

# UNIVERSIDAD DE SONORA

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

B. CIENCIAS  
EXACTAS Y NATURALES  
R. T24



EL SABER DE MIS HIJOS  
HARA MI GRANDEZA

F. EXACTAS  
115 4/3

## *Aplicación del Fenómeno de Termoluminiscencia en la Detección de Alimentos Irradiados*

Tesis que para obtener el grado de Licenciada en  
Física presenta:

P.L.F. Sandra Luz Gastélum Acuña



EL SABER DE MIS HIJOS  
HARA MI GRANDEZA

BIBLIOTECA  
DE CIENCIAS EXACTAS  
Y NATURALES

Hermosillo, Sonora

Junio 2001

# Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos  
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

## ÍNDICE

	Página
<b>OBJETIVOS</b>	3
<b>INTRODUCCIÓN</b>	4
<b>Capítulo 1. Irradiación alimenticia</b>	11
1.1 Historia sobre la irradiación de alimentos	11
1.2 Diversos tipos de alimentos que se irradian	17
1.3 ¿Qué es la irradiación de alimentos?	24
1.3.1 Efectos de la irradiación	25
1.3.2 Consecuencias del uso de la irradiación	27
1.3.3 Radiaciones ionizantes	29
<b>Capítulo 2. Método para detectar alimentos irradiados</b>	31
2.1 Antecedentes	31
2.2 Principios del fenómeno de luminiscencia	33
2.3 Termoluminiscencia	37
2.3.1 Modelo de Randall-Wilkins	41
<b>Capítulo 3. Método de extracción del polimineral termoluminiscente</b>	47
3.1 Antecedentes	47
3.2 Especia expuesta a radiación gamma	47
3.3 Extracción del polimineral	48
3.3.1 Obtención de la fracción polimineral	51
3.4 Análisis de difracción de rayos X	52
3.5 Preparación de las muestras para termoluminiscencia 3D (TL-3D)	54
3.5.1 Material utilizado	55

<b>Capítulo 4. Desarrollo experimental para el estudio del fenómeno termoluminiscente</b>	57
4.1 Fuentes de irradiación (Ionizante)	57
4.1.1 Radiación gamma ( $\gamma$ )	57
4.1.2 Rayos X	58
4.1.3 Radiación beta ( $\beta$ )	58
4.2 Fuentes de radiación no ionizante	58
4.2.1 Radiación ultravioleta	58
4.2.2 Luz blanca	58
4.3 Aparato de termoluminiscencia (TL) modelo TLD 4000	58
4.3.1 Aparato de termoluminiscencia en 2D TLD Harshaw 2000B-C	58
4.3.2 Aparato de termoluminiscencia en 3D	59
<b>Capítulo 5. Resultados experimentales sobre la detección de TL en poliminerales</b>	61
5.1 Termoluminiscencia en 2D de la fracción polimineral	63
5.2 Termoluminiscencia en 3D de la fracción polimineral	72
<b>Capítulo 6. Conclusiones</b>	82
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	85

## **Objetivos:**

1.-El desarrollo de un método para la extracción de sustancias poliminerales con propiedades termoluminiscentes contenidas en forma natural en hierbas y especias (Método de separación por densidades).

2.-Una vez determinado y comprobado experimentalmente la existencia de sustancias poliminerales con propiedades termoluminiscentes en hierbas y especias, el segundo objetivo es lograr y detectar si una especia ha sido sometida a proceso de irradiación previa.

## Introducción

El motivo de abordar éste trabajo de investigación es de proveer de una alternativa para la detección de alimentos irradiados, se presenta la utilidad de una técnica físico-química; la aplicación del fenómeno de termoluminiscencia para discriminar entre un alimento irradiado de aquel alimento sin irradiar. Los objetivos son el desarrollo de un método para la extracción de sustancias poliminerales con propiedades termoluminiscentes contenidas en forma natural en hierbas y especias; y lograr y detectar si una especia (chile guajillo en polvo) ha sido sometido a proceso de irradiación previo. La importancia del tema de investigación reside en que es el primero implementado en este sentido en el Centro de Investigación en Física. El impacto es que ofrece una nueva línea de investigación en sustancias inorgánicas, y no en un sistema físico de laboratorio.

La innovación de nuevas tecnologías siempre despierta desconfianza, más si está relacionada con la utilización de la energía y radiación nuclear. Estos son factores que influyen de forma negativa para la implementación de nuevos procesos o tecnologías futuristas. Es el caso de la irradiación de alimentos o alimentos tratados con radiación ionizante proveniente de fuentes radiactivas.

En México, el uso de las radiaciones ionizantes, es un campo de investigación muy amplio aún no explotado comercialmente de manera extensa, aunque en algunos países de Europa ha sido utilizada considerablemente. En nuestro país se cuenta con experiencia en este sentido, cuando en 1970 el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ) investigó los efectos de la radiación gamma sobre algunas especies de insectos que comunmente afectan a granos almacenados, de aquí se empezaron a hacer estudios en frutas, vegetales y otros productos agrícolas.



El proceso de irradiación supone el paso a una velocidad determinada del alimento a irradiar expuesto a cierta energía previamente especificada para poder establecer la cantidad de energía o la dosis que absorbe el alimento. En el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ) para medir las dosis de radiación que se aplican se emplean los dosímetros Perspex Rojo 4034 y Gammacrome YR, éstos son métodos indirectos. También para el control del alimento irradiado se utilizan etiquetas sensibles de radiación, las cuales cambian de color al ser irradiadas.

Es importante definir algunos conceptos básicos para entender el proceso, como por ejemplo, ¿Qué es la irradiación de alimentos? Es un método físico utilizado para la preservación, pasteurización y esterilización de los alimentos, el cual presenta algunas ventajas sobre otros métodos. Es utilizado básicamente para la preservación de los alimentos y extender la vida de anaquel. En contraparte con los ya comunes de congelación, enlatado, y termopasteurización. Uno de los principales problemas del método de irradiación es cuantificar la dosis de radiación absorbida por el alimento. El método de irradiación se intuye como eficaz y viable debido a que la única variable que se controla en el proceso es la energía absorbida por el alimento.

No es algo nuevo que a nivel mundial existan grandes pérdidas de alimentos debidas a muchas variables como son la putrefacción, contaminación y descomposición de los mismos; causadas por agentes externos y agentes internos como los microorganismos y bacterias además de la creciente proliferación de enfermedades transmitidas por los alimentos, como las bacterias patógenas: la Salmonela, Campylobacter y Trichinae.

Varios Organismos internacionales como la Organización Mundial de la

Salud (OMS), la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO) y el Organismo Internacional de Energía Atómica (IAEA) supervisan la correcta aplicación de los procesos de irradiación de alimentos; estableciendo las reglas de seguridad. En primer lugar, hay que especificar que alimento ha sido irradiado, por que se irradió, que dosis recibió en su día el alimento (dosis retrospectiva), tasa de irradiación, en cuanto tiempo se le sometió a irradiación, en fin, son diversos aspectos que se deben de cubrir para estar bien informados.

A nivel mundial son muchos los alimentos generalmente irradiados, entre ellos tenemos leche en polvo, papas, chiles, leguminosas, orégano, ajo, cebollas, granos, cereales, frutas secas, pescado, pollo y carnes de ganado. Es importante precisar los niveles de radiación de los alimentos, lo que se conoce como dosis retrospectiva, y si las dosis no son dañinas para el ser humano, es decir, los riesgos de sufrir alguna alteración en el organismo humano por la ingesta de dichos alimentos.

El principal problema es que no existe un método confiable y estandarizado que se aplique a todos los alimentos, debido a que cada alimento recibe un nivel de dosis de radiación diferente y ciertos métodos no se pueden utilizar en un alimento por la naturaleza del mismo. Como es palpable, existe la necesidad de controlar y detectar fácil y rápidamente la dosis de radiación absorbida, la más importante variable del proceso de radiación. El tipo de radiación utilizada es la conocida como radiación ionizante, es decir, la que nos proveen las fuentes de rayos gamma, rayos x, o haz de electrones. Con la utilización de los procesos de irradiación debemos poder detectar y controlar la presencia de estos productos en el mercado. Así, varios laboratorios de todo el mundo desarrollan actualmente métodos hacia la total identificación de los

alimentos irradiados.

Los efectos de la exposición de los alimentos a la radiación han sido extensamente investigados y en 1982 la comisión del Código Alimentario (Codex Alimentarius Commission) basándose en un punto de vista toxicológico estableció que la dosis total de radiación hasta 10 kGy es segura, de acuerdo a las conclusiones de un Comité Experto de la FAO, OMS y IAEA, celebrado en Ginebra, Suiza en 1980.

En México, El Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ) es la agencia que realiza extensamente investigaciones del uso de la radiación ionizante. El ININ asistió a la Secretaria de Salud en el anteproyecto para regular lo relacionado con la irradiación alimenticia.

Para la identificación de algunos parámetros específicos de alimentos irradiados, existen técnicas como la quimioluminiscencia, medición de viscosidad, resonancia de espín electrónico (ESR), termoluminiscencia, medición de impedancia, cambios químicos medidos en proteínas, DNA, lípidos y enzimas. Los cuales pueden identificar al alimento irradiado, los niveles correctos de radiación absorbidos por el alimento, verificar la dosis total absorbida, evitar la irradiación múltiple y verificar la homogeneidad en la dosis distribuida.

El uso de la irradiación como una técnica de esterilización industrial tiene como ventajas su eficacia y alto grado de esterilidad fiable, además se puede aplicar la esterilización a material e instrumental médicos. Puede reducir el uso de fumigantes tóxicos y cancerígenos, los nitratos y nitritos en carnes, extender la vida de anaquel de muchos alimentos. Esto hace posible que un número de alimentos pueden ser almacenados por largos períodos sin necesidad de refrigeración. Se logra reducir sustancialmente o erradicar

a mediano plazo.

3.- Es recomendable que las plantas de irradiación no se fijen como objetivo principal el de irradiar solamente alimentos.

4.- México cuenta con suficiente personal de Física e Ingeniería Nuclear en las áreas de seguridad nuclear, física de radiación y dosimetría.

El uso del fenómeno termoluminiscente es reconocido como una técnica

completamente de los alimentos a las bacterias y parásitos, como la Salmonela, Campylobacter, E. Coli, Listeria y Triquinosis, que generan un problema grave de salud pública.

La irradiación de alimentos es usada con bastante regularidad, debido a que tiene como ventajas que se pueden irradiar alimentos frescos en su empaque final sin que esto traiga alteraciones en el producto a corto y largo plazo. Es también medida preventiva de contaminación de bacterias, bastante útil en aquellos productos alimenticios que son susceptibles a contaminarse fácilmente. En la irradiación el producto no incrementa su temperatura. En el mundo se irradian principalmente el pimentón y el chile colorado; especias y sustancias aromáticas, condimentos deshidratados y hierbas.

Algunas conclusiones importantes sobre la irradiación alimenticia elaboradas por el comité experto de la FAO, OMS e IAEA son las siguientes [13]:

1.- Los beneficios en México es que incrementará la calidad de vida puesto que se aumentará la cantidad y calidad de los alimentos.

2.- La regulación y aceptación de estos procesos en México es muy factible a mediano plazo.

3.- Es recomendable que las plantas de irradiación no se fijen como objetivo principal el de irradiar solamente alimentos.

4.- México cuenta con suficiente personal de Física e Ingeniería Nuclear en las áreas de seguridad nuclear, física de radiación y dosimetría.

El uso del fenómeno termoluminiscente es reconocido como una técnica prometedora para la discriminación entre alimentos irradiados de aquellos no irradiados, aunque la cuantificación de la dosis de radiación absorbida por los alimentos no es tarea fácil. La respuesta termoluminiscente de especias y

hierbas irradiadas es el resultado de la materia inorgánica adherida al alimento.

El proceso se origina durante el crecimiento, cultivo y aprovechamiento de la planta (hierba o especia) la cual, toma minerales del suelo para su desarrollo y también se impregna de partículas por el aire y de otros agentes. De esta forma, varios minerales constituyen la parte inorgánica adherida a la parte orgánica de las plantas, siendo estos (minerales) los responsables de las emisiones de TL experimentales para alimentos irradiados. Generalmente en muestras de especias y hierbas, se detecta un número diferente de silicatos y minerales no silicatos (feldespatos, cuarzo, calcita y yeso).

Aquí se presenta la utilidad de una técnica físico-química aplicada a una muestra de chile guajillo en polvo irradiada a 5 y 10 kGy de radiación gamma; y posteriormente sometida a una re-irradiación con rayos  $\alpha$ , radiación beta, radiación ultravioleta y luz blanca con el objeto de estar en la posibilidad de detectar si ha sido expuesto a proceso de irradiación previo. La técnica utilizada fue la medición de termoluminiscencia en 2D (temperatura, intensidad de emisión) y la medición de termoluminiscencia en 3D (temperatura, intensidad de emisión, longitud de onda de emisión). En el estudio de termoluminiscencia es esencial elegir un tamaño de grano (Método de Zimmerman) adecuado para que la señal termoluminiscente obtenida sea altamente reproducible y comparable. El espectro de termoluminiscencia ( $T$ ,  $\lambda$ ,  $I$ ) de la fracción polimineral es la suma de la luminiscencia particular de las fracciones monominerales que la forman.

El capítulo 1 describe la utilidad de la irradiación de alimentos y las principales ventajas sobre otros métodos de esterilización y conservación en alimentos. Además, del tipo de radiación utilizada para este propósito. Por

otro lado, el capítulo 2 los fundamentos básicos del fenómeno de luminiscencia; la técnica de termoluminiscencia aplicada para la detección de la muestra irradiada. El capítulo 3, el método de extracción de la parte inorgánica de la muestra (fracción polimineral); y la preparación de la muestra para termoluminiscencia 3D.

Las fuentes de irradiación ionizante y no ionizante empleadas y la descripción del aparato de termoluminiscencia en 2D y 3D son descritas en el capítulo 4. El capítulo 5, los resultados experimentales de la termoluminiscencia en 2D y 3D sobre la detección de termoluminiscencia en poliminerales extraídos de la muestra; y por último el capítulo 6, las conclusiones y perspectivas de investigación.

## **Capítulo 1. Irradiación alimenticia**

### 1.1 Historia sobre la irradiación de alimentos

Uno de los principales problemas de la humanidad es la alimentación, esto es de vital importancia debido a que los alimentos deben de llegar en óptimas condiciones para su consumo, pero hay ocasiones en que esto no sucede puesto que los alimentos sufren descomposiciones y alteraciones en sus propiedades a veces por indebidas prácticas de higiene o calidad, o sencillamente la acción de microorganismos patógenos presentes en los alimentos.

Las técnicas de preservación de alimentos tradicionales como pasteurización, enlatado, congelación, termopasteurización, métodos de preservación química, etc; buscan mantener a los alimentos en buen estado para su ingesta, pero a pesar de ello, hay grandes pérdidas de alimentos a nivel mundial. Así la preservación de alimentos es vital para mejorar y extender la vida de anaquel de los mismos. La producción mundial de alimentos sufre grandes pérdidas que se estima aproximadamente: 10 % en granos y cereales durante su almacenamiento, 50 % en vegetales, frutas por contaminación y putrefacción, 35% en pescados por infestación y putrefacción 35% [1].

Hay enfermedades transmitidas por los alimentos como la Salmonela, Campylobacter y la Trichinae que ocasionan diarrea y hasta la muerte, esto sucede aún en países con altos niveles económicos como en los Estados Unidos de América en donde el US Center for Disease Control (Centro de los Estados Unidos para el control de las enfermedades) reporta anualmente unas 7000 muertes y entre 24 y 81 millones de casos de diarrea [2]. De esta manera, se presenta a la irradiación alimenticia como un método alternativo

de esterilización, pasteurización y preservación de alimentos, que protege a los mismos contra los microorganismos que pueden ocasionar enfermedades. El alimento se expone a un determinado tipo de radiación, llamada radiación ionizante. La radiación ionizante son haces de fotones o partículas de altas energías que corresponden a longitudes de onda en la región invisible del espectro electromagnético.

El proceso consiste en exponer al alimento, envasado o a granel, a una cierta cantidad de radiación ionizante durante un tiempo determinado de acuerdo al objetivo deseado. El proceso controla la cantidad de radiación absorbida por el alimento (dosis de radiación), sin estar en contacto con la fuente radiactiva, por ello esto no hace al alimento radiactivo y además el proceso no aumenta el nivel de radiactividad natural de los alimentos.

En la irradiación de alimentos se utiliza radiación ionizante como son los rayos X, rayos gamma, y electrones acelerados. Se utilizan de forma análoga los términos irradiación, ionización de alimentos, o radiación ionizante para referirnos al mismo concepto. La irradiación es un proceso en frío puesto que no incrementa significativamente la temperatura de los alimentos, aspecto útil en algunos casos.

Pero es evidente que la irradiación de alimentos utilizada para distintos objetivos no es algo que surge repentinamente. A lo largo de la historia de la humanidad algunos investigadores realizaron experimentos en este campo de investigación tan polémico y a la vez novedoso. Hacemos a continuación una breve reseña de los trabajos de investigación a lo largo de la historia [3]:

En 1905 la irradiación de cereales y derivados mediante exposición al radio por J. Appleby y A.J. Banks utilizada como un método de conservación de los mismos.

En 1921 Schwartz utilizó a los rayos X para irradiar a la Triquina. Fue hasta 1929, cuando la American Tobacco Co debido a las grandes pérdidas que le ocasionaba la bacteria *Lasioderma* *semiconne* decidió utilizar rayos X para irradiar tabaco.

Más tarde en 1947, los aceleradores de electrones fueron utilizados para irradiar carnes, huevos y leche por Brash y Huber, aseguraban que si irradiaban a estos alimentos en condiciones de ausencia de aire y baja temperatura se evitaban los cambios organolépticos debido a la irradiación.

Posteriormente en los años 40, en los Estados Unidos inician la irradiación de alimentos mediante fuentes de cobalto 60, con el único fin de experimentar los efectos de la radiación gamma en los mismos.

Por otro lado, en 1950-1960 en otros países como Bélgica, Canada, Francia, Países Bajos, Polonia, la Unión Soviética (URSS), República Federal Alemana y España inician investigación en el campo.

Hubo una primera aplicación en Alemania en 1957 con fines industriales en donde se empleó un acelerador Van de Graff (Maurer, 1958) para irradiar especias, pero en 1957 el proyecto tuvo que truncarse debido a que la legislación alemana no permitió el tratamiento de alimentos con radiación ionizante. No obstante en 1977, en Viena se promueve un proyecto de investigación en el área de la irradiación de alimentos con el auspicio de la FAO (Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura), IAEA (Organismo Internacional de Energía Atómica), WHO (Organización Mundial de la Salud) y la OECD (Organización para el Desarrollo y la Cooperación Económica), incluyendo 24 países con la finalidad de establecer las bases y reglas en este campo de investigación tan amplio.

Después de extensas investigaciones realizadas por científicos de los

organismos internacionales los resultados del Comité de expertos concluye en 1980 con la siguiente recomendación:

que la irradiación de cualquier tipo de alimento hasta una dosis de 10 kGy no presenta riesgo para la salud humana”.

Además concluye diciendo el tratamiento no plantea especiales problemas nutricionales y/o microbiológicos”. La comisión del Código Alimentario en 1983, adoptó las conclusiones del CMEAI (Comité Mixto de Expertos sobre el Consumo de Alimentos Irradiados) y así se estableció la base legal y normas para la irradiación alimenticia. Sin embargo, se presume que a nivel mundial hay cierta indisposición a la aceptación de productos alimenticios irradiados. Por otro lado, deben de desarrollar métodos para la detección de estos alimentos y la eliminación en el mercado de aquellos productos que sobrepasen la dosis de irradiación establecida de radiación gamma. Existen países en los que aún no aceptan la irradiación de alimentos, pero a pesar de ello, en la actualidad son 37 países los que han decidido utilizar la irradiación en alimentos entre ellos están Bélgica, Japón, Países Bajos, Sudáfrica, URSS, Francia y China [4]. Estos países irradian distintos tipos de productos alimenticios como especias, granos, carne de pollo deshuesado, frutas y legumbres; 24 países utilizan la irradiación con fines comerciales.

