



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**ANÁLISIS Y DETECCIÓN POR TERMOLUMINISCENCIA Y FOTOLUMINISCENCIA DE
CANELA (*Cinnamomum zeylanicum*)**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICA DE ALIMENTOS

PRESENTA

CLARA ELISA SÁNCHEZ BARRERA



MÉXICO, D.F.

AÑO 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: Luis Orlando Abrajan Villaseñor**

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

ASESOR

DR. EPIFANIO CRUZ ZARAGOZA

SUSTENTANTE

CLARA ELISA SÁNCHEZ BARRERA

Índice

Capítulo 1. Introducción	1
Objetivos	4
Capítulo 2. Marco teórico	5
2.1 Generalidades de la Canela (<i>Cinnamomum zeylanicum</i>)	7
2.2 Irradiación de Alimentos	11
2.3 Efectos de la radiación en la materia	16
2.4 Irradiación de especias y su detección	19
2.5 Poliminerales contenidos en los Alimentos	21
2.6 Caracterización de los poliminerales	25
2.7 Imperfecciones puntuales en el sólido	26
2.8 Luminiscencia	28
2.9 Mecanismo de emisión de luz en TL y PSL	29
2.10 Curvas de brillo y parámetros cinéticos	31
Capítulo 3. Desarrollo experimental	36
3.1 Material, reactivos y equipo	37
3.2 Obtención de poliminerales: separación de la fase inorgánica de la orgánica	37
3.3 Tratamiento de residuos	38
3.4 Caracterización de poliminerales	38
3.5 Irradiación de muestras poliminerales: Obtención de respuesta TL	39
3.6 Decaimiento TL (fading) con almacenamiento en oscuridad	39
3.7 Decaimiento TL por efecto de exposición ante luz verde	39
3.8 Decaimiento TL por efecto de exposición ante luz solar	40
3.9 Reproducibilidad	40
3.10 Blanqueamiento térmico	40
3.11 $T_{\text{máx}}-T_{\text{stop}}$	41
3.12 Irradiación de muestra entera de Canela: Obtención de respuesta PSL	41
3.13 Decaimiento de la señal PSL con almacenamiento en oscuridad	42
Capítulo 4. Resultados experimentales y discusión	44
4.1 Caracterización de la fracción polimineral de la Canela	44
4.2 Termoluminiscencia de los poliminerales de la Canela	45
4.3 Factores que alteran la intensidad TL	52
4.4 Reproducibilidad	61
4.5 Parámetros cinéticos: Energía de activación (E) y factor de frecuencia (s)	63
4.6 Fotoluminiscencia de los poliminerales de la Canela	69
Capítulo 5. Conclusiones	77
Referencias	81

Capítulo 1. Introducción

La Canela (*Cinnamomun zeylanicum*) cuyo nombre es un vocablo de origen francés, en diminutivo es *cannelle*, es una especia que en México tiene un alto consumo en el ámbito culinario: repostería, dulcería, medicina natural, aromatizantes, entre otros usos. El abasto es proveniente principalmente de Sri Lanka. México es el principal consumidor e importador de canela a nivel mundial, importa aproximadamente 5,000 toneladas de Canela al año (SIAVI, 2013). En México se han iniciado las plantaciones en el Estado de Veracruz (Moreno et al., 2010), pero aún la producción es local.

La Canela es obtenida del árbol del canelero (planta perteneciente a la familia de las Lauráceas). Cuando el árbol alcanza la madurez fisiológica, se desprenden rollos de la corteza del tallo y ramas manualmente (Moreno et al., 2010), los cuales formarán el rollo de canela como se conoce comercialmente. Al ser una especia que crece y se seca al aire es un producto que está expuesto a contaminación o daños por insectos, pájaros o roedores que pueden depositar sus excrementos directamente sobre la especia. También puede contaminarse por el polvo arrastrado por el viento, que contiene los mismos contaminantes. Esto ocurre incluso en las operaciones más higiénicas. Además, se sabe que cuando las bacterias están en las especias frescas, se adhieren fuertemente y no se eliminan con facilidad. Una vez desecadas, las especias no son un buen medio para el desarrollo microbiano. Sin embargo, cuando estos productos se incorporan a alimentos con alta humedad, como salsas o carnes preparadas, las bacterias, incluidas las patógenas, crecen rápidamente contaminando el producto final y provocando enfermedades gastrointestinales en la población que lo ingiere (Satin, 1997).

Las enfermedades gastrointestinales son una de las primeras causas de consulta médica y también una de las primeras causas de muerte en México, dichas enfermedades se transmiten, ya sea por vía fecal-oral, o como ya se había mencionado, por alimentos contaminados. Aunque la mayoría de los gobiernos se han preocupado porque los consumidores dispongan de la suficiente información para reducir los riesgos de enfermedades alimentarias en sus hogares, la propagación de los

agentes causantes de enfermedades en nuestro medioambiente natural, hace que sea imposible evitar por completo la contaminación de alimentos. Aunado a lo anterior, la explosión demográfica, no sólo en México sino a nivel mundial, provoca un incremento en la demanda alimentaria, esto ha supuesto una producción masiva de alimentos que en la mayoría de los casos incrementa la potencial exposición a patógenos contagiosos. Estos sistemas de preparación de grandes cantidades de alimentos necesitan sofisticados sistemas de distribución estrictamente supervisados. Además, los problemas de almacenamiento y procesamiento de alimentos obligan a buscar nuevos métodos de conservación, esto es de gran importancia para México ya que la pérdida de alimentos por manejo postcosecha en 2013 representó 37% de la producción agropecuaria (SEDESOL, 2013). En particular los métodos existentes son costosos por sus requerimientos de energía, y del uso todavía de gases de efecto invernadero y potencialmente cancerígeno al hombre. De acuerdo a lo anterior, es razonable considerar como alternativa el uso de la radiación ionizante del alimento para su almacenamiento y preservación siempre y cuando no se afecte en forma adversa su comestibilidad, es decir, se garantice la dosis adecuada a cada tipo de producto (OMS, 1981)[1].

A pesar de que la irradiación de alimentos está bien establecida como una tecnología segura, y permitida en más de 55 países, todavía no existe un acuerdo internacional que regule su aplicación general. Para ganar la aceptabilidad de productos irradiados en el mercado internacional y con el objetivo de proteger los derechos del consumidor, debe existir una legislación internacional que obligue a los comerciantes de alimentos irradiados a cumplir con una etiqueta informativa. En este ámbito, es de suma importancia contar con métodos físicos, químicos o biológicos confiables para identificación del alimento irradiado. Entre los que destacan la luminiscencia fotoestimulada (PSL) y la termoluminiscencia (TL) por ser métodos de detección adoptados como prueba rápida y prueba de confirmación (por su rango de sensibilidad) respectivamente por la Unión Europea, principalmente, los cuales también están aprobados por el Codex Alimentarius (Chauhan et al., 2009; EN 1788, 2001; EN 13751, 2002).

Es necesaria la obtención de información luminiscente sobre las propiedades en PSL y TL de las fracciones minerales extraídas de especias y hierbas para mejorar la precisión de los métodos de detección en alimentos irradiados (Cruz-Zaragoza et al., 2012). La generación de información científica adecuada podrá servir como una herramienta efectiva para ganar la confianza del consumidor, así como la normalización del etiquetado de alimentos irradiados salvaguardará la libertad de elección de éste al momento del consumo (Akram et al., 2012).

Objetivos

El objetivo general de esta tesis es analizar el comportamiento termoluminiscente (TL) y fotoluminiscente (PSL) que presenta la fracción polimineral de Canela (*Cinnamomum zeylanicum*) después de su excitación con radiación ionizante, así como obtener datos y una metodología adecuada para su detección por lo que se establecen objetivos particulares:

- Identificar mediante SEM-EDS la composición de la fracción inorgánica separada de la Canela (*Cinnamomum zeylanicum*) con tamaño de partícula de 53 y 149 μm .
- Analizar y detectar Canela irradiada mediante la obtención de curvas de brillo TL. Obtener límite de detección, linealidad de la respuesta TL y reproducibilidad para ambos tamaños de partícula (53 y 149 μm).
- Analizar el decaimiento de la señal TL (pérdida de la señal TL en función del tiempo) por efecto de la exposición de la muestra polimineral ante luz UV, luz verde, luz solar, y durante almacenamiento en oscuridad de las muestras.
- Determinar los parámetros cinéticos de las curvas de brillo: energía de activación (E) y factor de frecuencia (s), mediante el método de levantamiento inicial utilizando métodos de blanqueamiento térmico y $T_{\text{max}}-T_{\text{stop}}$.
- Analizar y detectar Canela irradiada con PSL y determinar el límite de detección.
- Analizar el decaimiento de la señal PSL durante el almacenamiento de las muestras.

Capítulo 2. Marco Teórico

Las especias, en la antigüedad, fueron una mercancía muy valiosa y como resultado, el mercado de las especias fue muy disputado. Las especias que fueron comerciadas a principio del siglo XIX eran tan apreciadas que una onza de cardamomo era equivalente al salario anual de un hombre pobre, incluso un esclavo podía intercambiarse por una taza de granos de pimienta.

Las hierbas y especias no fueron utilizadas sólo como alimento, es decir, también fueron usadas como medicinas para curar a los enfermos. Se cree que la práctica de utilizar hierbas como medicinas empezó a ser utilizada hace más de 5000 años por Fo Hi, un Emperador Chino. Sin embargo, fue hasta el descubrimiento del Papiro Egipcio, manuscrito elaborado aproximadamente en el año 3000 a.C., que se encontraron registros de los tratamientos para enfermedades con hierbas.

Existen cerca de sesenta referencias en el viejo testamento relacionado con el alto valor que tenían las especias en tiempos antiguos. Hay numerosos archivos escritos por historiadores renombrados como Herodoto (484-424 a.C.); Hipócrates (477-360 a.C.), el padre de la medicina moderna; Teofrasto (372-287 a.C.), considerado por muchos como el padre de la botánica; Plinio el Viejo (62-110 d.C.), el más grande escritor del reinado Vespasiano, y Publio Cornelio Tácito (55-117 d.C.); un historiador de Roma muy importante, quien documentó las prácticas mercantiles de los comerciantes árabes de especias.

El mercado de especias fue dominado desde el siglo VI a.C. por comerciantes árabes, quienes controlaban los envíos de especias provenientes de China, Indonesia, Ceylán, India, la Península Malaya, Egipto, Grecia e Italia. Lo anterior debido a que ningún europeo sabía el origen real de las especias porque los comerciantes árabes nunca revelaron su secreto, contando a quien preguntara sobre el origen de especias historias increíbles de monstruos, ladrones, condiciones ambientales hostiles en el océano y en el desierto o daban direcciones incorrectas para encontrarlas; en resumen, hacían todo

lo que estuviera en sus manos para frustrar los intentos de cualquier europeo por aprender los secretos del mercado de especias. Este engaño fue descubierto hasta finales del siglo XV cuando “Los misterios del comercio de especias del Lejano Oriente” de Marco Polo fue traducido en Alemán. Gradualmente, las potencias europeas se vieron envueltas en el comercio de las especias, atraídos por la posibilidad de obtener grandes ganancias.

Hacia finales del siglo XIX y principios del siglo XX los europeos comenzaron a inmigrar a América en multitudes, cada grupo de inmigrantes tenían su propia cultura, platos típicos, y hábitos alimenticios. Para satisfacer estas demandas, ellos cargaron consigo hierbas y especias provenientes del viejo continente, adquiriendo nuevas costumbres y usos de hierbas y especias por la mezcla de culturas.

Actualmente la mayoría de las especias siguen proviniendo del hemisferio oriental, como lo han hecho desde hace siglos, sin embargo Centro y Sur América, así como la India Occidental, están contribuyendo con grandes cantidades de especias de alta calidad al mercado mundial (Farrel, 1990).

La Canela (*Cinnamomum zeylanicum*) es un tesoro que fue aportado por Ceylán (ahora Sri Lanka) al mundo. En esta larga y próspera isla abundan los árboles de canela silvestres. Fue François Pyrard de Laval, quien visitando Ceylán a principios del siglo XVII, escribió que los árboles de canela eran similares a laureles, con flores blancas y una fruta parecida a una aceituna madura (Gambrelle, 2008b).

La canela es quizá la especia más antigua. Fue conocida y usada antes de la era cristiana por los chinos, la comercializaron los fenicios y romanos como aromatizante y conservador. Incluso, un tiempo fue más valiosa que el oro. Los egipcios preservaban los cuerpos venerados de sus reyes momificándolos con especias y hierbas: anís, mejorana y comino fueron utilizados en un principio, seguidos por canela, casia, clavo y otros dependiendo su disponibilidad con el lejano Oriente. La canela fue una de las más rentables en el comercio holandés de especias provenientes de la India Oriental. Dioscórides (botánico de la antigua Grecia) escribió en su diario algunas propiedades observadas en la canela (Farrel, 1990):

... la canela ha provocado la orina, despejado los ojos y ha vuelto el aliento dulce. Un extracto de canela provoca un descenso en la menstruación y contrarresta las picaduras y mordeduras de bestias venenosas, reduce la inflamación de los intestinos y riñones, reconforta el estómago, ayuda en la digestión y cuando es mezclada con miel remueve manchas de la cara.

Actualmente, estas propiedades medicinales de la canela se siguen tomando en cuenta ya que el aceite esencial de la canela es usado para estimular el sistema respiratorio y el circulatorio, limpia el tracto urinario, funciona como desintoxicante, analgésico y presenta actividad antimicrobiana.

2.1 Generalidades de la Canela (*Cinnamomum zeylanicum*)

La canela (*Cinnamomum zeylanicum* o *C. verum*) es separada de la corteza de un árbol de hojas perennes que pertenece, como el árbol de alcanfor, a la familia de las lauráceas. Su origen, atribuido a Sri Lanka, sigue manteniendo el 70% o más del mercado mundial (Farrel, 1990).

Hasta el siglo XIX, la canela era cosechada de los árboles silvestres en Ceylán, actualmente y durante los últimos dos siglos, el árbol de canela ha sido cultivado y cosechado por el hombre ya que este árbol crece bien en las condiciones ambientales del sur de India, la República de Seychelles, Madagascar, la isla Indonesia de Java, las Indias Occidentales, la Guyana Francesa, y en Brasil.

Como ya se había mencionado, México es el principal importador de canela y de acuerdo con los datos publicados por la Secretaría de Economía, las importaciones de canela en México provienen de varios países (Tabla 2.1.1).

Tabla 2.1.1. Importaciones de Canela de los años 2009 a 2013 en México (SIAVI, 2013)

AÑO	2013 (ene-jun)		2012 (ene-dic)		2010 (ene-dic)		2009 (ene-dic)	
País	Valor (dólares)	Vol. (kg)	Valor (dólares)	Vol. (kg)	Valor (dólares)	Vol. (kg)	Valor (dólares)	Vol. (kg)
TOTAL	21,947,181	2,118,056	56,194,366	5,655,114	44,223,781	5,770,023	37,628,863	5,550,825
Sri Lanka	21,789,350	2,051,417	56,031,807	5,592,979	44,182,849	5,748,686	37,551,704	5,507,254

Indonesia	114,202	50,377	108,206	44,752	32,600	20,000	60,893	39,586
Madagascar	36,288	15,120	35,510	15,160	0	0	0	0
E.U.A.	7,341	1,140	15,789	2,220	8,190	1,314	11,183	1,772
India	0	0	0	0	142	22	5,079	2,210
Italia	0	0	3,054	2	0	0	0	0
Tailandia	0	0	0	0	0	0	4	2

Descripción física y características sensoriales.

Los árboles silvestres de canela crecen a una altura de 9-15 metros. Sin embargo, bajo cultivo el árbol de canela es podado a no más de 2.4 m para incrementar el número de ramas. La poda se realiza cuando los árboles de canela tienen cinco o seis años de edad, lo que les impide crecer más altos; manteniéndolos como arbustos. Las ramas son podadas de nuevo cada dos años, ya que esto mantiene constante la calidad de la corteza. Cuando las ramas son de aproximadamente 2 metros de largo y tienen un poco menos de 2 cm de diámetro, se puede iniciar con la cosecha. El mejor tiempo para cortar las ramas que se encuentran cerca del nivel del suelo es durante la temporada de lluvia, cuando las hojas jóvenes aparecen. En este momento la savia incrementa, mejorando el sabor de la canela y facilitando el despojo de hojas.

En algunos países, los peladores de canela se llevan las ramas a su casa, mientras que en otros pelan las ramas en el bosque. Primero hacen una incisión circular y posteriormente hacen otra incisión longitudinal para cortar la corteza en tiras, dejan estas piezas planas para rascar la capa externa, manteniendo sólo la corteza interna, que es rica en aceite esencial. Esta capa interna es secada en bastidores bajo la sombra. Las varas de corteza se enrollan cuando se secan. Estas varas o rollos de canela son cortados y agrupados en racimos o paquetes, dependiendo de su tamaño. La especia resultante es de color marrón-rojizo y tiene un aroma cálido, picante y ligeramente a madera con características de sabor similares. También tiene una persistencia pungente, quemante y ligeramente amargo; la raíz de la canela huele a alcanfor (Gambrelle, 2008a).

Productos extraídos de la canela

Lo que usamos de la especia canela es parte de la corteza, seca y enroscada en canillas (diminutivo de caña), ya sea por sí misma o ayudada por los peladores. El sabor excepcional de la canela resulta de la presencia del aldehído cinámico y del eugenol. El aldehído cinámico representa de 65 a 75% de los componentes de este aceite, siendo los restantes l-linalol, furfural, metilamilcetona, aldehído nonilfenol, benzaldehído, aldehído hirocinámico, cariofileno, l-felandreno, p-cimeno y l- α -pineno.

Los terpenos presentes en la corteza, hojas y raíces también están en el aceite pero en diferentes proporciones. El aceite de las hojas y tallos es rico en eugenol, el principal ingrediente que imparte sabor en el clavo. El aceite de hojas de canela es comúnmente designado como aceite de clavo. La combinación de aldehído cinámico y eugenol le da a la canela su aroma inmejorable. La calidad depende del lugar donde la canela es producida, ya que la cantidad de eugenol es variable. Algunas veces contiene alcanfor, lo que la hace demasiado pungente. Actualmente la mejor canela por sus propiedades es la especia originaria de Sri Lanka.

Los desechos de canela que son dejados por la preparación de las varas son usados para canela molida o destilados para extraer aceite esencial. Las ramas más pequeñas que no pueden ser raspadas también son utilizadas en la destilación.

El aceite esencial es usado en la industria del perfume, así como en la industria de alimentos para bebidas, postres, productos horneados, y galletas. La esencia de las hojas tiene un olor más fuerte en el clavo que en la canela porque contiene una gran cantidad de eugenol, la base para elaborar vainilla artificial.

La corteza Korintje (una especie de canela) es particularmente usada para la producción de oleorresinas, aunque varios tipos de especias de canela son usadas en su preparación. El producto final es un líquido café oscuro con un mínimo de aceite volátil de 65 ml por 100 g. Aproximadamente 0.91 kg de oleorresina de canela es equivalente a 45.45 kg de corteza de canela recién molida con respecto a las características de sabor y olor.

Especificaciones

En el mercado actual, los términos canela y cassia son usados indistintamente. En la mayoría de los casos, las especificaciones para el tipo o variedad aplica igualmente bien para cada una. Sin embargo, entre los cientos de variedades, se reconocen cuatro tipos distintos:

1. *Cinnamomum zeylanicum* (la canela de Sri Lanka y de la República de Seychelles)
2. *Cinnamomum loureirii* (también conocida como cassia lignea, Saigon, Vietnam, Danang, Annam, canela Tonkin o cassia)
3. *Cinnamomum burmanii* (también denominada como cassia vera, Korintje, Korintoji, Java, Macassar, Indonesia, Padang, Batavia, cassia Timor o canela)
4. *Cinnamomum cassia* (conocida como cassia lignea, Kwantung Chino, Kwangsi, Yunnan, Honan, Chinese Junk cassia o canela)

El contenido de humedad para cualquiera de estos tipos no debe exceder 14%, el contenido total de cenizas debe ser máximo de 5%, y el contenido de ceniza insoluble en ácido no debe ser mayor que 2%. El contenido mínimo de aceite volátil debe ser 1.5%. Al menos el 95% del producto molido debe pasar a través de un tamiz U.S. Estándar No. 60. La canela proveniente de Sri Lanka y de la República de Seychelles debe tener un contenido de humedad no mayor a 11% y su contenido de ácidos volátiles debe ser de al menos 2.5% (Farrel, 1990)

Tabla 2.1.2. Composición proximal de Canela, porción comestible de 100g (Farrel, 1990)

Agua	9.5 g	Magnesio, Mg	56 mg
Energía	355 kcal	Fosforo, P	61 mg
Proteína	3.9 g	Potasio, K	500 mg
Grasa total	3.2 g	Sodio, Na	26 mg
Carbohidratos totales	79.9 g	Zinc, Zn	2 mg
Fibra	24.4 g	Ácido ascórbico	28 mg
Ceniza	3.6 g	Niacina	1 mg
Calcio, Ca	1228 mg	Vitamina A	260 IU
Hierro, Fe	38 mg	Otras vitaminas	insignificante

2.2 Irradiación de alimentos

La irradiación de alimentos es el proceso controlado para tratar alimentos con radiaciones ionizantes, tales como rayos gamma emitidos por radioisótopos como el ^{60}Co , electrones de alta energía de los aceleradores comerciales y rayos X producidos por el frenado de electrones (Sádecká, 2007). La irradiación de alimentos es un método aceptado para reducir enfermedades transmitidas por alimentos y para extender la vida de anaquel inhibiendo el crecimiento de microorganismos (IAEA, 1991; WHO, 1999). El proceso de irradiación para la conservación de alimentos ha sido reconocido por el Codex Alimentarius como una tecnología segura (IAEA, 1991; WHO, 1999; FAO/WHO, 2002). Esta tecnología se ha convertido en la mejor alternativa, comparada con otras técnicas como aquellas que utilizan gases químicos tóxicos como el óxido de etileno (EtO), que es peligroso tanto para humanos como para el ambiente (UNEP, 1997).

Legislación

La irradiación de alimentos es controlada en el ámbito europeo por dos Directivas (1999/2/EC, 1999; 1999/3/EC, 1999). La Directiva 1999/2/EC cubre aspectos generales y técnicos sobre la realización de la irradiación, el etiquetado de alimentos irradiados y las condiciones para la autorización de irradiación alimentaria. La Directiva 1999/3/EC establece una lista positiva, que especifica las categorías alimentarias que se pueden irradiar y ser tratadas libremente entre los Estados Miembros de la Unión Europea (EU), siempre y cuando se etiqueten como “irradiado” o “tratado con radiación ionizante”.

La irradiación de alimentos es permitida en cerca de 60 países para varias categorías de alimentos, con el propósito de alcanzar diversos objetivos tecnológicos (Bustos-Griffin et al., 2012). Las aprobaciones existentes son de variada índole: por productos, por clases (basándose en similitud de composición química como por ejemplo productos pesqueros), o más evolucionadamente, autorizando el proceso en general, como la legislación de Brasil que permite desde el año 2000 la irradiación de cualquier alimento a cualquier dosis compatible con la conservación de sus características sensoriales y tecnológicas. En la base de datos del Organismo Internacional de Energía Atómica (IAEA por sus siglas en inglés) se puede encontrar la lista de productos o

clases que autoriza cada país, en la cual, México se encuentra autorizando la irradiación de alimentos con fines fitosanitarios (Narvaiz, 2009). Paradójicamente, actualmente en México no hay una norma vigente que regule los alimentos irradiados (NOM-033-SSA1-1993, derogada) tanto nacionales como de importación, y tampoco la detección de los mismos, por lo que es de suma importancia contar con información de análisis en laboratorio que contribuya a la normalización oficial de irradiación de alimentos en México, lo cual es uno de los principales objetivos de la presente tesis.

Objetivos de irradiación en alimentos

Como ocurre con otros procesos de tratamiento de los alimentos, como la pasteurización y la esterilización, que implican el uso de energía térmica, mecánica o fotónica, el objetivo de la exposición con radiación ionizante es destruir los microorganismos patógenos, así como retardar la putrefacción sin poner en peligro la inocuidad, las propiedades nutricionales y las cualidades sensoriales del alimento. Todos estos procesos originan cambios físicos y químicos, pero el grado de éstos difiere significativamente. Dependiendo del tipo de energía, su penetración en el alimento y la cantidad de energía depositada (dosis) en último término, se rompen o se forman enlaces químicos diferentes en los componentes, produciendo efectos deseados o no deseados. De aquí que el control de la dosis es un factor de control muy importante. En comparación con los alimentos esterilizados con energía térmica, el grado de variación química en los alimentos esterilizados con radiación es relativamente escaso y uniforme (Tabla 2.2.1). Considerando la química de radiación de los alimentos se pueden comprender estas diferencias químicas y sus consecuencias en la salubridad y la calidad del producto (WHO, 1999).

Tabla 2.2.1. Dosis aplicadas y su efecto en los alimentos

Aplicaciones de dosis bajas (hasta 1kGy)	Inhibición de la germinación
	Desinfestación de insectos
	Retraso de la maduración
Aplicaciones de dosis medias (de 1 a 10 kGy)	Reducción de la carga microbiana
	Reducción en el número de microorganismos patógenos no esporulados

	Mejoras en las propiedades tecnológicas del alimento
Aplicaciones de dosis altas (de 10 a 50 kGy)	Esterilización con propósitos comerciales
	Eliminación de virus

Ventajas y limitaciones de la irradiación de alimentos

La irradiación de alimentos no es un método de conservación que resuelve todo. La radiación ionizante exhibe tanto ventajas como limitaciones (Fellows, 1994).

Las principales ventajas son:

1. Los alimentos no son sometidos a la acción del calor y por tanto, sus características organolépticas apenas se modifican.
2. Permite el tratamiento de alimentos envasados, debido principalmente a las energías de la radiación gamma.
3. Los alimentos pueden conservarse con una única manipulación sin precisar la utilización de aditivos químicos.
4. Las necesidades energéticas del proceso son muy bajas.
5. Las pérdidas de valor nutritivo de los alimentos tratados por este sistema son comparables a las de los métodos de conservación corrientes conocidos.
6. El proceso puede controlarse automáticamente y requiere muy poca mano de obra.

