completamente, esto es, que solamente se esteriliza la superficie pero no el volumen del producto, la cual es una gran desventaja frente al método de irradiación. Todos estos problemas pueden solucionarse exponiendo las hierbas y especias a dosis relativamente bajas de radiación de ^{60}Co .

Por otro lado está bien estudiado que el uso de bajos niveles de radiación, cercanos a la dosis de 1 kGy, es suficiente para eliminar efectivamente moscas y otros insectos que pueden causar pérdidas considerables de frutas y verduras, y reducir el riesgo de potenciales epidemias en la población.

Finalmente la irradiación es un proceso que puede aplicarse a un gran número de productos, en diversas condiciones como el empacado al vacío, congelación, alimentos enlatados, precocidos, entre otros.

b) Desventajas

La irradiación de alimentos presenta inconvenientes que no difieren mucho de los presentados por otros tipos de métodos para conservar alimentos, tales como la pasteurización y la congelación.

Se ha estudiado que el efecto de la radiación gamma sobre un determinado alimento depende de un conjunto de variables como la temperatura, humedad del alimento, dosis. La irradiación puede variar el contenido vitamínico de un alimento, sobretodo pérdida gradual de vitaminas A, B1 y E.

Al hacer incidir una radiación ionizante sobre un alimento se provoca la absorción de energía y con ello la aparición de iones o radicales libres, los cuales reaccionarán para dar productos radiolíticos estables. Así este tratamiento no se puede utilizar para todos los productos, ya que una alta cantidad de agua o un ambiente rico en oxígeno favorecen el desarrollo de los radicales libres. Sin embargo, se conoce bien que este mismo fenómeno de formación de radicales libres ocurre en procesos de cocinado de las carnes o verduras. De ahí que la carne debe congelarse para tratarse con radiación con el fin de que la cantidad de radicales sea la mínima posible.

La irradiación puede desactivar enzimas y toxinas a dosis altas, sin embargo, a dosis medias no lo hace aunque resulte útil para reducir la carga microbiana presente. Además se puede combinar con un tratamiento térmico como la congelación y alargar la vida de anaquel garantizando la inocuidad del alimento.

Se debe mencionar que a dosis altas, más de la que requiere el producto, la exposición puede ocasionar cambios sensoriales en los alimentos, sobre todo por la oxidación de algunos componentes como los lípidos, que pueden generar sabores y olores desagradables si se oxidan por dosis inadecuadas no controladas, de ahí la importancia de un control de la dosis y la detección de los alimentos irradiados.

Pero como en todos los métodos de conservación de alimentos, el control de las diferentes variables que intervienen en el proceso ayudan a evitar estos efectos negativos sobre los productos, por lo que más investigación en el área es indispensable (Calderón, 2000).

1.5.4 Regulación y normatividad

La industria de la irradiación de alimentos debe estar autorizada, regulada e inspeccionada por autoridades de salud y seguridad radiológica.

La regulación es necesaria debido a los riesgos inherentes de la ionización de las fuentes. Actualmente las bases de estas regulaciones son establecidas por instituciones como la International Atomic Energy Agency (IAEA) y World Health Organization (WHO), y a su vez son recomendadas a los países miembros de esas Organizaciones mundiales.

Las normas y códigos establecidos por estas instituciones internacionales permiten garantizar de alguna manera la seguridad alimentaria de los consumidores con respecto a este tipo de alimentos.

La NORMA GENERAL DEL CODEX PARA LOS ALIMENTOS IRRADIADOS, CODEX STAN 106-1983, REV. 1-2003, indica cual debe ser el procedimiento para la irradiación de los alimentos, así como las características del envasado y tratamiento de los alimentos expuestos a radiación ionizante.

En México, en cuanto a normatividad se ha retrocedido más de lo que se ha avanzado, debido probablemente al desconocimiento casi completo de la tecnología de irradiación y sus ventajas en cuanto a sanitización de productos para consumo y exportación de alimentos, como en el caso de las frutas. Existe una Modificación a la Norma Oficial Mexicana NOM-022-FITO-1995 publicada en agosto del 2008, que hace hincapié sobre los requisitos que deben cumplir las personas que traten sus alimentos vegetales con radiación ionizante. En esta norma se establecen los criterios en cuanto a instalaciones, equipo de radiación, dosimetría y personal que labore en la planta de radiación. Aunque no se establece ninguna metodología para identificación de alimentos que hubiesen sido tratados con radiación, lo cual deja de lado un aspecto importante pues re-irradiar un alimento con una dosis acumulada puede cambiar sus propiedades y disminuir la concentración de vitaminas.

En algunos países es obligatorio marcar en las etiquetas de los alimentos irradiados el tratamiento que siguieron y se suelen utilizar leyendas como “alimento tratado con radiación ionizante”.

Mientras en México continúa sin cumplirse con ese etiquetado, aún en los productos que llegan de importación, por ejemplo de Brasil, país que irradia alimentos y especias para exportación (Ehlerman, 2008; IAEA, 1999; INEGI, 2009).

En otros casos se suele emplear el símbolo de la Radura (Figura 1.1), cuyo uso es voluntario de acuerdo a lo establecido por el Codex Alimentarius.

De igual manera el ANTEPROYECTO de Norma Oficial Mexicana PROY-NOM-051-SCFI/SSA1-2009, Especificaciones generales de etiquetado para alimentos y bebidas no alcohólicas preenvasados-Información comercial y sanitaria, indica que:

-
-
- La etiqueta de cualquier alimento o bebida no alcohólica preenvasada que haya sido tratado con radiación ionizante debe llevar una declaración escrita indicativa del tratamiento cerca del nombre del alimento.
 - El uso del símbolo internacional indicativo de que el alimento ha sido irradiado “radura”, es facultativo y en caso de emplearse debe colocarse cerca del nombre del producto.
 - Cuando un producto irradiado se utilice como ingrediente en otro alimento, deberá declararse esta circunstancia en la lista de ingredientes. Cuando un producto que consta de un solo ingrediente se prepara con materia prima irradiada, la etiqueta del producto deberá contener una declaración que indique el tratamiento.



Figura 1.1. Logo internacional Radura establecido por el Codex Alimentarius

Lamentablemente esta información no fue incluida en la norma oficial NOM-051-SCFI/SSA1-2010; por lo que no contamos con una regulación en cuanto a los alimentos irradiados presentes en el mercado nacional.

1.6 Detección de alimentos irradiados

Dentro de la seguridad alimentaria se debe incluir la implementación de métodos que permitan detectar que un alimento fue o no irradiado. En un país como México, donde los mandatos de sus leyes son difíciles de cumplirse plenamente, es muy importante contar con métodos de identificación para evitar re-irradiar los productos alimenticios. Numerosos estudios de investigación aplicados a los diferentes tipos de alimentos han dado como resultado métodos distintos de detección; químicos, biológicos y físicos; hasta hoy se continúa tratando de implementar y mejorar cada vez más metodologías eficaces y confiables.

Toda técnica de identificación depende de tres etapas; la primera de ellas tiene lugar durante o inmediatamente después de que la irradiación produzca sus efectos, la segunda mientras el fenómeno es preservado como una memoria de ionización y la tercera es la medida.

Desde el punto de vista de la física, en un sólido estas tres etapas consisten en transferencia de energía, almacenamiento de la energía mediante el atrapamiento de cargas por los subniveles en el gap, y por último emisión de luz como consecuencia de la recombinación de los defectos, lo que permitiría la detección del alimento irradiado.

En el caso ideal, un método de detección debe ser específico para el tipo de irradiación, además de que el cambio inducido debe ser lo suficientemente grande como para ser medido y ser detectado durante toda la vida de anaquel del producto. Aunque en la realidad, el caso ideal no existe, sino que es más complicado de lo que se espera.

Los métodos actualmente disponibles para la detección de alimentos irradiados están basados en cambios físicos, químicos, biológicos y del ADN. Se debe aclarar que no todos los alimentos irradiados pueden ser detectados con todos los métodos, pues depende de sus propiedades químicas o físicas la decisión del método a emplear. A continuación se explican algunos de los métodos más utilizados.

1.6.1 Métodos físicos

Aunque existe una gran cantidad de métodos desarrollados en el ámbito de la detección de alimentos irradiados, la experiencia con los alimentos ha hecho que éstos se reduzcan a dos en particular; la resonancia de espín electrónico y la luminiscencia estimulada por calor ó también llamada termoluminiscencia.

Estos dos métodos resultan de particular interés para los alimentos sólidos deshidratados o que contienen sólidos en su composición, tal es el caso de las hierbas y especias.

a) Espectroscopía de resonancia de espín electrónico (EPR)

La espectroscopia de resonancia de espín electrónico es una técnica física que detecta especies de electrones desapareados (paramagnéticos) tal es el caso de los radicales libres que se producen en los alimentos una vez que éstos han sido expuestos a la radiación ionizante.

Estas especies químicas al poseer un electrón desapareado tienen un campo magnético que es capaz de interactuar con un campo magnético externo, y dicha interacción puede ser detectada, siendo esto último el fundamento de la EPR.

Por otro lado esta técnica se puede utilizar en forma directa por medio de los radicales libres en el alimento e indirecta indicando centros paramagnéticos en los minerales de los alimentos.

Este tipo de espectroscopia se puede aplicar para una gran variedad de alimentos; para carne de vacuno y aves de corral es prácticamente una técnica de rutina para discriminar la presencia de carne irradiada.

b) Medición de la luminiscencia

Se conoce como luminiscencia al conjunto de fenómenos físicos en los cuales incide un tipo de energía sobre el material en estudio, estimulando en éste una respuesta en forma de fotones. Bajo ciertas circunstancias (dependiendo del tipo de energía incidente), el material es capaz de emitir luz.

Así cuando la energía absorbida inicialmente es liberada por la adición de un producto químico se conoce como quimiluminiscencia, si es por calor se conoce como termoluminiscencia o por luz es luminiscencia ópticamente estimulada. En el trabajo de esta tesis, se emplea la termoluminiscencia para la detección y estudio de los poliminerales irradiados de clavo.

La luminiscencia se ha empleado como método para detectar alimentos irradiados debido a que éstos contienen en su composición materia inorgánica (minerales) que permiten la ocurrencia del fenómeno físico. Se ha demostrado que la extracción de dicha fracción mineral del alimento es posible facilitando la aplicación de este fenómeno de detección.

Dado que la termoluminiscencia es el método utilizado en este trabajo de tesis, se presenta más adelante una exposición del fenómeno físico implicado.

1.6.2 Métodos químicos

La mayoría de estos métodos se basan en la búsqueda de trazadores químicos específicos, es decir, los compuestos característicos desarrollados en un proceso de irradiación gamma.

a) Análisis de hidrocarburos volátiles

Nawar en 1970 (Calderón, 2000), propuso que la medición de los productos radiolíticos de los lípidos en los alimentos, podrían formar la base de los métodos químicos para detectar algunos alimentos irradiados.

Experimentalmente observó que los ácidos grasos al ser sometidos a dosis altas de irradiación presentaban rupturas de enlaces dando origen a hidrocarburos volátiles.

Este fenómeno de ruptura de los enlaces C-C suele presentarse en las posiciones α y β con respecto al grupo carbonilo formándose alcanos y alquenos.

Para realizar estos análisis se emplea la cromatografía de gases, cromatografía líquida o espectrometría de masas, y ha demostrado ser muy efectivo para detectar carnes irradiadas.

b) Determinación de grupos sulfhidrilos

Este método está basado en la medición de la concentración de grupos sulfhidrilos (-SH) presentes en la parte proteica de los tejidos animales cuando sobre ellos incide una radiación ionizante. La concentración de estos radicales aumenta a medida que se incrementa la dosis de radiación. Así concentraciones elevadas de sulfhidrilos indica que el alimento ha sido irradiado; sin embargo, la concentración de este radical varía con el tiempo, por lo que hay que conocer el tiempo de almacenamiento del alimento.

La determinación de la concentración de los grupos -SH se realiza por un método espectrofotométrico y es aplicable a carnes.

1.6.3 Métodos biológicos y del ADN

Uno de los principales objetivos de la irradiación de alimentos es causar ciertos efectos biológicos en los mismos, tales como la esterilización de insectos y la reducción de la carga microbiana.

Por otro lado también se trata de utilizar el efecto que se produce en el ADN como posible biomarcador de alimentos irradiados.

A este respecto, se ha identificado que el principal daño sobre el ADN, son los daños de bases, daños en las moléculas de azúcar y rupturas de dobles y triples enlaces.

Pero también se producen compuestos radiolíticos como la formación de dímeros de ADN.

a) Medidas de epifluorescencia

Es una técnica de teñido con acridina que sirve para poner en evidencia a los microorganismos dañados por irradiación utilizando la microscopía.

Si el número de microorganismos dañados observados por microscopía es superior a el que se observa en una muestra de referencia, se dice que la muestra ha sido irradiada.

b) Detección inmunológica de bases de ADN modificadas

Cuando se expone al ADN a radiación ionizante, una proporción de la timidina presente se convierte en dihidrotimidina por interacción con radicales libres.

El método de ELISA ha permitido la detección de la dihidrotimidina en algunos alimentos irradiados (Calderón, 2000; IAEA, 1999; Molins, 2004).

1.7 Termoluminiscencia

La termoluminiscencia como fenómeno, se define como la emisión de luz estimulada térmicamente, para que se presente debe haber previamente una absorción de energía por parte de la materia en estudio. En general dicha absorción se realiza por medio de la irradiación. Para que se desarrolle este fenómeno se requieren de tres requisitos; el material debe ser aislante o semiconductor, debe absorber energía de la radiación durante la exposición a ésta y la emisión de luz debe ser provocada por el calentamiento. Dado que la fracción polimineral del clavo es como un aislante debido a su contenido de cuarzo, el fenómeno de termoluminiscencia se debe presentar, como veremos en los resultados de la tesis.

En general, la emisión luminiscente se explica por la transferencia de energía de la radiación a los electrones del sólido, así los electrones pasan de un estado energético basal a uno excitado, o bien se ionizan para quedar libres y son atrapados por defectos tales como vacancias o impurezas en el sólido (Furetta, 2003).

Los electrones en estado excitado cuando reciben energía del calentamiento, es decir, cuando se les excita con calor o luz, regresan a un estado más estable, por tanto, la energía que se libera en esa transición se manifiesta como fotones, luz que puede detectarse con el equipo de termoluminiscencia para convertirse en la curva de brillo de cada muestra irradiada.

La manera de presentar los datos de termoluminiscencia es por medio de una gráfica de intensidad luminiscente en función de un barrido de la temperatura de calentamiento de la muestra, la gráfica obtenida se llama curva de brillo.

En estas gráficas se observan picos máximos y cada uno de ellos se relaciona con un tipo de trampa diferente; mientras que la temperatura a la que aparece el pico indica la energía necesaria para activarlas, es decir, se le puede asociar una energía de activación para liberar la carga de la trampa donde estaba retenida. El área bajo cada pico es indicativa del número de trampas llenas lo que corresponde con la cantidad de radiación impartida o dosis.

1.7.1 Teoría de bandas

De manera general se acepta que el modelo de la termoluminiscencia se puede relacionar o explicar directamente con el modelo de la Teoría de Bandas en Sólidos (Garlick and Gibson, 1948).

Como se mencionó anteriormente los materiales empleados para el estudio de la termoluminiscencia deben ser aislantes, en cuyo gap o banda prohibida puede ocurrir la conducción de electrones que pueden provenir de la ionización debida a la energía absorbida. En particular, un cristal es un aislante; así mismo diremos que un cristal es un aglomerado de átomos o moléculas que se encuentran ordenados periódicamente. Cuando una gran cantidad de átomos se unen, como en las estructuras sólidas, el número de orbitales es grande y la diferencia de energía entre cada uno de ellos es pequeña, entonces se puede considerar como si los niveles de energía formaran bandas continuas más que niveles discretos de energía como ocurre en los átomos aislados. Sin embargo, debido a que algunos intervalos de energía no contienen orbitales, independiente del número de átomos agregados, se crean ciertas brechas energéticas entre las diferentes bandas. En los sólidos, de acuerdo a la teoría de bandas, se distinguen dos bandas, la de valencia y la de conducción (Kittel, 1993).

La banda de valencia está ocupada por electrones que se encuentran en la última capa o nivel energético de los átomos (electrones de valencia) y son los que forman los enlaces entre los átomos, pero no intervienen en la conducción eléctrica.

La banda de conducción está ocupada por los electrones libres que pueden moverse fácilmente, estos electrones son los responsables de conducir la corriente eléctrica.

Los cristales por lo general presentan características de aislantes, es decir, la zona de separación entre la banda de valencia y la banda de conducción, llamada banda prohibida o banda gap, es muy grande (Figura 1.2).

Así la banda de valencia está llena de electrones mientras que la banda de conducción está vacía; y la energía necesaria (E_g) para atravesar la banda gap es grande como para que los electrones migren de una banda a la otra de manera natural.

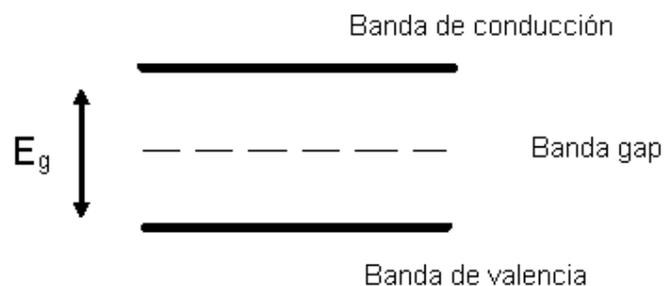


Figura 1.2. Modelo simple de la teoría de bandas en un sólido aislante.

Sin embargo, cuando hay presencia de defectos o impurezas en el cristal se generan subniveles que hacen posible el tránsito de los electrones en la banda gap hacia la banda de conducción.

Los defectos se pueden clasificar de diferentes maneras, pero aquí se hablará solamente de dos tipos en particular:

- Defectos intrínsecos: su aparición tiene lugar en un cristal con composición química definida y son considerados como propios o característicos de esa estructura.
- Defectos extrínsecos o impurezas: una impureza representa la existencia de un átomo o ión extraño en la estructura de un compuesto que viene definido por una composición química determinada (Calderón, 2000; Garlick et al., 1948; Gastélum et al., 2002; Hornyack et al., 1992).

1.7.2 Modelo de la termoluminiscencia

Todos los fenómenos de luminiscencia se basan en el proceso de recombinación electrón-hueco. Dicho fenómeno se ilustra en la Figura 1.3.

Cuando se incide la radiación ionizante de cierta energía ($h\nu$) sobre el material hay una absorción de energía por parte del mismo; esto resulta en la ionización de electrones de valencia. Estos electrones pasan a la banda de conducción y tras de sí quedan huecos libres en la banda de valencia (1). Estos electrones al estar libres pueden ser atrapados por los defectos o trampas (T) del material (2) a cierta energía (E) de la banda de conducción (3).

Si se imparte la energía suficiente (E), los electrones atrapados pueden regresar a la banda de conducción y moverse para que una vez ahí vayan a otro centro de recombinación (CR) que estará en otro subnivel (4).

La energía para liberar los electrones de las trampas es proporcionada por el calentamiento lineal ($\beta = dT/dt$) a la cual es sometida o excitada la muestra. Como es de esperarse, al aumentar la temperatura de calentamiento habrá una liberación mayor de electrones, ya que se logra proporcionar la energía suficiente para vaciar las trampas menos profundas y aún las más profundas en el gap.

Así, los electrones pueden ir a la banda de conducción y migrar, o bien ocurrir un relajamiento de red y entonces el electrón puede ser retenido por alguna trampa. El hueco que había dejado el electrón tras de sí migra y es atrapado por una trampa para hueco, que puede ser un centro de recombinación (4).

Lo anterior es un factor importante para el proceso de recombinación, ya que serán estos huecos atrapados los que recibirán los electrones provenientes de la banda de conducción, y cuya recombinación producirá la emisión de luz ($h\nu$).

Sin embargo, no solamente es una recombinación de electrones y huecos, sino de cargas en general, como en el caso de los iones intersticiales que participan de cierta manera en el proceso de recombinación. El mecanismo de cómo ocurre tal recombinación es más complejo de explicar (Furetta, 2003; Favalli et al., 2006).

