



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**DETECCIÓN TERMOLUMINISCENTE Y FOTOLUMINISCENTE
DE LA FRACCIÓN INORGÁNICA IRRADIADA DE LA
YERBA MATE (*Ilex paraguariensis*).**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

QUÍMICA DE ALIMENTOS

P R E S E N T A :

DAFNE RAMOS CÓRDOBA



MÉXICO, D.F.

2014



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: Profesor: Juan Manuel Navarrete Tejero
VOCAL: Profesor: Sofía Guillermina Burillo Amezcua
SECRETARIO: Profesor: Epifanio Cruz Zaragoza
1er. SUPLENTE: Profesor: María Trinidad Martínez Castillo
2° SUPLENTE: Profesor: Fabiola González Olgúin

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

Dr. Epifanio Cruz Zaragoza
Asesor

Dafne Ramos Córdoba
Sustentante

AGRADECIMIENTOS

Ante todo a **Dios** por darme fe, confianza y poner en mi camino obstáculos que me han ayudado para aprender y crecer.

A la **UNAM**, por darme los conocimientos, permitirme crecer como individuo y ser parte de su comunidad desde el **CCH-A**, la **Facultad de Química** y en el **ICN**, no hay nada más gratificante que haber sido parte de esas instituciones.

Al Dr. **Epifanio Cruz Zaragoza** por darme la oportunidad de trabajar en su unidad, su apoyo y conocimiento para realizar esta tesis.

Al Maestro **Benjamín Leal**, por su tiempo y colaboración en las irradiaciones y por su peculiar alegría.

Al Físico **Francisco García**, por la ayuda en las irradiaciones para mi trabajo experimental, su amistad, sugerencias, sabiduría, solución a mis dudas, todas las charlas que me brindó y toda su ayuda académica y personal. De todo corazón ¡Mil gracias!

Al Proyecto PAPIIT-DGAPA UNAM (IN115814-3) por el apoyo de beca en esta tesis.

DEDICATORIAS

A **Patricia Córdoba** y **Jesus Ramos**, por sus regaños, palabras, amor, apoyo incondicional, sabiduría, confianza, paciencia, todos los momentos felices y los no tanto y simplemente por la fortuna que tengo de que ustedes sean mis padres. ¡Gracias por todo! ¡Los amo!

A mi bisabuela **Salud**, a mis abuelitos, **Graciela Armenta†**, **Rosalinda Rodríguez** y **Luis Córdoba**.

A todos mis **tíos** y **tías**, **primas** y **primos**, en especial a **Edwin**. Cada uno de ustedes ha aportado algo positivo desde que era una pequeña criatura y eso me ha forjado para ser lo que soy ahora.

A **Laura**, **Kenia**, **Yamila**, **Atzin**, **Arimelek**, **Víctor** y **Jesus**: por sus palabras de ánimo y apoyo, ser parte de mi vida y llegar en el momento exacto. A todos ustedes, gracias por todas las risas, la confianza, ayuda y lo más importante de todo: su amistad.

Por último y no por eso menos importante, si no todo lo contrario, a mi tutor **Blas Flores**, que me hizo poner los pies en la tierra con la frase “Siempre habrá tiempos peores” y me ha ayudado desde que era un “polluelo” en la facultad, su amistad, su contagiosa alegría, sus charlas y su conocimiento. ¡Muchísimas gracias Maestro!

ÍNDICE

	Página
RESUMEN	1
OBJETIVOS	3
CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES	
1.1 Generalidades de la Yerba Mate	4
1.1.1 Especificaciones físicas, químicas y sensoriales	6
1.1.2 Usos de la Yerba Mate	9
1.1.3 Producción	10
1.2 Poliminerales en los alimentos	12
1.2.1 Clasificación de los Minerales	14
1.2.2 Defectos en un sólido	15
1.2.3 Identificación de Minerales	17
1.3 Radiación	18
1.3.1 Radiación ionizante	19
1.3.2 Cobalto-60 (^{60}Co)	21
1.3.3 Unidad de radiación y definiciones	21
1.3.4 Efectos biológicos de la radiación	22
1.4 Irradiación en los Alimentos	22
1.4.1 Legislación y Normatividad	24
1.5 Métodos de detección de alimentos irradiados	27
1.5.1 Termoluminiscencia y Fotoluminiscencia	29
1.6 Dosimetría	31
1.6.1 Otros sistemas dosimétricos	34
1.6.2 Selección del sistema dosimétrico	35
CAPÍTULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	
2.1 Materiales y Reactivos	36
2.2 Dosimetría	37
2.3 Separación de Poliminerales	37
2.4 Preparación de muestras	38

2.5	Irradiación de las muestras a dosis bajas y altas	38
2.5.1	Determinación de curvas de brillo	40
2.5.2	Reproducibilidad	41
2.5.3	Decaimiento de la señal o Fading	41
2.6	Método T_m-T_{Stop}	41
2.7	Efecto de Luz Verde en los poliminerales	42
2.8	Fotoluminiscencia	42
CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS		
3.1	Dosimetría	43
3.2	Rendimiento de Poliminerales de la Yerba Mate	44
3.3	Caracterización de los Poliminerales de la Yerba Mate	44
3.4	Comportamiento Termoluminiscente del Mate	46
3.5	Límite de detección	49
3.6	Reproducibilidad de las señales TL	52
3.7	Decaimiento de la señal TL de la Yerba Mate durante almacenamiento	53
3.8	Método T_m-T_{Stop} .	57
3.9	Efecto de Luz Verde en la Yerba Mate	58
3.10	Comportamiento Fotoluminiscente en la Yerba Mate	61
CONCLUSIONES		66
REFERENCIAS		69

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1.1 Diagrama de proceso de la Yerba Mate.	10
Figura 1.2 Principales países de destino de la producción mundial	12
Figura 1.3 Espectro electromagnético en la naturaleza	19
Figura 1.4 Trayectorias seguidas por las tres radiaciones	20
Figura 1.5 Poder de penetración de la radiación	20
Figura 1.6 Símbolo de Radura, Símbolo internacional de los alimentos irradiados	27
Figura 2.1 A) Irradiador Gammabeam 651PT alberca profunda, fuentes ^{60}Co y esquema de posición donde se colocan las muestras	39
Figura 2.2 Irradiador Autoblindado con Plomo Gammacell-200 ^{60}Co	40
Figura 3.1 Dosimetría a 110 cm de altura, relación lineal de la dosis en función del tiempo	44
Figura 3.2 a) Micrografía SEM de los poliminerales de 74 μm separados de la Yerba Mate, b) Acercamiento a los granos de forma regulares compuestos de cuarzo y feldespato	45-46
Figura 3.3 Curvas de brillo, Muestra "A" y Muestra "B" 74 μm . Dosis bajas	47
Figura 3.4 Curvas de brillo, Muestra "A" y Muestra "B" 74 μm . Dosis altas	47
Figura 3.5 Dosis-Respuesta con región Lineal, A) Dosis Bajas. B) Dosis Altas	49
Figura 3.6 Fondos de muestras sin irradiar A) Dosis Bajas. B) Dosis Altas	51
Figura 3.7 Promedio de Reproducibilidad. A) Dosis Bajas. B) Dosis Altas	53
Figura 3.8 Fading; Curvas de Brillo: A) y B) Dosis bajas, C) y D) Dosis Altas. Decaimiento Promedio de la Respuesta TL E) dosis bajas y F) dosis Alta. Tamaño de partícula 74 μm	56

Figura 3.9	Curvas de Brillo y su relación T_m - T_{stop} A) Muestra C. B) Muestra D	58
Figura 3.10	Curvas de brillo de UV-verde. A) Muestra A. B) Muestra C	59
Figura 3.11	Tiempo de exposición-Respuesta (promedio), región lineal y toda la región de respuesta de la muestra expuesta a luz UV-verde	60
Figura 3.12	Datos de reproducibilidad del Mate con luz UV-verde con 15min de exposición	61
Figura 3.13	Emisión PSL de Yerba Mate. Cuentas por ciclo en función del tiempo, las líneas continuas indican el umbral de la detección PSL	63
Figura 3.14	Cuenta Final en función de la Dosis (0-500 Gy)	64
Figura 3.15	Reproducibilidad de PSL para la Yerba Mate. Las líneas continuas indican el umbral de detección	65

LISTA DE TABLAS

	Página	
Tabla 1.1	Taxonomía de la Yerba Mate	5
Tabla 1.2	Composición química de la Yerba Mate sobre 100g de muestra	8
Tabla 1.3	Clasificación de los Silicatos	15
Tabla 1.4	Categorías de dosis y aplicaciones generales	24
Tabla 2.1	Materiales, reactivos y equipos utilizados	36
Tabla 2.2	Tratamiento de la Yerba Mate para separación de Poliminerales	37
Tabla 2.3	Condiciones de la muestra para detección Fotoluminiscente	42
Tabla 3.1	Resultados de Dosimetría	43
Tabla 3.2	Límite de detección para dosis Bajas (Gammacell)	50
Tabla 3.3	Límite de detección para dosis Altas (Gammabeam)	50
Tabla 3.4	Porcentaje de pérdida de señal para Yerba Mate 74µm. Dosis Bajas y Altas	54
Tabla 3.5	Resultados de las muestras en PSL	62

RESUMEN

En esta tesis se analizan resultados de la propiedad de termoluminiscencia (TL) de la fracción inorgánica de la Yerba Mate (*Ilex paraguariensis*) comercial importada en México desde Argentina. Se propone una metodología para la separación de la fracción inorgánica polimineral, con la que se obtiene un buen rendimiento. Por medio de Microscopía Electrónica de Barrido de los poliminerales obtenidos se identificó la composición mineral.

Se hizo la selección de tamaño de grano de 74 μm para mejor uniformidad de los tamaños y cierto control de las emisiones TL de las muestras.

Las muestras poliminerales fueron expuestas a radiación gamma de ^{60}Co a dosis entre 0.5 a 50 Gy y también a dosis altas (50-5000 Gy). Inicialmente se obtuvieron señales de fondo y de la respuesta termoluminiscente (TL) de las muestras. Se efectuó medidas de la reproducibilidad de las señales a dosis baja y alta (8 Gy y 50 Gy). Se analizó el decaimiento (fading) de la señal TL, para evaluar la estabilidad de las señales y simular un almacenamiento de las muestras hasta dos meses. Se determinó la dosis mínima detectable por TL del Mate irradiado.

Se realizó estimulación fotoluminiscente (PSL) a las muestras irradiadas con dosis de 1 a 500 Gy con el fin de determinar el límite de detección usando este método PSL. Se comparan ambos resultados de límites de TL y PSL.

Se usó luz ultravioleta (UV) verde para excitar a las muestras y se obtuvieron las curvas de brillo correspondientes entre intervalos de tiempo de 5 a 60 minutos, indicando que los poliminerales del Mate son sensibles a la excitación UV. Esta evidencia por primera vez observada en una fracción inorgánica de alimento, muestra una buena respuesta TL como propiedad de material dosimétrico. Como dato adicional, se realizó la reproducibilidad de las señales TL con UV a exposiciones de 15 min, indicando que son señales reproducibles.

Los resultados de la tesis muestran que las curvas de brillo TL de la fracción polimineral de la Yerba Mate, tiene una estructura compleja, es decir, está

conformada por varios picos TL. Para mejor análisis de las curvas de brillo, se realizó el experimento de T_M-T_{Stop} a la dosis de 1700 Gy en el irradiador Gammabeam 651PT. Se determinaron los valores de la energía de activación y el factor de frecuencia que están relacionados a las trampas metaestables de los defectos para electrones generados durante la ionización de la fracción inorgánica irradiada del alimento.

Los resultados contribuyen a comprender el comportamiento del Mate irradiado, así como las características TL y PSL del polimineral, los cuales podrían utilizarse en la detección de esta Yerba importada que actualmente se consume en México.

La muestra polimineral se identificó por medio de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS), se encontró que se trata de feldespato cálcico principalmente con cuarzo mezclado.

Para determinar la dosis adecuada se llevó a cabo la dosimetría del irradiador semi-industrial Gammabeam 651PT, usando la solución de Fricke.

Para la irradiación de las muestras se usaron los irradiadores ^{60}Co Gammacell-200 para lograr las dosis bajas y Gammabeam 651PT de alberca profunda para dosis altas.

Finalmente se concluye que el fenómeno TL es más sensible que el fenómeno PSL para la detección y análisis de la fracción inorgánica de la Yerba Mate. Esta posee muy buenas propiedades luminiscentes y dosimétricas que podrían usarse para la determinación de dosis relativamente bajas y altas.

El trabajo de tesis forma parte de un proyecto amplio y de varios años sobre alimentos irradiados que se desarrolla en la Unidad de Irradiación y Seguridad Radiológica del Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM.

OBJETIVOS

El desarrollo de esta tesis se basó en la siguiente hipótesis principal: De los poliminerales de una especie y su estimulación con calor controlado (termoluminiscencia, TL) o con luz (fotoluminiscencia, PSL), se puede identificar si una muestra fue expuesta a la radiación ionizante, pues su fracción inorgánica debe guardar información en forma de defectos puntuales electrónicos en la red policristalina y bajo estimulación térmica o con luz deberán recombinarse para dar emisión luminiscente.

Los objetivos a lograr son:

- Encontrar una metodología eficaz para separar los poliminerales de Yerba Mate.
- Identificar la composición de la fracción polimineral por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS).
- Analizar por medio del fenómeno de Termoluminiscencia (TL) las señales de los poliminerales, así como el comportamiento dosis-respuesta a dosis bajas (0.5 a 50 Gy) y a dosis altas (50 a 5000 Gy), el límite de detección, la reproducibilidad y la pérdida de la señal (fading) TL a dosis fijas en cierto intervalo de tiempo.
- Analizar la estructura de las curvas de brillo mediante la evaluación del blanqueo térmico parcial y por el método térmico ($T_M - T_{stop}$) para evaluar los picos TL.
- Someter a los poliminerales bajo luz verde.
- Por medio de la estimulación Fotoluminiscente (PSL), identificar a las muestras irradiadas con la mínima dosis impartida, es decir, obtener el límite de detección por PSL.

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES

1.1 GENERALIDADES DE LA YERBA MATE

Este árbol es originario de Sudamérica, crece en la región que abarca la zona límite de los países de Argentina, Brasil y Paraguay.

Antiguamente, los nativos del Noreste Argentino, los Guaraníes, usaban a la Yerba Mate por sus propiedades medicinales y como alimento, la llamaban CAA-MATI; CAA: Planta o Hierba, MATI: derivado de la quichua, calabaza (*Lagenaria vulgaris*), corteza que es utilizada para beber la infusión.

Los Guaraníes, maceraban las hojas y bebían la preparación como un curativo para diversas enfermedades y como elixir que les brindaba fuerza y energía.

A comienzos del siglo XVII los Jesuitas que radicaban en Paraguay, introdujeron el cultivo en algunas reducciones, distribuidas en las regiones de Itapúa (PGY), de Corrientes y Misiones (ARG) y Suroeste Brasileño. Ellos habían descubriendo que solamente germinan aquellas semillas que han pasado por el sistema digestivo de los tucanes. En 1769 con la expulsión de los Jesuitas sobrevino el abandono de los cultivos de Mate y la pérdida del conocimiento de germinación de las semillas.

Medio siglo después, el naturalista Aimé Bonpland, inició los primeros estudios científicos sobre la Yerba Mate, usos y su cultivo. El nombre científico *Ilex paraguariensis* fue dado por el botánico francés Auguste de Sait Hilaire en 1822. Se redescubrió el secreto de la germinación, pero se volvió a perder con la muerte de éstos personajes.

En 1903 se vuelve a descubrir que la germinación de las semillas se daba solo por aquellas que habían pasado por el sistema digestivo de ciertas aves. Por muchos años más la Yerba que se consumía provenía de la selva. La explotación irracional terminó con el recurso que parecía inagotable. Sólo con las plantaciones racionales, los cultivos de Yerba Mate volvieron a resurgir.

La Yerba Mate pertenece a las dicotiledóneas, y el género Ilex que comprende casi toda la familia (175 de las 181 especies) dispersas en Sudamérica [INYM, 2012].

Tabla 1.1 Taxonomía de la Yerba Mate (World Conservation Monitoring Centre, 1998)

<u>Reino</u>	Plantae
<u>División</u>	Tracheophyta
<u>Clase</u>	Magnoliopsida
<u>Orden</u>	Celastrales
<u>Familia</u>	Aquifoliaceae
<u>Género</u>	Ilex
<u>Especie</u>	I. paraguariensis

Morfológicamente, dos variedades de Ilex paraguariensis pueden ser identificadas, Ilex paraguariensis var. paraguariensis e Ilex paraguariensis var. vestita, esta última es densamente pubescente (hoja que presenta una superficie cubierta de pelillos que retienen el rocío matutino) y no es usada industrialmente.

Aparte de estas dos clasificaciones, no se han efectuado hasta el presente, estudios de determinación de variedades de Yerba Mate, tarea por otra parte muy larga y difícil, por la cantidad de recombinaciones genéticas e hibridaciones existentes.

La forma de su hoja es una característica que se usa para efectuar la clasificación, aunque se considera dudoso este método, se ha tomado en cuenta esa única particularidad para distinguirse.

- Latifolia u obtusifolia Martius: La hoja se caracteriza por su forma grande y ancha.
- Longifolia o acutifolia Mart: La hoja es larga y angosta.
- Angustifolia o parvifolia Loesner: Esta es pequeña y ancha, en la zona productora también es conocida como "yerba señorita".

1.1.1 Especificaciones físicas, químicas y sensoriales

La morfología de la Yerba, se divide en dos:

- Externa

En estado silvestre, necesita aproximadamente 30 años para su desarrollo completo alcanzando una altura de hasta 16 metros y un diámetro del tronco de 70 cm. Por razones prácticas y sucesivas podas, se mantiene una altura de 3 a 6 metros, presentando un tronco corto que ramifica a escasa altura del suelo, dando el aspecto de un arbusto.

Sus hojas son uniformes, elípticas y con bordes ligeramente dentados, sus dimensiones varían de 5 a 10 cm de largo y de 2 a 5 cm de ancho. En plena madurez son espesas, duras y brillantes, de color verde más intenso en la cara superior que en la inferior, presentan un corto peciolo de color verde claro y a veces ligeramente rosado. Su nervadura central y secundaria, se destaca por su color amarillo verdoso en la cara superior de la lámina foliar y por ser muy salientes en la cara inferior

Florece en los meses de octubre a diciembre, las flores son pequeñas del tipo racimoso, pequeñas, polígonas, de color blanquecino o pálido verdoso, y en cada racimo puede haber de 40 a 50 flores, después de la fecundación, se desarrollan frutos que consisten en una pequeña baya de 7 mm de diámetro, madura en los meses de enero a marzo, de color azul oscuro o negro violáceo, cuando se seca adquiere el aspecto de una pimienta, contiene de 4 a 8 semillas de color amarillo pálido.

La raíz es color marrón, es de tipo pivotante, con raíces secundarias que se dirigen en el mismo sentido.

- Interna

La epidermis superior de la lámina foliar está formada por células de control poligonales, de ángulos redondeados, con abundantes estrías cuticulares. No presenta nunca estomas.

La epidermis de la cara inferior, también se constituye por células poligonales estriadas, la diferencia es, que presenta dos tipos de estomas; Unos pequeños y abundantes, muy similar a los que se observan en las hojas del Té (*Camellia sinensis*) y otros, de mayor tamaño, muy raros, que suelen ser reveladores de algún tipo de adulterante en el producto elaborado, sometido a análisis.

Debajo de la epidermis superior se encuentran las células *parénquimas empalizadas*, que es el principal tejido que realiza fotosíntesis por lo tanto proporciona alimento a la planta, tiene cloroplastos y muchas vacuolas, no deja espacio extracelular, la morfología de las células es alargada.

Sobre la epidermis inferior se asientan las células parénquimas esponjosas las cuales poseen abundante espacio intercelular lo que le permite realizar intercambio de gases, como dióxido de carbono, de esta forma disminuye la posibilidad de asfixia por exceso de agua, tiene grandes vacuolas y paredes celulares delgadas [Raven, *et al.*, 1992].

En las ramas se observan las siete capas comunes en todas las dicotiledóneas [Valla, 2007].

1. Epidermis con estomas
2. Parénquima clorofílico con algunas fibras esclerénquimas
3. Súber
4. Felodermis
5. Zona generatriz libero leñosa
6. Leña, constituida por vasos y tubos leñosos y parénquima
7. Médula, que halla desarrollada y constituida por células cilíndricas y poliédricas

La semilla presenta tres cambios bien definidos, reforzados por una doble costilla longitudinal de finas fibras y su epispermo surcado por finísimas estrías entrecruzadas en todos los sentidos. Sigue a ésta envoltura exterior esclerénquima, una delgada capa celular interna con resto de un haz de tubos cribosos.

El epispermo interno envuelve a un pequeño endospermo y la radícula germinativa orientada paralelamente al hilo. Constituida así la semilla en un 80% de epispermos y el resto por el endospermo y la radícula, por lo que su germinación resulta muy difícil.

Constitución de la Yerba Mate

La Yerba Mate debe estar compuesta por las hojas de *Ilex paraguariensis*, deben estar ligeramente tostadas y desmenuzadas, con o sin fragmentos de ramas tiernas y peciolos y pedúnculos florales, llamado palo. La proporción de las fracciones de hoja debe ser mínimo 65% y máximo 35% de palo.