Las principales limitaciones son:

1. Elevado costo de instalación inicial, pero recompensable su inversión.
2. No todos los alimentos son adecuados para un tratamiento con irradiación (aunque no existe tampoco un método de conservación que se pueda utilizar con todos los alimentos).
3. La inexistencia de un sólo sistema analítico adecuado para la detección de alimentos irradiados, principalmente debido a la diversidad de las composiciones químicas de los alimentos
4. La reticencia del consumidor ya que la radiación ionizante evoca asociaciones desagradables de radiactividad, amenazas nucleares, alta tecnología, mutación

genética y cáncer. Esta percepción del público puede resolverse o aminorar si se educa al consumidor para respetar su elección de alimentos sanos.

Los rayos gamma y los electrones se distinguen de otras formas de radiación por su capacidad ionizante, es decir, su capacidad para romper los enlaces químicos cuando estas radiaciones son absorbidas.

Los productos resultantes de la ionización, pueden ser neutros (radicales libres) o cargados eléctricamente (iones). Estos radicales posteriormente reaccionan provocando cambios en los materiales irradiados, lo que se conoce como radiólisis. Son precisamente este tipo de reacciones las responsables de la destrucción de los microorganismos, insectos y parásitos vivos.

La radiación provoca la ionización de la molécula de agua presente en los alimentos frescos o alimentos con elevado contenido de agua. Los electrones expulsados de las moléculas de agua rompen los enlaces químicos y los productos resultantes se combinan dando lugar a hidrógeno y peróxido de hidrógeno, radicales de hidrógeno ($H\cdot$), radicales hidroxilo ($OH\cdot$) y radicales hidroperoxi ($HO_2\cdot$).

Efectos de las radiaciones sobre los microorganismos

Los iones radiactivos producidos por la irradiación de los alimentos dañan o destruyen a los microorganismos de forma inmediata ya que cambian la estructura de la membrana celular y afectan a sus actividades enzimáticas y metabólicas. Sin embargo, un efecto todavía más importante es el que produce sobre las moléculas de ácido desoxirribonucleico (DNA) y ácido ribonucleico del núcleo celular, ambos compuestos esenciales para su crecimiento y proliferación. Los efectos de la irradiación no se manifiestan hasta al cabo de algún tiempo en que la doble hélice de DNA es incapaz de desplegarse impidiendo la duplicación celular.

La rapidez con que una célula muere por efecto de las radiaciones depende de la velocidad a la que los iones se generan e interaccionan con el DNA. La reducción de una determinada población microbiana depende de la dosis recibida. En teoría, se espera que a medida que aumenta la dosis radiante, la población microbiana se

reduzca logarítmicamente. Algunas especies de bacterias contienen más de una molécula de DNA y otras, son incapaces de reparar los daños que la radiación produce. Por ello, la velocidad de destrucción de los microorganismos representada frente a la dosis recibida, resulta no ser lineal. Al igual que para la termodestrucción, la sensibilidad de los microorganismos a las radiaciones se expresa como valor D_{10} (dosis de radiación capaz de reducir la población microbiana al 10% de su valor original). Tal como sucede también con otros sistemas de conservación de alimentos la velocidad a la que los microorganismos mueren depende de la especie en cuestión. Como comportamiento general cabe afirmar que cuanto más pequeño y rudimentario es un microorganismo, mayor es la dosis de radiación necesaria para destruirlo. Los virus son muy resistentes a las radiaciones y es improbable que las intensidades de radiación utilizadas en los procesos de conservación de alimentos les afecten en absoluto. Por lo general las células vegetativas son menos resistentes a la radiación que las esporas. Los insectos y parásitos se destruyen con las dosis más bajas usadas industrialmente.

Los mohos y levaduras se destruyen también con facilidad y para ello son suficientes dosis de radiación relativamente bajas. Los microorganismos más resistentes son las especies formadoras de esporas (como *Clostridium botulinum* y *Bacillus cereus*) y aquellas capaces de reparar con rapidez los daños infringidos a las moléculas de DNA (por ejemplo: *Deinococcus radiodurans*). Las especias y hierbas, normalmente contaminadas con bacterias esporoformadoras resistentes, requieren dosis de hasta 100 kGy. Para conseguir 12 reducciones decimales en una población de *C. botulinum* se requieren dosis del orden de 48 kGy. Dosis tan elevadas hacen que algunos alimentos, como la carne, se hagan organolépticamente inaceptables, pero con ayuda de atmósferas frías e inertes pueden lograrse resultados muy favorables. En cambio, otras bacterias causantes de toxiinfecciones (por ejemplo *Salmonella typhimurium*) son menos resistentes a las radiaciones y dosis del orden de 3-10 kGy son suficientes para destruirlos. Por ello, como la incidencia de los brotes de toxiinfecciones alimentarias se van haciendo cada vez más agudas y frecuentes en algunos países, es posible que la irradiación de los alimentos con objeto de evitar el riesgo de toxiinfecciones sea en el futuro una de las principales aplicaciones de este método de conservación.

La dosis requerida para un determinado proceso depende de la resistencia a la radiación de los microorganismos presentes y del objetivo que persigue el tratamiento. La maduración de la fruta y verdura resulta también inhibida por la radiación al interrumpir la producción de las enzimas responsables de la maduración y los procesos bioquímicos que conducen a la división celular y al crecimiento. Sin embargo, es preciso recordar que esto no detiene por completo la alteración enzimática de los alimentos, por lo que, con objeto de prolongar su vida útil, ésta debe complementarse con un tratamiento térmico. Las bacterias irradiadas son más sensibles al calor. Por ello, un tratamiento combinado de calor e irradiación resulta más eficaz que un tratamiento único por alguno de estos métodos por separado, pero depende del tipo de producto.

2.3 Efectos de la radiación en la materia

La radiación es un fenómeno nuclear, corpuscular y electromagnético, por el cual la energía se propaga en el espacio. Las diferentes clases de radiaciones electromagnéticas comprenden porciones del espectro electromagnético, conocidas como ondas de radio, microondas, radiaciones infrarrojas, luz visible UV, rayos X, radiaciones gamma, rayos catódicos y electrones de alta energía.

Los efectos del intercambio energético de los rayos gamma con la materia pueden producirse mediante mecanismos diferentes dependiendo de la cantidad de energía inicial del fotón, en general, la interacción directa da lugar a la liberación de electrones secundarios. Tres procesos principales son responsables de la absorción de rayos γ en la materia (Acosta, 1975):

1. *Efecto Fotoeléctrico*
2. *Efecto Compton*
3. *Producción de pares*

En el *Efecto Fotoeléctrico* (Figura 2.3.1) el número de electrones liberados será proporcional a la intensidad de la radiación incidente. En este caso los rayos γ pierden totalmente su energía en el choque con un electrón de un orbital interno del átomo. Para que exista el efecto fotoeléctrico, es necesario que la radiación incidente tenga al

menos una energía igual a la energía de unión del electrón. Este efecto predomina a bajas energías (<0.1 MeV), y en materiales de número atómico alto.

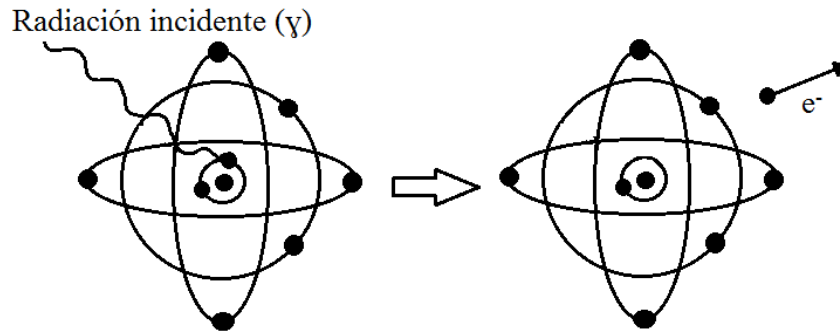


Figura 2.3.1. El Efecto fotoeléctrico

El *Efecto Compton* (Figura 2.3.2) ocurre cuando hay un cambio en la longitud de onda de los fotones de rayos γ , debido a la dispersión elástica con los electrones. Este fenómeno se produce por la interacción de los fotones con electrones de valencia, donde el fotón incidente cede parte de su energía a un electrón expulsándolo del átomo y después experimenta una dispersión. Debido a que la interacción por efecto Compton tiene lugar con los electrones más externos, es independiente del número atómico. El efecto Compton se presenta cuando la energía del fotón incidente es grande respecto a la energía de enlace de los electrones, predominando a energías de 1 MeV.

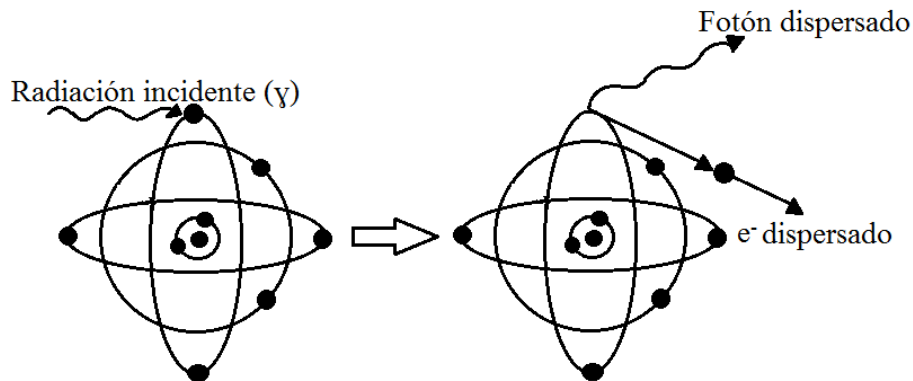


Figura 2.3.2. Efecto Compton

Mientras que en los efectos fotoeléctrico y Compton el fotón incidente interactúa con los electrones del átomo, en el fenómeno de la *producción de pares* (Figura 2.3.3) la

interacción tiene lugar con el núcleo atómico. El fenómeno consiste en que el fotón se convierte en un electrón y un positrón, proceso en el que la energía electromagnética se transforma en energía en reposo. La energía en reposo m_0c^2 de un electrón o de un positrón es 0.51 MeV y, por tanto, la producción de pares requiere una energía del fotón de por lo menos 1.02 MeV. Cualquier energía adicional del fotón se transforma en energía cinética del electrón y del positrón. La longitud de onda máxima del fotón correspondiente es 0.012 Å (rayos gamma).

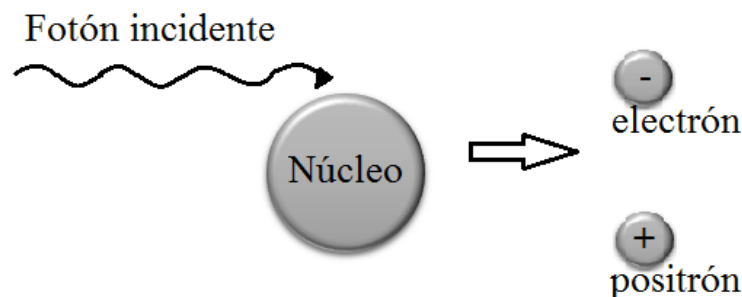


Figura 2.3.3. Producción de pares

El proceso inverso al de la producción de pares se presenta cuando un electrón y un positrón se unen y se anulan para crear un par de fotones. Las direcciones de los fotones son de tal manera que se conservan tanto la energía como el momentum lineal y; por tanto, no se requiere núcleo u otra partícula para que la anulación tenga lugar.

Por tanto, tres procesos en total son los responsables de la absorción de rayos gamma en la materia. A bajas energías de fotón, la dispersión Compton es el único mecanismo, ya que existen umbrales definidos tanto para el efecto fotoeléctrico (varios eV) como para la producción de pares de electrones (1.02 MeV) (Beiser, 1970).

2.4 Irradiación de especias y su detección

La finalidad de la irradiación en especias es: controlar la infestación por insectos, reducir la carga microbiana y reducir el número de microorganismos patógenos.

Los microorganismos típicos, presentes en especias son *E. coli*, *Clostridium perfringens*, *Bacillus cereus*, y hongos tóxicos, los cuales contribuyen a provocar

enfermedades transmitidas por alimentos (ETAs). Los hongos contaminantes, algunos de los cuales son probablemente productores de toxinas, existen en las especias no tratadas en un promedio de $10^4/g$. Las bacterias aeróbicas formadoras de esporas y termofílicas a concentraciones hasta de 10^6 a $10^8/g$ (Cruz-Zaragoza et al, 2011), deben ser atacadas de alguna otra forma que no sea el calor. Debido a lo anterior, muchos productores fumigan las especias con bromuro de metileno para eliminar insectos o con óxido de etileno para eliminar bacterias y hongos, práctica que todavía se realiza oficialmente en México pero que deberá abandonar para el año 2018. Sin embargo, el tratamiento con energía ionizante es más efectivo contra bacterias que los tratamientos tradicionales como térmicos o gaseosos.

Los componentes que imparten sabor a las especias se llaman aceites esenciales; el componente principal del aceite esencial de la canela es cinamaldehído que corresponde al 65-80%, así como eugenol y ácido cinámico trans con un porcentaje de 5-10%. En general se sabe que los aceites esenciales son sensibles a altas temperaturas, por lo que la forma más práctica de tratar a las especias es con un proceso en frío. La esterilización con calor puede ser fácilmente reemplazada por irradiación para las especias, ya que la pérdida de sustancias aromáticas termolábiles es menor en la irradiación (Sádecká, 2007).

Especias y vegetales deshidratados constituyen cerca del 46% de los alimentos irradiados en el Mundo (Kume et al., 2009). Generalmente las propiedades sensoriales de las especias son más resistentes a la irradiación que algunas hierbas. Las propiedades sensoriales de la mayoría de las especias se mantienen en buenas condiciones con dosis entre 7.5-15 kGy (Chmielewski, et al., 2005). Sin embargo la dosis máxima establecida por la Comunicad Europea para especias es de 10 kGy (Her Majesty's Stationery Office, 2009).

La detección de productos alimenticios irradiados (para informar a los consumidores y controlar el comercio nacional e internacional en alimentos irradiados) es esencial. La capacidad para distinguir de modo fiable entre los alimentos irradiados y los no irradiados es fundamental para tranquilizar al público de que se protegen los derechos del consumidor.

Se pueden distinguir dos tipos de pruebas para la identificación de alimentos irradiados: la primera, un método de referencia preciso que pueda ser llevado a cabo por un laboratorio especializado, y la segunda, un método de revisión rápido y barato que se pueda utilizar para identificar las muestras de alimentos sospechosas (Barbosa-Cánovas et al., 1998).

Se han desarrollado métodos analíticos útiles de detección para alimentos específicos, los cuales pueden clasificarse en: biológicos o microbiológicos, químicos y físicos. Estos son muy usados para clasificar a los alimentos como irradiados o no irradiados (WHO, 1999; FAO/WHO, 2002) y están estandarizados por el Comité Europeo para la Estandarización (Comité Europeo de Normalisation ó CEN) (European Commission, 2012). Los métodos de detección utilizados incluyen la resonancia electrónica de espín (ESR), la viscosidad, la termoluminiscencia, la fotoluminiscencia, la lioluminiscencia, la conductividad, el análisis químico de volátiles, la microflora y la composición del DNA molecular.

La radiación de especias se puede identificar mediante termoluminiscencia (TL) y fotoluminiscencia (PSL) (Calderón, 2000; Bortolin et al., 2005) ya que son los dos métodos físicos más confiables para efectos de detección de alimentos con poliminerales (EN 1788, 2001; EN 13751, 2002) por la alta sensibilidad que poseen. Son necesarias más investigaciones para determinar si estas técnicas se pueden utilizar para estimar la detección de radiación y si los marcadores sobreviven a las condiciones de procesado y almacenamiento. La aplicación combinada de métodos seleccionados proporciona un panorama más informativo de los procesos inducidos por la radiación y para su detección, por lo que en el presente trabajo se analizarán las respuestas luminiscentes de ambos métodos para aplicación en la identificación.

2.5 Poliminerales contenidos en los alimentos

El fundamento tanto de TL como de PSL (EN 1788, 2001; EN 13751, 2002 respectivamente) establece que los responsables de dichas señales luminiscentes son las fracciones minerales (poliminerales) contenidas en los alimentos de origen vegetal, ya que son estos, los que almacenan energía por el proceso de captura de cargas

como resultado de la ionización cuando son expuestos a la radiación ionizante. Es importante observar el comportamiento de este material luminiscente ya que las impurezas o imperfecciones presentes en su red cristalina están directamente relacionadas con las trampas que influyen en la intensidad luminiscente como se ha mencionado anteriormente. Por polimineral, se entiende la mezcla de cuarzo y feldespato, principalmente, adheridos en la superficie de la canela.

Cuarzo

También conocido como sílice (SiO_2) es el óxido más abundante de la corteza terrestre. La sílice en estado libre se encuentra generalmente como *cuarzo*. Existen otras dos formas importantes de la sílice: cristobalita y tridimita. El cuarzo es el segundo mineral más abundante en la corteza terrestre, después del feldespato. Los cristales de cuarzo (rocas de cuarzo) se presentan en rocas primarias o como granos esparcidos entre otros minerales. El cuarzo también existe en su forma sedimentaria, como arenisca (en la cual los granos de arena están cementados entre ellos por una sílice fina), o como cuarcita (que ha sido formada por metamorfosis de arenisca- la acción de calor y presión). Los depósitos más puros y extensos de cuarzo cristalino de Europa han sido hallados en Escandinavia. En Brasil existen depósitos de cuarzo cristalino extremadamente puro. Arenas más o menos puras aparecen en la mayoría de los continentes.

Estructura

El cuarzo está formado por unidades de ortosilicato, en donde cada ión de silicio (Si^{4+}) está situado en el centro de cuatro iones de oxígeno (O^{2-}) (Figura 2.5.1). Si nos imaginamos los centros de los átomos de oxígeno unidos por líneas imaginarias, la figura geométrica resultante es un tetraedro. Los tetraedros están enlazados entre sí de modo tal que cada ion de O^{2-} es en realidad compartido por dos Si^{4+} , por lo que su fórmula no es SiO_4 si no SiO_2 (Rado, 1988)

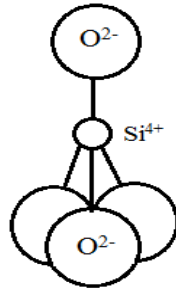


Figura 2.5.1 Unidad de ortosilicato (SiO_4)⁴⁻.

En el cuarzo, los enlaces Si-O-Si compartiendo tetraedros contiguos no son fuertes, pero se curvan para formar cadenas espirales (Figura 2.5.3). En la cristobalita al igual que en la tridimita, el tetraedro de sílice forma anillos compuestos por seis átomos de silicio y seis átomos de oxígeno (Figura 2.5.2). En ambos casos, un átomo de oxígeno central y común constituye el ápice de un tetraedro inferior y superior. En la tridimita, los tres átomos de oxígeno que forman la base del tetraedro superior están situados exactamente por encima de los átomos de oxígeno correspondientes a la base del tetraedro inferior.

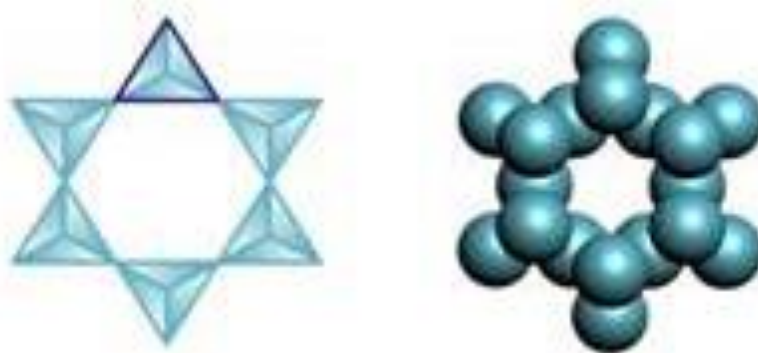


Figura 2.5.2. Anillos formados por el tetraedro de sílice. Siendo representados los átomos de oxígeno por las esferas.

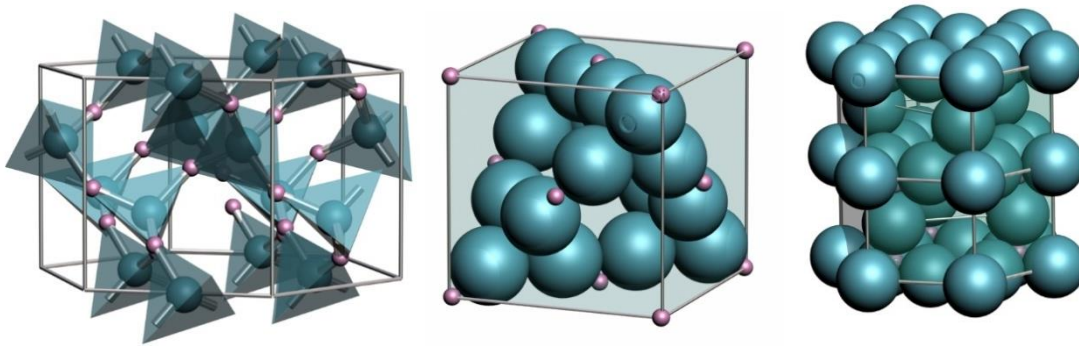


Figura 2.5.3. Estructura tridimensional de los átomos en cuarzo: dos cadenas en espiral envolviendo un prisma hexagonal, cristobalita: anillos empaquetados en una estructura cubica centrada en las dos caras y tridimita: anillos empaquetados en una estructura hexagonal compacta (de izquierda a derecha respectivamente).

El empaquetado de los átomos más denso se da en el cuarzo, por lo que tiene el peso específico más alto de las tres formas de sílice, es decir, 2.65 g/cm^3 a 20°C . Las correspondientes densidades para cristobalita y tridimita son 2.33 g/cm^3 y 2.27 g/cm^3 (Rado, 1988). La fusión del cuarzo (a presión normal) se produce a $1400\text{-}1500^\circ$. El calor de fusión es de 2.1 kcal/mol (Avgustinik, 1983).

Si el cuarzo es calentado a 1470°C o a temperaturas superiores se forma cristobalita. La tridimita puede ser obtenida por calentamiento del cuarzo a temperatura entre $870\text{-}1470^\circ\text{C}$ durante varios días. La tridimita así producida va cambiando lentamente a cristobalita si es calentada por encima de los 1470°C . Si la temperatura se aumenta por encima de los 1710°C se provoca su conversión en cristal (Rado, 1988).

Feldespato

La corteza terrestre está formada en más de su 50% por rocas feldespáticas; no obstante, los depósitos de feldespato de explotación industrial son muy escasos y en su mayoría se encuentran agotados (Avgustinik, 1983). Las rocas feldespáticas de mayor difusión son los granitos-rocas de origen plutónicos.

Los feldespatos son minerales ígneos procedentes de rocas primarias, a menudo mezclados con cuarzo y mica. Los depósitos más importantes están situados en

Escandinava, pero también son extraídos extensamente en Canadá, Portugal y África del Sur.

Estos aluminosilicatos (feldespatos) se encuentran divididos en sistemas dependiendo el elemento alcalino (Na o K) o alcalinotérreo (Ca) presente en su estructura (Rado, 1988):

Ortoclasa (feldespato potásico) $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$

Albita (feldespato sódico) $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$

Anortita (feldespato cálcico) $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$

La disposición de los iones de silicio y oxígeno es algo distinta a la que presenta la sílice. El silicio y el oxígeno están enlazados como para formar anillos de cuatro elementos, conteniendo cada uno de ellos cuatro átomos de oxígeno. Los anillos contienen también tres átomos de silicio y uno de aluminio. Estos anillos están enlazados con otros, formando cadenas que a su vez están eslabonadas con cadenas similares a través de los grupos Si-O-Si, formando una estructura tridimensional. Los átomos de sodio y potasio son grandes y están situados en cavidades de la estructura (Figura 2.5.4).

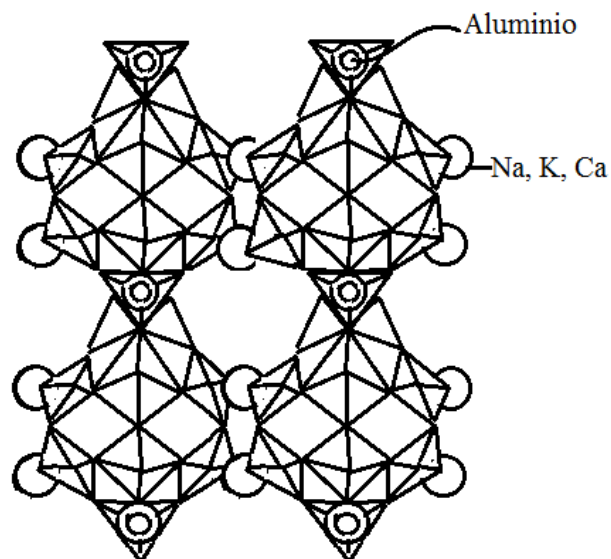


Figura 2.5.4. Estructura anular del complejo de tetraedros junto con los cationes en los feldespatos.

La ortoclasa, pertenece al sistema monoclinico, mientras que la albita y la anortita al sistema triclinico. Aunque los feldespatos no tienen un punto de fusión definido, se sabe que la ortoclasa, al ser calentada, empieza a descomponerse alrededor de los 1160°C, y la fusión es completa alrededor de los 1290°C. La ortoclasa pura funde incongruentemente, descomponiéndose en leucita ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$) y vidrio; a 1530°C los cristales de leucita se han redissuelto. La albita (feldespato potásico) funde a 1160°C (Rado, 1988).