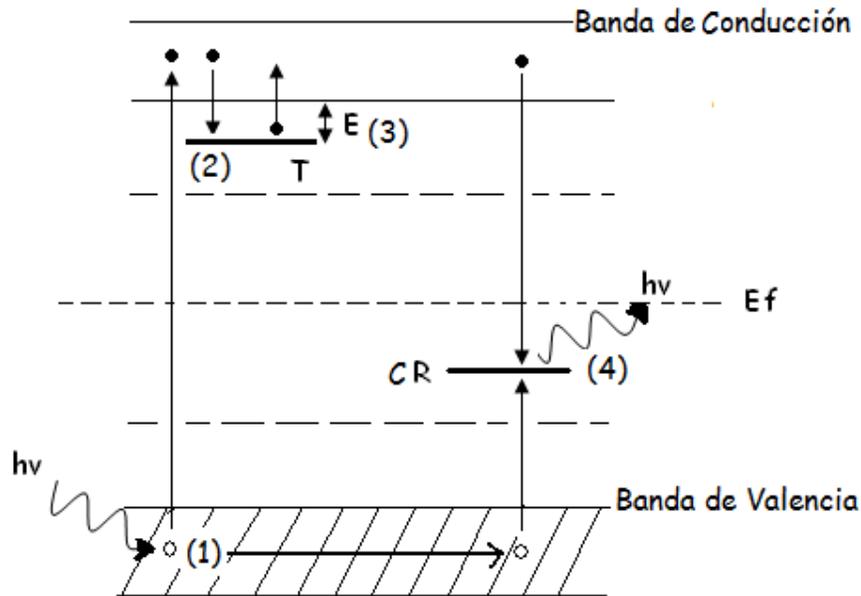


Figura 1.3. Modelo de la Termoluminiscencia (TL)

Así dos niveles energéticos, la banda de valencia y de conducción, son necesarios para poder describir el fenómeno de termoluminiscencia considerando el modelo de bandas del sólido.

En general, se puede decir que el fenómeno se puede separar en dos etapas fundamentales; la primera de ellas es el llenado de las trampas durante la exposición a la radiación ionizante; y la segunda, es el vaciado de las trampas por efecto del calentamiento o excitación. De ahí que puede suponerse que la intensidad (I) de la luz emitida es igual a la razón de recombinación entre cargas (huecos y electrones) cercanas al centro de recombinación (CR), y se puede escribir (Furetta, 2003):

$$I(t) = -\frac{dn}{dt} \quad (1)$$

Esto es, la emisión simultánea de luz $I(t)$ y la correspondiente disminución de la concentración de n cargas atrapadas, todo en función del tiempo que dura el calentamiento de la muestra.

Si se considera la Figura 1.3, y sea el caso de un solo electrón atrapado a cierta profundidad, requerirá de cierta energía para liberarse de su trampa (T), es decir, cierta energía de activación (E), entonces la probabilidad p de escaparse de la trampa en una unidad de tiempo, será:

$$p = s \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (2)$$

donde E es la profundidad de la trampa (eV) o la energía de activación necesaria, k es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta (K), y s el factor de frecuencia (seg^{-1}), que indicaría el número de saltos que realiza el electrón para liberarse de su trampa, sus valores más frecuentes están próximos al de la frecuencia de vibración de la red; 10^{12} a 10^{14} s^{-1} . De aquí que se considera que cuando un electrón no es reatrapado, la recombinación obedece a una cinética de primer orden, y resultaría una curva de brillo simétrica.

Pero si consideramos como n el número de electrones atrapados en el gap, y la razón de calentamiento se mantiene constante, entonces n disminuye al transcurrir tiempo t , es decir:

$$\frac{dn}{dt} = -p \cdot n \quad (3)$$

y considerando la expresión (2) en (3):

$$\frac{dn}{dt} = -n \cdot s \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (4)$$

la cual es una ecuación que describe al proceso termoluminiscente de cinética primer orden. Una expresión más explícita se obtiene integrando la expresión (4):

$$\int_{n_0}^n \frac{dn}{n} = - \int_{t_0}^t s \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dt \quad (5)$$

$$\ln n - \ln n_0 = -s \cdot t \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (6)$$

Reescribiendo la expresión, se tiene:

$$n = n_0 \exp\left[-s \cdot t \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)\right] \quad (7)$$

En esta expresión n_0 corresponde al número de electrones atrapados al tiempo t_0 .

En 1945 Randall y Wilkins utilizaron una representación matemática para cada pico de una curva de brillo, asumiendo que el incremento de la temperatura de calentamiento es constante y que durante la irradiación la temperatura se mantiene lo más baja posible para evitar que los electrones sean liberados.

Esta teoría asume una cinética de primer orden para cada pico y un solo tipo de trampa. Así la intensidad TL, a cualquier temperatura es directamente proporcional a la razón de desatrapamiento.

$$I = -c \left(\frac{dn}{dt} \right) = c p n \quad (8)$$

Tomando a c como una constante, y asumiendo que vale 1, y retomando la ecuación (7), se puede escribir para la intensidad I en función del tiempo.

$$I(t) = n_0 s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left[-st \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)\right] \quad (9)$$

Utilizando una razón de calentamiento lineal $\beta = \frac{dT}{dt}$ o bien $dt = \frac{dT}{\beta}$, entonces la ecuación (5) será:

$$\int_{n_0}^n \frac{dn}{n} = -\left(\frac{s}{\beta}\right) \int_{T_0}^T s \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT' \quad (10)$$

$$\ln(n) - \ln(n_0) = -\left(\frac{s}{\beta}\right) \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT' \quad (11)$$

Y reescribiendo la expresión:

$$n = n_0 \exp\left[-\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right] \quad (12)$$

En esta ecuación para n se puede ahora reescribir la ecuación (8), es decir, la intensidad $I(t)$ en términos de n :

$$I(t) = n_0 s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left[-\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right] \quad (13)$$

Esta es una expresión para la cinética de primer orden de la que se pueden obtener los parámetros cinéticos de las curvas de brillo que obedecen a este tipo de cinética. Pero en un caso simple, al usar una razón de calentamiento lineal β y si se obtiene una curva de brillo de cinética de primer orden, la intensidad termoluminiscente (I) sería directamente proporcional a la velocidad de desatrapamiento y una temperatura máxima (T_m) coincidiría con la intensidad máxima (I_m). Pero la intensidad en general sería proporcional al inverso de la temperatura (T_m), por lo que se puede escribir una expresión similar a la ecuación de Arrhenius, que denota una reacción que en realidad expresa la liberación de la carga de su trampa:

$$I(t) \propto \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$$

de donde, como una primera aproximación, se puede calcular el parámetro de energía de activación (E). Debe notarse que el factor de frecuencia (s) no se puede calcular con esa relación debido a la complejidad y la presencia de otros picos adjuntos al pico de menor temperatura.

Para obtener el valor de la energía de activación (E), se grafica el logaritmo de la intensidad TL de la muestra ($\ln I$) en función del inverso de la temperatura ($1/T$ en K), y se obtiene una recta de pendiente $m = E/k$; donde k es la constante de Boltzman en eV/K (Garlick and Gibson, 1948).

En esta tesis, el cálculo de la energía de activación se realizó para los tamaños de partícula de poliminerales de 53,149 y 250 μm irradiados a 20 Gy, considerando solamente el primer pico que fue ubicado entre 80-82 $^{\circ}\text{C}$ de las curvas de brillo.

En general para calcular el valor de la energía de activación, se puede utilizar el Método de Levantamiento Inicial propuesto por Garlick y Gibson (Garlick and Gibson, 1948), basado inicialmente en la ecuación de Arrhenius. Aquí se trata de explicarlo brevemente:

Cuando hay absorción de energía de la radiación gamma ocurre una ionización de los electrones de valencia produciéndose así cargas; es decir, electrones libres en la banda de conducción y huecos libres en la banda de valencia. Estos electrones pueden quedar retenidos, con mayor probabilidad, en trampas (niveles energéticos) cerca de la banda de conducción. Si estos electrones atrapados son excitados lo suficiente, por calor o luz, podrán liberarse de su trampa y regresar a la banda de conducción y llevar a cabo una recombinación con un centro luminiscente.

Para que ocurra la liberación de la carga, debe existir una energía de activación (E) que logre tal propósito y también una cierta frecuencia (s) para que ocurra la liberación de la carga. El primer parámetro cinético (E) se pueden determinar como ya hemos referido gráficamente considerando el inicio de la curva de brillo TL en la región de menor temperatura, ya que se asume que en esta región la cantidad de electrones atrapados es constante y por ende la dependencia con la temperatura es despreciable (Furetta, 2003).

Finalmente, la posición de los picos termoluminiscentes (TL) en las curvas de brillo está relacionada con la profundidad de las trampas (Birol, 2007; Garlick et al., 1948), y cada pico TL puede estar asociado a un cierto tipo de trampa, de ahí la importancia de realizar investigación básica para entender los mecanismos de recombinación que finalmente producen la luminiscencia, en particular en los poliminerales de los alimentos.

En esta tesis se ha empleado el fenómeno de la termoluminiscencia para estudiar a la emisión TL de la fracción inorgánica del clavo y cuyas mediciones permiten identificar al alimento irradiado y sus propiedades TL que se presentan en este trabajo.

CAPÍTULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se expone la metodología que se llevó a cabo para la realización de este trabajo de tesis. Se enlistan los reactivos, materiales y los equipos utilizados durante el desarrollo experimental.

El trabajo experimental se realizó en las instalaciones del Instituto de Ciencias Nucleares de la Universidad Nacional Autónoma de México, específicamente en los laboratorios de Luminiscencia de la Unidad de Irradiación y Seguridad Radiológica.

2.1. Materiales, reactivos y equipos

Se utilizaron los equipos, materiales y reactivos del propio laboratorio, con la finalidad de lograr primero la separación de los poliminerales, así como la preparación de muestras. Los equipos como los irradiadores Gammacell-200 y Gammabeam 651PT tipo alberca, permitieron la irradiación de los poliminerales. Para la obtención de datos del estudio Termoluminiscente se utilizó un equipo lector Harshaw modelo 3500TLD. Al final, se trataron los residuos que se tuvieron durante el desarrollo del trabajo experimental.

La especia clavo (*Syzygium aromaticum*), utilizado para el trabajo experimental, fue adquirido en un mercado público de la ciudad de México, ubicado en Lago Gascasónica s/n, en la colonia San Diego Ocoyoacac; delegación Miguel Hidalgo.

La especia utilizada era de origen brasileño, se compró entera y deshidratada. Las muestras fueron preparadas en el laboratorio y se separó la fracción inorgánica de la parte orgánica por diferencia de densidades.

A continuación, se presenta un listado de materiales, equipos y reactivos que fueron utilizados.

Para la extracción de los poliminerales y preparación de las muestras se empleó el siguiente material:

- ◆ Vasos de precipitados de 50, 250 y 1000mL
- ◆ Espátula
- ◆ Probetas de 250 y 1000 ml
- ◆ Pipetas Pasteur
- ◆ Vidrio de reloj
- ◆ Piseta
- ◆ Colador
- ◆ Parrilla de agitación Corning-Agitador magnético
- ◆ Agua bidestilada
- ◆ Peróxido de hidrógeno (H₂O₂) al 30% reactivo Baker
- ◆ Ácido clorhídrico concentrado (HCl) reactivo Baker
- ◆ Acetona ((CH₃)₂CO) reactivo Baker
- ◆ Alcohol etílico (CH₃ CH₂OH) reactivo Baker
- ◆ Discos de aluminio (6mm de diámetro)
- ◆ Cribas de números 60,100 y 270
- ◆ Balanza digital Ohaus

Para la irradiación de las muestras y el estudio del efecto del medio ambiente en la estabilidad de las señales TL se utilizó:

- ◆ Poliminerales de clavo deshidratado
- ◆ Discos de aluminio de 6 mm de diámetro
- ◆ Acetona [(CH₃)₂CO] reactivo Baker
- ◆ Capilar de vidrio
- ◆ Espátula
- ◆ Cronómetro
- ◆ Irradiador Gammacell-200 autoblandado con ⁶⁰Co
- ◆ Irradiador Gammabeam modelo 651PT tipo alberca profunda con ⁶⁰Co
- ◆ Lector termoluminiscente modelo Harshaw TLD3500
- ◆ Lámpara de luz UV de vapor de mercurio Pasco Scientific
- ◆ Lámpara de luz UV BDS Deuterio/Tungsteno

Finalmente para el tratamiento de los residuos generados en el proceso de extracción de los poliminerales se utilizó el material que se menciona enseguida.

- ◆ Balanza digital Ohaus
- ◆ Espátula y piseta
- ◆ Probetas de 250 y 1000 ml
- ◆ Matraz aforado de 250ml
- ◆ Vasos de precipitados de 50, 250 y 1000mL
- ◆ Agua bidestilada
- ◆ Hidróxido de sodio (NaOH) reactivo Baker
- ◆ Matraz de bola de 600ml
- ◆ Canastilla de calentamiento
- ◆ Refrigerante de vidrio

2.2. Extracción de poliminerales de clavo deshidratado

Inicialmente se pesaron 35g de clavo entero (*Syzygium aromaticum*) y deshidratado y se colocaron en un vaso de precipitados de 1000ml. Se le adicionaron 500ml de agua bidestilada y se pusieron en agitación constante por un periodo de 48 horas. Enseguida se hizo un filtrado de la mezcla para separar la materia orgánica de la solución. La solución se dejó reposar para que se precipitara y se procedió a separar los poliminerales por medio de una pipeta Pasteur sobre un vidrio de reloj. Los poliminerales se limpiaron con agua bidestilada y enseguida con alcohol etílico para eliminar la materia orgánica. Un nuevo lavado con agua y con peróxido de hidrógeno al 30% por 24 horas con el fin de oxidar la materia orgánica residual. Finalmente los poliminerales se limpiaron y se añadió ácido clorhídrico concentrado para eliminar la materia orgánica posiblemente adherida en los minerales cristalinos. Los poliminerales se sometieron a un último lavado con agua bidestilada y se colocaron en una estufa a 45°C con un poco de acetona para eliminación del agua residual. En la extracción se obtuvieron 14mg de poliminerales por 35g de clavos; es decir, el rendimiento fue de 0.0039%.

2.2.1 Tratamiento de residuos

Los residuos del ácido clorhídrico concentrado se juntaron en un matraz y se llevó a aforo de 250ml para tener una solución de concentración conocida. Posteriormente se neutralizó con hidróxido de sodio y se desechó.

2.3. Preparación y caracterización de las muestras de poliminerales de 53, 149 y 250 μm

Una vez que los poliminerales estuvieron secos, se separaron mediante cribas. Con este procedimiento, se obtuvieron las partículas con los siguientes tamaños: <53 μm , <149 μm , y < 250 μm . Hecha esta aclaración, por simplicidad solo llamaremos 53, 149 y 250 μm .

Se pesaron 4 mg de poliminerales de cada tamaño de partícula en discos para formar una serie de seis muestras para cada tipo de medición. A los poliminerales se les colocó una gota de acetona para formar una película homogénea. Para cada tamaño se prepararon dos discos y se colocaron en cajas pequeñas con portamuestras para protegerlos de la luz del medio ambiente.

Se caracterizaron las muestras representativas de poliminerales por DRX utilizando un difractómetro de rayos X llamado Rigaku Geigerflex D-Max, del departamento de materiales de la Universidad de Sonora. El equipo se operó a 40kV y 20 mA. El escaneo del difractograma se obtuvo en intervalos de 0.020 grados y a temperatura ambiente del laboratorio (22°C).

2.4. Irradiación de los poliminerales de clavo con ^{60}Co

Antes de leer las señales de los poliminerales se realizó una lectura inicial del equipo lector termoluminiscente Harshaw TLD 3500 sin muestra, esto con el fin de sustraer automáticamente la lectura de fondo y evitar que se alteren los datos sucesivos provenientes de las propias muestras.

Del mismo modo los poliminerales de clavo sin irradiarse, se sometieron a una lectura inicial en el equipo TLD antes de ser irradiados. Esto para eliminar cualquier remanencia de efecto ambiental (luz solar, irradiación previa o irradiación ambiental), que pudieron haberse inducido previamente en el material. Registrados los datos del blanco o de las muestras sin irradiar, se procedió a irradiar las muestras a distintas dosis. Las condiciones de lectura o toma de datos de las muestras irradiadas en el equipo TLD, se hizo de 25 a 400 °C con una razón de calentamiento de 2°C/s.

Antes y durante la lectura de la señal TL se inyectó nitrógeno gaseoso (N_2) a la plancheta donde se analizan las muestras. Este gas permite crear una atmósfera inerte para que los elementos presentes en el aire no afecten las lecturas; además de favorecer el enfriamiento del equipo en cada lectura.

Los datos obtenidos permitieron realizar las curvas de brillo; es decir, la Temperatura de calentamiento de las muestras en función de la Intensidad Termoluminiscente, para cada tamaño de partícula. También permitió analizar la linealidad utilizando la Dosis en función de la Señal Termoluminiscente para cada muestra del clavo.

2.4.1 Curvas de brillo a dosis bajas

Para las irradiaciones a dosis bajas (1 – 400 Gy) se utilizó el irradiador Gammacell-200 autoblandado. El tiempo de exposición en las fuentes varió dependiendo de la dosis deseada. Para este trabajo se empleó un valor de razón de dosis de 0.398 Gy/min al 20 de febrero del 2008.

2.4.2 Curvas de brillo a dosis altas

En el caso de las dosis altas (0.5 – 10 kGy), se utilizó el irradiador Gammabeam modelo 651PT de tipo alberca profunda que tiene un conjunto de fuentes de cobalto-60.

Las muestras de clavo fueron colocadas siempre en la posición 7 del vértice de la cámara del irradiador, esto con el fin de lograr un campo homogéneo de radiación. Al igual que en el caso anterior, la dosis depende del tiempo de exposición de las muestras a las fuentes de cobalto-60. Para este caso la razón de dosis utilizada fue de 155 Gy/min al 6 de noviembre del 2008.

Es importante hacer hincapié en el hecho de que las muestras se colocaron siempre a la misma altura y posición dentro del irradiador, con el fin de que las condiciones experimentales se mantuvieran y se logaran las dosis requeridas para los experimentos que se realizaron.

2.4.3 Límite de detección

Para encontrar el límite de detección se consideraron las respuestas TL de los poliminerales, para cada tamaño de partícula a dosis bajas con respecto al valor TL de los poliminerales antes de ser irradiados. Esta propiedad es

importante porque permite conocer si la muestra inicial fue sometida a una irradiación previa a su compra o bien guardó información radiológica durante el cultivo de la planta en su medio ambiente.

2.5. Efecto del medio ambiente en la estabilidad de las señales Termoluminiscentes

Una pregunta importante en este estudio, fue ¿Cómo se pierden las señales TL de las muestras de clavo durante un almacenamiento? Para ello, se evaluó la pérdida de las señales TL de los poliminerales irradiados ante diferentes factores ambientales. Esto debido a su importancia en el almacenamiento de la especia en la industria y también por el interés académico en cuanto a la estabilidad de las mismas señales TL. Las muestras de poliminerales fueron irradiadas a la misma dosis y sometidas a la exposición de luz ultravioleta (UV), así como al almacenamiento a temperatura ambiente, simulando situaciones reales en el manejo de la especia en estudio. También, se estudió la estructura de las curvas de brillo de los poliminerales del clavo de 53 y 149 μm irradiados a 20 Gy, con el fin de identificar las temperaturas máximas de las emisiones termoluminiscentes.

2.5.1 Decaimiento por almacenamiento a temperatura ambiente

Para la realización de esta parte del trabajo, los poliminerales se irradiaron a la dosis controlada de 20 Gy en el irradiador Gammacell-200. Se almacenaron en oscuridad y entre 18-20 $^{\circ}\text{C}$ en el laboratorio. Las muestras se fueron leyendo en diferentes lapsos de tiempo (0, 1, 2, 4, 8, 18, 32 y 60 días) con el fin de recabar los datos del decaimiento TL a temperatura ambiente, lo que se conoce como fading o propiedad de desvanecimiento de las señales TL.

En todos los casos los poliminerales se protegieron de la luz ambiental para evitar un decaimiento inducido por ésta y obtener datos confiables para la interpretación.

2.5.2 Método de Tm-Tstop

Dada la complejidad de la estructura de las curvas de brillo que se obtuvieron para los poliminerales del clavo, se procedió a estimar experimentalmente el número total de picos que componen dichas curvas e identificar los máximos de temperatura sobre las curvas de brillo de manera más precisa.

Existen métodos numéricos para determinar el número de picos, sin embargo, un método experimental basado sobre el calentamiento gradual de las muestras puede ofrecer la mejor información sobre la estructura de las curvas de brillo. En este trabajo se eligió el método desarrollado por S.W.S. McKeever (McKeever, 1980), que consiste en obtener medidas de temperatura máxima (Tm) en función de la temperatura controlada paso a paso, llamada “temperatura stop” (Tstop).

Para esto se utilizaron muestras de poliminerales de 53 μm y de 149 μm . Ambas muestras se irradiaron a 20 Gy en el irradiador Gammacell-200, cuidando siempre la posición de las muestras en el irradiador.

Las muestras irradiadas se calentaron parcialmente hasta una temperatura Tstop, se lleva a temperatura ambiente y enseguida se obtiene la curva de brillo y los máximos (Tm). El barrido de temperatura fue desde 50 $^{\circ}\text{C}$ hasta 395 $^{\circ}\text{C}$ en incrementos de 5 $^{\circ}\text{C}$.

Así para cada valor de Tstop se obtuvo un valor de Tm, los cuales permitieron determinar el número y posición de los picos presentes en la curva de brillo de los poliminerales relacionados a cada meseta sobre las gráficas obtenidas.