Tabla 1.2 Composición química de la Yerba Mate sobre 100g de muestra
(Pagliosa et al.,2010)

Carbohidratos totales	27.20 g	Zinc	3.01 mg
Proteína	13.23 g	Hierro	1.98 mg
Lípidos	7.12 g	Cobre	0.95 mg
Fibra diet. Total	30.81 g	Manganeso	19.29 mg
Cenizas	6.22 g	Calcio	750.04 mg
Cafeína	8.5 mg	Sodio	9.23 mg
Teobromina	2.1 mg	Potasio	1208.13 mg
Vitamina C	5.11 mg	Polifenoles totales	5.00 g/L
Vitamina B1	1.48 mg	Saponinas totales	0.35 g/L
Vitamina B3	1.27 mg	Humedad	Máx. 7.0%
Vitamina B6	0.94 mg	Actividad acuosa (aW)	Máx. 0.6

Las características sensoriales del Mate dependen de la calidad de las hojas y ramas pues éstas contienen la mayoría de ácidos orgánicos y compuestos volátiles. No existe un panel de evaluación sensorial, ni métodos estandarizados para evaluar las propiedades organolépticas, por lo que solo se tienen las características indeseables;

- Color: Tendrá un verde uniforme sin presencia de puntos negros o un verde intenso.
- Sabor: Exento de sabor a humedad o a moho, ni un sabor excesivamente amargo o picante
- Aroma: No debe tener aroma excesivo a humo [SAA009, 2007].

1.1.2 Usos de la Yerba Mate

Es una planta rica en compuestos orgánicos y vitaminas, produce sensación de bienestar, vigor y lucidez intelectual por la presencia de la cafeína. Tiene beneficios antioxidantes, energizantes y antihipercolesterolémicos, es diurética, digestiva y optimiza la absorción nutricional del organismo. A diferencia de otros estimulantes, no interfiere con el sueño; por el contrario, equilibra el ciclo, induciendo un sueño REM cuando es necesario o aumentando el tiempo de permanencia en estados delta (Sueño profundo). También posee propiedades laxantes debido a su contenido en colina [Medin, 2007].

Se consume diariamente por la población infantil y adulta en variadas formas:

- Mate cebado: La forma más popular, y antigua de consumir la Yerba Mate, la cual consiste en agregarla en una bombilla (vaso hecho de calabaza, madera o metal) y adicionar agua o leche a una temperatura de 80°C aproximadamente es decir antes de la ebullición.
- Mate dulce: Procede de igual forma que el Mate cebado, solo se le agrega ¼ de cucharada de azúcar.
- Tereré: En el Paraguay y algunas zonas de Argentina se prepara ya sea "cebándolo" con agua fría, es una excelente forma de hidratarse y refrescarse en verano.
- Mate, cocido: Antiguamente era preparado quemando la Yerba Mate con azúcar, se le agregaba agua y después esta infusión era colada. Actualmente se utilizan saquitos o en versión soluble para preparar la infusión, la diferencia está en la molienda. Puede prepararse en caliente con agua o leche o frío con limón, para lograr un efecto similar al Tereré [INYM, 2012].

1.1.3 Producción

Por el clima subtropical, las lluvias y las cualidades del suelo, la Yerba Mate solo es cultivada en Argentina, Brasil y Paraguay.

El proceso que se lleva a cabo para obtener Yerba Mate se muestra a continuación:



Figura 1.1 Diagrama de proceso de la Yerba Mate

★ Cosecha: Para cosechar las hojas, deberán tener una maduración de 1 a 2 años. El corte de ramas cargadas y hojas debe ser cuidadoso, puede ser manual, semi o mecánica.

★ Traslado y Recepción: La recepción de hoja verde debe ser dentro de las 5hrs desde la cosecha. Su traslado debe evitar la exposición al Sol, aire y polvo.

★ Zapecado: Consiste en la exposición de las hojas a llamas durante un breve período de tiempo, el objetivo desactivar enzimas, perder humedad (40 a 60%) y romper vesículas

★ Secado: Mediante deshidratación, esta fase depende del porcentaje de humedad que se tenga para llegar a un máximo de 7.0%

★ Canchado: Trituración gruesa a la que se somete al Mate seco con el fin de facilitar su embolsado, transporte y estacionamiento. Hay que tomar en cuenta que la Yerba pierde volumen por el proceso de zapecado y secado.

★ Estacionamiento: Es la fase del proceso más importante pues se logra un óptimo grado de color, sabor y aroma. Esta operación puede durar hasta dos años, y consiste en colocar la Yerba canchada en sacos o depósitos con atmósfera controlada.

★ Molienda: En este paso también se lleva a cabo un zarandeo y un mezclado para obtener todos los componentes de la Yerba; hoja fina y gruesa, palo fino y grueso, polvo y goma. Este paso también depende del tipo de producto que se quiera.

★ Envasado y Almacenamiento: El envase primario debe estar limpio para evitar contaminar el producto y tiene que indicar la fecha de envasado. El almacén deberá estar libre de humedad y el producto se coloca sobre tarimas [SAA009, 2007].

En la actualidad en zona productora de Argentina, Brasil y Paraguay, existe una plantación de hierbales en producción de aproximadamente de 3500 km². Siendo Argentina el mayor productor de Yerba Mate del mundo (con un 62% del total), seguida por Brasil (34%) y Paraguay (4%).

La oferta exportable de Yerba Mate es de 80 mil toneladas. Argentina representa el 65% del volumen, aproximadamente 15% del volumen exportable corresponde a Paraguay y el restante a Brasil. Siria es el mayor importador de Yerba Mate en la actualidad, con más del 40% del volumen total; Argentina atiende más del 94% de esta demanda.

Brasil ha exportado históricamente a Uruguay y Chile, ambos importadores de producto elaborado y quienes absorben más del 80% del excedente de producción exportable de Brasil [REDIEX, 2006].

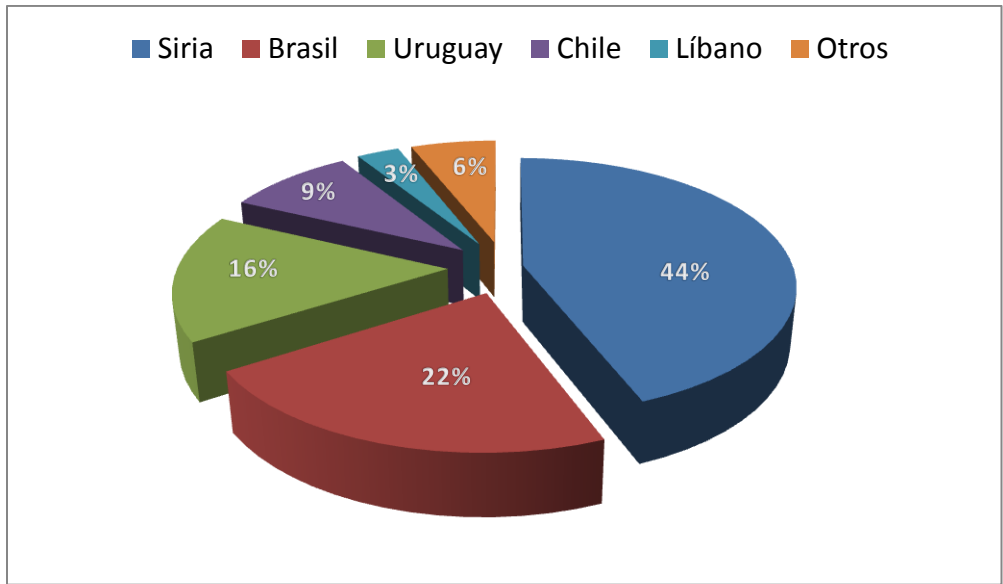


Figura 1.2 Principales países de destino de la producción mundial

1.2 POLIMINERALES EN LOS ALIMENTOS

Cada especia o hierba contiene poliminerales, como el cuarzo y/o feldespatos, que se pueden extraer y proporcionar información radiológica ya sea ambiental o inducida por algún proceso radiológico industrial, controlado e incluso accidental, cada señal obtenida por termoluminiscencia es una huella digital de éstos [Cruz-Zaragoza, *et al.*, 2011; Chernov, *et al.*, 2012].

Los poliminerales se definen como sólidos homogéneos de composición definida pero regularmente no fija, disposición atómica ordenada, indica la existencia estructural de un entramado de átomos o iones ordenados según un modelo geométrico regular, y normalmente formado por un proceso inorgánico natural o sintético.

Los minerales como nutrimentos se pueden encontrar en los alimentos en forma de sales tanto orgánicas como inorgánicas, un ejemplo es el fósforo que puede combinarse con proteínas. Pueden existir dos tipos de minerales, los que son propios o intrínsecos o los que son adicionados en proceso, extrínsecos. Debido a su abundancia en los alimentos, también pueden dividirse en sales, como sodio,

potasio, calcio, magnesio, cloro, sulfatos, fosfatos y/o bicarbonatos y elementos traza.

En este trabajo se define a los poliminerales como todo el conjunto de minerales extraídos de un alimento y de composición fija tales como el feldespato. Su fórmula se puede expresar como K_x , Na_x , o $Ca_x (Si_{3-x}Al_{1+x})O_8$, donde x puede tomar valores de 0 o 1. En tanto el cuarzo SiO_2 en general es un arreglo de iones de Si y oxígeno. Ambos minerales están presentes en diferentes cantidades y tipos en las fracciones poliminerales del alimento, la composición química depende del suelo y ambiente en el que ha estado expuesto el alimento [Hurlbut, 2003; Cruz-Zaragoza, *et al.*, 2012].

Aunque los poliminerales en los alimentos al extraerse, se encuentren en pequeñas cantidades, aproximadamente del orden de miligramos por 50g de muestra, proporcionan información útil cuando se requiere establecer parámetros de un alimento sometido a irradiación. Pues guardan información, por periodo de tiempo relativamente largo, en forma de defectos en su red cristalina y hasta que una excitación logre la recombinación y emisión luminiscente [Gómez Ros, *et al.*, 2006, Cruz-Zaragoza, *et al.*, 2011].

Las redes cristalinas se forman como un patrón de arreglo periódico de iones, y en los compuestos iónicos sus iones están unidos mediante “enlaces”. Estos enlaces o interacción iónica se pueden modelar como “resortes” osciladores, porque se comportan como una onda la cual puede deformarse o no, cuando se incide energía o se pasa corriente un electrón interactúa con los iones de la red cristalina, al estar todos unidos se va transfiriendo energía uno a uno hasta agotar la energía entre los vecinos. Los enlaces, o mejor decir interacción, se van modificando o distorsionando cada uno intentando llegar a su equilibrio. Supongamos que un átomo sufre una atracción esta se moverá hacia esa dirección pero al estar en una red cristalina moverá al que tiene a un lado y así sucesivamente. Cada enlace representado como un resorte buscará volver a su forma original (una energía de restitución y restauración) al volver a su estado original se libera toda la energía pasando por toda la red cristalina.

1.2.1 Clasificación de los Minerales

Los minerales generalmente son clasificados en función de la abundancia de un compuesto o elemento, o sea, su principal componente químico (anión o complejo aniónico) presente en el mineral. Esto es sumamente útil porque la mayoría de los minerales contiene sólo un anión principal. Aunque la nomenclatura no cumpla una regla, se les ha ido nombrando por alguna propiedad física, aspecto químico, lugar donde han sido encontrados o algún personaje relacionado. Se tienen los siguientes:

- I. Sulfuros: Todos aquellos con combinaciones aniónicas del azufre (S), antimonio (Sb), arsénico (As), telurio (Te), con varios cationes metálicos. Comúnmente se explotan industrialmente como la piritita (FeS_2)
- II. Sulfatos: Los sulfatos son minerales formados por la combinación del ion sulfato (SO_4^{2-}) con metales. Entre estos los más comunes son el yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
- III. Óxidos: Es el conjunto de minerales formados por la combinación del oxígeno y varios cationes. Ejemplo, la periclita (MgO)
- IV. Hidróxidos: Contienen un grupo hidroxilo (OH) unido a varios cationes como gibbsita $\text{Al}(\text{OH})_3$
- V. Haluros: Conjunto de minerales formados por la combinación de flúor (F), cloro (Cl), bromo (Br) y yodo (I) con varios cationes. Ejemplo, Fluorita (CaF_2)
- VI. Carbonatos y nitratos: Son los que poseen un complejo aniónico CO_3^{2-} y cationes un ejemplo es la calcita (CaCO_3). Los nitratos son minerales que presentan el complejo aniónico nitrato (NO_3^-) como ejemplo el salitre (NaNO_3)
- VII. Boratos: Presentan el ion borato (BO_3^{3-}). Un ejemplo es el bórax.
- VIII. Fosfatos, arseniatos y vanadatos: Representan un grupo de 240 especies minerales, pero son limitados. Se caracterizan por la presencia de grupos aniónicos PO_x , AsO_x y VO_x , combinados con cationes por ejemplo la apatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{Cl},\text{OH})$)

- IX. Cromatos, tungstenatos y molibdatos: Son un grupo de aniones CrO_x , WO_x , MoO_x , combinados con varios cationes, como la wolframita $(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Mg})\text{WO}_4$
- X. Silicatos: Son los más abundantes en la corteza y están presentes en la mayor parte de las rocas. Representan las combinaciones de silicio (Si) con átomos de oxígeno para formar unidades estructurales. Se clasifican de acuerdo al tipo o unidad estructural que forman las unidades tetraédricas.

Tabla 1.3 Clasificación de los Silicatos

Clasificación	Composición unitaria	Tipo de unidad presente	Mineral
Nesosilicatos	$(\text{Si}_4)^{4-}$	Tetraedros aislados	Olivino
Sorosilicatos	$(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$	Tetraedros dobles	Epidota
Ciclosilicatos	$(\text{Si}_6\text{O}_{18})^{12-}$	Tetraedros cíclicos	Tumalinas
Inosilicatos	$(\text{SiO}_3)^{2-}$ / $(\text{Si}_4\text{O}_{22})^{6-}$	Cadenas simples / dobles	Piroxenos / Anfíboles
Filosilicatos	$(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$	Planos tetraedros	Micas
Tectosilicatos	(SiO_2)	Tetraedros tridimensionales	Cuarzo, Feldespatos

Los minerales comúnmente hallados en los alimentos son los silicatos y en su mayoría Feldespato, que son los más abundantes en la litósfera de la Tierra, son elementos fundamentales de las rocas ígneas y metamórficas. Constituido por alumosilicatos de Na, K, Ca o Ba. Y cuarzo; también es de los minerales más abundantes y constituyente esencial de rocas ígneas, sedimentarias y metamórficas. Su coloración es variada, puede ser blanco, gris, rojo, rosa, amarillo, verde, pardo y negro e incolora, depende de la cantidad de iones, óxidos, impurezas o filtraciones en las cavidades del cuarzo [Díaz, 1976; Calderón, 2000].

1.2.2 Defectos en un sólido cristalino

En un cristal perfecto, todos los átomos están en sus posiciones de red correctas. Sin embargo, un cristal real no es perfecto, es decir siempre tendrá imperfecciones. En algunos cristales, el número de defectos es muy pequeño (menos del 1%) y en otros, grandes concentraciones de defectos como vacancias,

iones ajenos a la red (impurezas o dopantes), iones intersticiales o sustitucionales, pueden estar presentes [Dekker, 1968].

Los cristales reales son invariablemente imperfectos porque la presencia de defectos aumenta a una cierta concentración que lleva a una reducción de energía libre. Si consideramos el efecto de la energía libre en un cristal perfecto y creamos un simple defecto, digamos un sitio catiónico vacante, se requiere un cierto aumento de energía, ΔH , pero causa un considerable incremento de la entropía, ΔS , debido al gran número de posiciones que este defecto puede ocupar, generando la llamada *entropía configuracional* [West, 1999]. Los defectos pueden ser divididos en dos grupos: Defectos estequiométricos, en los cuales la composición de los cristales no cambia por la introducción de defectos; defectos no-estoequiométricos son una consecuencia de un cambio en la composición. Alternativamente la forma y el tamaño del defecto se puede clasificar como:

- I. Defectos puntuales: Envuelven únicamente un átomo o sitio, vacantes o intersticiales (huecos entre átomos), aunque los átomos que rodean el defecto son también perturbados.
- II. Defectos lineales: Como su nombre lo dice son defectos que actúan en dos dimensiones o en fila, como ejemplo las dislocaciones.
- III. Defectos planares: Todas las capas en la estructura del cristal pueden ser defectos
- IV. Defectos tridimensionales: El defecto es muy extensivo o infinito en la estructura cristalina.

El nombre de defectos extensivos se usa para incluir todos los defectos que no son puntuales. Los defectos puntuales pueden dividirse a su vez en:

- a) Defecto Schottky: Es un defecto estequiométrico, un par de lugares vacantes, una vacante aniónica y una vacante catiónica. Para compensar las vacantes debe haber dos átomos adicionales en la superficie del cristal para cada defecto. Las vacantes pueden estar distribuidos de forma aleatoria en el cristal o pueden asociarse en parejas o grupos grandes.

Ellos tienden a asociarse porque llevan una carga efectiva y por lo tanto, las vacantes de cargas opuestas se atraen entre sí. La presencia de defectos, incluso en concentraciones pequeñas, suele afectar a sus propiedades físicas o químicas, por ejemplo en el NaCl, los defectos de Schottky son los responsables de sus propiedades ópticas y eléctricas.

- b) Defecto Frenkel: También es un defecto estequiométrico, envuelve a un átomo desplazado fuera de su posición de red en un sitio intersticial que normalmente está vacío. Las vacantes y huecos son cargadas opuestamente y pueden atraerse entre sí a partir de un par. Estos pares son eléctricamente neutros, pero son dipolares y atraen a otros dipolos de agregados más grandes o grupos.

Las agrupaciones similares a estos pueden actuar como núcleos para la precipitación de fases de diferente composición en cristales no estequiométricos.

Un exceso de defectos, como electrones libres y huecos, puede generarse, deliberadamente, por bombardeo de radiación ionizante a un sólido cristalino. Los portadores de carga migran por el cristal hasta quedar atrapados en las imperfecciones o trampas. Pues una trampa es un defecto capaz de atrapar electrones o huecos. Los átomos pueden ser eliminados de sus sitios de red normal pero la reacción inversa, implica la recombinación de defectos, que generalmente ocurre muy lentamente [West, 1999].

1.2.3 Identificación de minerales

El tipo de mineral que se encuentra en los alimentos está ligado en el tipo, forma e intensidad de las curvas de brillo que se obtienen, por lo tanto es importante identificar los poliminerales (cuarzo y/o feldespato) que se han extraído mediante las técnicas de Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopía de Energía Dispersiva (SEM-EDS).

El Microscopio electrónico de barrido o Scanning Electron Microscopy (SEM), es la mejor técnica para caracterizar materiales orgánicos e inorgánicos. Utiliza un haz

de electrones sobre el mineral dando como resultado electrones dispersos, electrones secundarios y/o rayos X, los cuales son detectados. Una imagen es formada en un tubo de rayos cátodicos por mapeo la intensidad de la señal detectada como función de la posición [Wachtman, 1993]. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. Puede estar equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: el detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (Secondary Electron Image), un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Image), y un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) el cual permite coleccionar Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis cuantitativos y de distribución de elementos en superficies. La detección y medición de la energía permite el análisis elemental y la morfología.

Se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de los distintos materiales. Las principales utilidades del SEM son la alta resolución (~ 1 nm), la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras, las principales características son: muestra sólida conductora. Si la muestra no es conductora, es recubierta con una capa de carbón o una capa delgada de un metal, como el oro, para darle propiedades conductoras a la muestra. De lo contrario, las muestras no conductoras se trabajan en bajo vacío.

1.3 RADIACIÓN

Las ondas electromagnéticas, cubren un intervalo enorme de longitudes de onda y frecuencia, son portadoras de energía y cantidad de movimiento. A diferencia de las ondas mecánicas en una cuerda o las sonoras en un fluido, las ondas electromagnéticas no necesitan un medio material para su propagación, pero se pueden explicar de la misma manera. Debido a este amplio espectro de longitud de onda de radiación y a las diferentes frecuencias se acostumbra clasificar a las

ondas electromagnéticas en diversos grupos como radiofrecuencia, microondas, infrarrojo, luz visible, ultravioleta, rayos X y rayos γ (Fig. 1.3).