2.6 Caracterización de los poliminerales

Para la caracterización de los poliminerales, que están presentes en los alimentos y poseen información luminiscente, usualmente se utiliza la microscopía electrónica de barrido. La microscopía electrónica de barrido (SEM, de Scanning Electron Microscopy), es una de las principales técnicas de caracterización utilizadas rutinariamente en la ciencia de materiales (Watchman, 1993) ya que es útil para la formación de imágenes tridimensionales y el examen de superficies.

En esta técnica un haz de electrones focalizado es barrido sobre la superficie de una muestra para formar un patrón generándose emisiones resultantes de la muestra tales como electrones retrodispersados, electrones secundarios o rayos-X, etc. (Figura 2.6.1) que pueden ser detectadas. La imagen es formada en una pantalla de rayos catódicos por mapeo de la intensidad de la señal detectada como función de la posición del haz incidente (Watchman, 1993). La imagen puede lograrse con cierta profundidad por lo que la superficie de la muestra pueden verse los relieves.

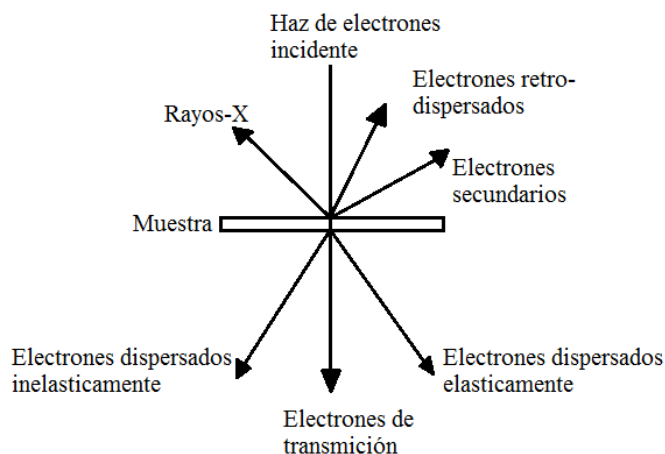


Figura 2.6.1. Emisiones de la muestra por el haz de electrones incidente (Watchman, 1993).

La microscopía electrónica de barrido permite obtener un amplio intervalo de aumentos, desde 15 hasta 100 000 veces, pero sólo se puede ver la superficie de los objetos. Las micrografías electrónicas tomadas por el microscopio electrónico de barrido proporcionan imágenes en blanco y negro (Madigan et al., 2009).

En esta tesis, las muestras se analizaron con la técnica SEM-EDS. La EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) es una técnica analítica utilizada en conjunto con la SEM. Es utilizada para la caracterización química de una muestra con la que se obtiene un microanálisis de la composición, lo cual es importante ya que el número y tipo de iones presentes en la muestra polimineral tienen un papel importante en la forma e intensidad de la curva de brillo.

2.7 Imperfecciones puntuales en el sólido.

Todos los sólidos contienen defectos o imperfecciones de estructura o de composición. Cuando un material TL, como los poliminerales, es expuesto a radiación ionizante, es decir, cuando la muestra ha sido irradiada, algunas de las partículas cargadas (electrones o huecos) son atrapados en imperfecciones dentro de la red del cristal sólido.

Las imperfecciones en los cristales son responsables del color de los cristales, la luminiscencia de los cristales, las propiedades mecánicas y plásticas y de la aceleración

de la difusión de los átomos en los cristales. Las imperfecciones del cristal que sirven como centros de captura son divididas en tres categorías (Kittel, 1953):

- a. Térmicos o defectos intrínsecos. La temperatura de la red determina el número de defectos, lo que le da un mayor grado de complejidad a la caracterización de la TL. Estos defectos son generados térmicamente en un cristal perfecto, por ejemplo: los defectos puntuales Frenkel y Schottky.
- b. Defectos extrínsecos o impurezas de sustitución. Estos defectos puntuales son formados solo por la adición de impurezas o solutos que pueden sustituir a un ión en la red y frecuentemente el exceso de carga formaría vacancias.
- c. Defectos por radiación inducida, es decir formación de defectos electrónicos (electrones libres y huecos). Los electrones pueden atraparse o ser retenidos por vacancias y dar origen a centros de color o llamados centros F es decir electrones atrapados en vacancias. La población de F en el sólido cristalino dependerá de la dosis de radiación ionizante utilizada (Cruz-Zaragoza et al, 2005).

Cuando encontramos defectos en un cristal se rompe la periodicidad de su estructura y se vuelve posible que los electrones adquieran energías que eran prohibidas en la estructura cristalina perfecta. Los niveles de energía introducidos pueden ser discretos dependiendo de la naturaleza exacta del defecto. De todos ellos, los defectos más importantes para el fenómeno de la luminiscencia son los defectos puntuales tales como vacancias, átomos intersticiales y átomos sustitucionales. Estos dos últimos se pueden formar por la introducción de iones impurezas en el sólido mineral, mientras que las vacantes son ausencias de iones que debieran estar presentes en la red del mineral.

Un defecto Frenkel (Figura 2.7.1a) es formado cuando un átomo es desplazado de su sitio normal hacia un sitio intersticial formando un par de defectos: una vacancia y un ion intersticial. En materiales iónicos, tanto el catión como el anión pueden hacer este tipo de desplazamiento (el anión Frenkel es llamado anti-Frenkel).

El defecto Schottky (Figura 2.7.1b) ocurre en los compuestos iónicos y es representado por la generación simultánea de ambas vacancias: catión y anión. Las vacancias deben ser formadas con relación estequiométrica con el fin de preservar la naturaleza eléctrica del cristal (Casabó, 1996; Chiang, 1997).

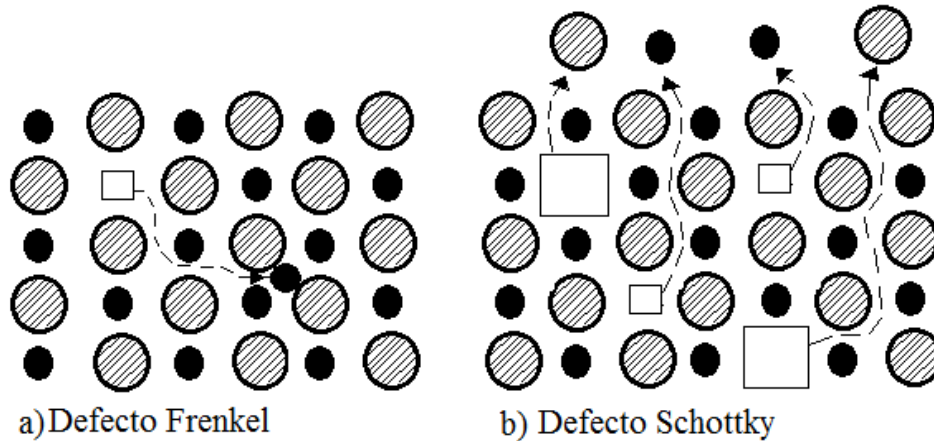


Figura 2.7.1. a) Defecto Frenkel: Un ion deja su sitio normal para formar un ion intersticial y deja una vacancia, b) Defecto Schottky: El desplazamiento de un anión y de un catión hacia la superficie dejando un par de vacancias (Chiang, 1997).

2.8 Luminiscencia

La luminiscencia es un término general que denota la absorción de la energía por la materia y su reemisión en forma de radiación visible o casi visible. La excitación inicial puede provocarse mediante iluminación o con un bombardeo electrónico o de iones positivos, mediante un esfuerzo mecánico, una reacción química o un calentamiento. Si la emisión se produce durante la excitación, o a lo sumo 10^{-8} segundos después, el proceso se denomina *fluorescencia* (Figura 2.8.1a). Este valor de 10^{-8} es del orden de magnitud de la duración de vida de un estado atómico para una transición dipolar eléctrica en la región visible del espectro. Debido a que este intervalo de tiempo es muy pequeño, decimos que no depende de la temperatura a la cual se lleva a cabo el proceso. Si la emisión tiene lugar después de un cierto tiempo del cese de la excitación, el proceso se llama *fosforescencia* (Figura 2.8.1b). El tiempo para que ocurra la fosforescencia puede ser entre microsegundos y periodos largos, que pueden llegar a ser de hasta miles de años, lo cual es de gran utilidad para las aplicaciones como la

dosimetría y la datación. En la fosforescencia existe una fuerte dependencia con la temperatura de excitación, porque hay estados que detienen al electrón al volver a su estado metaestable, y puede quedar retenido hasta que haya una estimulación térmica o con luz para liberarlo de su trampa (Chen, 1981; Horowitz, 1984).

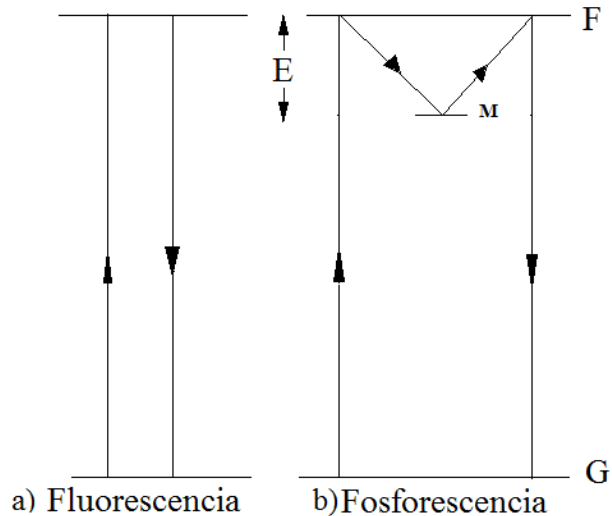


Figura 2.8.1. La emisión luminiscente. G- estado base. F- estado excitado. M-estado metaestable (Chen, 1981). a) Fluorescencia: La emisión ocurre mientras la fuente de ionización está presente y no hay estados meta-estables que detengan al electrón para volver a su estado basal, por lo que es una luminiscencia simultánea. b) Fosforescencia: cuando un electrón es excitado pasando del estado base a un estado excitado y de aquí decae a un estado metaestable donde permanecerá hasta ser calentado o excitado con luz para ser enviado al estado base. En el diagrama, E es la energía que necesita el electrón para ir del estado metaestable al estado excitado.

Las maneras de excitación en general de los fenómenos luminiscentes son diversos, por ejemplo, en triboluminiscencia la excitación es vía frotación o molienda, en quimioluminiscencia vía energía química con origen en reacciones químicas, en electroluminiscencia la excitación es con energía transmitida por un campo eléctrico, en sonoluminiscencia es usando sonido, etc.

En el caso de la luminiscencia térmicamente estimulada o termoluminiscencia (TL), es la emisión de luz de un aislante o semiconductor utilizando energía térmica como estimulación, dicha emisión obedece a la ionización previa del material, es decir puede decirse también que es debida al almacenamiento de energía por efecto de la radiación.

En tanto que la luminiscencia fotoestimulada o fotoluminiscencia (PSL) es la emisión de luz de un aislante o semiconductor utilizando luz de excitación de cierta longitud de onda que puede ser de color verde, azul o infrarrojo (IR, 800-900 nm) como estimulación a la muestra, como ya se mencionó, esta emisión de luz es debida a la energía absorbida o ionización durante la radiación nuclear.

2.9 Mecanismo de emisión de luz en TL y PSL.

La “memoria” de la exposición acumulada es transportada por electrones atrapados; estos son electrones separados por ionización del átomo debido a la irradiación de la red cristalina, y que se han difundido en la vecindad de un defecto de red tales como vacancias, la cual es atrayente de electrones, convirtiéndolos así en electrones atrapados. Idealmente, mientras más prolongada sea la exposición a la radiación nuclear más grande será la cantidad de electrones (e^-) atrapados y de huecos (h).

Un tipo de defecto es la vacancia (V^-) de un ion-negativo; la ausencia de un ion negativo de su sitio apropiado implica un déficit de una carga negativa y por lo tanto esta localidad atrae, y atrapa, un electrón libre si este se encuentra vecino; existen tipos más complejos de defectos de captura.

La eficacia de un determinado tipo de trampa está indicada por su profundidad, E , debajo de la banda de conducción y sólo aquellas cargas atrapadas con profundidad adecuada no podrían ser liberadas por vibraciones en la red durante el intervalo de tiempo de la edad de la muestra. Sin embargo, si el cristal es calentado suficientemente, la energía de las vibraciones se incrementa hasta cierta temperatura en la que el electrón es liberado finalmente; alternatively, esta liberación puede ser resultado de una absorción de un fotón de luz, de aquí que las muestras cristalinas sufran de blanqueo térmico u óptico, es decir, pérdida de señales luminiscentes estimuladas (TL, PSL). Los electrones liberados de las trampas, ya sea por la acción de calor o luz, se difunden por el cristal hasta que un centro de recombinación es encontrado, éste puede ser debido a la relajación de la red o la presencia de impureza en cuya cercanía se provoca la recombinación del par $e-h$ así como de defectos

intersticiales (Ausin et al., 1974; McKeever, 1985) para dar lugar a la emisión luminiscente detectable en un equipo de luminiscencia TL o PSL (Figura 2.9.1).

El tiempo transcurrido en la difusión es muy corto y la recombinación puede considerarse como instantánea. La recombinación en ciertos tipos de centros, centros luminiscentes o de recombinación, da lugar a la emisión de luz, es decir a la termoluminiscencia (TL) o fotoluminiscencia (PSL), en función de si la acción liberadora de electrones fue calor o luz, respectivamente. Para ser eficaz, un centro debe ser activado por un hueco, lo último significa la falta de un electrón, dicha activación resulta de la exposición a radiación.

La luz emitida, se espera que sea proporcional al número de electrones atrapados y por tanto a la energía acumulada que ha sido absorbida durante la irradiación (Aitken, 1998), esto es que el material policristalino o cristalino también tendría característica de un material dosimétrico.

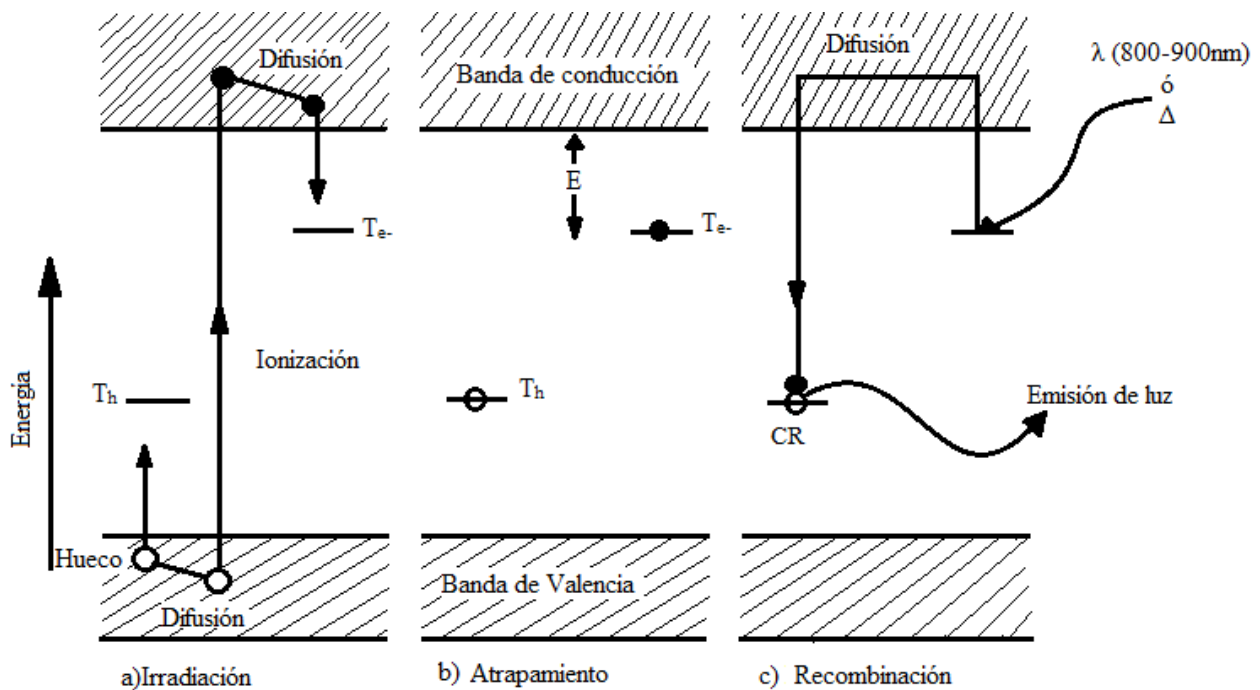


Figura 2.9.1. Modelo de bandas para la representación de los niveles de energía en el proceso TL y PSL (Aitken, 1985). a) Ionización debido a la exposición de los cristales a radiación ionizante, con atrapamiento de electrones y huecos en defectos, T_e y T_h respectivamente. b) Atrapamiento de electrones en defectos formados; este tiempo de vida es determinado por la profundidad E de la trampa

debajo de la banda de conducción. c) En PSL un haz de luz infrarroja ($\lambda=800-900$ nm) llega a la muestra para excitarla, los electrones adquieren suficiente energía (E) y frecuencia (s) para liberarse de sus trampas y algunos de estos llegan a un centro de recombinación (CR), emitiendo luz que genera la señal PSL correspondiente. El proceso de TL es similar, excepto por que la estimulación es por calor (Δ) en lugar de luz: a cierta temperatura en la que las vibraciones térmicas de la red cristalina son suficientes para causar la liberación, mientras más profunda sea la trampa (mayor E) más alta será la temperatura necesaria para liberar a los electrones de sus trampas y obtener la señal TL correspondiente.

2.10 Curvas de brillo y parámetros cinéticos.

La luz emitida por el fenómeno fosforescente es medida con un tubo fotomultiplicador en un equipo TL. Cuando la temperatura aumenta, a cierta tasa de calentamiento β ($^{\circ}\text{C}/\text{s}$), el tiempo de vida media de los electrones se reduce. Al irse liberando los electrones se van recombinando y por tanto la intensidad medida aumenta hasta llegar a un máximo, sin embargo, las trampas se van vaciando y comienza a disminuir la intensidad, por lo que se van formando picos. Así definimos la curva de brillo como la suma de todos los picos formados, es decir, es una banda envolvente. La temperatura del pico máximo está relacionada con la profundidad de la trampa, pues debe ser proporcional a la energía de activación E necesaria para liberar a los electrones atrapados. Por otra parte el área bajo los picos está relacionada con la cantidad de trampas llenadas o población de cargas, por lo que un equipo TL da lecturas en unidades de carga (nC, pC, μC , etc).

Uno de los objetivos de obtener la curva de brillo experimentalmente es utilizarla para calcular los valores de varios parámetros asociados con el proceso de transferencia de cargas. Incluyendo la profundidad de las trampas (el valor de la energía de activación E), el factor de frecuencia (s), la sección transversal, la densidad de trampas, centros de recombinación y el orden de la cinética (b) de la recombinación de los defectos puntuales (vacancias, intersticiales, impurezas, etc.). Siendo la energía de activación y el factor de frecuencia los dos parámetros de interés que se calculan en esta tesis a partir de las curvas de brillo obtenidas.

Como ya se había mencionado anteriormente, el fenómeno de fosforescencia es aquel en el que existe una emisión de luz después de que la fuente de excitación ha sido

removida. Dicho fenómeno es de importancia en esta tesis, debido a su estrecha relación con TL. Jablonski (1935) dio la primera explicación para un tiempo de vida largo y la dependencia de la fosforescencia con la temperatura. La figura 2.8.1 muestra esquemáticamente los niveles de energía involucrados en un proceso de luminiscencia. La transición del estado metaestable M al estado base G se considera que está prohibido. Un electrón excitado que sale de G a F puede recombinarse rápidamente (fluorescencia) o caer dentro de un estado metaestable M. Una vez que se encuentra en M es necesaria cierta energía E para ser transportado hacia F de donde cae nuevamente a G emitiendo un fotón. La probabilidad p por segundo para esta estimulación térmica, está dada en primera aproximación por la ecuación de Arrhenius:

$$p = s * \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (1)$$

En donde s es una constante y k la constante de Boltzmann (8.617×10^{-5} eV K⁻¹). El electrón puede pasar cierto periodo de tiempo en M lo que explica la acción retardadora del proceso, es decir, un tiempo de vida largo. Este modelo simple, también explica la dependencia con la temperatura observada del efecto: a mayor temperatura más rápido será el decaimiento de fosforescencia.

Randall y Wilkins (1945) presentaron los fundamentos de la teoría de TL, explicando los conceptos de decaimiento de primer orden y segundo orden de la fosforescencia. En el caso de primer orden, ellos asumen que los electrones excitados en un sólido permanecen ligados y por lo tanto, la tasa de cambio de la concentración n de electrones en estado excitado está dada por

$$-\frac{dn}{dt} = \alpha n \quad (2)$$

En donde α es la constante de decaimiento (s⁻¹) del proceso. α es una constante siempre y cuando la temperatura no sea cambiada; los estados excitados en esta terminología realmente significan lo que nosotros usualmente llamamos estados de atrapamiento. La intensidad de luz emitida está relacionada con esta tasa de cambio ya que es la recombinación de electrones y defectos lo que emiten luz. Esto podría

deberse a que la eficiencia de producción de fotones es menor que la unidad que correspondería a una expresión para la intensidad de emisión I

$$I = -c * \frac{dn}{dt} \quad (3)$$

Con $c < 1$. Se puede asumir $c = 1$ sin ninguna pérdida de generalidad por la elección de unidades para I adecuadamente, siempre que c sea una constante. La solución para la ecuación (2)

$$n = n_0 \exp(-\alpha t) \quad (4)$$

Lo que, junto con la ecuación (3) da

$$I = I_0 \exp(-\alpha t) \quad (5)$$

En donde I_0 es la intensidad de emisión inicial en $t=0$. Esta es la fórmula empírica de Becquerel para el decaimiento de tiempo corto (McKeever, 1985). El valor de α se encuentra fácilmente con una gráfica $\ln I$ en función de t , lo que debe dar una línea recta con una pendiente α . Una posible dependencia de α sobre la temperatura puede ser comprobada con la repetición de las mediciones a diferentes temperaturas.

Tomando en cuenta el modelo de Jablonski, n podría ser considerada como la concentración de cargas atrapadas y α representaría la probabilidad para la liberación térmica de un electrón hacia el estado excitado. α debería ser identificada por lo tanto con p en la ecuación (1), es decir, su dependencia con la temperatura deberá ser exponencial. Esta es la base para el “decaimiento isotérmico” método para la evaluación de la energía de activación (E). Después de que el decaimiento de fosforescencia se ha obtenido para varias temperaturas, la gráfica $\ln I$ en función de $1/T$ debe dar una línea recta y la pendiente que será $-E/k$ (Chen, 1981); de donde, la energía de activación E podrá ser evaluada inmediatamente.

$$m = -\frac{E}{k} \quad (6)$$

La probabilidad de que los electrones sean liberados está relacionada íntimamente con E y s donde ya sabemos que E es la diferencia de energías entre cada trampa y la banda de conducción. Pero además de ello se introduce el parámetro s , en termodinámica se conoce como el factor de frecuencia pero en termoluminiscencia se acepta como intento de frecuencia de escape y representa el número de veces por segundo que un electrón ligado, interactúa con la red de fonones antes de ser liberado. Alcanzando un valor hasta 10^{12} a 10^{14} s^{-1} , e incluso en algunos casos hasta 10^6 s^{-1} . Para la determinación de este factor de frecuencia se emplean los valores de la energía de activación; considerando curvas de brillo asimétricas y por lo tanto una cinética de primero orden. El factor de frecuencia puede entonces ser calculado de la posición de la temperatura máxima en la curva de brillo usando la siguiente ecuación (Furetta y Weng, 1998):

$$\frac{\beta E}{kT_m^2} = s * \exp\left(-\frac{E}{kT_m}\right) \quad (7)$$

En donde todos los parámetros involucrados ya serían conocidos y sustituyendo los valores se encontraría el valor del factor de frecuencia correspondiente. Los cálculos se presentan en la sección de resultados de la tesis.

Cabe señalar que en casos de cinética más compleja, que las de primer y segundo orden mencionadas aquí brevemente, se recurre a modelación numérica para resolver las ecuaciones a partir de los modelos que se propongan para explicar el comportamiento de curvas de brillo con varios picos TL que son debidos a distribuciones de trampas en el gap del sólido cristalino.

Capítulo 3. Desarrollo Experimental

El desarrollo experimental de esta tesis se resume en la Figura 3.1 donde se explica el proceso realizado para lograr los objetivos del estudio.