En México, los antecedentes históricos sobre los inicios de la irradiación son en los años de 1977 a 1982 el ININ realizó estudios de esterilización de tocino y jamón, control de salmonela en pollo, control de hongos en fresas, maduración de mangos, platanos y pera. En 1980 se inició la esterilización por irradiación de productos médicos desechables, y en 1986, el servicio es para descontaminación de especias, condimentos y alimentos secos o deshidratados.

Por otro lado, en un proyecto 1985-1986; el ININ en conjunto con la Comisión Nacional de Fruticultura (CONAFRUT) y la Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, hicieron estudios en el uso de irradiación de cobalto-60 para un tratamiento de cuarentena de mangos y naranjas para su exportación a los Estados Unidos. En 1991, los resultados de la investigación fueron satisfactorios.

En la actualidad, básicamente se irradian alimentos deshidratados, es decir, chile en polvo, especias, productos herbolarios y carne deshidratada. Adicionalmente cosméticos y medicamentos. En la Tabla 1 se aprecian los límites de dosis de irradiación en algunos alimentos en México.

Tabla 1. Límites de dosis de irradiación en México

Producto	Región para tratamiento	Dosis abs.(kGy)	
		Mínimo	Máximo
Papas, cebolla, ajo	Crecimiento por inhibición	0.05	1.0
Granos, cereales, legumbres, frutas secas, pescado seco, y carne fresca de puerco	Desinfestación de insectos y esterilización de parásitos	0.05	1.0
Frutas frescas y vegetales	Procesos fisiológicos extendidos	0.05	1.0
Tallos, hoja, champiñón	Crecimiento por inhibición	1.0	2.5
Pescado fresco, fresas, etc	Control de extensión de vida	1.5	3.0
Productos del mar frescos y congelados, pollo, carne de res congelados y crudos, leche en polvo, cacao en polvo	Descontaminación patógena de micro-organismo, descontaminación de microbios		7.0
Uvas, vegetales deshidratados, harina de trigo, carnes y frutas	Mejoras de propiedades alimenticias	2.0	7.0
Pollo, pescado, camarones, y vegetales frescos	Descontaminación y control de extensión de vida		10.0
Huevo en polvo, azúcar y condimentos	Descontaminación de microbios		10.0
Cebolla, ajo y chile en polvo, alfalfa, papas deshidratadas y féculas de papas	Desinfestación		10.0

## 1.2. Diversos tipos de alimentos que se irradian

Los procesos de irradiación en el área particular de irradiación de alimentos depende del objetivo que se pretenda cubrir, y del tipo de alimento. La dosis varia si el alimento es de origen vegetal o animal, así, se establece la dosis de irradiación para el alimento, es decir, la cantidad de radiación absorbida por el alimento la cual debe ser cuidadosamente medida. La unidad para medir la cantidad de energía radiante absorbida por el alimento cuando este es expuesto a radiación ionizante es el gray (Gy), el cual es igual a un joule de energía de radiación por kilogramo. Algunas aplicaciones, recientes de acuerdo a la Foundation for Food Irradiation incluyen carnes, aves de corral, productos del mar, frutas y vegetales [5].

En el caso de productos lácteos, como el queso, se trata principalmente de irradiar directamente al queso como producto final, debido a que la irradiación en la leche produce cambios en el sabor, pero al ser irradiado el queso mantiene su sabor. Esto se hace por diversas razones como el usar leche sin pasteurizar en quesos tradicionales para alargar la vida de anaquel de los quesos y protegerlos contra bacterias patógenas como la listeria monocytogenes. Francia es conocida por la diversa variedad de quesos que produce (como los quesos cheddar y camembert) lo cual le ha causado graves problemas por enfermedades transmitidas por la Listeriosis, así los investigadores franceses han estado irradiando sus quesos tradicionales tan conocidos internacionalmente con el objetivo de preservarlos.

La irradiación de especias, hierbas y aderezos es muy común y de uso generalizado en casi todos los países. La mayoría de las especias deshidratadas se irradian para evitar su posible contaminación. El método tradicional es el uso de fumigantes en forma de gas de óxido etileno. El

objetivo de irradiar o fumigar con gas óxido etileno diversas especias, hierbas y aderezos vegetales es debido a la acción de bacterias, mohos y levaduras que se desarrollan en los mismos. Esto es en verdad importante porque una especia o hierba contaminada propicia el surgimiento de bacterias patógenas que pueden causar serias enfermedades en el ser humano. Por ejemplo, las especias son utilizadas como ingredientes en la carne, generando así un sustrato para el advenimiento de estas bacterias las cuales encuentran un excelente medio para su proliferación. De esta manera las especias son usualmente descontaminadas por irradiación o por fumigación con gas de óxido etileno (ETO, por sus siglas en Inglés).

Estudios recientes revelan que la irradiación tiene ventajas sobre los métodos de fumigación. Mientras que en la irradiación de especias los efectos posibles sobre contaminación microbiológica y las propiedades sensoriales en las mismas son bien conocidas, hacen que la irradiación sea concebido como un método de sanidad apoyada por la Comisión del Código Alimentario (CODEX). En cambio, la utilización del gas de óxido etileno no es aceptado en muchos países de Europa debido a que la inhalación de este gas es cancerígeno y deja residuos químicos dañinos en las especias. Se llega a la conclusión de que la irradiación es el método más efectivo para control sanitario de especias debido a que las especias tratadas por irradiación tienden a estar esterilizadas en condiciones de almacenaje adecuadas; mientras que las especias tratadas con gas de óxido etileno tienden a incrementar la contaminación microbiológica. Además, algunas especias como el chile en polvo se mantienen estables en su color después del tratamiento de fumigación con gas de óxido etileno. Por otro lado, es necesario que las especias en sus empaques finales se mantengan abiertos para que el gas escape días después de su tratamiento. En la irradiación no es necesaria esta

medida y los aromas característicos se mantienen aún mucho mejor después del proceso de irradiación. En el caso de las hierbas, son seriamente dañadas por el tratamiento con este gas. El uso de vapor con gas de óxido etileno sobre especias resulta en la pérdida de sabor, aroma y cambios en el color. Lo mismo sucede también en algunos aderezos vegetales como la cebolla y el ajo deshidratados.

La irradiación en granos, cereales y leguminosas juega un especial e importante papel relacionado con el control de plagas. Los insectos como los escarabajos, polillas y gorgojos usualmente infectan a granos, cereales y leguminosas; debido a esto la irradiación ofrece un método eficaz para el control o muerte de insectos en productos alimenticios. Por supuesto que existen otros métodos como la fumigación por bromuro de metilo y fosfina. El bromuro de metilo contribuye a la disminución de la capa de ozono. Hay insectos muy resistentes a la fosfina, el principal fumigante utilizado para el control de insectos en granos. Es aquí donde la irradiación presenta un método alternativo para la desinfestación, puesto que los insectos son muy sensibles a la radiación y el proceso no afecta la calidad del producto o la calidad de alimentos procesados con granos y cereales irradiados. Pueden existir cambios en las propiedades funcionales de granos o cereales irradiados; sin embargo con las dosis adecuadas se puede evitar cambios significativos en los nutrientes de los alimentos. Dosis altas de radiación producen algunos cambios en el contenido de vitaminas como la vitamina B.

Los productos marinos como el pescado, marisco y moluscos pueden ser irradiados para controlar bacterias patógenas y evitar la putrefacción, además de extender la vida de anaquel de los mismos. Los productos alimenticios de origen animal sufren fácilmente descomposición y proliferación de bacterias

patógenas como la Salmonella, Shigella y Vibrio. A pesar de las condiciones en las que se mantengan sean estables, estos microorganismos ocasionan mal olor y mal sabor ocasionando grandes pérdidas económicas. De esta manera, la irradiación ofrece un método de conservación, que aunado a buenas prácticas de calidad y manufactura, elimina esencialmente microorganismos patógenos y evita la putrefacción de bacterias. Es evidente que hay "dosis de radiación" que no son suficientes para eliminar o controlar las esporas que forman bacterias como la C. botulinum tipo E o capaces de eliminar las toxinas producidas por S. aureus, lo cual indica que la irradiación debe de ser utilizada en combinación con otros métodos y así extender la vida de anaquel del camarón, molusco, salmón y otros productos del mar.

La irradiación como desinfectante de flores cortadas también ha sido exitosamente utilizada. Este campo de aplicación es principalmente investigado por japoneses quienes determinando la "dosis de radiación" mínima requerida para solucionar el problema de insectos que comunmente contaminan a flores y productos de horticultura ornamental. Sin embargo, todavía no concluyen si la irradiación es un adecuado tratamiento desinfectante en esta clase de productos, como en el caso de la exposición a los alimentos. El uso del método de irradiación como desinfectante de flores cortadas apenas está en estudio. Frecuentemente estos productos requieren tratamiento de fumigación y usualmente es empleado el bromuro de metilo; por lo que las investigaciones sobre la viabilidad del uso de la irradiación en estos productos es de gran importancia.

En el caso de irradiación de alimentos de productos de origen animal, el principal problema que tenemos es que los alimentos, en general sea cual fuere su origen, no están totalmente libres de bacterias y microorganismos

patógenos. Los productos alimenticios de origen animal no son la excepción, éstos frecuentemente contienen bacterias las cuales pueden causar enfermedades, debido a los diversos procesos por los que tienen que pasar el alimento hasta llegar al consumidor, éste adquiere bacterias patógenas que afectan a los mismos como la Salmonella, Campylobacter, Yersinia y Escherichia coli 0157:H7. La incidencia de E. coli 0157:H7 en carne cruda es muy poca, pero las consecuencias asociadas a esta bacteria son graves, el primer reporte de esta bacteria patógena en Estados Unidos fue en 1982 cuando hubo 3 brotes de enfermedades asociadas a este microorganismo [5]. Luego en 1993 hubo otro brote de enfermedad en el país por el consumo de hamburguesas que contenían E. coli 0157:H7. De esta manera, en 1995 se exigió que todos los productos de origen animal adoptaran un sistema preventivo conocido como HACCP (Punto de Control Crítico y Análisis de Riesgo).

Por este motivo se incrementó el interés del uso de la irradiación para el control de la bacteria patógena E. coli 0157:H7 y otras, lo que permitió reducir la incidencia de parásitos y microbios patógenos, extendiendo con esto la vida de anaquel de los alimentos; sin comprometer la calidad nutricional. Existen bacterias que no se eliminan por completo como la Clostridium botulinum. En las aves de corral, la incidencia de la Salmonella es mucho más alta que la E. coli 0157:H7; en carnes rojas, sin embargo la enfermedad resultante es más seria.

Debido a que se ha encontrado en 1996 la incidencia también de la Campylobacter jejuni, se propuso el uso de la irradiación para extender la vida de anaquel de productos cárnicos, no encontrándose riesgos toxicológicos o microbiológicos asociados con el método; además no hay un impacto adverso

en el valor nutricional de la ingesta de dichos productos [5]. Al igual que en las carnes rojas, la irradiación elimina virtualmente a la Salmonella, Yersinia y Campylobacter.

Por otro lado, en huevos la principal bacteria patógena a eliminar es la Salmonella enteritidis, en este caso la irradiación la destruye y las características organolépticas son aceptables en los mismos. La exposición de alimentos a radiación ionizante provee un sin fin de efectos útiles en estos productos, como la reducción de enfermedades y es un proceso efectivo para mejorar la seguridad y calidad de los productos alimenticios. A continuación en la Tabla 2 se observan algunos usos específicos de la irradiación gamma en alimentos.

Tratamientos medios	la carne		
Ciertas frutas y vegetales	Mejorar las propiedades de almacenaje	Reducción de poblaciones de bacterias, mohos y levaduras	1.0-3.0
Carne de	Mejorar las	Reducción de poblaciones de	

Tabla 2. Propósitos concretos de la irradiación de alimentos			
Alimento	Efecto (objetivo)	Causa	Dosis (kGy)
Dosis bajas			
Papas, cebollas ajos	Extensión del tiempo de almacenaje	Inhibición de la brotación	0.05-0.15
Frutas y verduras	Mejorar las propiedades de almacenaje	Retrazo de la maduración	0.25-1.0
Frutas	Prevención de la extensión de pestes, tratamiento de cuarentena	Muerte y esterilización sexual de insectos	0.2-0.7
Carne	Prevención de enfermedades por parásitos transmitidas por la carne	Dstrucción de parásitos tales como <i>Trichinella</i> <i>spiralis</i> y <i>Taenia saginata</i>	0.3-0.5
Tratamientos medios			
Ciertas frutas y vegetales	Mejorar las propiedades de almacenaje	Reducción de poblaciones de bacterias, mohos y levaduras	1.0-3.0
Carne de vacunos, pollos y pescado	Mejorar las propiedades de almacenaje en frío	Reducción de poblaciones de microorganismos capaces de crecimiento a temperaturas bajas	1.0-5.0
Dosis altas			
Carne de vacuno Aves de corral	Almacenamiento a largo plazo sin refrigeración	Dstrucción de organismos esporados y patógenos	25-45

### 1.3. ¿Qué es la irradiación de alimentos?

El proceso de exposición de alimentos a radiación ionizante es un método de conservación alternativo que sirve para alargar la vida media del producto alimenticio (vida de anaquel) y aumentar las cualidades higiénico-sanitarias del mismo. El tipo de radiación usada es de una longitud de onda corta lo cual le permite penetrar al alimento, de tal manera que una cierta cantidad de energía es absorbida, la llamamos "dosis absorbida". Es evidente que, dependiendo del tipo de radiación utilizada será el efecto causada en el alimento. Es decir, el poder de penetración de la radiación en el alimento, depende de las características del mismo y del tipo y dosis de radiación utilizada. Las radiaciones utilizadas se les conoce como radiación ionizante, ya que al incidir en la materia provocan la expulsión de un electrón de un átomo o molécula. Las principales radiaciones ionizantes utilizadas en la irradiación de alimentos son los rayos X, radiación gamma, y haz de electrones. Es un proceso de conservación de alimentos muy polémico, pues aunque ya se han realizado varios estudios con respecto a su aplicación y viabilidad, no goza de una completa aceptación entre el público consumidor. El principal problema con el que se enfrenta esta técnica es que el término irradiación se le relaciona muy frecuentemente con radiactividad y cáncer y desastres nucleares.

La irradiación de alimentos es conveniente por muy diversos motivos.

a).- Preservación. Puede destruir o inactivar organismos que causan putrefacción y descomposición en los alimentos, de esta forma se extiende la vida de anaquel de los mismos

b).- Esterilización. Los alimentos irradiados pueden ser esterilizados y ser almacenados durante años (sin necesidad de refrigeración)

c).- Control de brote, maduramiento y daño de insectos. La irradiación se presenta como un método alternativo al uso de fumigantes y pesticidas

d).- Control de enfermedades derivadas de los alimentos. Elimina bacterias patógenas como la Salmonella

### 1.3.1 Efectos de la irradiación

Es evidente que la exposición de alimentos a radiación ionizante puede producir distintos efectos sobre los alimentos, dependiendo por supuesto del objetivo que se desee cubrir y el tipo de radiación utilizada. No todos los alimentos pueden ser irradiados de igual forma, hay algunas consecuencias que la irradiación produce en los alimentos dependiendo de la "dosis de radiación" a la cual es expuesto el alimento y a la dosis media. La dosis total media es el resultado del valor medio aritmético de todas las lecturas dosimétricas en una sesión de irradiación dada. De esta forma tenemos [4]:

A.- Dosis bajas (hasta 1 kGy) empleada para:

1.- Control de insectos en granos, frutas y vegetales. Causa la muerte o esterilización sexual de insectos; de esta manera se puede almacenar el producto irradiado sin necesidad de fumigantes químicos. Impide además la propagación de plagas de insectos puesto que esteriliza huevos y larvas de insectos.

2.- Destruye parásitos como la Endamoeba histolytica (un protozoo que causa la disenteria), Toxoplasma gondii (un protozoo que causa la toxoplasmosis); y la Trichinella spiralis (parásito helminido que causa la triquinosis).

3.- Retrasa el proceso de maduración en algunas frutas.

4.- Inhibe la germinación de papas y cebollas, permite un almacenamiento

a largo plazo sin necesidad de productos químicos inhibidores.

B.- Dosis medias (1-10 kGy) útil para:

1.- Reduce las poblaciones de bacterias como Salmonella, Lactobacillus, Shigella, Campylobacter, Yersinia, E. coli, etc. en carnes de aves de corral, vacuno y pescado. Previene la formación de posibles tóxicos debido a estas bacterias.

2.- Retrasa el crecimiento de mohos y levaduras sobre la superficie de fresas y otras frutas, mejorando las condiciones de almacenamiento de los mismos.

C.- Dosis altas (10-45 kGy) recomendadas para:

1.- Destrucción o reducción de las poblaciones de organismos patógenos, bacterias como Salmonella, Listeria, Estafilococos, Lactobacillus e incluso a esporulados como Clostridium botulinum; mohos, levaduras y virus.

2.- Esteriliza alimentos congelados, precocinados y envasados.

En el caso de especias y condimentos se recomienda una dosis máxima de hasta 1 kGy para controlar la infestación por insectos y reducir la carga microbiana y hasta 10 kGy para reducir el número de microorganismos patógenos.

Se han realizado investigaciones sobre la conveniencia de altas dosis de irradiación en los alimentos, de tal manera que un comité experto de FAO, OMS, etc. concluyeron en 1980 que una dosis máxima de 10 kGy no presenta riesgo alguno para la salud humana. La conclusión más importante sobre altas dosis de irradiación (Ginebra, 15-20 septiembre 1997) [5] juntamente con organismos internacionales como FAO, OMS e IAEA es la siguiente:

El conocimiento de que puede ocurrir o no ocurrir químicamente a altas

nutrición de individuos o poblaciones.

### 1.3.2 Consecuencias del uso de la irradiación

Como en el uso de cualquier método de conservación en alimentos es de suma importancia evaluar algunos aspectos como manera comparativa sobre

dosis de irradiación en alimentos irradiados, proviene desde hace 50 años de investigación, lo cual indica, que uno puede irradiar hasta 75 kGy, como ya ha sido hecho en algunos países, y el resultado es el mismo-el alimento es seguro, sano y nutricionalmente adecuado-", estos son comentarios del Dr. Fritz Kaferstein, Director del Programa de Seguridad y Ayuda Alimenticia de la OMS.

Por ejemplo, Francia permite una dosis promedio de 11 kGy para la irradiación de especias y sustancias aromáticas secas; mientras que Argentina y los Estados Unidos permiten una dosis máxima de 30 kGy [5].

Sin embargo se requieren altas dosis de radiación para esterilizar alimentos en hospitales. Con este fin, Holanda permite una dosis promedio de 75 kGy. Por otro lado, en Inglaterra, se permite el uso de esta tecnología sin especificar una dosis de irradiación límite. Además los astronautas en Estados Unidos y Rusia han gozado el uso de alimentos irradiados, y lo prefieren (el método) sobre otros métodos de preservación alimenticia [5].