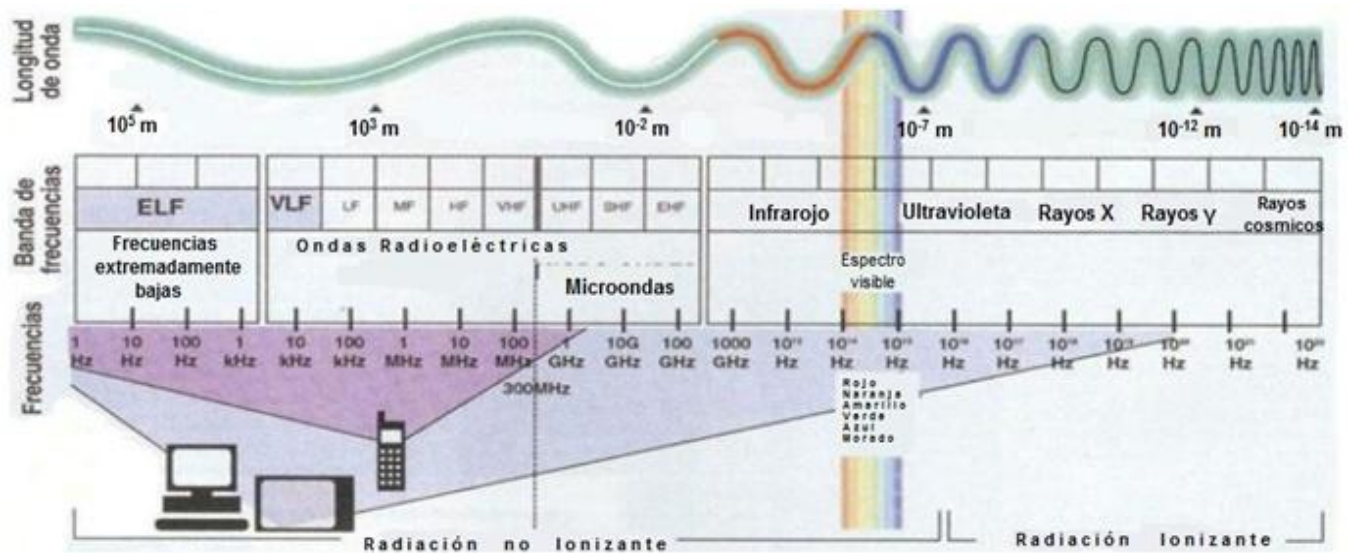


Figura 1.3 Espectro electromagnético en la naturaleza

Las distintas regiones tienen aplicaciones dependiendo de su longitud de onda, por ejemplo, la radiofrecuencia es usada comúnmente para transmitir señales de radio, las microondas normalmente se usa para calentar alimentos, la zona de infrarrojo para mandos a distancia como controles remotos, el espectro visible es lo que nosotros percibimos como “color” en los objetos, el ultravioleta principalmente se usa en el área de la medicina para apenas esterilizar instrumentos o como iluminación, los rayos X son capaces de atravesar cuerpos opacos y de dar una impresión, como lo son las radiografías industriales o médicas, que gracias a su pequeña longitud de onda y alta energía pueden atravesar ciertos materiales. También tenemos a los rayos γ , son usados para esterilizar equipo médico y alimentos con el fin de eliminar insectos y/o bacterias [Urbain, W. M., 1986; Navarrete y Cabrera, 1993].

1.3.1 Radiación ionizante

Puede demostrarse mediante experimentos con un campo magnético (Fig. 1.4) que hay tres tipos de radiación en las emisiones radiactivas de las sustancias naturales. El experimento demuestra la existencia de partículas positivas (rayos α)

con una masa mucho más alta que las partículas negativas (rayos β), así como una radiación sin carga, que sigue un camino rectilíneo (rayos γ) [Navarrete y Cabrera, 1993; Chamizo, *et al.*, 1991].

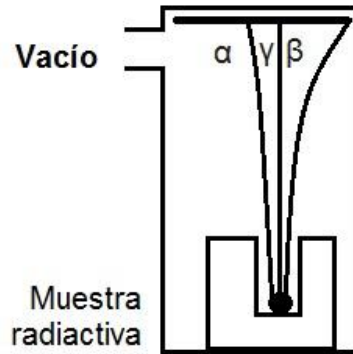


Figura 1.4 Trayectorias seguidas por las tres radiaciones.

Los tres tipos de radiación no son emitidos simultáneamente por todas las muestras radiactivas. Estas partículas tienen diferentes niveles de energía y difieren en su capacidad para penetrar materiales, de tal forma que si se le asigna un valor de 1 al alcance de penetración de las partículas α , las partículas β tendrían un valor de 100 y las partículas γ un valor de 10,000. De manera que la radiación α sólo penetra en las capas superficiales de la piel, los rayos β pueden penetrar hasta tejido vivo del grosor de un dedo y la radiación γ , sólo puede ser interrumpida por materiales muy densos como el plomo, una pared de concreto de 1 metro de espesor o varios cm^3 de agua (Fig. 1.5).

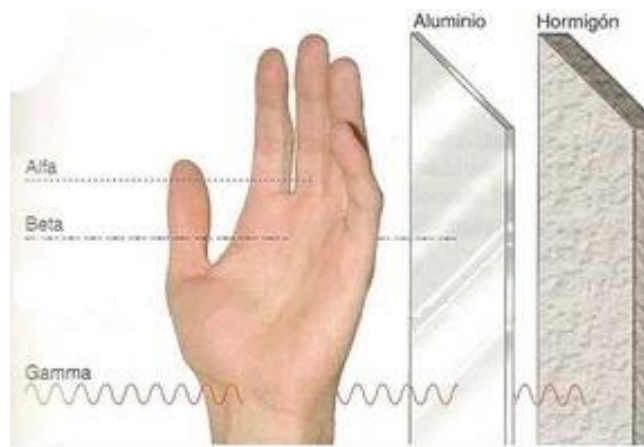


Figura 1.5 Poder de penetración de la radiación en la materia.

1.3.2 Cobalto-60 (^{60}Co)

El Cobalto-60 es la fuente de radiación gamma más usada en la irradiación de los alimentos y en otras industrias. Es un isótopo radiactivo del ^{59}Co , el cual es estable y se obtiene mediante la reacción nuclear: $^{59}\text{Co} + n \rightarrow ^{60}\text{Co} + \gamma$, lo que significa que se expone al ^{59}Co ante un haz de neutrones en un reactor nuclear, donde los átomos cambian su masa en una unidad generándose así el ^{60}Co que emitirá principalmente dos fotones gamma de alta energía, uno de 1.17 MeV y otro de 1.33 MeV, los cuales son muy penetrantes en la materia. El ^{60}Co produce rayos- γ , con una longitud de onda de 10^{-12}m en el espectro electromagnético, lo que significa que tienen una gran penetración en la materia [Navarrete y Cabrera, 1993].

Las fuentes hechas de ^{60}Co son seguras y confiables, deben estar confinadas en un blindaje adecuado ya sea de agua, concreto de alta densidad o recipientes de plomo con paredes muy gruesas para ofrecer al usuario la seguridad que se requiera para evitar la ionización externa y tener seguridad radiológica del trabajador o del público vecino.

La vida media del ^{60}Co es de 5.2 años y su decaimiento gamma es a través de la emisión beta por lo que decae finalmente a ^{60}Ni . Dado el proceso de desintegración natural del isótopo de la fuente radiactiva, se debe actualizar con la razón de dosis, o sea, la rapidez a la cual se recibe la dosis por unidad de tiempo.

1.3.3 Unidad de radiación y definiciones

La cantidad de energía depositada por la radiación en un kilogramo de masa de materia, *dosis absorbida*, su unidad es el Gray (*Gy*) [ICRU, 1980]. Un Gray es equivalente a un Joule por kilogramo (J/kg). El efecto de la *radiación ionizante* es excitar y ionizar, es decir, que las partículas o fotones pierden energía al ir atravesando la materia y arranca electrones más externos y generando iones. Las partículas cargadas interactúan con los electrones del material. La *razón o tasa de dosis* corresponde a la dosis emitida por la fuente por unidad de tiempo, la cual es

muy útil para determinar el tiempo de irradiación de una muestra para lograr cierta dosis.

1.3.4 Efectos biológicos de la radiación

La interacción de la radiación con los organismos vivos es importante para comprender la importancia de irradiar alimentos y que éstos sean estériles e ino cuos aptos para el consumo.

Energías iguales de diferente radiación ocasionan diferentes magnitudes de efecto biológico. Esta variación se describe con un factor llamado Efectividad biológica relativa (EBR) o factor de calidad (FC). Los rayos γ tienen un EBR de 1 (Sv/Gy) aproximadamente, esto depende en alguna medida del tipo de tejido que absorbe la radiación y de la energía de ésta. El efecto biológico se describe como el producto de la dosis absorbida y la EB de la radiación, esta cantidad se llama dosis biológicamente equivalente o dosis equivalente, su unidad para humanos es el Sievert [ICRU, 1980].

Durante el tratamiento de irradiación, las moléculas de ADN pueden sufrir cambios por la alta energía que reciben, rompiéndose partes de la base donde está el código genético y la formación de radicales libres determinan también la sobrevivencia o muerte celular [Urbain, 1986; ICGFI, FAO/IAEA, 1999]. También, como resultado de ello, los microorganismos y parásitos ya no son capaces de reproducirse, quedando estériles, y constituye una ventaja del tratamiento por radiación de los alimentos.

1.4 IRRADIACIÓN DE ALIMENTOS

Cuando se descubrió la radiación ionizante, surgió la idea de aplicaciones y entre ellas las de usar la radiación para la esterilización de alimentos, evitando la putrefacción por microorganismos y daños por insectos o alargar la vida de anaquel, retrasando la maduración por inhibición de enzimas. Las especias y hierbas son contaminadas con altos niveles de bacterias, levaduras y mohos, que crecen en la superficie de la planta y algunos de ellos dentro. Los

microorganismos pueden ser patógenos los cuales causan serios problemas a la salud humana [Calderón, 2000; Molins, 2004; Chmielewski, 2005; Hirneisen, *et al.*, 2010].

La irradiación de los alimentos es un tratamiento físico que consiste en exponer al alimento a una fuente emisora de radiación ionizante (como el ^{60}Co o ^{137}Cs), los fotones gamma pueden atravesar los envases, por lo que es una ventaja muy grande en la industria alimentaria, pues no se necesita re-emplastar o volver a empaquetar el producto. De hecho, se puede irradiar un producto terminado y llevarlo directamente al punto de venta.

El método de irradiación ha sido reconocido por el *CODEX Alimentarius* como una tecnología segura y alternativa, sirve para esterilizar un producto, asegurando su calidad, vida de anaquel y conservando sus propiedades sensoriales. Además controladamente no es peligrosa para el ambiente y el humano, de igual forma sugiere a los gobiernos implementar esta tecnología para descontinuar el uso del óxido de etileno, gas altamente nocivo al ambiente y ha sido prohibido su uso en la industria alimentaria en los países avanzados, y en los países en desarrollo será prohibido definitivamente para el año 2018 por lo que México debe invertir en esta tecnología ya muy pronto para competir en las exportaciones también, además de dar alimentos sanos a su población.

La irradiación puede llevarse a cabo a temperatura ambiente o inferior que garantiza una mejor conservación de los valores nutritivos y las propiedades físico-químicas de los alimentos [Lacroix, *et al.*, 2000; Molins, 2004].

El intervalo habitual para la irradiación de alimentos es desde 50 hasta 10,000 Gy, dependiendo del alimento y del efecto deseado. La finalidad de la irradiación puede ser distinta, y se le clasifica en función de la dosis que se requiere para alcanzar el fin propuesto. Hay tres tipos de aplicaciones generales y categorías de dosis (tabla 1.4) para los alimentos tratados con radiaciones ionizantes con objetivos diferentes [Calderón, 2000]:

1. Radurización: Es el tratamiento que se le da al alimento mediante dosis menores a 1 kGy con la finalidad de inhibir la germinación, retrasar la maduración y la desinfección de insectos.
2. Radicización: Consiste en aplicar radiación ionizante, en dosis de 1 a 10 kGy, con el fin de reducir microorganismos alterantes y patógenos no esporulados y de igual forma retrasar la maduración.
3. Radapertización: Se le administra una dosis de radiación suficiente, de 10 a 50 kGy, para reducir la carga microbiana a niveles de esterilidad

Tabla 1.4 Categorías de dosis y aplicaciones generales

Tipo	Intervalo dosis	Aplicación
Dosis Baja	Hasta 1 kGy	Retardar procesos fisiológicos, como maduración de frutas y vegetales, muerte de insectos, larvas y huevecillos.
Dosis Media	1 a 10 kGy	Reduce patógenos, mohos y levaduras presentes en la superficie o en el interior del alimento y aumento de vida de anaquel.
Dosis Alta	10 a 45 kGy	Esterilización de alimentos, pre-envasados, precocidos y congelados, destrucción de patógenos.

Actualmente ésta técnica de esterilización de alimentos es poco conocida por lo que genera duda, por lo que se tiene que dar a conocer al consumidor que es una práctica segura, que no afecta a la salud, al ambiente y al alimento que se consume, es decir las propiedades sensoriales y funcionales de la mayoría de las especias y hierbas se mantiene en buenas condiciones con dosis entre 7.5-15 kGy [Chmielewski, 2005; Cruz-Zaragoza *et al.*, 2011]. La radiación no cambia ninguna propiedad de los alimentos y es inocuo, mientras que el óxido de etileno y bromuro de metilo son potencialmente cancerígeno y dañan la capa de ozono por lo que están en la lista negra en el Protocolo de Montreal y de Kioto, por lo que su uso ha sido prohibido en los países desarrollados [UNEP, 2000].

1.4.1 Legislación y Normatividad

Como se mencionó en el apartado anterior la irradiación es considerada como uno de los mejores tratamientos para descontaminar especias y hierbas. El problema

principal es que no todos los países aceptan este proceso y los que si lo aceptan requieren de un método para verificar que las especies y hierbas han sido irradiadas [Cruz Zaragoza, 2004; EN 1788, 2001].

En el año de 1980, como resultado de la reunión de los países miembros del IFIP (Proyecto Internacional para la Irradiación de Alimentos formada en 1970 por 24 países), el *CODEX Alimentarius* publicó en 1984: La “*Norma General para los Alimentos Irradiados*” (CODEX STAN 106-1983) la cual menciona condiciones generales de tratamiento y de tecnología, por ejemplo las fuentes emisoras de radiación ionizante, rayos- γ , a partir de ^{60}Co o ^{137}Cs , y el mínimo de dosis absorbida, que es el suficiente para lograr el propósito tecnológico, y el máximo de dosis, el cual no debe exceder los 10 kGy.

También se dio a conocer el “*Código Internacional Recomendado de Prácticas para el Funcionamiento de Instalaciones de Irradiación Utilizadas para el Tratamiento de los Alimentos*” (CAC/RCP 19-1979) con el propósito de establecer principios para el procesamiento de productos alimenticios con radiaciones ionizantes y que la irradiación de alimentos se puede incorporar como parte de un sistema de análisis de peligros y puntos críticos de control (HACCP). Este código identifica las prácticas esenciales que deben aplicarse para lograr un procesamiento de radiación efectiva de los alimentos de una manera que mantenga la calidad y el rendimiento de los productos alimenticios que sean inocuos y aptos para el consumo.

Hasta ahora, se ha aprobado colectivamente en 41 países, la irradiación de más de 60 alimentos distintos [ICGFI, FAO/IAEA, 1999; Chimielewski, 2005; Cruz Zaragoza, 2004], y muchos países han avanzado en los métodos de detección del alimento irradiado, por ejemplo la Comunidad Europea ha adoptado medidas legales a través de su parlamento acuerdos para utilizar métodos físicos como la TL para la detección actual usando su Norma EN 1788 [EN 1788, 2001; MAFF, 1993].

En México no hay una norma oficial actual, existía la “*NORMA OFICIAL MEXICANA, BIENES Y SERVICIOS. IRRADIACION DE ALIMENTOS. DOSIS*

PERMITIDAS EN ALIMENTOS, MATERIAS PRIMAS Y ADITIVOS ALIMENTARIOS” (NOM-033-SSA1-1993), pero el 6 de septiembre de 2005 fue emitida su cancelación en el Diario Oficial de la Federación. El argumento de cancelación ha sido muy cuestionado y argumentaba que “se debe a que se encontró que las dosis que puede aplicarse en nuestro país, no representan un riesgo por sí mismas, lo que ocasiona una salida de divisas, sin aportar condición alguna a la reducción de riesgos sanitarios y que no existe metodología analítica que permita demostrar que un producto ha sido irradiado y arrancaba a los alimentos”. Esto provoca un trato discriminatorio con respecto a otros países en los que se permite la irradiación de materias primas y productos a dosis mayores que las establecidas en aquella Norma Oficial Mexicana. Sin embargo se canceló sin el conocimiento previo de lo que se exponía, puesto que existen métodos para saber si se ha irradiado un alimento e investigaciones que demuestran que el valor nutricional no cambia bajo la irradiación. Aún más, la falta de sanitización de alimentos frescos y secos para exportación se ha venido traduciendo en fuertes pérdidas económicas para productores y empresarios del ramo.

Actualmente se sigue sanitizando por radiación a los alimentos en México, anualmente alcanza 14,000 toneladas y se usa la regulación de la Norma del *CODEX Alimentarius* [Cruz Zaragoza, 2004; ININ, 2013] pero sin sustento legal en la Ley Mexicana.

El comité conjunto FAO/IAEA/WHO de expertos para la irradiación de alimentos (JECFI), ha señalado que no existe razón científica para identificar con una etiqueta a nivel consumidor los alimentos irradiados [WHO, 1994; FAO/OIEA/OMS, 1999]. Sin embargo el comité de etiquetado de la JECFI ha trabajado para lograr una uniformidad del etiquetado con 130 países miembros del CODEX a fin de facilitar el comercio internacional y que el consumidor sea capaz de hacer su elección sin ocultar información [JECFI, FAO/IAEA, 1999].

Los productos ya sea en empaque primario, secundario o terciario deben de tener el símbolo de radura (Fig. 1.6) y con la leyenda “*Tratado con radiación*”, “*Ionizado por radiación*” o “*irradiado*”. En la misma etiqueta se puede incluir algún texto que

explique muy brevemente el propósito de la irradiación los beneficios y/o que no hay ningún riesgo al consumir un alimento irradiado. En algunos países la etiqueta de irradiación se ha convertido en un símbolo de alta calidad para los productos tratados con este proceso. Si los ingredientes irradiados representan el 10% ó más del producto terminado, estos deberán ser incluidos como «irradiados» en la lista de ingredientes.



Figura 1.6 Símbolo de Radura, Símbolo internacional de los alimentos irradiados [Ehlermann, 2008].

1.5 MÉTODOS DE DETECCIÓN DE ALIMENTOS IRRADIADOS

Para determinar si un alimento ha sido irradiado con ^{60}Co y no fue declarado en la etiqueta, se han desarrollado varios métodos que se pueden clasificar en tres categorías básicas, químicos, biológicos y físicos, con el fin de dar a conocer si ha sido expuesto a diferentes dosis de radiación [Cruz-Zaragoza, *et al.*, 2012; EN 1788, 2001]. 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 u la tercera es la medida. Estas etapas consisten en transferencia de energía, almacenamiento de energía mediante el atrapamiento de cargas por los subniveles gap y por último emisión de luz como consecuencia de la recombinación de los defectos. También se deben de considerar algunas características antes de seleccionar un método de detección [Calderón, 2004]:

- Selectividad para detectar ingredientes irradiados mezclados con alimentos no irradiados
- Dependencia del resultado con las variables del proceso: tasa de dosis, temperatura, etc.
- Dependencia con las variables de almacenamiento antes y después de la irradiación
- Precisión y reproducibilidad.

Los métodos actualmente disponibles para identificar alimentos irradiados son los siguientes:

- a. 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 radiación gamma.
 - Análisis de hidrocarburos volátiles
 - Determinación de o-tiroxina
 - Determinación de ciclobutanonas
 - Determinación de carbohidratos
 - Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)
 - Electroforesis de proteínas
 - Determinación de grupos sulfidrilos
- b. Métodos Biológicos y Microbiológicos: Su principal objetivo es encontrar los efectos biológicos que la radiación causa en los insectos y microorganismos, así como su reducción, tratando de utilizar el efecto que se produce en el ADN como posible biomarcador de los alimentos irradiados. Los métodos son:
 - Medida de epifluorescencia
 - ELISA
 - Métodos histoquímicos
 - Resistencia a la oxidación
 - Bacterias resistentes a la radiación y radiosensibilidad

c. Métodos Físicos: Existe una gran cantidad de métodos desarrollados y se dividen en dos tipos.

1) Sólidos

- Resonancia de espín electrónico
- Luminiscencia

2) Sistemas Hidratados

- Medidas de viscosidad
- Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)
- Conductividad eléctrica
- Análisis por difracción de rayos X

No existe un método universal para detectar a los alimentos, los anteriores dependen de las características del alimento. El CODEX, con la norma STAN 231-2001 [FAO, CODEX, 2013] recomienda los métodos de detección a seguir dependiendo del contenido del alimento [MAFF, 1993; Bortolin, *et al.*, 2005].

1.5.1 Termoluminiscencia y Fotoluminiscencia

La termoluminiscencia (TL) y la luminiscencia fotoestimulada (PSL) son métodos físicos confiables, aceptables, de gran precisión y utilizadas comúnmente para especias, frutos secos y frescos. Ambos métodos son específicas de la radiación [MAFF, 1993; Rendell, *et al.*, 1994]. La luminiscencia ocurre cuando los minerales presentes en la fracción inorgánica de la materia prima previamente irradiada son termo o foto estimulados. Durante la irradiación se producen electrones y huecos libres en la estructura del sólido poliminerales. Las cargas (electrones y huecos) son atrapadas por estados metaestables localizados dentro de la banda gap. La carga puede ser retenida por cierto periodo de tiempo dependiendo de la profundidad de la trampa y de la energía de activación asociada a los niveles de captura. Durante la estimulación termoluminiscente o fotoluminiscente las cargas son liberadas por las trampas y se combinan radiativamente en los llamados centros de recombinación emitiendo luz como señal detectable en el equipo utilizado [Mahesh, *et al.*, 1989; Chernov, *et al.*, 2012]. Cabe señalar que cada

especia o hierba contiene poliminerales, como el cuarzo y/o feldespatos, que se pueden extraer y se identifican mediante termoluminiscencia [Cruz-Zaragoza, et al., 2012; Gómez-Ros, et al., 2006; Correcher, et al., 1998] donde los defectos puntuales juegan un papel importante en la emisión TL siempre que hayan sido previamente expuestos a la radiación.