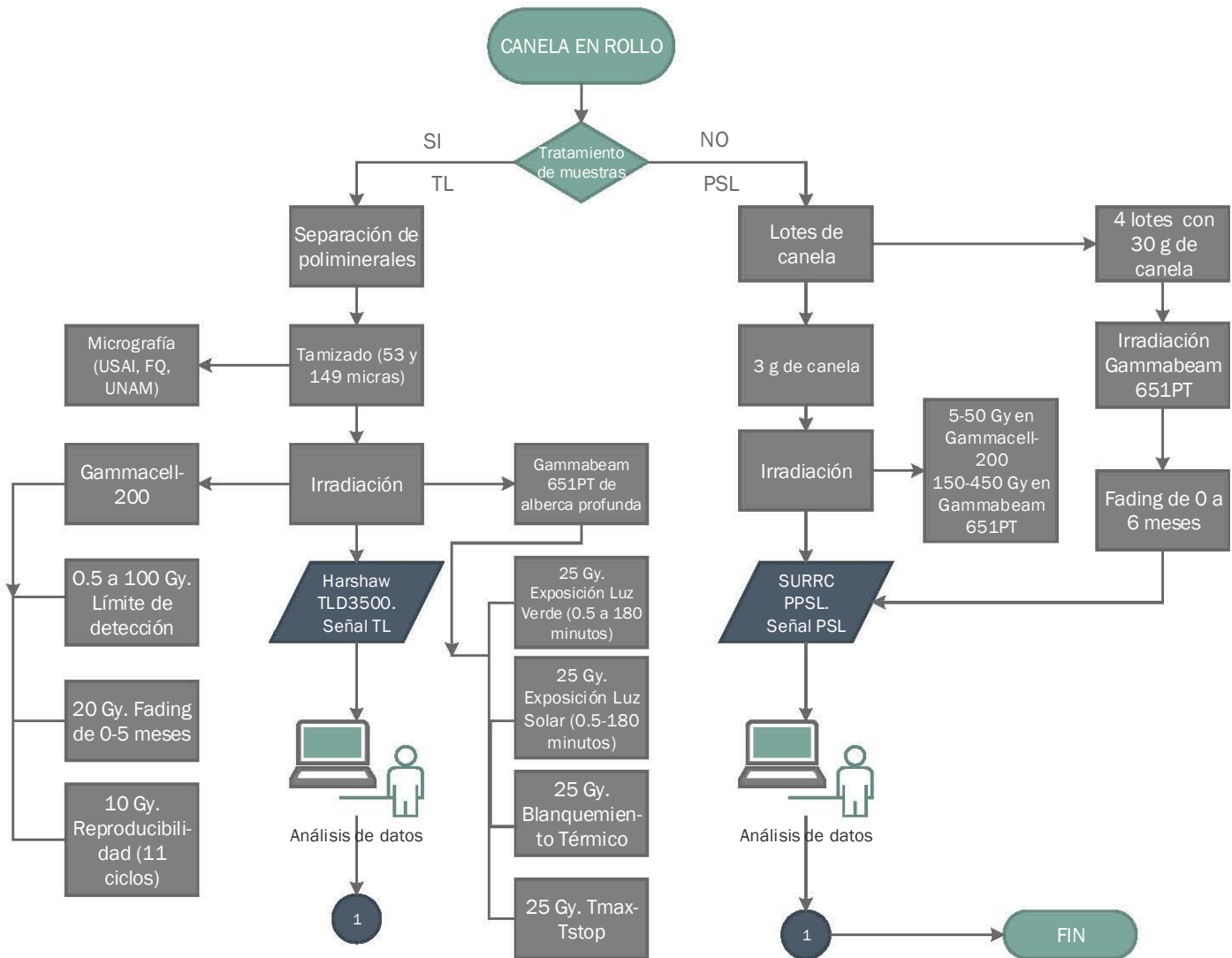


Figura 3.1 Diagrama de flujo del trabajo experimental.

3.1 Material, reactivos y equipo.

El trabajo experimental de esta tesis se llevó a cabo con el material enlistado a continuación, el cual se utilizó para la extracción de poliminerales, irradiación y obtención de datos TL y PSL.

Equipos y material.

Irradiador gammacell-200	Pipetas pasteur
Irradiador Gammabeam 651PT de alberca profunda	Vidrio de reloj
Lector Harshaw TLD 3500	Pipeta de 1 y 2 mL
Sistema de detección de alimentos irradiados SURRC PPSL	Tamiz malla No. 100 y 270
Balanzas granataria y analítica	Discos de aluminio de fondo plano
Bolsas de plástico para lotes de canela	Cajas de cerillos forradas con aluminio
Vasos de precipitado de 600 mL y 25 mL	

Muestras y reactivos

Canela en rollo
Agua bidestilada
H ₂ O ₂ al 30%
HCl conc.
Acetona

3.2 Obtención de poliminerales: separación de la fase inorgánica de la orgánica.

La canela en rollo fue obtenida de la Central de Abastos de la Ciudad de México. Los rollos de canela fueron trozados en tamaños de 3 cm aproximadamente y pesados en lotes de 50 g. Cada lote fue puesto en agitación por 20 minutos en vasos de precipitados de 600 mL, posteriormente los trozos de canela fueron lavados con agua bidestilada hasta dejar los sedimentos más pequeños dentro del vaso. Se separaron los

poliminerales de la fracción de materia orgánica por decantación, lavando con agua bidestilada.

Para eliminar la materia orgánica residual, se agregaron 1-2 mL (o hasta que se cubrieran los poliminerales) de peróxido de hidrógeno al 30%. Enseguida se adicionaron 1-2 mL de ácido clorhídrico concentrado, con el fin de neutralizar y eliminar el contenido de carbonatos. Los poliminerales obtenidos fueron secados con acetona, almacenados en tubos pequeños y posteriormente tamizados con mallas de aperturas No. 100 y 270 lográndose los tamaños <53 y entre 53-149 μm , respectivamente.

3.3 Tratamiento de residuos.

La materia orgánica fue secada en condiciones ambiente de laboratorio y posteriormente desechada en contenedores destinados para materia orgánica.

El peróxido de hidrógeno se diluyó con agua suficiente y fue desechado en la tarja junto con el agua bidestilada utilizada para cada lavado. El HCl fue neutralizado con NaOH y desechado por la tarja.

3.4 Rendimiento y caracterización de poliminerales

Se obtuvo el rendimiento de poliminerales obtenidos de la canela utilizada. La fracción polimineral fue caracterizada por microscopía SEM y EDS.

El rendimiento de la separación de los poliminerales de la canela se obtuvo para una masa de 2.9 kg de Canela:

$$\text{Rendimiento} = \frac{W_{polim}}{W_{canela}} \times 100 = \frac{0.636 \text{ g polim}}{2912.6 \text{ g canela}} \times 100 = 0.02\%$$

Dado que la canela contiene poca cantidad de minerales, aproximadamente 0.22 g por cada kilogramo, la separación debe ser meticulosa.

Dos muestras representativas de poliminerales, 20 mg de cada tamaño de partícula (53 μm y 149 μm), se usaron para realizar el análisis de microscopía SEM-EDS con el fin de

obtener la composición química. La microscopía se realizó en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) de la Facultad de Química, UNAM.

3.5 Irradiación de muestras poliminerales: Obtención de respuesta TL.

Los poliminerales con tamaño de partícula de 53 y 149 μm fueron colocados en discos de aluminio de fondo plano (6 mg en cada uno) por duplicado. Las cuatro muestras fueron nombradas A y B para los poliminerales de 53 μm , y C y D para los poliminerales de 149 μm . Antes de la irradiación, se obtuvieron los fondos de las muestras poliminerales en el equipo de termoluminiscencia (TL) Harshaw TLD3500.

Fue calculado el tiempo de irradiación para cada dosis (0.5-100 Gy) para el irradiador Gammacell-200 con ^{60}Co del Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM. Las emisiones TL se realizaron inmediatamente después de la irradiación, con el equipo Harshaw TLD3500. Todas las curvas de brillo TL fueron medidas desde temperatura ambiente hasta 400°C con una razón de calentamiento de 2°C/s. Todos los datos obtenidos del equipo Harshaw TLD3500 fueron graficados para su análisis.

3.6 Decaimiento TL (fading) con almacenamiento en oscuridad.

Las muestras A-D se irradiaron a 20 Gy en el irradiador Gammacell-200 y se tomó inmediatamente una lectura que fue considerada como de referencia al tiempo 0. Posteriormente, las muestras irradiadas fueron almacenadas en diferentes intervalos de tiempo a temperatura ambiente ($\sim 20^\circ\text{C}$) y en condiciones de oscuridad.

Los intervalos de tiempo considerados para este experimento fueron desde 10 min hasta 5 meses de almacenamiento para obtener las señales TL del fading.

3.7 Decaimiento TL por efecto de exposición ante luz verde.

Para este experimento, se utilizaron muestras nuevas de poliminerales de ambos tamaños de partícula. Las muestras recibieron un tratamiento térmico de 400°C por 30 minutos y fueron nombradas nuevamente como A, B, C y D. Posteriormente al tratamiento térmico se leyó tres veces el fondo de cada muestra.

Las muestras fueron irradiadas a dosis fija de 25 Gy en el irradiador Gammabeam 651PT de alberca profunda. Se obtuvo la respuesta TL a 25 Gy para referencia. Después de cada irradiación las muestras fueron expuestas a luz verde desde 0.5 hasta 180 minutos. Transcurrido cada periodo de tiempo la señal de las muestras fueron obtenidas en el lector Harshaw TLD3500 para el análisis de los datos.

3.8 Decaimiento TL por efecto de exposición ante luz solar.

Para este análisis las muestras fueron irradiadas a la dosis de 25 Gy en el irradiador Gammabeam 651PT y con el intervalo de tiempo de 0.5-180 minutos. Sin embargo, el decaimiento fue medido por efecto de la exposición con luz solar en horario de 10 am a 2 pm, esto con el fin de tener la menor variación con respecto a intensidad y temperatura solar.

3.9 Reproducibilidad.

Con el fin de buscar la reproducibilidad de las señales TL de los poliminerales de la canela, se realizó una serie de irradiaciones con el irradiador Gammacell-200. Las muestras utilizadas para el fading con almacenamiento en oscuridad fueron irradiadas a 10 Gy y sus respuestas TL fueron leídas con el equipo TL inmediatamente después de irradiar. Las muestras fueron irradiadas 11 veces consecutivas para el análisis.

3.10 Blanqueamiento térmico

Para este experimento fueron utilizadas las muestras del decaimiento por efecto de exposición ante luz verde. Las muestras se irradiaron a una dosis fija de 25 Gy en el irradiador Gammabeam 651PT de alberca profunda. La primera lectura con 25 Gy se consideró como referencia a la temperatura de blanqueamiento inicial 0°C.

Cada muestra, después de haber sido irradiada, era sometida a un tratamiento térmico en la mufla iniciando con la temperatura de 50°C por tres minutos, la cual fue aumentando 25°C hasta 275°C, y se obtuvieron las señales TL remanentes. De las curvas de brillo obtenidas, se calcularon las energías de activación (E) y el factor de frecuencia (s) correspondientes. Para la E se usó la ecuación de Arrhenius que

relaciona la intensidad TL en función del inverso de la temperatura de cada pico de la curva de brillo obtenida.

3.11 Tmax-Tstop.

En este experimento se eligieron dos muestras, la primera nombrada como A correspondiente al tamaño de partícula de 53 μm , y la segunda B de tamaño de partícula de 149 μm . Estas muestras fueron expuestas a 25 Gy en el irradiador Gammabeam 651PT de alberca profunda. A la dosis de 25 Gy la señal TL se consideró como referencia para la temperatura Tstop de 0°C. Posterior a cada irradiación, las muestras fueron calentadas con una razón de calentamiento $\beta = 2^\circ\text{C/s}$ hasta la temperatura Tstop de 50 °C, y con aumentos paulatinos de 10°C cada vez hasta 300°C. Para cada lectura la muestra se enfriaba a temperatura ambiente para tener la señal hasta 400°C.

Se calculó también la energía de activación y el factor de frecuencia mediante el método de levantamiento inicial.

3.12 Detección de la respuesta PSL de las muestras enteras de canela.

Para la obtención de la respuesta fotoluminiscente (PSL) se pesaron dos muestras: A y B con 3 gramos de canela en trozos de aproximadamente un centímetro en una caja Petri de plástico. Todas las lecturas fueron hechas con estimulación infrarroja a temperatura ambiente usando el equipo SURRC PPSL. Inicialmente se obtuvieron las señales PSL de fondo y referencia de las muestras. Las muestras A y B fueron irradiadas a distintas dosis hasta que el equipo PSL detectó una muestra con señal positiva. Ambas muestras fueron irradiadas de 5 Gy a 50 Gy en el irradiador Gammacell-200 y a mayor dosis (de 150 Gy a 450 Gy) en el irradiador Gammabeam 651PT de alberca profunda. A 450 Gy se obtuvo respuesta positiva en el equipo PSL. El resultado positivo fue confirmado con una nueva muestra de canela que se irradió a la misma dosis de 450 Gy.

Las medidas en PSL fueron distintas, ya que por este método, no se aplica calor a la muestra sino solo luz infrarroja para la excitación y por lo tanto la señal luminiscente no

es blanqueada completamente. Tomando en cuenta que la dosis es aditiva, en cada irradiación sucesiva, se adicionó el tiempo requerido para la dosis total deseada. Debido a que la intensidad PSL decrece si la muestra irradiada es expuesta a la luz UV del ambiente, las muestras se mantuvieron siempre en una caja cerrada para evitar el efecto de la luz del ambiente.

3.13 Decaimiento de la señal PSL con almacenamiento en oscuridad

Para este experimento, se pesaron 5 lotes con 30 g de canela en rollo, los cuales se etiquetaron e irradiaron en el irradiador Gammabeam 651PT a dosis de 0.5, 1.5, 3 y 5 kGy. Las señales de fading se hicieron pesando 3 g de canela de cada lote en tiempos de 1, 5, 10, 15 y 30 días así como 2, 4 y 6 meses y se utilizó el equipo SURRC PPSL.

La razón de dosis para irradiar muestras de canela a dosis bajas en el Gammacell-200 fue $\dot{D} = 0.2037 \frac{Gy}{min}$ referida al 3 de septiembre de 2013. Las dosis altas se realizaron en el irradiador Gammabeam 651PT de alberca profunda, se usó una mesa giratoria (Figura 3.13.1a) con razón de dosis de $\dot{D} = 44.88 \frac{Gy}{min}$ referida al 11 de Octubre de 2013, y otro sitio de irradiación fue sobre la cara del irradiador (Figura 3.13.1b) con razón de dosis $\dot{D} = 7.69666 \frac{Gy}{min}$ referida al 30 de Octubre de 2013. Las razones de dosis se fueron actualizando conforme pasaban los días de irradiación de las muestras. La dosimetría de los irradiadores fue realizada por el personal de la Unidad de Irradiación y Seguridad Radiológica.

a)



b)



Figura 3.13.1 (a) Irradiación sobre mesa giratoria de las muestras en PSL dentro de la cámara de irradiación del irradiador Gammabeam 651PT de alberca profunda. (b) Irradiación sobre la cara del irradiador. Las flechas indican las posiciones de las muestras.

Capítulo 4. Resultados experimentales y discusión

4.1 Caracterización de la fracción polimineral de la canela

Las muestras del polimineral separadas de la Canela se analizaron por microscopía electrónica de barrido (SEM) y por espectroscopía de energía dispersiva (EDS) para determinar su composición. Se consideraron dos muestras, de 53 μm y de 149 μm , en una cantidad de 20 mg cada una. La Figura 4.1.1 muestra los granos de 53 μm y la Figura 4.1.2 los granos de 149 μm . Se usó el equipo SEM JEOL modelo JSM-5900 de la USAI de la Facultad de Química, UNAM.

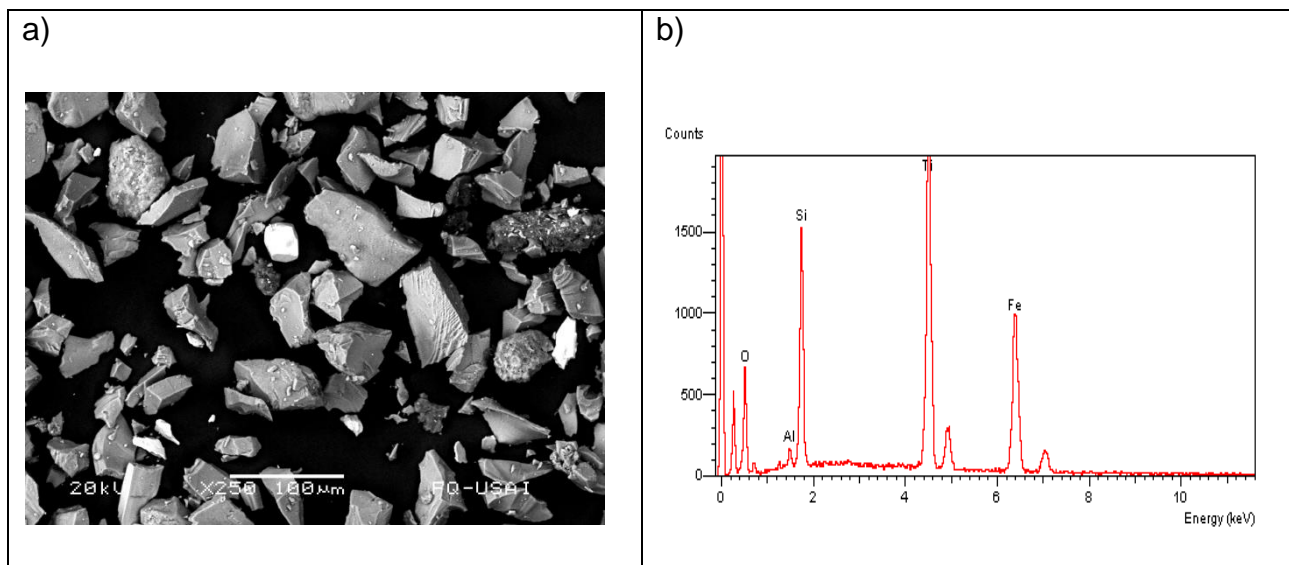


Figura 4.1.1. Micrografía 250x (a) y espectro EDS (b) de la muestra de polvo con tamaño de grano de 53 μm .

Como se observa en la SEM de las figuras 4.1.1a y 4.1.2a, las muestras del polimineral separadas de la Canela contienen en su mayoría cuarzo. El cuarzo se localiza en las micrografías como bloques bien definidos y de color gris. En la composición de la muestra polimineral, mediante EDS, para la muestra con tamaño de 53 μm se observa la presencia de cuarzo con iones de Ti y Fe (Figura 4.1.1b); mientras que en el espectro EDS de los poliminerales con tamaño de partícula de 149 μm (Figura 4.1.2b) además de cuarzo, se observa relativamente poco feldespato cálcico, y presencia de iones Cl, K, Ti y Fe en los granos del polimineral. Las zonas blancas contienen Ti y Zr.

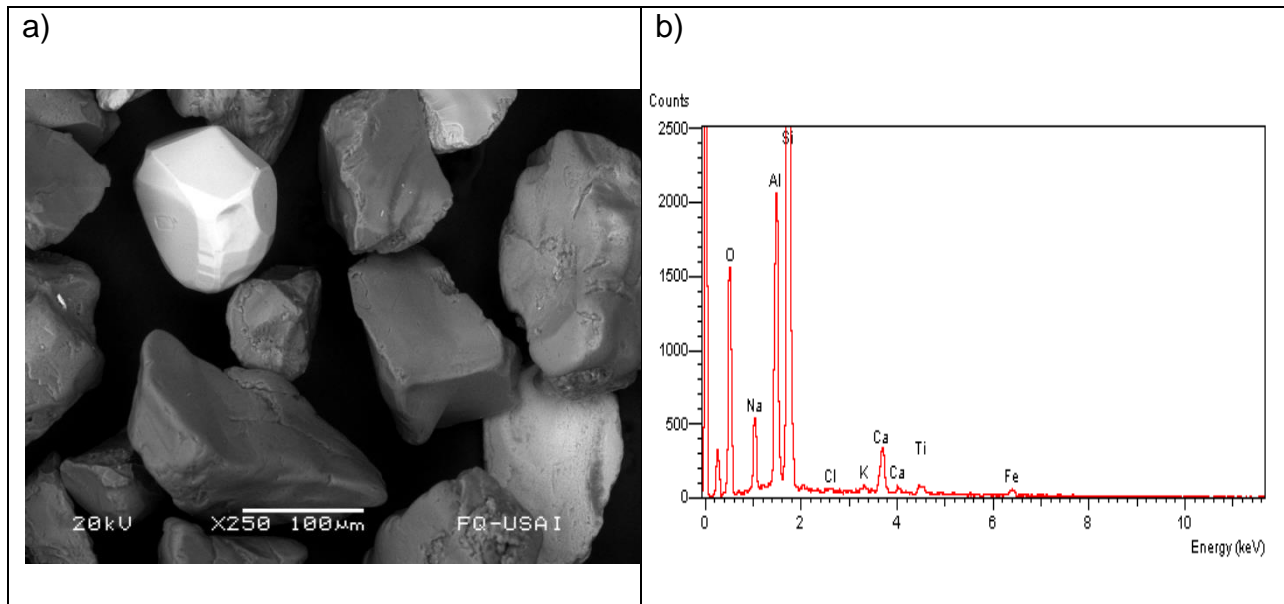


Figura 4.1.2. Micrografía 250x (a) y espectro EDS (b) de la muestra de polvo con tamaño de grano de 149 μm.

Los elementos encontrados por EDS como el Ti y Fe que se encuentran entre los diferentes tamaños de polimineral, se conocen como elementos impurezas. Los elementos impurezas influyen en la forma de la curva de brillo, haciendo que los picos TL estén situados a diferentes temperaturas para los dos tamaños de grano.

4.2 Termoluminiscencia de los poliminerales de la Canela.

La canela se adquirió en la Central de Abastos de la Ciudad de México. Se comercializa a granel, y es almacenada en empaques transparentes con peso de 1 kg, en varas de canela de 50 cm. Al no contener ninguna etiqueta, por ser un producto a granel que queda exento de presentarla según la NOM-051-SCFI/SSA1-2010, con la que el consumidor podría quedar informado sobre si la especia que está consumiendo ha sido irradiada o no, se convierte en un producto que fácilmente puede rebasar los límites de las especificaciones sobre irradiación de alimentos que lamentablemente no están vigentes en una norma oficial como se ha mencionado anteriormente y por lo tanto queda prácticamente como producto sin control sanitario.

Al medir la emisión de luz proveniente de los poliminerales separados de la canela se obtuvo la estructura de las curvas de brillo de las muestras tal como se habían adquirido en la central de abastos y sin irradiar en laboratorio.

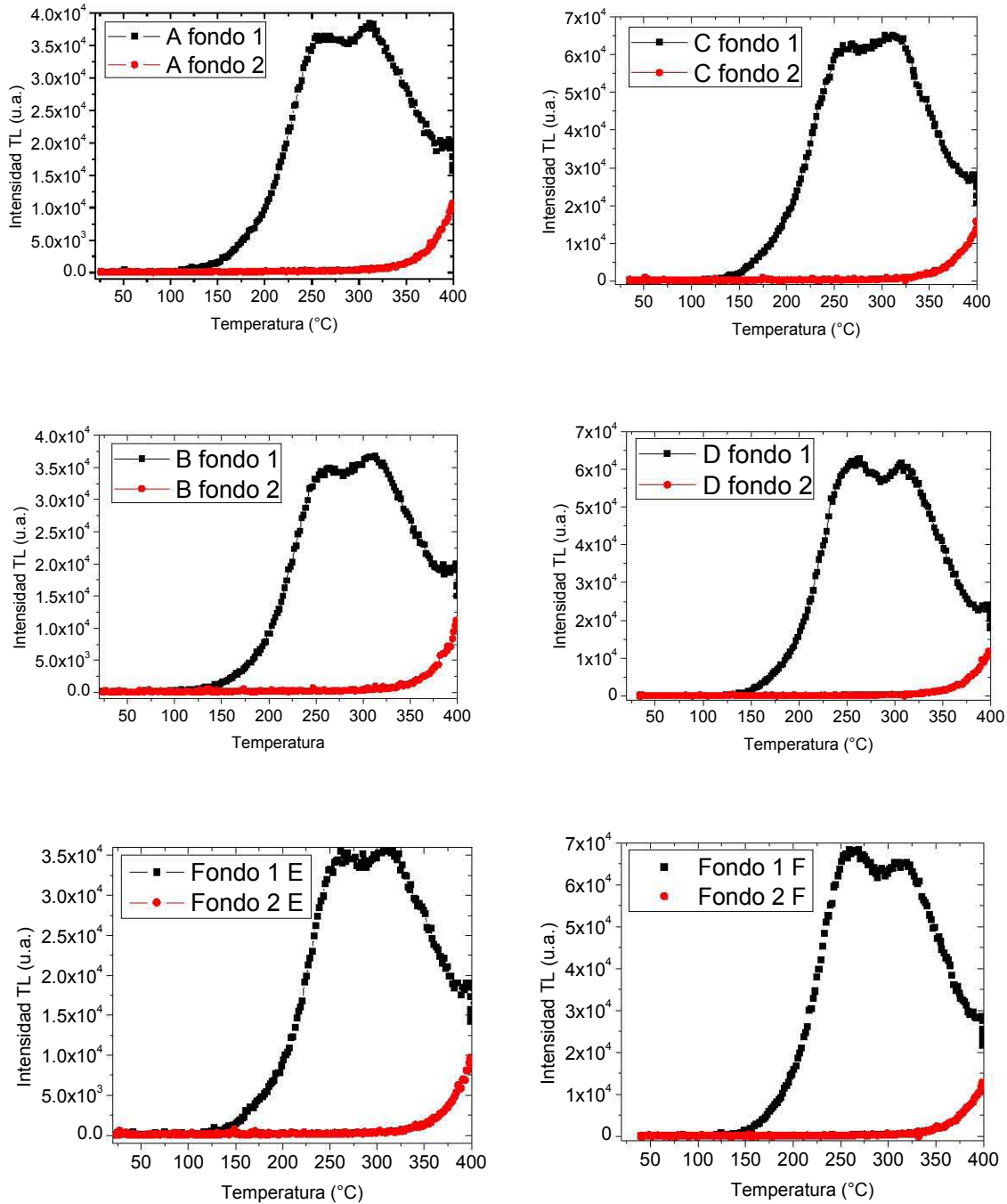


Figura 4.2.1. Señales TL de fondo para las muestras A, B y E con tamaño de partícula de 53 μm ; C, D y F con tamaño de partícula de 149 μm .

En la figura 4.2.1 se observan curvas de brillo TL similares, para ambas muestras (53 y 149 μm), en donde la forma o estructura de las curvas TL obtenida para el primer fondo (fondo 1) es típica de las que se obtienen de muestras no irradiadas (EN 1788, 2001), presentando generalmente dos picos, el primero entre 250 y 275 $^{\circ}\text{C}$ y el segundo entre 300 y 325 $^{\circ}\text{C}$. Dicho fondo es debido a la irradiación geológica de la canela cuyos poliminerales se irradiaron en el fondo ambiental durante un periodo prolongado de manera natural por lo que las curvas de brillo del primer fondo indican que las muestras no habían sido irradiadas comercialmente.