De acuerdo a amplias investigaciones se ha llegado a los siguientes resultados sobre el uso de la irradiación en dosis mayores que 10 kGy:

- 1.- no producirá cambios en la composición del alimento, lo cual afectaría adversamente a la salud
- 2.- no producirá cambios en la microflora del alimento, lo cual incrementaría el riesgo microbiológico
- 3.- no producirá pérdida de nutrientes, lo cual afectaría extensamente la nutrición de individuos o poblaciones.

#### 1.3.2 Consecuencias del uso de la irradiación

Como en el uso de cualquier método de conservación en alimentos es de suma importancia evaluar algunos aspectos como manera comparativa sobre

la conveniencia del método. Aquí observamos algunas ventajas y desventajas del uso de la técnica.

Algunas de las consecuencias positivas del uso de la irradiación como un método de conservación de alimentos es que evitará o reemplazará el uso de fumigantes tóxicos y cancerígenos como IPC, Isopropil, N-fenilcarbonato y Oxido de etileno. Los tres primeros cumplen el objetivo de ser antigerminativo en papas y son potencialmente tóxicos. El óxido de etileno es empleado como antiparasitario en especias y frutas y es potencialmente cancerígeno y tóxico. Además, el Acido cianhídrico tiene el efecto posible de ser venenoso y es útil como antiparasitario en trigo y derivados. Otros como el Hidracida maleica y el Dibromuro de etileno son potencialmente cancerígenos, el primero es usado como antigerminativo en cebollas y el Dibromuro de etileno es usado como antiparasitario en frutos tropicales y subtropicales [4].

Otras de las ventajas de la irradiación es que prácticamente el alimento al ser irradiado puede estar en su empaque final, en productos poco elaborados o precocinados. Además se le identifica como un proceso en frío puesto que no se incrementa notablemente la temperatura del alimento procesado lo cual es útil en carnes y pescados. Es conveniente enfatizar que los otros métodos de conservación de alimentos no son completamente perfectos y no son útiles en "todos" los alimentos, teniendo también desventajas en su uso.

Así, esta técnica alimenticia tiene como desventajas, por ejemplo: que no puede ser utilizada para todos los productos, lo cual también ocurre con los otros métodos de conservación. Pero el argumento más importante aquí es la pérdida de vitaminas, mayormente la vitamina A y también vitaminas como B1 y E; tiamina, pyridoxine y ácido ascórbico. En cambio las proteínas, carbohidratos y grasas no son afectadas considerablemente por la irradiación.

Estas pérdidas son pequeñas cuando las dosis de irradiación se conservan dentro del rango establecido. Además, influyen las condiciones en las cuales se realiza el proceso; por ejemplo, si el proceso de irradiación se realiza en un ambiente libre de oxígeno o en un estado frío (congelación) influye positivamente al proceso. Por otro lado, las pérdidas de nutrientes que tanto se hace mención en la irradiación, también ocurre en otros procesos y técnicas en alimentos como conservación, secado, esterilización y pasteurización por calor. Así, expertos en salud de la OMS, después de varias investigaciones han determinado que esto no causa deficiencias nutricionales en los alimentos [5].

### 1.3.3 Radiaciones ionizantes

El fenómeno de la interacción de la radiación con la materia ocurre de forma diferente dependiendo del tipo de radiación incidente sobre la materia. En el caso de la exposición de alimentos a radiaciones ionizantes, el tipo de radiación utilizada son los rayos gamma procedentes de fuentes de cobalto 60 y cesio 137, rayos X, y electrones acelerados. Sin embargo, generalmente se irradian los alimentos con rayos gamma y haces de electrones. Las energías utilizadas para rayos gamma y rayos X son menores o iguales a 5 MeV. En cambio para electrones acelerados las energías utilizadas son menores o iguales a 10 MeV.

La variable más importante que se debe de controlar es el nivel de energía de radiación aplicada a los alimentos, puesto que con muy altas energías, es posible en elementos estables, no radiactivos; convertirlos en isótopos radiactivos, se le conoce con el nombre de radiactividad inducida. Como en el caso de la radioterapia aplicada en tratamientos a pacientes con problemas de cáncer, no los hace radioactivos ni les provoca niveles de radiactividad inducida; lo mismo sucede con los alimentos procesados con irradiación.

Siguiendo los niveles de energía permitidos por las normas internacionales nunca se ha presentado problema alguno en los alimentos sujetos al proceso.

Los radioisótopos utilizados en el proceso son rayos gamma provenientes de fuentes de cobalto 60 y cesio 137. El cesio 137 presenta el problema de que podría ser un agente contaminante ya que su producto final estable es el bario 137 que no es radiactivo. Sin embargo, para su desecho deber ser diluido en CsCl, el cual es soluble en H<sub>2</sub>O. El cesio 137 tiene una vida media de 30 años ( $\tau = 30$  años) y sus principales emisiones las constituyen los rayos gamma con energías de 0.66 MeV y partículas beta con energías de 0.51 MeV y 1.18 MeV. Por lo contrario, el cobalto 60 si es viable ya que, su producto estable final es el níquel 60 que no es radiactivo y no presenta problema alguno para su desecho. Lo cual lo coloca como un agente no contaminante siendo las principales emisiones los rayos gamma con energías de 1.17 MeV y 1.33 MeV, y partículas beta con una energía de 0.31 MeV. La vida media del cobalto 60 es de 5.27 años ( $\tau = 5.27$  años).

La radiación gamma tiene un longitud de onda muy corta, lo cual facilita el poder de penetración profunda de este tipo de radiación en los alimentos procesados.

Por otro lado, como ya habíamos definido la dosis absorbida es la cantidad de energía absorbida por kilogramo de alimento y la unidad es el gray (Gy) esto es  $1 \text{ Gy} = 1 \text{ J/Kg}$ ; la tasa de dosis es la energía emitida por un fuente por unidad de tiempo, es decir, energía/tiempo, y la unidad es Gy/hr; y la radiactividad es el número de desintegraciones por segundo y la unidad es el becquerel (Bq) esto es  $1 \text{ Bq} = 1 \text{ desintegración/seg}$ .

## Capítulo 2. Métodos para detectar alimentos irradiados

### 2.1 Antecedentes

Es importante el desarrollo de tecnología que nos permita identificar entre alimentos irradiados y alimentos no irradiados y cuantificar la dosis de radiación que originalmente recibió el alimento. Dicha cantidad se le conoce como dosis máxima o dosis retrospectiva [6]. Existen diferentes métodos como la quimioluminiscencia, medición de viscosidad, resonancia de spín electrónico (ESR), termoluminiscencia, medición de impedancia, cambios químicos medidos en proteínas, DNA, lípidos y enzimas. No hay un método único que pueda ser utilizado para todos los tipos de alimentos.

Un método de detección útil, técnicamente debe cumplir algunos requisitos básicos, como ser específico para la irradiación, es decir, susceptible de detectar los cambios inducidos en los alimentos al ser tratados con radiación ionizante. Además los cambios deben de poder medirse y detectarse durante la vida útil del alimento, el método debe permitir cuantificar la "dosis absorbida" por el alimento, también determinar bajo que condiciones el alimento fue irradiado, tipo de radiación, tasa de dosis, y temperatura y por último el método aplicarse a una gran variedad de productos alimenticios.

Existe una clasificación de los métodos para la detección de alimentos irradiados, los cuales se agrupan de acuerdo a características comunes y tipo de alimentos. La clasificación es la siguiente:

- 1.- Métodos del ADN
- 2.- Métodos biológicos y microbiológicos
  - a).-Medidas de epifluorescencia
  - b).-Test específicos: ELISA

c).-Métodos histoquímicos

d).-Resistencia a la oxidación

e).-Bacterias resistentes a la radiación y radiosensibilidad

3.- Métodos físicos

1.- para sólidos:

a)Resonancia de Spín Electrónico

b)Luminiscencia

2.- para sistemas hidratados:

a)Medidas de viscosidad

b)Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

c)Conductividad Eléctrica

d)Análisis de rayos X

4.- Métodos químicos

a)Análisis de hidrocarburos volátiles

b)Determinación de o-Tiroxina

c)Determinación de ciclobutanonas

d)Determinación de carbohidratos

e)Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

f)Electroforesis de proteínas

g)Determinación de grupos sulfidrilos

En nuestro caso hicimos uso de una técnica físico-química, el fenómeno de termoluminiscencia; aplicado a poliminerales extraídos de Chile en polvo previamente irradiado para detectar si la muestra fue irradiada.

## 2.2 Principios del fenómeno de luminiscencia

El fenómeno de luminiscencia es aquel que se presenta en un material, cuando se hace incidir sobre el mismo cierta energía suficiente como para excitar a los electrones y provocar la emisión de luz (fotones), debido a que la energía absorbida por el material es re-emitida en forma de radiación electromagnética. En un sólido aislante ocurre por la energía que llega al material hace que los electrones que se encuentran en la banda de valencia se exciten y pasen a niveles en la banda de conducción del sólido. Los electrones excitados tienen una tendencia natural a desexcitarse tratando de regresar a su estado base, emitiendo un fotón cuando así sucede. Sin embargo, el electrón puede ser atrapado debido a la existencia de defectos en el material, logrando alcanzar un estado de equilibrio metaestable, energéticamente localizado entre la banda de valencia y la banda de conducción.

El electrón, en su estado metaestable, puede ser estimulado térmica u ópticamente, de tal manera que puede liberarse y realizar una transición a su estado base emitiendo un fotón, como consecuencia de dicha transición radiativa. A los materiales que presentan el fenómeno luminiscente se les conoce como fósforos [7,8]. Existen diferentes maneras de provocar la emisión de luz, dependiendo del tipo o modo de radiación utilizada para excitar al material; la luminiscencia es fotoluminiscencia, catodoluminiscencia, electroluminiscencia, radioluminiscencia, triboluminiscencia, etc. La luminiscencia se clasifica en fluorescencia o fosforescencia, la diferencia es de acuerdo en el tiempo en el que se da la respuesta luminosa, ya que si ésta se efectúa inmediatamente (casi en forma simultánea con la excitación) recibe el nombre de fluorescencia. Si el retardo es mayor a  $10^{-3}$  s recibe el nombre de fosforescencia.

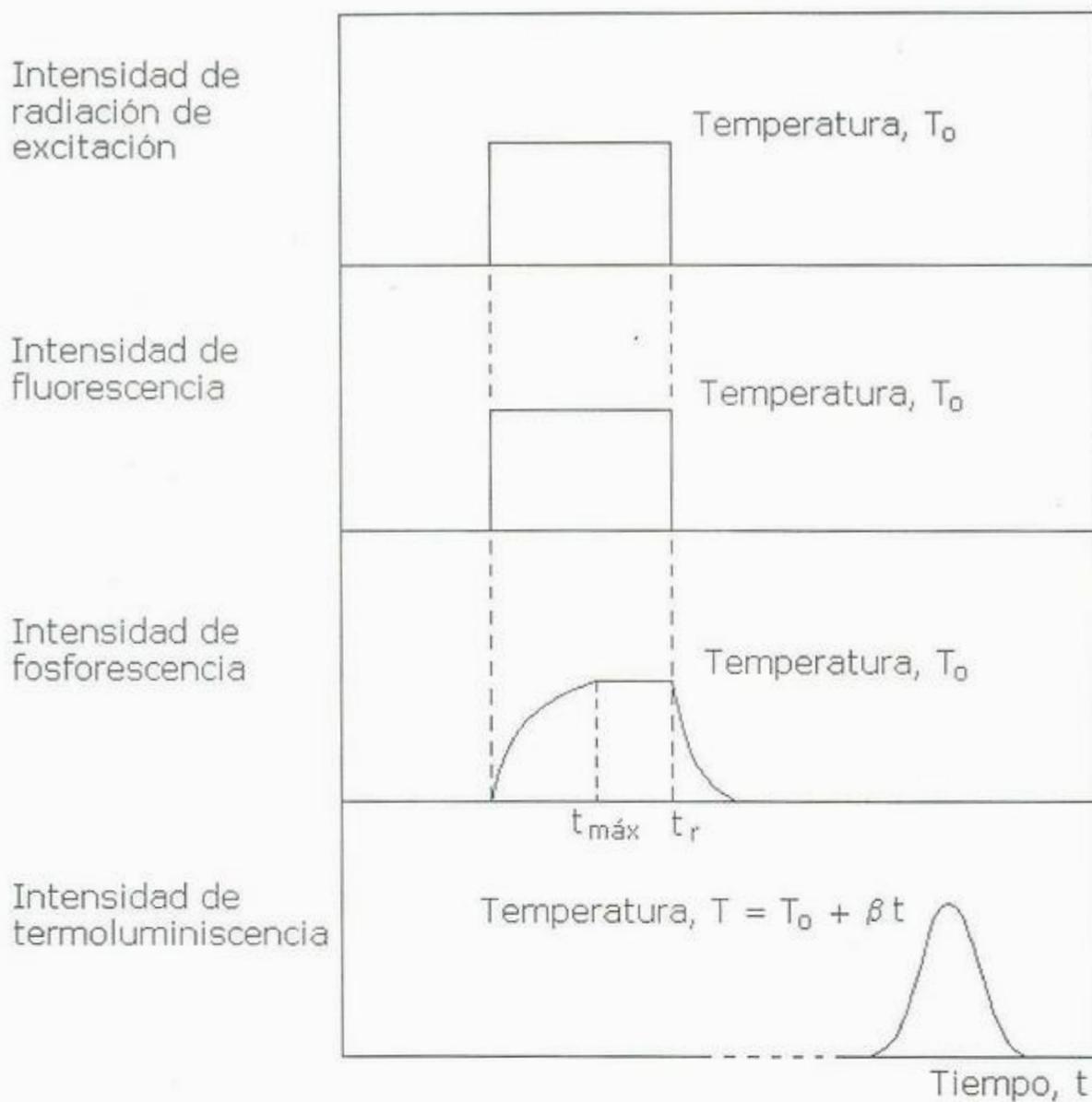


Figura 2.1. Relaciones entre la absorción de radiación y las emisiones de fluorescencia, fosforescencia y termoluminiscencia.

En la Figura 2.1 se observa la relación entre la absorción de la radiación y las emisiones de fluorescencia, fosforescencia y termoluminiscencia.  $T_0$  es la temperatura a la cual la irradiación toma lugar;  $\beta$  es la razón de calentamiento;  $t_r$  es el tiempo al cual la irradiación finaliza e inicia el decaimiento de la fosforescencia. La intensidad fluorescente se realiza casi al



BIBLIOTECA  
DE CIENCIAS EXACTAS  
Y NATURALES

EL INSTITUTO TECNOLÓGICO  
DE AERONÁUTICA Y ESPACIO

mismo instante que la absorción de radiación y se detiene al momento de finalizar la absorción de radiación. En cambio, en la intensidad fosforescente hay un retraso entre la absorción de la radiación y el tiempo máximo  $t_{\text{máx}}$  al cual se alcanza la máxima emisión de luz.

La fluorescencia se explica debido a que la absorción de la energía de excitación provoca la excitación de un electrón del estado base (g) al estado excitado e (transición (i) ), la emisión de un fotón toma lugar cuando el electrón excitado regresa al estado base (transición (ii) ) ver Figura 2.2.

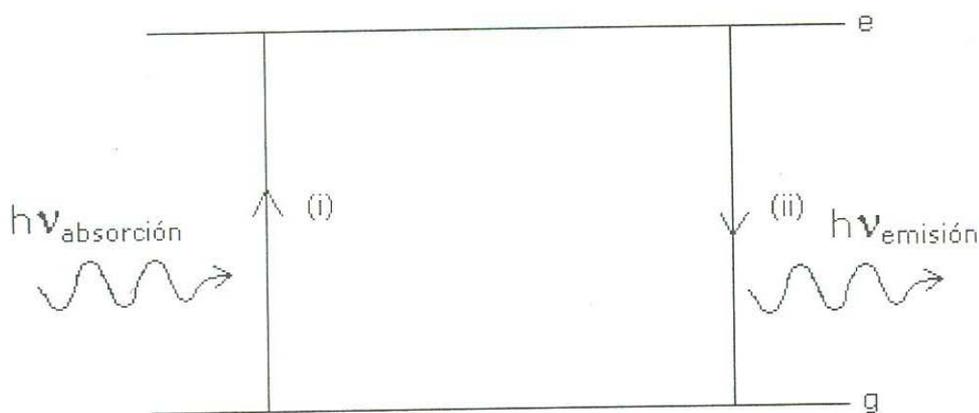


Figura 2.2. Fluorescencia

En el caso de la fosforescencia Figura 2.3, el diagrama de nivel de energía se modifica por la presencia de un nivel metaestable (o trampa) m en el gap de energía prohibida entre el estado base (g) y el estado excitado (e). Aquí, el electrón excitado de g a e puede ahora llegar a la trampa m donde permanecerá hasta que exista la energía suficiente para retornar a e, donde puede experimentar una transición normal de regreso a g, emitiendo un fotón. Generalmente la transición del estado metaestable m al estado g, se lleva a cabo mediante la estimulación térmica u óptica, procesos que llevan los nombres de luminiscencia térmicamente estimulada y de luminiscencia

ópticamente estimulada, respectivamente.

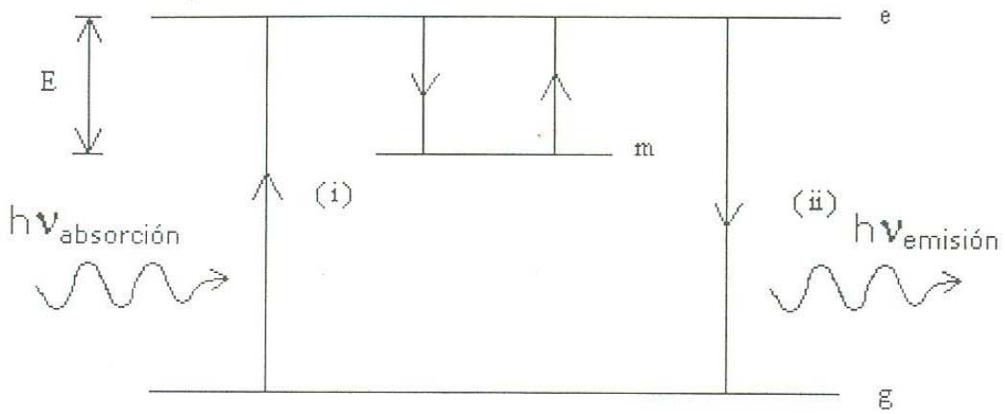


Figura 2.3. Fosforescencia

Debido a la existencia del nivel metaestable  $m$ , se explica el retraso entre la absorción de la energía de excitación y la emisión de luz.

### 2.3 Termoluminiscencia

El fenómeno de termoluminiscencia (TL), consiste en la emisión de luz de un material (semiconductor o aislante) previamente expuesto a radiación ionizante (o no ionizante) y posteriormente estimulado con energía calorífica. El proceso termoluminiscente incluye entonces la irradiación previa del material y la estimulación térmica. A este fenómeno también se le conoce como luminiscencia térmicamente estimulada. Una característica importante de la TL, es que una vez elevada la temperatura del material se estimula la emisión de luz, y el material no puede emitir luz (TL) de nuevo por simple calentamiento de la muestra o bajando la temperatura de la misma. Entonces, es necesario una re-exposición del material luminiscente a radiación y luego entonces aumentar la temperatura obteniéndose así la emisión de luz [9]. En general el proceso de la termoluminiscencia requiere de una exposición previa a una fuente de irradiación a temperatura  $T_0$ , seguida de una estimulación térmica a una temperatura  $T > T_0$  (lineal); generando después una curva de TL ( "glow curve") conocida como curva de brillo (temperatura vs. intensidad de emisión).

La excitación del material mediante radiación a una temperatura determinada generalmente a temperatura ambiente, puede ser del tipo ionizante (rayos  $X$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) o no ionizante del tipo ultravioleta. La idea en esta primera fase es lograr producir electrones y huecos que eventualmente se atraparán en una configuración energéticamente estable, como se describe en la Figura 2.4.