Los minerales expuestos a la radiación ionizante, y estimulados por calor, pueden emitir la TL que consiste en la emisión de luz proveniente de la recombinación de cargas en el gap. Desde 1987 se utilizaba especias y hierbas para identificar a las muestras irradiadas mediante la medición de muestra entera sin separación de la parte inorgánica de la orgánica. Más tarde, se sugirió que las señales se originan principalmente de la fracción mineral inorgánica en lugar de la parte orgánica del alimento. La respuesta TL de estos minerales se obtiene como curvas de brillo que revela el historial de irradiación del alimento. La principal ventaja de utilizarla para la detección de alimentos irradiados es que las señales son estables durante largo tiempo hasta 4 años [Bayram y Delincée, 2004] y los alimentos tratados con dosis incluso menores a 1 Gy también pueden ser detectadas.

Para el análisis fotoluminiscente (PSL) se consideran muestras de alimentos completos, es decir, la parte orgánica y la inorgánica. Los minerales presentes en la muestra cuando son irradiados liberan las cargas libres que estarán atrapados en los subniveles del gap. Estos defectos atrapados se estimulan mediante luz electromagnética de longitud de onda apropiada, es decir, radiación UV en el infrarrojo (IR) que puede provenir de un arreglo de diodos. Al incidir la luz IR sobre la muestra completa, se liberan las cargas retenidas en las trampas metaestables y se tiene la emisión de luz (fotoluminiscencia) que proviene de la recombinación de las cargas en los centros de recombinación luminiscentes y se puede medir con un detector sensible [Sukdeb, et al, 2010]. Es relativamente barato y sólo tarda unos minutos, permitiendo realizar múltiples mediciones, se puede utilizar para la detección rápida de muchos alimentos irradiados incluyendo camarones, especias, condimentos, mariscos [Cruz-Zaragoza, et al, 2012; Cruz-Zaragoza, et al, 2013].

1.6 DOSIMETRÍA

Todo irradiador que utiliza fuentes radiactivas necesita renovarlas periódicamente, para mantener un campo de radiación lo más uniformemente posible en el transcurso del tiempo. Para llevar a cabo el proceso de irradiación, se exponen las muestras por tiempos y posiciones fijas, dependiendo de esta posición se tiene diferentes intensidades de dosis.

Para controlar y determinar la intensidad de dosis conforme el transcurso del tiempo y el decaimiento de ^{60}Co , se lleva a cabo la *dosimetría*, que es la medida de un cambio físico o químico producido en un dosímetro por el paso de la radiación a través de él, dependiendo de la cantidad absorbida, este cambio sirve como una medida de la dosis [Fricke and Hart, 1966; ICRU, 1980]. La dosimetría o sistemas dosimétricos se pueden dividir en dos grupos dependiendo del tipo de cambio provocado por la radiación:

1. Física: Donde la medición es directa, se lleva a cabo por:

Calorimetría, que mide la energía proveniente de la radiación gamma absorbida por un cuerpo que aumenta su temperatura. Requiere un aparato que es complejo, no disponible comercialmente, no es portátil y es lento de operar.

Cámara de Ionización, evalúa la ionización producida en un gas por la radiación. El equipo utilizado puede ser simple, portable y muchas veces es comercialmente disponible.

Dosimetría de estado sólido por termoluminiscencia, donde la mayoría de materiales cristalinos cuando son expuestos a radiación ionizante, absorben la energía en su red cristalina, si posteriormente son calentados la energía almacenada en forma de defectos es liberada como luz (es decir, ocurre la recombinación de los defectos) que es detectada mediante un fotomultiplicador, en unidades de carga.

Dosímetro Fotográfico, las películas fotográficas se constituyen de cristales de haluros de plata (mayormente bromuro de plata) embebidos en gelatina y

propagados uniformemente y finalmente en una base plástica delgada. Como primera aproximación la radiación induce densidad óptica de la película fotográfica, encontrada inicialmente e incrementa linealmente con la exposición de la radiación. Actualmente en desuso pues ya no se fabrican películas fotográficas a partir del año 2013 para esta finalidad.

Detectores de Centelleo, muchos materiales emiten luz cuando son irradiados por radiación ionizante. Algunos de ellos pueden ser inorgánicos, orgánicos o plásticos. La luz puede ser detectada por un tubo fotomultiplicador y como primera aproximación para una radiación ionizante particular, la corriente de salida desde el fotomultiplicador será proporcional a la tasa de absorción de energía en el material detectar.

2. Química: la medición es indirecta, y la dosis de radiación se determina por el cambio químico producido en un sustrato estable, al ser expuesto por la radiación.

Por esta razón son dosímetros secundarios y son usados por su gran conveniencia. La cantidad que miden es la dosis exacta absorbida la cual puede convertirse a dosis absorbida en otros materiales [ASTM, 1984]. Para el cálculo de la dosis (D) se requiere conocer el rendimiento radiolítico (G) de la reacción producida por la radiación; número de moléculas producidas por Joule [Fricke and Hart, 1966]:

$$D = \frac{m_p}{G_p} (Gy)$$

Donde D es la dosis absorbida m_p es el número de moléculas del producto p producidas por la radiación por kg, G_p es el número de moléculas de producto p producidas por Joule.

Se puede relacionar m_p con el número de moléculas producidas por litro del producto p (c_p), conociendo la densidad del medio (ρ) por medio de la relación:

$$m_p = \frac{c_p}{\rho}$$

Si el cambio químico producido por la radiación en el dosímetro, se puede cuantificar por medio de la absorción espectroscópica, utilizando un espectrofotómetro y una longitud de onda. Por lo tanto se utiliza la ley Lambert y Beer para escribir:

$$D.O. = \varepsilon L c_p$$

Donde D.O es la densidad óptica o absorbancia, L es la longitud del camino óptico, ε el coeficiente de extinción molar, c_p el número de moléculas producidas por litro del producto p.

Por lo tanto la dosis absorbida se puede calcular mediante la expresión:

$$D = \frac{D.O.}{\varepsilon L \rho G_p}$$

Donde D dosis absorbida por el dosímetro en Gy, ε el coeficiente de extinción molar en $L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, L es la longitud del camino óptico (que es el grosor de la celda del espectrofotómetro), ρ es la densidad de la solución dosimétrica en kg/L, G_p es el rendimiento radiológico del producto p en mol/J.

Dosímetro de Fricke: Inicialmente H. Fricke lo propuso para rayos X. La reacción fundamental en este dosímetro es la oxidación de una solución ácida de sulfato ferroso a la sal férrica en presencia de oxígeno y bajo la influencia de la radiación. La producción de este ión es prácticamente proporcional a la dosis absorbida por la solución. El rango de dosis en que la solución se comporta como dosímetro es de 40 a 4000 Gy.

Dosímetro de Fricke modificado: Es la variación del dosímetro de Fricke, el cual contiene sulfato cúprico con lo cual se extiende el límite superior de irradiación. En esta solución dosimétrica la oxidación del ión ferroso (Fe^{2+}) en Fe^{3+} se produce principalmente por el ión Cu^{2+} . Con esta variación se puede utilizar la solución como dosímetro para los rayos- γ hasta 5000 Gy.

1.6.1 Otros sistemas Dosimétricos

Varios sistemas dosimétricos se han propuesto, como los contadores Geiger que tienen algunas similitudes con los detectores de centelleo se utilizan en el modo de tasa de recuento de pulsos. Tienen una eficiencia de casi 100% para los rayos β , que son suficientemente energéticos para penetrar la pared del contador y entrar en el volumen sensible del contador. Sin embargo, para los fotones su eficiencia es baja, del orden de 1% ya que sólo responden a fotones absorbidos en la capa delgada de la pared de la cual los electrones expulsados pueden alcanzar el volumen sensible. Su uso está restringido en gran parte por las medidas de protección radiológica. Afortunadamente hay cada vez mejores detectores de radiación en sensibilidad y así como su electrónica actual basados en el estado sólido.

El Silicio puede ser utilizado como una cámara de ionización de estado sólido, su sensibilidad es 10^4 veces más grande que una cámara de ionización "gas-filled". Un factor de aproximadamente 10^3 proviene de la relación de densidades y otro orden de magnitud proviene de la energía por par electrón-hueco en el silicio irradiado por los fotones o electrones siendo sólo 2,68 eV a 300 K en comparación con 33,8 eV para el aire. El silicio es similar al hueso en sus interacciones con los fotones, pero su potencia de frenado para los electrones en relación con la del agua varía poco con la energía, y por lo tanto puede tener más aplicación como un dosímetro de electrones de alta energía.

La absorción ultravioleta de plásticos, ha sido aplicada a dosimetría, pues se observó que el color de varios polímeros, como el polimetil metacrilato y el tereftalato de polietileno cambiaban con la irradiación. Estos polímeros son una coincidencia cercana a materiales de interés biológico, dosimétricamente hablando, y son de valor en la medición de dosis absorbidas grandes, que son requeridas para la esterilización de materiales.

Las cámaras de vacío, cámaras de ionización de la que se ha eliminado el gas, pueden medir altas tasas de dosis absorbida y pulsos de radiación grandes. La

corriente que pasa a través de dichas cámaras surge, no de ionización, sino de una emisión de electrones de baja energía de los electrodos de la cámara.

1.6.2 Selección del sistema dosimétrico

Hay que tener en cuenta algunos criterios para seleccionar un sistema dosimétrico:

- ✓ Si se requiere un método absoluto
- ✓ Exactitud y precisión, linealidad de la respuesta con la dosis
- ✓ Si se requiere una tasa de dosis absorbida o una tasa de dosis total absorbida
- ✓ Si se requiere una lectura inmediata, reproducibilidad de la respuesta
- ✓ Intervalo de la dosis absorbida, independencia de la razón de dosis
- ✓ Intervalo de la tasa de la dosis absorbida a medir
- ✓ Tipo y energía de la radiación a medir
- ✓ Que el dosímetro coincida con el medio lo mejor posible
- ✓ Tamaño de detector requerida
- ✓ Resolución espacial necesaria
- ✓ Conveniencia
- ✓ Costo
- ✓ Resistencia en el uso

A menudo, la aplicación de uno o dos de estos criterios limita gravemente la elección del sistema y su costo puede ser alto. Por lo tanto si se requiere un método absoluto, sólo calorimetría o un método de ionización es aplicable. En general, la tasa de dosis absorbida pone menos restricciones en la elección de los sistemas dosimétricos.

También aquellos sistemas en que requieren altas dosis absorbidas son poco probables que sean elegidos para la medición de bajas tasas de dosis absorbidas, incluso si, en principio, podrían ser utilizados, debido al tiempo necesario para una medición [Raymond, 1992].

CAPÍTULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe el desarrollo experimental que se llevó a cabo para la Yerba Mate (*Ilex paraguariensis*). La extracción de poliminerales, la dosimetría e irradiación, detección luminiscente, UV-Verde, fading, reproducibilidad, y medidas de T_M-T_{stop} para el análisis de las propiedades luminiscentes.

2.1 MATERIALES Y REACTIVOS

Se utilizó un lote de 1000 g de Yerba Mate importada (*Ilex paraguariensis*) con palo, marca “TARAGÜI”, cosechada y elaborada por establecimiento *Las Marías*, Corrientes, Argentina.

Tabla 2.1 Materiales, reactivos y equipos utilizados.

Materiales	Equipos	Reactivos
<ul style="list-style-type: none"> • Vaso de precipitado 1000 mL • Vaso de precipitado 50 mL • Probeta 500 mL • Agitador magnético • Espátula • Pipetas Pasteur • Vidrio de reloj • Piseta • Tubos de ensayo 100x10 mm • Discos de aluminio de 6mm • Pinzas • Cajas Petri de 50 mm • Celda de cuarzo • Tamiz malla 74 μm 	<ul style="list-style-type: none"> • Balanza analítica OHAUS N10330 • Parrilla eléctrica con agitación magnética • Irradiador autoblindado Gammcell-200 ^{60}Co • Irradiador Gammabeam 651PT alberca profunda ^{60}Co • Equipo termoluminiscente Harshaw modelo TLD 3500 • Equipo fotoluminiscente SURRC PPSL Irradiated Food Screening System • Lámpara UV verde • Mufra Thermolyme 47900 • Espectrofotómetro UV-Vis Agilent 8453 	<ul style="list-style-type: none"> • Agua bidestilada • Etanol • Peróxido de hidrógeno al 30% (H_2O_2) • Ácido Clorhídrico al 37% (HCl) • Grasa de siliconas SCO

2.2 DOSIMETRÍA

Antes de irradiar las muestras poliminerales, es necesario realizar la dosimetría de los irradiadores a utilizar. Para determinar la razón de dosis, se utilizó el dosímetro químico de la solución de Fricke. Se pesó 0.1002 g de NaCl y 0.1 g de $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, que se disolvieron en agua tridestilada y desionizada, y por último se agregó 21.5 mL de H_2SO_4 para aforar y se dejó reposar en un cuarto oscuro para su utilización.

Esta solución se colocó en tubos de ensaye de 16x150 mm forrados con papel aluminio. Cada tubo fue colocado a distintos intervalos de tiempo (1.5, 3, 6, 9, 12 y 15 min) sobre la cara del irradiador Gammabeam 651PT. Después de irradiar se colocó solución en una celda de cuarzo de 1 cm y se leyó en el espectrofotómetro UV-Vis Agilent 8453 en la región de 304 nm, ya que es la longitud de onda de absorción de los iones Fe^{3+} en la solución de Fricke.

2.3 SEPARACIÓN DE POLIMINERALES

Para llevar a cabo la extracción de los poliminerales de la Yerba Mate y encontrar un método de extracción adecuado, se pesaron 4 muestras de 30 g cada una, se colocaron en un vaso de precipitado de 1000 mL y se sometieron a los siguientes tratamientos (Tabla 2.2).

Tabla 2.2 Tratamiento de la Yerba Mate para separación de Poliminerales

Muestra	Tratamiento
1	500 mL mezcla Etanol-Agua bidestilada (7:3) y agitación constante por 24 h
2	500 mL mezcla Etanol-Agua bidestilada (6:4) y agitación constante por 24 h
3	500 mL mezcla Etanol-Agua bidestilada (7:3), agitación constante por 24 h y reposo de 2 días
4	500 mL mezcla Etanol-Agua bidestilada (6:4), agitación constante por 24 h y reposo de 2 días

Al término de la agitación o reposo, se quitó la materia orgánica, se decantaron los sedimentos y se separaron los poliminerales mismos que se lavaron con H_2O_2 al

30% con el fin de eliminar materia orgánica aún presente. Se dejó reposar 24 hrs, se adicionó agua bidestilada, se secaron y posteriormente se les añadió HCl al 37% para disolver sales. Se agregó de nuevo agua bidestilada varias veces con el fin de quitar el exceso de ácido y finalmente se dejaron secar a temperatura ambiente.

2.4 PREPARACIÓN DE MUESTRAS

Para tener una reproducibilidad y controlar el experimento, los poliminerales limpios y secos se pasaron por un tamiz malla 74 μm . Los poliminerales mayores y menores a 74 μm se guardaron en tubos de ensaye limpios y etiquetados para su posterior uso.

Se preparó un duplicado de la fracción $\leq 74 \mu\text{m}$, se pesaron 4 mg de poliminerales los cuales fueron depositados en dos pequeños discos de aluminio con grasa de silicona.

2.5 IRRADIACIÓN DE LAS MUESTRAS A DOSIS BAJAS Y ALTAS

Antes de empezar a irradiar la muestra utilizada fue necesario calcular el tiempo (t) para lograr la dosis de irradiación. La razón de dosis de los irradiadores Gammacell 200 y Gammabeam 651PT, era 0.2228 Gy/min en diciembre del 2012 y 15.41 Gy/min en junio del 2013, respectivamente. Para las dosis bajas de 0.5 a 50 Gy las muestras se expusieron en el irradiador Gammacell 200 (fig. 2.2). Las dosis altas de 20 a 5000 Gy se realizaron en el irradiador Gammabeam 651PT en la posición 110 cm sobre el eje 4 con un soporte (Figura 2.1).

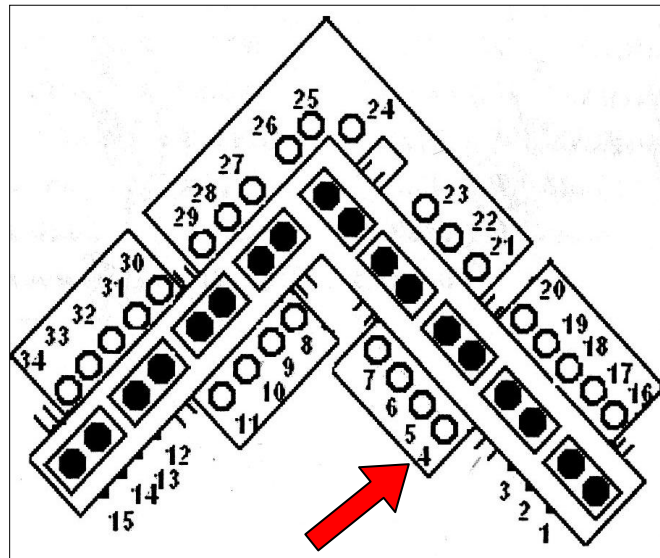


Figura 2.1 Irradiador Gammabeam 651PT alberca profunda con fuentes de ^{60}Co y esquema de posición donde se colocaron las muestras.



Figura 2.2 Irradiador autoblindado Gammacell-200 con fuentes de ^{60}Co

2.5.1 Determinación de curvas de brillo

Para obtener la respuesta termoluminiscente (TL) de los poliminerales irradiados a las distintas dosis se usó el equipo Harshaw TLD 3500 a una velocidad de 2 °C/s, y temperatura máxima a 400 °C durante 200 segundos y atmósfera de Nitrógeno. Cabe señalar que las lecturas TL se hicieron en oscuridad. Los datos que arrojó el equipo fueron utilizados para construir las curvas de brillo. Se obtuvieron las señales TL de fondo, es decir, de las muestras antes de irradiar con el fin de analizar también las señales que han guardado por tanto tiempo y si pertenecen al fondo ambiental o si fueron previamente irradiadas en algún proceso de la industria y puestos en el mercado en el punto de venta al consumidor. Dado que las muestras en general siempre deben tener una señal TL de fondo y evitar confundirlas con las generadas a dosis bajas, se decidió determinar un límite de detección (LD) y se realizó el siguiente cálculo, haciendo un cociente de señales TL de las muestras irradiadas y las que no se irradiaron en el laboratorio:

$$LD = \frac{\text{Señal}TL_{irr}}{\text{Señal}TL_{noirr}}$$

y se adoptó el siguiente criterio: Si el valor LD es menor a uno la muestra no está irradiada, si es mayor a uno la muestra ha sido irradiada y si es igual a 1 no se

tiene la certeza lo que requeriría de una nueva medición con otras muestras nuevas.

2.5.2 Reproducibilidad

Con la finalidad de saber si los poliminerales de la Yerba Mate presentaban señales reproducibles, se pesaron por duplicado 0.4 mg de los poliminerales, se sometieron a dosis de 8 Gy y 50 Gy, dosis baja y alta respectivamente-

2.5.3 Decaimiento de la Señal o Fading

Para analizar el efecto que la temperatura ambiente causa en las señales TL durante un almacenamiento, se midió el decaimiento de las señales por duplicado con 0.4 mg de muestra en dos discos, para dosis bajas se irradió en el Gammacell 200 a 20 Gy. Para dosis altas se irradió a 50 Gy en el irradiador Gammabeam 651PT, para ambos casos, la muestra se dejó en un cuarto oscuro y se midieron periódicamente.

2.6 MÉTODO DE T_M - T_{STOP}

Este método [McKeever, 1980] consiste en obtener medidas de temperatura máxima (T_M) en función de la temperatura controlada (T_{STOP}). Con la finalidad de analizar los picos TL, debido a que las curvas de brillo para los poliminerales de la Yerba Mate eran muy complejas, fue necesario realizar el barrido de las curvas. Los poliminerales fueron irradiados a una dosis de 1700 Gy con el irradiador Gammabeam en la posición 12 (Fig. 2.1). Las muestras irradiadas se calentaron parcialmente hasta una temperatura de T_{STOP} , y se obtuvo la curva de brillo y la T_M . El barrido de la temperatura fue entre 45 y 390 °C, en incrementos menores a 10 °C. Así para cada valor de T_{STOP} se obtuvo un valor de T_M , los cuales permitieron determinar el número y posición de los picos presentes en la curva de brillo.

2.7 EFECTO DE LUZ VERDE EN LOS POLIMINERALES

Para determinar si los poliminerales eran estimulados por otro medio de radiación se sometieron las muestras por duplicado bajo una lámpara de luz UV verde con longitud de onda entre 517-527 nm, en distintos intervalos de tiempo, así también la reproducibilidad.

