

CIENCIAS EXACTAS - #7

REVISTA

DE LAS JORNADAS DE
JÓVENES INVESTIGADORES

LA EDUCACIÓN Y LA CIENCIA
TRANSFORMAN REALIDADES



Asociación de Universidades
GRUPO MONTEVIDEO



UNIVERSIDAD
NACIONAL ✦
DE TUCUMÁN

Revista de las Jornadas de Jóvenes Investigadores
Eje Ciencias Exactas, Volúmen 7.

© 2025, Asociación de Universidades del Grupo Montevideo.

ISSN 3121-2182

Tucumán, Argentina. Noviembre de 2025.



**Asociación de Universidades
GRUPO MONTEVIDEO**



**UNIVERSIDAD
NACIONAL ✦
DE TUCUMÁN**

Contenido

Modelos de localización para instalaciones de emergencia ante inundaciones en Asunción y el Departamento Central mediante programación matemática.....5 <i>Brenda Barrientos</i>	5
UniMaC: um aplicativo para análise clássica de eventos extremos máximos.....18 <i>Laura Rocha</i>	18
NADES como plataforma verde para la recuperación de pigmentos bioactivos desde <i>Pseudogymnoascus verrucosus</i> FAE27.....38 <i>Elisa Peromarta</i>	38
Detección de Regiones en Imágenes SAR usando el método SIFT y la Distribución G ₀58 <i>Natalia Caroli</i>	58
Análisis de la relación entre la Tasa de deserción escolar y el Índice de pobreza multidimensional en Paraguay utilizando aprendizaje automático.....68 <i>Diego Insfrán</i>	68
Impacto de la Inteligencia Artificial y las Nuevas Tecnologías en los negocios, la contabilidad y la auditoría de Iberoamérica.....82 <i>Ana Luz Reinoso</i>	82
Estimación dinámica del precio de la yerba mate en Paraguay con redes neuronales artificiales.....101 <i>Fabiola Fernández</i>	101
Modificación del aislado de proteína de suero con cloruro de cetilpiridinio: efectos sobre la termoplasticidad y potencial para mezclas de polímeros sostenibles.....112 <i>Jhenifer Lopes</i>	112
Estudio de las propiedades biofuncionales de extractos naturales obtenidos a partir del subproducto de levaduras de diferentes estilos de cerveza.....126 <i>Haziel Prono</i>	126
Sistemas modelos compuestos por emulsiones gelificadas basadas en proteínas de lentejas para el desarrollo de sustitutos cárnicos.....141 <i>Paula Lopez</i>	141
Biopelículas bacterianas: clave para la biolixiviación de metales pesados en sedimentos del río Reconquista.....160 <i>Mariano Medina</i>	160

Síntesis y análisis cinético de la obtención de ácido levulínico a partir de bagazo de caña de azúcar de la provincia de Tucumán.....179
Mariana Barrios

Evaluación de la captura de disprosio mediante carbón activado producido a partir de coronta de maíz y residuos de uva.....188
Katrinna Pasten

Optimización del diagnóstico temprano del Cáncer Cervicouterino mediante modelos de inteligencia artificial explicable (XIA) para la segmentación y clasificación de células cervicales mediante imágenes de citología en base líquida.....208
Mariangel Rodriguez

31.- Tecnologías de la información y comunicación

Modelos de localización para instalaciones de emergencia ante inundaciones en Asunción y el Departamento Central mediante programación matemática

Autor: Barrientos Cañete, Brenda Carolina; email: brenbarrien@fpuna.edu.py

Co-autor(es): Cardozo Giménez, Romina ; email: rominacardozog68@fpuna.edu.py;

Saldivar Patiño, Tadeo Roman; email: tadeosaldivar2@gmail.com

Orientador/a: López de Recalde, María Margarita; email: mlopez@pol.una.py; Recalde

Ramírez, Jorge Luis; email: jrecalde@pol.una.py

Facultad Politécnica, Universidad Nacional de Asunción

Resumen

Las inundaciones fluviales recurrentes en Asunción y el Departamento Central desplazan a miles de personas y exigen una respuesta humanitaria ágil y eficiente. En este trabajo se formuló y se resolvió dos modelos de localización clásicos, Cobertura de Conjuntos (SCLP) y Máxima Cobertura (MCLP), para determinar la ubicación óptima de instalaciones temporales (albergues o puestos de asistencia) que garanticen la atención de la población afectada. Se modelaron 62 barrios vulnerables (368 660 habitantes) como nodos de demanda y 52 sitios candidatos identificados a partir de albergues y centros de salud utilizados en emergencias previas. Las distancias reales entre nodos se estimaron con datos geográficos censales (centroides) y la librería *geopy*. Los modelos, codificados en Python, utilizando el módulo de optimización Gurobi, se evaluaron con radios de cobertura entre 1 y 10 km. Con un radio de 9 km, el modelo MCLP cubre el 99,99 % de la población con solo 4 instalaciones y alcanza la cobertura total (100 %) con 5 instalaciones, mientras que el SCLP también logra cobertura total con 5 instalaciones. En cambio, con 8 km el MCLP necesita 5 instalaciones para cubrir el 99,3 % de la demanda y el SCLP resulta inviable dentro de ese radio. Estos hallazgos demuestran que la configuración de 5 instalaciones a 9 km optimiza la cobertura, y que el MCLP ofrece alternativas casi óptimas con menos recursos cuando existen limitaciones logísticas. Los resultados respaldan la adopción de modelos de localización en la planificación de albergues de emergencia, mejorando la eficiencia operativa y la equidad en la asistencia. Futuros trabajos deberían incorporar costos, capacidades y restricciones temporales para robustecer la toma de decisiones.

Palabras claves: logística humanitaria, modelos de localización, inundaciones, programación lineal entera mixta, optimización.

Introducción

En los últimos años, Paraguay ha experimentado una creciente vulnerabilidad frente a fenómenos naturales extremos, siendo las inundaciones uno de los desastres más frecuentes que afectan especialmente a la ciudad de Asunción y al Departamento Central. Estos eventos provocan desplazamientos masivos de personas, pérdidas materiales significativas y la interrupción de servicios básicos, generando una necesidad urgente de respuestas organizadas y eficientes por parte del sistema de gestión de riesgos. Frente a esta realidad, la planificación anticipada de medidas como la distribución oportuna de ayuda humanitaria (como alimentos, agua potable y viviendas provisionales) constituye una herramienta clave para mitigar el impacto social de estas emergencias. Sin embargo, en muchos casos, la respuesta ante los desastres carece de una estructura estratégica basada en datos y en criterios de optimización de recursos. Este trabajo propone la comparación de modelos matemáticos de apoyo a la toma de decisiones para la planificación de acciones humanitarias en contextos de inundación. El enfoque se basa en la aplicación de herramientas de la

Investigación de Operaciones, con el fin de maximizar la cobertura de la demanda en las zonas afectadas y, al mismo tiempo, garantizar un uso eficiente de los recursos disponibles. La propuesta se enmarca en el área de la Ingeniería en Sistemas de Producción, contribuyendo con soluciones prácticas y sostenibles en situaciones de emergencia.