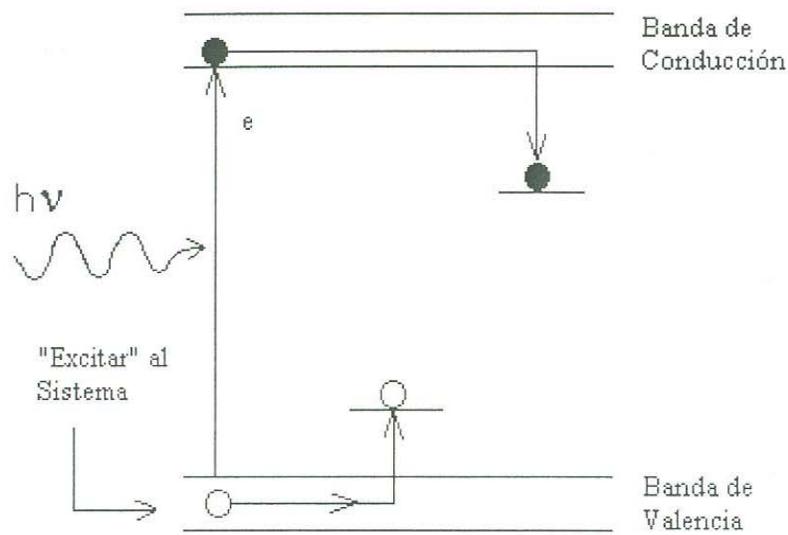


Figura 2.4. El estado de atrapamiento del electrón y hueco es "estable".

Inicialmente provocamos la expulsión de un electrón de la banda de valencia (bv) a la banda de conducción (bc), posteriormente decae a una trampa cercana a la bc. Por su parte el hueco creado en la bv sube a una trampa próxima a la bv. En donde puede existir una recombinación luminiscente casi inmediatamente.

La segunda etapa del proceso termoluminiscente es la estimulación térmica, que en la práctica se desarrolla mediante un calentamiento lineal del sistema por arriba de la temperatura de irradiación, como se aprecia en la Figura 2.5.

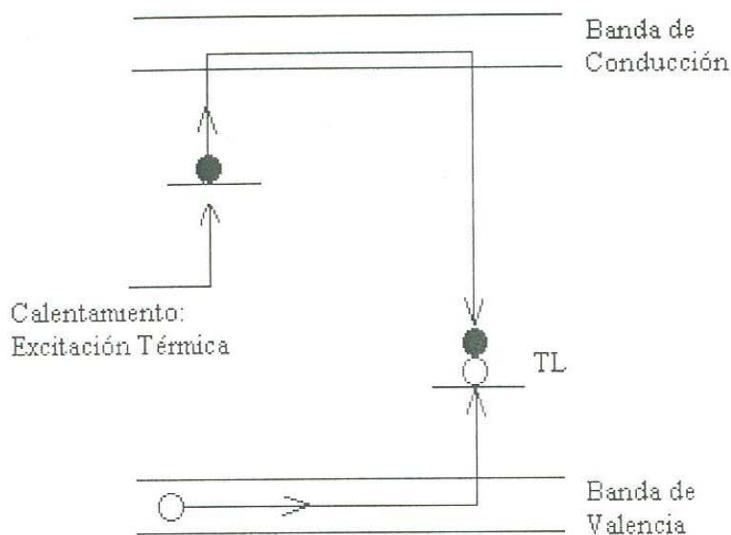


Figura 2.5. La "estimulación" perturba al sistema de su estado de equilibrio y eventualmente libera tanto electrones como huecos dependiendo del material y de la radiación a la que ha sido expuesto.

El centro de atrapamiento o trampas son esencialmente defectos naturales o inducidos en el material, tales como cuando falta algún átomo, imperfección o dislocación.

La principal característica del centro de atrapamiento es que atrapa portadores de carga como los electrones (o átomos de impureza) y los huecos. Las trampas se crean en un material mediante radiación ionizante (rayos  $X$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , etc) o mecánicamente.

El centro de recombinación es aquel que interacciona con los portadores de carga liberados térmicamente, emitiendo como consecuencia de la interacción, llamada recombinación radiativa, un fotón (emisión de luz).

Un sistema de dosimetría termoluminiscente (TLD) está acondicionado para detectar la luz emitida, mediante detectores que pueden ser tubos fotomultiplicadores, consecuencia de los procesos de recombinación.

Generalmente el sistema detector de fotones (fotomultiplicador) esta optimizado para las longitudes de onda de luz en 400-600 nm.

Es importante observar que en las aplicaciones prácticas, clínicas o de laboratorio, el material dosimétrico utilizado debe ser tal que muestre una gran estabilidad de atrapamiento, es decir, que el número de portadores de carga atrapados sea estable y que no sea afectado significativamente por las condiciones ambientales, humedad, cambios en la temperatura y luz ambiental. Si un material es tal que su número de portadores de carga atrapados (electrón-hueco) es inestable a temperatura ambiente puede ocasionar recombinación de los mismos generando la emisión de luz que no estaría directamente relacionada con la dosis real recibida por el material (desvanecimiento de la señal).

Un dosimetro comercial es considerado como un material que puede ser excitado con radiación ionizante de dosis sumamente variable (muy pequeña o muy grande), que posea poco desvanecimiento de la señal a temperatura ambiente. Sin embargo, posiblemente la propiedad más importante es que la intensidad de la luz emitida mediante el proceso de recombinación sea efectivamente proporcional a la dosis de irradiación absorbida. En dosimetría clínica, es importante que el material utilizado como dosímetro, posea las características de absorción similares al tejido humano que se irradia.

Por supuesto, el material debe de emitir luz en una longitud de onda apropiada a los instrumentos de detección con el objeto de facilitar su lectura. Entre otras cosas un buen material dosimétrico no debe de contener efectos de auto-irradiación debido a la posible presencia de pequeñas trazas de isótopos radiactivo.

El estudio de la dosimetría termoluminiscente, incluyendo diversos

fenómenos termo-estimulados, como la TSC (conductividad térmicamente estimulada) y TSEE (emisión de electrones térmicamente estimulados) entre otros se basa en aspectos puramente fenomenológicos, como por ejemplo: el modelo de Randall-Wilkins (1945).

Es importante observar que la utilización del fenómeno de termoluminiscencia es de una gran utilización en la actualidad destacando, la dosimetría clínica, ambiental y monitoreo de plantas e instalaciones nucleares. Todos los aspectos de uso práctico se obtienen mediante un análisis de la curva de brillo, basado en el Modelo de Randall-Wilkins (1945) a partir del cual se puede determinar la profundidad de las trampas  $kT$  (eV), y el factor de frecuencia  $s$ , de acuerdo a la cinética característica del proceso.

En busca de obtener una mayor información sobre el tipo de defectos que pueden participar en el fenómeno de termoluminiscencia, es conveniente conocer la  $I$  vs.  $T$  y a su vez  $I$  vs.  $\lambda$ ; así obtenemos información física adicional sobre los procesos de recombinación termo-luminiscente. Por esta razón, es importante conocer la naturaleza espectral de la luz emitida. Actualmente se han desarrollado equipos termoluminiscentes que al reemplazar el tubo fotomultiplicador por un monocromador acoplado a un sistema detector de arreglo de diodos, permite detectar las longitudes de onda de la luz emitida en los procesos de recombinación en función de la temperatura; obteniendo una curva de brillo TL tridimensional:  $T, \lambda, I$ .

### 2.3.1 Modelo de Randall-Wilkins

Hay dos tipos de centros; el centro de atrapamiento o trampa y el centro de recombinación. En 1945 Randall y Wilkins proponen un modelo de fosforescencia o luminiscencia estimulada térmicamente en el cual existe un número de trampas  $n$  (en este caso son trampas del electrón) próxima a la  $bc$

y un tipo centro de recombinación  $m$  próxima a la  $bc$  como se ve en la Figura 2.6.

El Modelo de Randall-Wilkins, considera que no existe reatrapamiento se evita que se recombinen o reatrapen los portadores de carga.

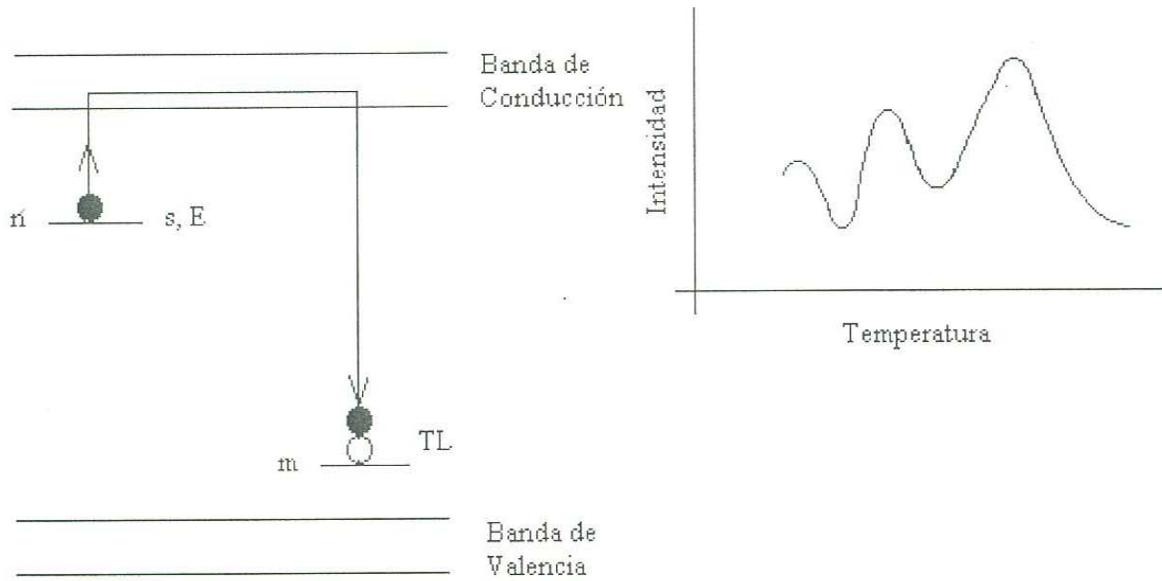


Figura 2.6. Diagrama de Randall-Wilkins.

Cuando se utiliza un modo de excitación se generan los electrones y los huecos, los cuales se atrapan después de la irradiación. Randall-Wilkins suponen que eventualmente existen igual número de electrones atrapados que centros de recombinación. El número de recombinaciones es proporcional al número de electrones atrapados e igual a  $\exp(-E/kT)$  (es el factor de Boltzmann) en donde  $E$  es la energía de activación de la trampa de electrón.

Randall-Wilkins consideran que el número de electrones liberados por unidad de tiempo es proporcional a la concentración de electrones atrapados. Además, consideran que cuando un electrón es liberado y transportado a la  $bc$ , este se recombina inmediatamente con un hueco emitiendo un fotón (Figura 2.6). Por otro lado, también evita incluir aquellos estados electrónicos

excitados susceptibles de ser reatrapados.

Según el modelo la rapidez de producción de fotones  $I$  tiene la siguiente forma

$$I(t) \propto -\frac{dn}{dt} = sn \exp(-E/kT) \quad 2.1$$

La ecuación 2.1 representa la rapidez de cambio del número de portadores de carga por unidad de tiempo, en donde  $s$  es una constante característica de la trampa y del material termoluminiscente  $[s] = s^{-1}$ ,  $E$  es la energía de activación.  $I(t)$  indica el número de fotones por unidad de volumen y por unidad de tiempo  $[m^3s]$ .

Fenomenológicamente se trata de obtener el número de fotones, por unidad de volumen y por unidad de tiempo, para un proceso en el cual la liberación de electrones se logra mediante estimulación térmica. En la práctica y en relación con este modelo se logra utilizando una rapidez de calentamiento lineal  $\frac{dT}{dt} = \beta$ ,

$$T = T_0 + \beta t \quad 2.2$$

$$[\beta] = ks^{-1}$$

e integrando obtenemos

$$\int \frac{dn}{n} = - \int s \exp(-E/kT) \quad 2.3$$

La idea es encontrar una solución para la Ecuación diferencial 2.3 y que en última instancia nos determine el número de fotones por unidad de volumen por unidad de tiempo, que se genera en un proceso de recombinación determinada.

La solución es muy sencilla

$$\ln \frac{n}{n_0} = - \int \exp(-E/kT) dT \quad 2.4$$

$$\frac{n}{n_0} = \exp[-s \int_{t_i}^t \exp(-E/kT) dt] \quad 2.5$$

$$n(t) = n_0 \exp[-\frac{s}{\beta} \int_{T_i}^T \exp(-E/kT') dT'] \quad 2.6$$

luego entonces sustituyendo la Ecuación 2.6 en la Ecuación 2.1 llegamos a

$$I(t) = sn_0 \exp(-E/kT) \exp[-\frac{s}{\beta} \int_{T_i}^T \exp(-E/kT') dT'] \quad 2.7$$

en el modelo  $T_{m\acute{a}x}$  se obtiene para cuando  $\frac{dI(t)}{dt} = 0$ , obteniendo con ello la profundidad de la trampa. El máximo de la curva de  $\frac{dI(t)}{dt} = 0$ , proporciona la profundidad de la trampa que es del orden del gap.

El máximo de la curva  $T_{m\acute{a}x}$  se obtiene

$$(dI/dT)_{T_{m\acute{a}x}} = 0 \quad 2.8$$

Hacer la minimización es equivalente

$$(d \ln I / dT)_{T_{m\acute{a}x}} = 0 \quad 2.9$$

$$(d \ln I / dT)_{T_{m\acute{a}x}} = \frac{1}{I} (dI/dT)_{T_{m\acute{a}x}} \quad 2.10$$

tomando logaritmo a la Ecuación 2.7

$$\ln I = \ln(cn_0s) + [-E/kT + (-\frac{s}{\beta}) \int_{T_i}^T \exp(-E/kT') dT'] \quad 2.11$$

evaluando en  $T = T_{m\acute{a}x}$  obtenemos finalmente

$$\frac{E\beta}{kT_{m\acute{a}x}^2} = s \exp(-E/kT_{m\acute{a}x}) \quad 2.12$$

a partir de lo cual podemos determinar  $E$ , conocida  $s$ .

Recordando que de la Ecuación 2.7, para el rango de  $T_i \ll T_{m\acute{a}x}$ , el término más importante es el debido a

$$I \approx cn_0s \exp(-E/kT) \quad 2.13$$

tomando logaritmo a la Ecuación 2.13

$$\ln I = \ln(cn_0s) - E/kT \quad 2.14$$

Debido al comportamiento lineal de  $\ln I$  con respecto a  $\frac{1}{T}$  podemos graficar  $\ln I$  vs  $\frac{1}{T}$  la cual evidentemente es una recta, cuya pendiente es  $m = \frac{E}{K}$  permite determinar el valor de la energía de activación  $E$  a través del valor de la pendiente,  $k$  es la constante de Boltzmann y tiene un valor de  $k = 0.862 \times 10^{-4} \frac{eV}{^\circ K}$ . A la Ecuación 2.14 se le conoce como Método de levantamiento inicial.

Cada pico o banda en la curva de brillo representaría una clase distinta de trampa. En general podemos obtener una curva de TL compuesta de distintos picos o bandas, indicando en principio la existencia de distintos centros de recombinación (con distinta profundidad), relacionado por supuesto con diversos tipos de centros de recombinación. Con respecto a la forma de la curva de TL un proceso termoluminiscente característico de una cinética de primer orden es aquel en donde la primera mitad de la curva de TL (de una banda dada o un pico dado) aumenta exponencialmente, mientras que la segunda mitad de la curva disminuye más rápidamente con la temperatura

dando como consecuencia una curva asimétrica.

Una curva de TL simétrica generalmente es característica de un proceso termoluminiscente con una cinética de segundo orden. Físicamente sería el caso donde en principio existe igual número de centros y huecos susceptibles a recombinarse simultáneamente bajo la estimulación térmica. Existen métodos gráficos que conjuntamente con el modelo de R-W se determinan los factores de frecuencia  $s$ , los anchos de las bandas de TL, la cinética característica del proceso de recombinación y por supuesto la profundidad de las trampas.

## **Capítulo 3. Método de extracción del polimineral termoluminiscente**

### **3.1 Antecedentes**

El uso de la técnica termoluminiscente como discriminante entre alimentos irradiados y alimentos no irradiados es un método prometedor [10]. Sabemos que la respuesta termoluminiscente de hierbas, especias y condimentos es el resultado de la materia inorgánica adherida a sus superficies en un proceso natural, esto es, durante el crecimiento de la planta hierba, especia o condimento la cual toma minerales del suelo para su desarrollo. También se impregna de partículas por el aire y otros agentes, algunos minerales como la calcita ( $\text{CO}_3\text{Ca}$ ) y el cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ) se incorporan con el viento y secado de estas plantas [4]. A éste tipo de sólidos se les conoce como sólidos extrínsecos. Por otro lado, los sólidos intrínsecos son aquellos sólidos que en los alimentos forman parte esencial de los mismos; los cuales constituyen la parte orgánica de los alimentos. El estudio de la respuesta termoluminiscente de hierbas, especias y condimentos como un todo, es decir, parte orgánica y parte inorgánica, resulta en señales bajas de TL lo que ocasiona TL inadecuada [3] de baja capacidad de reproducción de las curvas de TL. De aquí, la importancia de encontrar un método que permita separar la parte orgánica y la parte inorgánica de los alimentos irradiados; puesto que ésta última fracción polimineral es lo que indicará la intensidad de la emisión termoluminiscente más intensa y más estable. En 1994 Beneitez et al. [11] desarrollaron un método de separación de muestras poliminerales procedentes de hierbas, especias y condimentos.

### **3.2 Especia expuesta a radiación gamma**

En el presente trabajo se estudia el chile guajillo en polvo irradiada a 5 kGy y 10 kGy con radiación gamma. La muestra fue irradiada en el ININ (Instituto

Nacional de Investigaciones Nucleares) en el Departamento de Irradiación Gamma. El lote de chile guajillo irradiado proviene de una muestra al azar de chile guajillo sometido a proceso de irradiación para su posterior comercialización en el mercado nacional. Procedimos a iniciar el análisis de las muestras de 5 kGy y 10 kGy de radiación gamma.

### 3.3 Extracción del polimineral

La separación de muestras poliminerales procedentes de hierbas, especias y condimentos (Método de extracción de la parte inorgánica), se basa en la separación de la parte inorgánica de la orgánica mediante la suspensión de la muestra en tetracloruro de carbono ( $\text{CCl}_4$ ), que es un solvente de alta densidad ( $1.59 \text{ g/cm}^3$ ). El tetracloruro de carbono permite la separación de la parte orgánica y la parte inorgánica, quedando ésta última en el fondo del vaso de precipitado; por la diferencia de densidades de éstas partes. En el fondo se deposita la fracción polimineral del chile guajillo (muestra). El procedimiento utiliza un vaso de precipitado de fondo plano; de aproximadamente 100 mls. al cual se le agrega de 50-100 g de muestra y  $\frac{3}{4}$  el  $\text{CCl}_4$  partes de precipitado. A la mezcla se le agrega además un magneto el cual sirve para realizar la agitación de la mezcla. Después, el vaso de precipitado con la mezcla se coloca sobre una estufa con agitador, colocado en un extractor (campana), luego se cubre con papel aluminio el vaso de precipitado no muy herméticamente. La agitación de la mezcla durante unas horas (3 ó 4 hrs.) permite la separación de la parte orgánica y la parte inorgánica. Si durante este tiempo, la mezcla se tornara muy densa, es decir, cuando no hay una buena agitación, entonces es conveniente hacer uno mismo las agitaciones cada media hora aproximadamente, según el comportamiento que tenga la mezcla. También es adecuado subir la velocidad

de la estufa con agitador. Después de finalizar la agitación de la mezcla, se termina el proceso y se deja la mezcla tapada no muy hermética con el papel aluminio reposar como 10 hrs. o más horas. Al día siguiente se apreciará que la parte orgánica está en suspensión y la parte inorgánica se precipitará al fondo del vaso de precipitado. De esta manera se procede con un colador a extraer la parte orgánica que no se va a utilizar. Después volvemos a añadir de 50-100 g de muestra, agitando durante 3-4 hrs. para después dejar en reposo durante una noche (o 10 hrs.). A continuación retiramos la parte orgánica con el colador. Se trata de mantener aproximadamente  $\frac{3}{4}$  partes de  $\text{CCl}_4$  en el vaso de precipitado. Seguimos repitiendo este proceso mientras lo creamos conveniente, es decir, dependiendo de la cantidad de fracción polimineral que deseamos obtener.