2.5.3 Determinación de la energía de activación de los poliminerales del clavo

Para evaluar la energía de activación, que en principio es la energía suficiente para liberar a las cargas o electrones retenidas por las trampas, se utilizó un método sencillo llamado Método de Levantamiento Inicial (IRM, por sus siglas en inglés). En este método, solo se considera entre el 10-15% de los datos al inicio del levantamiento de cada curva de brillo, de ahí el nombre del método. En el caso del polimineral del clavo, dado que se observaba que había un solo pico delgado ubicado hacia la región de menor temperatura (80-82 $^{\circ}\text{C}$), se pudo

aplicar el método que ofreció información del parámetro de energía de activación que correspondía al primer pico.

Se asumió una cinética de primer orden para el pico de TL que establece una relación lineal entre la temperatura y la intensidad luminosa, en donde, la pendiente se relaciona con la energía de activación. Los datos se ofrecen en la sección de los resultados.

2.5.4 Decaimiento por luz ultravioleta

Para el análisis del decaimiento de las señales TL del clavo, provocado por exposición a la luz UV, se emplearon dos fuentes con el fin de comparar los resultados entre ambas condiciones. La primera fue una lámpara de vapor de mercurio Pasco Scientific con una potencia de radiación de $218 \mu\text{W}/\text{cm}^2$.

La segunda fuente UV fue una lámpara de Deuterio/Tungsteno BDS100; de la cual sólo se usó la luz UV del deuterio con potencia mucho menor que la primera. Cabe decir que la longitud de onda de una lámpara de mercurio está entre 320 y 365 nm, mientras que el deuterio no presenta picos bien definidos en el área del UV (que va de 180 a 500 nm).

Para este experimento los poliminerales se irradiaron a 20 Gy en el irradiador Gammacell-200. Las muestras fueron expuestas a la luz UV por periodos diferentes (0, 0.5, 1.5, 3, 6, 12, 20, 60, 90, 120, 240 minutos).

Después de la irradiación en el Gammacell-200 y de la exposición a la luz UV se realizaron las mediciones de las señales TL de cada muestra. Se elaboraron las curvas de brillo y analizó el decaimiento de las señales TL en función del tiempo de exposición a la luz UV; comparándose el efecto causado por los dos tipos de fuentes UV empleadas.

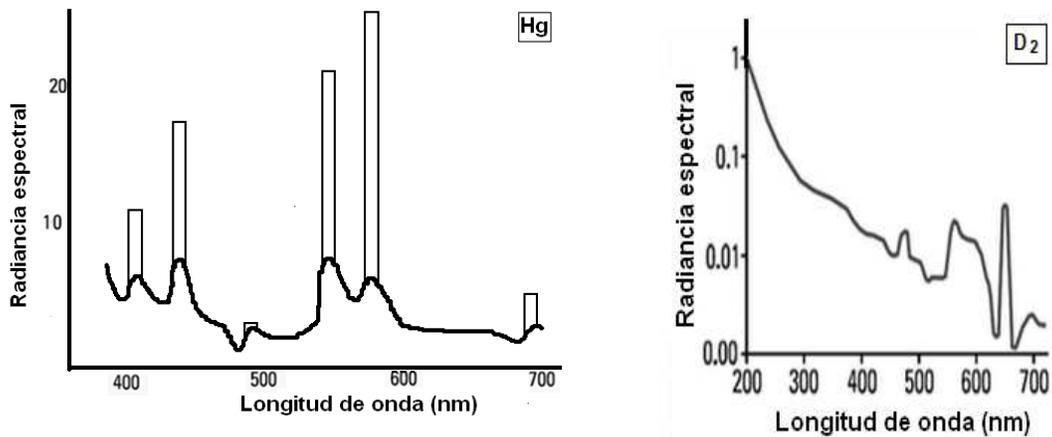


Figura 2.1 Distribución de radiancia espectral de las lámparas, de mercurio (Hg) y de deuterio (D₂), en función de la longitud de onda.

2.6 Reproducibilidad de las señales Termoluminiscentes

También se evaluó otra propiedad importante de las muestras del polimineral del clavo, la reproducibilidad de las señales TL. Esto debido a que en algún momento dado, podría utilizar el polimineral como detector de radiación y en el mejor caso como dosímetros en irradiación de dosis altas de productos comerciales.

En este caso, se consideraron solo dos discos de cada tamaño de polimineral y fueron sometidos a 10 ciclos de radiaciones cada uno en el Gammacell-200 a una misma dosis controlada de 20 Gy. Las lecturas TL fueron comparadas entre sí para analizar la mejor reproducibilidad de las señales mediante su desviación estándar.

CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta parte se exponen y discuten los resultados obtenidos de la identificación de los poliminerales, y las medidas de termoluminiscencia que se realizaron para las muestras de clavo (*Syzygium aromaticum*). Para las mediciones termoluminiscentes (TL), las muestras se separaron en tamaños de partícula de 53, 149 y 250 μm y se realizaron siempre por duplicado.

Un listado de las muestras del polimineral utilizadas está en el apéndice, donde se indican los datos que se utilizaron para llevar al cabo el análisis de los resultados y la discusión que se presentan.

3.1 Identificación de los poliminerales de clavo por DRX

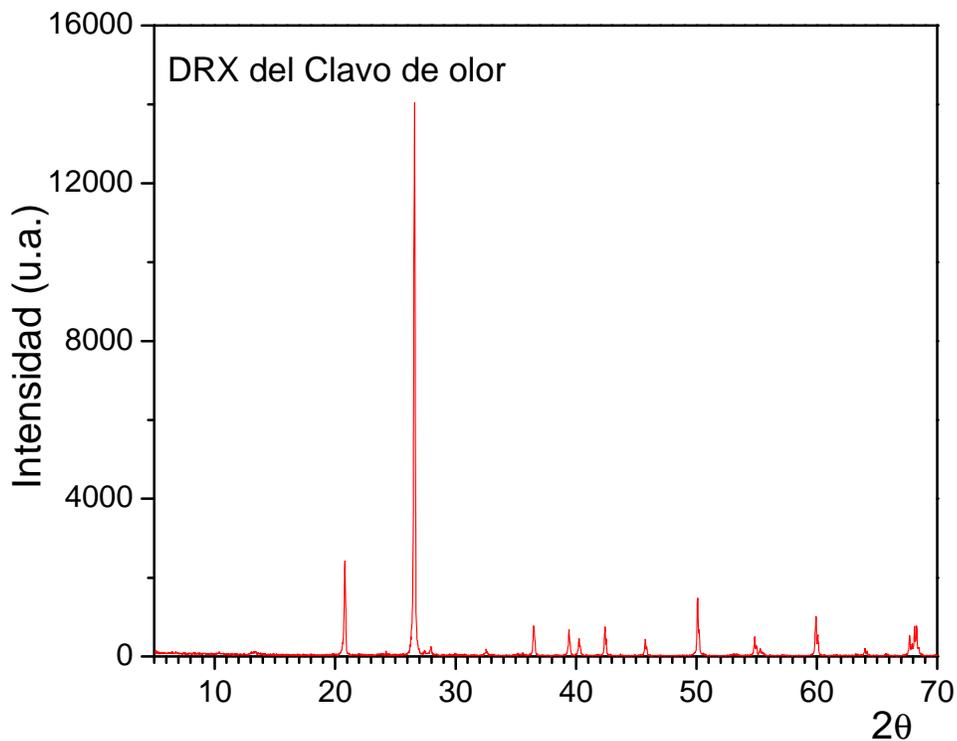


Figura 3.1. Difractograma de DRX que identifica que la composición de la muestra de clavo es esencialmente cuarzo.

Para la identificación del tipo de muestras polimineraleas obtenidas del clavo de olor, se realizó la difracción de rayos X (DRX). Esta difracción mostró que la composición de la muestra de polimineral, separado de la fracción orgánica del clavo, está esencialmente compuesta por cuarzo. Éste tiene la propiedad termoluminiscente cuando es expuesto a la radiación ionizante, debido a su estructura policristalina. El difractograma obtenido (Figura 3.1), fue comparado con los datos de la biblioteca del mismo equipo Rigaku, cuya tarjeta JCPDS número 46-1045 permitió la identificación final de la fracción polimineral del clavo, la cual es esencialmente cuarzo.

En el apéndice se ofrece una copia de la tarjeta número 5-0490 de la American Standard for Testing Materials (ASTM) y la explicación correspondiente (Azaroff, L.V; Donahue R; 1970), que permite también identificar los compuestos minerales, como es el caso del cuarzo obtenido del clavo de olor de esta tesis.

3.2 Comportamiento Termoluminiscente del clavo irradiado.

Las muestras de los polimineraleas de clavo, fueron expuestas a radiación gamma con dosis que fueron variando de 1 a 400 Gy. Al calentarse gradualmente las muestras en el equipo Harshaw TLD 3500 se registró la intensidad de luminiscencia emitida por el material obteniéndose así las curvas de brillo de los polimineraleas irradiados. Todas las mediciones TL se llevaron a cabo a 2°C/s, con un flujo de nitrógeno continuo en la cámara de posición de las muestras en el equipo Harshaw 3500 TLD. Las lecturas se realizaron en la plancheta del equipo con calentamientos desde la temperatura ambiente de la plancheta (32-37°C) hasta 400°C.

Las curvas de brillo que se obtuvieron para estas dosis se consideran claras y bien definidas. Para los tres tamaños de partícula (53,149 y 250 µm), la estructura general de las curvas de brillo es la misma, en todos los casos se observan 4 picos máximos y sus posiciones son muy cercanas de un tamaño al otro (Figura 3.2).

El primer máximo se sitúa en un rango de temperaturas que va de 80 a 84 °C, y es un pico que se define claramente a dosis relativamente bajas de 100 o 200 Gy. El segundo máximo se ubica entre 108 y 122 °C en los tres casos, y es un pico que tiende a definirse más claramente y a ensancharse a medida que aumenta la dosis de radiación. Se puede observar que un pico de mayor temperatura crece hacia 318 °C cuando el tamaño de partícula es mayor, 250 μm (Figura 3.2). Los picos TL observados están relacionados al cuarzo, que compone en su totalidad a las muestras.

En general, se ha encontrado que la formación clara de los picos termoluminiscentes se debe a la alta ionización provocada en el material, el cuarzo, debido a la radiación gamma que aumenta con la dosis. Cuando ocurre la ionización se van poblando las trampas en el gap, principalmente las vacancias que retienen a las cargas liberadas por la ionización. Este atrapamiento aumenta conforme la dosis crece hasta 400 Gy. Una vez retenidas las cargas en el gap, estas se liberarán cuando sean excitadas por calor en el equipo TL y ocurrirá la recombinación de los defectos. De ahí que a mayor energía absorbida de la radiación hay una población en aumento de electrones que son retenidos por las trampas en el material y que al recombinarse por la temperatura generan más y más emisión termoluminiscente (Furetta, 2003; Aitken, 1998), hasta llegar a un límite de emisión termoluminiscente y ocurre el inicio de la saturación de las señales TL

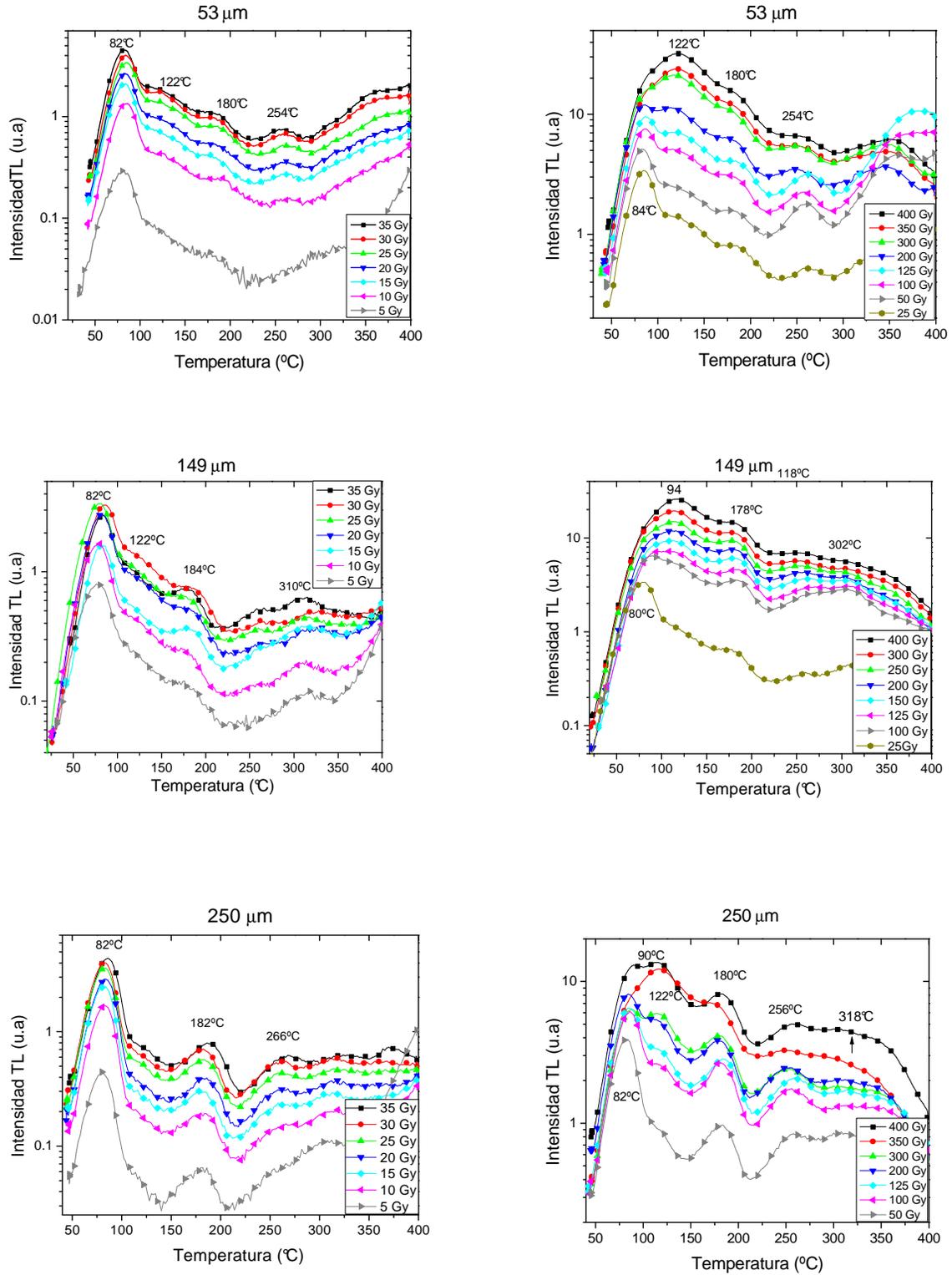


Figura 3.2 Comportamiento de las curvas de brillo de los poliminerales de clavo de 53, 149 y 250 μm expuestos a dosis bajas (5-400 Gy) de radiación gamma.

En los resultados de los tres tamaños, se observa que los picos de menor temperatura (80-84 °C) se ensanchan y aparecen otros picos más claros a dosis altas, lo cual se puede observar mejor en el tamaño de 250 μm en donde pueden definirse hasta cinco picos TL. Por otro lado las bandas con máximos entre 178 a 184 °C, se mantienen desde 30 a 400 Gy (Figura 3.2), y se definen mejor a mayor dosis.

En el caso de los poliminerales de 53 y 250 μm , el cuarto pico se presenta entre 254 y 266 °C; mientras que en el caso de los poliminerales de 149 μm este pico se sitúa cerca de 300 °C (Figura 3.2). Este último pico en general no se define tan claramente, como es el caso de los otros tres.

Picos similares TL fueron observados por varios autores y lo relacionaron al cuarzo en distintas muestras provenientes de sedimentos y alimentos como especias o condimentos (Calderón, 2000; Engin, 2007; Hornyak, 1999; Correcher et al., 1998; Furetta y Cruz-Zaragoza, 2007).

Al relacionar la respuesta integrada TL de cada curva de brillo, en función de la dosis que se expusieron las muestras, se encontró un comportamiento lineal de 0.5 a 40 Gy para los tamaños de partícula de 53 y 250 μm , como se indica en el recuadro de la Figura 3.3. Para el tamaño de 149 μm no fue el mismo intervalo, y se nota un aumento casi lineal desde 10 a 400 Gy. Probablemente esta última muestra tenía distinto contenido de cuarzo o de impurezas que favorecieron una relación de dosis-respuesta hasta dosis altas de 400 Gy.

En los tamaños de partícula de 53 μm se notó que existe una saturación de la señal TL de las muestras después de 40 Gy, lo que indica que a esa dosis las trampas estaban llenas por lo que ya no retienen más cargas provenientes de la ionización.

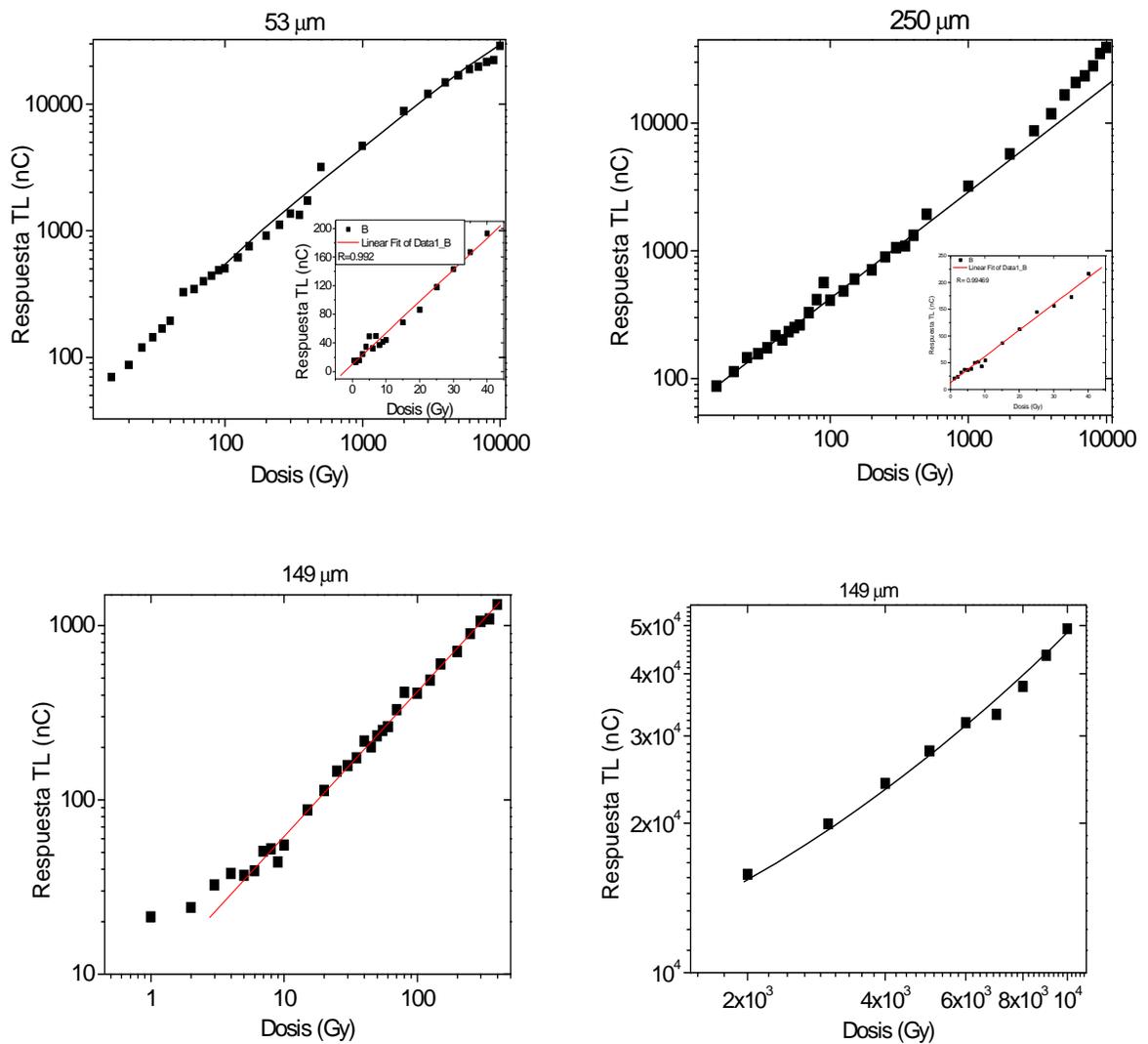


Figura 3.3. Respuesta TL de los poliminerales de clavo (53,149 y 250 μm) de 0.5 a 10 000 Gy. Los tamaños de partícula 53 y 250 μm mostraron linealidad de dosis-respuesta entre la dosis 0.5-40 Gy.

3.3 Irradiación a dosis entre 0.5 a 10 kGy

Las muestras de distintos tamaños de partícula de los poliminerales del clavo se expusieron a dosis altas de radiación gamma, de 0.5 a 10 kGy, con el fin de analizar el comportamiento TL. Cabe decir que 10 kGy corresponde al límite de dosis máxima total absorbida aceptada por el Codex Alimentarius para alimentos irradiados (CODEX STAN 106-1983; Calderón, 2000; Correcher et al., 1998).