Figura 1: Desastres ocurridos en 2019
Fuente: Informe Mundial sobre Desastres de la Federación Internacional de la Cruz



Roja (IFRC, 2020)

Figura 2: Inundaciones en Asunción en el año 2019 debido a la crecida del río Paraguay

Esta propuesta se enmarca dentro del área de logística humanitaria. La logística

de la cadena de valor humanitaria se divide en tres etapas importantes con sus respectivas líneas de acción: preparación, respuesta y recuperación. La comunidad académica y sus grupos de investigación en todo el mundo están canalizando su potencial investigativo a la generación de soluciones que permitan mejorar los sistemas logísticos de las instituciones humanitarias, intensificando sus esfuerzos para desarrollar e implementar modelos y herramientas de prevención, mitigación y gestión del riesgo.

Objetivo General

Localizar instalaciones de emergencia ante desastres naturales, específicamente inundaciones, en Asunción y el departamento central.

Objetivos específicos

1. Determinar los parámetros relevantes para la localización de albergues de contingencia y distribución de recursos, considerando un escenario de desastre natural como caso de estudio.
2. Seleccionar modelos matemáticos que optimicen la localización de albergues y la asignación de recursos humanitarios ante situaciones de emergencia por inundaciones.
3. Codificar los modelos matemáticos seleccionados con un lenguaje de

programación para su resolución computacional.

4. Resolver los modelos matemáticos con un software de optimización.
5. Analizar los resultados arrojados por los modelos matemáticos resueltos.

Revisión Bibliográfica

La gestión eficiente ante desastres naturales, especialmente en contextos urbanos propensos a inundaciones, requiere herramientas que permitan optimizar la localización de instalaciones de emergencia. Diversos estudios han abordado este tipo de problemática utilizando modelos matemáticos como soporte para la toma de decisiones.

El modelo MCLP, introducido por Church y ReVelle (1974), maximiza el número de puntos de demanda cubiertos dentro de una distancia específica dado un número limitado de instalaciones. Este modelo considera las limitaciones de recursos, lo que lo hace más adecuado para escenarios con presupuestos o recursos logísticos limitados (Wang., 2016). Por el contrario, el modelo de problema de cobertura de conjunto de ubicaciones, determina el número mínimo de instalaciones de rescate necesarias para cubrir todos los puntos de demanda dentro de una distancia o tiempo máximo predefinido (Toregas et al., 1971). Este modelo sienta las bases para comprender los requisitos básicos de una red de

respuesta a emergencias eficaz, garantizando que cada punto de demanda esté al alcance de una instalación de rescate.

Montufar (2019) aplicó el modelo de Set Covering Location Problem (SCLP) para optimizar la relocalización de la Central de Abastos mediante centros de distribución. A partir de encuestas a la población sobre la distancia máxima deseada para el abastecimiento, el modelo determinó la ubicación óptima de CDs, garantizando cobertura eficiente con el menor número de instalaciones.

Guo (2021) evaluó el problema de la ubicación de las instalaciones de rescate de emergencia bajo la restricción de un cierto número de instalaciones, pero en entornos inciertos, mejorando la cobertura, pero limitada por las condiciones estáticas asumidas en el modelo. Djiba (2012) presentan un modelo de localización para mecánicos de emergencia en la red de transporte urbano de Dakar, basado en modelo de localización. El objetivo es, considerando las estadísticas de averías registradas en la red, localizar de forma óptima las averías para minimizar el tiempo de respuesta y garantizar la cobertura de la red.

Materiales y Métodos

La investigación se desarrolló bajo un enfoque cuantitativo, descriptivo, mediante el uso de modelos de optimización

matemática en el contexto de logística humanitaria. Se siguió el método deductivo, partiendo de teorías generales en la gestión de emergencias y aplicándolas a una situación específica: la ubicación óptima de instalaciones temporales de atención en casos de inundaciones fluviales. El proceso metodológico se estructuró en cinco etapas:

1. Identificación de zonas afectadas: mediante el Atlas de Riesgo de Inundaciones del Área Metropolitana de Asunción, se determinaron los distritos con riesgo de inundaciones fluviales. Incluyendo adicionalmente los distritos de Villeta e Ypané, debido a antecedentes documentados de eventos de inundación fluvial.
2. Cuantificación y localización de la demanda: Se obtuvieron datos poblacionales por barrio del Censo Nacional 2022 (INE), como representación de la demanda potencial. Las coordenadas de referencia se determinaron calculando el centroide de los polígonos correspondientes a los barrios, a partir de un shapefile publicado por el INE.
3. Identificación de sitios candidatos para instalaciones temporales: se recopilaron ubicaciones de

albergues y centros de atención médica empleados durante inundaciones pasadas (años 2018 y 2019), reportados por la Dirección General de Vigilancia de la Salud (DGVS-MSPBS).

4. Modelado y resolución computacional: se codificaron y resolvieron tres modelos matemáticos en Python (Google Colab), utilizando técnicas de optimización como programación lineal y entera.

Las variables consideradas en los modelos fueron las siguientes:

- Demanda: cantidad de habitantes por barrio, según censo INE 2022.
- Ubicación geográfica: coordenadas (centroides) de barrios y sitios candidatos.
- Distancia: distancia entre un punto de demanda y un sitio candidato de instalación de emergencia, usando la librería geopy, una herramienta que calcula distancias reales entre dos puntos en el mapa.
- Cobertura: barrios cubiertos por cada instalación de emergencia en función de la distancia máxima aceptada.

Para resolver el problema de localización de instalaciones de emergencia, se implementaron dos modelos matemáticos de optimización:

Modelo 1: Problema de Localización por Cobertura de Conjuntos (Set Covering Location Problem - SCLP) El modelo determina la ubicación mínima necesaria de instalaciones de modo que cada punto de demanda esté cubierto por al menos una instalación dentro de una distancia o tiempo de respuesta máximo aceptable.

Conjuntos:

- I : conjunto de nodos que representan puntos de demanda.
 $I = 1, 2, \dots, |I|$
- J : conjunto de nodos que representan ubicaciones candidatas.
 $J = 1, 2, \dots, |J|$

Parámetros:

- $a_{ij} = 1$, si el cliente i puede ser cubierto por el servidor instalado en j , 0 en caso contrario.

Variables de Decisión:

- x_j : variable binaria que toma valor 1 cuando el servidor es instalado en la ubicación $j \in J$, 0 cuando no.

El modelo representativo es:

$$\text{Minimizar } Z = \sum_{j \in J} x_j \quad (1)$$

Sujeto a:

$$\sum_{j \in J} a_{ij} x_j \geq 1 \quad \forall i \in I \quad (2)$$

$$x_j \text{ binarias } \forall j \in J \quad (3)$$

La función objetivo (1) minimiza el número de instalaciones seleccionadas. La restricción (2) garantiza que cada punto de demanda sea cubierto por al menos

una instalación y la (3) representa la naturaleza de la variable de decisión.

Modelo 2: Problema de Localización de Cobertura Máxima (Maximal Covering Location Problem MCLP).

Conjuntos:

- I : conjunto de nodos de demanda.
- J : conjunto de posibles ubicaciones para las instalaciones.
- $A = \{(i, j) \in I \times J\}$: arcos que indican si el nodo i puede ser cubierto por la instalación j .

Parámetros:

- h_i : población del nodo $i \in I$
- p : número de instalaciones
- a_{ij} : parámetro binario, 1 si el nodo i puede ser cubierto por la instalación j , 0 en caso contrario.