La segunda etapa del proceso es por decantación para lograr obtener la fracción polimineral sin restos de posible materia orgánica. Esto consiste primero en hacer un lavado con agua oxigenada ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), para eliminar cualquier resto de materia orgánica que pudiera aún quedar, luego se procede a hacer un lavado con agua destilada de alta pureza. Después agregamos acetona ( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub> $\text{CO}_2$  y esperamos durante 30 minutos y decantamos. Luego agregamos agua destilada ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), esperamos durante 30 minutos y decantamos, y así sucesivamente hasta que nos quede sólo la fracción polimineral, sin restos de materia orgánica. El proceso se describe esquemáticamente en la Figura 3.1. Finalmente, se observa que la fracción polimineral es de color café o negro, sin restos de color rojo (parte orgánica). La decantación se hace en un vidrio de reloj para facilitar el proceso. Procedemos después a guardar el polimineral en tubo de ensayo protegiéndolo de la luz, se etiqueta y pesa.

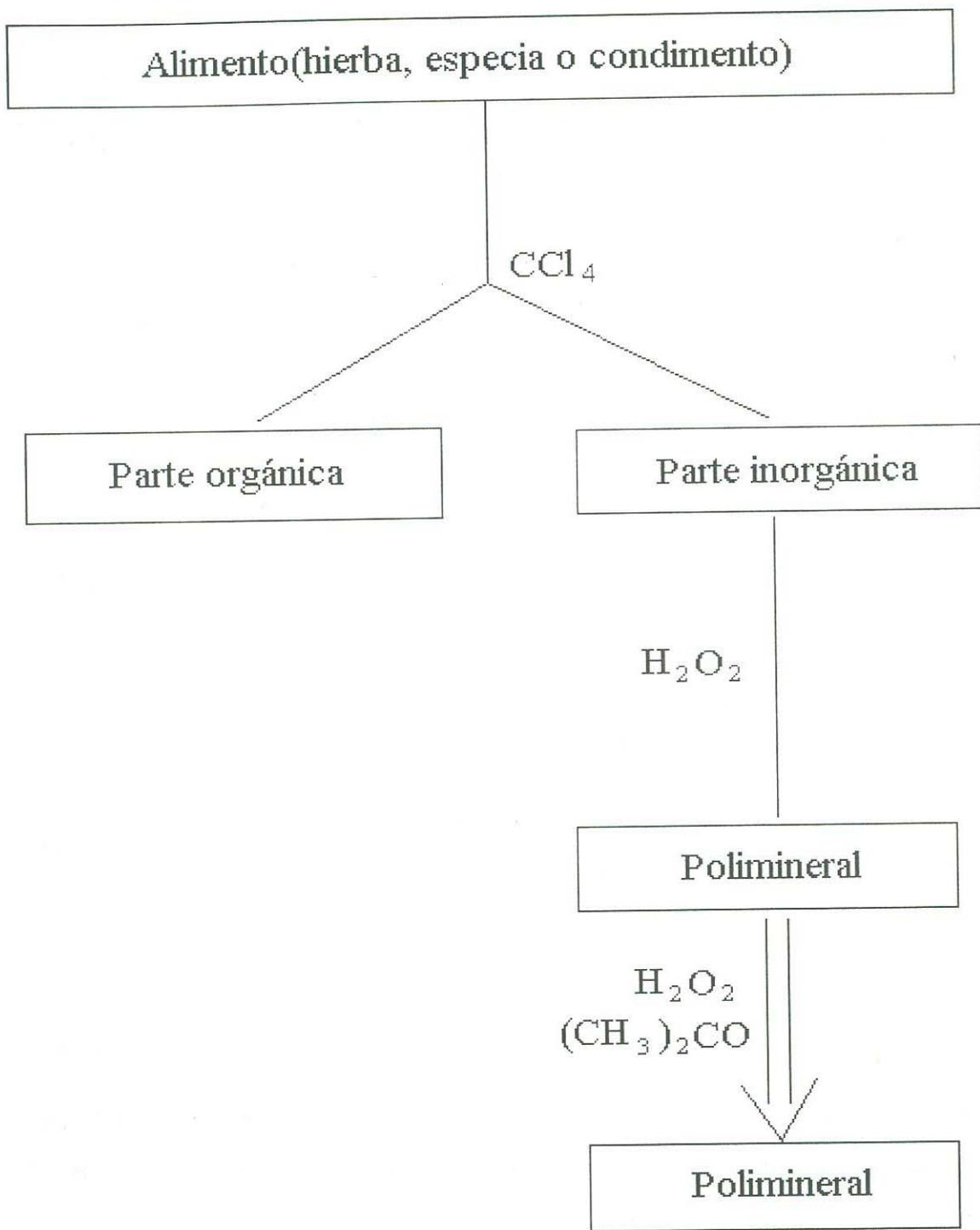


Figura 3.1. Proceso de extracción de la fracción polimineral de la muestra.

### 3.3.1 Obtención de la fracción polimineral

Para la extracción de la parte inorgánica de la muestra utilizamos el siguiente material y equipo:

- 1.- Vasos de precipitado
- 2.- Agitadores de vidrio
- 3.- 1 magneto (agitador)
- 4.- Papel aluminio
- 5.- Una estufa en su modalidad de agitador
- 6.- Un colador
- 7.- Extractor (campana)
- 8.- Guantes
- 9.- 1 balanza
- 10.- Vidrio de reloj
- 11.- Espatula

Por otro lado, los reactivos utilizados son:

- 1.- Tetracloruro de carbono  $\text{CCl}_4$ : 99.9 %

El tetracloruro de carbono tiene fórmula química  $\text{CCl}_4$  y peso molecular  $\text{P.M.} = 153.82 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ . Es una sustancia muy tóxica. El equipo de seguridad recomendado es anteojos de seguridad, guantes, bata/delantal y extractor. El reactivo es muy tóxico al inhalarse; al contacto con la piel, tiene posible efecto de anestésico, produce daño al hígado y al riñón; además puede irritar a los ojos, piel, sistema respiratorio. Existe evidencia de que es un posible agente cancerígeno. Además reacciona violentamente con metales como Li, K y Mg.

- 2.- Acetona  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ : 99.5 %

La fórmula química de la acetona es  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  con un peso molecular P.M. =  $58.08 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ . Su composición es: C = 62.04 %, H = 10.41 % y O = 27.55 %. El líquido es incoloro, de olor característico agradable, volátil, altamente inflamable con vapores más pesados que el aire. El equipo de protección personal recomendado es utilizar bata/delantal, lentes de seguridad, guantes de hule natural o neopreno (no utilizar PVC), en una zona bien ventilada, evitar contacto prolongado con la piel, inhalación, contacto con los ojos e ingestión.

3.- Peróxido de hidrogeno  $\text{H}_2\text{O}_2$ : 30%

Al reactivo también se le conoce como agua oxigenada con fórmula química  $\text{H}_2\text{O}_2$  y peso molecular P.M. =  $34.01 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ .

4.- Agua destilada

### 3.4 Análisis de difracción de rayos X (DRX)

Una vez extraída la fracción polimineral del chile guajillo en polvo es importante identificar que minerales forman parte de la misma, puesto que como sabemos la intensidad luminiscente es el resultado de la luminiscencia total de todos los minerales que componen la fracción de polimineral. En la fracción polimineral de hierbas, especias y condimentos se logra identificar:

A = cuarzo  $\Rightarrow \text{SiO}_2$

B = feldespatos K  $\Rightarrow \text{KSi}_3\text{AlO}_8$

C = feldespatos Na-Ca  $\Rightarrow \text{SiOH}(\text{Na}, \text{Ca})$

D = calcita  $\Rightarrow \text{CO}_3\text{Ca}$

E = arcilla/micas

F = otros (accesorios)  $\Rightarrow \text{SO}_4\text{CaH}_2\text{O}$  yeso/ $\text{NaCl}$

Es importante destacar que el mineral más luminiscente es la calcita ( $\text{CO}_3\text{Ca}$ )

Los resultados de la difracción de rayos X de la muestra de polimineral de chile guajillo en polvo, indican que como mineral mayoritario destaca el cuarzo 80%, y como minerales minoritarios feldespatos 12% y arcilla 8%. La caracterización de la muestra fue realizada en el Laboratorio de Difracción de Rayos X de muestras Policristalinas de la Universidad Autónoma de Madrid, España. La Figura 3.2 representa el espectro de difracción de rayos X de polimineral de chile guajillo en polvo.

ágata con el objeto de facilitar la selección del tamaño de grano adecuado. La selección del tamaño de grano se realiza mediante el método de Zimmerman el cual elige un tamaño de grano de 2-10  $\mu$ . Se toman aproximadamente 2-3 gs., de polimineral previamente molido en el mortero de ágata hasta obtener

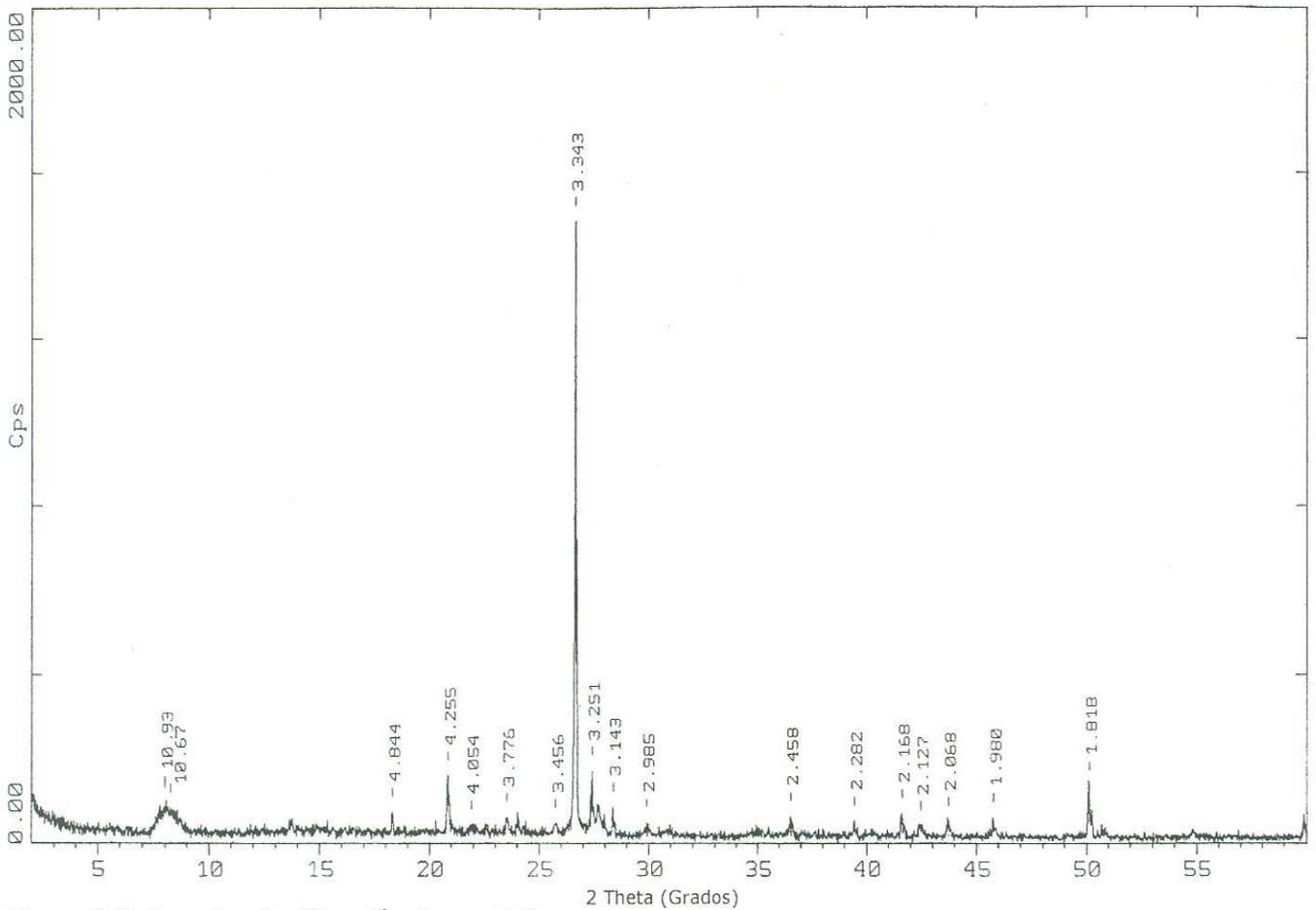


Figura 3.2. Espectro de difracción de rayos X

### 3.5 Preparación de las muestras para termoluminiscencia 3D (TL-3D)

En la preparación de las muestras es necesario trabajar en la oscuridad para evitar el blanqueamiento o vaciado de las trampas más superficiales. Primeramente se tritura la muestra de interés (por ejemplo, la fracción polimineral procedente de una irradiación de 5 kGy gamma), en un mortero de ágata con el objeto de facilitar la selección del tamaño de grano adecuado. La selección del tamaño de grano se realiza mediante el método de Zimmerman el cual elige un tamaño de grano de 2-10  $\mu$ . Se toman aproximadamente 2-3 gs., de polimineral previamente molido en el mortero de ágata hasta obtener

un polimineral fino, éstos 2-3 g de polimineral se agregan a un vaso de precipitado de 100 ml en donde adicionamos 6 cms. de acetona. Luego la mezcla se coloca en un baño de ultrasonido durante 2-3 minutos, después dejamos en reposo por 2 minutos. El tamaño de grano  $\phi > 10\mu$  se precipitará, luego las partículas en suspensión nos aseguran un tamaño de grano  $\phi < 10\mu$  y ésta suspensión se depositará en otro vaso de precipitado de 100 ml. Así, despreciando el precipitado seleccionamos un tamaño de grano  $\phi < 10\mu$ . Esta suspensión en el vaso de precipitado de 100 ml la colocamos en el baño de ultrasonido y realizamos una agitación de la mezcla por 2 minutos y luego dejamos en reposo durante 20 minutos. Así, favorecemos la precipitación de un tamaño de grano 2-10  $\mu$ ; las partículas en suspensión no interesa. Ahora al residuo que queda (en el vaso de precipitado de 100 ml) lo colocamos en el baño de ultrasonido y añadimos una cantidad de acetona, aproximadamente  $\frac{3}{4}$  partes del vaso de precipitado de 100 ml. Con una pipeta de 10 ml. ó 5 ml., añadimos 2 ml de esta suspensión a cada tubo de ensayo. En cada tubo de ensayo se coloca un disco de acero inoxidable de 6 mm. Luego colocamos los tubos de ensayo en una estufa (horno) a una temperatura de 40-50 °C y lo dejamos por una noche. Finalmente la acetona se evapora y queda una ligera capa uniforme de polimineral adherida a los discos de acero inoxidable.

### 3.5.1 Material utilizado

En la preparación de las muestras utilizamos el siguiente material y equipo:

- 1.- Luz roja
- 2.- Mortero de ágata
- 3.- 1 balanza
- 4.- 1 regla
- 5.- Vasos de precipitado de 100 ml



6.- Baño de ultrasonido

7.- Tubos de ensayo

8.- Discos de acero inoxidable de 6 mm

9.- Estufa (horno) a 40-50 °C

10.- Papel aluminio

11.- Gradas

12.- Pipeta de 10 ml

13.- Espatula

Por otro lado, también se utilizó acetona  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ .

## Capítulo 4. Desarrollo experimental para el estudio del fenómeno termoluminiscente

En este apartado describimos esencialmente las fuentes de irradiación utilizadas, rayos X, rayos gamma ( $\gamma$ ), radiación beta ( $\beta$ ) y radiación ultravioleta (uv); y por último el aparato de TL empleado para obtener la curva de TL y el espectro de emisión de la fracción polimineral.

### 4.1 Fuentes de irradiación (Ionizante)

#### 4.1.1 Radiación gamma ( $\gamma$ )

Las muestras de chile guajillo comercial fueron irradiadas en el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ) utilizando un irradiador de  $^{60}\text{Co}$  modelo JS, serie 6500, es de tipo contenedores; manufacturado por la Compañía Nordion de Canadá. En 1986 se inicia el servicio de irradiación para la descontaminación de especias, condimentos y en general alimentos secos o deshidratados.

Algunas de las especificaciones del Irradiador utilizado JS-6500 son las siguientes:

- 1.- Capacidad máxima de la fuente: 1,000,000 curies
- 2.- Geometría de la fuente: Tipo placa
- 3.- Dimensiones de la fuente: 1.68x1.90 m
- 4.- Dosificación : En uno o mas ciclos
- 5.- Volumen del producto por cámara: 57 contenedores, 9.69 m<sup>3</sup> aproximadamente
- 6.- Producto: Principalmente alimentos deshidratados, desechables de uso médico, medicamentos y cosméticos.
- 7.- Dosis: Normalmente 10 y 15 kGy (20, 25 y 30 kGy)

#### 4.1.2 Rayos X

Los rayos X utilizados se obtienen de un equipo TEL-X-OMETER tipo 580 M con un voltaje de aceleración para los electrones de 30 kV ( $V = 30 \text{ kV}$ ) y una corriente  $i = 80 \mu\text{A}$ .

#### 4.1.3 Radiación beta: ( $\beta$ )

La radiación  $\beta$  proviene de un irradiador beta marca Harshaw modelo 2000 DI, utiliza una fuente radiactiva de  $^{90}\text{Sr}$  con una actividad de 0.5 mCi y genera electrones. La fuente además tiene una vida media  $\tau = 30$  años e inició su operación el 4-oct-1995.

### 4.2 Fuentes de radiación no ionizante

#### 4.2.1 Radiación ultravioleta

La radiación ultravioleta (uv) proviene de una lámpara de deuterio modelo 63162 marca Oriel operando a 30 W con una fuente de poder modelo 68840.

#### 4.2.2 Luz blanca

### 4.3 Aparato de termoluminiscencia (TL) modelo TLD 4000

#### 4.3.1 Aparato de termoluminiscencia en 2D TLD Harshaw 2000B-C

La emisión total de luz termoluminiscente se obtiene integrando la curva de brillo en el rango de temperatura de obtención de la misma curva, generalmente de  $30 \text{ }^{\circ}\text{C} - 400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Se utiliza una razón de calentamiento de  $5 \frac{\text{ }^{\circ}\text{C}}{\text{s}}$ . Las curvas de TL se obtienen en un sistema Harshaw TLD modelo 4000.