Comparando las curvas de brillo de los poliminerales irradiados a dosis altas, los tres tamaños de partícula definen con claridad 3 picos muy intensos que se encuentran en valores cercanos a 100, 200 y 300 °C (Figura 3.4).

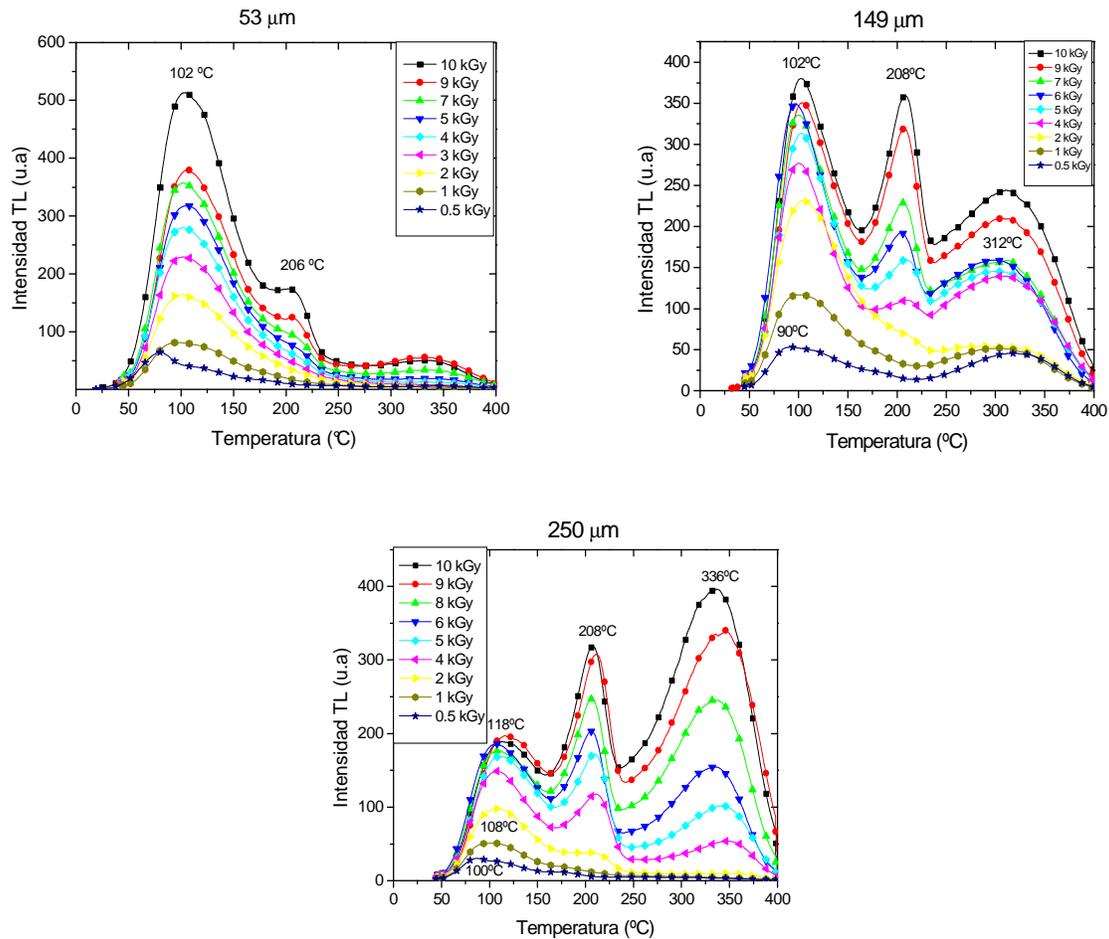


Figura 3.4. Curvas de brillo de los poliminerales de clavo (53,149 y 250 μm) expuestos a diferentes dosis altas de radiación

En el caso de los poliminerales de 53 μm, el pico que presenta una mayor intensidad se encuentra a temperatura menor (102 °C), mientras que para el tamaño de 149 μm los primeros dos picos son los que presentan una mayor intensidad manteniéndose el de 102 °C como en el tamaño de partícula anterior. Finalmente los poliminerales de 250 μm presentan su pico más intenso a mayor temperatura (336 °C).

Por otro lado, si bien es cierto que el tercer pico se presenta en los tres tamaños de partícula, se requirieron de dosis superiores a 3 kGy para que se hiciera visible en 149 y 250 μm . Sin embargo en el tamaño más pequeño comienza a ser visible con dosis muy altas (8 kGy). De aquí que se puede decir, que a mayor tamaño de partícula de los poliminerales hay un mayor crecimiento de la intensidad TL de los picos situados a temperaturas altas, pues conforme crece la dosis, se espera que trampas más profundas se activen y tengan una mayor contribución a las emisiones TL de las muestras.

3.4 Límite de detección TL

Para determinar el límite de detección de los poliminerales de clavo deshidratado, se leyeron las muestras sin irradiar, referidos como blancos. Se comparó el valor correspondiente con la respuesta TL de los poliminerales irradiados. De la comparación se determinó el valor de dosis a partir del cual es posible identificar si el material fue irradiado previamente o no.

Para establecer el límite de detección se adoptó el siguiente criterio: cuando el valor del cociente $RTL_{\text{irrad}}/RTL_{\text{blanco}}$ es mayor a 1, entonces el valor de dosis correspondiente es la mínima detectable por este método. Si tal cociente es igual a la unidad, entonces no se puede afirmar si la muestra habría sido irradiada.

Para cada tamaño de partícula se realizó el análisis del límite de detección, y en todos los casos se observó que el valor de los blancos es muy alto a los esperados. Esta información da indicios de una irradiación previa de la especia o bien esos valores altos pueden ser indicativos de dosis geológicas, es decir, de dosis acumuladas en cientos de años en el ambiente del suelo.

Aunque también, se sabe que en Brasil, la irradiación de alimentos es ampliamente utilizada, por lo que puede pensarse que los clavos posiblemente fueron expuestos a radiación ionizante antes de su comercialización y exportación al mercado mexicano. Sin embargo, es necesario trabajar más en este sentido a fin de determinar si las señales encontradas son debidas a un proceso de sanitización o a dosis acumulativa en el tiempo.

Tabla 3.1 Determinación del límite de detección TL de los poliminerales de la especie clavo de olor deshidratado de 53, 149 y 250 μm

Dosis (Gy)	53 μm		149 μm		250 μm	
	Señal (nC)	RTL _{irrad} / RTL _{blanco}	Señal (nC)	RTL _{irrad} / RTL _{blanco}	Señal (nC)	RTL _{irrad} / RTL _{blanco}
F ₁	92.02		128.57		61.75	
F ₂	9.792		14.627		8.603	
0.5	17.01	0.185	12.91	0.100	11.41	0.185
1	19.67	0.214	16.96	0.132	9.92	0.161
2	32.03	0.348	24.15	0.188	14.2	0.230
5	56.72	0.616	47.76	0.372	23.66	0.383
10	104.95	1.140	88.87	0.691	44.33	0.718
15	134.33	1.460	126.97	0.988	82.6	1.338
20			148.13	1.152	112.28	1.818
25			188.60	1.467		

Nota: El valor F₁ equivale a la señal de fondo de las muestras mientras que F₂ equivale a la relectura del fondo.

Cada tamaño de partícula presentó un valor de dosis diferente, siendo el más alto para los poliminerales de 149 μm y el menor para los de 53 μm (Tabla 3.1).

En el primer caso, fue posible detectar una señal mayor a la unidad a partir de dosis mayores de 20 Gy, ya que con valores de dosis más pequeños no es posible hacer una discriminación clara.

Similar comportamiento se observó para el tamaño de 250 μm , cuya identificación de que ha sido irradiado fue a partir de 15 Gy.

Esto es indicativo que dada una serie de muestras de clavo de olor, es posible identificar si fue irradiado o no, utilizando poliminerales de 53 μm , cuyo límite de detección fue ubicado a 10 Gy.

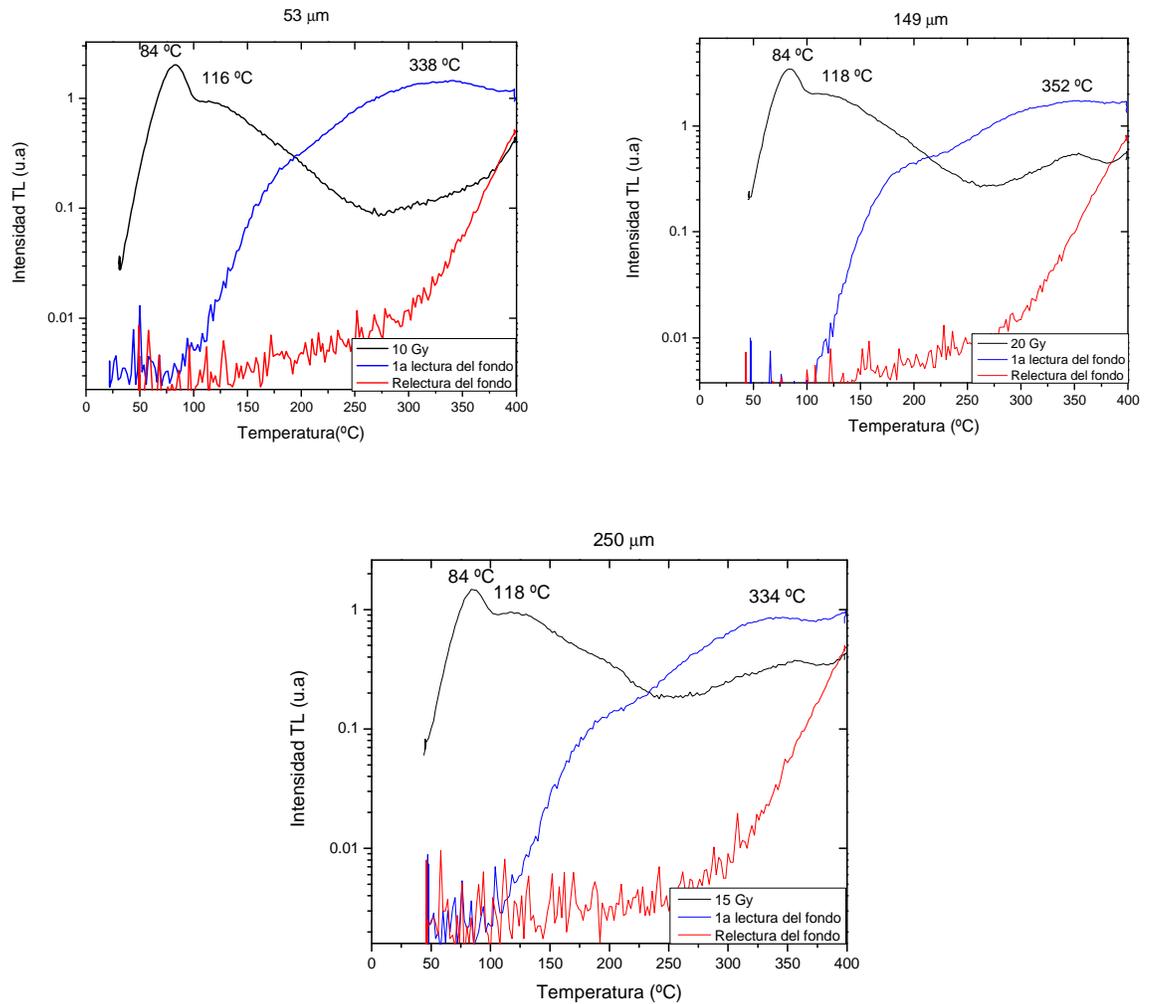


Figura 3.5. Curvas de brillo de los poliminerales de clavo de 53, 149 y 250 μm expuestos a dosis bajas de radiación gamma y comparados con las curvas de brillo de muestras sin irradiar.

Dado que las señales de las muestras si irradiar fueron altas, se hicieron las curvas de brillo (Figura 3.5) para cada tamaño de partícula. Se observó que el pico del fondo de muestras sin irradiar, se sitúa a temperaturas muy elevadas (330-350 $^{\circ}\text{C}$), lo que indica que había electrones en las trampas más profundas, efecto provocado por la irradiación previa, ya sea por el ambiente o a la que fue sometida la especia antes de adquirirse en el mercado en la Ciudad de México. Sin embargo, se observó que a dosis entre 25 y 50 Gy las curvas de brillo obtenidas pueden contener cualitativamente los picos del fondo de las muestras sin irradiar.

A las dosis menores a 20 Gy todavía no fue posible regenerar completamente las señales de curvas de brillo cuyos picos se ubicarían en el intervalo de alta temperatura.

Todavía se prevé realizar mediciones a dosis altas para lograr la regeneración completa de tales picos que pueden formarse a dosis bajas prolongadas en el tiempo y a dosis altas y cuyas trampas fueron muy estables al medio ambiente en el que se adquirió el clavo comercial.

Es justamente en este caso, que la identificación de los alimentos irradiados, es de suma importancia. Los límites de detección nos ayudan a determinar si un alimento fue o no expuesto a radiación ionizante.

La importancia de saberlo, es que ayudaría a evitar una re-irradiación del producto a dosis altas y se podrían cambiar sus propiedades sensoriales. Es importante y necesario que en México se cumpla con el requerimiento de adherir el logotipo de radura o declarar que el alimento fue procesado por radiación ionizante. Cabe decir que en este caso, se adquirió el producto sin ostentar ningún logotipo que indicaría que el clavo habría sido irradiado en el país de origen (Brasil) o en México. De ser así, esto constituiría una falta de declaración e intención de ocultar información al consumidor. Sin embargo, dado que faltaría más análisis de la regeneración de la dosis, todavía no podemos afirmar del todo que las muestras fueron o no irradiadas en un proceso comercial.

3.5 Decaimiento a temperatura ambiente

Cuando los alimentos son irradiados y almacenados en condiciones de temperatura ambiente, se induce una pérdida de la señal TL en los minerales de éstos. Aquí se debe hacer notar que las pérdidas de las señales TL de las muestras del clavo, primero se indujeron con luz UV, situación que puede prevalecer en un almacén de alimentos deshidratados donde la luz UV o del ambiente exterior pueden tener un efecto de pérdida de señales TL que pudieran afectar al proceso de la detección o identificación de los alimentos irradiados cuyas dosis pueden ser altas.

Un parámetro clave en la estabilidad de las señales TL de las muestras de los alimentos, es la temperatura. Esta juega un papel muy importante en la liberación de los electrones atrapados y con ello en la recombinación. Sin embargo, si las muestras irradiadas se dejan reposando por tiempos relativamente prolongados los electrones tienden a regresar a un estado energético más estable, produciéndose así un decaimiento en las señales TL (Furetta & Cruz-Zaragoza, 2007; Furetta, 2003). Normalmente este proceso de pérdida TL a temperatura ambiente, llamado fading, es muy lento, pero es de sumo interés para la industria alimentaria, ya que los productos una vez irradiados son almacenados por diferentes periodos produciéndose así un decaimiento que puede provocar que el proceso de irradiación ya no sea detectable y solo permanezcan señales ligeramente mayores al fondo natural. Los tres tamaños de partícula presentaron una disminución considerable de la señal TL conforme aumentó el tiempo de almacenamiento a temperatura ambiente y en oscuridad.

El decaimiento de las señales fue mayor a medida que el tamaño de partícula disminuyó. Así los poliminerales de 53 μm presentaron una pérdida del 80 % de las señales TL en almacenamiento de 60 días, mientras que los de 250 μm presentaron 10 % menos de pérdida (70 %) en el mismo tiempo (Tabla 3.2).

Tabla 3.2 Pérdida de las señales TL de los poliminerales de clavo irradiados a 20 Gy y almacenados a temperatura ambiente.

Tiempo de almacenamiento (días)	53 μm		149 μm		250 μm	
	Señal TL	% Decaimiento	Señal TL	% Decaimiento	Señal TL	% Decaimiento
	0	262.5	0.0	310.6	0.0	163.3
1	137.1	47.77	156.3	49.68	80.63	50.62
2	123.6	52.91	128.5	58.63	82.05	49.76
4	123.7	52.88	124.2	60.01	81.09	50.34
8	100.9	61.56	105.8	65.94	66.02	59.57
18	110.1	58.06	104.4	66.39	64.84	60.30
32	107.1	59.20	94.53	69.56	61.30	62.46
60	50.81	80.64	81.98	73.61	48.92	70.04

Para los tres tamaños de partícula hubo una pérdida de casi el 50% de la señal TL en 24 horas, posteriormente la disminución de la señal TL fue gradual y continua hasta 60 días.

Este comportamiento TL es debido a que en periodos cortos de almacenamiento se liberan las trampas más superficiales cercanas a la banda de conducción, y después las cargas se liberan lentamente de las trampas más profundas.

Esta información es útil, ya que al paso de dos meses de haberse irradiado la especia, es perfectamente detectable la señal TL en los poliminerales del clavo; por lo que se puede utilizar el fenómeno de la termoluminiscencia como una técnica puesta en el laboratorio para detectar clavo irradiado durante y después del almacenamiento.

Por otro lado, comparando las curvas de brillo de los tres tamaños de partícula durante el decaimiento a temperatura ambiente, se observaron claramente tres picos (Figura 3.6). El primero, a menores temperaturas (82-86 °C), desaparece después de 24 horas de almacenamiento. El segundo pico, en todos los casos, presenta un desplazamiento hacia temperaturas más altas a medida que aumenta el almacenamiento, así se observa un corrimiento de hasta 60 °C, como en el caso de 250 μm . De igual manera conforme aumenta el desplazamiento del primer pico también disminuye su intensidad hasta 130°C para los tamaños de 53 y 149 μm .

Para los poliminerales de 53 μm , hay un tercer pico a 260 °C y que no es visible en ninguno de los otros dos tamaños; lo que indica que hay un tipo de trampa que no está presente en 149 y 250 μm o bien no están lo suficientemente poblados los subniveles para generar la señal del pico correspondiente.

Finalmente, los tres tamaños presentan un pico a temperaturas muy altas (entre 354-358 °C), cuya intensidad disminuye a medida que aumenta el tiempo de almacenamiento. Esto podría atribuirse a una posible transferencia de cargas de niveles menos profundos a trampas más profundas.

Los picos observados corresponden al cuarzo, que se exhiben en tipos de muestras de ese cristal de distintos orígenes tales como de sedimentos y de alimentos deshidratados (Aitken,1998; Engine, 2007; Gastélum et al., 2002; Correcher et al., 1998).

Similares temperaturas máximas de los picos TL se observaron en muestras de polimineral de Pimentón rojo irradiado (Montiel Espinoza, 2008), donde la presencia del cuarzo fue casi del 100 % en las muestras.

En el clavo, se notó que la estructura de las curvas de brillo se modifica conforme pasa el tiempo; es decir, el efecto del decaimiento a temperatura ambiente hace entrever que existen varios picos asociados a las curvas de brillo experimentales.

Probablemente la población de los subniveles donde se retienen las cargas o electrones tenga cierta distribución, de tal manera que los subniveles cercanos a la banda de conducción se vuelven inestables a temperatura ambiente conforme transcurre el tiempo de almacenamiento de las muestras. Ello permite pensar en la existencia de cierta distribución, posiblemente continua, de los picos termoluminiscentes que están presentes en la curva envolvente experimental de la señal TL de los poliminerales del clavo.