Variables de decisión:

- x_i : variable binaria que toma valor 1 si la demanda en i está cubierta, 0 si no.
- y_j : variable binaria que toma valor 1 si el nodo i puede ser cubierto por la instalación j , 0 en caso contrario.

Función objetivo:

$$\text{Maximizar } Z = \sum_{i \in I} h_i x_i \quad (1)$$

Sujeto a:

$$x_i \leq \sum_{j \in J} a_{ij} y_j \quad \forall i \in I \quad (2)$$

$$\sum_{j \in J} y_j = p \quad (3)$$

$$x_i \in \{0,1\} \quad i \in I \quad (4)$$

$$y_j \in \{0,1\} \quad j \in J \quad (5)$$

La función objetivo (1) maximiza la demanda dentro de un radio de cobertura

dato. La restricción (2) garantiza que un nodo sea cubierto solo si al menos una instalación lo cubre. La restricción (3) limita la cantidad de instalaciones y la (4) representa la naturaleza de la variable de decisión.

La diferencia principal entre ambos radica en que el modelo SCLP parte del principio de que es necesario cubrir la totalidad de la población afectada, y por tanto optimiza la cantidad de recursos requeridos para lograr ese objetivo. En cambio, el modelo MCLP prioriza la cobertura máxima posible ante una cantidad limitada de centros, siendo útil en contextos de capacidad operativa restringida.

El procesamiento de datos y resolución de los modelos se realizaron mediante el lenguaje de programación Python, utilizando el entorno de desarrollo Google Colab. En esta plataforma se implementaron dos modelos matemáticos de localización, basados en programación lineal y entera, cuya aplicación se detalla en la siguiente sección.

Resultados y Discusión

El análisis se centró en el Área Metropolitana de Asunción y distritos seleccionados del Departamento Central, considerados zonas vulnerables a inundaciones fluviales según el *Atlas de Riesgo de Inundaciones* del Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo (PNUD, 2020), que incluye siete distritos

1. Modelo de Cobertura de Conjuntos (SCLP):

La figura 3 muestra la relación entre el radio de cobertura y el porcentaje de demanda cubierta. A partir de un radio de 9 km, el modelo comienza a ser factible, con una cobertura del 100%. Para radios menores, el modelo no alcanza soluciones factibles.

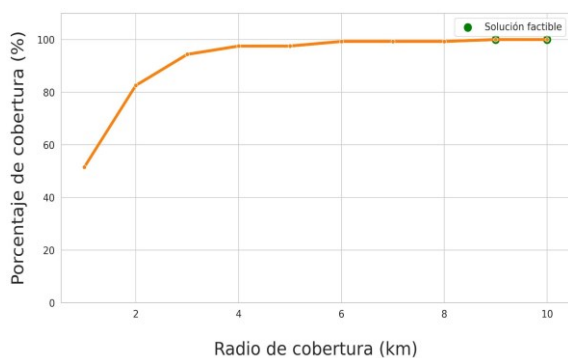
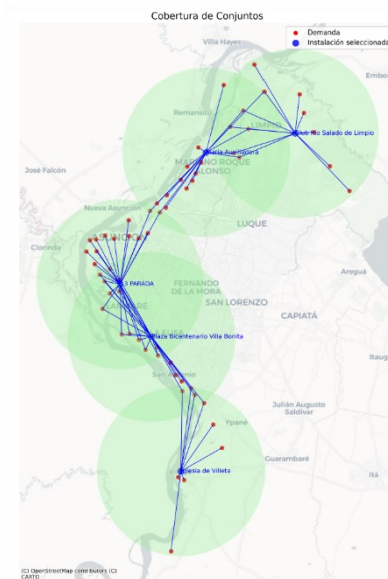
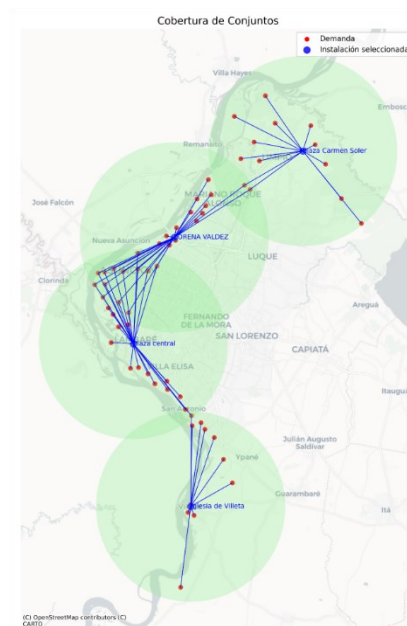


Figura 3. Cobertura del modelo SCLP en función del radio.

En la Figura 4 se presentan las soluciones obtenidas del modelo. En la parte (a), para un radio de 9 km, se seleccionaron cinco instalaciones que cubren la demanda total, mientras que en la parte (b), con un radio de 10 km, la solución óptima requiere cuatro instalaciones.



(a)



(b)

Figura 4. (a) Solución óptima del modelo con radio de 9 km. (b) Solución óptima del modelo con radio de 10 km.

2. Problema de Localización de Cobertura Máxima (MCLP):

Se puede observar en la figura 5 el porcentaje de cobertura alcanzado por el modelo, considerando dos escenarios con distinta cantidad de instalaciones: $p = 4$ y $p = 5$, seleccionados en base al modelo anterior.

En el caso de $p = 4$ la cobertura se incrementa, alcanzando el 99,99 % con un radio de 9 km y el 100 % a partir de los 10 km. Por otro lado, con $p = 5$ se logra una cobertura del 100 % ya desde los 9 km, y se observa un comportamiento más eficiente en radios intermedios, superando el 90 % desde los 5 km.

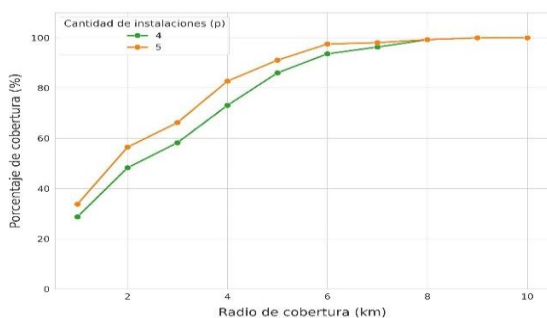
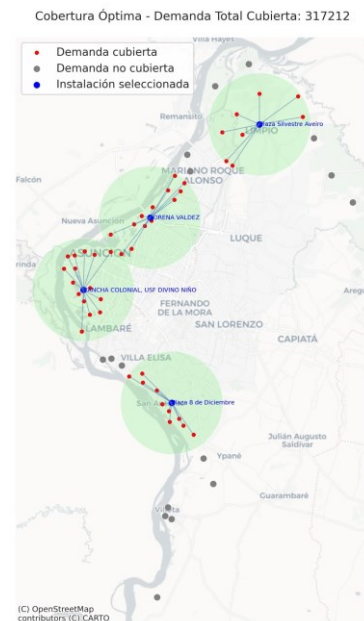


Figura 5. Porcentaje de demanda cubierta según el radio de cobertura para $p = 4$ y $p = 5$.