La medición de TL fue hecha en una atmósfera de nitrógeno ( $\text{N}_2$ ) con el objeto de mantener un ambiente inerte en la plancheta portamuestra. El flujo de nitrógeno además evita que el flujo de calor se mantenga constante en la plancheta. El rango de operación del horno es de  $T_{\text{inicial}} = T_{\text{ambiente}}$  hasta una  $T_f = 400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . La intensidad de emisión de luz es consecuencia del aumento de

temperatura en la muestra, lo que propicia la recombinación de defectos. La luz se filtra hasta llegar a un tubo fotomultiplicador Hamamatsu modelo R928. El voltaje de operación del tubo fotomultiplicador es de 700 volts ( $V = 700V$ ), convierte la energía ( $h\nu$ ) en corriente la cual es detectada posteriormente en un amplificador y en un lector de corriente ( $1 \text{ nA} - 1 \mu\text{A}$ ). Los datos obtenidos en el sistema Harshaw 4000 se almacenan en una computadora obteniéndose, posteriormente una curva de TL a través de graficar  $I$  vs.  $T$ .

#### 4.3.2 Aparato de termoluminiscencia en 3D

La medición de TL con resolución espectral de emisión fue hecha bajo una atmósfera de nitrógeno ( $N_2$ ) con un sistema Harshaw TLD modelo (2000 B-C) modificado, usando una razón de calentamiento lineal de  $5 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{s}}$  (ver en la Figura 4.1).

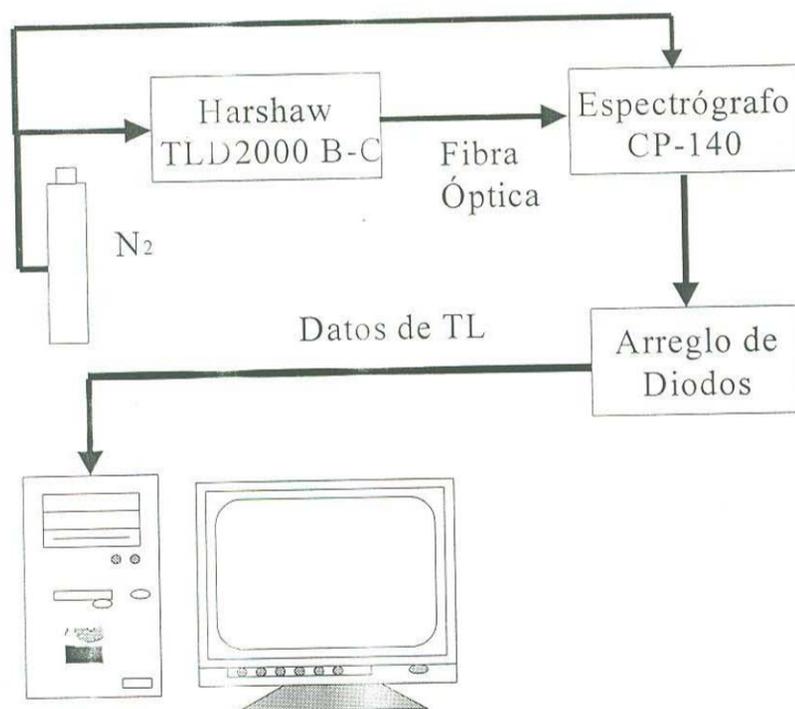


Figura 4.1. Aparato de 3D-TL

La emisión de luz TL se transmite a través de una fibra óptica que se enfoca directamente a la entrada de un espectrografo, modelo CP-140, Jobin Yvon. El espectrografo consiste en una rejilla de difracción fija que dispersa la luz ( $h\nu$ ) que le llega. El espectro de luz que sale del espectrografo es medido en un sistema detector de arreglo de diodos lineal, Princeton Instrument modelo RY7000S/RB, lo que permite obtener un espectro de emisión tridimensional, a partir de graficar  $T, I, \lambda$ . Se utilizan 2 computadoras una para controlar las rampas de calentamiento y otra para controlar los parámetros del arreglo de diodos, almacenamiento y procesamiento de datos.

## **Capítulo 5. Resultados experimentales sobre la detección de TL en poliminerales**

En este apartado es importante recalcar que el principal objetivo de la presente tesis, es investigar la posibilidad de detectar si una muestra fue sometida a un tipo de radiación ionizante. Recordemos que se obtuvo la curva de TL de muestras irradiadas a 5 kGy, y 10 kGy de radiación gamma ( $\gamma$ ) de chile guajillo comercial con el objeto de identificar si el alimento fue irradiado para fines de preservación (destrucción de microorganismos patógenos). Por otro lado, también se re-irradió ésta muestra con rayos X, radiación beta ( $\beta$ ), luz ultravioleta (uv) y luz blanca con el objeto de estar en condiciones de discernir si estos tipos de radiaciones producen efectos considerables en el material polimineral extraído del alimento irradiado. Para comparar la curva de TL de la muestra irradiada con radiación gamma y la curva de TL obtenida con los otros tipos de radiaciones. Estaremos en condiciones de identificar si la muestra ha sido irradiada si la curva de TL (termoluminiscencia) tiene una emisión de luz. Hacemos énfasis en principio que es posible determinar la dosis retrospectiva, es decir, la dosis de irradiación a que fue sometido el alimento, puesto que a medida que la dosis de irradiación aumenta la intensidad de TL aumenta. Algunos autores han usado el método de dosis aditiva para obtener la evolución de la señal de TL con la dosis aplicada [3,4]. El proceso requiere de un estudio posterior más sistemático con distintas dosis de irradiación y de la interpretación física de los resultados. Por otro lado, es necesario conocer la estabilidad en la señal de TL en diferentes condiciones ambientales; por ejemplo, la exposición a la luz solar, obscuridad parcial, obscuridad total, temperatura de irradiación y horas de almacenamiento. Todos son factores que influyen en la emisión de luz TL de la muestra y que por supuesto corresponden a las condiciones reales del producto en anaquel.

Evidentemente la intensidad de TL decrece a medida que nos alejamos del momento en que fue irradiado debido al desvanecimiento de la señal. Cabe mencionar que la emisión de luz es el resultado de la emisión luminiscente de todas las fracciones poliminerale extraída del chile guajillo. Cada mineral tiene una respuesta muy particular en la intensidad de la emisión [6]. Diversos estudios posteriores mediante un método de separación de la fracción polimineral en cada uno de los minerales que lo componen se logró determinar aquellos minerales que tienen una mayor respuesta de emisión de luz TL. La utilidad del proceso reside porque en que al conocer la naturaleza de la longitud de onda de emisión podremos discriminar entre un alimento irradiado y uno no irradiado, y que material lo produce [12]. Así podremos deducir si fue o no irradiado y determinar medida de dosis a la que fue sometido.

La medición de TL con espectro de resolución de emisión de luz (TL) fue obtenida para la muestra irradiada con 10 kGy de radiación gamma ( $\gamma$ ). Las mediciones de curva de TL no se realizaron inmediatamente para el caso del producto irradiado con radiación gamma de 5 kGy y 10 kGy. Estas se midieron transcurridos aproximadamente 24 meses después de que la radiación gamma tuviera lugar. Posteriormente a las muestras irradiadas con radiación gamma ( $\gamma$ ) se les volvió a irradiar con rayos X, radiación beta, luz ultravioleta y se midieron las curvas de TL casi inmediatamente de que las muestras fuesen re-irradiadas.

Es importante resaltar que la señal de TL de la muestra de chile guajillo es representativa del lugar de procedencia de la planta (minerales de la zona), y por lo tanto la curva de TL de una muestra de chile guajillo de cualquier otro lugar no tiene porque ser igual a la obtenida por nosotros, a menos que

procedan del mismo lugar, hayan sido irradiadas con iguales dosis de irradiación y los tiempos de lectura de TL sean los mismos.

### 5.1 Termoluminiscencia en 2D de la fracción polimineral

Los parámetros experimentales obtenidos con el equipo de 2D y 3D de TL se hicieron con una temperatura inicial  $T_0 = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$  hasta alcanzar una temperatura final de  $T_f = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ , usando una razón de calentamiento constante de  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$  por segundo; ( $\beta = \frac{5\text{ }^{\circ}\text{C}}{\text{s}}$ ). En la Figura 5.1 observamos las curvas de TL en función de la dosis de irradiación gamma aplicada a una muestra de polvos de polimineral de Chile Guajillo. Las curvas línea continua y línea punteada representan la curva de TL irradiada a 5 kGy y 10 kGy, respectivamente. La gráfica anterior fue normalizada, los datos originales del eje Y han sido divididos entre  $8 \times 10^6$  como un valor máximo conveniente.

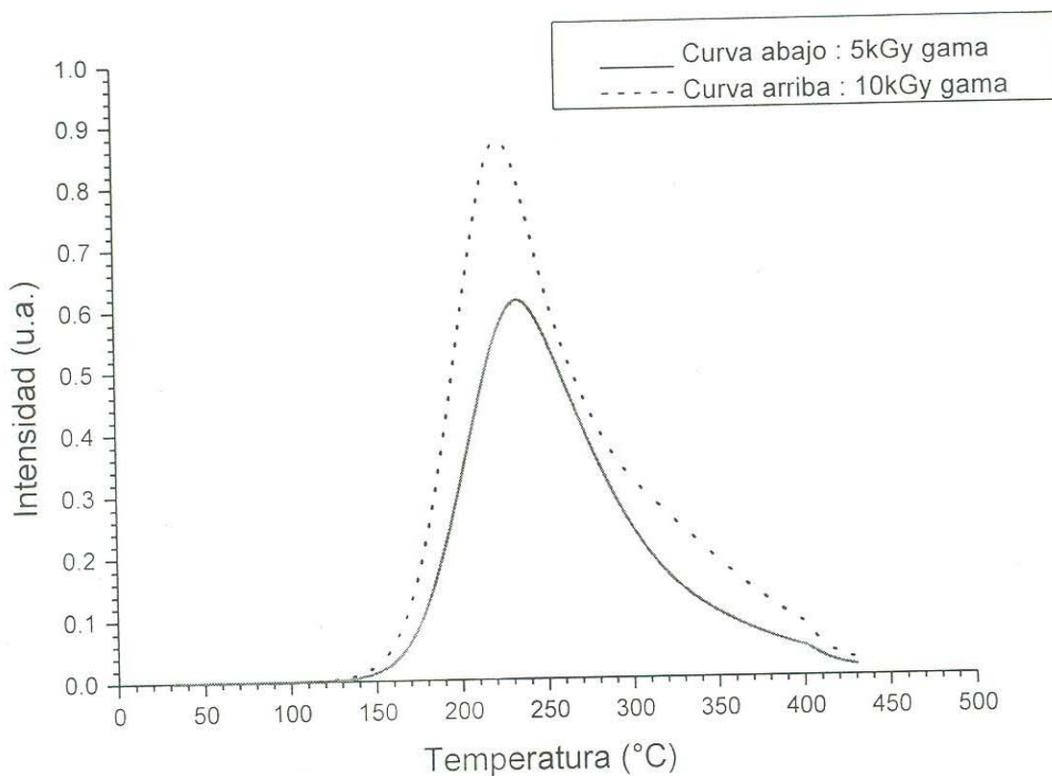


Figura 5.1 Curvas de TL de polvos de polimineral a dosis de 5kGy y 10kGy gama. La muestra se midió aproximadamente 24 meses después de la irradiación.

Este comportamiento con respecto a la dosis es normal y está en acuerdo al obtenido por T. Calderón et al (1994) [4] en polvos de polimineral de diferentes hierbas, especias y condimentos, donde se observa también una intensidad de TL mayor a medida que se aumenta la dosis de irradiación en las muestras. Se aprecia en la Figura 5.1 la curva de TL de la muestra irradiada a 10 kGy de radiación gamma tiene una señal de TL más intensa que la correspondiente a 5 kGy de radiación gamma. Resaltamos que la muestra se midió aproximadamente 24 meses después de la irradiación lo cual indica que los electrones atrapados en los estados o trampas metaestables son térmicamente muy estables y poco afectados por condiciones luminiscentes ambientales. Del análisis de difracción de rayos X (DRX) se encontró que la

fracción polimineral de la muestra es abundante en cuarzo y en menor cantidad en feldespatos y arcilla; lo cual indicaría que la emisión de luz de estos minerales se debe principalmente al cuarzo. La posición de temperatura del pico de TL para la muestra irradiada a 5 kGy de radiación gamma se encuentra en  $T_{p1} = 234 \text{ }^{\circ}\text{C}$  y tiene una intensidad de TL de 0.6 unidades en una escala arbitraria (u.a.). Por otro lado, observamos también que la posición de temperatura del pico de TL para la muestra irradiada a 10 kGy de radiación gamma es  $T_{p2} = 224 \text{ }^{\circ}\text{C}$  con una intensidad de TL de 0.88 u.a.. Se puede apreciar la existencia de otro pico de TL en  $T_{p3} = 320 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . La posición de temperatura del pico de TL ( $T_{p1}$ ) para la curva de TL irradiada a 5 kGy está recorrida en aproximadamente  $10 \text{ }^{\circ}\text{C}$  con respecto del pico de TL ( $T_{p2}$ ) de la curva irradiada a 10 kGy. La diferencia en la intensidad integrada de la curva de TL (área bajo la curva) es función de la dosis absorbida.

En la Figura 5.2 observamos la curva de TL de la muestra de polimineral irradiada a 5 kGy de radiación gamma. La TL se midió aproximadamente 24 meses después de la irradiación. Posteriormente se re-irradió otra película de polimineral con luz blanca durante 20 segundos, para obtener el efecto de 5 kGy de radiación gamma + luz blanca y se obtiene la TL inmediatamente después de la irradiación. La gráfica está normalizada los datos en el eje Y han sido divididos por  $24 \times 10^4$  como un valor máximo conveniente.

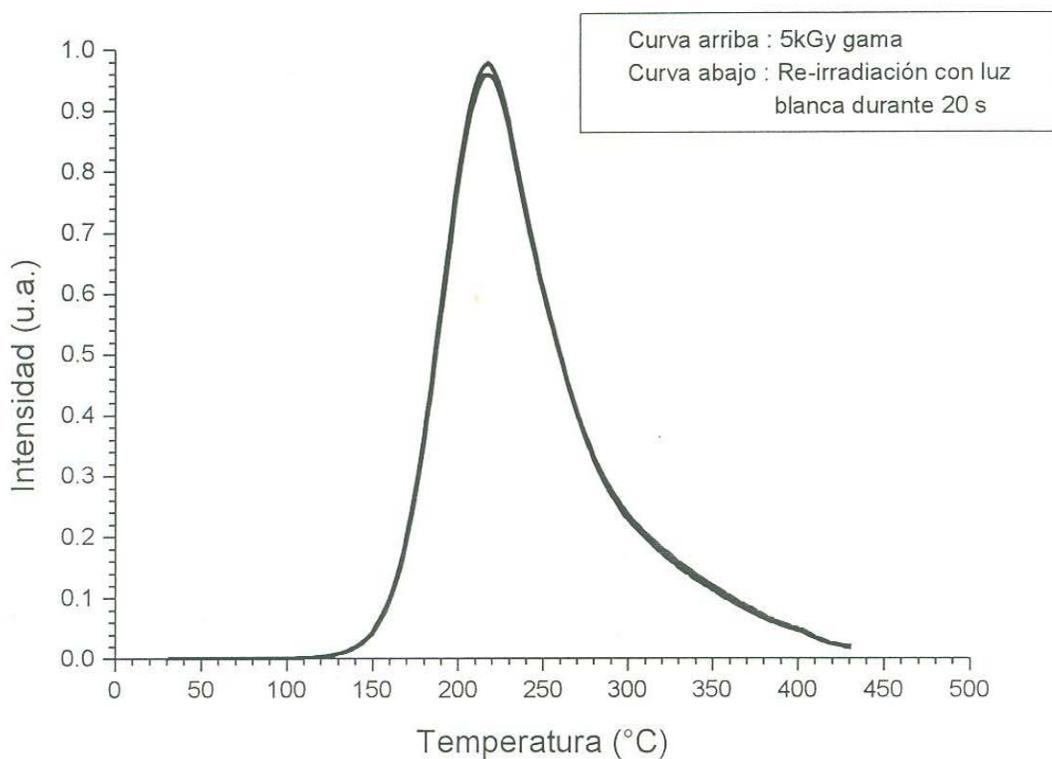


Figura 5.2 Arriba : TL de película de polimineral a 5kGy gama y abajo : TL de película de polimineral a 5kGy gama + 20 segundos de luz blanca.

Se observa que existe muy poca pérdida de la señal de TL expuesta a la luz blanca, lo cual posiblemente indica que la luz ambiental no produce efectos de blanqueo óptico de la señal de TL. La posición del pico de TL para la película de polimineral expuesta a radiación gamma concuerda con la lectura de TL de la muestra sujeta al proceso de re-irradiación con luz blanca. En concreto, la intensidad de emisión de luz TL son muy similares, lo cual indica que la exposición a luz blanca de la muestra no afecta en forma decisiva la intensidad de TL de una muestra previamente irradiada. Físicamente significa que la luz blanca no produce efecto considerable ni tampoco transiciones de recombinación luminiscente. Tal vez sería importante re-irradiar a la muestra con luz blanca durante un tiempo mayor al cual lo hicimos de  $t = 20$  segundos

para poder asegurar lo anterior de forma más evidente.

Es importante señalar que aún después de 24 meses de la irradiación con gammas se presenta aún una muy buena señal de TL de la muestra. Por otro lado, se observa que se obtiene una mayor respuesta de TL en polvos de polimineral que en la película irradiada a 5 kGy de radiación gamma, posiblemente debido a que hay mayor cantidad en polvo que en la película.

En la Figura 5.3 la evolución de la curva de TL a distintos tiempos de re-irradiación con luz ultravioleta (uv) de la película de polimineral. Los datos obtenidos en el eje Y para la curva de TL de la película de polimineral a una re-irradiación de  $t = 1$  minuto han sido multiplicados por un factor de 10; debido a que la intensidad de emisión es muy pequeña comparada a la intensidad de emisión de la muestra expuesta a ultravioleta durante 30 minutos. Además, la gráfica (Figura 5.3) esta normalizada y los datos originales en el eje vertical han sido divididos por  $13 \times 10^4$ .