2.8 FOTOLUMINISCENCIA

En la detección fotoluminiscente (PSL) se pesaron nueve muestras de la Yerba Mate en cajas de Petri forradas con papel aluminio. Se irradiaron en el equipo *Gammabeam 651PT* en la posición 15 lado C (Figura 2.1), a las dosis que se muestran en la tabla 2.3.

Tabla 2.3 Condiciones de la muestra para Detección Fotoluminiscente.

Muestra	Peso (g)	Dosis de Irradiación (Gy)			
M1	5.652	1	10	100	200
M2	5.654	2	15	----	----
M3	5.654	3	20	----	----
M4	5.650	4	30	300	400
M5	5.650	5	50	350	500

En las muestras M1 a M5, las dosis de irradiación fueron aditivas, esto quiere decir que para llegar a 10 Gy en M1 se irradiaron 9 Gy + 1 Gy (previo), esto se debe a que en fotoluminiscencia hay poca pérdida del efecto inducido por la dosis de irradiación pues esta técnica no es completamente destructiva de la señal pues la luz infraroja usada es selectiva. Las muestras se leyeron en el equipo SURRC PPSL *Irradiated Food Screening System* el cual emite un haz de luz infrarrojo (800-900 nm) de un arreglo de fotodiodos, que al interactuar con los minerales de la materia irradiada se convierte en una señal lumínica, esta señal se lee con el programa SUERC PPSL. De este se obtienen los datos para el análisis de las emisiones PSL provenientes principalmente de la fracción feldespató. Para constatar que el resultado del límite de detección a fue correcto, se realizó reproducibilidad con otras 2 muestras de 5.65 g irradiadas con 350 Gy.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1 DOSIMETRÍA

Para irradiar las muestras, es necesario conocer la razón de dosis del irradiador y éste se puede determinar mediante la dosimetría de la posición en el irradiador en donde se colocará las muestras. Se realizó la dosimetría con la solución química de Fricke que se preparó en el laboratorio de química la cual se vació en tubos de ensaye cubiertos evitando la exposición a la luz. Los tubos se colocaron en la posición 4 a 110 cm de altura en la cara del irradiador (Figura 2.1), a distintos intervalos de tiempo: La solución irradiada se leyó en un espectrofotómetro UV-Vis Agilent 8453 a longitud de onda en 304 nm (Tabla 3.1).

Tabla 3.1 Resultados de Dosimetría

Tiempo (min)	Absorbancia (nm)	(x 280) Dosis (Gy)	Razón de dosis (Gy/min)
1.5	7.9814×10^{-2}	22.34792	14.8980
3	0.15984	44.7532	14.9177
6	0.31656	88.6368	14.7728
9	0.47693	133.540	14.8378
12	0.61719	172.813	14.4011
15	0.77004	215.611	14.3740
			$\bar{x} = 14.7002$

De la figura 3.1 de la dosis en función del tiempo, se obtuvo una recta, cuya pendiente es igual al valor de la razón de dosis. Tanto el cálculo para obtener la razón de dosis, como de la pendiente de la recta, ambos dieron el valor correcto de la razón de dosis en el sitio de irradiación de las muestras.

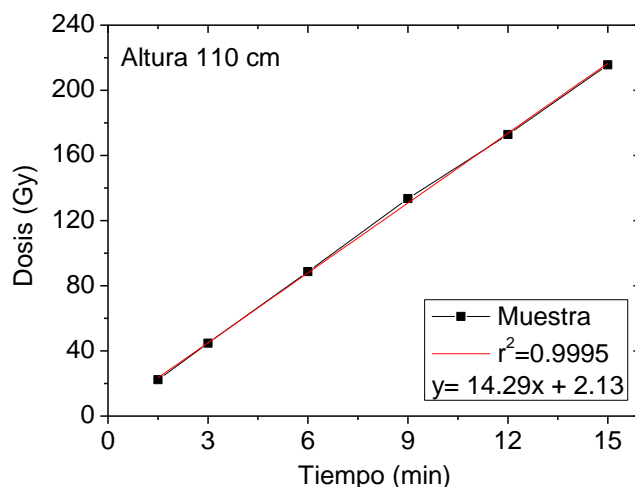


Figura 3.1 Dosimetría en el irradiador Gammabeam 651PT. Relación lineal de la dosis en función del tiempo.

3.2 RENDIMIENTO DE POLIMINERALES DE LA YERBA MATE

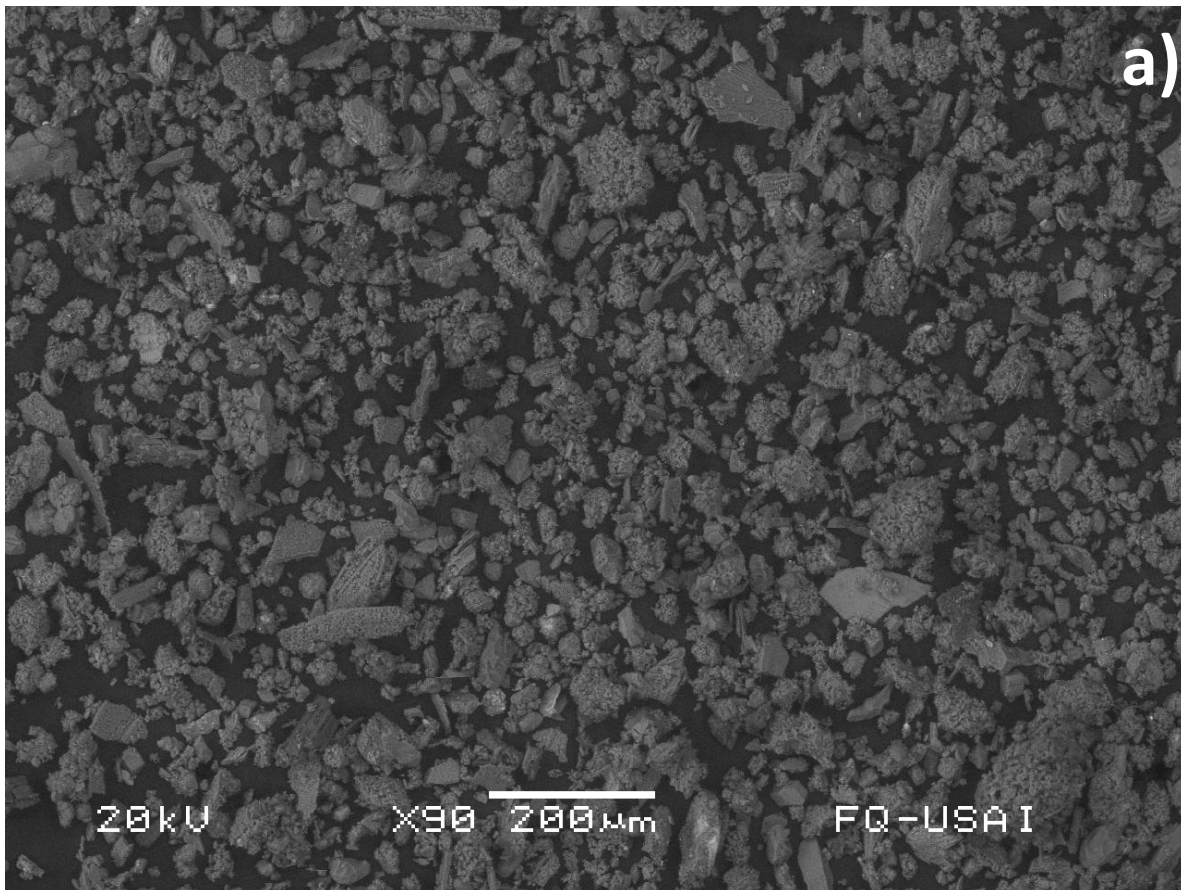
La extracción de poliminerales fue complicado debido a que la Yerba Mate posee muchas partículas orgánicas pequeñas que son difíciles de separar de la parte inorgánica, por lo tanto al retirar materia orgánica es probable que se acarrean a los minerales y el rendimiento disminuya; pero a pesar de este factor, la separación se puede mejorar dejando en reposo por largo tiempo, dos o más días. Se observó que las muestras donde se había dejado en reposo y con la solución de etanol/agua (7:3) se obtuvo un rendimiento mayor con respecto a las de etanol/agua (6:4) y sin reposo, de 30.4 g de Yerba Mate se consiguió 22 mg de poliminerales.

3.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS POLIMINERALES DE LA YERBA MATE

Se identificó la composición de la fracción polimineral por medio de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, por sus siglas en Inglés), acoplado a un detector EDS, equipo de la USAI de la Facultad de Química, UNAM. La micrografía SEM (Fig. 3.2) muestra la superficie de los poliminerales de la Yerba Mate de 74 μm a un aumento de 90X, los bloques más definidos corresponden a cuarzo el cual está mezclado con bloques más porosos y menos definidos que corresponden a

feldespato cálcico ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) principalmente. Los datos indican la presencia de cuarzo pero hay mayor cantidad de feldespato cálcico. Por EDS se determinó que además existen los iones Fe, K, Cl y Al. Cabe decir que estos iones, principalmente el Fe y K, actúan como trampas o como asistentes de formación de centros de recombinación para que ocurra la emisión TL [Guzmán, et al., 2011] además de la participación de los defectos puntuales y cargas generadas por la ionización que son útiles para la detección TL del Mate.

Una observación importante es que estos poliminerales proveniente del Mate indican buena respuesta TL ante distintas dosis e incluso a dosis bajas, es decir, son buenos como detectores de radiación. Lo cual ante un escenario de emergencia radiológica pudiere ayudar a identificar la dosis de exposición que sería de gran utilidad para las personas o animales expuestos o el medio ambiente.



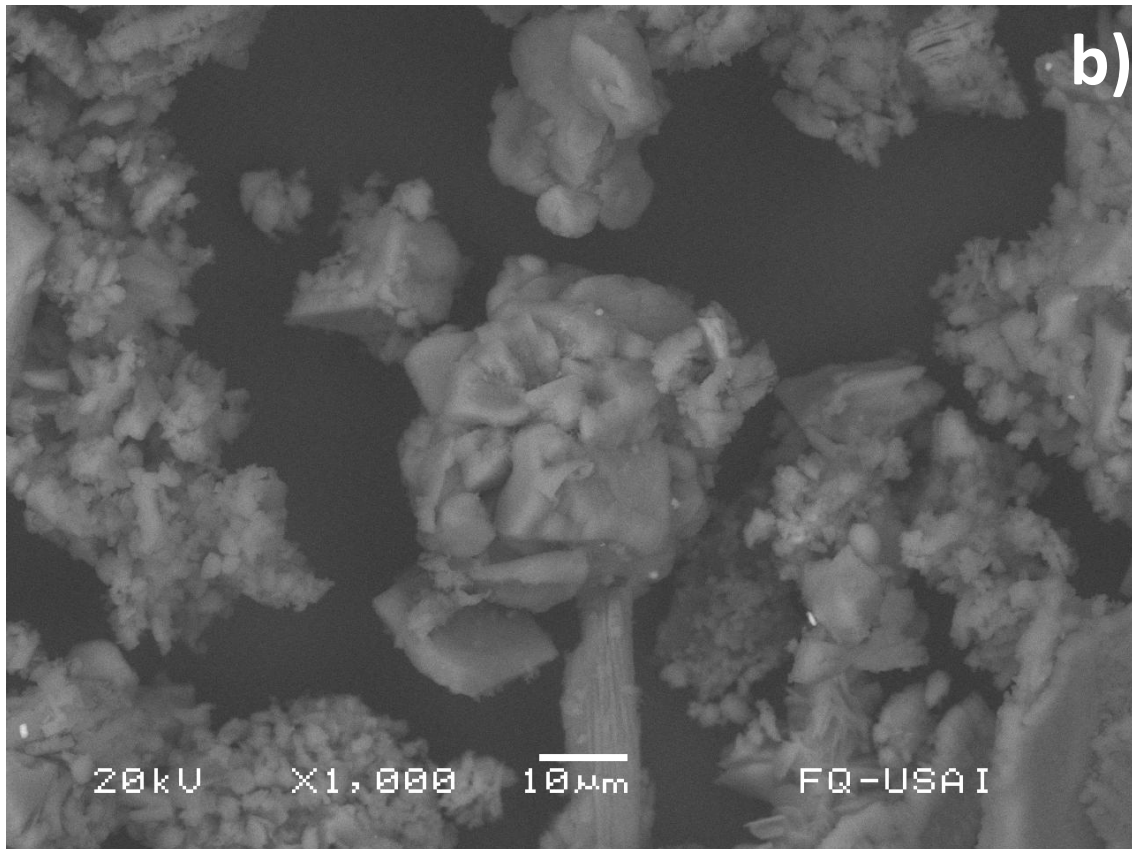


Figura 3.2 a) Micrografía SEM de los poliminerales de 74 µm separados de la Yerba Mate, b) acercamiento a los granos de forma regulares compuestos de cuarzo y feldespato.

3.4 COMPORTAMIENTO TERMOLUMINISCENTE DEL MATE

De los poliminerales separados del Mate se eligieron tamaños de partícula menor o igual a 74 µm. Se hicieron muestras por duplicado, se irradiaron con radiación ionizante gamma de fuentes de ^{60}Co . Se usaron los irradiadores Gammacell-200 y Gammabeam 651PT, a dosis variables desde 0.5 a 5000 Gy. Las lecturas TL se hicieron en el equipo Harshaw TLD 3500 para obtener las señales termoluminiscentes de los poliminerales irradiados.

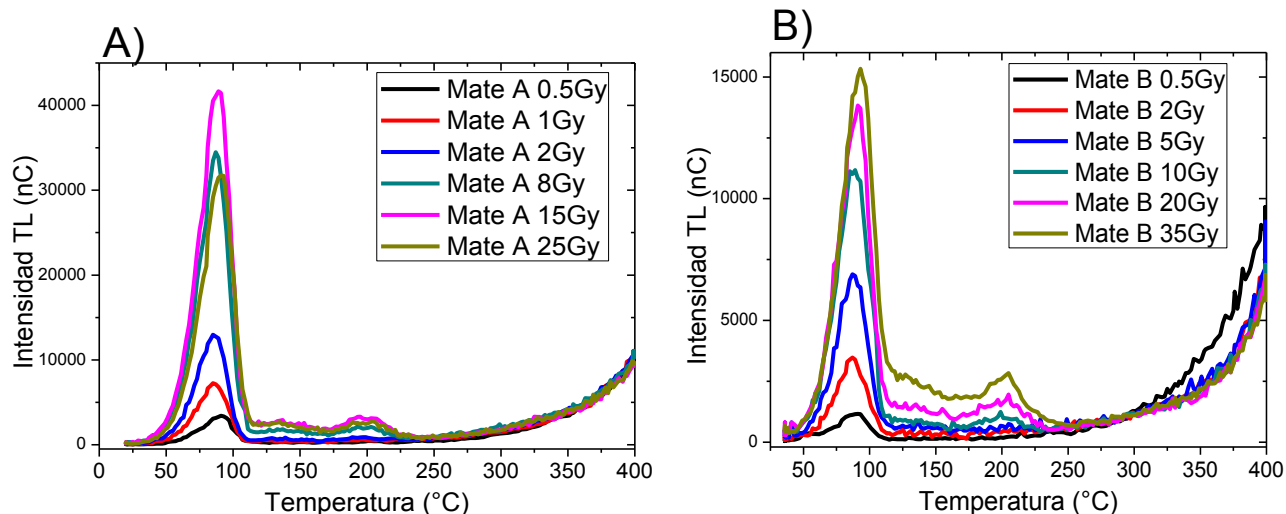


Figura 3.3 Curvas de brillo, Muestra “A” y Muestra “B” 74 μm , a dosis bajas.

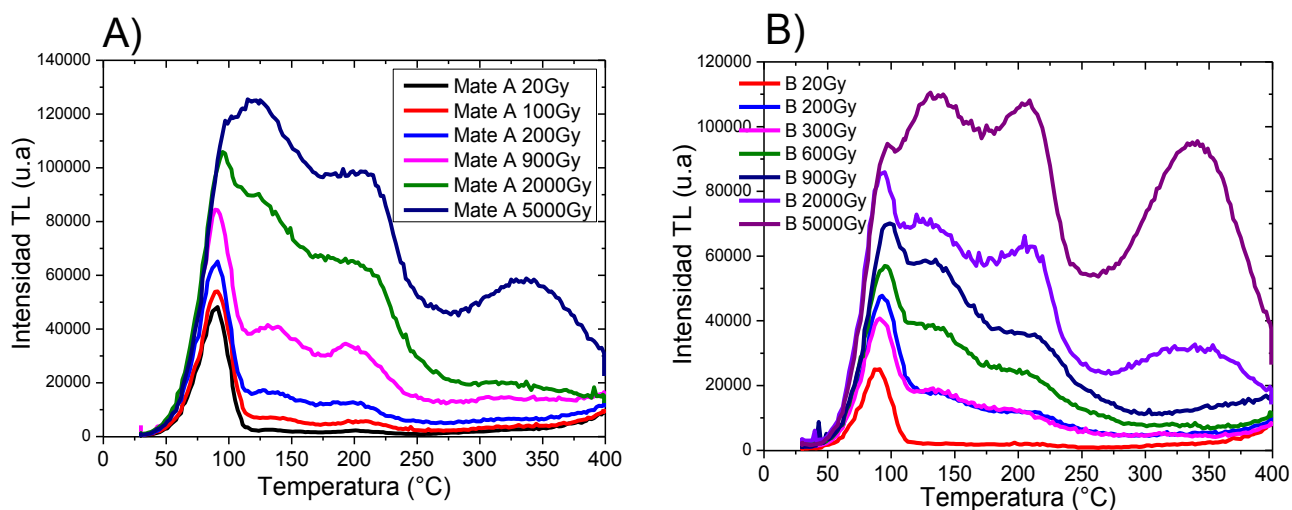


Figura 3.4 Curvas de brillo de Muestra “A” y Muestra “B” 74 μm , a dosis altas.

Las figuras 3.3 y 3.4 muestran que, conforme aumenta la dosis, las curvas de brillo aumentan su intensidad TL. La estructura de las curvas en general es similar pero al aumentar la dosis se observa que hay un primer pico que inicia entre 85-91 $^{\circ}\text{C}$, el cual se va haciendo más predominante al aumentar la dosis. Un segundo pico aparece a partir de 8.0 Gy en 200 $^{\circ}\text{C}$ el cual también crece con la dosis (Fig. 3.3). Para dosis altas el pico de $\approx 90^{\circ}\text{C}$ sigue siendo el más grande, pero a partir de 200 Gy, se ensancha y se combina con el segundo pico de 200 $^{\circ}\text{C}$, esto quiere decir que el pico crece a dosis bajas hasta saturarse a dosis alta. Mientras el segundo pico aumenta volviéndose más ancho con dosis altas, probablemente debido a un

retrampamiento de cargas por otros subniveles en la banda gap que se van llenando por los electrones libres debido a la alta ionización de las dosis. Se observa también que empieza a crecer un tercer pico en 340 °C, el cual no se ve definido a dosis menores a 900 Gy, pero a partir de la dosis de irradiación de 2000 Gy crece claramente y se ensancha (Fig. 3.4 B). Los picos localizados sobre las curvas de brillo crecen con las dosis, mientras que el primero se satura, y cada uno de ellos pertenece a un tipo de trampa que los genera, y con distinta profundidad de trampa, es decir, a distintos valores de energía de activación.

Para analizar la respuesta de los poliminerales a la dosis gamma, se efectuaron lecturas por duplicado. El comportamiento de los poliminerales ante una dosis de radiación determinada, la señal TL es proporcional a la dosis de irradiación absorbida. Esto se debe a que durante la radiación cargas libres son producidas en los cristales las cuales pueden ser atrapadas por estados localizados dentro de la banda prohibida o gap. En la TL las cargas atrapadas son liberadas de las trampas y se recombinan con los huecos en los sitios de recombinación, además de con cargas intersticiales, finalmente emitiendo luz como una señal detectable en el equipo termoluminiscente. La respuesta TL fue medida como la integral del área bajo cada curva de brillo para cada dosis de exposición de las muestras del mineral de la Yerba Mate, como se aprecia en la Fig. 3.5 A. Se graficó a dosis bajas de 0.5 a 50 Gy, se aprecia una región lineal ($r^2=0.8983$) desde 2 a 10 Gy, y a partir de esa dosis se inicia una saturación de la respuesta TL del polimineral, y ya no crecen las emisiones TL. A dosis altas, donde la razón de dosis usada fue mayor también, se nota que existe un comportamiento lineal entre 20-500 Gy ($r^2=0.9384$). Es posible que el crecimiento de los picos TL de las curvas de brillo sea más uniforme que a dosis bajas, y que el mecanismo de atrapamiento y recombinación de los defectos se vea influenciado por la razón alta de dosis usada. La saturación se empieza nuevamente a observar a partir de 600 Gy, ya que la señal TL aumenta muy poco, se nota un crecimiento exponencial pero no una linealidad, por lo que se podría seguir irradiando a dosis más altas como 10 kGy que es el máximo de dosis permitida para una especia o hierba.