La radiación induce el atrapamiento de cargas (e, h) y bajo excitación con calor se forman picos en la emisión luminiscente. Los picos son fácilmente distinguibles de aquellas señales luminiscentes provenientes de muestras no irradiadas. Al comparar la señal de fondo de las muestras poliminerales de canela con las curvas de brillo de las muestras irradiadas a 20 Gy se confirma que las muestras de canela no habían sido irradiadas al presentar una estructura diferente (Figura 4.2.2). La señal correspondiente a la muestra irradiada presenta un pico de intensidad mayor entre 84 $^{\circ}\text{C}$ y 87 $^{\circ}\text{C}$ para ambos tamaños de partícula, pico que no fue observado en la señal TL del fondo. Siendo esta comparación de curvas de brillo una manera cualitativa para discriminar muestras irradiadas o no irradiadas de canela.

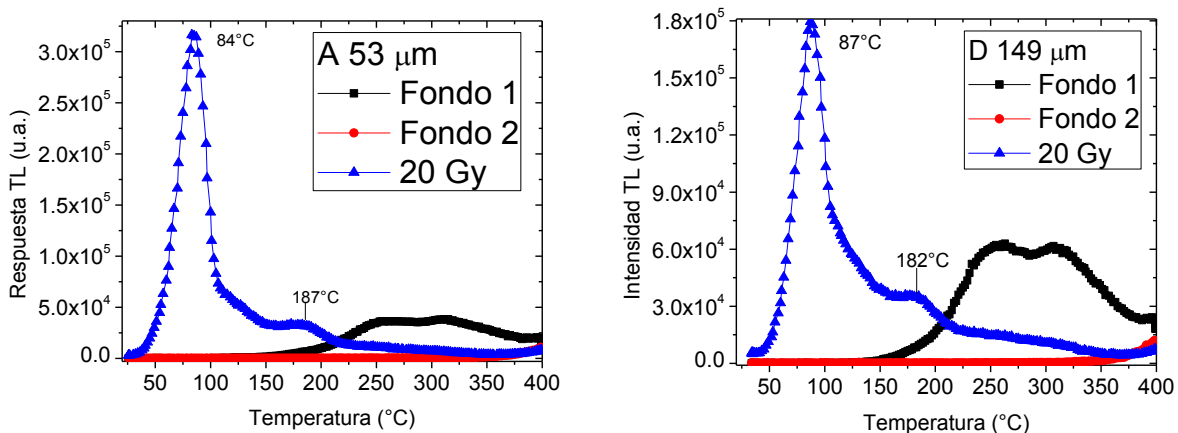


Figura 4.2.2. Curvas de brillo de los fondos y dosis de 20 Gy en los poliminerales de canela 53 μm y 149 μm .

Irradiación de poliminerales de canela

Para la identificación cuantitativa de la canela irradiada y la obtención de su límite de detección fue necesario considerar diferentes dosis de irradiación a las muestras de los diferentes tamaños de partícula.

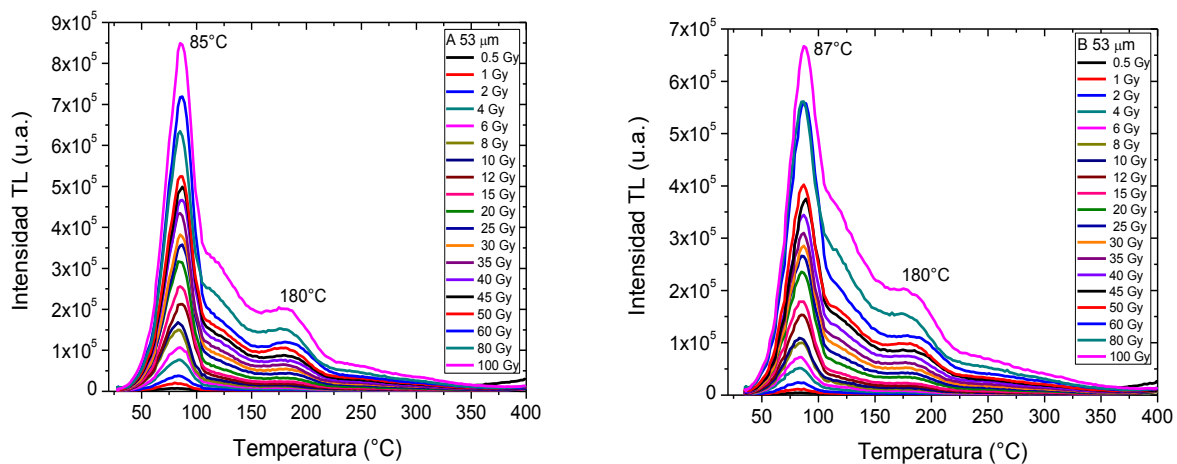


Figura 4.2.3. Curvas de brillo a diferentes dosis para una muestra de poliminerales de canela con tamaño de partícula 53µm.

En las muestras irradiadas (Figura 4.2.3) con tamaño de partícula 53 µm, se observa que existe un pico TL entre 85 y 87°C lo cual es característico en muestras irradiadas normalmente. Dicho pico localizado a temperaturas iguales o menores de 100 °C se atribuye principalmente al cuarzo presente en la fracción mineral (Favalli et al., 2006; Cruz-Zaragoza et al., 2012). También se hace notar que la intensidad de la señal TL aumenta proporcionalmente con la dosis, lo que quiere decir que conforme aumenta la dosis de irradiación, aumenta el número de trampas ocupadas por electrones o huecos que podrán recombinarse.

La figura 4.2.4 exhibe una similitud en cuanto a la temperatura en que aparece el pico de mayor intensidad (87-90°C) y al aumento directamente proporcional de la intensidad con la dosis administrada. Sin embargo, la forma de las curvas de brillo de las muestras con un tamaño de partícula mayor (149 µm) tiende a ampliarse, lo cual es debido a la composición mineralógica, ya que diferentes cantidades de cuarzo y feldespatos pueden cambiar la intensidad y la forma de las curvas TL (Correcher et al., 2011).

Recordando en este punto la composición mineralógica observada por el espectro EDS, en la que se observó que los poliminerales de 149 μm contiene iones impureza (K, Cl, y Zr) y feldespato cálcico que no contienen los poliminerales de 53 μm .

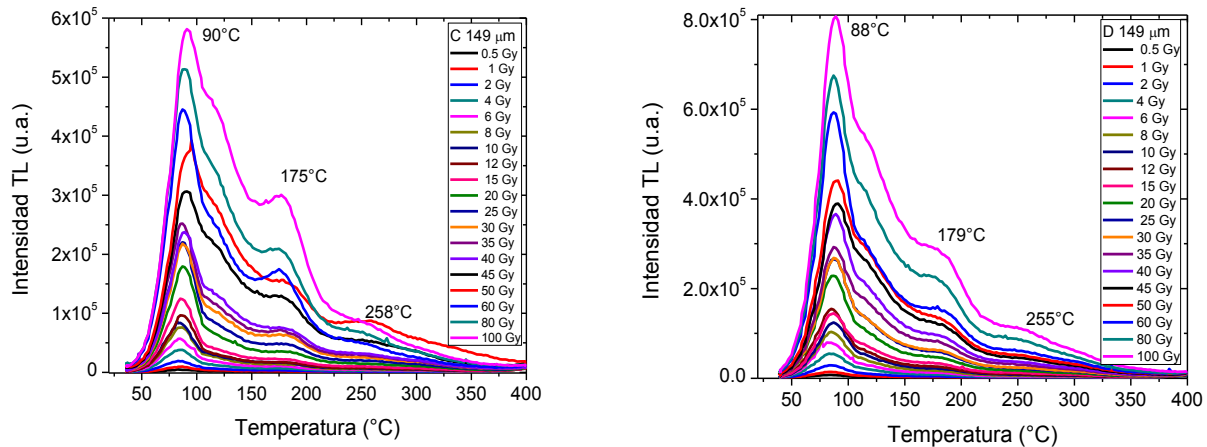


Figura 4.2.4. Curvas de brillo a diferentes dosis para una muestra de poliminerales de canela de tamaño de partícula 149 μm .

En ambos tamaños de partícula (Figuras 4.2.3 y 4.2.4) se observa otro pico sobresaliente, entre 175°C y 180°C; así como un pico menos intenso entre 255-258°C en las curvas de brillo pertenecientes al tamaño de partícula de 149 μm (Figura 4.2.4). Este comportamiento es característico del cuarzo presente en las muestras de mayor tamaño de partícula de poliminerales de hierbas y especias (Cruz-Zaragoza et al, 2011; Cruz-Zaragoza et al, 2012). La diferencia cualitativa en la forma de las curvas de brillo de ambos tamaños de partícula, como se observó en el espectro EDS, es debida a la presencia de los iones impurezas que se encontraron en la muestra con tamaño de partícula de 149 μm .

La respuesta TL, que se obtiene al integrar el área bajo cada curva de brillo, para cada dosis, y para cada tamaño de partícula, en función de la dosis presentó una tendencia lineal (Figura 4.2.5) en un intervalo de 0.5 a 50 Gy. Se obtuvo una regresión lineal $r^2= 0.9985$ y $r^2= 0.9973$, para 53 μm y 149 μm , respectivamente. Se observó que la linealidad disminuye conforme aumenta la dosis. La dependencia de la respuesta TL con la dosis es muy notoria para ambos casos: la respuesta TL es directamente

proporcional a la dosis, es decir, a mayor dosis, mayor será la emisión de luz medida por el equipo TL y por lo tanto mayor la respuesta TL.

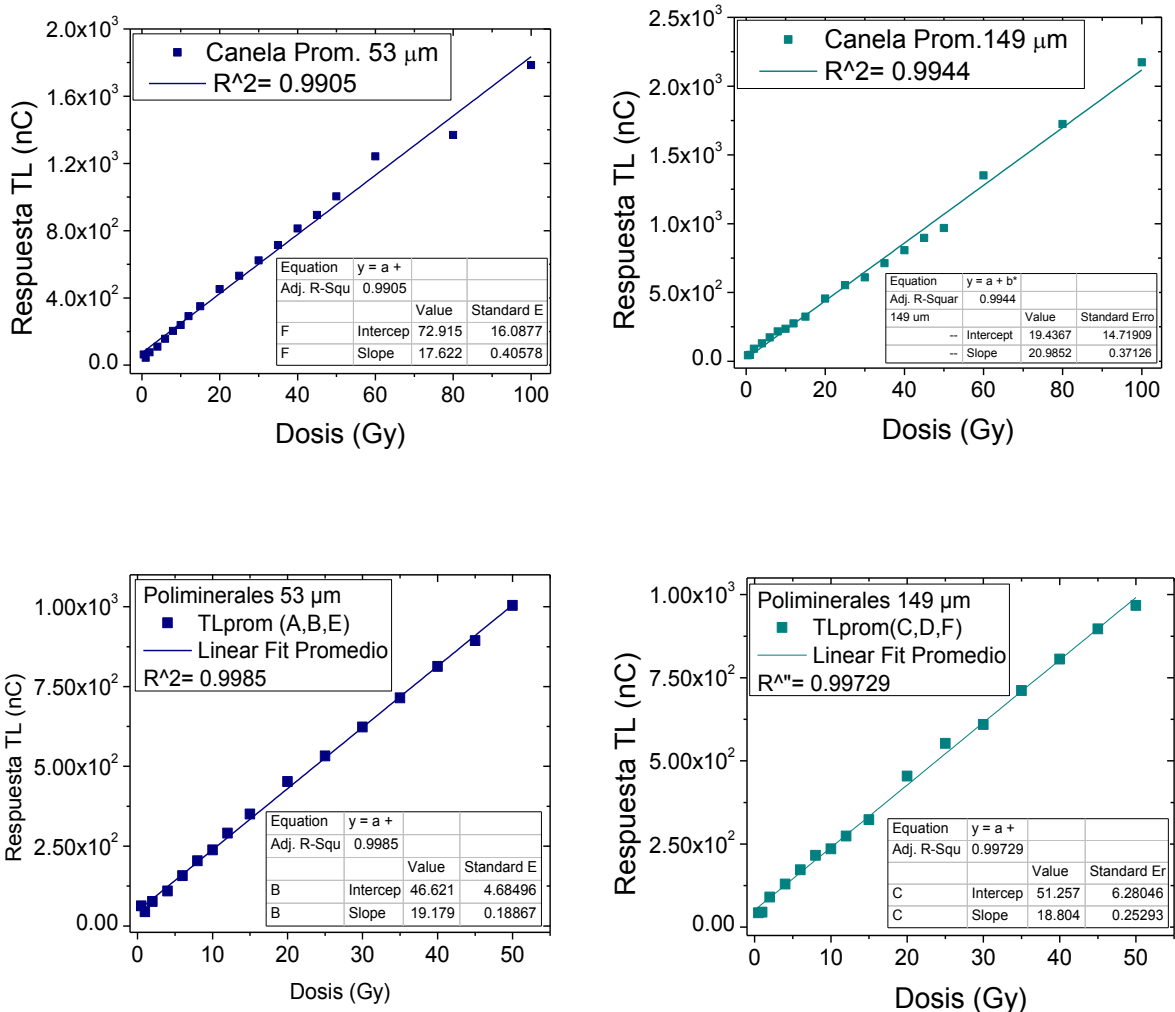


Figura 4.2.5. Relación Dosis-Respuesta promedio de las muestras de poliminerales de Canela con tamaño de partícula de 53 μm y 149 μm entre 0.5 a 50 Gy y de 0.5 a 100 Gy.

La relación directamente proporcional que presenta la respuesta TL respecto a la dosis observada en la Figura 4.2.5 con tendencia ascendente, indica que al aumentar la ionización en las muestras hay más atrapamiento de cargas e influye en el aumento de las curvas de brillo correspondientes. Esta característica, de la respuesta lineal TL en función de la dosis, es una importante propiedad de los compuestos inorgánicos sólidos que pueden ser utilizados para determinación de dosis de los productos que se irradian en los irradiadores gamma.

Límite de detección

Aunque se ha observado que la detección de alimentos irradiados por termoluminiscencia, comparando las curvas de brillo de los poliminerales de canela, es un buen discriminante, no refleja un resultado cuantitativo preciso ya que se necesita un criterio numérico para comprobar el límite de detección del método termoluminiscente.

Para la identificación de Canela irradiada y su límite de detección, se utilizaron las señales TL de cada curva de brillo para cada dosis de exposición de los tamaños de partícula 53µm y 149µm. Se consideró la señal termoluminiscente de la muestra irradiada (TLi) y la señal de la muestra sin irradiar (TLni), realizando el cociente de las señales TLni/TLi (Tabla 4.2.1), en donde si el cociente es menor o igual a uno se considera que el alimento no ha sido irradiado; valores mayores a uno determinan que se trata de una muestra irradiada.

Tabla 4.2.1. Límite mínimo de detección TL para todas las muestras de los tamaños de partícula 53 µm (A, B, E) y 149 µm (C, D, F) de poliminerales de Canela.

TL _{ni} (nC)	195.6	185.8	184.1	324.6	310.1	331.9
Muestra	A	B	E	C	D	F
Dosis	TL _i /TL _{ni}	TL _i /TL _{ni}	TL _i /TL _{ni}	TL _i /TL _{ni}	TL _i /TL _{ni}	TL _i /TL _{ni}
0.5	0.46	0.40	0.13	0.10	0.11	0.10
1	0.25	0.22	0.23	0.11	0.14	0.14
2	0.38	0.31	0.53	0.14	0.20	0.23
4	0.62	0.50	0.62	0.19	0.31	0.40
6	0.89	0.73	0.87	0.28	0.44	0.55
8	<u>1.199</u>	0.98	<u>1.07</u>	0.34	0.56	0.67
10	<u>1.387</u>	<u>1.111</u>	<u>1.29</u>	0.40	0.64	0.81
12	1.67	<u>1.385</u>	1.57	0.45	0.66	0.98
15	1.99	1.67	1.91	0.52	0.84	<u>1.08</u>
20	2.54	2.26	2.39	0.69	<u>1.25</u>	<u>1.58</u>
25	3.00	2.66	2.80	0.82	<u>1.59</u>	1.91
30	3.39	3.03	3.49	0.93	1.79	1.95
35	3.87	3.40	4.10	<u>1.04</u>	2.05	2.37
40	4.34	3.98	4.63	<u>1.19</u>	2.13	2.84

Se encontraron dos límites de detección en promedio para cada muestra (Tabla 4.2.2); para el tamaño de partícula de 53 μm el límite de detección fue 10 Gy, mientras que para el tamaño de partícula de 149 μm fue de 20 Gy, es decir, a partir de ese valor puede asegurarse que las muestras han sido irradiadas. Así, la TL resulta ser un método sensible que depende de la composición de los poliminerales de la canela. Para fines de detección, tomando en cuenta que la cantidad de poliminerales en la Canela es del orden de miligramos, el límite de detección TL estaría en 20 Gy si suponemos que dichos poliminerales obtenidos pueden ser de varios tamaños de partícula. En este caso el tamaño fue entre 53 y 149 μm .

Tabla 4.2.2. Límite de detección TL promedio para las muestras irradiadas de 53 μm y 149 μm .

Dosis	TL _i /Tlni 53 μm	TL _i /Tlni 149 μm
0.5	0.33	0.10
1	0.23	0.13
2	0.41	0.19
4	0.58	0.30
6	0.83	0.42
8	1.08	0.53
10	<u>1.26</u>	0.62
12	<u>1.54</u>	0.70
15	1.86	0.81
20	2.40	<u>1.17</u>
25	2.82	<u>1.44</u>

4.3 Factores que alteran la intensidad TL

La señal TL es afectada por una serie de factores tales como la exposición a la luz y horas de almacenamiento de las muestras enteras o del polimineral. Por tanto, la intensidad TL de emisión decrece a medida que transcurre más tiempo del momento en que fue irradiada la muestra.

El comportamiento de la señal TL y su mayor o menor estabilidad con el tiempo no tiene por qué ser siempre igual. Entre los factores que pueden alterar las señales TL están: la

temperatura, las horas de iluminación (UV, Solar) a que se sometido el producto, la densidad de la muestra y el grueso o la profundidad del grano mineral. Por ejemplo, se supone que aquellos poliminerales que están al exterior de la muestra son más fácilmente blanqueables (esto es, pérdida de señal de TL al exponer la muestra a la luz) que otros situados en el interior de la misma. Es por esto, que el efecto sobre la señal TL que tiene el almacenamiento en ausencia de luz con temperatura ambiente, exposición a luz solar y luz verde se estudiarán en la presente tesis.

Decaimiento de la señal TL (fading) a temperatura ambiente.

Se utilizaron muestras por duplicado de ambos tamaños de partícula (53 y 149 μm), las cuales se irradiaron inicialmente con una dosis de 20 Gy. Estas muestras fueron almacenadas a temperatura ambiente ($\sim 20^\circ\text{C}$) en ausencia de luz por diferentes periodos de tiempo para su posterior lectura. En la Figura 4.3.1, se observa una pérdida importante de información en el pico de mayor intensidad localizado en el intervalo de temperaturas de 84°C y 88°C , disminuyendo 49% la señal de los poliminerales de $53\mu\text{m}$ y 39% la señal de $149\mu\text{m}$ respecto de la intensidad inicial al cabo de 2 horas. Este comportamiento es debido a que existe una liberación rápida de los electrones y huecos que fueron atrapados durante la ionización y que no dependen de una excitación alta con calor. Se tiene entonces que la estabilidad de dicho pico es muy baja, es decir, decae rápidamente debido a la formación de subniveles superficiales formados por trampas poco profundas y que mediante almacenamiento y sin luz se vuelven inestables y por ende provoca su recombinación hasta disminuir considerablemente en un periodo de 4 horas. Este comportamiento de canela, en el que el primer pico desaparece completamente fue observado ya en varias especias y condimentos (Cruz-Zaragoza et al., 2012) y se atribuye a las trampas superficiales.

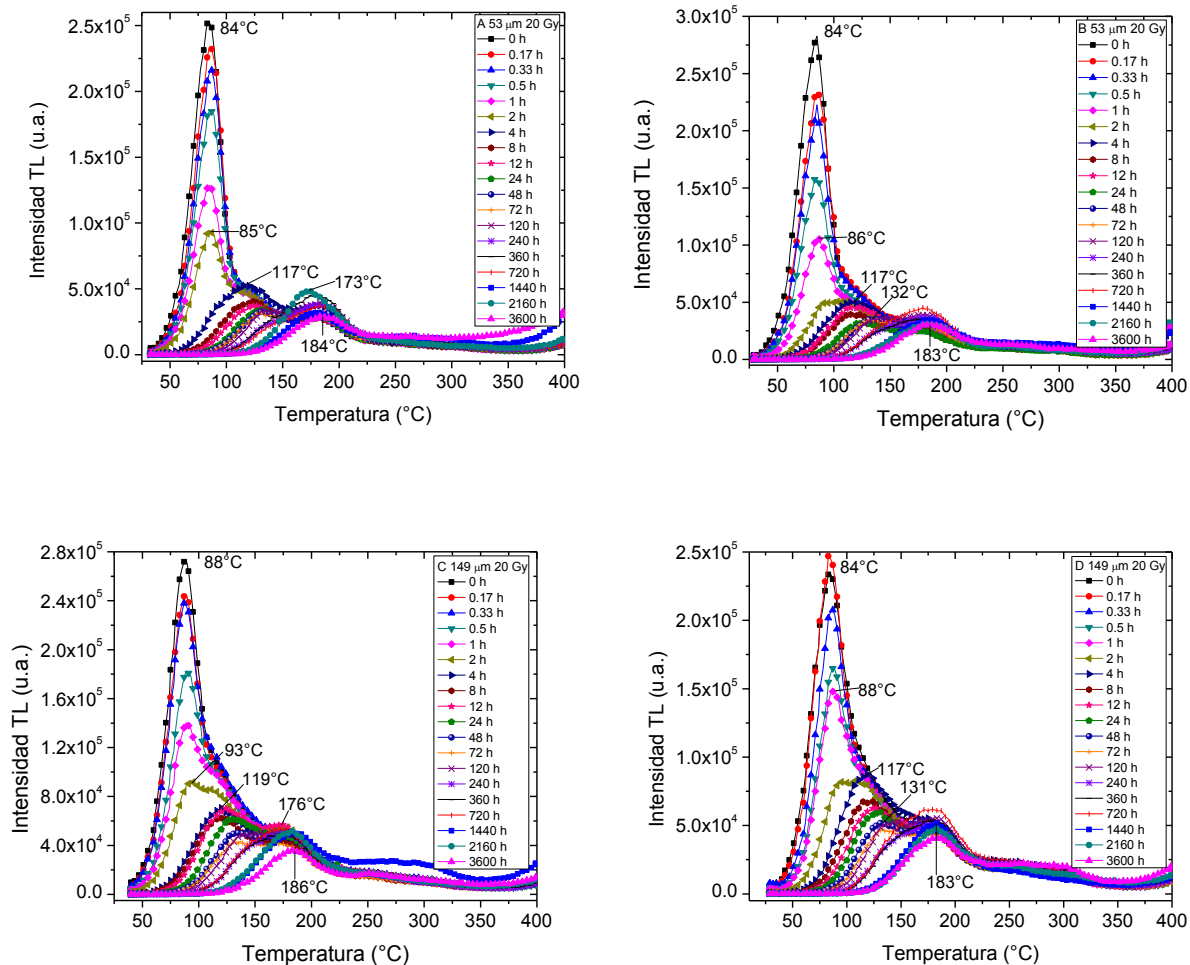


Figura 4.3.1. Curvas de brillo del decaimiento (Fading) de la señal TL en almacenamiento a temperatura ambiente y en oscuridad hasta 3600 horas (5 meses).

Las curvas de brillo obtenidas para cada periodo de tiempo parecen estar compuestas por distintos picos que se superponen entre sí, como era de esperarse de una distribución compleja de trampas, que a su vez dependen del tipo de impurezas que contiene la fracción polimineral (Cruz-Zaragoza et al., 2012). En este experimento se define un pico de menor intensidad entre 100-150°C después de 4 horas de almacenamiento. El porcentaje de pérdida al cabo de 4 horas fue de 53% y 45% en los poliminerales de 53 μm y 149 μm , respectivamente. La señal entre 100-150°C no fue visible hasta que se midió el decaimiento debido a que la curva de brillo es una envolvente y predomina el primer pico mencionado con anterioridad por debajo de 100°C. Por otro lado, el pico localizado entre 173°C y 186°C, se define después de 15

días de almacenamiento y con una intensidad TL mucho menor con respecto a la intensidad inicial como era de esperarse. Por lo tanto, se tiene que a medida que pasa más tiempo entre la irradiación y la lectura, la señal correspondiente a la irradiación de los poliminerales de canela es menor. Perdiendo la intensidad inicial hasta 76% en promedio para ambos tamaños de partícula con respecto de la señal inicial al cabo de 5 meses.

Adicionado a lo anterior, en la respuesta TL (área bajo cada curva de brillo) obtenida para cada periodo de almacenamiento (Figura 4.3.2), se observa que la muestra con tamaño de partícula de 53 μm presenta mayor decaimiento de la señal en comparación con el decaimiento de la muestra con poliminerales de 149 μm . Esto es a menor tamaño, mayor la inestabilidad de la señal TL y ligeramente mayor decaimiento. Los datos se ajustaron a una expresión exponencial de segundo orden con una r^2 igual a 0.99 para los poliminerales de 53 μm y 0.98 para los poliminerales de 149 μm .

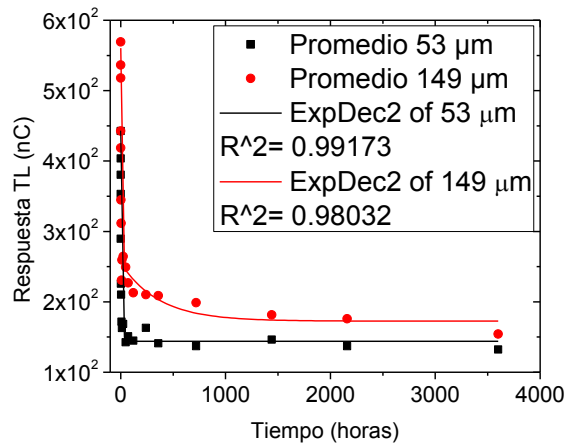


Figura 4.3.2. Decaimiento de la señal TL de los poliminerales de la Canela con almacenamiento a temperatura ambiente y en ausencia de luz en un tiempo de 3600 horas (5 meses).