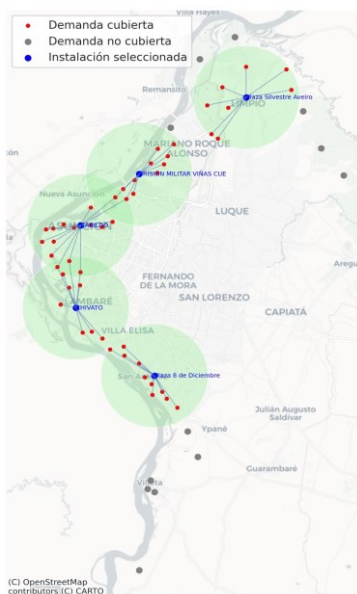
Con base en estos resultados, se eligieron tres escenarios representativos para analizar la distribución espacial de la cobertura bajo distintas combinaciones de parámetros, presentados a continuación: En la Figura 6(a), con cuatro instalaciones y un radio de 5 km, se cubre el 86,04 % de la demanda (317.212 personas), aunque distritos como Lambaré, Luque, Ypané y

Villeta quedan sin cobertura debido a la distancia de las instalaciones. También se observan coberturas parciales en Limpio (20,7 % no cubierto) y Mariano Roque Alonso (24,9 % no cubierto). Al aumentar a cinco instalaciones manteniendo el radio (Figura 6b), la cobertura asciende al 91,10 % (335.853 personas), mejorando la atención en Limpio y Mariano Roque Alonso, aunque Luque, Ypané y Villeta siguen sin cobertura. Finalmente, ampliando el radio a 9 km y manteniendo la cantidad de cinco instalaciones (Figura 6c), se alcanza cobertura total (100 %) para las 368.660 personas, con todos los distritos completamente cubiertos.



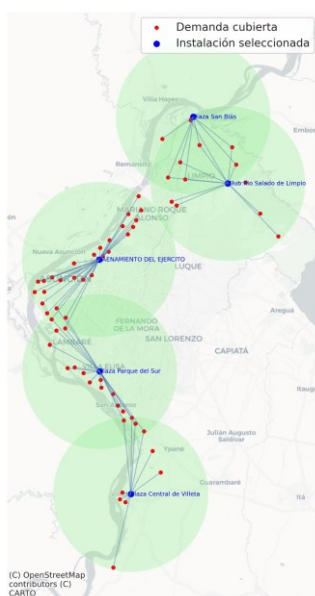
(a)

Cobertura Óptima - Demanda Total Cubierta: 335853



(b)

Cobertura Óptima - Demanda Total Cubierta: 368660



(c)

Figura 6.(a) Solución óptima del modelo con $p = 4$ radio de 5 km. (b) Solución óptima del modelo con $p = 5$ radio de 5 km. (c) Solución óptima del modelo con $p = 5$ y radio de 9 km.

3. Comparación de SCLP Y MCLP Ambos modelos coinciden en que una configuración con radio de 9 km y 5 instalaciones garantiza la cobertura total de la población demandante también se observa que difieren en la selección de algunas instalaciones. Sin embargo, el modelo MCLP permite explorar alternativas eficientes incluso con menos instalaciones, lo cual puede ser estratégico en situaciones de emergencia o recursos limitados.

La Tabla 1. Comparación de Cobertura y Factibilidad entre los Modelos MCLP y SCLP, resume los resultados obtenidos al resolver los modelos de Máxima Cobertura (MCLP) y Cobertura de Conjuntos (SCLP) con radios operativos de 5 km, 8km y 9 km.

Para cada escenario se indica el número de instalaciones requerido, la población atendida, el porcentaje de cobertura alcanzado, la factibilidad del modelo y observaciones relevantes. Destaca que con un radio de 9 km el modelo de cobertura de conjunto (SCLP) garantiza la cobertura total con cinco instalaciones, mientras que el modelo de cobertura máxima (MCLP) muestra una notable eficiencia incluso con radios menores: con un radio de 5 km cubre un 86,04% de la demanda utilizando solo 4 instalaciones, y alcanza un 91,10% con 5 instalaciones. A medida que se aumenta el radio a 9

km, el modelo MCLP logra una cobertura del 99,99% con 4 instalaciones y del 100% con 5 instalaciones.

Tabla 1. Comparación de Cobertura y Factibilidad entre los Modelos MCLP y SCLP

Modelo	Radio (km)	Instalaciones (p)	Demanda cubierta	% de cobertura	Factibilidad	Obs.
MCLP	5	4	317.212	86.04	Sí	No cubre 16 barrios
MCLP	5	5	335.853	91.10	Sí	No cubre 12 barrios
MCLP	8	5	365.991	99.27	Sí	No cubre 2 barrios
MCLP	9	4	368.640	99.99	Sí	No cubre un barrio
MCLP	9	5	368.660	100	Sí	ok
SCLP	8	N/A	365.991	99.27	No	No cubre completamente
SCLP	9	5	368.660	100	Sí	Mínima cantidad de p

Conclusiones

La formulación y resolución de los modelos

MCLP y SCLP evidenciaron que la planeación basada en optimización ofrece una respuesta humanitaria más eficaz y transparente que los enfoques ad-hoc. Con un radio operativo de 9 km se logra una cobertura total de la población vulnerable instalando sólo cinco albergues, y se mantiene una cobertura prácticamente completa con cuatro cuando los recursos son más limitados; esto supone un uso más eficiente de los fondos y del personal destinado a la gestión de emergencias. Al mismo tiempo, los resultados muestran la flexibilidad operativa que brinda el MCLP para regular la cantidad de instalaciones según el nivel de riesgo aceptable, mientras que el SCLP garantiza la atención universal cuando la prioridad institucional es no dejar a ningún hogar sin asistencia. Estos hallazgos permiten establecer una diferenciación estratégica entre dos fases clave de la gestión del riesgo

de desastres: la etapa de preparación y la etapa de respuesta. En la fase de preparación, donde existen mayores márgenes de planificación y disponibilidad presupuestaria, pueden considerarse tanto el modelo SCLP como el MCLP, dependiendo de si se prioriza la cobertura total o la eficiencia en el uso de recursos. En cambio, en la fase de respuesta inmediata, donde las restricciones de tiempo y movilidad limitan el radio de acción, el modelo MCLP resulta más adecuado, ya que permite maximizar la cobertura posible aun en contextos donde no es factible alcanzar al 100 % de la población.

La integración de datos censales recientes y herramientas GIS aportó rigor espacial y replicabilidad al estudio, sentando un precedente metodológico que puede adaptarse a otras regiones expuestas a desastres naturales.

Implementar la configuración optimizada permitiría reducir los tiempos de traslado, minimizar cuellos logísticos y mejorar la equidad

territorial en la distribución de ayuda, proporcionando a la Secretaría de Emergencia Nacional y a los municipios un plan que simplifica la coordinación interinstitucional. Sin embargo, el análisis asume capacidades ilimitadas por instalación y una distribución poblacional estática. Para futuras investigaciones se sugiere incorporar variables como costos, capacidad de aforos, tiempos de montaje y accesibilidad, así como análisis de sensibilidad de niveles de riesgo de inundación fluvial y simulacros que validan empíricamente las propuestas. Así, el estudio confirma el potencial de los modelos de localización para mejorar la eficiencia y la cobertura de la logística humanitaria frente a inundaciones recurrentes en Paraguay.