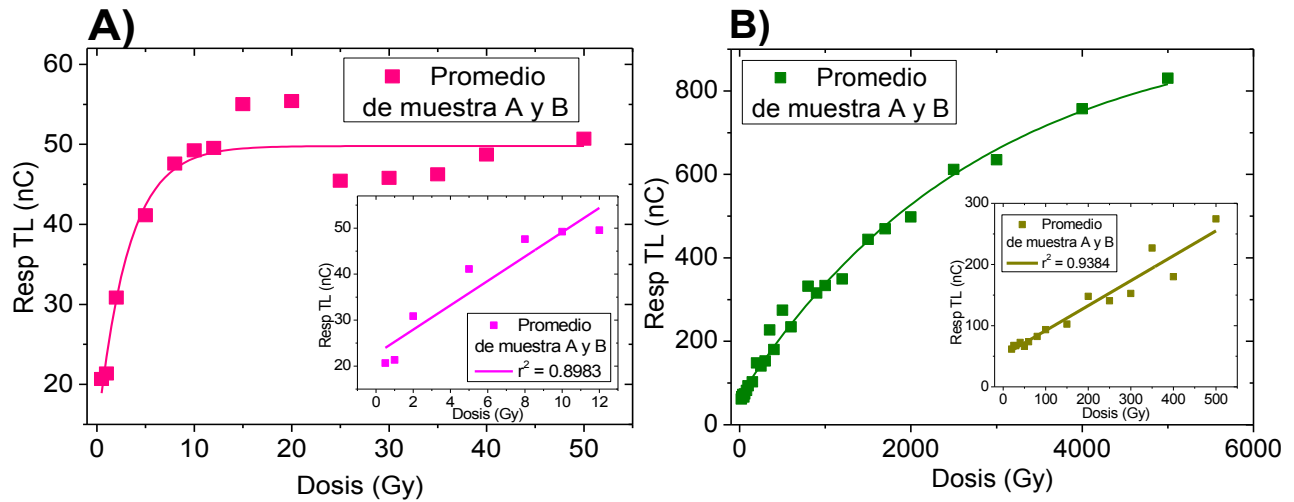


Figura 3.5 Dosis-Respuesta con región Lineal, A) Dosis Bajas, y B) Dosis Altas.

En un cristal, la energía necesaria para activar un mecanismo de recombinación será diferente, por lo que durante el calentamiento predominará a temperaturas más bajas aquel proceso que necesite proporcionar a los electrones una menor energía; si la recombinación se debe a la liberación de huecos, como a la liberación de electrones, ambos, electrón-hueco se pueden recombinar. Al aumentar la temperatura de la plancheta del equipo y a su vez la muestra, aumenta el número de electrones que escapa de los estados intermedios produciéndose un incremento de la intensidad registrada.

3.5 LÍMITE DE DETECCIÓN

Para determinar el límite de detección, se leyeron las muestras de 74 μm de la Yerba Mate sin irradiar (es decir, el llamado fondo TL) y se comparó con los valores TL de los poliminerales irradiados a distintas dosis. De esta comparación se determinó el valor de la dosis a la cual es posible identificar, por termoluminiscencia, si el material fue irradiado o no.

Se realizó el análisis de límite de detección para la Yerba Mate en dos muestras de 74 μm , para dosis bajas (Tabla 3.2) y dosis altas (Tabla 3.3).

Tabla 3.2 Límite de detección para dosis Bajas en Gammacell-200

Dosis (Gy)	Muestra A 74 µm			Muestra B 74 µm		
	Señal TL fondo (nC)	Respuesta TL (nC)	Límite de detección	Señal TL fondo (nC)	Respuesta TL (nC)	Límite de detección
0.5	22.63	22.35	0.988	22.35	18.98	0.849
1		22.96	1.015		19.73	0.883
2		39.3	1.737		22.4	1.002
5		55.77	2.464		26.48	1.185
8		62.77	2.774		32.42	1.451
10		63.76	2.818		34.7	1.553
12		62.68	2.770		36.43	1.630
15		75.18	3.322		34.84	1.559
20		72.62	3.209		38.19	1.709
25		58.24	2.574		32.64	1.460
30		56.84	2.512		34.75	1.555
35		56.86	2.513		35.62	1.594
40		63.25	2.795		34.19	1.530
50		60.94	2.693		40.48	1.811

Tabla 3.3 Límite de detección para dosis Altas en Gammabeam

Dosis (Gy)	Muestra A 74 µm			Muestra B 74 µm		
	Señal TL fondo (nC)	Respuesta TL (nC)	Límite de detección	Señal TL fondo (nC)	Respuesta TL (nC)	Límite de detección
20	21.89	73.76	3.370	18.88	49.67	2.631
25		80.9	3.696		54.41	2.882
30		77.42	3.537		57.29	3.034
40		83.41	3.810		61.71	3.269
50		77.45	3.538		55.03	2.915
60		85.95	3.926		61.52	3.258
80		96.44	4.406		68.35	3.620
100		108.9	4.975		78.06	4.135
150		116.5	5.322		88.61	4.693
200		157.3	7.186		138.6	7.341
250		147.2	6.725		134.2	7.108
300		166	7.583		139.3	7.378
350		258.3	11.80		195.6	10.36

400	184.6	8.433	175.5	9.296
500	329.2	15.04	220	11.65
600	233.9	10.69	234.7	12.43
800	402.8	18.40	261.5	13.85
900	330.4	15.09	300.7	15.93
1000	336.1	15.35	330.5	17.51
1200	349.9	15.98	349.2	18.50
1500	425.7	19.45	463.2	24.53
1700	455.1	20.79	483.9	25.63
2000	507.6	23.19	488.6	25.88
2500	583.1	26.64	640.5	33.92
3000	613.9	28.04	655.8	34.74
4000	729.3	33.32	784.8	41.57
5000	793.5	36.25	867.4	45.94

Para dosis bajas, siendo el mismo lote y mismo tamaño de partícula, el límite de detección difirió, para la muestra A se sitúa en 2 Gy y para la muestra B en 5 Gy. Por este método y haciendo un promedio, es posible detectar y afirmar que la Yerba Mate se irradió a partir de dosis mayores a 3.5 Gy. En dosis altas se puede asumir que el límite de detección es más bajo de la dosis a la que se irradió la muestra de Yerba Mate. Así, por ejemplo de 20 a 5000 Gy (Tabla 3.3) siempre los valores de la respuesta TL fueron mayores a las del fondo, por lo que TL puede detectar alimentos aún a dosis muy bajas (Tabla 3.2).

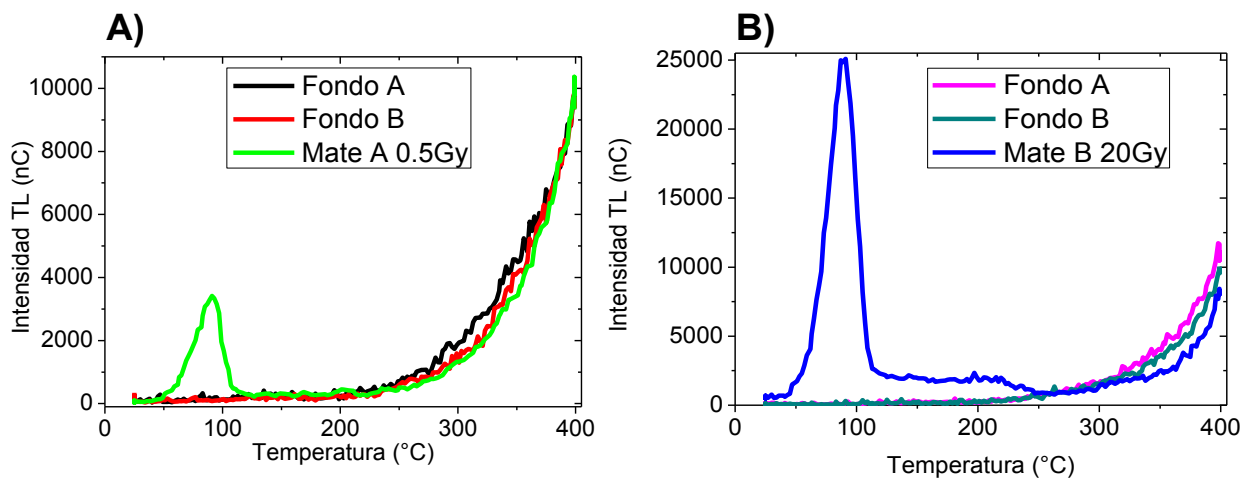


Figura 3.6 Fondos de muestras sin irradiar; A) Dosis Bajas, B) Dosis Altas

En la Figura 3.6 se presentan las curvas de brillo de las muestras sin irradiar, es decir los fondos y las curvas de brillo de la muestra irradiada a 0.5 Gy. Se observa el pico de fondo que se sitúa a temperaturas muy elevadas (a partir de 250 °C se eleva), lo que indica que había electrones en las trampas más profundas a mayor temperatura, este efecto es provocado por la exposición de la Yerba Mate a la radiación ambiental principalmente, entre las posibles fuentes estaría el ^{40}K natural. La respuesta TL de las muestras sin irradiar para dosis altas (Fig. 3.6B), fue más grande respecto a la de dosis bajas (Fig. 3.6A). Cuando la muestra ha sido irradiada a 0.5 Gy y 20 Gy, un primer pico TL aparece entre 50 a 100 °C. Debido a que en los fondos no hay presencia de algún pico entre 50 a 300 °C se puede afirmar que la muestra del Mate no había sido irradiada previamente de manera deliberada en algún irradiador con fuentes ionizantes.

La termoluminiscencia es un método confiable y capaz de identificar una muestra irradiada a dosis muy bajas. Como metodología aplicable y su importancia es que ayudaría a evitar que alguna especie o hierba de importación o producida en el país, irradiada previamente, se vuelva a irradiar y esto conlleve a pérdidas sensoriales, pues la dosis es acumulativa.

3.6 REPRODUCIBILIDAD DE LAS SEÑALES TL

La reproducibilidad de señales TL de las muestras, es una característica importante en la propiedad termoluminiscente de un material y útil para fines de detección de muestras irradiadas. Para probar si las señales TL de las muestras polimineral del Mate son reproducibles, se irradiaron a una dosis baja (8 Gy) y otra alta (60 Gy) un lote de poliminerales de 74 μm de la Yerba Mate por duplicado promediando los resultados. Ambas muestras fueron sometidas a un ciclo de 9 irradiaciones a las dosis fijas mencionadas y lecturas sucesivas en el equipo TL. En ambos casos se calculó la desviación estándar (σ) que indica la dispersión de los resultados y el promedio de los datos (\bar{x}). Como se puede apreciar para el caso de dosis bajas (Fig. 3.7 B) la desviación estándar es menor con respecto a la de dosis altas, esto quiere decir que hay menor dispersión de datos y señal TL más constante en dosis bajas.

Debido a los datos arrojados podemos decir que las repeticiones no afectaron a las señales TL, por lo que se puede decir que son estables a varios ciclos de radiación sin diferir notablemente.

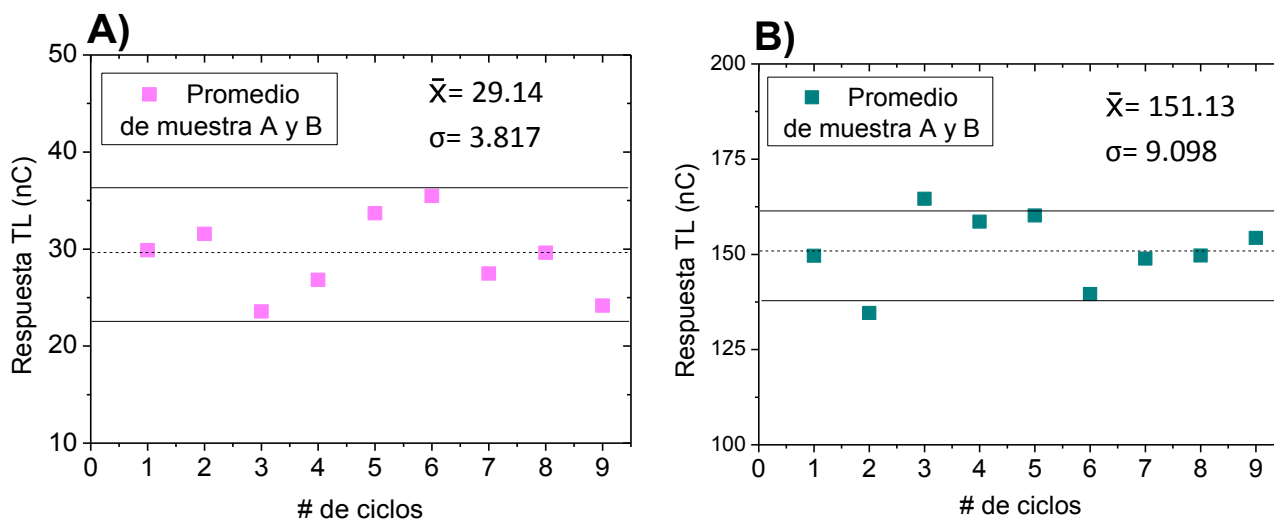


Figura 3.7 Promedio de reproducibilidad, A) dosis bajas, B) dosis altas

3.7 DECAIMIENTO DE LA SEÑAL TL DE LA YERBA MATE DURANTE SU ALMACENAMIENTO

En este experimento se utilizaron los poliminerales de 74 μm del Mate, por duplicado, se irradiaron a dosis bajas (20 Gy) y altas (50 Gy), se almacenaron por distintos intervalos de tiempo, y se leyeron en el equipo TL para obtener sus curvas de brillo. La respuesta TL emitida fue promediada y graficada en función del tiempo.

El decaimiento de la señal o *fading*, semeja las condiciones de almacenamiento, que provoca la pérdida de la señal TL en los poliminerales de una especia o yerba. El resultado permite analizar el efecto del ambiente en las señales termoluminiscentes que pudiese afectar o dar información incorrecta en el momento de identificar o detectar alimentos irradiados. Para la industria de alimentos es de interés el decaimiento de la señal ya que se cuenta con un tiempo para detectar si la muestra ha sido irradiada, pues los productos son almacenados por periodos de tiempo que pueden provocar el decaimiento de la irradiación

aplicada y con ello que la señal TL aparezca en menor intensidad, no sea detectable o como señales más grandes al fondo normal.

Tabla 3.4 Porcentaje de pérdida de señal para Yerba Mate 74 μ m. Dosis Bajas y Altas

Tiempo espera (días)	\bar{x} Dosis bajas (20 Gy)		Tiempo espera (días)	\bar{x} Dosis Altas (50 Gy)	
	Señal TL (nC)	% pérdida		Señal TL (nC)	% pérdida
0	60.84	0	0	78.11	0
0.0104	41.88	31.16	0.0833	59.64	23.65
0.0208	53.49	12.07	0.5	48.22	38.26
0.0417	34.06	44.01	1	48.41	38.03
1	21.58	64.53	1.5	40.81	47.76
2	32.40	46.75	2	39.01	50.06
5	20.74	65.91	5	35.65	54.36
10	24.55	59.64	10	37.56	51.91
15	21.61	64.49	15	37.70	51.74
30	20.44	66.41	30	39.87	48.96
60	31.74	47.83	60	56.08	28.20

En la tabla 3.4 se muestra que la disminución es gradual, para dosis bajas, la señal TL disminuye 64% después de 24 h y para dosis altas (50 Gy) en dos días la señal cayó aproximadamente en 50%. Pero se observa un comportamiento irregular en la disminución de la señales TL de las muestras, la señal aumenta y disminuye en repetidas ocasiones, un ejemplo notable en dosis bajas la señal TL después de dos días de almacenamiento aumenta casi la mitad del valor TL de un día. Esto se puede deber a que las cargas más superficiales son liberadas de las trampas y después probablemente vuelven a ser atrapadas por trampas de un nivel energético mayor y propiciando su acumulación y liberación. Este comportamiento es típico de muestras de feldespatos con cuarzo, en este último se puede presentar el fenómeno de transferencia de cargas entre subniveles de allí las recuperaciones de las respuestas TL obtenidas. Este fenómeno es complejo de estudiar todavía y se necesita de más mediciones.

Las curvas de brillo (Fig. 3.8 A y B) obtenidas muestran un pico intenso entre 90 y 100 °C. Para dosis bajas, se observa que el primer pico se desplaza poco durante los primeros 30 min y 2 h, disminuyendo su intensidad notablemente. Después de este periodo, el pico se desplaza entre 200-220 °C. Al cabo de 30 y 60 días, las curvas de brillo en general casi ya no cambian debido principalmente a las trampas profundas. Este comportamiento de disminución de las emisiones, indica que los poliminerales de la Yerba Mate, entre más largo sea el tiempo de almacenamiento, las cargas se sitúan en trampas de mayor energía que se liberan a temperatura más altas y disminuyen en población por lo que también disminuye la intensidad TL de las curvas de brillo haciendo más estables las señales TL.

En dosis altas (Fig. 3.8 C y D) se observa la disminución de la intensidad del primer pico, pero el desplazamiento es mínimo para 30 min. y 2 hrs. La señal de 6 hrs. de almacenamiento muestra un mayor el desplazamiento del pico, entre 120 y 125 °C, la curva de brillo de 1 día, el primer pico se ve aún más desplazado y aparece un segundo pico en ≈ 200 °C, después de este lapso de tiempo el primer pico ya no es notable y el segundo pico se desplaza cada vez más, pero en ningún caso las curvas de brillo pierden intensidad o se nota que la señal TL se ha perdido por completo

Se notó que las estructuras de las curvas de brillo se modifican conforme el tiempo de almacenamiento es más largo. Probablemente a temperatura ambiente, los subniveles donde se retienen las cargas, las distribuyen o liberan gradualmente de forma que los subniveles cercanos se van ocupando hasta alcanzar niveles más profundos, provocando que la señal TL se emita a temperaturas más altas

Las Figuras 3.8 E y F, muestran el decaimiento de la señal con relación al tiempo, donde cabe destacar que para las primeras horas hasta el quinto día la señal TL cae rápidamente, principalmente debido a la pérdida rápida del primer pico TL. En ambos casos, el fading es de tipo exponencial, para dosis altas tiene un comportamiento más predecible y constante que a dosis bajas, se puede deber a la alta ionización que recibe los poliminerales, haciendo más estable el

agrupamiento de cargas y después liberándolas de forma gradual para ser situadas en otro nivel de mayor energía y temperatura.

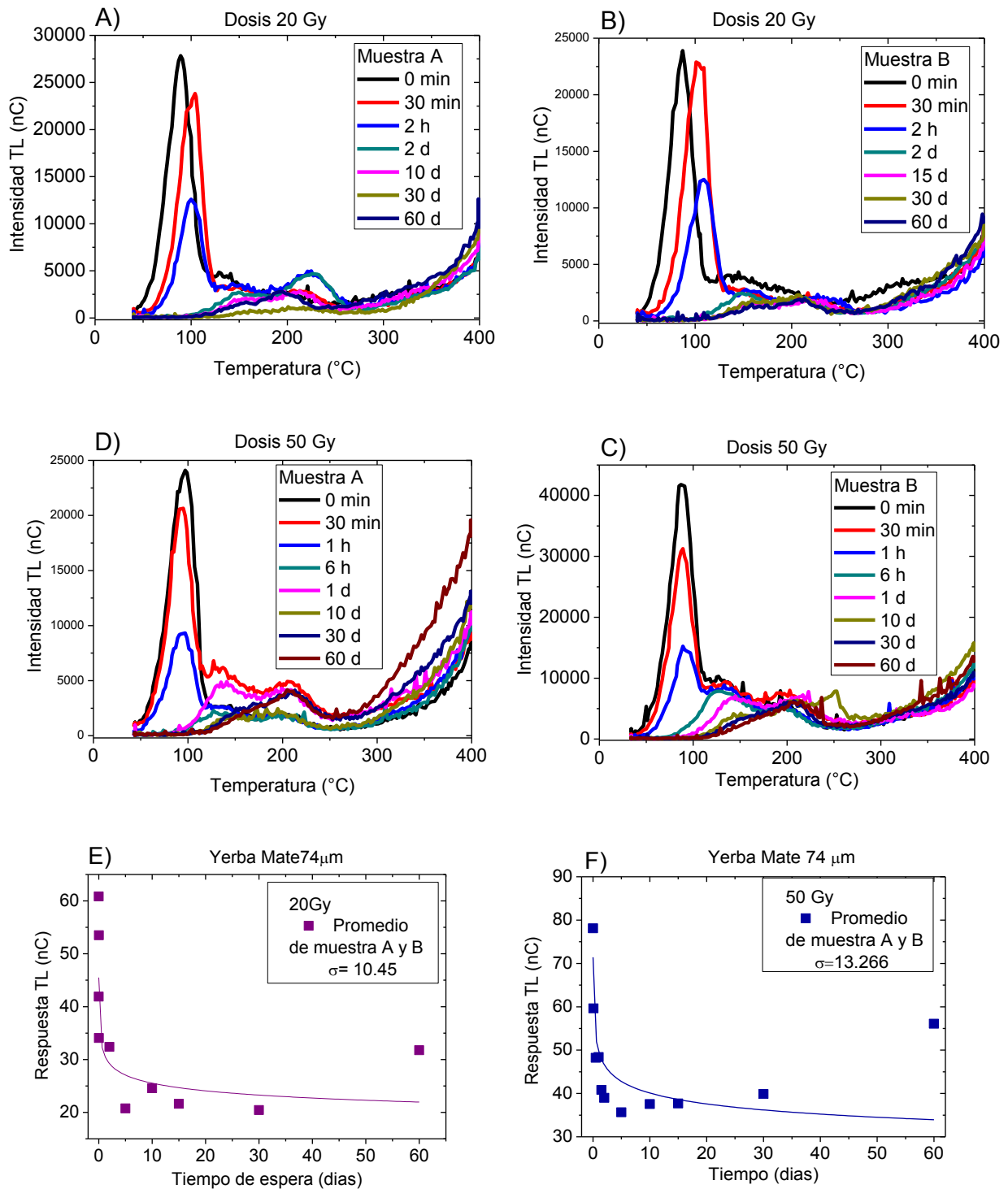


Figura 3.8 Fading: A) y B) dosis bajas, C) y D) dosis altas. Decaimiento promedio de la respuesta TL, E) dosis baja y F) dosis alta.