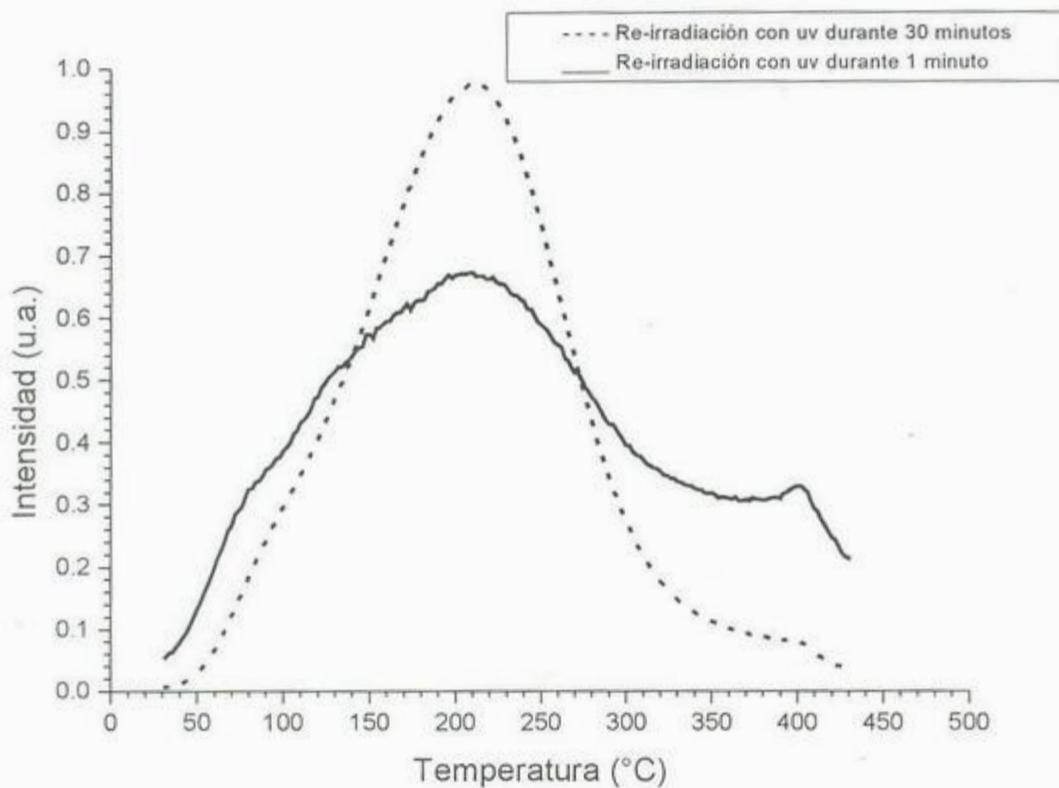


Figura 5.3 Evolución de TL de la película de polimineral re-irradiada con uv

La Figura 5.3 muestra el efecto de re-irradiar una película de polimineral, irradiada originalmente con 5 kGy de radiación  $\gamma$  con luz uv durante 60 segundos y 1800 segundos. Es importante mencionar que en los experimentos con ultravioleta, primero se midió la curva de TL de la película irradiada a 5 kGy de radiación gamma y posteriormente se re-irradió con uv ( $t = 1$  minuto) y luego se midió la curva de brillo. Por otro lado, se tomó la lectura de curva de TL de otra película de polimineral irradiada a 5 kGy de radiación gamma, y después se re-irradió con uv ( $t = 30$  minutos); así se midió la curva de brillo.

Es evidente que se generan daños en la muestra, y que afectan principalmente a los feldespatos en la TL medida casi inmediatamente después de la irradiación; puesto que el pico de TL alrededor de 200 °C es debido a la

luminiscencia del cuarzo. La muestra re-irradiada con uv durante 1 minuto tiene un pico de TL en  $T_{p1} = 210$  °C. Sin embargo, existe otro pico de TL en  $T_{p2} = 100$  °C apenas perceptible, algo que no observamos en las curvas de TL irradiadas con gammas y expuestas a luz visible, la intensidad de emisión de luz es aproximadamente 8 500 u.a.. Para la muestra expuesta a radiación ultravioleta durante 30 minutos la intensidad de emisión de luz es alrededor de 130 000 u.a. Recordemos que la fracción polimineral contiene cuarzo en su mayor parte y en cantidades menores feldespatos y arcilla; las emisiones de los feldespatos son generalmente a alta temperatura y las emisiones del cuarzo son a temperatura abajo de la temperatura ambiente y a alta temperatura. Es más estable la señal de TL del cuarzo que la señal de TL del feldespato. Se encuentran resultados diferentes a los obtenidos con las muestras irradiadas con gammas puesto que la radiación uv tiene una longitud de onda mayor y es menos energética que la radiación gamma.

Se realizó un experimento con radiación beta, usando una película de polimineral irradiada con 5 kGy de radiación gamma. Al obtener la TL de la muestra después de la exposición a radiación  $\beta$  ( $t = 30$  minutos) no se observó emisión de luz, posteriormente se re-irradió la muestra con betas durante 1 hora, luego se midió la curva de brillo y no se observó emisión de luz. Se compararon los resultados con la luz TL de la plancheta sin muestra. Las dosis de radiación beta provienen de una fuente de  $^{90}\text{Sr}$  las cuales son muy bajas comparadas con las radiaciones de los rayos X y radiación uv. Estas emisiones son mucho más penetrantes que las  $\beta$  (daño superficial). Lo que indica que la radiación beta no es capaz de generar daño considerable en la muestra, es decir, este tipo de radiación no produce electrones atrapados para que ocurra el fenómeno de TL.

La Figura 5.4 presenta la evolución de TL a distintos tiempos de re-irradiación con rayos X de la película de polimineral. En donde los datos en la película de polimineral expuesta a rayos X en un  $t = 10$  minutos en el eje Y han sido multiplicados por un factor de 10; debido a que la intensidad de emisión de la muestra es muy pequeña comparada a la intensidad de emisión para la muestra expuesta a rayos X durante  $t = 75$  minutos. Además la gráfica de la Figura 5.4 está normalizada, los datos en el eje Y han sido divididos entre  $16 \times 10^3$ . En el experimento anterior (Figura 5.4) primero se midió la curva de TL de la muestra irradiada a 5 kGy de radiación gamma y posteriormente se re-irradió con rayos X ( $t = 10$  minutos) y luego se midió la curva de brillo. Por otro lado, con otra película de polimineral irradiada con radiación gamma de 5 kGy es expuesta a rayos X durante 75 minutos, para después obtener la curva de brillo de la muestra, es decir, 5 kGy + rx ( $t = 75$  minutos) + TL. La muestra se torna obscura, probablemente debido a los centros de color creados.

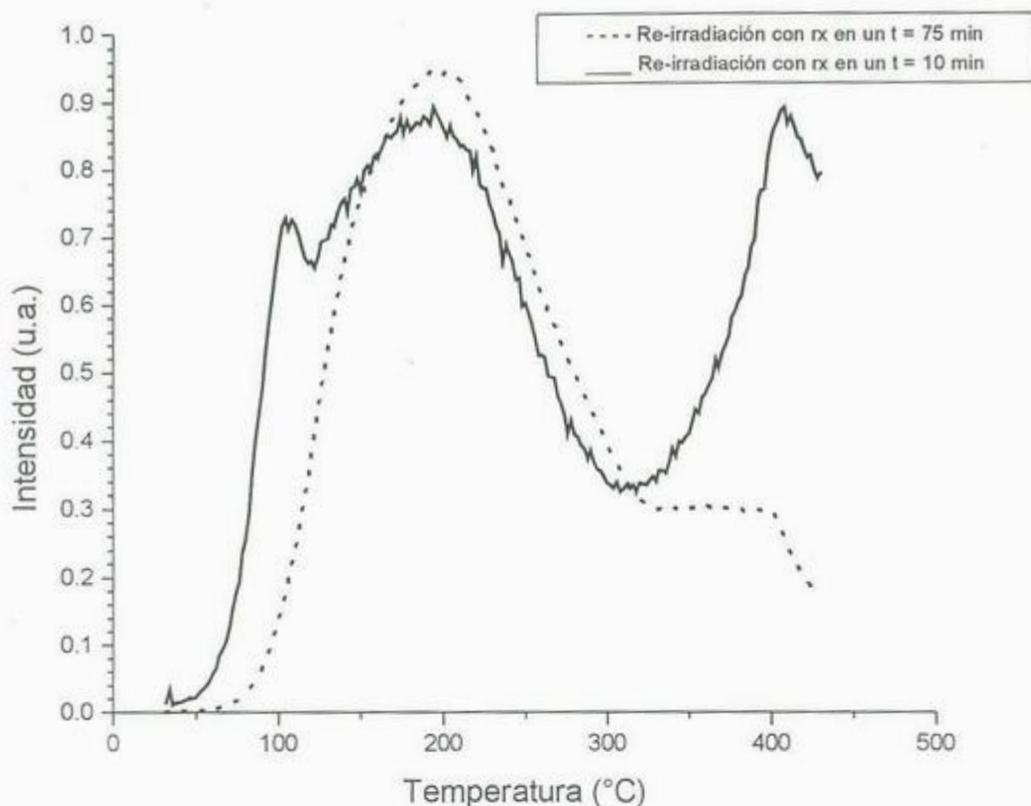


Figura 5.4 Evolución en la TL de la película de polimineral re-irradiada con rx.

La muestra re-irradiada con rayos -x durante 10 minutos, se alcanza a apreciar los 2 picos de TL que se obtienen con luz ultravioleta, a bajos tiempos de irradiación podemos observar la posición de temperatura de pico de TL en  $T_{p2} = 104 \text{ }^{\circ}\text{C}$  y una posición de temperatura de pico de TL en  $T_{p1} = 194 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . La luz TL es alrededor de 1 400 u.a.. La muestra re-irradiada con rayos -x durante 75 minutos tiene sólo una posición de temperatura de pico de TL en  $T_{p1} = 196 \text{ }^{\circ}\text{C}$  y disminuye  $T_{p2} = 104 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . La intensidad de emisión de luz es aproximadamente 15 000 u.a.. Las mediciones se hicieron casi inmediatamente después de la re-irradiación con rayos -x.

La intensidad de termoluminiscencia de cuarzo irradiado con gamma presenta trampas de electrón típicas del mineral [14]. Las características son:

110 °C (TL) tiene un pico de TL en ~ 100 °C. La correspondiente señal de TL observada empíricamente en cuarzo (el pico de TL en 110 °C) ha sido descrito en muchas publicaciones [14]. La posición precisa del pico varía entre las muestras y está generalmente dentro del rango de 90-120 °C. Sin embargo, es común en la práctica, el pico, en este rango se refiere como el pico de TL en 110 °C. 230 °C (TL) es de estabilidad media, se observa un pico de TL en ~ 230 °C. En algunas muestras, la magnitud de la intensidad de TL es menor que en ~ 110 °C y 330 °C. ~ 330°C (TL), los picos de TL en ~ 330°C; también se presentan en luminiscencia ópticamente estimulada (LOE).

### 5.3 Termoluminiscencia en 3D de la fracción polimineral

Las mediciones en 3D, de intensidad de TL contra temperatura y longitud de onda, de la muestra irradiada con gammas se llevaron a cabo transcurridos aproximadamente 24 meses después de la irradiación. La dosis de radiación  $\gamma$  aplicada para el análisis es de 10 kGy. Se trabajó sólo con esta dosis de radiación debido a la escasez de muestras (fracción polimineral). Debido a que se extravió, no contamos con la curva de TL o espectro de emisión de TL del Chile Colorado en forma natural sin irradiar. La termoluminiscencia natural es debida al fondo de radiación y a la posible presencia de isótopos de vida corta en caso de existir contenidos en el alimento, además de los efectos de blanqueo o irradiación ambientales sobre la muestra. El fondo de radiación es alrededor de  $100-120 \frac{nGy}{h} = D_{N(natural)}$ . El caso es que en 24 meses una sustancia adquiere aproximadamente una dosis de radiación igual a  $D_{estimada} = 2.07 \times 10^{-3} Gy$ , la dosis estimada es  $D_{estimada} \approx 2 mGy$  por lo que en función de las dosis reales utilizadas que son del orden de  $kGy = 10^3 Gy$  la  $D_{estimada}$  es despreciable y no estuvo expuesta a una dosis significativa debida al fondo de radiación. De esta manera, se puede discriminar de forma cualitativa sobre si

una muestra fue sometida a irradiación o no. Es importante mencionar que, a pesar de no tener una TLN de muestra testigo sin irradiar esta se puede despreciar. Calderón T. [4] ha demostrado en experimentos con hierbas y especias similares al nuestro, que la TLN adquirida por una especia en particular sin irradiar es realmente muy pequeña comparada con la dosis de 1-15 kGy. Por otro lado, del estudio de la TL-3D de muestras irradiadas proporcionan las longitudes de onda de emisión de los principales minerales presentes en el alimento y permiten la comparación con estudios de TL de materiales que contengan en forma natural a dichos minerales previamente irradiados. Cabe recordar que la muestra esta formada principalmente de cuarzo y algunas trazas de minerales de feldespatos y arcilla. Así que la luminiscencia de la muestra se debe a los minerales. Para el cuarzo [9], Matternan et al (1975) observaron sólo un pico de emisión gaussiano en 380 nm para una curva de TL a  $-88.15^{\circ}\text{C}$  de cuarzo irradiado con  $\gamma$ , mientras que se ha observado una emisión en 450 nm para una curva de TL dentro del rango de temperaturas de  $-158.15$ - $(-128.15^{\circ}\text{C})$ . Además de una emisión en 380 nm para diversos picos en  $-128.15^{\circ}\text{C}$  y  $-3.15^{\circ}\text{C}$  en diferentes clases de cuarzo cristalino. Los resultados de luminiscencia se obtuvieron en muestras irradiadas por abajo de la temperatura ambiente. Además a altas temperaturas Durrani et al observaron luminiscencia de picos de TL en aproximadamente 450-470 nm en alrededor de  $239.85$  y  $419.85^{\circ}\text{C}$ . Bailey et al [14] asocian la emisión  $\sim 380$  nm, al pico de TL en  $110^{\circ}\text{C}$ ; no obstante, reconocen otras emisiones en  $\sim 420$  nm y  $\sim 460$  nm en cuarzo irradiado con gamma. Los feldespatos tienen una emisión predominante en 400 nm.

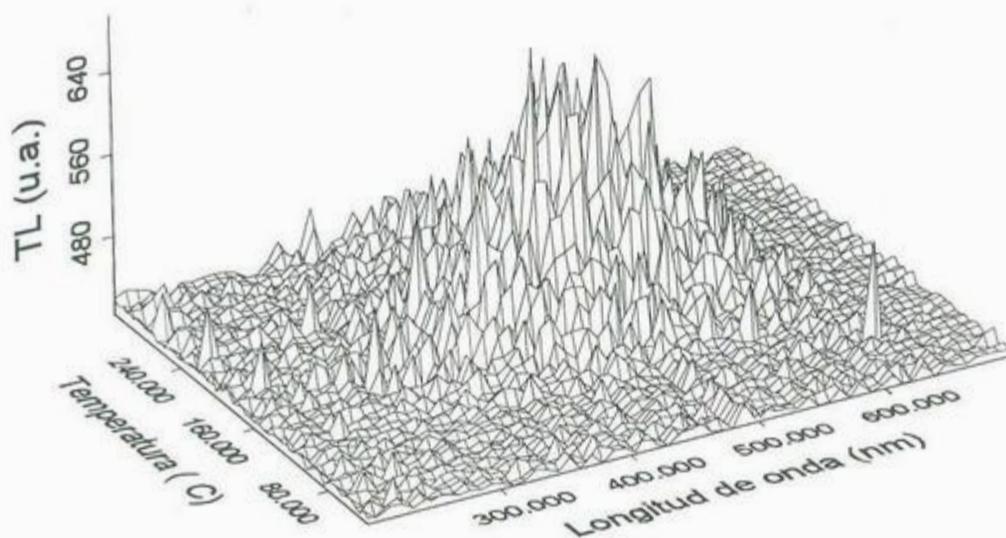


Figura 5.5 Termoluminiscencia 3D correspondiente a la película de polimineral de la muestra irradiada a 10 kGy de radiación gama.

De los resultados experimentales encontrados para el chile colorado irradiado a 10 kGy de radiación  $\gamma$  de una película de polimineral observamos emisiones de TL en alrededor de longitudes de onda de 325, 450 y 560 nm en el rango de temperatura de 160-320 °C como se aprecia en la Figura 5.5 .

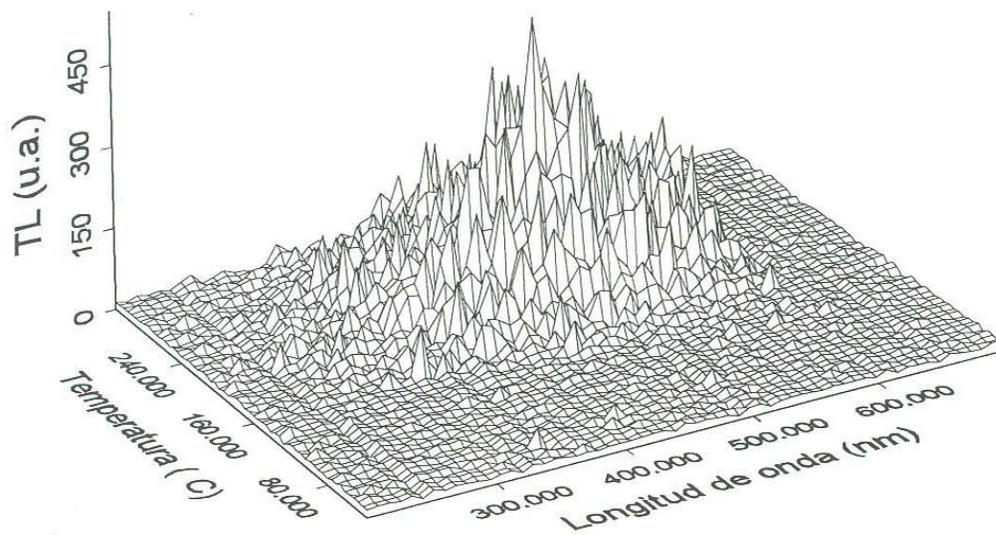


Figura 5.6 Termoluminiscencia 3D correspondiente a polvos de polimineral de la muestra irradiada a 10 kGy de radiación gama.

Por otro lado para la misma muestra irradiada a 10 kGy de radiación  $\gamma$  pero en polvo de polimineral observamos emisiones de TL en longitudes de onda de 590, 445, 360 y en 320 nm apenas perceptible en el rango de temperatura de 160-320 °C como se aprecia en la Figura 5.6 .

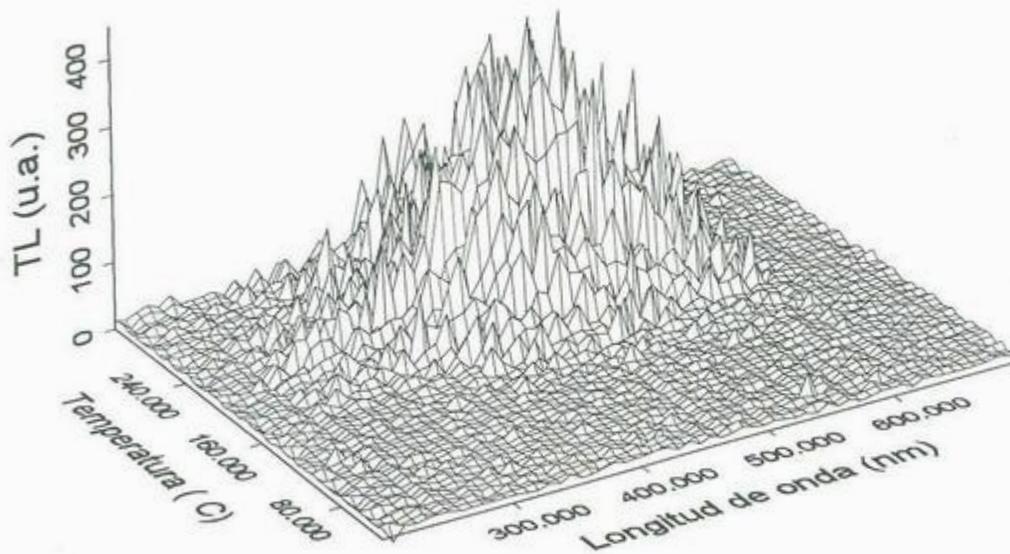


Figura 5.7 Termoluminiscencia 3D correspondiente a polvos de polimineral en mayor cantidad de la muestra irradiada a 10 kGy de radiación gama.

Además, se realizó un experimento en donde se coloca una muestra de polvo de polimineral pero en mayor cantidad (algunos miligramos) Figura 5.7 para observar si hay un cambio en la respuesta de TL y así encontramos emisiones de TL en 360, 450, y 540 nm respectivamente en el rango de temperatura de 150-300 °C. No se observó un cambio apreciable. Para obtener una mejor visualización de las emisiones en longitud de onda (nm) de la muestra irradiada con gamma, se hacen cortes de temperatura en 106 °C, 200 °C, 231°C y 302 °C; como se aprecia en las Figuras 5.8-5.10 respectivamente.