Referencias Bibliográficas

Federación Internacional de Sociedades de la Cruz Roja y de la Media Luna Roja. (2020). *Informe mundial sobre desastres 2020: Afrontar juntos los impactos humanitarios de la crisis climática*. https://www.ifrc.org/sites/default/files/202108/2020_WorldDisasters_Full_ES.pdf

Church, R., ReVelle, C. The maximal covering location problem. *Papers of the Regional Science*

Association 32, 101–118 (1974).
<https://doi.org/10.1007/BF01942293>

3

Montufar-Benítez, M. A., Montañó-Arango, Corona-Armenta, J. R., & Rivera-Gómez, H. (2019). Aplicación del Modelo de Cobertura de Conjuntos a la Localización de Centros de Distribución de Mercancías dentro de la Ciudad de Pachuca, Hidalgo.

Pädi Boletín Científico De Ciencias Básicas E Ingenierías Del ICBI, 7(13), 76–79.

<https://doi.org/10.29057/icbi.v7i13.3444>

Guo, J., Du, Q., & He, Z. (2021). A method to improve the resilience of multimodal transport network: Location selection strategy of emergency rescue facilities. *Computers & Industrial Engineering*, 161, 107678.

<https://doi.org/10.1016/j.cie.2021.107678>

Djiba, C., Balde, M., Ndiaye, B., Faye, R., & Seck, D. (2012). Breakdown mechanic location problem. *Applied Mathematics*, 3(5), 467–472.

<https://doi.org/10.4236/am.2012.35070>

Agradecimientos

INE: Instituto Nacional de Estadísticas
SEN: Secretaría de Emergencia Nacional Cruz Roja del Paraguay

Al Grupo de Investigación de Operaciones
e Inteligencia Artificial (GIOIA) de la

FPUNA por su apoyo en el desarrollo de la
investigación.

29.- Matemática Aplicada

UniMaC: um Aplicativo para Análise Clássica de Eventos Extremos Máximos

Autora: Rocha, Laura de Aro; laura.rocha@estudante.ufscar.br

Orientador: Liska, Gilberto Rodrigues; gilbertoliska@ufscar.br

Universidade Federal de São Carlos / Centro de Ciências Agrárias

Resumo

As enchentes de 2024 no Rio Grande do Sul afetaram cerca de 2,4 milhões de brasileiros e exemplificam eventos extremos máximos que, historicamente, causam graves prejuízos socioeconômicos. Esses eventos, definidos pela rara ocorrência de valores máximos em séries de dados, podem se tornar mais frequentes com a crise climática, o que torna sua previsão ainda mais importante. Geralmente, a análise probabilística de eventos máximos usa a Teoria de Valores Extremos (TVE) em conjunto com a linguagem de programação R, o que exige maior conhecimento técnico e limita seu uso na sociedade. O pacote shiny da linguagem R permite criar aplicativos web, que são sites dinâmicos e interativos, facilitando o acesso a metodologias complexas como a TVE. Diante da escassez de aplicações web para TVE, o objetivo deste trabalho foi desenvolver uma aplicação shiny em R para análise univariada clássica de eventos máximos. O programa desenvolvido, registrado pelo INPI (Brasil) como UniMaC, está disponível em: unimac.shinyapps.io/unimac_pt. O software organiza os dados do usuário em 13 séries de máximos, 1 anual e 12 mensais, pelo método de Blocos Máximos ou de Picos Acima de um Limiar. Ao testar ambos os métodos com um conjunto de valores diários de chuva, o UniMaC gerou medidas descritivas dos dados, estimativas dos parâmetros das distribuições de probabilidade, histogramas com as funções densidade de probabilidade ajustadas e métricas de qualidade de ajuste. Também, definiu a distribuição de melhor qualidade de ajuste para cada série e calculou probabilidades e níveis de retorno de chuvas máximas. De modo geral, o aplicativo entregou resultados confiáveis em menos de 30 segundos, sem exigir que o usuário tenha habilidade em programação para seu uso.

Palavras-chave: Teoria de Valores Extremos, Pacote shiny, Mudanças Climáticas

Introdução

A Teoria de Valores Extremos (TVE) é um ramo da Estatística que se concentra no desenvolvimento de técnicas e modelos para prever eventos extremos, por meio do cálculo de probabilidades de ocorrência e de níveis de retorno. Acredita-se que os dados extremos que caracterizam esses eventos são escassos em séries de valores observados, o que classifica esse tipo de evento como raro (Coles, 2001; Gomes et al., 2013).

Porém, argumenta-se que desde 1850 a influência antropogênica sobre a emissão de gases de efeito estufa aumentou a frequência de alguns eventos extremos. Também, é consolidado que as mudanças climáticas já estão alterando a probabilidade destes eventos. Isso torna a sua previsão ainda mais importante, pois um maior aquecimento global aumenta a probabilidade de eventos sem precedentes nos registros históricos (Arias et al., 2021; Reis et al., 2022).

Como ilustração da ocorrência de valores extremos, a precipitação pluvial é um parâmetro necessário para a manutenção da vida na Terra, mas, em excesso, pode causar inundações devastadoras. Casos notórios foram as enchentes de 2024 no estado brasileiro do Rio Grande do Sul, em que cerca de 2,4 milhões de pessoas foram afetadas, com quase 200 mil desabrigadas, 25 desaparecidas e 184 vidas perdidas (Sá et al., 2018; Vilela, 2025).

Em outras palavras, valores médios de precipitação pluvial não representam riscos significativos aos seres vivos, mas valores máximos, a ponto de serem extremos, podem causar graves prejuízos socioeconômicos (Costa & Lyra, 2012; Resende & Resende Júnior, 2011). Nesse sentido, valores mínimos de chuva por um longo período de tempo também são considerados extremos, sendo sua previsão tão importante quanto a de máximos (Butturi Gomes et al., 2019).

De início, as análises de valores extremos foram de suma importância para a engenharia civil, devido à necessidade de os engenheiros desenvolverem infraestruturas civis resistentes a eventos extremos que pudessem impactá-las (Coles, 2001). Hoje, por outro lado, essas análises vêm ganhando destaque para diversas outras áreas, como as relacionadas às ciências ambientais (Ferreira & Liska, 2019; Martins et al., 2020; Liska & Beijo, 2012), econômicas (Moretti & Mendes, 2005; Alentorn & Markose, 2008; Combes & Dussauchoy, 2006) e médicas (Chiu et al., 2018; Bermudez & Mendes, 2012; Lim et al., 2020).

Visto seu crescente número de aplicações, as análises de valores extremos têm sido feitas utilizando a linguagem de programação R, pois, além de automatizá-las, está entre as linguagens que oferecem o maior número de pacotes para TVE (R Core Team, 2024; Belzile et al., 2023). Porém, devido à complexidade dessas análises, nem todos os indivíduos que desejam realizá-las

possuem o conhecimento técnico ou teórico necessário para programá-las em R, o que restringe sua exploração em benefício da sociedade. Assim, uma abordagem para facilitar essas análises com R, a fim de torná-las úteis para mais pessoas, é combinar os pacotes para TVE com o pacote shiny e disponibilizar os aplicativos shiny resultantes para uso livre (Chang et al., 2024).

O pacote shiny da linguagem R permite o desenvolvimento de sites interativos e dinâmicos, conhecidos como aplicativos web, sem a necessidade de conhecimento em HTML, CSS ou JavaScript (Chang et al., 2024; Giorgi et al., 2022). Esses aplicativos shiny têm sido explorados em diversos campos e vêm se destacando pela sua facilidade (técnica e financeira) de criação, pelas suas aplicações especializadas e por fazerem com que metodologias complexas pareçam mais simples, o que permite sua utilização por diferentes usuários (Kasprzak et al., 2021).