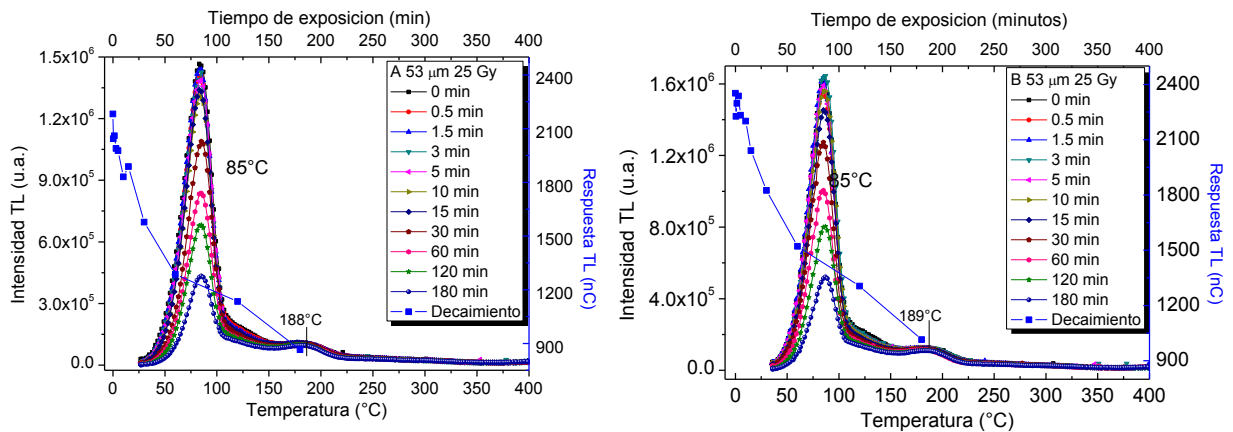
Es posible discriminar entre canela irradiada y no irradiada incluso 3600 h (5 meses) después de la irradiación. Es necesario mayor investigación para determinar el tiempo en que se pierde la señal TL por completo, ya que estudios anteriores en pimienta negra y semillas de sésamo reportan detección de picos característicos de irradiación

aún después de 12 y 15 meses, respectivamente, de almacenamiento (Engin, 2007; Rodríguez-Lazcano et al., 2013).

Decaimiento de la señal TL por efecto de luz verde.

Para observar los efectos que tiene sobre la señal TL de los poliminerales de la canela la exposición a luz verde ($\lambda=517-527$ nm), se utilizaron muestras por duplicado de ambos tamaños de partícula ($53 \mu\text{m}$ y $149 \mu\text{m}$). Estas fueron irradiadas a dosis inicial de 25 Gy en el irradiador de ^{60}Co Gammabeam 651PT de alberca profunda, y expuestas a luz verde a temperatura ambiente por diferentes intervalos de tiempo.

En la Figura 4.3.3 se observa el decaimiento de las curvas de brillo por efecto de la exposición a luz verde. Se obtuvo un mayor decaimiento de la señal TL de los poliminerales con tamaño de partícula de $149 \mu\text{m}$ en comparación con los de $53 \mu\text{m}$. Sin embargo, el decaimiento de la señal TL no presenta un descenso tan prominente como en el caso de almacenamiento en ausencia de luz y temperatura ambiente. La señal del pico que se encuentra entre 84°C y 86°C no desaparece por completo, y el porcentaje de pérdida con exposición a luz verde durante 180 minutos es de 60.38% para los poliminerales con tamaño de $53 \mu\text{m}$ y 58.43% para los de $149 \mu\text{m}$ (Tabla 4.3.1). Esto debido a que la longitud de onda correspondiente a la luz verde (517-527 nm) no posee la suficiente energía para liberar completamente los electrones o huecos de las trampas ocupadas durante la ionización.



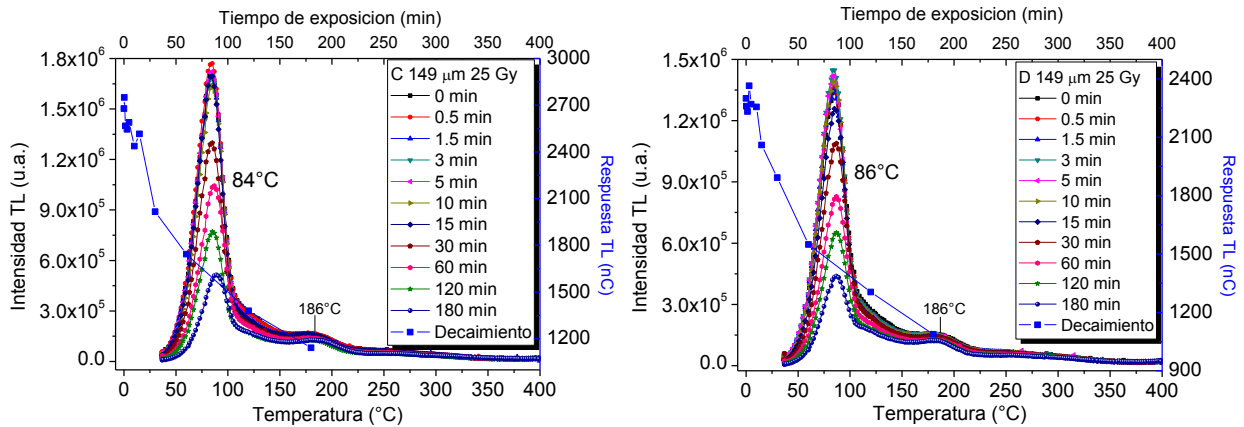


Figura 4.3.3. Curvas de brillo y relación dosis-respuesta del decaimiento de la señal TL por exposición a luz verde (517-527 nm) en un periodo de tiempo de 180 minutos.

El mayor decaimiento observado fue para los poliminerales de 149 μm (Figura 4.3.4). Los datos de la respuesta TL se ajustaron a una exponencial simple con r^2 de 0.98 y 0.99, para los poliminerales de 53 μm y 149 μm , respectivamente. Cabe mencionar que el pico observado de 186°C a 189°C (Figura 4.3.3) permanece constante así como la estructura de la curva por arriba de 100°C debido a que la fuente de irradiación no fue la misma que para el experimento anterior (Gammacell-200). Al utilizar un irradiador con una razón de dosis mucho mayor como el Gammabeam 651PT en comparación con la razón de dosis del irradiador Gammacell-200, la dosis de irradiación se alcanza en un tiempo menor y la ocupación de trampas es más rápida y cabría la posibilidad de llenar primero los niveles del GAP más superficiales. Es decir, al parecer si se usan distintas razones de dosis el efecto a la misma dosis puede cambiar ligeramente a la curva de brillo o desplazar los máximos de las curvas TL (Favalli et al., 2006).

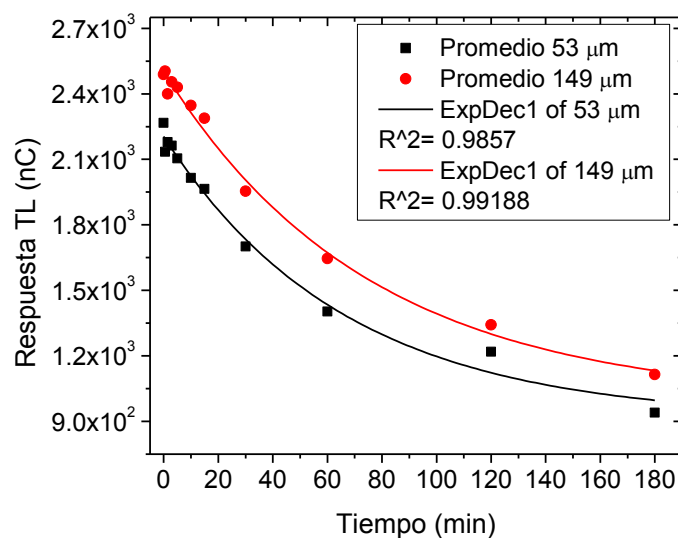


Figura 4.3.4. Decaimiento promedio de la señal TL de los poliminerales de canela por exposición a luz verde (517-527 nm) hasta 180 minutos.

Tabla 4.3.1. Porcentaje de pérdida de la señal TL en los poliminerales de la canela por exposición a luz verde (517-527 nm) hasta 180 minutos.

Muestra t (min)	A 53 μm		B 53 μm		C 149 μm		D 149 μm	
	RespTL (nC)	Pérdida %	RespTL (nC)	Pérdida %	RespTL (nC)	Pérdida %	RespTL (nC)	Pérdida %
0	2182.36		2351.99		2748.6		2300.308	
0.5	2043.01	6.39	2226.09	5.35	2677.92	2.57	2259.24	1.79
1.5	2059.977	5.61	2296.934	2.34	2566.641	6.62	2231.893	2.97
3	1988.514	8.88	2336.566	0.66	2544.875	7.41	2363.728	-2.76
5	1977.405	9.39	2232.454	5.08	2588.614	5.82	2269.605	1.33
10	1830.067	16.14	2200.778	6.43	2437.283	11.33	2256.147	1.92
15	1888.159	13.48	2039.806	13.27	2515.721	8.47	2060.015	10.45
30	1576.927	27.74	1825.383	22.39	2016.095	26.65	1891.726	17.76
60	1285.703	41.09	1521.147	35.33	1743.159	36.58	1549.255	32.65
120	1133.857	48.04	1304.659	44.53	1378.945	49.83	1304.33	43.30
180	864.558	60.38	1015.436	56.83	1142.478	58.43	1086.825	52.75

Decaimiento de la señal TL por efecto de luz solar.

Se observó el decaimiento de la señal TL más drástico por efecto de la exposición a luz solar en comparación con el decaimiento por exposición a luz verde aunque las condiciones de irradiación y de exposición a la luz fueron similares (Figura 4.3.5).

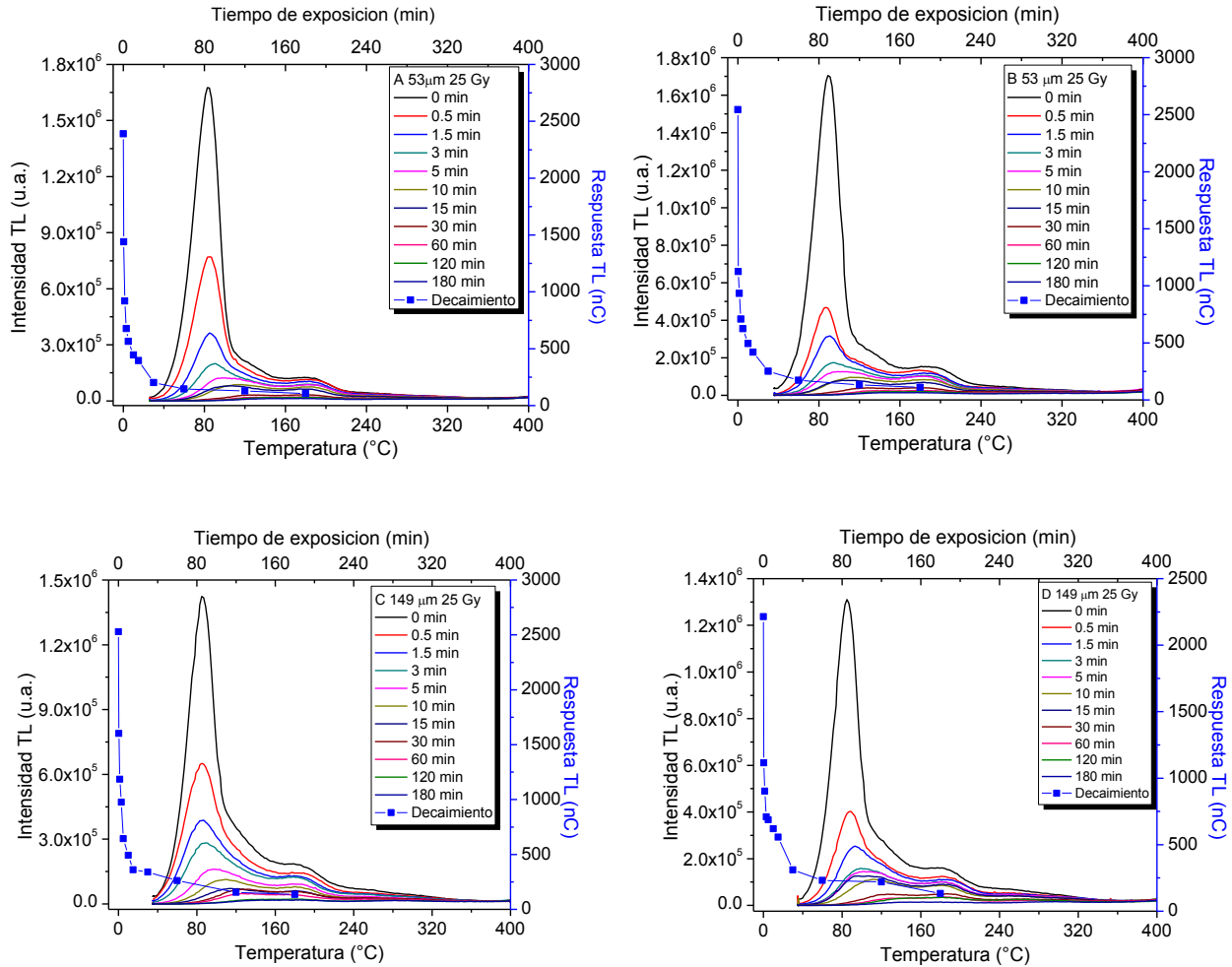


Figura 4.3.5. Curvas de brillo del decaimiento de la señal TL de los poliminerales de canela por exposición a luz solar hasta 180 minutos.

En la Figura 4.3.5 se observa cómo el pico localizado entre 84 y 89°C de los distintos tamaños de partícula desaparece casi en su totalidad con 5 minutos de exposición a luz solar. Presentaron porcentaje de pérdida de hasta 76.3% los poliminerales de 53 μm, y 74.5% el tamaño de partícula mayor (Tabla 4.3.2) con respecto de la señal TL inicial tomada como referencia.

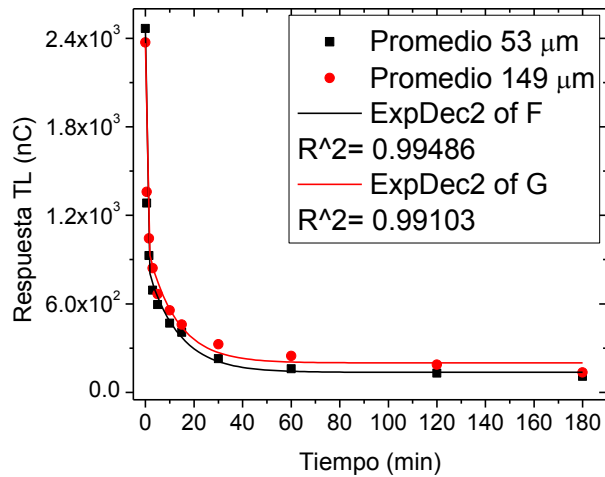


Figura 4.3.6. Decaimiento de la señal TL en poliminerales de canela por exposición a luz Solar.

El comportamiento de la respuesta TL con respecto al tiempo de exposición Solar mostró un ajuste con exponencial de segundo orden, similar al de almacenamiento con ausencia de luz y temperatura ambiente. Sin embargo, el efecto que tuvo la luz solar en ambos tamaños de partícula fue parecido (Figura 4.3.6), es decir, el porcentaje de pérdida observado para cada tiempo no presentó una variabilidad significativa (DE=3.89), como se observó para los dos experimentos anteriores. El porcentaje de pérdida de la señal TL al cabo de 180 minutos fue mayor de todos los experimentos de decaimiento, con pérdida de 94 a 96% (Tabla 4.3.2) de las señales iniciales. Una pérdida de intensidad TL mayor debida a la exposición de poliminerales expuestos a luz solar ya había sido observada en poliminerales extraídos de cebolla (Ahn et al., 2012b).

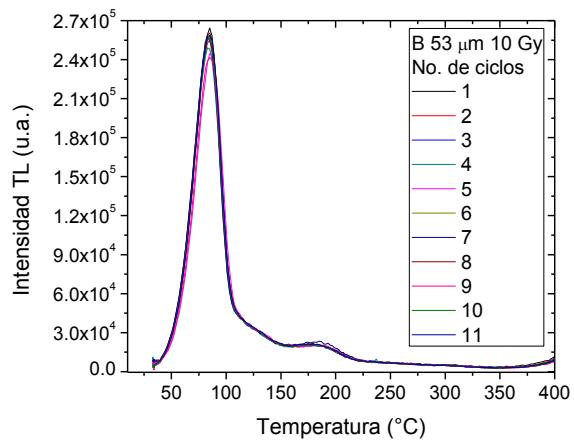
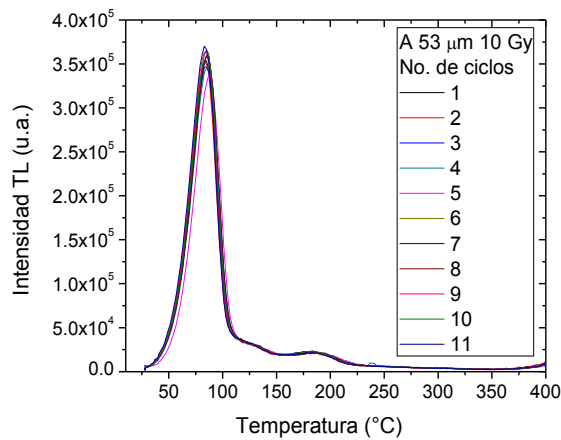
Tabla 4.3.2 Porcentaje de pérdida de la señal TL en los poliminerales de la canela por exposición hasta 180 minutos a luz Solar.

Muestra	A 53 μm		B 53 μm		C 149 μm		D 149 μm	
	RespTL (nC)	Pérdida %	RespTL (nC)	Pérdida %	RespTL (nC)	Pérdida %	RespTL (nC)	Pérdida %
0	2389		2545		2528		2214	
0.5	1441	39.68	1126	55.76	1602	36.63	1115	49.64
1.5	918.9	61.54	934.6	63.28	1185	53.13	902.7	59.23
3	677.3	71.65	708.1	72.18	975.4	61.42	708.6	67.99

5	565	76.35	624.4	75.47	643.3	74.55	687.6	68.94
10	444.1	81.41	493.8	80.60	491.8	80.55	620.2	71.99
15	396.3	83.41	418.2	83.57	361.2	85.71	557.3	74.83
30	202.7	91.52	251.9	90.10	339.9	86.55	311.4	85.93
60	145.9	93.89	172.6	93.22	262.4	89.62	230.9	89.57
120	128.2	94.63	131.6	94.83	154.2	93.90	220.1	90.06
180	104.8	95.61	111.6	95.61	136.2	94.61	133	93.99

4.4 Reproducibilidad

Anteriormente ya se habló de la importancia que tiene la linealidad que presenta la respuesta TL en función de la dosis absorbida para indagar a los poliminerales de la canela como material dosimétrico. Sin embargo, para definir si los poliminerales de la canela poseen esta característica es necesario que también presenten señales reproducibles a dosis definidas. Por lo que se irradiaron muestras por duplicado de los tamaños de partícula con los que se obtuvo respuesta lineal (53 μm y 149 μm) a 10 Gy y se midió su respuesta TL durante 11 con las mismas condiciones experimentales.



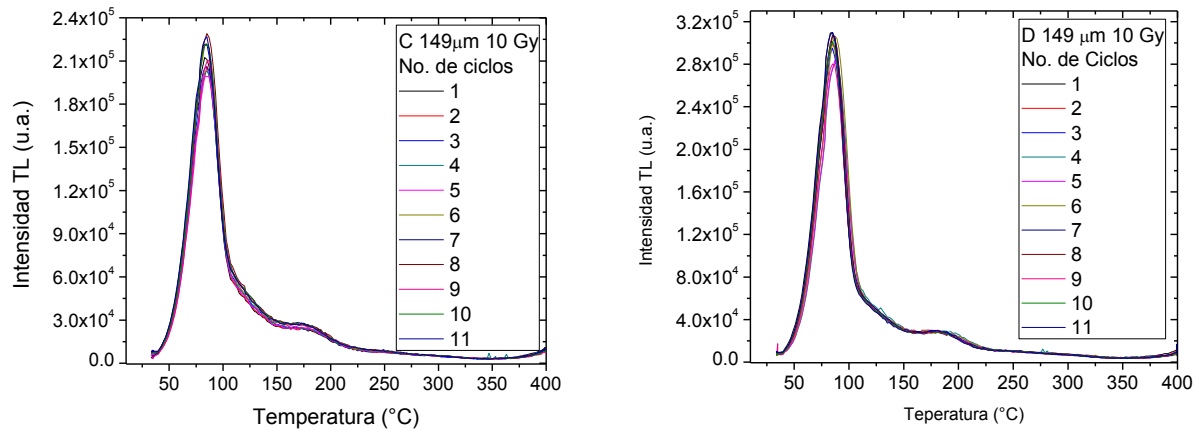


Figura 4.4.1. Curvas de brillo de la reproducibilidad de poliminerales de 53 μm y 149 μm. 11 ciclos y a la misma dosis de 10 Gy para cada muestra.

En la Figura 4.4.1 se observa la estructura de las curvas de brillo para 11 ciclos, en las que parece evidente la reproducibilidad de la respuesta TL, no obstante, para confirmar lo anterior se graficó la respuesta TL en función del número de ciclos (Figura 4.4.2). Al calcular la desviación estándar de las respuestas obtenidas, el tamaño de partícula de 53 μm presentó la mejor reproducibilidad ($DE = \pm 11.33$) debido a que tiene la menor dispersión en sus respuestas TL en comparación con la desviación estándar de los poliminerales de 149 μm (± 14.97). De aquí que sea importante la homogeneización de los tamaños de grano de las muestras.

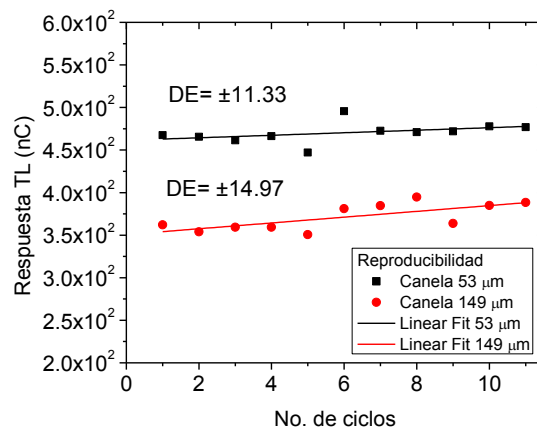


Figura 4.4.2. Reproducibilidad. Desviación estándar de la respuesta TL promedio para cada tamaño de partícula

El hecho de que la muestra con tamaño de partícula de 53 μm presentara una mejor estabilidad frente a las re-irradiaciones sucesivas, no descarta el uso de los poliminerales de mayor tamaño (149 μm) como posible dosímetro a usarse en dosis bajas de 0.5-50 Gy, ya que ambas muestras presentan una desviación que está dentro del intervalo para ser utilizados como dosímetros en productos industriales (desviación máxima 15%) (Calderón, 2000).

4.5 Parámetros cinéticos: energía de activación (E) y factor de frecuencia (s).

Para determinar los parámetros cinéticos que permitirán un mejor análisis de las curvas brillo y de las trampas responsables de la respuesta TL, se usaron los procedimientos de blanqueo térmico o “thermal cleaning” y T_m - T_{stop} . En ambos procedimientos se puede utilizar el método de levantamiento inicial (“Initial Rise”) basado en la ecuación de Arrhenius. Estos procedimientos permiten la separación de picos que constituyen la curva de brillo y por consiguiente la aplicación de método de levantamiento inicial (Furetta y Weng, 1998; Favalli et al., 2006).

Blanqueamiento térmico

Descrito por Nicholas y Woods consiste en calentar la muestra a una temperatura justo por debajo del máximo del primer pico en la curva de brillo de este modo sustancialmente se vacían las trampas responsables de este pico. La muestra se enfría rápidamente y el valor de E es calculado para cada parte restante de la curva de brillo de cada calentamiento.

Con este experimento, se observa la separación de tres picos TL (Figura 4.5.1) en los tamaños de partícula de 53 y 149 μm . En general, a medida que va aumentando la temperatura de blanqueo térmico, se liberan las trampas superficiales responsables de dar origen al pico que aparece entre 83 a 86°C que es eliminado por completo con una temperatura de blanqueo entre 100°C y 125 °C. Tal pico tiene poca influencia sobre los demás de mayor temperatura los cuales disminuyen paulatinamente conforme aumenta la temperatura del blanqueo térmico. Cabe mencionar que no hay una gran diferencia entre la curva de referencia y la curva con temperatura de blanqueo de 50°C, esto implica que no hay una cantidad significativa de trampas que sean liberadas a

temperaturas por debajo de 50°C. Por otro lado, el pico que se observó anteriormente (entre 100-150°C) en el decaimiento de la señal TL a temperatura ambiente, se observa nuevamente con las temperaturas de blanqueamiento de 125 y 150°C, entre el intervalo de temperaturas de 116 a 128°C. Con la aplicación de tratamiento térmico a partir de 175°C sobresale un tercer pico entre las temperaturas de 176 a 183°C para ambos tamaños de partícula que se pueden atribuir al cuarzo en las muestras.