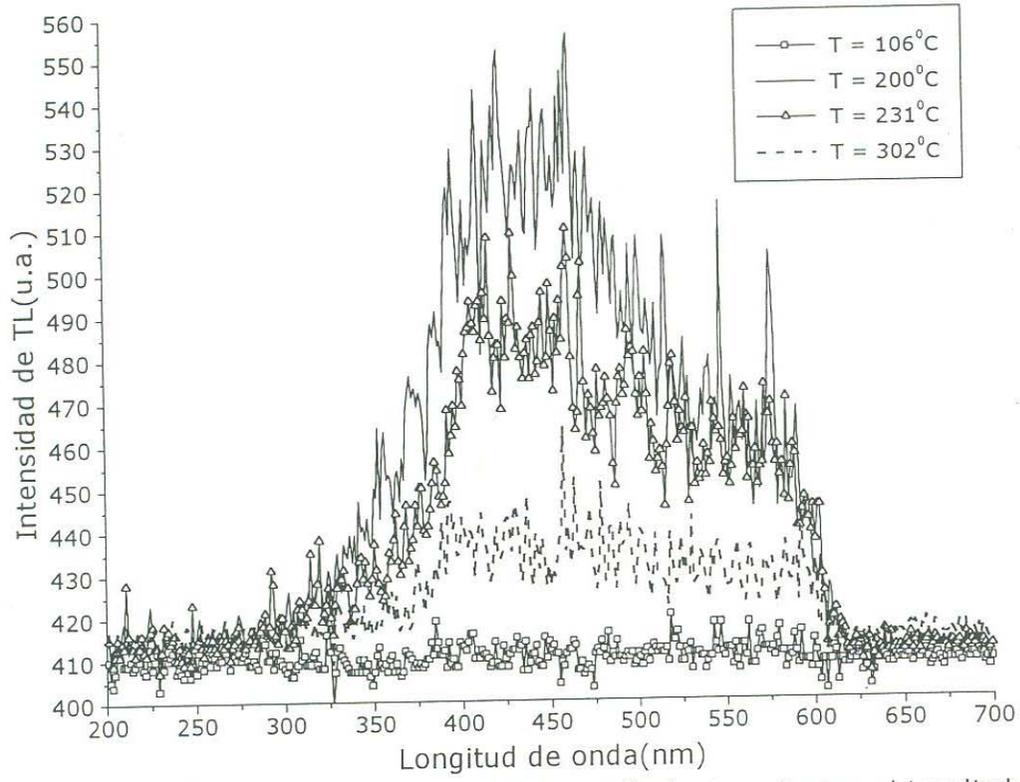


Figura 5.8 Cortes de temperatura de la película de polimineral irradiada a 10 kGy de radiación gamma.

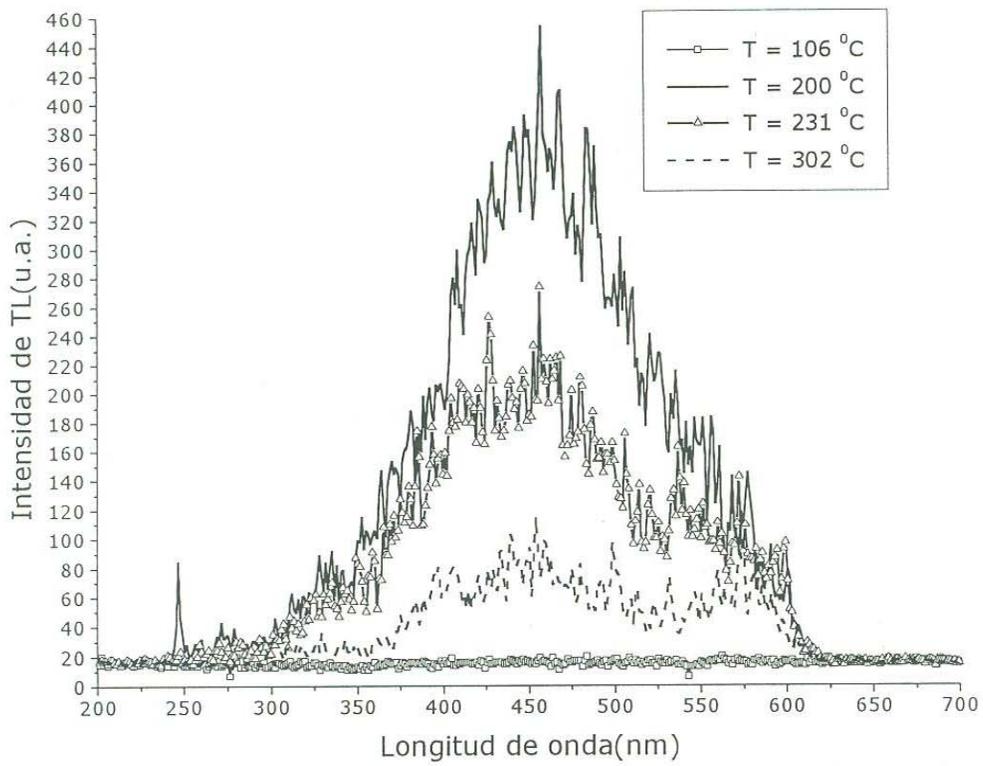


Figura 5.9 Cortes de temperatura de polvos de polimineral irradiado a 10 kGy de radiación gamma.

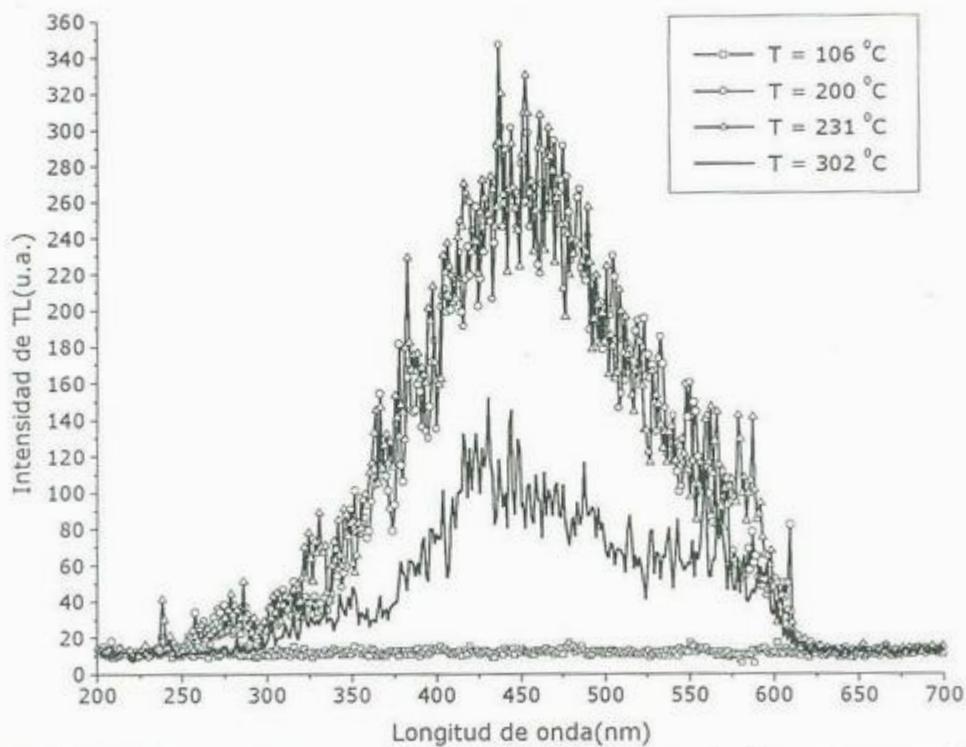


Figura 5.10 Cortes de temperatura de polvos de polimineral en mayor cantidad de la muestra irradiada a 10 kGy de radiación gamma.

En general es posible del análisis de las curvas de brillo obtener la energía de activación,  $E$ , y el correspondiente factor de frecuencia  $s$  de las  $n$  trampas de electrón en el Modelo de Randall-Wilkins. De la Ecuación 2.12 en el Modelo de Randall-Wilkins y la Ecuación 2.14 el Método de levantamiento inicial aplicado a las curvas de TL de 5 y 10 kGy gamma en polvos de polimineral Figura 5.1. obtenemos la Figura 5.11. Para 5 kGy gamma el rango de temperatura es de 104-180°C y en 10 kGy gamma es 106-176 °C.

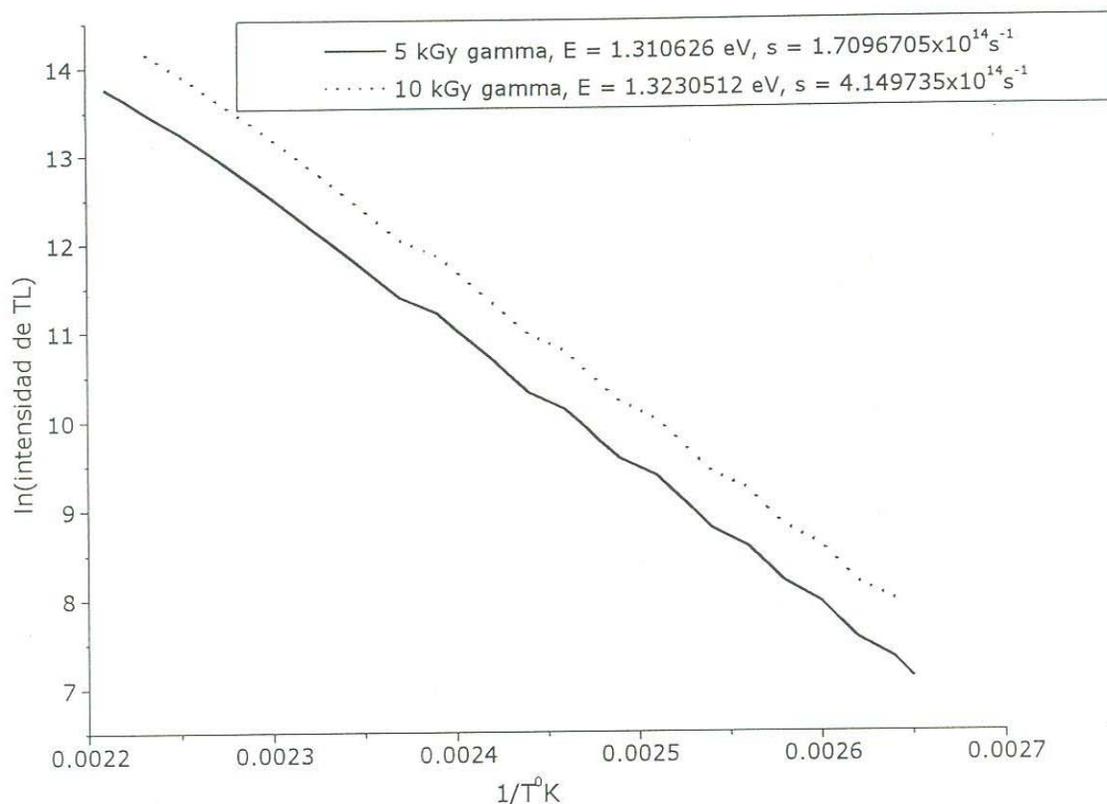


Figura 5.11 Método de levantamiento inicial

Los valores de la energía de activación del pico de TL situado alrededor de 230 °C (TL) reportados [14] para cuarzo irradiado con gamma de 0.01 kGy y el correspondiente factor de frecuencia son respectivamente,  $E = 1.55$  eV y  $s = 5 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ . Sin embargo, para radiación no-ionizante ultravioleta Figura 5.3 en la curva de brillo de la película de polimineral re-irradiada con uv durante 30 minutos, el rango de temperatura es 92-180 °C; los parámetros encontrados son  $E = 0.2003892$  eV y  $s = 340.49603 \text{ s}^{-1}$ .

El análisis de la señal de termoluminiscencia natural procedente de minerales extraídos de hierbas, especias, y condimentos indica picos en la curva de brillo en alrededor de 300-400 °C [3,4]. La posición de los picos de temperatura e intensidad de luminiscencia depende de la fracción polimineral

del alimento, se caracteriza por 2 picos; alrededor de 300-330 °C y 380-400 °C.

En muestras irradiadas se localizan 2 picos de temperatura en la zona de 200-400 °C, aproximadamente en 225-250 °C y 270-318 °C. Minerales de la calcita y feldespato son los que tienen una mayor luminiscencia. El cuarzo y el feldespato son minerales que presentan una respuesta lineal con la dosis y no tienen decaimiento anómalo, decaimiento de la señal sin explicación aparente. Pero, el cuarzo no es buen dosímetro puesto que es fácil de blanquear ópticamente. La luminiscencia del cuarzo ocurre por abajo de la temperatura ambiente y a altas temperaturas. El cuarzo irradiado con radiación gamma [3] tiene picos de TL en 315, 360 y 415 °C. Aunque, también se ha detectado luminiscencia para cuarzo irradiado en 100, 150 y 200 °C. El pico de TL estable en alrededor de 200 °C es debido a la luminiscencia emitida por el cuarzo. Además, el pico de TL localizado en aproximadamente 100 °C; no aparece en la curva de termoluminiscencia natural y se obtiene en el laboratorio a temperatura ambiente re-irradiando la muestra. Los feldespatos son minerales considerados como buenos dosímetros debido a una excelente respuesta en la señal de luminiscencia. La irradiación gamma [3] sitúa picos de TL en 280, 298 y 364 °C. Las longitudes de onda de emisión de la muestra estudiada correspondientes a emisiones en alrededor de 300 nm son asociadas a la presencia de feldespatos; y aquellas emisiones en alrededor de 450, y 560 nm a cuarzo y feldespato; debido a la naturaleza de las emisiones reportadas por otros autores [9,14] referidas a cuarzo y a feldespato.

## Capítulo 6. Conclusiones

De los resultados experimentales encontrados para la detección de chile colorado irradiado hemos encontrado que:

1.- El método empleado para la extracción de sustancias poliminerales, con características termoluminiscentes, contenidas en forma natural en hierbas, especias y condimentos, se desarrolló con éxito para el caso del chile colorado puesto que se logró detectar intensidad de TL para una muestra previamente irradiada.

2.- No fue posible hacer una comparación cualitativa, debido a la termoluminiscencia natural de una muestra equivalente sin irradiar. Lo que permitirá discriminar si la muestra fue irradiada o no. Sin embargo, la dosis natural estimada aproximadamente en 24 meses para una sustancia es  $D_{\text{estimada}} \approx 2 \text{ mGy}$ . Además, ha sido observado que la dosis de TLN de una especia y hierba es despreciable comparada con muestras irradiadas a 1-15 kGy.

3.- El análisis de la composición mineralógica de la muestra irradiada permite encontrar los minerales que constituyen la fracción polimineral. En muestras irradiadas de hierbas, especias y condimentos existen bandas caracterizadas en el espectro de emisión y la falta de estas bandas en muestras que no han recibido radiación ionizante. Cada mineral irradiado o no tiene una banda caracterizada en el espectro de emisión.

4.- En el caso de la respuesta de TL para las muestras irradiadas con radiación gamma de 5 y 10 kGy, se encontró que es proporcional a la dosis absorbida. Lo anterior en acuerdo con estudios de Calderón et al (1994).

5.- Se observaron cambios de TL respecto a la exposición de distintas

radiaciones como rayos X, radiación ultravioleta y rayos  $\beta$  . Resalta el hecho de que la luz blanca podría no alterar en forma decisiva la señal de TL de la muestra. Esto es importante porque es un factor de las condiciones en anaquel del producto. Por otro lado, de las exposiciones a radiación ultravioleta y rayos X indican que la señal de TL del cuarzo es más estable y corresponde a emisiones a altas temperaturas en la muestra; mientras que las emisiones de los feldespatos son menos estables.

Para continuar con este trabajo de investigación lo que se tendría que realizar es lo siguiente:

1.- La determinación experimental de la dosis retrospectiva a la que fue expuesto el alimento, es decir, necesitamos una evolución más extensa de la respuesta de TL contra la dosis de irradiación.

2.- Estar en la posibilidad de aplicar un método de separación de los minerales que componen la fracción polimineral como un todo y así hacer estudios de éstos minerales particulares respecto a la señal de TL.

3.- Hacer un estudio más extenso del efecto de los diferentes tipos de radiaciones sobre la respuesta en la señal de TL de la muestra, en diferentes tipos de condiciones; obscuridad parcial, obscuridad total, tiempo de exposición de la muestra a la radiación ionizante y no ionizante del tipo ultravioleta.

4.- Distinguir el tipo de radiación a la cual fue sometida la muestra .

5.- Decaimiento de la señal de TL con el tiempo de irradiación de la muestra.

6.- Interpretación física de los resultados en base a la naturaleza de los procesos luminiscentes, es decir, ¿Qué tipo de centro de recombinación es el

responsable de la emisión luminiscente?

7.- La cuantificación de la dosis retrospectiva en términos de la descripción de la dosimetría en la respuesta del cuarzo.

Repercusiones en la irradiación de alimentos en México:

1.- Proveer de un método de preservación alimenticia económico y confiable; lo que tendría como consecuencia a futuro una reducción considerable de los precios de los productos.

2.- Los productos alimenticios llegarían a lugares inhóspitos en condiciones favorables para su ingesta y a un mayor número de población.

## BIBLIOGRAFÍA:

[1].- Calderón T., Correcher V., Millán A., Beneitez P., Rendell H.M., Larsson M., Townsend P. D., and Wood R. A. New data on thermoluminescence of inorganic dust from herbs and spices. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 28, (1995), pp. 415-423.

[2].- Disponible: <http://www.inin.mx/>

[3].- Urbina F., M. Tesis de doctorado en ciencias químicas: Dosimetría retrospectiva en alimentos: hierbas, especias y condimentos. Universidad Autónoma de Madrid, España. 1998.

[4].- Calderón T. La irradiación de alimentos. (1994) Serie McGraw-Hill de Divulgación Científica, España.

[5].- Disponible: <http://www.food-irradiation.com.mx>

[6].- Urbina M., Millán A., Beneitez P., Calderón T. Minerales potencialmente útiles para el cálculo de dosimetrías retrospectivas en alimentos. *Alimentaria*, 283, (1997), pp. 53-60.

[7].- Dekker Adrianus J. *Solid state physics*.

[8].- Castañeda M., B. Tesis de licenciatura en física: Obtención de un nuevo material termoluminiscente con respuesta selectiva en la región actínica, a partir de  $KCl_{1-x}Br_x: Eu^{2+}$ . Universidad de Sonora, México. 1995.

[9].- McKeever S.W.S. *Thermoluminescence of solids*. (1985) Cambridge Solid State Science Series.

[10].- Urbina M., Beneitez P., Millán A., Calderón T. El uso de la termoluminiscencia de la calcita para la determinación de la dosis de radiación gamma de alimentos previamente irradiados. *Food science and technology international*, 2, (1996), pp. 249-254.

[11].- Beneitez P., Correcher V., Millán A., Calderón T. Thermoluminescence analysis for testing the irradiation of spices. Journal of radionalytical and nuclear chemistry, 185,2, (1994), pp. 401-410.

[12].- Calderón T., Rendell H. M., Beneitez P., Townsend P. D., Millán A., Wood R. Thermoluminescence spectra of inorganic dust from irradiated herbs and spices. J. Food Sci. 59, 5, (1994), pp. 1070-1071.

[13].- Comercial application of food irradiation in Mexico FAO/IAEA. Mission report. 1993, Going T., Farrar IV. H.

[14].- Bailey R.M. Towards a general kinetic model for optically and thermally stimulated luminescence of quartz. Radiation measurements, 33, (2001), pp. 17-45.