Entretanto, apesar do potencial do pacote shiny para expandir o uso de análises de valores extremos na sociedade, observa-se uma escassez de aplicativos shiny em R relacionados à TVE na literatura (Fawcett, 2018).

Objetivos

O principal objetivo deste trabalho foi desenvolver um aplicativo shiny em R para a análise univariada clássica de eventos máximos. Especificamente, destaca-se:

- Calcular probabilidades de ocorrência e níveis de retorno máximos para qualquer variável com o aplicativo criado;
- Fomentar o uso de linguagens de programação para propor soluções inovadoras em eventos extremos;
- Incentivar o uso da Estatística como instrumento de educação e ciência para a resolução de problemas que poderão surgir em áreas relacionadas.

Materiais e Métodos

Para ilustrar o aplicativo proposto (UniMaC), foram utilizados valores diários de precipitação pluvial para o município de Araras (São Paulo, Brasil), no período de 1972 a 2014. Esses dados foram obtidos do banco de dados climatológicos do Centro de Ciências Agrárias da Universidade Federal de São Carlos. Os dados podem ser encontrados em: www.cca.ufscar.br/pt-br/servicos/dados-climatologicos.

Até o momento, o UniMaC permite a organização dos dados extremos em 13 séries de máximos, compreendendo 1 anual e 12 mensais. Os máximos podem ser extraídos por um dos seguintes métodos, conforme descrito por Reiss e Thomas (2007):

- Blocos Máximos (BM): Os dados são divididos em blocos de períodos de tempo e, em seguida, os valores máximos de cada bloco são extraídos, formando as séries de extremos. Pode-se demonstrar que cada série converge para o modelo

Generalizado de Valores Extremos (GVE);

- Picos Acima de um Limiar (PAL): Cada série de extremos é obtida pelos excedentes de um limiar (patamar). Nesse caso, verifica-se que as séries convergem para o modelo Generalizado de Pareto (GP).

Modelos probabilísticos para modelagem de eventos máximos

$$f(x) = \begin{cases} \frac{1}{\sigma} \left\{ \left[1 + \xi \left(\frac{x-\mu}{\sigma} \right) \right]^{-\left(\frac{1+\xi}{\xi}\right)} \exp \left\{ - \left[1 + \xi \left(\frac{x-\mu}{\sigma} \right) \right]^{-\left(\frac{1}{\xi}\right)} \right\} \right\}, & \xi \neq 0 \\ \frac{1}{\sigma} \exp \left[- \left(\frac{x-\mu}{\sigma} \right) \right] - \exp \left(- \frac{x-\mu}{\sigma} \right), & \xi \rightarrow 0 \end{cases} \quad (1)$$

em que $-\infty < x < \mu - (\sigma/\xi)$ para $\xi < 0$, $-\infty < x < \infty$ para $\xi \rightarrow 0$ e $\mu - (\sigma/\xi) < x < \infty$ para $\xi > 0$, sendo μ , σ e ξ os parâmetros de posição, escala e forma, respectivamente, com $\sigma > 0$. Desse modo, as distribuições Fréchet e Weibull correspondem aos casos específicos de (1) onde $\xi > 0$ e $\xi < 0$, respectivamente, e a distribuição Gumbel corresponde ao caso de $\xi \rightarrow 0$ em (1).

$$f(y) = \begin{cases} \frac{1}{\sigma} \left[1 + \xi \left(\frac{y-\mu}{\sigma} \right) \right]^{-\left(1+\frac{1}{\xi}\right)}, & \xi \neq 0 \\ \frac{1}{\sigma} \exp \left(- \frac{y-\mu}{\sigma} \right), & \xi \rightarrow 0 \end{cases} \quad (2)$$

onde σ e ξ são conforme definido anteriormente, $y \geq 0$ se $\xi \neq 0$ e $0 \leq y \leq 1/\xi$ se $\xi \rightarrow 0$ (Ma et al., 2021). De modo análogo ao modelo GVE, o modelo GP pode ser decomposto em três distribuições distintas: Exponencial ($\xi \rightarrow 0$), Pareto ($\xi > 0$) e Beta ($\xi < 0$) (Coles, 2001).

Assim como na escolha do tamanho do

A função densidade de probabilidade GVE foi desenvolvida por Jenkinson (1955), o qual demonstrou que esta apresenta três casos particulares, a saber: distribuições Fréchet, Weibull e Gumbel. O autor também mostrou que essa função simplifica as análises de valores extremos, uma vez que qualquer série de extremos obtida de acordo com o método de BM converge para o modelo GVE. A função densidade de probabilidade deste modelo é definida por:

Uma segunda maneira de compreender eventos máximos é considerando os valores que excedem um limiar, sendo esses valores estimados pela metodologia de PAL e analisados pelo modelo GP. Seja uma variável X nos dados, as excedências de X acima de um limiar μ são expressas como $Y = X - \mu$ e a função densidade de probabilidade GP é denotada por:

bloco para o modelo GVE, a determinação do limiar μ é crucial na modelagem de extremos por uma distribuição GP. Conforme Ma et al. (2021), se o valor de μ for excessivamente grande, haverá um número insuficiente de valores amostrais para modelar corretamente a cauda da distribuição, resultando em menos observações extremas e no aumento

da variância das estimativas. No entanto, um limiar baixo incluirá muitos valores, resultando em uma tendência de alta.

A análise gráfica permite que um limiar apropriado, denominado gráfico da vida residual média, seja aproximadamente linear. A interpretação, no entanto, é subjetiva e requer outro método para selecionar o limiar visualmente. Como complemento, utiliza-se um gráfico para escolha do limiar, conforme demonstrado nos exemplos de Coles (2001). No caso do UniMaC, ele fornece medidas descritivas para auxiliar na escolha do limiar e, caso nenhum seja escolhido pelo usuário, por padrão o software considera o 3º quartil dos dados originais.

Em ambos os modelos, é necessário que os parâmetros das funções em (1) e (2) sejam estimados através de algum procedimento. Para isso, o UniMaC emprega o método da Máxima Verossimilhança (MV), que consiste em estimar os parâmetros de uma função maximizando a probabilidade de a amostra ter ocorrido (Liska et al., 2022).

Qualidade de ajuste e testes de hipóteses

Uma vez definido o modelo probabilístico e estimados seus parâmetros, é interessante avaliar o ajuste de suas distribuições às séries de extremos. Isso permite determinar qual distribuição é a mais adequada para cada série, a fim de realizar previsões. A seguir, as métricas de qualidade de ajuste empregadas no UniMaC são detalhadas.

O teste de Kolmogorov-Smirnov (KS) foi

adotado para avaliar o ajuste de uma distribuição sobre uma série de extremos. A hipótese nula deste teste afirma que a função de distribuição da qual a amostra é proveniente segue a função de distribuição que se assume conhecida (Reis et al., 2017). Para testar esta hipótese, assim como nos outros testes de hipóteses, o software compara o p-valor do teste com o nível de significância (α) inserido pelo usuário. Se o p-valor for menor que α , a hipótese nula é rejeitada.