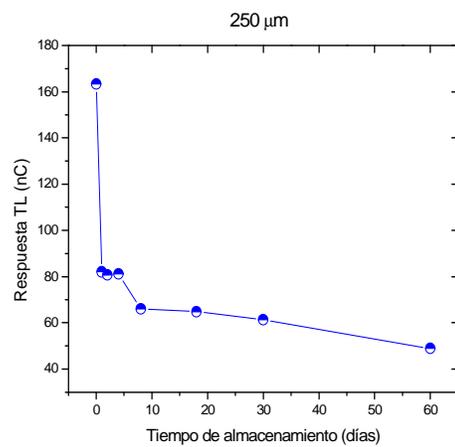
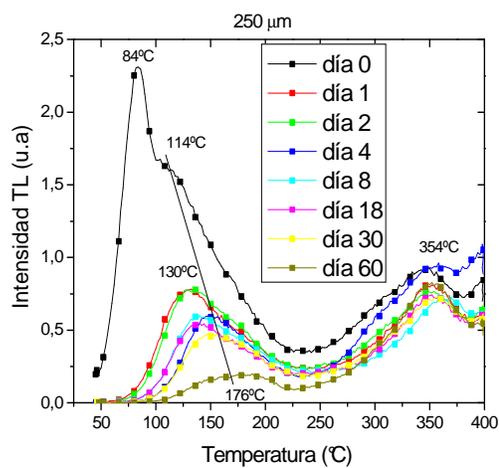
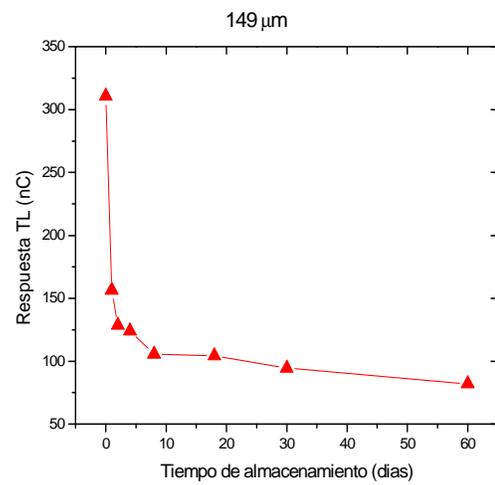
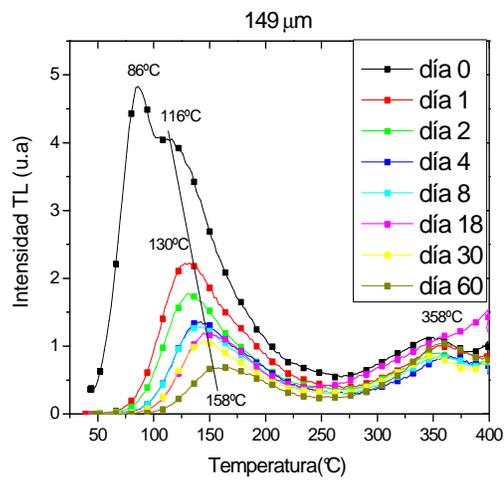
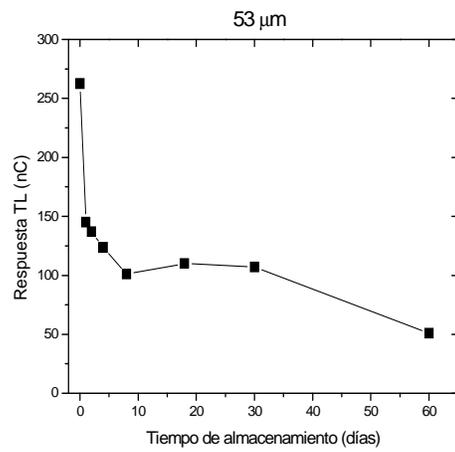
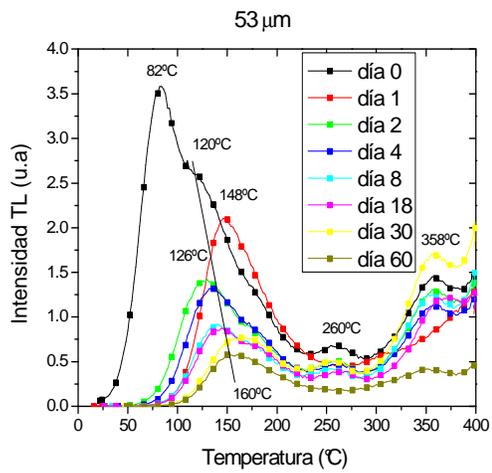


Figura 3.6. Decaimiento de las señales TL de los poliminerales de clavo irradiados a 20 Gy, y almacenados a temperatura ambiente.

3.6 Estructura de las curvas de brillo: T_m-T_{stop}

Dada la complejidad de la estructura de las curvas de brillo de las muestras del clavo, se realizaron medidas de temperaturas graduales a una dosis definida de 20 Gy con el fin de obtener los posibles máximos de temperatura que pueden ayudar a deconvolucionar y establecer con mayor precisión la ubicación de los máximos TL y que pueden estar asociados a las trampas que retenían a las cargas.

Se realizó el procedimiento del método de T_m-T_{stop} (McKeever, 1980) para analizar las curvas de brillo de los poliminerales de 53 y 149 μm. Con este método se pueden identificar las posiciones aproximadas y el posible número de picos que conforma a cada curva de brillo experimental. Se midieron sistemáticamente las temperaturas máximas (T_m) y temperaturas de paro o limitada (T_{stop}), para cada curva de brillo de ambos tamaños de partícula de las muestras de clavo.

De la gráfica de T_m en función de T_{stop}, es posible estimar la posición de los picos TL más prominentes; esta gráfica tiene una forma de escalera en la que cada meseta corresponde a un pico y se muestran en la figura 3.7

Para una curva de brillo que contiene varios picos bien separados y una cinética de primer orden, la gráfica de T_m-T_{stop} presenta una forma escalonada bien definida, en donde cada intervalo de meseta indica la presencia de un pico individual. Sin embargo, cuando los picos no están bien separados la curva T_m-T_{stop} se vuelve más lisa y en ese caso los valores de T_m correspondientes a las mesetas solo pueden dar una idea de la posible posición de los picos.

En las gráficas que se obtuvieron para los poliminerales de 53 y 149 μm (Figura 3.7 a), la forma escalonada no está bien definida, las gráficas tienden más a una recta en algunas zonas sobretodo a partir de 250 °C.

Este comportamiento se debe a la sobreposición de los picos, y no necesariamente obedecen a una cinética de primer o segundo orden, sino más bien pueden cambiar el valor del parámetro de la cinética de la recombinación, y entonces el problema se vuelve más complejo de analizar que puede indicar que existe una distribución casi continua de trampas.

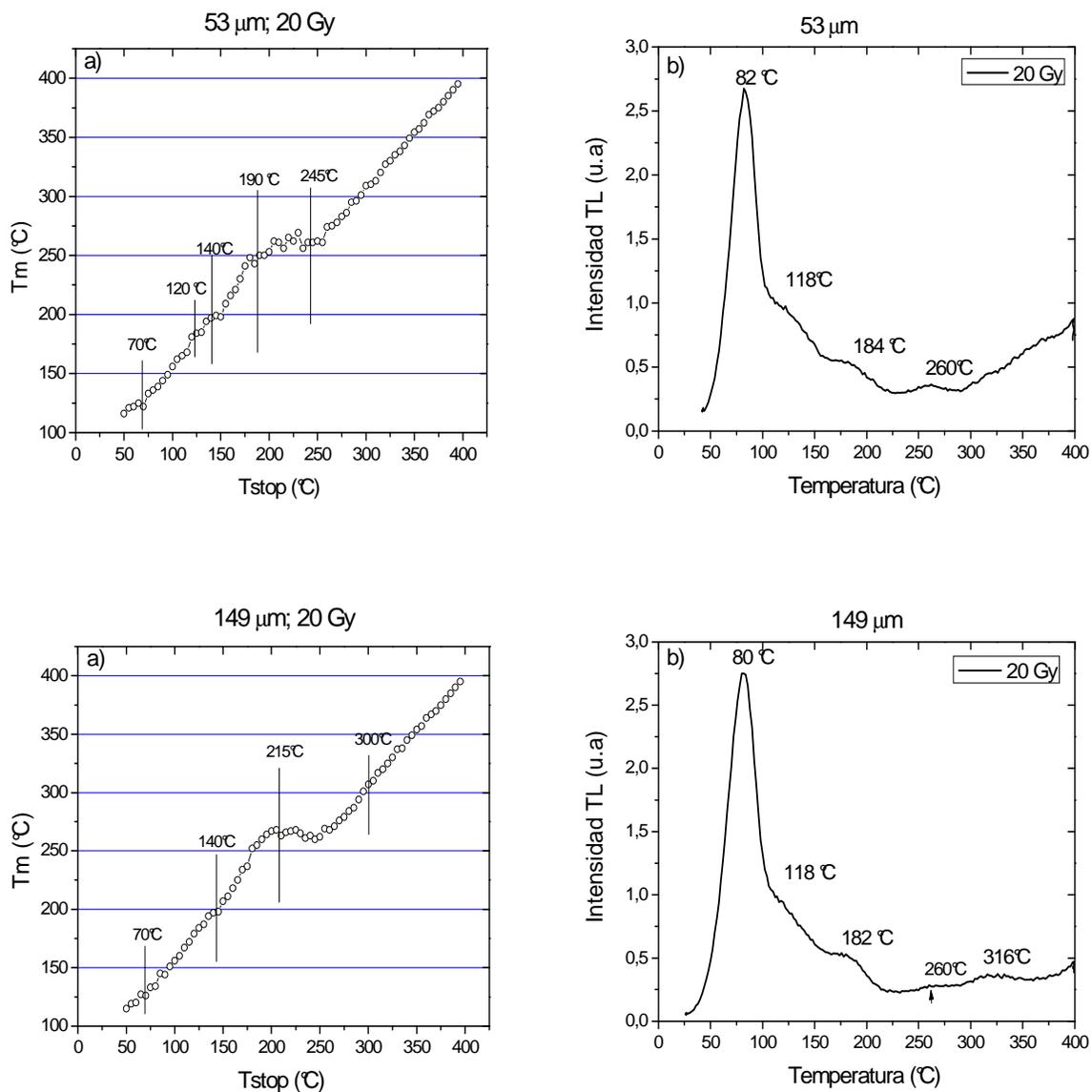


Figura 3.7. a) Comportamiento T_m - T_{stop} de los poliminerales de clavo de 53 y 149 μm irradiados a la misma dosis, b) Curvas de brillo de los poliminerales de clavo irradiados a 20 Gy con radiación gamma.

Sin embargo, un primer pico muy claro como el que se muestra entre 80-82 °C (Fig 3.7.b) puede analizarse por un método de primera aproximación, como el llamado Método de Levantamiento Inicial (IRM).

El pico referido de menor temperatura, no se encontró muy claro en las medidas de T_m - T_{stop} , ese pico se supone que es debido al cuarzo, aunque se notó apenas cierto escalón cercano a 70 °C en la Figura 3.7.

Esto probablemente debido a que el pico de 82 °C es muy inestable (Galli et al., 2006; Kitis et al., 2006) y no es posible determinarlo con el procedimiento del método. Las mesetas que se alcanzan a distinguir en la gráfica para 53 μm (Figura 3.7.a) se acercan bastante a los picos observados en su curva de brillo experimental (Figura 3.7.b). Además se observa una meseta extra a 140 °C, lo que indica que hay un pico a esa temperatura que no es distinguible en la curva de brillo. Se lograron ubicar cinco picos TL en la curva de brillo de 53 μm cuando las muestras fueron expuestas a 20 Gy.

Para 149 μm (Figura 3.7.a) la curva de Tm-Tstop tiende a ser más continua y las mesetas se observan con dificultad. En primera instancia suponemos que este tamaño presenta muchos más picos sobrepuestos que el tamaño anterior probablemente debido a la presencia de una menor cantidad de cuarzo, y en general pueden ser picos tan pequeños que están envueltos en el de mayor tamaño. Al comparar los picos de la curva de brillo (Figura 3.10 y 3.11.b) con las mesetas de la gráfica Tm-Tstop (Figura 3.7), existe menos correspondencia que en el caso anterior, lo que confirma la presencia de más picos que vuelven compleja a la estructura de la curvas de brillo. Esto indica que es necesario un análisis con otros métodos, por ejemplo, un modelo numérico que aproxime sucesivamente las curvas (Favalli et al., 2006), para determinar más claramente la estructura de la curva de brillo y los parámetros cinéticos asociados a cada banda con máximo termoluminiscente.

Como un intento por analizar el primer pico TL entre 80-82 °C, se calculó por el método de levantamiento inicial la energía de activación para los tres tamaños de partícula.

3.7 Determinación de la energía de activación E

Se consideraron las curvas de brillo de la Figura 3.8 y el levantamiento inicial del pico TL más intenso ubicado en 82°C para los tamaños de partícula 53, 149 y 250 μm . Se obtuvo la relación lineal (Figura 3.9), en donde las correspondientes a los tamaños de partícula 53 y 250 μm están desplazadas respecto de la de 149 μm .

Los valores de las pendientes de cada recta, como ya se explicó en la teoría del Capítulo 1, correspondieron al parámetro de la energía de activación E (Tabla 3.3), en donde el valor mayor de E corresponde a la de mayor tamaño de partícula de las muestras del polimineral.

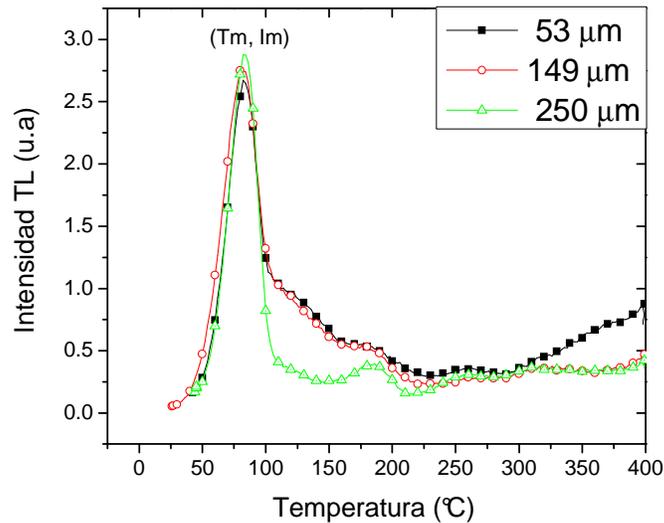


Figura 3.8. Curvas de brillo para las muestras de clavo irradiadas a 20 Gy, y para tres tamaños de partícula. Los datos experimentales de las curvas de brillo se utilizaron para obtener la energía de activación.

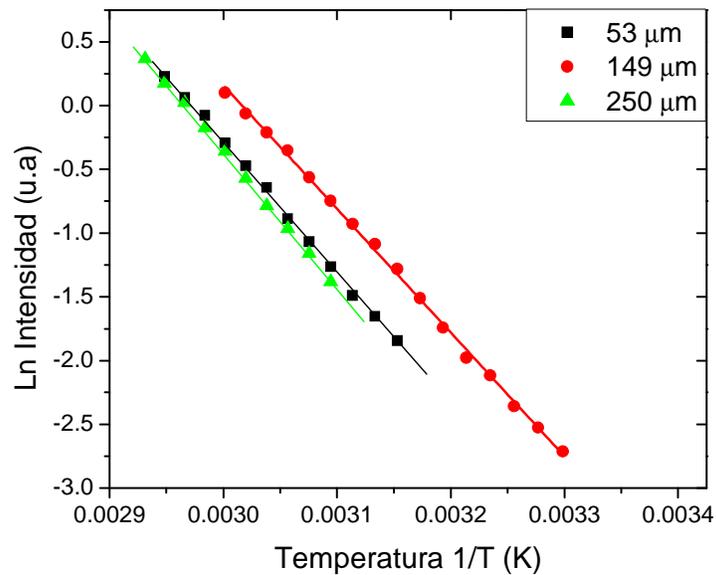


Figura 3.9. Relación de la intensidad TL en función de $1/T$, para tres tamaños de partícula.

Tabla 3.3 Parámetros de energía de activación (E) calculados a partir de datos experimentales TL de Clavo (*Syzygium aromaticum*) para 20 Gy y tres tamaños de partícula.

Tamaño de partícula	Tmax (K)	Energía E (eV)
53 μm	355.15	0.892
149 μm	353.15	0.834
250 μm	355.15	0.923

Los valores encontrados para E , utilizando el Método de Levantamiento Inicial, muestran que la energía de activación (0.92 eV) es más grande para 250 μm (Tabla 3.3), mientras que los valores menores lo tienen los otros tamaños de poliminerales, lo que indica que los poliminerales de 250 μm tienen probablemente trampas más profundas. Los valores de energía de activación encontrados, fueron adecuados a los esperados, cercanos a la unidad.

Con el fin de complementar la información sobre la ubicación de los picos TL, se tomaron los datos de la Tm-Tstop, como datos de un blanqueo térmico, desde 55 a 295°C a una dosis fija de 20 Gy. Se logró observar una serie de picos TL situados en 86°C, 118-121°C, 136-138°C, 160-190 °C, 218, 245 y 302 °C.

Para un blanqueo de 55°C de las muestras se observaron los picos de 118 °C para 53 μm (Figura 3.10), y para 149 μm se observó en 121 °C con un pequeño hombro izquierdo. Mientras los demás picos exhibieron cierta coincidencia o bien se aproximan a los valores encontrados por el método de Tm-Tstop que se presentaron en la Figura 3.7.

Con el blanqueo térmico, nuevamente las curvas de brillo se muestran anchas por lo que las curvas de brillo de los poliminerales del clavo son complejas y presentan a su vez varios picos que no son fácilmente detectables, por lo que todavía es necesaria una deconvolución de las curvas de brillo.

Sin embargo, el primer pico en ambos tamaños de partícula es muy inestable y el máximo TL en 86 °C no se observó después del blanqueo a 80°C (Figura

3.10) y también en 24 h durante las medidas de decaimiento a temperatura ambiente (Figura 3.6). Ese mismo pico, se observó que bajo iluminación UV disminuye en intensidad paulatinamente indicando que se trata del mismo tipo de trampa responsable del primer pico.

Ante este comportamiento del primer pico obtenido a 20 Gy, nuevamente, se calculó el parámetro cinético de energía de activación (E) correspondiente a los dos tamaños de partícula; 53,149 y 250 μm , pero considerando los valores de las curvas de brillo iniciales con máximos entre 80-82°C de la T_m - T_{stop} . En la Tabla 3.4 se muestran los valores de la energía de activación calculados con el método de levantamiento inicial (IRM).

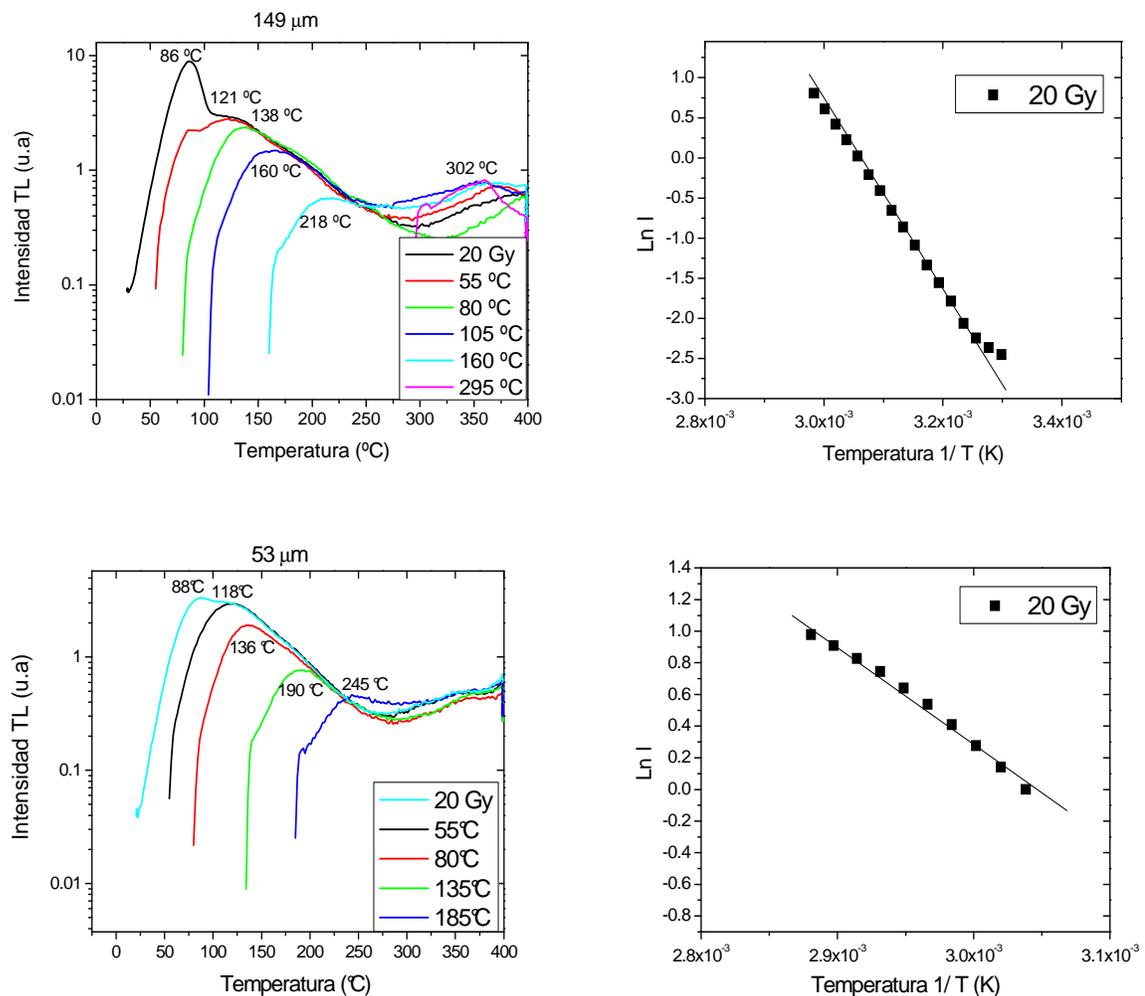


Figura 3. 10. Blanqueo térmico de las curvas de brillo de los poliminerales de clavo de 53 y 149 μm irradiados a 20 Gy. Curvas obtenidas de la determinación T_m - T_{stop} .

Tabla 3.4 Parámetros de energía de activación (E) calculados a partir de datos experimentales TL de clavo (*Syzygium aromaticum*).