El comportamiento TL de la Yerba Mate es útil para realizar la detección de alimentos irradiados a dosis bajas o altas entre las primeras horas hasta 5 días después de la irradiación. Sin embargo, hasta 60 días podríamos decir cualitativamente si una muestra o producto habría sido irradiado. De las curvas de brillo obtenidas (Figura 3.8 A-D), se nota que éstas se alzan a partir de 100°C, y en cambio cuando no lo están sus curvas de brillo de fondos o blancos (Figura 3.6) inician subida en 200°C. Es decir, la curva de brillo de una muestra no irradiada debe ser muy distinta a la que sí fue irradiada. En este caso, las curvas de brillo del fading permiten identificar al Mate hasta 60 días después de haberse irradiado.

3.8 MÉTODO T_M - T_{stop}

Las curvas de brillo de la Yerba Mate mostraron ser complejas a dosis altas, hay varios picos que componen la curva de brillo. Para tal caso, se aplicó el método T_M - T_{stop} , irradiando las muestras, por duplicado, a dosis de 1700 Gy. Las muestras fueron calentadas parcialmente en la plancheta a una temperatura de paro determinada (T_{stop}) iniciando en 40 °C en pasos menores de 10 °C y hasta la temperatura de 450 °C. Se obtuvieron medidas a diferentes temperaturas de forma gradual, con la finalidad de obtener los máximos de temperatura (T_M) que puedan ayudar a identificar y establecer la ubicación de los picos máximos que pudiesen estar relacionados a las trampas que retienen a las cargas. La curvas de brillo de la muestras C y D a la dosis de 1700 Gy (Fig. 3.9 A y B), se observan al menos tres picos, pero las medidas T_M - T_{stop} (Fig. 3.9 a y b) muestran al menos 4 “escalones” en las temperaturas aproximadas de 96, 180, 320 y 420 °C, que pueden ser relacionados a la existencia de al menos 4 picos TL.

Este método T_M - T_{stop} , a pesar de las interferencias y diferencias entre las curvas de brillo de ambas muestras, es el apropiado para determinar la estructura de las curvas de brillo complejas, en el caso de la Yerba Mate se encontró que para dosis bajas tiene una estructura simple, pero al aumentar la dosis a partir de 900 Gy su estructura se vuelve complicada para determinar el número de picos presentes.

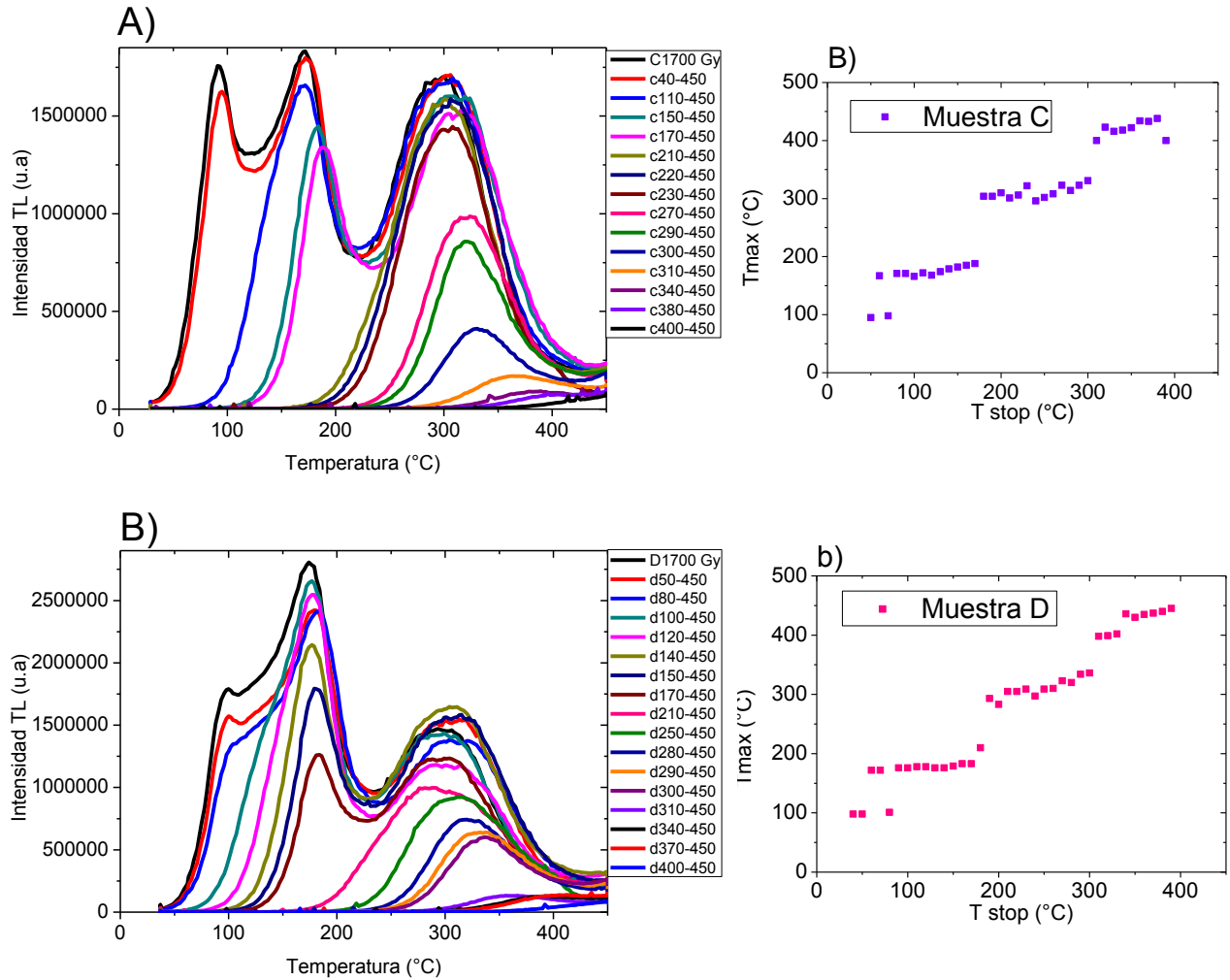


Figura 3.9 Curvas de brillo y su relación T_M-T_{stop} , A) Muestra C, B) Muestra D.

3.9 EFECTO DE LA LUZ VERDE EN LA YERBA MATE

Las especias o hierbas cuando están en la etapa de crecimiento, son expuestas a efectos de radiación ionizante ambiental principalmente del suelo y rocas. Con el fin de recabar información sobre el efecto del medio ambiente sobre las señales TL, dos muestras nuevas de poliminerales de Yerba Mate de 74 μm fueron expuestas en luz ultravioleta verde. Debido a que se había observado que las curvas de brillo fueron complejas con varios picos TL, se buscó si el mineral del Mate respondía a luz UV verde y que probablemente su primer pico que decae rápidamente en el fading y cuando es expuesto a temperatura, mostraba alguna evidencia con su comportamiento relacionado a su inestabilidad.

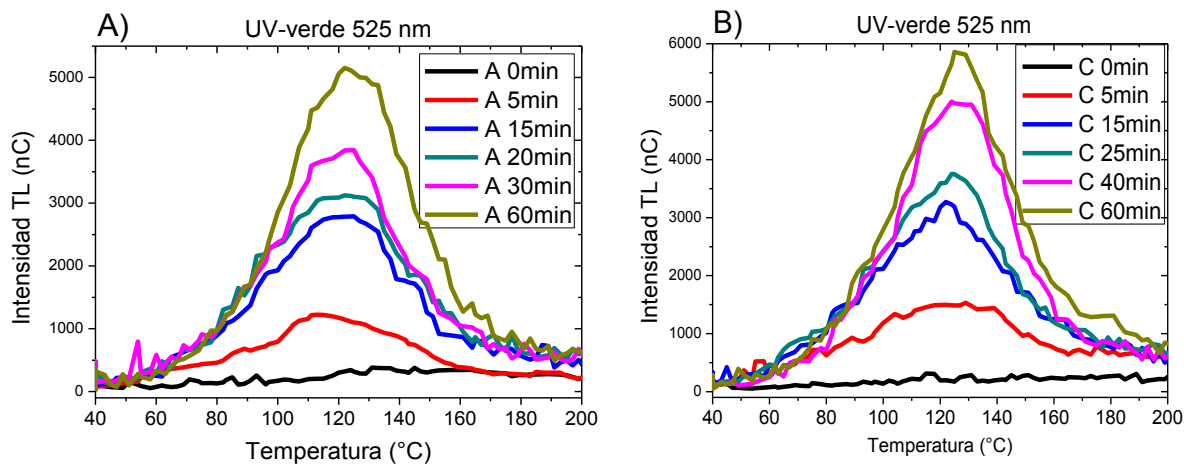


Figura 3.10 Curvas de brillo de la Yerba Mate bajo luz de excitación UV-verde, A) Muestra A, B) Muestra C.

La sorpresa es que el primer pico que se había venido observando, se unió a otros en una banda muy ancha desde 40 a 200 °C. Fue aumentando conforme aumentaba el tiempo de exposición a la luz UV verde (Fig. 3.10), y su máximo promedio no se ve desplazado a mayor temperatura. Es decir, participan trampas que se van poblando paulatinamente de electrones y huecos debidos al efecto de excitación de la luz UV y al calentar la muestra los máximos de las curvas de brillo exhiben traslape de trampas en niveles no tan profundos en el gap.

Son muy pocos los minerales que presentan señal TL por exposición a luz UV. Por lo que podríamos asumir que el feldespato cálcico, presente en los poliminerales de la Yerba Mate tiene esta característica. Este hecho, de que el polimineral del Mate responde bien a UV, resulta de interés para dosimetría de ambiente.

Lo que resalta del comportamiento en las curvas de brillo, es que los picos TL no se desplazan hacia mayor temperatura, lo que quiere decir que la influencia de la radiación UV libera cierto tipo de electrones o huecos que son atrapados en trampas menos profundas cercanas a la banda de conducción.

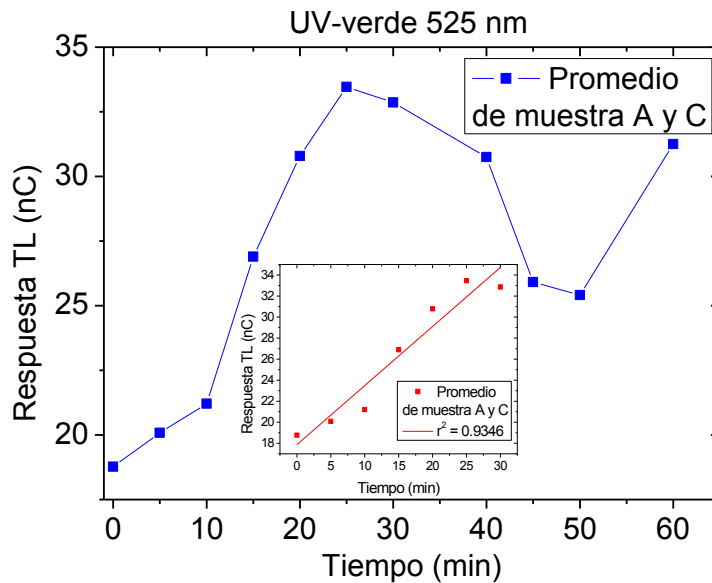


Figura 3.11 Tiempo de exposición-Respuesta (promedio), región lineal y toda la región de respuesta de la muestra expuesta a luz UV-verde

La Figura 3.11 muestra la respuesta TL, se observa una respuesta lineal a UV verde entre 0.5 y 25 min con una regresión de $r^2 = 0.9346$. Después de la linealidad, disminuye la respuesta TL que en principio puede deberse a un efecto de saturación de la emisión TL, pero vuelve a recuperarse en 60 min aumentando su señal durante la exposición UV.

La reproducibilidad (Fig. 3.12) de las señales TL en este experimento es confiable, se realizó con muestras expuestas 15min bajo la lámpara de UV-verde durante 9 ciclos, de la dispersión de los datos se obtuvo la desviación estándar ($\sigma = 1.814$) y el promedio de los datos ($\bar{x} = 27.03$). Las repeticiones no afectaron a las señales TL, por lo que se puede decir que son estables a varios ciclos de irradiación ultravioleta sin diferir notablemente. En este caso, mayor investigación es necesaria de realizar pues aquí solo hemos descubierto tal propiedad de respuesta a luz UV del polimineral del Mate importado.

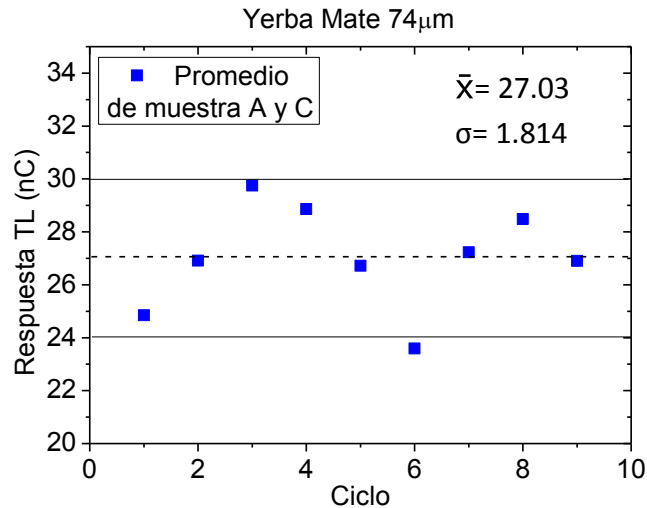


Figura 3.12 Datos de reproducibilidad del Mate con luz UV-verde con 15 min de exposición.

3.10 FOTOLUMINISCENCIA

Una parte importante de la tesis, ha sido el detectar mediante excitación fotoluminiscente (PSL, por sus siglas en Inglés) a las muestras de la Yerba Mate. En el método de Fotoluminiscencia (PSL) se utiliza luz en lugar de calor para estimular la liberación de portadores de carga atrapados. Para la detección fotoluminiscente no se necesitó separar la materia inorgánica de la Yerba Mate, se usó la materia prima entera. Cabe destacar que a pesar de que este método de identificación no es destructivo de la señal, la lectura PSL se efectuó dos veces con el fin de provocar la pérdida de la señal con el tiempo. Una serie de muestras se irradiaron a distintas dosis desde 1 a 350 Gy (Tabla 3.5) en los irradiadores gamma de Co^{60} , para someterlas a la detección directa del equipo PSL. En el equipo se definen tres condiciones; *Positivo*, cuando la muestra tiene un límite de cuentas de fotones luminosos que indican que tal muestra ha sido irradiada, *Intermedio* si no se sabe es decir que las cuentas estarían entre positivo y negativo. La condición *Negativo* indica que la muestra no ha sido irradiada.

Tabla 3.5 Resultados PSL de las muestras.

Muestra	Dosis (Gy)	Cuenta final	Resultado	Dosis (Gy)	Cuenta final	Resultado
M1	1	329±44	Negativo	10	558±49	Negativo
M2	2	342±41	Negativo	15	480±45	Negativo
M3	3	403±42	Negativo	20	449±49	Negativo
M4	4	351±42	Negativo	30	481±49	Negativo
M5	5	448±41	Negativo	50	558±47	Negativo
M1	100	2062±63	Intermedio	200	2789±69	Intermedio
M4	300	2852±69	Intermedio	400	5149±80	Positivo
M5	350	5745±86	Positivo	500	5217±84	Positivo

Con la muestra M5 se obtuvo el mínimo detectable positivo (350 Gy, 6943±93, positivo), indicando que la muestra habría sido irradiada. Dado que el límite de detección PSL en la Yerba Mate se obtuvo en 350 Gy ya no fue necesario efectuar la irradiación hasta 1000 Gy, en vez de ello se irradió hasta 500 Gy.

Sin embargo, como puede verse en la tabla 3.4 y Figura 3.13, las otras muestras fueron irradiadas entre 100 y 300 Gy y de acuerdo al criterio de PSL no se sabría si fueron o no irradiadas. Más aún, cuando las dosis fueron menores a 5 Gy, el equipo PSL lo registra como negativo, lo cual indica que el criterio es muy cualitativo y no tan confiable como en el caso de la termoluminiscencia. La buena ventaja del PSL es que es muy rápido en discriminar si una muestra comercial normalmente de dosis altas (mayores a 500 Gy o del orden de kGy) habría sido irradiada.

Las señales (recuentos de fotones, photon counts, PC) de las muestras se presentan como cuentas/ciclo, que es igual a 60; un ciclo es igual a 1 segundo. Los PCs acumulados fueron analizados con respecto a dos umbrales, el inferior $I = 700$ cuentas/ciclo y el superior $S = 5000$ cuentas. Las muestras con señales de menos de I fueron clasificadas como no irradiadas, mientras que aquellas con mayor que S fueron clasificadas como muestras irradiadas, mientras que aquellas con niveles de señal entre los dos umbrales fueron clasificadas como muestras intermedias que requieren mayor investigación o para detectar su estado de irradiación (Fig. 3.13), que en el caso de la industria de irradiación es muy

importante detectar al alimento irradiado para evitar su re-irradiación que pueda deteriorar al producto.

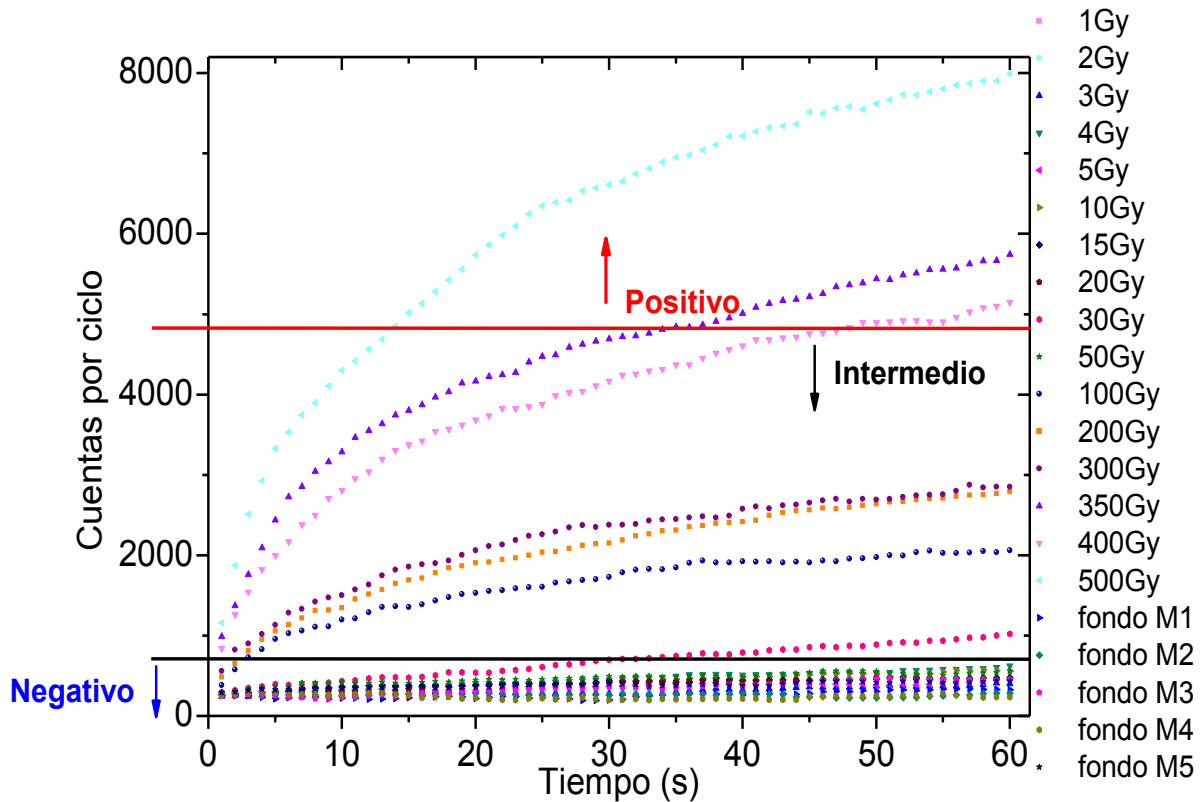


Figura 3.13 Emisión PSL de Yerba Mate. Cuentas por ciclo en función del tiempo, las líneas continuas indican el umbral de la detección PSL.