Em relação aos requisitos de independência e aleatoriedade dos dados extremos, devido ao método da MV, foram aplicados os testes de Ljung-Box (LB) e de Mann-Kendall (MK), respectivamente (Salviano et al., 2016). Por outro lado, para avaliar a significância do parâmetro ξ , foi utilizado o teste de Razão de Verossimilhanças (RV), que tem $\xi = 0$ como hipótese nula. Se essa hipótese for aceita, há preferência pelo modelo menos parametrizado, ou seja, o caso de $\xi \rightarrow 0$ em (1) ou (2) (Coles, 2001).

Por último, para avaliar a previsão da distribuição, foi escolhido o Erro Percentual Absoluto Médio (EPAM). Nesse cálculo, o software divide a série de valores em treinamento, que abrange o ano inicial observado até o ano especificado pelo usuário, e teste, que contém os anos subsequentes. Logo, o ajuste da distribuição é feito sob a série de treinamento e, em seguida, níveis de retorno são calculados

para os mesmos anos observados na série de teste, sendo o EPAM resultado da variação entre os níveis de retorno calculados e observados. Por esse critério, ao comparar duas ou mais distribuições, é preferível a que proporciona o menor EPAM (Lucca Filho et al., 2023).

Probabilidade e nível de retorno para eventos extremos

Para calcular probabilidades e níveis de retorno, o UniMaC define a melhor distribuição para cada série de máximos com base em três critérios: p-valores dos testes de KS e de RV acima do α adotado, o maior p-valor do teste de KS entre as distribuições e o menor valor de EPAM entre as distribuições. Assim, a distribuição que atende à maioria dos critérios é selecionada para a respectiva série.

Para o cálculo da probabilidade de um valor exceder um nível de interesse especificado (w), o software emprega a função acumulada de (1) ou (2), dada pela integral definida sobre o intervalo $(-\infty, w]$, de modo que $P[X > w] = 1 - F(w)$ (Beirlant et al., 2004). Com base nisso, o usuário pode inserir até 12 valores de w e, portanto, visualizar até 12 probabilidades de uma só vez, para cada período de tempo das séries de extremos.

De maneira similar, o aplicativo calcula até 12 níveis de retorno por período em uma única execução, com base nos tempos de retorno inseridos pelo usuário, em anos.

Contudo, ao calcular o nível de retorno (n_t) associado ao tempo de retorno (t), utiliza-se o inverso da função de distribuição acumulada, ou seja, $n_t = F^{-1}(1 - (1/t))$ (Quadros et al., 2011).

Metodologia computacional

Essencialmente, aplicativos shiny compreendem dois componentes fundamentais: o objeto de interface do usuário e a função de servidor, que podem ser divididos em arquivos separados (Giorgi et al., 2022). Com base nisso, o UniMaC é composto por quatro arquivos: um para a interface do usuário (ui.R), um para a programação imperativa do servidor (functions.R), um para a programação reativa do servidor (server.R), que utiliza “functions.R”, e um para executar o aplicativo (app.R), que executa “ui.R” e “server.R”.

Além da linguagem R, os recursos utilizados para o desenvolvimento deste aplicativo incluíram o ambiente de desenvolvimento RStudio (Posit Team, 2024) e os pacotes bslib (Sievert et al., 2024), DT (Xie et al., 2024), evd (Stephenson, 2002), fBasics (Wuertz et al., 2024), ggplot2 (Wickham, 2016), shiny, shinyWidgets (Perrier et al., 2024) e trend (Pohlert, 2023). Quanto à hospedagem do UniMaC, optou-se pela versão gratuita da plataforma “shinyapps.io”.

A Figura 1 ilustra a funcionalidade operacional do aplicativo proposto. Para iniciar o processo de análise, o usuário deve

primeiro importar um arquivo de texto (.txt) contendo os dados mensais que deseja analisar. Os máximos deste arquivo podem então ser extraídos usando o método de Blocos (BM) ou de Picos (PAL). Independentemente do método selecionado, para cada série de máximos, os parâmetros

do modelo correspondente são estimados, a qualidade de ajuste das respectivas distribuições de probabilidade é avaliada e a distribuição com o melhor ajuste é usada para calcular probabilidades de ocorrência e níveis de retorno.

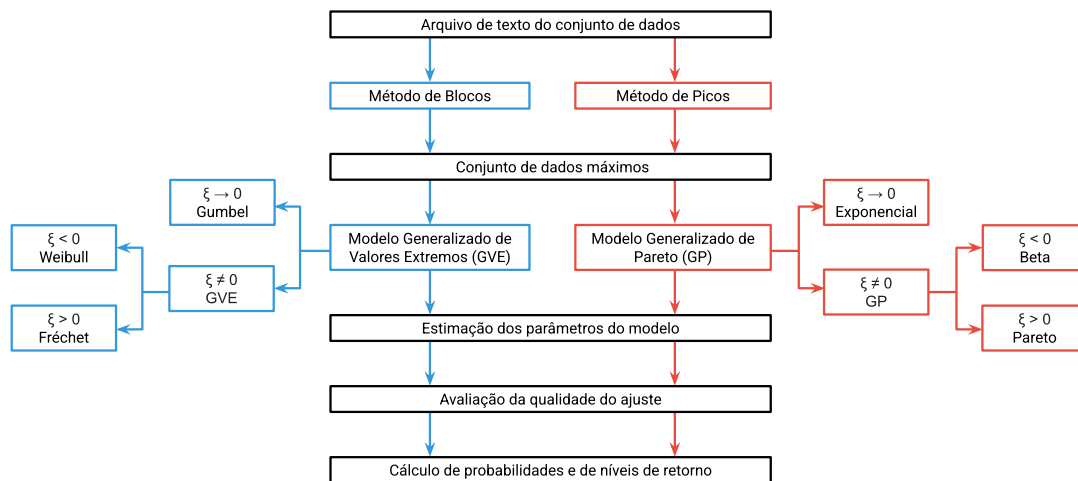


Figura 1. Esquema operacional do UniMaC.

Resultados e Discussão

O UniMaC foi registrado pelo INPI do Brasil sob o número BR512024003515-0 e está disponível em: unimac.shinyapps.io/unimac_pt. A Figura 2 ilustra as sete abas do aplicativo, sendo elas: "1 Sobre" (subdividida em "Informações", "Teoria de Valores Extremos", "Autores" e "Agradecimentos"), "2 Tratamento", "3

Estatísticas" (subdividida em "3.1 Gerais" e "3.2 Picos"), "4 Parâmetros", "5 Qualidade de Ajuste" (subdividida em "5.1 Gráficos" e "5.2 Tabela"), "6 Probabilidades" e "7 Níveis de Retorno". É importante destacar que os identificadores numéricos nas abas não possuem somente um caráter organizacional, mas também sugerem uma ordem para navegação no aplicativo.

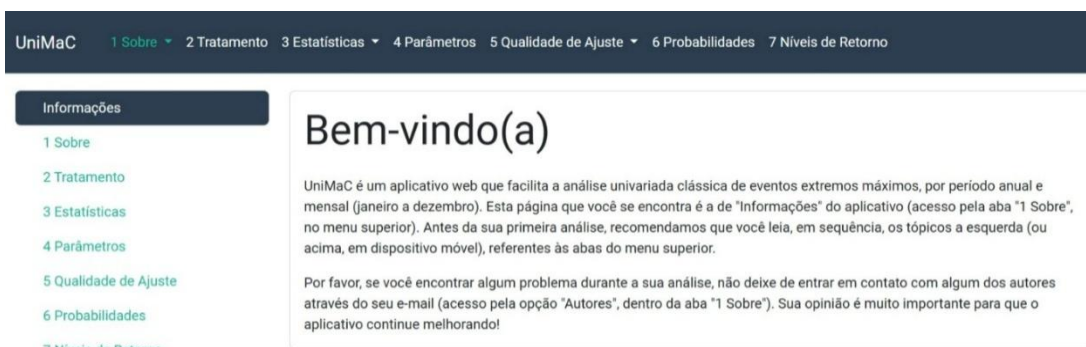


Figura 2. Página inicial do UniMaC.