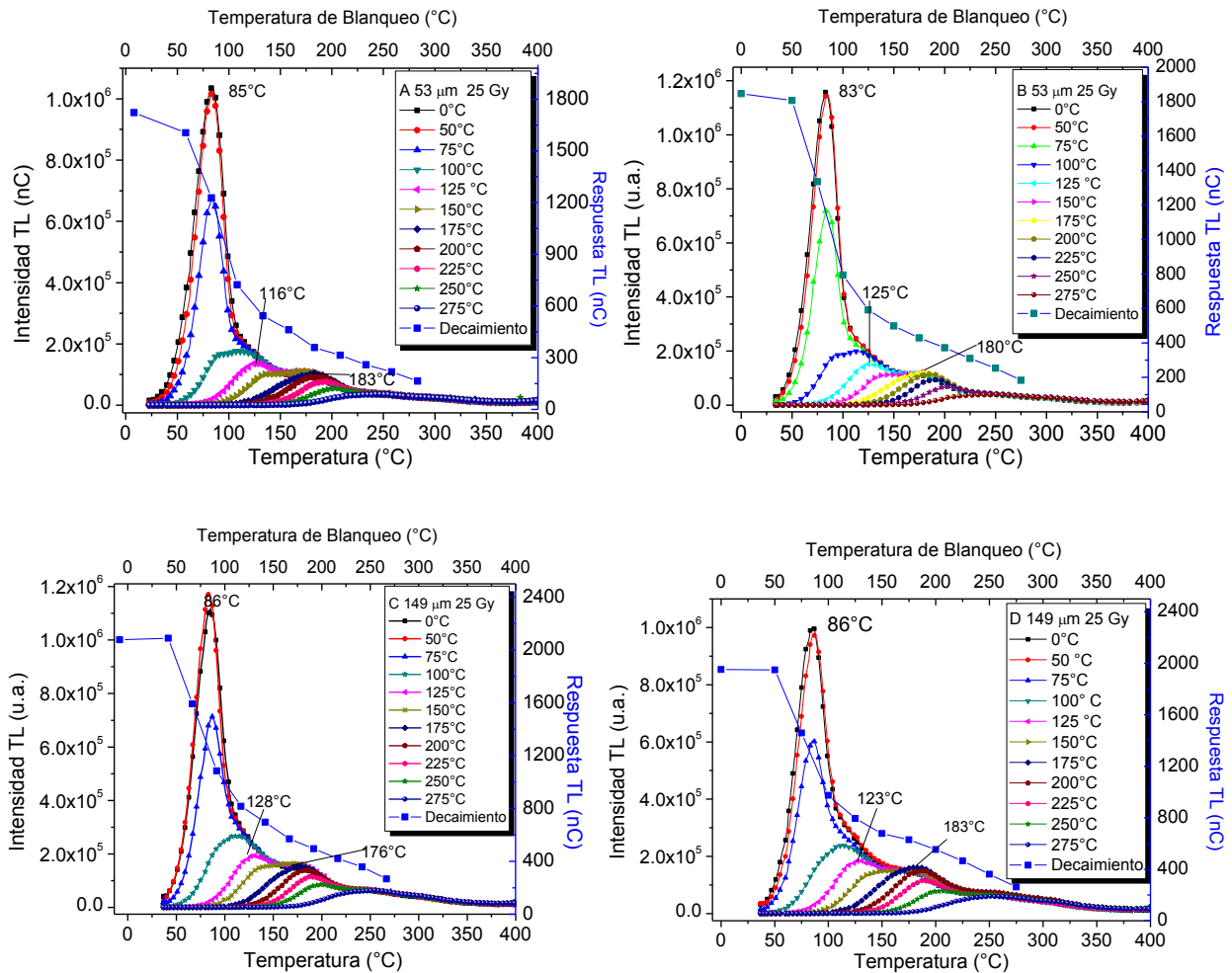


Figura 4.5.1. Curvas de brillo y decaimiento de la respuesta TL de los poliminerales de canela en blanqueamiento térmico.

Para el cálculo de la energía de activación se utilizaron los picos remanentes de las temperaturas de blanqueo de 0, 75, 125, 175 y 225 °C, para ambos tamaños de partícula. En la Figura 4.5.2, se presentan los gráficos de $\ln I$ en función de $1/T$ con los que se realizó la regresión lineal y se obtuvo la pendiente para calcular la energía de

activación (E). En la Tabla 4.5.1 se observa una dependencia de la energía de activación con respecto a la temperatura, para picos localizados en temperaturas mayores, la energía de activación aumenta. Lo anterior es debido a que es necesaria una mayor energía térmica para liberar los electrones atrapados en los estados metaestables, siendo necesaria una energía de 0.85 eV a 1.18 eV para liberar las trampas de los poliminerales de 53 μm , y una energía de 0.84 eV a 1.089 eV para las trampas de los poliminerales de 149 μm .

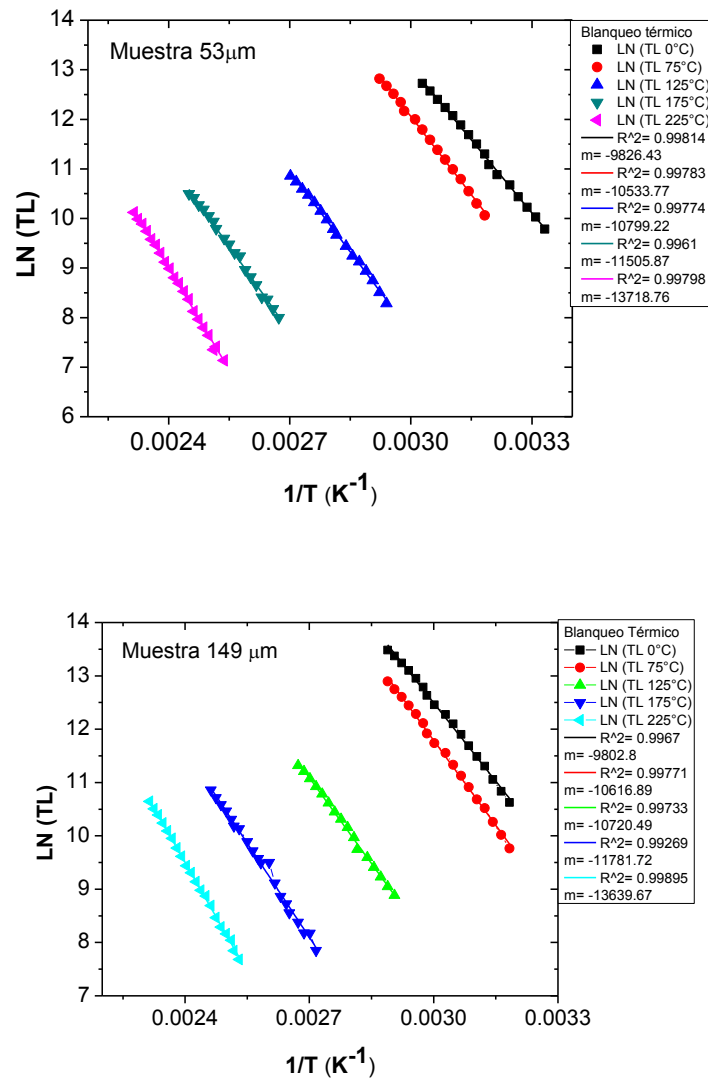


Figura 4.5.2. Determinación de la energía de activación para 3 picos diferentes. Primer pico 0 y 75 °C, segundo pico 125 °C y tercer pico 175 y 225°C.

Una vez obtenido el valor de la energía de activación para cada pico, y como ya se había explicado anteriormente, se obtuvo el factor de frecuencia (s) utilizando $\beta=2^\circ\text{C/s}$ como la velocidad de calentamiento durante la lectura de la señal TL. Considerando al término T_m como la temperatura máxima (Furetta, Weng; 1998) en la curva de brillo remanente, y los demás parámetros son los mismos que los utilizados para el cálculo de la energía de activación. Los valores de s fueron del orden de 10^{10} a 10^{12} s^{-1} lo cual está dentro de lo esperado para la vibración en los sólidos cristalinos (10^{12} a 10^{14} s^{-1}) (Tabla 4.5.1).

Tabla 4.5.1. Parámetros cinéticos de los poliminerales de la canela con tamaño de partícula de 53 y 149 μm calculados de las curvas de brillo obtenidas del análisis de blanqueo térmico.

Muestra	Pico	T_m (K)	E (eV)	s (s^{-1})
A (53 μm)	1	349.15	0.85	2.68×10^{11}
	1	349.15	0.91	2.19×10^{12}
	2	392.15	0.93	1.28×10^{11}
	3	455.15	0.99	1.06×10^{10}
	3	465.15	1.18	8.14×10^{11}
B (149 μm)	1	348.15	0.84	2.74×10^{11}
	1	348.15	0.91	3.09×10^{12}
	2	391.15	0.92	1.12×10^{11}
	3	454.15	1.01	2.11×10^{10}
	3	462.15	1.089	8.93×10^{10}

Método T_{max} - T_{stop} para las curvas de brillo

Este método fue sugerido por McKeever en 1980. Se sabe que si un material termoluminiscente previamente irradiado es calentado controladamente, se observarán uno o varios picos en la curva de brillo, los cuales, de acuerdo a la teoría de bandas, corresponden a las diferentes trampas presentes en la banda prohibida GAP de la red cristalina (Engin, 2007). El método T_{max} - T_{stop} es un método utilizado en la presente tesis para la resolución de picos, en este procedimiento se calienta una muestra previamente irradiada a una tasa lineal hasta la temperatura T_{stop} correspondiente a la temperatura en la parte baja de la cola de la curva de brillo, después la muestra es recalentada para registrar todos los picos restantes en la curva de brillo. Así se observa

la posición del primer máximo y el mismo procedimiento es llevado a cabo con otras muestras irradiadas con distintas Tstop.

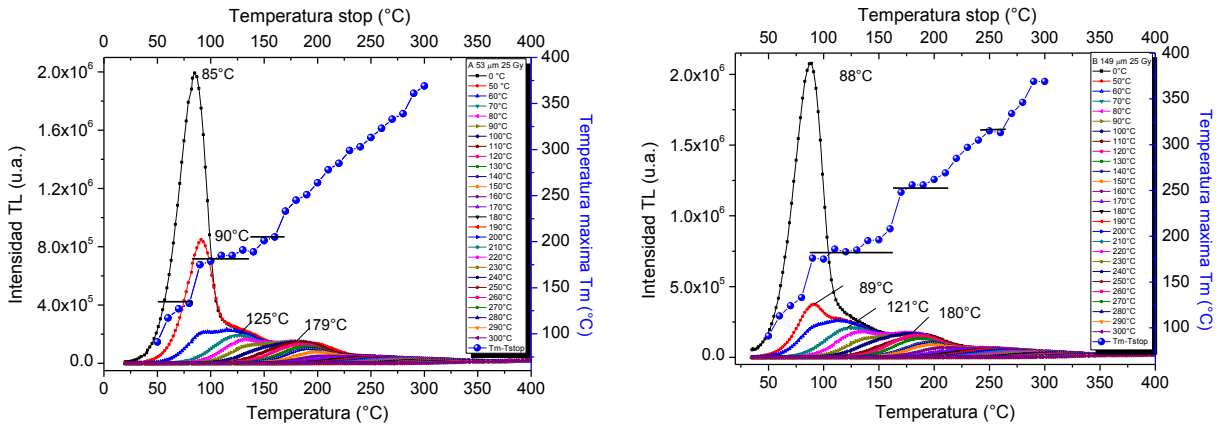


Figura 4.5.3. Curvas de brillo y “escalones” de la relación Tmax-Tstop de los poliminerales de la canela.

En la Figura 4.5.3 se observa la separación de tres picos en la curva de brillo. La intensidad TL del primer pico localizado entre 85 y 88°C y que fue calentado con Tstop de 50°C, disminuye considerablemente hasta 42% para los poliminerales de 53 μm, y 60% los de 149 μm con respecto de la señal TL de referencia. La separación del segundo y tercer pico no es tan notoria como lo fue en el análisis del blanqueo térmico, sin embargo es suficiente para el cálculo de los parámetros cinéticos. Por otro lado, en la relación Tmax-Tstop, se observan escalones hasta una temperatura Tstop de 150°C para los poliminerales de 53 μm y 250°C para los de 149 μm, donde cada pico de la curva de brillo genera una meseta; por arriba de las temperaturas mencionadas se observa una tendencia casi lineal que se puede atribuir a una distribución cuasi continua de picos (Favalli et al., 2006) que se traslapan.

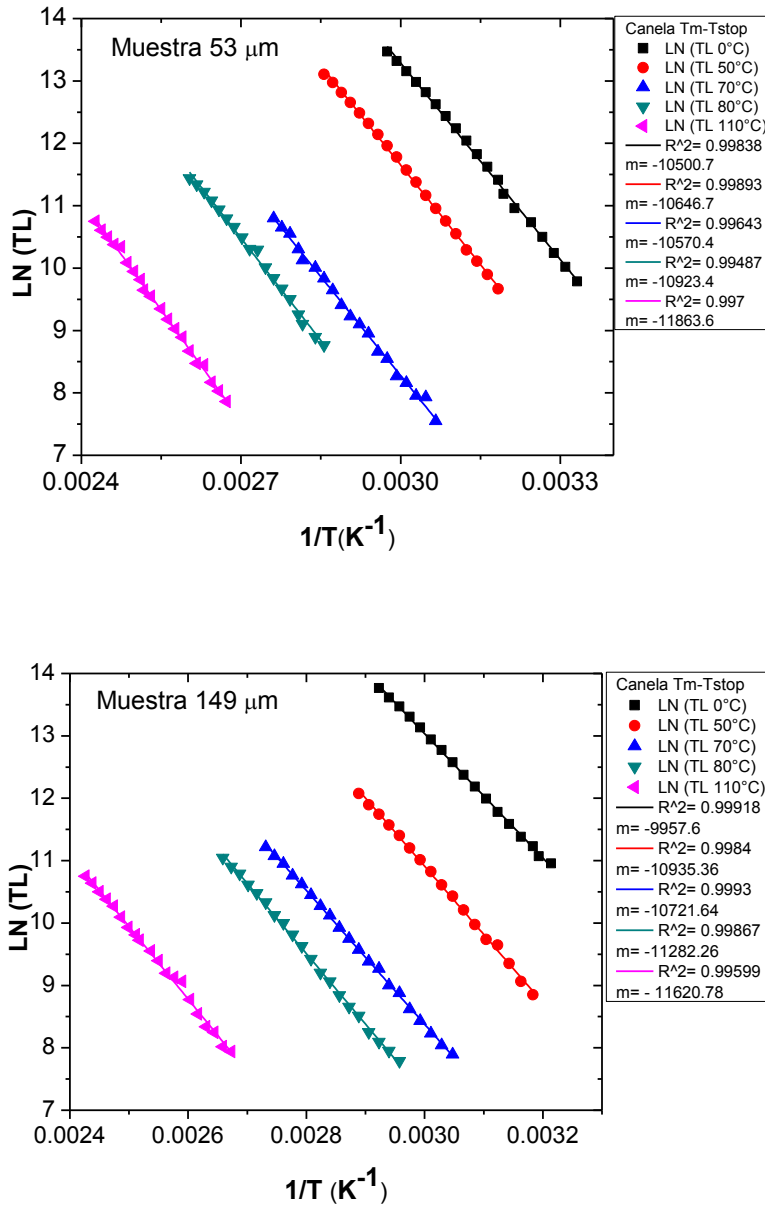


Figura 4.5.4. Determinación de la energía de activación para tres picos diferentes. Primer pico 0 y 50°C, segundo pico 70 y 80°C y tercer pico 110°C.

Para el cálculo de la Energía de activación, fueron utilizadas las curvas remanentes de las temperaturas T_{stop} de 0, 50, 70, 80 y 110°C. Con la regresión lineal de los datos ln I en función de 1/T fue obtenida la pendiente (Figura 4.5.4) y del mismo modo que con el blanqueamiento térmico, fue calculada la energía de activación de los tres picos encontrados por T_{max}-T_{stop} (Tabla 4.5.2). El valor de la energía de activación para cada pico, presenta la misma dependencia con respecto a la temperatura observada en

el análisis de blanqueamiento térmico, esto es, para picos localizados a mayor temperatura, mayor fue la energía necesaria para liberar electrones o huecos de las trampas localizadas en los niveles metaestables de la red cristalina.

Para la muestra con tamaño de partícula de 53 μm , se encontró un valor de energía de activación de $E= 0.91$ eV en promedio suficientes para liberar las trampas del primer pico. Una $E= 0.92$ eV para las trampas del segundo pico y $E= 1.02$ eV para las trampas del tercer pico. En la muestra con tamaño de partícula de 149 μm fueron energías de activación de 0.905 eV, 0.94 eV y 1.0 eV para el primero, segundo y tercer pico, respectivamente. Los valores del factor de frecuencia (s) estuvieron dentro del intervalo de 10^{10} a 10^{12} s^{-1} .

Tabla 4.5.2. Parámetros cinéticos de los poliminerales de la canela con tamaño de partícula de 53 y 149 μm calculados con el método de levantamiento inicial de las curvas de brillo de $T_{\text{max}}-T_{\text{stop}}$.

Muestra	Pico	T_m (K)	E (eV)	s (s^{-1})
A	1	358.15	0.90	8.84×10^{11}
53 μm	1	364.65	0.92	7.66×10^{11}
	2	398.15	0.91	4.53×10^{10}
	2	403.15	0.94	7.87×10^{10}
	3	456.15	1.02	2.25×10^{10}
B	1	361.15	0.89	1.44×10^{11}
149 μm	1	364.15	0.94	1.82×10^{12}
	2	398.15	0.92	6.71×10^{10}
	2	406.15	0.97	1.59×10^{11}
	3	459.15	1.00	1.08×10^{10}

4.6 Fotoluminiscencia de los poliminerales de la Canela

El sistema de fotoluminiscencia (PSL) usa luz UV a una longitud de onda del infrarrojo (IR) cercano (800-900 nm). Esta estimula la recombinación de defectos puntuales y electrónicos en el GAP y se obtiene la emisión de luminiscencia, la cual es detectable en la región $\lambda = 300-600$ nm (Alberti et al., 2007). Todos los resultados fueron clasificados de acuerdo con los umbrales T1 (700 cuentas/60 s límite máximo negativo para muestras no irradiadas) y T2 (5000 cuentas/60 s, límite inferior positivo para muestras irradiadas) reportado en el estándar europeo EN 13751 para hierbas y

especias. El equipo fue calibrado a 500 cuentas/minuto con un estándar de pimentón rojo. Aunque estos valores límites pueden variar dependiendo de la concentración de poliminerales presentes en las muestras que pueden proceder de diversos países o regiones. La emisión de fotones total es comparada con la emisión de la muestra de control (fondo) sin irradiar, indicando tres opciones; negativo ($\leq T1$), intermedio (entre $T1$ y $T2$), o positivo ($\geq T2$). Este último, indicaría que la muestra habría sido irradiada, mientras que el valor intermedio o negativo se evaluaría con un método más sensible como la termoluminiscencia.

Las lecturas de fondo obtenidas de una muestra de canela importada sin irradiar en el laboratorio, dieron cuentas de fotones totales por debajo del límite máximo negativo (700 cuentas totales) para muestras irradiadas por lo que el resultado fue negativo (Tabla 4.6.1).

Tabla 4.6.1. Detección PSL de irradiación de canela importada

Lectura de	Cuentas totales A	Resultado	Cuentas totales B	Resultado
Fondo	486 ± 45	Negativo	324 ± 43	Negativo

Límite de detección por fotoluminiscencia.

Anteriormente se mencionó que la termoluminiscencia es un método muy sensible, incluso a baja concentración de defectos en el sólido, que ayuda a discernir entre canela irradiada y no irradiada a partir de 20 Gy. Esta dosis es baja comparada con las dosis que generalmente se imparten en la industria (del orden de kGy). Sin embargo, la TL es un procedimiento más lento pues necesita la separación de poliminerales. Debido a lo anterior, la PSL es un procedimiento más factible ya que da resultados positivos o negativos en cuestión de minutos. Aunque la fiabilidad de la detección PSL depende también de la cantidad de poliminerales en cada tipo de muestra.

La obtención del límite de detección de PSL es de suma importancia, ya que eventualmente, como método de identificación rápido podría dar resultados poco confiables si la dosis de irradiación aplicada a una muestra de canela está por debajo

de dicho límite o si ha transcurrido un largo período de tiempo desde que fue irradiada para fines de sanitización (kGy) o desinfección a dosis menores a 400 Gy.

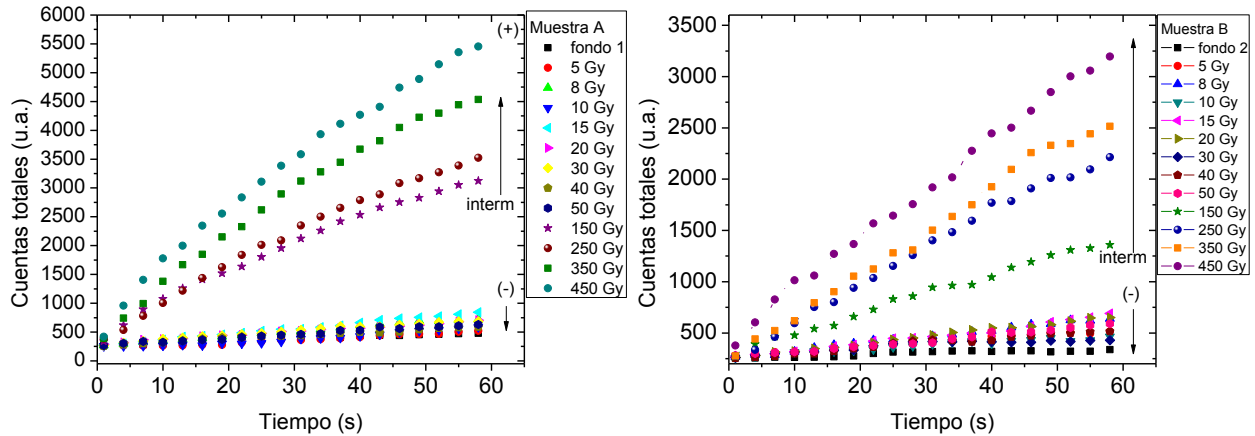


Figura 4.6.1. Lecturas PSL de lotes de canela irradiado con dosis de 5-450 Gy

Fueron irradiadas dos muestras de canela A y B, iniciando con una dosis de 5Gy la cual fue aumentando constantemente con el fin de determinar la dosis a la cual el aparato SURRC-PPSL diera una respuesta como positiva (Figura 4.6.1). Se encontró el umbral de detección a partir de 450 Gy (Tabla 4.6.2). Sin embargo, este método no detectó como canela irradiada a dosis menores, dando resultados negativos para muestras irradiadas a una dosis conocida. Esto implica que PSL depende de la concentración del polimineral en las muestras.

Cabe mencionar que a pesar de dar resultados negativos a dosis menores, la diferencia entre las cuentas totales de fotones de una muestra sin irradiar (Tabla 4.6.1) y las cuentas totales a dosis ≥ 8 Gy (Tabla 4.6.2) son mucho mayores. Lo anterior es de importancia porque se podría determinar cualitativamente si una muestra fue irradiada o no comparando el número de cuentas totales de la muestra analizada con el número de cuentas totales de una muestra estandarizada.

Tabla 4.6.2. Obtención del límite de detección con el test PSL para dos muestras A y B a diferentes dosis

Dosis (Gy)	Cuentas totales A	Resultado	Cuentas totales B	Resultado
5	521 ± 45	Negativo	515 ± 45	Negativo
8	736 ± 47	Intermedio	653 ± 46	Negativo
10	604 ± 46	Negativo	470 ± 44	Negativo
15	873 ± 49	Intermedio	697 ± 48	Negativo
20	720 ± 48	Intermedio	652 ± 47	Negativo
30	700 ± 48	Intermedio	422 ± 45	Negativo
40	590 ± 44	Negativo	509 ± 43	Negativo
50	619 ± 81	Negativo	601 ± 81	Negativo
150	3151 ± 66	Intermedio	1411 ± 51	Intermedio
250	3658 ± 69	Intermedio	2256 ± 58	Intermedio
350	4636 ± 76	Intermedio	2617 ± 61	Intermedio
450	5588 ± 82	Positivo	3338 ± 67	Intermedio

Decaimiento (fading) de la señal PSL a temperatura ambiente.

En este análisis, fueron medidos los efectos que tiene el almacenamiento sobre la señal fotoluminiscente de muestras de Canela irradiada hasta 5 kGy.

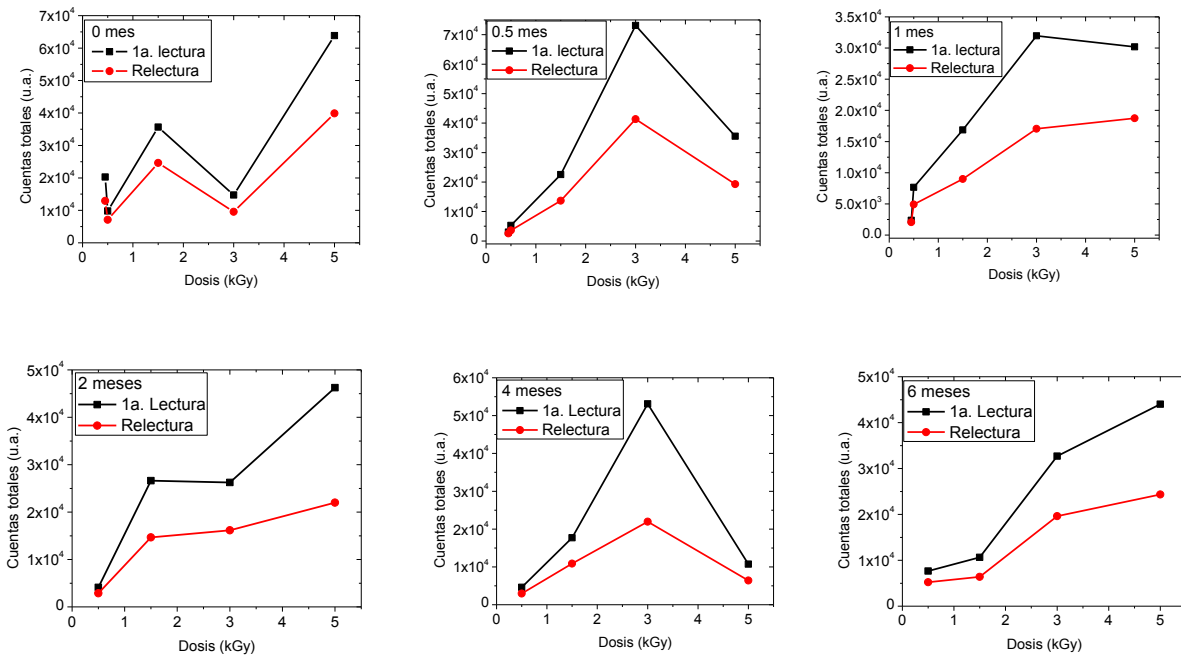


Figura 4.6.2. Comportamiento de cuatro lotes de canela irradiados con dosis de 0.5, 1.5, 3 y 5 kGy en diferentes periodos de almacenamiento.