Tamaño de partícula	Tmax		Energía E (eV)
	(K)	(°C)	
149 μm	359.15	86	0.943
	411.15	138	0.376
	433.15	160	0.433
53 μm	361.15	88	0.540
	391.15	118	0.282
	409.15	136	0.675

Los valores de la energía de activación encontrados fueron muy bajos para el tamaño de 149 μm , solo para el pico de 359.15 °C se obtuvo un valor adecuado de 0.943 eV.

Con el blanqueo térmico, las curvas de brillo presentaron un pico TL ancho que en principio puede pensarse que los poliminerales de clavo exhiben una estructura compleja de sus curvas de brillo y por ende una distribución compleja de trampas.

Cabe decir, que el cálculo con este método de levantamiento inicial, es un cálculo aproximado pero ofrece valores cercanos a los que pueden obtenerse con métodos sofisticados.

Por otra parte, normalmente la especia clavo de olor cuando es procesada por radiación ionizante para su esterilización o preservación, se almacena mientras llega al punto de venta al consumidor. Pero no se ha evaluado el periodo de tiempo transcurrido en el que todavía es detectable sus señales TL debidas a la exposición a la radiación.

Aprovechando que es necesario evaluar el tiempo en que todavía se puede identificar al alimento irradiado y además se puede dar seguimiento al comportamiento del primer pico del cuarzo (82-86°C), se realizaron medidas de

las señales TL de las muestras irradiadas de poliminerales del clavo y fueron expuestos a luz ultravioleta (UV) de mercurio (Hg) y de deuterio (D₂) en el laboratorio.

3.8 Decaimiento termoluminiscente por luz UV

Se sabe que la luz ultravioleta (UV) es capaz de inducir una pérdida de la intensidad termoluminiscente de los materiales irradiados y en los alimentos procesados por radiación ionizante.

De acuerdo con estudios previos (Kitis et al., 2005; Rendell et al., 1994; Alberti et al., 2007) la iluminación UV no sólo es capaz de inducir picos en las curvas de brillo, sino también disminuirlos; y ese es el caso del decaimiento por exposición a la luz ultravioleta.

Este efecto se interpreta como la liberación de las cargas de las trampas o de los centros de recombinación por interacción de la luz. Así cuando se obtienen los picos de la curva de brillo estos tienden a disminuir por el efecto de cargas liberadas previamente por la luz UV.

En algunos casos se puede observar el incremento de un pico TL a expensas de la disminución de otro durante la exposición del cuarzo a la luz UV; lo que indica que puede existir una transferencia de los electrones o cargas de un nivel a otro, y este fenómeno es llamado fototransferencia (Aitken, 1998; Furetta, 2003). La luz UV puede provocar liberación de cargas superficiales que pueden fototransferirse de un nivel a otro en el gap. El efecto final de ese proceso, puede generar que las intensidades TL pueden disminuir o bien aparecer y crecer otros picos en la región de mayor temperatura. Este comportamiento puede incluso disminuir a las señales TL durante la exposición con luz UV.

3.8.1 Efecto de la luz UV de mercurio en las señales TL

Para evaluar el efecto que puede causar la exposición a la luz UV de las muestras irradiadas, los poliminerales irradiados con radiación gamma se colocaron ante el haz de luz UV de una lámpara de mercurio. Los tiempos de exposición a dicha luz se variaron desde 0.5 minuto hasta 4 horas y para cada

tamaño de partícula. Esto permitió ver la evolución de las señales TL con respecto al tiempo de exposición a la luz UV (Figura 3.11).

Se calculó el porcentaje de decaimiento de las señales TL en función del tiempo de exposición (Tabla 3.5), para evaluar el efecto de luz UV sobre las muestras irradiadas. Es decir, la estabilidad de las señales TL y determinar el periodo de tiempo en el cual las muestras que fueron inicialmente irradiadas son detectables todavía por la termoluminiscencia.

Los poliminerales de 53 μm fueron los que presentaron el mayor decaimiento de la señal TL, mientras que el tamaño de 250 μm fue el de menor decaimiento. En los tres casos el mayor porcentaje de decaimiento se obtuvo después de cuatro horas de exposición a la luz UV (Tabla 3.5).

Tabla 3.5 Decaimiento de las señales TL de los poliminerales de clavo irradiados a 20 Gy y expuestos a la luz UV de la lámpara de mercurio.

Tiempo exposición (min)	53 μm		149 μm		250 μm	
	Señal TL	% Decaimiento	Señal TL	% Decaimiento	Señal TL	% Decaimiento
0	50.6	0	247.3	0	93.58	0
0.5	138.6	7.97	225.7	8.73	82.06	12.31
1.5	143.5	4.71	234.7	5.09	88.45	5.48
3	130.8	13.15	211.1	14.64	93.49	0.09
6	84.05	44.19	137.1	44.56	64.18	31.42
12	73.03	51.51	101.5	58.96	50.03	46.54
20	65.09	56.78	99.26	59.86	51.86	44.58
60	58.76	60.98	59.96	75.75	42.31	54.79
90	37.04	75.41	58.71	76.26	40.12	57.13
120	30.49	79.75	51.56	79.15	35.08	62.51
180	32.36	78.51	63.90	74.16	38.61	58.74
240	21.04	86.03	37.81	84.71	34.64	62.98

En los tres tamaños de partícula después de 6 minutos de exposición a la luz ultravioleta, hay disminución del pico TL que estaba entre 82-84 $^{\circ}\text{C}$ (Figura 3.11)

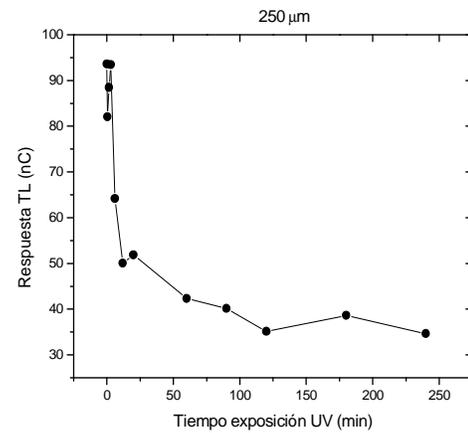
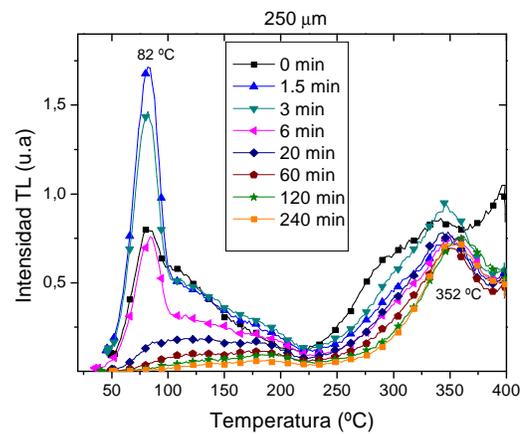
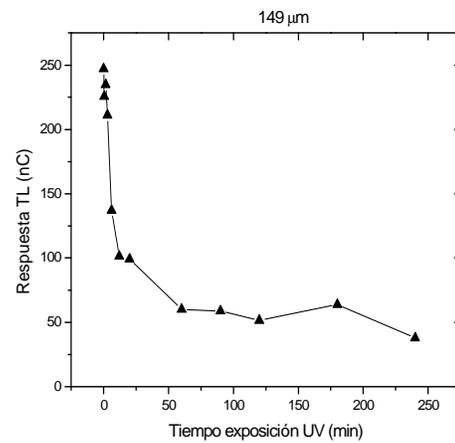
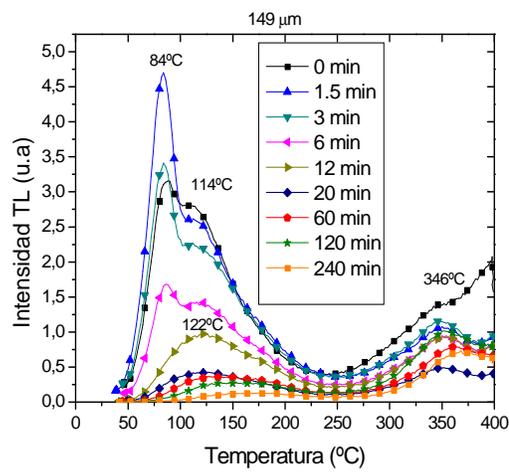
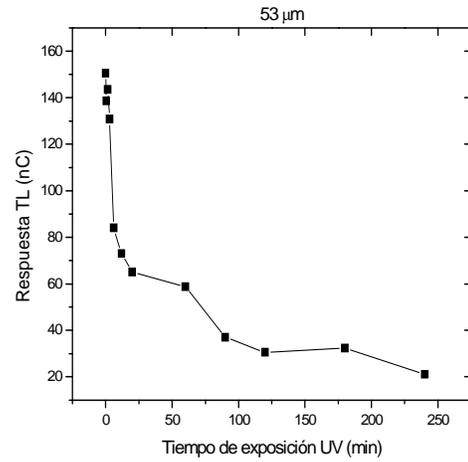
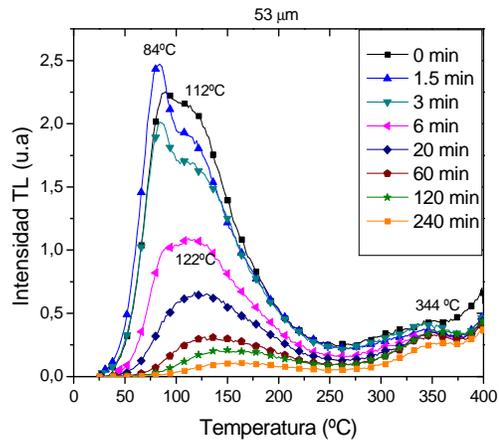


Figura 3.11. Comportamiento de pérdida de las señales TL de los polimerales de 53, 149 y 250 μm irradiados a 20Gy, expuestos a radiación UV de una lámpara de mercurio.

Para los poliminerales de 53 y 149 μm , se observó un pico en 112 y 114 $^{\circ}\text{C}$, los cuales se desplazan hacia 122 $^{\circ}\text{C}$ a medida que aumenta el tiempo de exposición a la luz ultravioleta. El tamaño de 250 μm no presenta este segundo pico. Finalmente hay un tercer pico en las curvas de brillo que se presenta a temperaturas altas (344-352 $^{\circ}\text{C}$). Este pico se hace más visible a mayor tamaño de partícula, mientras que en el tamaño de 53 μm , es apenas perceptible.

Con el fin de analizar también la pérdida de las señales TL pero con otra luz ultravioleta (UV), se utilizó la lámpara de deuterio D_2 .

3.8.2 Efecto de la luz UV de deuterio en las señales TL

La diferencia principal entre las dos fuentes de luz ultravioleta, radica en la longitud de onda de las radiaciones y en la intensidad de las lámparas. La lámpara de mercurio (Hg) presenta dos valores de longitud de onda relevantes para la región UV, de 320 y 365 nm; mientras que la lámpara de deuterio (D_2) presenta su valor de longitud de onda a 370 nm. Si la energía es inversamente proporcional a la longitud de onda se concluye que la lámpara de mercurio es más energética que la de deuterio. Por otro lado, el área de irradiación del haz de luz de la lámpara de deuterio era muy pequeño (1.5cm x 1.5cm) mientras que para la lámpara de mercurio dicha amplitud abarcaba más de 10cm x 10cm. Esto nos hace pensar que la intensidad de la lámpara de mercurio era mucho mayor que la de deuterio, causando así un mayor efecto de disminución de respuesta termoluminiscente de los minerales (Furetta, 2003; Aitken, 1998).

De aquí que al haber mayor intensidad de luz de la lámpara de mercurio puede provocar mayor desatrapamiento de electrones y con ello y un decaimiento más marcado que con luz UV de D_2 , que probablemente se puede deber a la transferencia de cargas (Furetta, 2003; Aitken, 1998).

Los resultados obtenidos con la iluminación UV de deuterio muestran que el porcentaje de decaimiento de la señal TL no es muy alto (menos al 47%) incluso en el tamaño mayor, 250 μm , (Tabla 3.6). Por otro lado, una observación interesante es el hecho de que la luz UV de la lámpara de deuterio induce un ligero incremento de la señal TL en algunas mediciones para los tres tamaños

de poliminerales, como puede observarse en la figura 3.12. Puede decirse que existe la menor pérdida TL de las señales bajo la luz de deuterio para el tamaño de 53 μm , respecto a los otros tamaños de los poliminerales del clavo.

Tabla 3.6 Disminución de las señales TL de los poliminerales de clavo irradiados a 20 Gy, expuestos a la luz UV de la lámpara de deuterio.

Tiempo (min)	53 μm		149 μm		250 μm	
	Señal TL	% Decaimiento	Señal TL	% Decaimiento	Señal TL	% Decaimiento
0	255.1	0	302.5	0	108.0	0
0.5	236.3	7.36	287.2	5.06	104.6	3.15
1.5	223.3	12.47	273.1	9.72	107.5	0.46
3	240.2	5.84	268.2	11.34	112.3	-
6	245.9	3.61	279.9	7.47	122.3	-
12	238.4	6.55	271.2	10.35	124.5	-
20	231.4	9.29	271.9	10.12	117.6	-
60	244.9	3.99	261.2	13.65	73.47	31.97
90	235.3	7.76	225.9	25.32	70.24	34.96
120	245.1	3.92	236.7	21.75	73.47	31.97
240	260.7	-	216.2	28.53	56.60	47.59

De acuerdo a los resultados obtenidos, a mayor tamaño de partícula hay un mayor decaimiento de las señales TL. Mientras que en el decaimiento TL inducido por la luz UV proveniente de la lámpara de mercurio, se notó un comportamiento casi uniforme (63-86 % de decaimiento).

En los tres tamaños de partícula, se apreció un incremento de la señal TL en los primeros 10 minutos de exposición a la luz UV con la lámpara de deuterio. Este comportamiento puede ser debido a la existencia de fototransferencia de cargas, ya que la luz UV produce una re-excitación de los electrones atrapados hacia un estado con mayor energía, lo que se traduce en picos TL a mayor temperatura y de mayor tamaño (McKeever, 1980; Aitken, 1998).

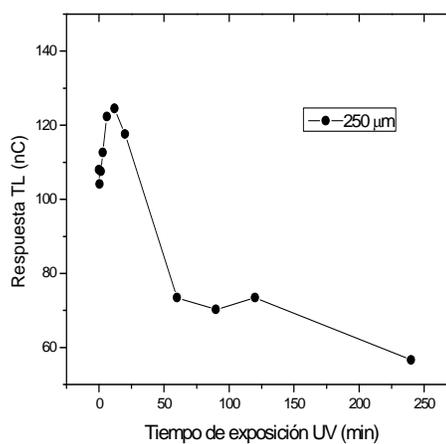
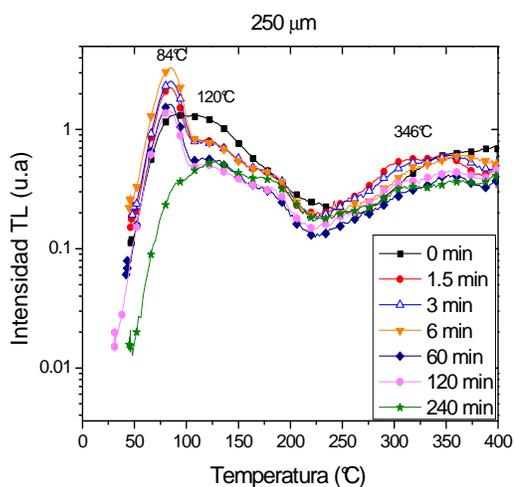
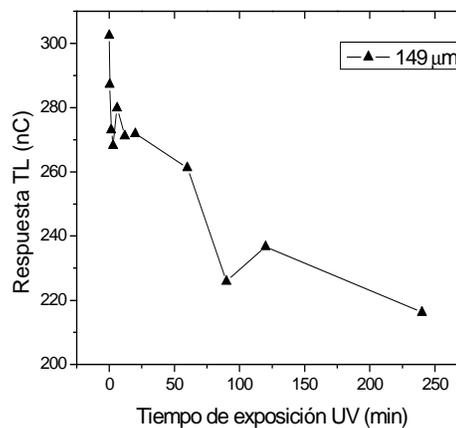
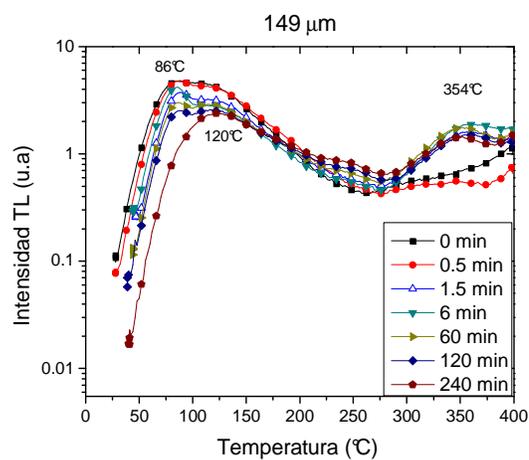
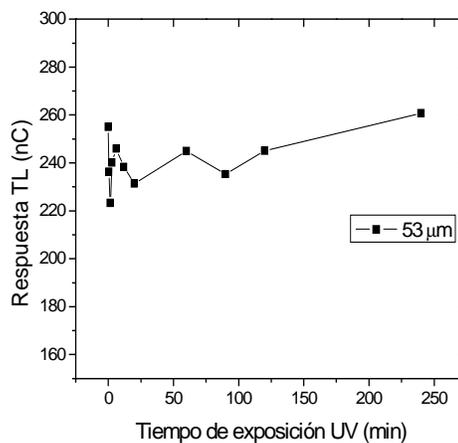
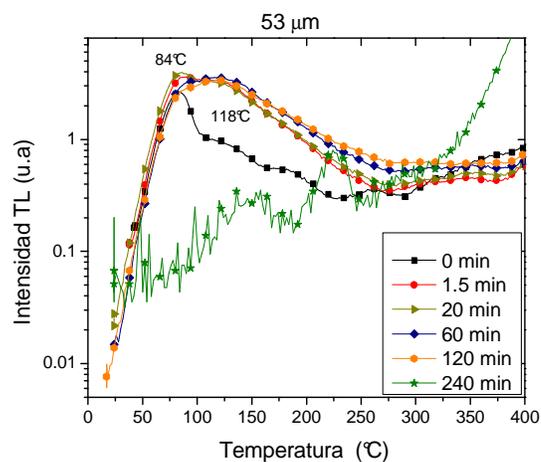


Figura 3.12. Comportamiento de pérdida de las señales TL de los poliminerales de 53, 149 y 250 μm ante radiación UV proveniente de una lámpara de deuterio.

Es probable que la luz UV ayuda a fototransferir cargas a los niveles energéticos que han quedado incompletos o más profundos, produciéndose así un incremento de la intensidad TL, y una vez lleno el nivel comienza el decaimiento debido ahora al efecto de la luz que libera a las cargas o electrones de las trampas.

En las curvas de brillo de los poliminerales de 53 μm (Figura 3.12) no se observa claramente una disminución de éstas a medida que aumenta el tiempo de exposición a la luz UV de D_2 ; mas aún, aumenta la TL en los primeros minutos de exposición con UV. Por el contrario en los poliminerales de 149 y 250 μm , se observó mayor disminución de la intensidad TL en las curvas de brillo a mayor tiempo de exposición a la luz UV. En los tres tamaños de partícula se tuvo un primer pico TL a 84-86 $^{\circ}\text{C}$, y un segundo a 118-120 $^{\circ}\text{C}$. El primer pico tiende a desaparecer a medida que aumenta la exposición a la luz UV, y después de 6 min de iluminación el primer pico inicia su unión con el segundo pico situado alrededor de 120 $^{\circ}\text{C}$.

Solamente en los tamaños de 149 y 250 μm se identifica un tercer pico a temperaturas altas (346 y 354 $^{\circ}\text{C}$). Este pico también disminuye su intensidad conforme aumenta la exposición a la luz UV. El tamaño de 149 μm presentó un decaimiento esperado de las señales TL ante la exposición a la luz UV de D_2 .

Aparentemente la luz UV, de mercurio y deuterio, tienen el mismo efecto en la estructura de las curvas de brillo, y la intensidad de los picos solo disminuyen por el tiempo de exposición a la luz UV de las lámparas por lo que puede decirse que en las recombinaciones solo participan el mismo tipo de trampa.

En particular el comportamiento del primer pico (84-86 $^{\circ}\text{C}$), disminuyó su intensidad TL conforme aumentaba el tiempo de exposición ante la luz UV, tanto de Hg y de D_2 . Aunque los otros picos de mayor temperatura disminuyeron en general, por lo que no se observó que aumentaran de intensidad, eso implica que este tipo de cuarzo de las muestras no tiene una fototransferencia apreciable hacia los picos de 304 $^{\circ}\text{C}$.

Por otra parte, es necesario determinar los elementos o impurezas que pudieran contener las muestras polimineral del clavo, pues es muy probable que las impurezas que puedan contener los poliminerales sean más inestables ante la

luz UV de la lámpara de mercurio que la de deuterio debido a las diferentes longitudes de onda correspondientes. Probablemente el efecto de la luz UV provoca finalmente el decaimiento TL de las muestras, aunque los resultados indican claramente que un estudio con excitación luminosa con ciertas longitudes de onda se hace necesario para obtener mayor información luminiscente del mecanismo de las emisiones TL de las muestras de poliminerales del clavo.