Debido a que el lote de Yerba Mate no fue irradiado previamente a su venta, se puede observar una respuesta lineal de la señal PSL entre 200 y 400 cuentas por ciclo. Para las señales debajo del umbral superior, menor a 5000 cuentas por ciclo, dando una línea recta la cual incrementa al aumentar la dosis, el resultado se muestra como intermedio, lo que significa que la muestra ha sido irradiada pero el equipo no tiene la certeza de confirmar. A partir de 5000 cuentas por ciclo, la repuesta es positiva y la señal PSL muestra un crecimiento logarítmico, en este caso fue muy conveniente que la señal detectable fuera a partir de 350 Gy, pues en caso de que se requiera consultar si la muestra fue irradiada a 400 Gy, que es

la dosis que se utiliza para desinfectar una especia o hierba, nos daría una respuesta positiva.

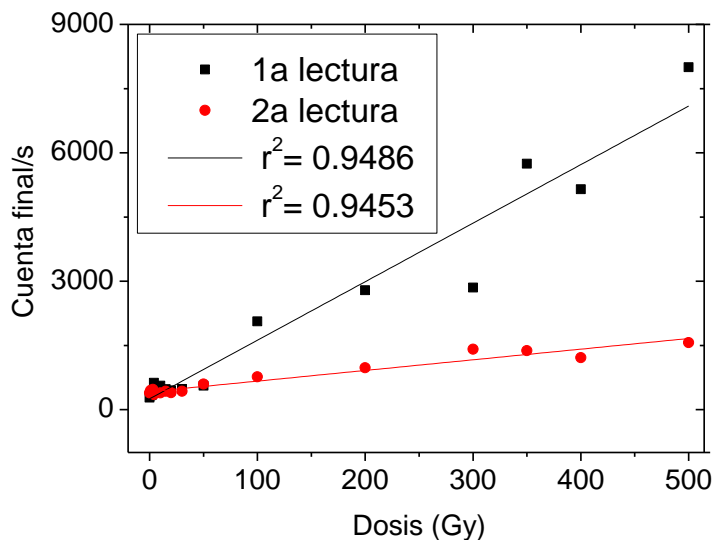


Figura 3.14 Cuenta final en función de la Dosis (0-500 Gy).

Para determinar la diferencia entre la primera y segunda señales PSL de las muestras (Figura 3.14) se consideraron lecturas de la muestra sin irradiar y hasta la dosis de 500 Gy. La lectura se efectuó dos veces consecutivas y en ambos casos observa un crecimiento lineal. La segunda lectura tiene un crecimiento menor, lo cual muestra que la fotoluminiscencia a pesar de ser una técnica no destructiva de la señal ésta se reduce considerablemente, es decir, la fracción inorgánica del Mate es rica en feldespato que es sensible a la luz IR de la excitación y pierde su señal PSL en una segunda lectura de la muestra irradiada. Para la primera y segunda lectura la regresión lineal es igual a 0.9486 y 0.9453, respectivamente, indicando que el aumento de la señal fotoluminiscente es proporcional al aumento de la dosis, con esto se puede predecir un valor a una dosis más alta, extrapolando con una ecuación de línea recta.

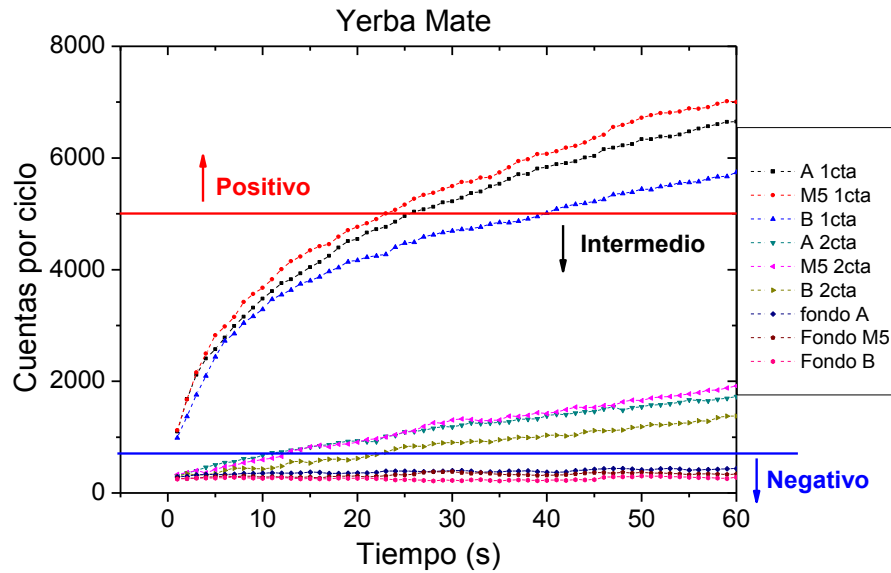


Figura 3.15 Reproducibilidad de PSL para la Yerba Mate. Las líneas indican umbral de la detección.

Para asegurarse de que la señal detectable a 350 Gy es confiable se llevó a cabo pruebas de reproducibilidad (Fig. 3.15), en este caso se efectuó con dos muestras nuevas y con la lectura previa de la muestra “M5”, en los tres casos la señal PSL fue positiva. La muestra “M5” tuvo un valor de cuentas por segundo, mayor a las dos muestras nuevas, esto se puede deber a que las cargas se van liberando en un periodo corto de tiempo. Aunque en el caso de la PSL la identificación y su reproducibilidad dependen de la cantidad de minerales que estén presentes en la muestra particular (A, B o M5) para obtener más o menor señal. Sin embargo, la PSL funciona muy bien para dosis mayores a 350 Gy para fines práctico en la industria, mientras que la TL es más sensible en la detección y reproducibilidad de las señales del Mate.

CONCLUSIONES

Es claro que cada vez se opta por irradiar con rayos- γ las especias o hierbas para esterilizarlas, para ello se debe tener un método adecuado de identificación de muestras irradiadas. En esta tesis se muestran dos metodologías confiables (TL y PSL) para dicha identificación.

Se encontró satisfactoria la razón de dosis, determinado mediante el método de la solución de Fricke, con una regresión lineal de casi 1.0, un margen de error muy bajo, si se siguen las condiciones y cuidados adecuados, este método dosimétrico sensible resulta ser de alta confiabilidad.

De las separaciones del polimineral de las muestras de Yerba Mate se logró un rendimiento de 0.72%. También se logró una metodología adecuada para la extracción de poliminerales del Mate.

Se identificó la composición de la fracción polimineral de la Yerba Mate por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS). La fracción está compuesta principalmente de feldespato cálcico y cuarzo, además de iones como hierro, potasio, cloro y aluminio que están presentes.

Al leer los fondos (blancos) de la fracción inorgánica de la Yerba Mate, aunque su señal fue relativamente alta, se puede discriminar que las muestras no fueron irradiadas previamente debido a las formas de las curvas de brillo obtenidas.

Los poliminerales tienen tendencias lineales distintas a dosis bajas (0.5-12Gy) y altas (20-500Gy) de radiación ionizante. El límite de detección usando TL en el polimineral fue a la dosis promedio de 3.5 Gy, a una dosis igual o mayor a esta, se puede detectar que la Yerba Mate ha sido irradiada.

La reproducibilidad TL de las muestras sometidas a varios ciclos de radiación y lectura TL sucesivas, de acuerdo con la desviación estándar, se puede aceptar como confiable.

El decaimiento de la señal es muy útil para identificar a las muestras irradiadas en un intervalo de tiempo ya que semeja condiciones de almacenamiento. La Yerba Mate tiene un comportamiento TL particular de decaimiento-crecimiento después de 5 días, tanto en dosis bajas como altas, que hay que tomar en cuenta si se desea examinar a la Yerba Mate si fue irradiada antes de su comercialización. Las curvas de brillo del fading permiten identificar si la Yerba Mate ha sido irradiada hasta 60 días después.

La termoluminiscencia logra detectar a las muestras irradiadas pero este método requiere de 30 g de muestra inicial para separar la fracción inorgánica, lo cual requiere mayor tiempo de preparación y un tiempo de lectura de 15 min, la ventaja de este método es que se puede detectar la radiación a dosis muy bajas.

Las curvas de brillo del Mate a dosis altas resultaron ser muy complejas, y a pesar de ser el mismo lote las señales en las dos muestras fue distinto, pero el método de T_M-T_{stp} , fue eficaz para determinar la estructura de las curvas y determinar el número de picos que la forman, 4 picos, con esto se puede continuar con el análisis numérico de parámetros cinéticos.

La exposición a UV-verde de 525 nm, le brinda una particularidad TL a la Yerba Mate, pues es de los pocos poliminerales que responden muy bien a este tipo de radiación. Se asume que el feldespato cálcico es el responsable de la respuesta principalmente, pero se necesitan otros estudios para afirmarlo. Puede ser de interés como posible detector dosimétrico en el ambiente, pero faltan más estudios. La reproducibilidad en este método indica que el experimento es confiable

La fotoluminiscencia es muy útil para dosis muy altas como las aplicadas en la industria alimentaria. El límite de detección PSL en la Yerba Mate fue de 350 Gy, lo que es conveniente pues a 400 Gy que es la dosis que se utiliza para desinfectar una especia o hierba, nos daría una respuesta positiva en este caso. La tendencia de cuenta final y dosis muestra una gráfica lineal, y una regresión

lineal cercana a 0.95, al obtener la ecuación de la recta podemos extrapolar un valor de una dosis muy alta y utilizarlo como margen o límite de identificación.

La fotoluminiscencia requiere menos muestra del Mate y un tiempo más corto, menos de 6 g y 1min, para que se perciba la señal; pero se necesita mayor dosis para que sea detectable la señal PSL. Una ventaja de la PSL es que permite mediciones directas para la detección rápida de alimentos irradiados sin necesidad de preparación de la muestra, separación de poliminerales como en TL, aunque este último tiene mayor sensibilidad en la detección.

REFERENCIAS

1. ASTM, 1984, *Method for Using the Fricke Dosimeter to Measure Absorbed Dose in Water*, ASTM Standard E1026, Phyladelphia, American Society for Testing and Materials.
2. Bayram, G., & Delincée, H., 2004, *Identification of irradiated Turkish foodstuffs combining various physical detection methods*. Food Control, 15(2), 81–1.
3. Bortolin E., Bustos Griffin E., Cruz Zaragoza E., De Coste V. & Onori. S., 2005, *Electron paramagnetic resonance detection of Mexican irradiated spices*. International Journal of Food Science and Technology 40, 1-8.
4. Calderón T., 2000, *La irradiación de los alimentos. Principios, realidades y perspectivas de futuro*. Madrid, España. McGraw-Hill.
5. Chamizo José A., Cruz Diana, Garritz Andoni, 1991, *Estructura Atómica un enfoque Químico*, México, Editorial Addison-Wesley Iberoamericana, pp. 89-91.
6. Chmielewski A.G., Migdal W., 2005, *Radiation decontamination of herbs and spices*, Nukleonika, 50(4), 179-184.
7. Cornelis Klein, Cornelius S. Hurlbut, 2003, *Manual de Mineralogía vol. 2*, 21 edición, España, Editorial Reverté S.A. pp. 490-492.
8. Correcher V., Muñiz L.J., Gómez-Ros J.M., 1998, *Dose dependence and fading effect of the thermoluminescence signals in γ -irradiated paprika*. J. Sci. Food Agriculture 76, 149-155.
9. Cruz Zaragoza E., 2004, *“La irradiación de alimentos en otros países y en México”*. María de la Paz Ramos Lara, coordinadora. Experiencia Mexicana en Aceleradores de Partículas, México, Siglo XXI Editores.
10. Cruz Zaragoza E., Ruiz-Gurrola B., Wachter C., Flores Espinosa T., Barboza Flores M., 2011, *Gamma radiation effects in Coriander (Coriander sativum L) for consumption in Mexico*. Revista Mexicana de Física, S 57 (1), 80-86.
11. Cruz-Zaragoza E., Marcazzó J., Chernov V., 2012a, *Photo- and thermally stimulated luminescence of polyminerals extracted from herbs and spices*, Radiation Physics and Chemistry, 81, 1227-1231.

12. Cruz-Zaragoza E., Marcazzó J., Della Monaca S., Boniglia C., Gargiulo R., Bortolin E., 2012b, *Thermoluminescence analysis of irradiated oyster shells*. Applied Radiation and Isotopes **71**, 18-22.
13. Cruz-Zaragoza E., Roman-Lopez J., Pérez Cruz L., Furetta C., Chiaravalle E., Mangiacotti M., Marchesani G., 2013, *Dosimetric property of mineral extracted from calamari and exposed to gamma rays*. AIP Conf. Proc. 1544, 63-69.
14. Dekker, J., Adrianus, 1968, *Solid state physics*, Englewood Cliffs, N.J., Prentice-Hall, Inc.
15. Díaz M. C., 1976, *Iniciación práctica a la mineralogía*, España, Editorial Alhambra S.A.
16. EN 1788, 2001, *Thermoluminescence detection of irradiated food from which silicate minerals can be isolated*. European Committee for Standardization, Brussels, Belgium.
17. Ehlermann D. A. E., 2009, *The RADURA-terminology and food irradiation*. Food Control 20, 526-528.
18. FAO/OIEA/OMS, 1999, *Informe de grupo mixto. Irradiación en dosis altas: salubridad de los alimentos irradiados con dosis mayores de 10 kGy*. OMS, Serie de Informes técnico 890; Ginebra.
19. FAO, CODEX Alimentarius Commission, [Último acceso el 21 de Mayo, 2013]
 - a) CODE OF PRACTICE FOR RADIATION PROCESSING OF FOOD (CAC/RCP 19-1979) Disponible en:
http://www.codexalimentarius.org/input/download/standards/18/CXP_019e.pdf
 - b) GENERAL STANDARD FOR IRRADIATED FOODS CODEX STAN 106-1983, REV.1-2003 Disponible en:
http://www.codexalimentarius.org/input/download/standards/16/CXS_106e.pdf
 - c) GENERAL METHODS FOR THE DETECTION OF IRRADIATED FOODS CODEX STAN 231-2001 Disponible en:
http://www.codexalimentarius.org/input/download/standards/377/CXS_231e.pdf

20. Furetta C., Cruz-Zaragoza E., 2007, *Thermoluminescent trap characteristic in irradiated oregano herb*. Radiation Effects & Defects in solids, 162, 373-377.
21. Fricke H., Hart E.J., 1966, *Chemical dosimetry*. In "Radiation Dosimetry" (F.H. Attix, W.C. Roesch, eds.), 2nd Ed., 2, 167-239, Academic Press.
22. Guzmán S., Ruiz Gurrola B., Cruz Zaragoza E., Tufiño A., Furetta C., Favalli A. & Brown F., 2011, *Study of the glow curve structure of the minerals separated from black pepper (Piper nigrum L.)*, Radiation Effects and Defects in Solids 166 (4), 288- 296.
23. Gómez Ros J. M., Furetta C., Cruz Zaragoza E., Lis M., Torres A., Monsivais G., 2006, *Dose dependence and thermal stability of the thermoluminescence emission in inorganic dust from mint and chamomile*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research (A) 566, 727-732.
24. Hirneisen K.A., Black E.P., Cascarino J.L., Fino V.R., Hoover D.G., Kniel K.E., 2010, *Viral inactivation in Food: A review of traditional and novel food-processing technologies*. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety 9, 3-20
25. ICGFI, FAO/IAEA, 1999, *Facts about food irradiation*. A series of Fact Sheets from International Consultive Group on Food Irradiation ICGFI. England, World Links/Vienna.
26. ICRU, International Commission on Radiation Units and Measurements, 1980. Radiation Quantities and Units. ICRU Report 33, Washington, D.C.
27. Informe del sector Yerbatero, INYM, Estadísticas Mayo 2013.
28. INYM, Instituto Nacional de la Yerba Mate, 2012, La historia de la Yerba Mate Recopilación. Disponible en: www.inym.org.ar [Último acceso 26 de Agosto, 2013]
29. Kane J.W., Sternheim M.M., 2007, Física, Segunda Edición, Barcelona, Editorial Reverté S.A. pp. 721-722.
30. Klein J.H., Liebau F., 2008, *Computerized crystal-chemical classification of silicates and related materials with CRYSTANA and formula notation for classified structures*, Journal of Solid State Chemistry, 181, 2413-2414.

31. Lacroix M., Ouattara B., 2000, *Combined industrial processes with irradiation to assure innocuity and preservation of food products - a review*, Food Research International, 33, 719-724.
32. MAFF, Ministry of Agriculture Fisheries, Foods, 1993, *MAFF validated methods for the analysis of foodstuffs, V27, Detection of irradiated herbs and spices: Scottish Universities Research and Reactor Centre Procedure for thermoluminescence detection of irradiated herbs and spices using renormalized separated minerals*. J. Assoc. Publ. Analysts 29, 187-200.
33. Mahesh, K., Weng, P.S., Furetta, C., 1989, Thermoluminescence in solids and its applications. England, Nuclear Technology Publishing. Chapter 3.
34. Marcazzó J., Cruz-Zaragoza E., Montiel L., Chernov V., Calderón T., 2012, *Thermoluminescence characteristics of the irradiated minerals extracted from red pepper (Capsicum annum L.) spice*, Revista Mexicana de Física, 58, 228-233.
35. Medin R., Medin S., 2007, *Yerba mate en Alimentos*. Introducción, Técnica y Seguridad, Tercera Edición. Ediciones Turísticas. pág. 161.
36. Molins R., 2004, Irradiación de los alimentos. Principios y aplicaciones. Zaragoza, España, Editorial Acribia, S.A.
37. Navarrete M, L. Cabrera, 1993. Introducción al estudio de los radioisótopos. México: Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, 2ª edición.
38. NOM-033-SSA1-1993, NORMA OFICIAL MEXICANA, BIENES Y SERVICIOS. IRRADIACION DE ALIMENTOS. DOSIS PERMITIDAS EN ALIMENTOS, MATERIAS PRIMAS Y ADITIVOS ALIMENTARIOS. Publicada en el Diario Oficial de la Federación el 7 de marzo de 1995
39. NOM-033-SSA1-1993, AVISO de cancelación de la Norma Oficial Mexicana NOM-033-SSA1-1993, *Bienes y servicios. Irradiación de alimentos. Dosis permitidas en alimentos, materias primas y aditivos alimentarios*, publicada en el Diario Oficial de la Federación el 3 de julio de 1995.
<http://www.salud.gob.mx/unidades/cdi/nom/compi/avican033ssa1.html>
(Acceso más reciente: 26 de Abril 2014)

40. Pagliosa M. Cristiane, Simas Karina N., Renata D.M.C. Amboni, Aureanna N. Negrão Murakami, Carmem L.O. Petkowicz, João de Deus Medeiros Ana C. Rodriguesc, Edna R. Amante, 2010, *Characterization of the bark from residues from mate tree harvesting (Ilex paraguariensis)*, *Industrial Crops and Products*, 32, 431-433.
41. Raymond G., John, 1981, *Fundamentals of Radiation Dosimetry*, Editorial Adam Hilger Ltd, pp. 118-134.
42. Raven Peter, Evert Ray, Eichhorn Susan, 1992, *Biología de las plantas*, España, Editorial Reverté S.A. pp. 423-429.
43. Rendell H.M., Townsend P.D., Wood R.A., Luff B.J., 1994, *Thermal treatment and emission spectra of TL from quartz*. *Radiation Measurements* 23, 441.
44. REDIEX, Red de Inversiones y Exportaciones, 2006, Ministerio de Industria y comercio, "Welcome Yerba Mate, la novedad en el mundo de las infusiones" disponible en:
<http://www.rediex.gov.py> [Último acceso 01 de Octubre, 2013]
45. Sears F., Zemansky M., Young H., Freedman R., 1999, *Física Universitaria* Vol. 2, Novena edición, México, Editorial Addison Wesley Longman, pp. 1025, 1385, 1389-1397.
46. Secretaría de Agricultura, Ganadería Pesca y Alimentos Subsecretaría de Política Agropecuaria y Alimentos Dirección Nacional de Alimentos, 2007, *Protocolo de calidad para Yerba Mate SAA009*, pp. 5-11.
47. Strassburger, E. 1994. *Tratado de Botánica*. Octava edición, España, Editorial Omega, pág. 1088.
48. Sukdeb Pal, Byeong Keun Kim, Won Young Kim, Min Jung Kim, Hyeon A. Ki, Woo Suk Kang, In Ho Kang, Shin Jung Kang, Joon Myong Song, 2010, *Pulsed photostimulated- and thermo-luminescence investigations of γ ray-irradiated herbs*, *Food Chemistry*, 122, 1290-1297.
49. UNEP, 2000, United Nations Environment Programme (UNEP), *The Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer*. Montreal, Canada.
50. Urbain, W. M., 1986, *Advances in Food Research*, Food irradiation, Orlando, Academic Press pp. 155-227.

51. Valla, Juan J. 2007, Botánica, Morfología de las plantas superiores, 20ava edición, Buenos Aires, Editorial Hemisferio sur, pp.350-354.
52. Wachtman John B., 1993, Characterization of Materials, USA, editorial Butterworth-Heineman, pp. 40, 350-356.
53. West Anthony, 1999, Basic solid state Chemistry, England, Second edition Editorial John Wiley & Sons, pp. 211-225.
54. WHO, 1994, Safety and nutritional adequacy of irradiated food. World Health Organization, Geneva.
55. World Conservation Monitoring Centre 1998. *Ilex paraguariensis*. In: IUCN 2013. IUCN Red List of Threatened Species. Version 2013.2: <http://www.iucnredlist.org/details/summary/32982/0> [Último acceso 18 de Marzo 2014]