Los resultados que muestran el comportamiento de los diferentes tratamientos de irradiación son presentados en la Figura 4.6.2, en donde se observa un número de cuentas totales muy variable, esto debido a que se utilizaron muestras al azar para cada lectura en cada periodo de tiempo. Cabe mencionar que se observa una disminución importante del número de cuentas totales en la relectura en el equipo SURRC-PPSL.

Todos los lotes de canela expuestos a las diferentes dosis de irradiación al día 0 (leídas inmediatamente después de irradiarse) dieron un resultado positivo, por encima del umbral T₂ de 5000 cuentas/60 s y fueron correctamente identificados como irradiados (Tabla 4.6.3).

Tabla 4.6.3. Señales PSL detectadas de 4 lotes irradiados con dosis de 0.5-5 kGy al día 0.

Dosis (Gy)	Cuentas totales	Resultado
500 Gy	9805 ± 108	Positivo
	7114 ± 95	Positivo
1.5 kGy	35 649 ± 194	Positivo
	24 603 ± 163	Positivo
3 kGy	14712 ± 129	Positivo
	9554 ± 107	Positivo
5 kGy	63865 ± 256	Positivo
	39874 ± 204	Positivo

Al transcurrir el tiempo se notó un ligero decaimiento de la señal, y al término de 4320 h (6 meses), la señal PSL siguió siendo positiva (Figura 4.6.3). Al graficar la relación del número de cuentas totales en función del tiempo de almacenamiento (Figura 4.6.4) nuevamente se observa una distribución de datos diferentes, esto debido a la sensibilidad de la muestra al método de PSL, pues está estrictamente relacionado con variaciones en la cantidad de minerales de cada muestra.

Estudios anteriores con otras especias como orégano y pimienta roja han demostrado que las diferencias en las respuestas PSL tienden a disminuir conforme pasa el tiempo de almacenamiento (Alberti et al., 2007; Cruz-Zaragoza et al, 2012). Incluso se han detectado como irradiados poliminerales de cebolla, ajo y papa aún con dos años de almacenamiento (Ahn et al., 2012a; Ahn et al., 2012b) por lo que para la canela se

tendría que realizar un análisis para una mejor observación de decaimiento en un periodo mayor a seis meses.

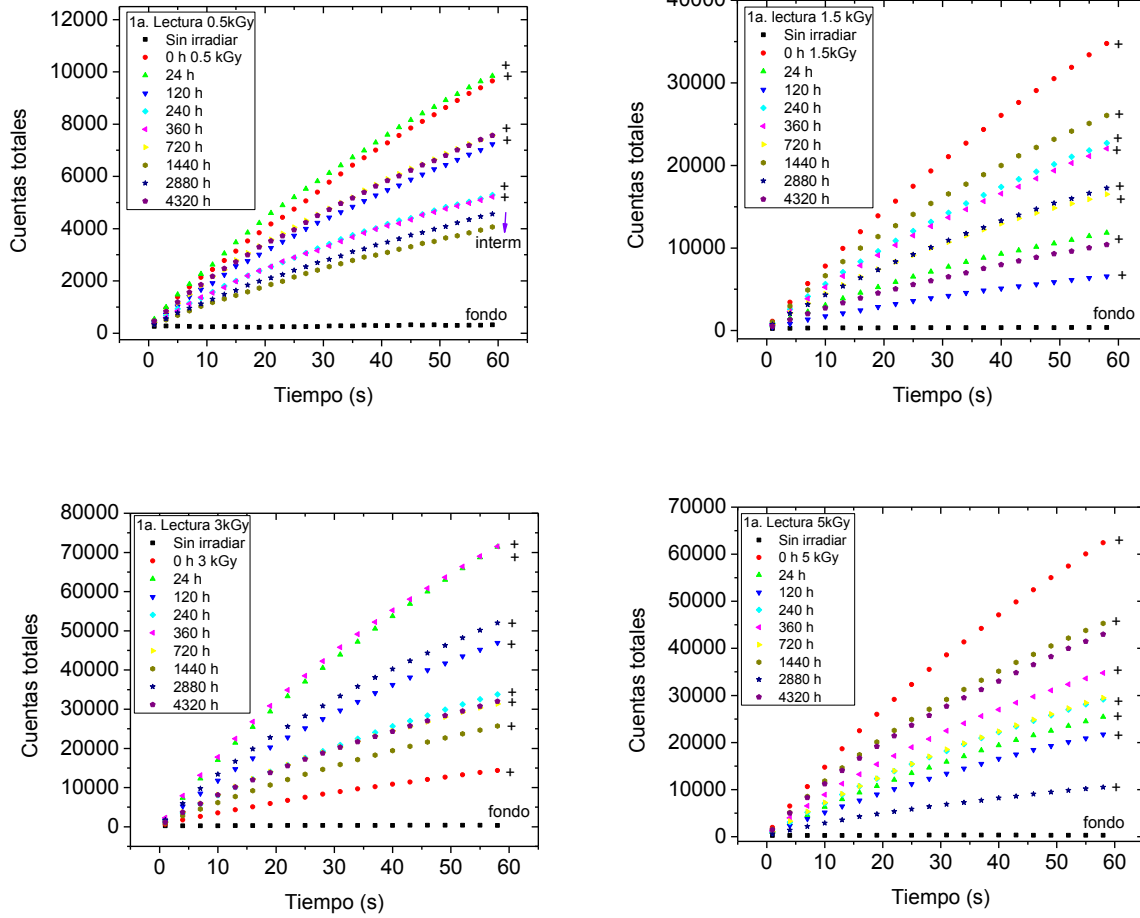


Figura 4.6.3. Respuesta PSL de los cuatro lotes irradiados a diferentes dosis y su comportamiento en un periodo de almacenamiento de 4320 h (6 meses).

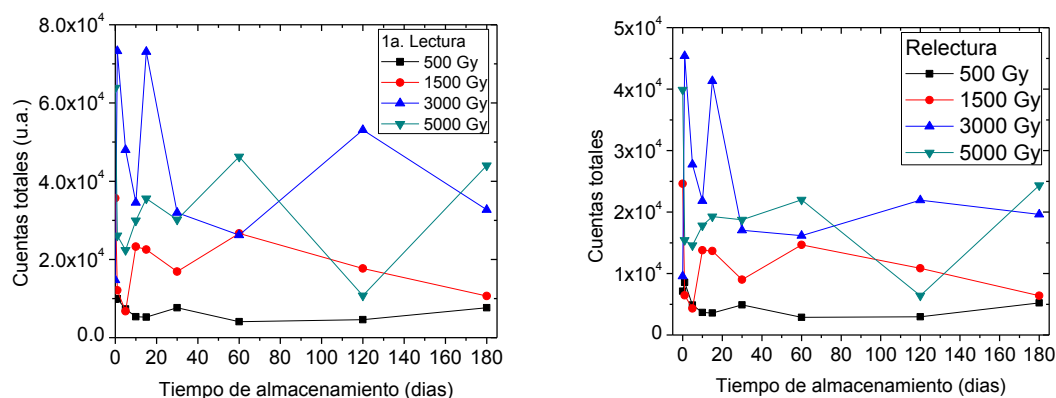


Figura 4.6.4. Decaimiento de la señal PSL (dosis de 450 Gy-500 Gy) a temperatura ambiente en un lapso de 180 días.

La señal PSL disminuyó entre 34-54% (Tabla 4.6.4) en promedio al término de 6 meses de almacenamiento. Sin embargo siguió presentando una respuesta positiva y será necesario un estudio con un tiempo de almacenamiento mayor y almacenamiento en diferentes condiciones de luz para determinar las condiciones en que un análisis PSL ya no podría detectar canela irradiada.

Tabla 4.6.4. Porcentaje de pérdida de la señal PSL en los cuatro lotes de canela almacenados en oscuridad y temperatura ambiente.

Tiempo (días)	Cuentas totales 0.5 kGy	%Pérdida	Cuentas totales 1.5 kGy	%Pérdida	Cuentas totales 3 kGy	%Pérdida	Cuentas totales 5 kGy	%Pérdida
0	9805		35649		73311		63865	
1	9952	-1.50	12107	66.04	14712	79.93	26082	59.16
5	7329	25.25	6742	81.09	47990	34.54	22359	64.99
10	5361	45.32	23263	34.74	34545	52.88	29915	53.16
15	5265	46.30	22524	36.82	73112	0.27	35568	44.31
30	7667	21.81	16873	52.67	31970	56.39	30192	52.73
60	4104	58.14	26630	25.30	26249	64.20	46246	27.59
120	4615	52.93	17708	50.33	53116	27.55	10728	83.20
180	7656	21.92	10640	70.15	32690	55.41	44028	31.06
Promedio		33.77		54.27		46.40		52.02

Capítulo 5. Conclusiones

La canela, tanto nacional como de importación, contiene una fracción polimineral de suma importancia para el uso de técnicas de detección de especias irradiadas como la TL y la PSL que dependen de la emisión luminiscente proveniente de poliminerales. Aunque el rendimiento de poliminerales separados de la Canela completa es bajo (0.02%), es suficiente para determinar si la muestra ha sido irradiada o no a lo largo de su cadena de comercialización.

La caracterización de poliminerales de la Canela se realizó con espectroscopía SEM-EDS para tamaños de partícula de 53 y 149 μm . Se observó que la composición principal de esta fracción polimineral es cuarzo dopado con otros iones, dependientes del tamaño de grano, ya que en los poliminerales de 53 μm se observó la presencia de Ti y Fe, mientras que en los de 149 μm además de cuarzo, Ti y Fe, se observaron los iones K, Zr y Cl con relativamente poco feldespató cálcico.

El comportamiento termoluminiscente de los poliminerales de la Canela dependió de factores como el tamaño de partícula, iones impurezas, dosis de irradiación y condiciones de almacenamiento. El análisis por TL mostró que existe una relación proporcional entre respuesta y la dosis de irradiación impartida (0.5-100 Gy), esto es, a mayor dosis de irradiación se tiene mayor intensidad TL. La respuesta TL en función de la dosis presentó una tendencia lineal de interés entre las dosis de irradiación de 0.5 a 50 Gy. Este intervalo de dosis lineal es muy bueno debido a posibles aplicaciones en dosimetría de la radiación ionizante. Aunque falta todavía realizar estudios a dosis mayores a 100 Gy.

Las curvas de brillo mostraron una ligera diferencia en la forma. Ambos tamaños de partícula presentaron un pico bien definido entre el intervalo de temperaturas de 84-90°C, señal característica que presenta el cuarzo después de haber sido irradiado (Favalli et al., 2006). También se observó un segundo pico de menor intensidad TL entre 175-180°C. Sin embargo, en la curva de brillo de los poliminerales con tamaño de partícula de 149 μm se observó un pico de menor intensidad entre 255-258°C, esta parte ancha de las curvas de brillo hacia mayor temperatura es debida principalmente al

feldespato (Cruz-Zaragoza et al., 2011), en tanto los picos hacia menor temperaturas son debidos principalmente al cuarzo y las impurezas.

El límite de detección de Canela irradiada por termoluminiscencia fue de 20 Gy, resultando un método muy sensible si se tiene en cuenta que las irradiaciones de especias en la industria son del orden de kGy.

La detección de Canela irradiada dependerá del tipo y tiempo de almacenamiento, ya que como se observó en la presente tesis, hay una pérdida significativa de la información por el almacenamiento con diferentes condiciones: en temperatura ambiente y oscuridad se observó una pérdida de 53% y 45% para los poliminerales de 53 y 149 μm al cabo de 4 horas, y una pérdida de 76% en promedio para ambos tamaños de partícula después de 5 meses.

En el almacenamiento con exposición a luz verde, la pérdida TL fue de 60.38% para los poliminerales de 53 μm y 58.43% los poliminerales de 149 μm y en el almacenamiento con exposición a luz solar la pérdida de información fue de 95.6% y 94.3% para los poliminerales de 53 y 149 μm . Se tiene entonces, que para detectar un alimento como irradiado se dependerá de las condiciones del ambiente de almacenamiento. Las condiciones de almacenamiento o transporte de Canela con exposición directa a luz solar ocasionarán una pérdida más drástica de información, seguida de la exposición con luz verde y por último el almacenamiento en ausencia de luz y temperatura ambiente. Aún con todos estos factores medidos, la TL sigue siendo un buen método de detección

Fue medida la reproducibilidad de la señal TL con el fin de buscar propiedades de dosímetro de los poliminerales de la Canela. Presentaron desviación estándar aceptable (± 11.33 y ± 14.97 ; para 53 y 149 μm , respectivamente) y una buena linealidad a dosis relativamente bajas (0-50Gy).

Por los métodos de blanqueo térmico (BT) y $T_{\text{max}}-T_{\text{stop}}$ (T-T) fueron definidos tres picos en la curva de brillo envolvente. El valor E calculado para cada pico aumentó ligeramente de acuerdo a la posición de mayor temperatura de cada pico. Lo anterior es congruente, ya que en trampas más profundas se requiere mayor energía térmica para

liberar electrones y huecos y por lo tanto se requiere una mayor E . El primer pico entre 83-88°C presentó E menor (0.84–0.91 eV en BT; 0.85-0.94 eV en T-T) que el segundo pico localizado entre 116-128°C. A su vez, este pico presentó una E menor (0.93-0.92 eV en BT; 0.91-0.97 eV en T-T) que el tercer pico entre 176°C-180°C con E entre 0.99-1.089 eV en BT y 1.0-1.02 eV en T-T. Los valores del factor de frecuencia permanecieron del orden de 10^{10} - 10^{12} s⁻¹ para ambos métodos, lo cual está dentro de lo esperado para los sólidos.

El otro método de análisis y detección usado fue la PSL. La PSL resultó un método fácil y rápido en comparación con el método TL debido a que no es necesario separar el polimineral de la materia orgánica. Sin embargo, posee un umbral de detección limitado para canela irradiada a partir de 450 Gy, ya que, por debajo de esa dosis no es capaz de detectar como irradiado a un lote de canela aunque éste haya sido sometido a dosis bajas. Es decir, si un lote comercial de canela hubiese sido irradiado a 400 Gy para fines de desinfestación de insectos, no podríamos determinar si fue o no irradiada antes de adquirirla. Por lo que resulta importante la ayuda con un método sensible como la TL para la identificación.

La señal PSL de canela irradiada presenta un decaimiento entre 33.77% y 54.27% con almacenamiento a temperatura ambiente en un periodo de 6 meses. Aunque el equipo PSL sigue detectando como canela irradiada al cabo de este tiempo, lo cual, hace de este método confiable para la determinación de alimentos que fueron irradiados y transportados para su comercialización; siempre y cuando hayan pasado por una dosis mayor a 450 Gy.

Tanto la canela mexicana como la canela importada, fueron inicialmente determinadas como alimentos no irradiados por el método termoluminiscente y fotoluminiscente respectivamente. Los métodos PSL y TL son eficientes para la detección de canela irradiada y dependerá de la disposición de tiempo, y la exactitud que se requiera para decidir cuál de los dos métodos utilizar. El método PSL es rápido pero con limitación del umbral de la dosis, mientras que la TL es un método eficaz y muy sensible por lo que la norma EN 1788 lo considera excelente para la detección de alimentos irradiados con contenidos de poliminerales.

De los resultados obtenidos, estos dos métodos (TL y PSL) indican que pueden ser implementados en México para control de los alimentos como especias y condimentos. Ambos pueden considerarse en una nueva norma oficial mexicana como método de identificación de alimentos irradiados juntos con el establecimiento de límites claros para la irradiación de los productos.

Referencias

- [1] Acosta V., Cowan C., Graham B., 1975. Curso de Física Moderna. México D.F.: Harla S.A. de C.V.
- [2] Ahn, J., Kim, G., Akram, K., Kim, K., Kwon, J., 2012a. Effect of storage conditions on photostimulated luminescence of irradiated garlic and potatoes. *Food Research International* 47, 315-320.
- [3] Ahn, J., Kim, G., Akram, K., Kim, K., Kwon, J., 2012b. Luminescence characteristics of minerals separated from irradiated onions during storage under different light conditions. *Radiation Physics and Chemistry* 81, 1215-1219.
- [4] Aitken M., 1998. An introduction to Optical Dating. The Dating of Quaternary Sediments by the use of Photon-Stimulated Luminescence. Oxford: Oxford University Press.
- [5] Akram, K., Ahn, J., Kwon, J. 2012. Analytical methods for the identification of irradiated foods. En: E Belotserkovsky y Z Ostaltsov. eds. *Ionizing Radiation: Applications, Sources and Biological Effects*. New York: Nova Science Publishers, 1-36.
- [6] Alberti, A., Corda, U., Fuochi, P., Bortolin E., Calicchia, A., Onori, S., 2007. Light-induced fading of the PSL signal from irradiated herbs and spices. *Radiation Physics and Chemistry* 76, 1455-1458.
- [7] Ausin V., Alvarez Rivas J.L. (1974). Thermoluminescence and F centre thermal annealing in heavily irradiated KCl and NaCl crystals. *J. Phys. C: Solid State Phys.* 7, 2255-2262
- [8] Avgustinik. A., 1983. *Cerámica*. 2ª Edición. Barcelona: Reverté, S.A.
- [9] Barbosa-Cánovas G., Pothakamury U., Palou E., Swanson B., 1998. *Nonthermal Preservation of Foods*. New York: Marcel Dekker, Inc.
- [10] Beiser A., 1970. *Conceptos de Física Moderna*. 2ª Edición. México D.F.: McGraw-Hill
- [11] Bortolin, E., Bustos-Griffin, E., Cruz-Zaragoza, E., De Coste, V., Onori, S., 2005. Electron paramagnetic resonance detection of Mexican irradiated spices. *Internacional Journal of Food Science and Technology* 40, 1-8.

- [12] Bustos-Griffin, E., Hallman, G.J., Griffin, R.L., 2012. Current and potential trade in horticultural products irradiated for phytosanitary purposes. *Radiation Physics and Chemistry* 81, 1203-1207.
- [13] Calderón T., 2000. *La irradiación de Alimentos. Principios, realidades y perspectivas de futuro*. Madrid: McGraw-Hill.
- [14] Casabó, J., 1996. *Estructura Atómica y Enlace Químico*. Barcelona: Reverté, S.A.
- [15] Chen, R., Kirsh Y., 1981. *Analysis of thermally stimulated processes*. Oxford: Pergaman Press.
- [16] Chauhan, S.K., Kumar, R., Nadasabapathy, S., Bawa, A.S., 2009. Detection methods for irradiated foods. *Food Science* 8, 4-16.
- [17] Chiang Y., Birnie D., Kingery W., 1997. *Physical Ceramics. Principles for Ceramic Science and Engineering*. USA: Wiley. MIT: The MIT series in Materials science & Engineering.
- [18] Chmielewski, A., Wojciech, M., 2005. Radiation decontamination of herbs and spices. *Nukleonika*, 50(4), 179-184.
- [19] Correcher, V., García-Guinea, J., 2011. Application of the EN 1788 European standard for the control of saffron, pepper and blends. *Food Control* 22, 171-179.
- [20] Cruz-Zaragoza E., Barboza Flores M., Chernov V., Meléndrez R., Gastélum S., Bernal R. S., Hernandez A. J., Murrieta S. H., 2005. F-center effects in the luminescent properties of KCl_{1-x}Br_x with divalent lead impurity, *Physica Status Solidi C*, Vol. 2, No. 1, 568-571.
- [21] Cruz-Zaragoza, E., Ruiz-Gurrola, B., Wachter, C., Flores Espinosa, T., Barboza-Flores, M., 2011. Gamma radiation effects in coriander (*Coriandrum sativum* L) for consumption in Mexico. *Revista Mexicana de Física*, S 57 (1), 80-86.
- [22] Cruz-Zaragoza, E., Marcazzó, J., Chernov, V., 2012. Photo- and thermally stimulated luminescence of polyminerals extracted from herbs and spices. *Radiation Physics and Chemistry* 81, 1227-1231.
- [23] Engin, G., 2007. Thermoluminescence parameters and kinetics of irradiated inorganic dust collected from black peppers. *Food Control* 18, 243-250.

- [24]1999/2/EC, 1999. European Parliament and Council Directive, on the approximation of the laws of the Member States concerning foods and food ingredients treated with ionizing radiation. Official Journal of the European Communities.
- [25]1999/3/EC, 1999. European Parliament and Council Directive, on the establishment of a Community list of foods and food ingredients treated with ionising radiation. Official Journal of the European Communities.
- [26]EN 1788, 2001. Thermoluminescence detection of irradiated food from which silicate minerals can be isolated, European Committee for Standardization (Brussels).
- [27]EN 13751, 2002. Foodstuffs- Detection of irradiated food using photostimulated luminescence, European Committee for Standardization (Brussels).
- [28]European Commission, 2012. Food Irradiation- Analytical Methods. [En línea] Disponible en http://ec.europa.eu/food/food/biosafety/irradiation/anal_methods_en.htm [Último acceso el 23 de abril de 2014].
- [29]FAO/WHO, 2002. Codex Alimentarius Commission, Joint FAO/WHO Food Standards Programme, Codex Committee on Methods of Analysis and Sampling (Budapest)
- [30]Farrel, K., 1990. Spices, condiments and seasonings. 2ª Ed. New York: Van Nostrand Reinhold (AVIBook)
- [31]Favalli, A., Furetta, C., Cruz-Zaragoza, E., Reyes, A., 2006. Computerized glow curve deconvolution of thermoluminescent emission from polyminerals of Jamaica Mexican Flower. *Radiation Effects & Defects in Solids*, 161(10), 591-602.
- [32]Fellows, P., 1994. Food processing technology: Principles and Practice. Chichester: Ellis Horwood Limited.
- [33]Furetta, C., Weng Pao-Shan, 1998. Operational Thermoluminescence Dosimetry. (World Scientific, Singapore). Chapter 2.
- [34]Gambrelle F., 2008a. The flavor of Spices. París: Flammarion
- [35]Gambrelle F., 2008b. The History of Spices. París: Flammarion

- [36] Her Majesty's Stationery Office, 2009. The Food Irradiation (England) Regulations 2009. Statutory Instrument No. 1584.
- [37] Horowitz, Y., 1984. Thermoluminescence and Thermoluminescent Dosimetry. Vol. I. Florida: CRC Press.
- [38] IAEA, 1991. Regulation in Food Irradiation, TECDOC-585. IAEA, Vienna
- [39] Kume, T., Furuta, M., Todoriki, S., Uenoyama, N., Kobayashi, Y., 2009. Status of food irradiation in the world. Radiation Physics and Chemistry 78, 222-226.
- [40] Madigan, M., Martinko, J., Dunlap, P., Clark, D., 2009. Brock. Biología de los microorganismos. Madrid: Pearson. Págs. 35-36.
- [41] McKeever S.W.S., 1985. Thermoluminescence of Solids. New York: Cambridge University Press.
- [42] Moreno, A., Flores, J., Cuéllar, M., Fernández, M., Hernández, N., Guzmán, P., 2010. Manos a la canela En: P Guzmán. ed. Xuwa la canela. La introducción de canela en esquemas de diversificación productiva. México: Dirección General Editorial. Universidad Veracruzana, 29-50.
- [43] Narvaiz P., 2009. Irradiación de alimentos: situación en 2009. CNEA 9, 10-17.
- [44] NOM-033-SSA1-1993, Bienes y servicios. Irradiación de alimentos. Dosis permitidas en alimentos, materias primas y aditivos alimentarios. Cancelada el 3 de Julio de 1995. [En línea] Disponible en <http://www.salud.gob.mx/unidades/cdi/nom/033ssa13.html> [Último acceso el 23 de Septiembre de 2013]
- [45] NOM-051-SCFI/SSA1-2010. Especificaciones generales de etiquetado para alimentos y bebidas no alcohólicas preenvasados-Información comercial y Sanitaria.
- [46] OMS, 1981. La comestibilidad de los alimentos irradiados. Informe de un Comité Mixto FAO/OIEA/OMS de Expertos. Serie de informes técnicos 659, Ginebra.
- [47] Rado P., 1988. An introduction to the technology of pottery. 2ª Edición. Oxford: Pergamon Press PLC.
- [48] Rodríguez-Lazcano, Y., Correcher, V., García-Guinea, J., Cruz-Zaragoza, E., 2013. Gamma radiation-induced thermoluminescence emission of minerals adhered to Mexican sesame seeds. Radiation Physics and Chemistry 83, 15-18.

- [49] Sádecká, J., 2007. Irradiation of Spices: A review. Food Research Institute, 25(5), 231-242
- [50] Satin, M., 1997. Food Irradiation. 2ª Edición. Pennsylvania: Technomic Publishing Company, Inc.
- [51] SEDESOL, 2013. Grupo Técnico de Pérdidas y Merma de Alimentos de la Cruzada contra el Hambre, México.
- [52] SIAVI (Sistema de Información Arancelaria Vía Internet), 2013. Importación anual de canela entera. [En línea] (Actualizado en junio de 2013) Disponible en: www.economia-snci.gob.mx [Último acceso el 19 de Septiembre de 2013]
- [53] UNEP, 1997. The Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer. Ozone Secretariat UNEP, Montreal.
- [54] Wachtman, J., 1993. Characterization of Materials. Boston: Butterworth-Heinemann. Págs. 341-345
- [55] WHO, 1999. High-dose irradiation: wholesomeness of food irradiated with doses above 10 kGy, Report of Joint FAO/IAEA/WHO Group, Technical Report Series 890 (Geneva).