Dado que las señales TL de las muestras fueron determinadas claramente y evaluadas en condiciones de ambiente distintos, fue necesario también evaluar una propiedad dosimétrica importante; la reproducibilidad de las señales TL de los tres tamaños de partícula, cuyos resultados se presentan a continuación.

3.9 Medida de la reproducibilidad de las señales TL a dosis bajas

Se evaluó la propiedad de reproducibilidad del polimineral del clavo, con la finalidad de determinar la estabilidad de las señales termoluminiscentes (TL) cuando las muestras se someten a una irradiación sucesiva a dosis fija. Se hicieron mediciones para los tres tamaños de partícula. Para este fin, una misma muestra de cada tamaño fue sometida a un ciclo de 10 radiaciones y lecturas sucesivas.

Las irradiaciones se realizaron a la dosis de 20 Gy y se realizó un ajuste de los resultados obtenidos, de tal manera que se pudiera conocer la dispersión de los datos. La reproducibilidad de las señales TL del material es también una característica importante en detección de la radiación y sobretodo la evaluación de la respuesta TL ante sucesivas irradiaciones del polimineral del clavo.

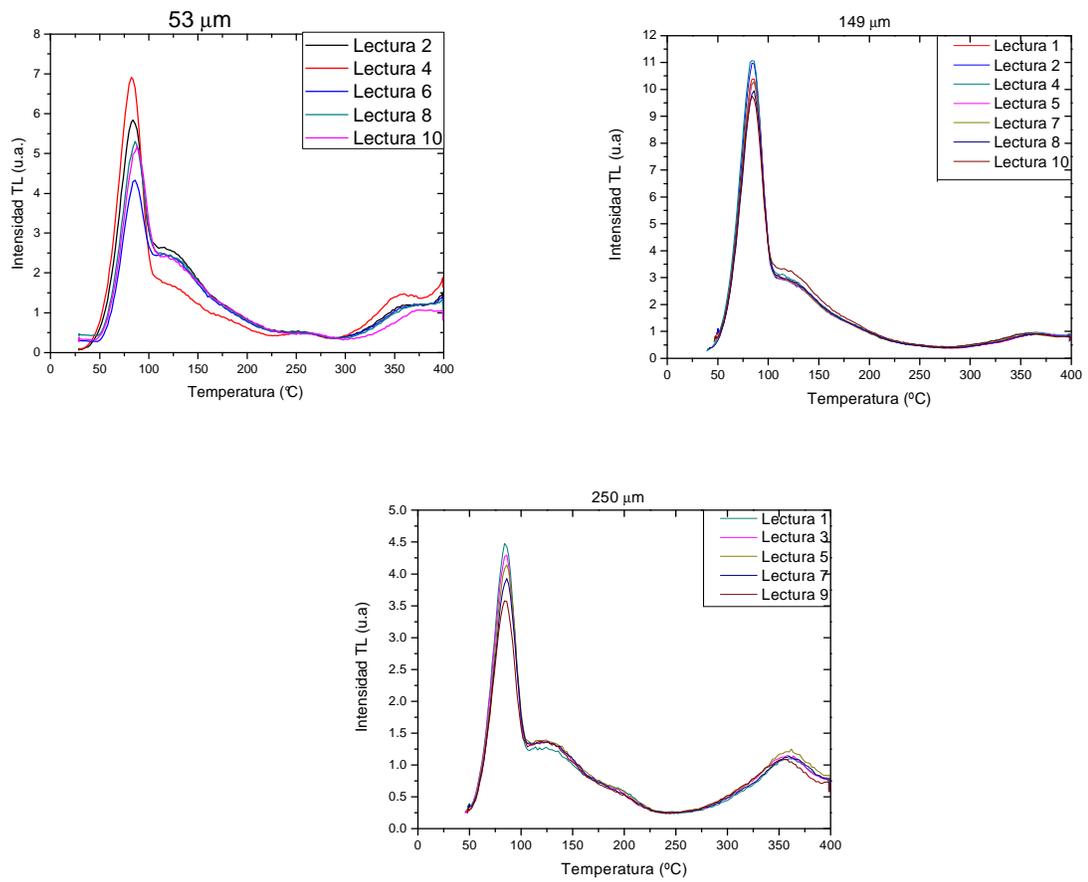


Figura 3.13. Curvas de brillo de los poliminerales de clavo (53,149 y 250 μm) irradiados a 20 Gy.

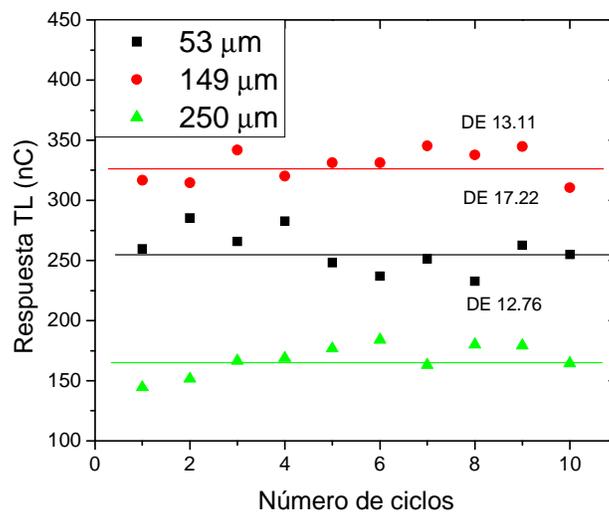


Figura 3.14. Reproducibilidad de la respuesta TL a 20 Gy de los poliminerales de clavo (53,149 y 250 μm).

De acuerdo a las mediciones de TL obtenidas se observa que la desviación estándar (D.E.) de los datos es grande para los tres tamaños de partícula; sin embargo los poliminerales de 250 μm fueron los que presentaron mejor reproducibilidad de los datos. A pesar de las re-irradiaciones de las muestras no hubo una pérdida de la señal alta, lo que indica que los poliminerales son estables ante varios ciclos de irradiación; característica deseable en materiales para detección de dosis de irradiación en alimentos. Este comportamiento encontrado es atribuido a la presencia del cuarzo en las muestras poliminerales del clavo de olor.

Capítulo 4. Conclusiones

La fracción inorgánica, es decir, los poliminerales separados del clavo (*Syzygium aromaticum*), se identificó por DRX. Se encontró al cuarzo como el mineral principal, cuya estructura policristalina presentó propiedades termoluminiscentes cuando fue expuesto a distintas dosis de radiación gamma.

Los poliminerales de clavo exhibieron curvas de brillo a partir de 0.5 Gy y hasta 10 kGy, mostrando que son útiles para el estudio de información radiológica en procesos de sanitización del alimento, o en escenarios de irradiación.

Cuando los poliminerales de 53, 149 y 250 μm , fueron irradiados a dosis bajas (0.5-400 Gy) se obtuvieron curvas de brillo claras y bien definidas. Se observaron claramente 4 picos termoluminiscentes (TL) en los tres tamaños de partícula, cuyas posiciones de temperatura máxima también fueron muy similares entre sí.

La respuesta lineal del material en función de la dosis, se observó entre 0.5 a 30 Gy, en los tres tamaños de partícula, lo cual puede ayudar a realizar mediciones de dosis o dosimetría en ese intervalo para alimentos irradiados, y también permitiría realizar una curva de calibración del sitio de irradiación de muestras.

Tanto a dosis bajas, como a dosis altas (0.5 a 10 kGy), se encontraron en los tres tamaños de partícula, tres picos TL que se localizan a temperaturas cercanas de 100, 200 y 300 $^{\circ}\text{C}$; los cuales corresponden a la presencia del cuarzo en las muestras de polimineral (Engin, 2007; Gastélum et al., 2002; Correcher et al., 1998). También se observó que a mayor tamaño de partícula del polimineral, había un incremento en la intensidad termoluminiscente (TL) de los picos. Este comportamiento posiblemente está relacionado con la propiedad de “sensibilidad” cuando es expuesto a la radiación, es decir, que responde sensiblemente a cambios del llenado de trampas. Cuando se agrega más dosis para poblar las trampas, el pico de menor temperatura conocido como “el pico de 110 $^{\circ}\text{C}$ ” se vuelve inestable e inicia la transferencia de cargas para poblar

otros subniveles y favorece con ello la recombinación aumentando la intensidad termoluminiscente de los picos TL. Esa propiedad ha sido de importancia en cuarzos de distintos orígenes; sintéticos, ríos, volcanes, etc. Actualmente, hay varios modelos propuestos para explicar tal comportamiento referido, que depende sensiblemente de tratamientos térmicos y de las dosis (Kitis et al., 2006; Charitidis et al., 2004; Rendell et al., 1994; Koul et al., 2010).

Gracias al papel que juega el pico de menor temperatura, el cuarzo ha sido utilizado por diversos autores para datación arqueológica, pruebas de autenticidad de objetos, etc. (Galli et al., 2006; Itoh et al., 2001).

A dosis altas, no existe prácticamente un amplio comportamiento lineal de la respuesta TL, y se encontró que los poliminerales de 53 μm presentaron linealidad en dosis menores a 4 kGy; mientras que en los de 149 μm fue a dosis menores de 6 kGy. Por último los poliminerales de 250 μm tuvieron una región lineal solo en el intervalo de 2 a 8 kGy.

Este comportamiento, similar a otros materiales, hace pensar que tienen un uso limitado en la linealidad de la dosis-respuesta TL cuando la especie es expuesta a dosis altas de radiación gamma. Las regiones de saturación rápida que ocurren a dosis altas, exhiben nuevamente que el cuarzo encontrado en los poliminerales de clavo pueden investigarse con mayor detalle todavía. Pero su respuesta es lineal hasta la dosis de 30 Gy.

En cuanto a la identificación termoluminiscente de las muestras, al realizar la comparación entre los valores de intensidad TL de los poliminerales irradiados y aquellos sin irradiar, se determinó que el clavo utilizado (tal como se había adquirido en el mercado), presentaba un fondo muy alto respecto de una segunda lectura TL de las muestras. En las muestras sin irradiar, se notó que en sus curvas de brillo estaba un máximo TL hacia altas temperaturas (338, 334, 352 $^{\circ}\text{C}$, para 53, 149 y 250 μm , respectivamente), situación que indicaría que posiblemente existiría una dosis geológica en el polimineral o bien una señal TL remanente de un tratamiento previo antes de su venta en el mercado mexicano.

Para probar la detección del fenómeno TL en las muestras de poliminerales del clavo, éstas se irradiaron a dosis variables en el laboratorio y se determinaron si habían sido o no irradiadas. Para decidir si las muestras habían sido irradiadas, se utilizó el criterio del límite de detección, en el cual el valor de RTL_{irrad}/RTL_{blanco} mayor a 1 indica una irradiación segura para los tres tamaños de partícula, y el límite se ubicó en 20 Gy.

Se puede decir que el fenómeno de termoluminiscencia, sí permite detectar a la especia expuesta a radiación ionizante. Este fenómeno podría utilizarse como control de identificación en muestreos de especias y condimentos que se comercializan en el mercado mexicano.

La importancia de saber si un alimento fue irradiado o no, está en el hecho de evitar una re-irradiación del producto a dosis altas que podría cambiar sus propiedades sensoriales, pues las dosis son acumulativas en cuanto al efecto sobre las propiedades del alimento.

Aún cuando no se pueda concluir que la especia de clavo brasileño estaba previamente irradiada para su sanitización, se observa que en México es necesario que se apruebe y se de cumplimiento a los requerimientos de normas o su modificación por expertos del área de alimentos.

El proyecto de Norma Oficial (PROY-NOM-051-SCFI/SSA1-2009), sugería adherir un logotipo de radura o declarar que el alimento fue procesado por radiación ionizante. Sin embargo, esta modificación no se mantuvo en la norma oficial. Cabe señalar que en el caso del clavo, se adquirió en el mercado sin ostentar ninguna etiqueta que indicara que la especia había sido irradiada en el país de origen (Brasil) o en México. Esto constituye legalmente una falta de declaración e intención de ocultar información al consumidor mexicano.

Dado que el alimento presentó fondos muy altos, y que se ubicaron hacia regiones de alta temperatura de las curvas de brillo, fue necesario indagar sobre el efecto del almacenamiento a temperatura ambiente, la estructura compleja de las curvas de brillo encontradas, calcular el parámetro de la

energía de activación E , es decir, la energía necesaria para que ocurra la liberación de la carga de su trampa responsable de las emisiones TL. También se evaluó el efecto de la exposición de las muestras poliminerales ante la luz UV y determinar los periodos de detección TL, además de analizar el efecto sobre el primer pico TL de 100°C.

Cuando las muestras fueron almacenadas a temperatura ambiente, se observó que la pérdida o fading de las señales TL fue importante, de hasta 80% del valor de la intensidad inicial.

Se observó que las estructuras de las curvas de brillo se modificaron conforme aumentó el tiempo de almacenamiento, así el primer pico (82-86°C) desapareció a las 24 horas, mientras que el segundo pico (114-120°C) presentó un desplazamiento hacia temperaturas más elevadas.

Estos datos indican que el almacenamiento a temperatura ambiente (fading) permite observar la existencia de varios picos que no se observan en las curvas de brillo experimentales.

Sin embargo, todavía faltaría estudiar las estructuras de las curvas de brillo, es decir, conforme pasa el tiempo de almacenamiento, determinar los subniveles que retienen a las cargas del primer pico TL, los cuales se vuelven inestables a temperatura ambiente provocando una modificación de la distribución de los picos de TL. Cada pico corresponde a un tipo de trampa, por lo que las curvas TL de las emisiones del clavo a distintas dosis están compuestas por diversos máximos TL que corresponden a determinados tipos de trampa que no son sencillos de determinar completamente (Favalli et al., 2006).

También, la estructura de las curvas de brillo de los poliminerales de 53 y 149 μm se mostró compleja durante los experimentos.

Esto se debió a la posible heterogeneidad de los tamaños de partícula que conformaron las muestras y por la posible presencia a nivel de traza de otros minerales que normalmente acompañan al cuarzo, tales como el feldespatosódico-cálcico y/o potásico (Engin, 2007; Kitis et al., 2005; Correcher et al., 1998), que se han observado en muestras de pimienta negra, chile guajillo

mexicano y paprika europea. Tales trazas o impurezas pueden generar subniveles de energía capaces de retener cargas y poblar estados metaestables que bajo la posterior excitación con calor darían lugar a recombinaciones que generen picos en donde normalmente no los hay en las curvas de brillo.

Dada la complejidad de la estructura de las curvas de brillo encontradas, se realizó el experimento de lecturas de temperatura máxima (T_m) en función de la temperatura de paro (T_{stop}), como un primer intento por conocer la cantidad de picos TL asociados a los tipos de trampas,

El método de T_m - T_{stop} permitió detectar más picos en las curvas de brillo de los poliminerales de clavo irradiados a 20 Gy. Se observó que algunas de las mesetas obtenidas en la relación T_m - T_{stop} corresponden a los picos TL de las curvas de brillo, hubo otras que indican la presencia del pico, pero no fueron claras en las curvas de brillo experimentales. Esto debido a la probable distribución continua de trampas (Favalli et al., 2006; Furetta & Cruz-Zaragoza, 2007) que están poblando el gap del polimineral.

De los datos de T_m - T_{stop} , se eligieron las temperaturas de 55-295°C para corroborar más claramente la existencia de los picos en la curva de brillo envolvente. Se lograron observar al menos siete picos TL (86, 118-121, 136-138, 160-190, 218, 245 y 302 °C) que estarían asociados a la curva obtenida con el método T_m - T_{stop} .

Se puede concluir, que las curvas de brillo de los poliminerales de clavo son de estructura compleja y requerirían de un modelo matemático para determinar todos los picos que las componen, así como sus posiciones de temperatura máxima en las curvas de brillo envolvente. Este último trabajo está fuera del alcance de esta tesis, por lo que sería deseable desarrollarlo como estudio a futuro.

Se realizó el cálculo del valor de la energía de activación E por medio del Método de Levantamiento Inicial (IRM, por sus siglas en inglés). Se consideraron los datos de las curvas experimentales de los tres tamaños de partícula irradiados a 20 Gy, y se logró determinar la energía de activación

tomando en cuenta solo el primer pico de las curvas de brillo, ubicado entre 80 y 82 °C.

Los valores de la energía de activación (E) estuvieron entre 0.89-0.92 eV, el mayor valor fue para los poliminerales de 250 μm , y que entonces tendrían las trampas más profundas respecto de los otros tamaños. Ello implica que el tamaño de partícula es importante para la detección TL de los alimentos irradiados, como se había mostrado en muestras de poliminerales de chile guajillo y orégano de origen mexicano (Teuffer Zúñiga, 2005).

Mientras que al considerar el blanqueo térmico, utilizando los datos experimentales de la T_m - T_{stop} , los valores de E fueron pequeños, esto debido a que las curvas de brillo “deconvolucionadas” por el blanqueo térmico fueron muy anchas y los picos no estaban bien definidos, por lo que el método IRM no es el adecuado. El valor de E estuvo entre 0.28-0.94 eV, el valor mayor correspondió al primer pico TL ubicado en 359.15K (86°C) del polimineral de tamaño de 149 μm , similar al valor de E del tamaño de 250 μm calculado previamente.

Esta información también se relaciona con la estabilidad de las señales TL ante el efecto de la luz UV y el almacenamiento a temperatura ambiente, probando que el tamaño de 250 μm al tener las trampas más profundas es que el presenta mayor estabilidad y con ello menos pérdida de las señales TL, lo cual podría recomendarse a utilizarse en detección cuando las muestras estuvieran almacenadas por largo tiempo.

Para evaluar el comportamiento de la pérdida de la señal TL por efecto de la exposición a la luz ultravioleta (UV), los poliminerales en los tres tamaños de partícula se irradiaron a 20 Gy, y se expusieron a dos fuentes diferentes de luz UV; una lámpara de mercurio y otra de deuterio.

La disminución de la señal TL fue más evidente y continua con la lámpara de mercurio, esto se debió principalmente a la longitud de onda de esta radiación e intensidad mayores que la de deuterio. La excitación solamente con deuterio se notó menos eficiente para la liberación de los electrones de las trampas, mostrándose un comportamiento poco claro en la disminución de las curvas de

brillo. La mayor pérdida de la señal TL se observó para los poliminerales de 53 μm (86%), con la lámpara de mercurio hasta por 4 horas continuas de iluminación.

Conforme fue aumentando el tamaño de partícula el decaimiento fue menor, teniendo 85 % para 149 μm y 63 % para 250 μm con el tiempo de exposición antes mencionado.

Cuando los poliminerales fueron expuestos a la lámpara de deuterio, la pérdida de la señal fue menos consistente, y en los tres tamaños hubo un incremento de la misma para periodos de tiempos iniciales de exposición seguidos posteriormente de un decaimiento más apreciable.

El tamaño que mejor respuesta presentó ante la exposición a la luz UV de la lámpara de deuterio fue el de 149 μm , ya que su pérdida de la señal fue más gradual.

Otra de las observaciones fue que con la excitación de la luz UV, en las curvas de brillo se regeneraban señales TL, en especial se obtuvieron curvas de brillo que incluían el pico de alta temperatura entre 334-354 $^{\circ}\text{C}$, mismo que se había observado en las muestras blanco o de referencia sin irradiar. Es decir, que habría cierto grado de fototransferencia de cargas de niveles menos profundos a niveles más profundos.

Esto indica que a una dosis baja (20 Gy) pero con excitación UV es posible transferir cargas a los subniveles más profundos o de alta temperatura para que se vayan poblando y obtener los picos TL asociados a las trampas profundas. Hornyak y colaboradores (Hornyak et al., 1992), habían observado un pico en 375 $^{\circ}\text{C}$ en el cuarzo, mientras que en las muestras de clavo se observó hacia 352 $^{\circ}\text{C}$, por lo que es un pico interesante ante de estudiar pues involucra el fenómeno de fototransferencia de cargas entre subniveles.

En cuanto al periodo de detección de la especie irradiada, tanto en condiciones de almacenamiento como en presencia de luz UV fue siempre posible detectarla. El periodo en condiciones de almacenamiento en oscuridad fue de hasta 60 días en que todavía las señales TL fueron bien detectadas con una pérdida o fading entre 70-80%, la menor pérdida correspondió al tamaño de

partícula de 250 μm , por lo que es un buen tamaño de partícula para la detección si se deseara hacer un control de detección del alimento irradiado empaquetado y en condiciones de almacenamiento. El mismo tamaño de partícula, 250 μm , presentó menor pérdida (62%) de la señal TL inicial cuando se expusieron las muestras a la luz UV, mientras los otros tamaños la pérdida TL fue de 84-86% de las señales iniciales de 20 Gy. No se observó un claro comportamiento de pérdida TL (entre 12-47%) de las muestras poliminerales cuando fueron expuestas a la lámpara de deuterio hasta por 4 horas, muy probablemente debido a que la fuente de luz no tenía la suficiente intensidad para provocar la recombinación que se obtuvo con la lámpara intensa de mercurio. Esto es, que tanto para el fading como bajo luz UV a menor tamaño de partícula hubo mayor pérdida de la señal.

Dado que se habían evaluado las propiedades de fading y pérdida de las señales TL con UV, se evaluó también la propiedad dosimétrica de reproducibilidad de las señales TL de las muestras poliminerales del clavo.

Se encontró que los tres tamaños de partícula presentaron valores de desviación estándar altos, sin embargo se estableció que los poliminerales de clavo son estables ante varios ciclos de irradiación, lo cual indica que son confiables aunque en mayor medida lo es el tamaño de 250 μm .

Finalmente podemos decir que el fenómeno TL permite detectar a los alimentos irradiados. El compuesto que conforma al polimineral del clavo de olor de origen brasileño es esencialmente cuarzo. Este presentó estructuras de curvas de brillo complejas que son necesarias estudiarlas más. Que aún las muestras ionizadas por radiación y expuestas a diferentes temperaturas como las de Tm-Tstop, a almacenamiento oscuro, y ante luz UV, se pueden detectar por el fenómeno TL.

Esta Tesis aclara, que es posible realizar investigación básica enfocada hacia las propiedades termoluminiscentes del cuarzo y también la identificación de los alimentos sanitizados como una aplicación en la industria alimentaria.

APÉNDICE A

Muestras de 53 μm empleadas para el estudio de dosis bajas y altas

Muestra	Dosis	Temperatura máxima ($^{\circ}\text{C}$)				Lectura TL (nC)
		1 $^{\circ}$ pico	2 $^{\circ}$ pico	3 $^{\circ}$ pico	4 $^{\circ}$ pico	
A	5 Gy	82	-	-	-	16.00
B	10 Gy	86	-	-	-	64.17
B	15 Gy	84	-	178	-	102.6
B	20 Gy	82	-	182	-	130.6
B	25 Gy	84	122	186	-	180.1
B	30 Gy	84	122	180	254	227.6
B	35 Gy	82	122	180	254	262.3
B	50 Gy	82	-	-	260	446.0
B	100 Gy	86	124	-	258	691.0
B	125 Gy	86	120	184	254	939.0
B	200 Gy	86	122	180	254	923.7
B	300 Gy	-	118	178	246	1494.0
B	350 Gy	-	120	184	248	1575.0
B	400 Gy	-	122	-	254	2064.0
C	500 Gy	80	-	-	-	3184.0
D	1000 Gy	98	-	-	-	4670.0
D	2000 Gy	100	-	-	-	8847.0
D	3000 Gy	102	-	-	-	1220.0
D	4000 Gy	102	-	-	-	14790.0
D	5000 Gy	108	-	-	-	16890.0
D	7000 Gy	102	-	212	-	19800.0
D	9000 Gy	106	-	206	-	22260.0
D	10000 Gy	102	-	204	-	28930.0

Muestras de 149 μm empleadas para el estudio de dosis bajas y altas

Muestra	Dosis	Temperatura máxima ($^{\circ}\text{C}$)				Lectura TL (nC)
		1 ^o pico	2 ^o pico	3 ^o pico	4 ^o pico	
A	5 Gy	76	-	-	-	38.51
A	10 Gy	80	-	-	-	66.38
B	15 Gy	84	-	184	-	82.82
A	20 Gy	80	-	180	-	116.6
A	25 Gy	82	-	174	-	141.8
A	30 Gy	86	-	182	308	152.3
B	35 Gy	82	-	184	308	140.5
A	100 Gy	90	-	182	302	516.0
A	125 Gy	-	108	182	302	613.0
A	150 Gy	-	112	180	302	751.6
A	200 Gy	-	110	176	300	908.2
A	250 Gy	-	112	180	300	1112.0
A	300 Gy	-	114	180	300	1364.0
A	400 Gy	-	118	174	300	1724.0
C	500 Gy	92	-	-	318	5439.0
C	1000 Gy	-	100	-	304	9283.0
C	2000 Gy	-	104	-	312	15350.0
D	4000 Gy	-	100	210	314	22150.0
D	5000 Gy	-	102	210	302	25060.0
D	6000 Gy	-	98	204	300	27640.0
D	7000 Gy	-	100	206	312	28200.0
D	9000 Gy	-	104	208	314	34190.0
D	10000 Gy	-	102	208	310	38940.0

Muestras de 250 μm empleadas para el estudio de dosis bajas y altas

Muestra	Dosis	Temperatura máxima ($^{\circ}\text{C}$)				Lectura TL (nC)
		1 $^{\circ}$ pico	2 $^{\circ}$ pico	3 $^{\circ}$ pico	4 $^{\circ}$ pico	
A	5 Gy	80	-	-	-	31.80
B	10 Gy	82	-	-	-	53.99
B	15 Gy	82	-	184	-	78.49
B	20 Gy	82	-	186	-	93.77
B	25 Gy	82	-	184	262	123.2
B	30 Gy	82	-	182	266	143.6
B	35 Gy	86	-	186	268	163.6
A	50 Gy	82	-	182	258	175.3
B	100 Gy	86	118	180	256	333.8
A	125 Gy	86	116	184	260	390.2
A	200 Gy	84	114	178	250	508.6
B	300 Gy	88	114	180	254	489.5
B	350 Gy	-	116	176	248	804.1
A	400 Gy	90	112	182	256	1063.0
D	500 Gy	88	-	-	-	1719.0
D	1000 Gy	-	102	-	-	2894.0
D	2000 Gy	-	108	206	-	5719.0
C	4000 Gy	-	108	212	348	11660.0
D	5000 Gy	-	110	210	342	16350.0
D	6000 Gy	-	108	206	336	20450.0
D	8000 Gy	-	110	206	334	26360.0
D	9000 Gy	-	116	212	336	34370.0
D	10000 Gy	-	114	208	336	37310.0

APÉNDICE B

Datos de las muestras utilizadas para el estudio de la reproducibilidad

	Muestra	Dosis	Temperatura máxima (°C)			Lectura TL (nC)
			1º pico	2º pico	3º pico	
53 µm	N	20 Gy	82	-	254	259.5
	N	20 Gy	84	-	254	285.3
	M	20 Gy	84	116	252	265.8
	I	20 Gy	90	-	-	282.7
	J	20 Gy	86	118	254	248.3
	M	20 Gy	88	118	252	236.8
	M	20 Gy	86	112	252	251.4
	M	20 Gy	86	116	252	232.8
	H	20 Gy	86	120	254	262.5
	E	20 Gy	82	116	252	255.1
149 µm	N	20 Gy	86	122	364	316.6
	N	20 Gy	84	114	354	314.6
	N	20 Gy	84	116	360	342.0
	N	20 Gy	86	118	366	320.2
	N	20 Gy	86	112	364	331.3
	N	20 Gy	86	116	366	331.2
	N	20 Gy	84	114	364	345.4
	H	20 Gy	86	114	366	337.7
	N	20 Gy	84	118	364	344.8
	H	20 Gy	86	116	354	310.6
250 µm	M	20 Gy	84	124	348	144.6
	M	20 Gy	84	120	350	151.7
	M	20 Gy	84	122	346	166.6
	M	20 Gy	84	118	352	168.8
	M	20 Gy	86	120	360	176.8
	M	20 Gy	86	124	362	184.1
	H	20 Gy	84	114	350	163.3
	M	20 Gy	86	122	358	180.2
	M	20 Gy	84	114	360	179.4
	K	20 Gy	86	120	356	164.5

APÉNDICE C

Datos de las muestras utilizadas para el blanqueamiento térmico

53 μm	Lectura ref	Lectura 55°C	Lectura 80°C	Lectura 135°C	Lectura 185°C
Dosis	20 Gy	20Gy	20 Gy	20 Gy	20 Gy
Lectura TL (nC)	259.5	182.8	122.4	79.19	75.90
Tmax (°C)	82	118	136	190	245

53 μm	Lectura ref	Lectura 55°C	Lectura 80°C	Lectura 105°C	Lectura 160°C	Lectura 295°C
Dosis	20 Gy	20Gy	20 Gy	20 Gy	20 Gy	20 Gy
Lectura TL (nC)	429.6	366.8	301.1	239.9	161.0	138.6
Tmax (°C)	86	121	138	160	218	302

APÉNDICE D

Tarjeta ASTM para identificación del cuarzo

5-0490 MINOR CORRECTION

d	3.34	4.26	1.82	4.26	SiO ₂					
I/I ₁	100	35	17	35	SILICON IV OXIDE			ALPHA QUARTZ		
Rad. CuKα ₁	λ 1.5405	Filter Ni		d Å	I/I ₁	hkl	d Å	I/I ₁	hkl	
Dia.	Cut-off	Coll.		4.26	35	100	1.228	2	220	
I/I ₁	G.C. DIFFRACTOMETER		d corr. abs.?	3.343	100	101	1.1997	5	213	
Ref.	SWANSON AND FUYAT, NBS CIRCULAR 539, Vol. III (1953)				2.458	12	110	1.1973	2	221
				2.282	12	102	1.1838	4	114	
				2.237	6	111	1.1802	4	310	
Sys.	HEXAGONAL		S.G. D ₆ ⁴ - P ₃ , 21	2.128	9	200	1.1530	2	311	
a	4.913	b	5.405	A	1.980	6	201	1.1408	<1	204
c		β	γ	Z 3	1.817	17	112	1.1144	<1	303
Ref.	Ibid.				1.801	<1	003	1.0816	4	312
				1.672	7	202	1.0636	1	400	
ε _a	n _o 1.544 y 1.553		Sign +	1.659	3	103	1.0477	2	105	
XV	D _x 2.647 mp		Color	1.608	<1	210	1.0437	2	401	
Ref.	Ibid.				1.541	15	211	1.0346	2	214
				1.453	3	113	1.0149	2	223	
				1.418	<1	300	0.9896	2	402, 115	
				1.382	7	212	.9872	2	313	
				1.375	11	203	.9781	<1	304	
				1.372	9	301	.9762	1	320	
				1.288	3	104	.9607	2	321	
				1.256	4	302	.9285	<1	410	
REPLACES	1-0649, 2-0458, 2-0459, 2-0471, 3-0419, 3-0427, 3-0444									

1919

Explicación del formato de la tarjeta:

	1a	1b	1c	1d	7		8			
	2a	2b	2c	2d						
3										
4										
5										
6										
							9			

1a, 1b, 1c: Contienen distancias interplanares correspondientes a las tres líneas más intensas del difractograma correspondiente, escogidas en el intervalo 2θ de $0-90^\circ$

1d: Distancia interplanar (\AA) más grande encontrada para el compuesto

2a, 2b, 2c: Contiene las intensidades (I/I_d) de las líneas mencionadas en los espacios 1a, 1b, 1c y 1d referidas a la línea más intensa que se toma como valor 100

3:

Rad se refiere a la fuente de rayos X utilizada para la difracción

λ se refiere a la longitud de rayos X utilizada para la difracción en Angstroms

Filter es el filtro metálico utilizado

Use mono, indica el uso o no del monocromador

Dia es el diámetro de cámara utilizada

Ref es la referencia bibliográfica de los datos que aparecen en los espacios 3 y 9

4:

Sys es sistema cristalográfico al cual pertenece la muestra

SG es el grupo espacial de simetría

a_0 , b_0 y c_0 son los parámetros de red

α , β y γ son ángulos interaxiales

Z es el número de unidades moleculares por celda unidad

Dx es la densidad calculada a partir de medidas de rayos X

Ref es la fuente o referencia de los datos que aparecen en el apartado 4

V es el volumen de la celda unidad

5:

Índices de refracción n_e , n_w y n_γ signo óptico y ángulo $2V$ del compuesto

D es la densidad medida

m_p es el punto de fusión

Color es el color observado en un microscopio con iluminación normal

H es la dureza

6:

Suele contener información adicional relativa a composición química de la muestra, origen, temperatura de descomposición (DT), temperatura a la cual el difractograma se realizó

7:

Fórmula química y nombre de la muestra

8: Tipo de cuarzo.

9: [hkl] Son los índices de Miller que indican las direcciones de los planos en el cristal.

REFERENCIAS

Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Hojas informativas de plaguicidas. Estados Unidos, 18 abril del 2006.

http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_toxfaqs.html (22/04/2010)

Aitken M.J. An introduction to optical dating. (Oxford: Oxford Science Publications), 1998. Chapter 1, Chapter 4

Alberti A., U. Corda, P. Fuochi, E. Bortolin, A. Calicchia, S. Onori. Light – induced fading of PSL signal from irradiated herbs and spices. Radiation Physics and Chemistry **76** (2007) 1455-1458

ANTEPROYECTO de Norma Oficial Mexicana PROY-NOM-051-SCFI/SSA1-2009, Especificaciones generales de etiquetado para alimentos y bebidas no alcohólicas preenvasados- Información comercial y sanitaria. (México: Diario Oficial de la Federación), 2009

Anuario estadístico de comercio exterior de los Estados Unidos Mexicanos. 2007 (julio-dic). Ed.2008. Exportación. Dólares. INEGI

http://www.inegi.gob.mx/prod_serv/contenidos/espanol/bvinegi/productos/continuas/economicas/exterior/jul-dic2008/anuario_exportaciones_d%F3lares1.pdf (10/02/2009)

Azaroff. L.V; Donahue,R.J. Laboratory experiments in X Ray Crystallography. Mc. Graw-Hill. New York, 1970.

Birol Engin. Thermoluminescence parameters and kinetics of irradiated inorganic dust collected from black peppers. Food Control 18 (2007) 243-250

Calderón T. La irradiación de alimentos. Principios, realidades y perspectivas de futuro. (España: Mc Graw Hill), 2000

Correcher Virgilio, José L. Muñiz, José M Gómez-Ros. Dose dependence and fading effect of the thermoluminescence signals in γ -irradiated paprika. J. Sci. Food Agric **76** (1998) 149-155

Cruz Zaragoza, E. "La irradiación de alimentos en otros países y en México". María de la Paz Ramos Lara, coordinadora. Experiencia Mexicana en Aceleradores de Partículas. (México: Siglo XXI Editores) 2004.

E. Cruz-Zaragoza, C. Furetta, G. Kitis, C. Teuffer, M. Barboza-Flores. Oregano and Paprika spices: their thermoluminescent characteristics for food irradiation dose assessment. American Journal of Food and Technology **1**(1)(2006), 66-77

E. Cruz-Zaragoza, B. Ruiz-Gurrola, C. Wachter, T. Flores Espinosa, M. Barboza-Flores. *Gamma radiation effects in Coriander (Coriander sativum L) for consumption in Mexico*. Revista Mexicana de Física, enviado Abril 26, 2010

Charitidis, C., G. Kitis, C. Furetta, S. Charalambous. Superlinearity of synthetic quartz: dependence on the firing temperature. Nuclear Instruments and Methods B **168** (2004) 404.

Deer W.A., R.A. Howie, J. Zussman, An Introduction to the Rock-Forming Minerals. [(Harlow, England: Pearson Prentice Hall, 2nd edition) 1992.

Derache R. Toxicología y Seguridad de los Alimentos. Ediciones Omega S.A. España (1990) 249-292

Ehlermann D. A. E. The RADURA-terminology and food irradiation. Food Control. Vienna (2008)

FAOSTAT | © FAO Dirección de Estadística 2009. Producción de clavo
<http://faostat.fao.org/site/567/DesktopDefault.aspx?PageID=567#ancor>
(26/01/2009)

Favalli A., C. Furetta, E. Cruz-Zaragoza, A. Reyes. Computerized glow curve deconvolution of thermoluminescent emission from polyminerals of Jamaica Mexican flower. *Radiation Effects & Defects in Solids* **161**(10) (2006), 591-602

Fomento de Nutrición y Salud, A.C. Sistema Mexicano de Alimentos Equivalentes. 2ª ed. México. 2008. Pp. 67

Furetta C. *Handbook of Thermoluminescence*. (Singapore: World Scientific), 2003.

Furetta C., E. Cruz-Zaragoza. Thermoluminescent (TL) trap characteristics in irradiated oregano herb. *Radiation Effects & Defects in Solids* **162**(5) (2007), 373-377

Galli, A., M. Martini, C. Montanari, L. Panzeri, E. Sibila. TL of fine-grain samples from quartz-rich archaeological ceramics: dosimetry using the 110 and 210°C TL peaks. *Radiation Measurements* **41** (2006) 1009.

Garlick, G.F.J., A.F. Gibson. The electron trap mechanism of luminescence in sulphide and silicate phosphors. *Proc. Roy. Soc. A* **60** (1948) 574-590

Gastélum S., I. Osuna, R. Meléndrez, E. Cruz-Zaragoza, V. Chernov, T. Calderón. *Radiation Protection Dosimetry* **101** (2002) 137-140

Gerhardt U. *Espicias y condimentos*. Editorial Acribia, Zaragoza España (1975) 93-100

Hornyak W.F., Reuven Chen, Alan Franklin. Thermoluminescence characteristics of the 375 °C electron trap in quartz. *Physical Review* **B 46** (13) (1992) 8036-8049

IAEA (International Atomic Energy Agency). *Facts about Food Irradiation*. (Vienna: IAEA), 3 -44, 1999

Itoh N., D. Stoneham, A.M. Stoneham. The predose effect in thermoluminescent dosimetry. *J. Phys.: Condensed Matter* 13 (2001) 2201.

K.A. Hirneisen, E.P. Black, J.L. Cascarino, V.R. Fino, D.G. Hoover, K.E. Kniel. Viral inactivation in Food: A review of traditional and novel food-processing technologies. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* 9, 3-20 (2010)

Kitis G., E. Cruz-Zaragoza, C. Furetta. Thermoluminescence properties of Chile Guajillo (paprika) Mexicano. *Applied Radiation and Isotopes* 63 (2005), 247-254.

Kitis, G., V. Pagonis, R. Chen, G.S. Polymeris. A Comprehensive comparative study of the pre-dose effect for three quartz crystals of different origins. *Radiation Protection Dosimetry* 119 (1-4) (2006) 438.

Kittel C. *Introducción a la física del estado sólido.* (España: Editorial Reverté, S.A., 3ª edición), 1993. 35-37

Koul, D.K., G.S. Polymeris, N.C. Tsirliganis, G. Kitis. Possibility of pure thermal sensitization in the pre-dose mechanism of the 110°C TL peak of quartz. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 268 (2010) 493-498.

Martínez Sosa Marco Antonio. El cultivo de las plantas aromáticas como alternativa de recuperación de suelos pobres. *Frutihorticultura. Cuenca rural.* Jueves 06.12.2007

<http://www.cuencarural.com/frutihorticultura/aromaticas/el-cultivo-de-las-plantas-aromaticas-como-alternativa-de-recuperacion-de-suelos-pobres/>
(accesado 28/01/2009)

McKeever S.W.S. Analysis of complex thermoluminescence glow-curves. *Physica status solidi A* **62** (1980), 331-339

Ministerio da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Comissão Executiva do Plano da Lavoura (CEPLAC). Cravo-Da-Índia <http://www.ceplac.gov.br/radar/cravo.htm> (accesado 18/02/2009)

Molins, R. Irradiación de los alimentos. Principios y aplicaciones. (Zaragoza España: Editorial Acribia, S.A), 2004

Montiel Espinoza Lizbeth. Tesis de licenciatura en química de alimentos: Caracterización termoluminiscente e influencia de dosis altas en pimentón rojo (*Capsicum annum L.*) irradiado. (México: Facultad de Química UNAM), 2008

Navarrete M, L. Cabrera. Introducción al estudio de los radioisótopos. (México: Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, 2ª edición), 1993.

NORMA GENERAL DEL CODEX PARA LOS ALIMENTOS IRRADIADOS.CODEX STAN 106-1983, REV. 1-2003 (Roma), 2003

Rendell, H.M., P.D. Townsend, R.A.Wood, B.J. Luff. Thermal treatment and emission spectra of TL from quartz. Radiation Measurements 23 (1994) 441.

Satin M. La irradiación de los alimentos. (Zaragoza España: Editorial Acribia, S.A.), 2000

Syzygium aromaticum. Wikipedia, la enciclopedia libre. Página modificada el 22 de enero del 2009. http://es.wikipedia.org/wiki/Clavo_de_olor (accesado 26/01/2009)

Tainter D. Especies y aromatizantes alimentarios. (Zaragoza España: Editorial Acribia, S.A), 1996

Teuffer Zúñiga Claudia A. Tesis de licenciatura en química de alimentos: Dependencia termoluminiscente con el tamaño de partícula en alimentos ionizados por radiación. (México: Facultad de Química UNAM), 2005

Torres Pérez Alejandra, Monsivais Vilchis María Guadalupe. Tesis de licenciatura en química de alimentos: Detección y comportamiento termoluminiscente de hierbabuena (*Mentha sativa L.*) y manzanilla (*Matricaria chamomilla*) ionizadas a bajas y altas dosis por radiación gamma. (México: Facultad de Química UNAM), 2006

United Nations Environment Programme (UNEP). The Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer. (2000)