As seções subsequentes concentram-se em demonstrar as análises do UniMaC sobre o conjunto de dados de precipitação pluvial previamente descrito, portanto, o conteúdo da aba "1 Sobre" não é explorado. Contudo, esta aba é de igual importância às demais, pois contém informações sobre o aplicativo, a TVE, os autores e as instituições que apoiaram o trabalho.

Análise de chuvas máximas pelo método de blocos

A aba "2 Tratamiento" refere-se ao tratamento do conjunto de dados e é análoga

a um formulário, com campos obrigatórios (indicados por um asterisco) e opcionais para o usuário preencher. É nela que há um campo para seleção do método de extração de máximos, com o método de Blocos selecionado para esta análise. Outras definições cruciais feitas nessa aba para esta análise foram as seguintes: 2004 como o último ano da série de treinamento, α de 1% para os testes de hipóteses, níveis de 50, 75, 100, 125 e 150 mm para o cálculo de probabilidades e tempos de 2, 5, 10, 30, 50 e 100 anos para o cálculo dos níveis de retorno (Figura 3).

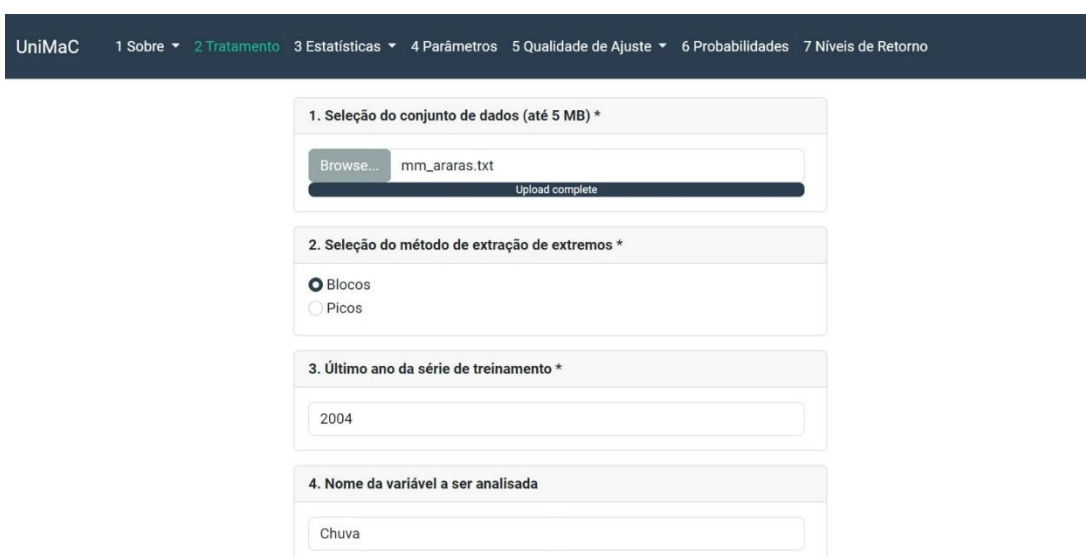


Figura 3. Pré-visualização da aba "2 Tratamiento".

De acordo com a sequência das abas, a aba "3 Estatísticas" tem o objetivo geral de mostrar estatísticas descritivas (derivadas da função BasicStatistics, do pacote fBasics) para cada série de extremos. Nesta análise, apenas a opção "3.1 Gerais" dessa aba pode

ser acessada, resultando na opção "3.2 Picos" em branco. Além disso, como ilustrado nas abas subsequentes (Figuras 5, 7, 8 e 9), é possível exportar a tabela resultante pelo botão "Excel", em formato de planilha (arquivo .xlsx) (Figura 4).

	nobs	NAs	Mínimo	Máximo	1. Quartil	3. Quartil	Média	Mediana	Somatório	EP Média	LIC Média	LSC Média	Variância	E
Anual	43	0	56	138	66	87.7	78.18	75.6	3361.9	2.53	73.08	83.29	274.99	1
Janeiro	43	0	21	116	42.1	73	60.29	62.4	2592.6	3.34	53.55	67.03	479.58	:
Fevereiro	43	0	17	89	30.9	58.9	46.57	50.6	2002.5	2.82	40.88	52.26	341.34	1
Março	43	0	6.4	94	28	60	43.96	40	1890.1	3.21	37.47	50.44	443.92	2
Abril	43	0	6	81	17.9	37.4	29.11	20	1251.6	2.86	23.35	34.87	350.52	1
Maio	43	0	2.6	90	19.15	40.6	32.34	28	1390.6	3.23	25.81	38.87	449.84	2
Junho	38	0	1.8	70.2	11.25	36.8	24.72	19	939.5	2.93	18.8	30.65	325.23	1
Julho	33	0	2.6	65.5	10.4	37	24.87	19.6	820.8	3	18.76	30.99	297.34	1
Agosto	30	0	1	62	6.55	24.25	18.97	15.4	569.2	3.08	12.68	25.27	284.26	1
Setembro	41	0	3.2	86	16.8	36	27.98	24	1147.3	2.85	22.23	33.73	331.88	1
Outubro	43	0	2.4	79.4	23.8	47.8	37.55	35.4	1614.6	2.65	32.2	42.9	302.46	1
Novembro	43	0	13.4	92.6	29.1	58.2	44.53	43	1914.7	3.04	38.39	50.66	397.65	1
Dezembro	43	0	16	138	37.3	64.1	52.7	52.4	2266.2	3.38	45.89	59.51	489.97	2

Figura 4. Aba "3 Estatísticas", utilizando o método de Blocos.

Em sequência, a aba "4 Parâmetros" contém, para cada série de extremos, as estimativas dos parâmetros do modelo probabilístico. No caso do método de Blocos, essas estimativas referem-se aos parâmetros das distribuições de probabilidade GVE e Gumbel. É importante observar que o

aplicativo não reconhece a distribuição GVE como Fréchet ou Weibull, nem a distribuição GP como Pareto ou Beta. Entretanto, o usuário consegue diferenciar entre essas distribuições pela interpretação do parâmetro ξ (Figura 5).

UniMaC 1 Sobre 2 Tratamiento 3 Estadísticas 4 Parámetros 5 Qualidade de Ajuste 6 Probabilidades 7 Níveis de Retorno

Excel

Período	GVE.μ	GVE.σ	GVE.ξ	Gumbel.μ	Gumbel.σ
Anual	70.08	11.93	0.09	70.71	12.43
Janeiro	48.88	19.93	-0.2	46.85	18.85
Fevereiro	41.08	19.42	-0.3	38.13	17.97
Março	34.34	18.9	-0.06	33.7	18.48
Abril	18.78	10.26	0.3	20.51	12.12
Maio	21.01	14.96	0.07	21.56	15.35
Junho	14.88	11.7	0.28	16.8	13.58

Figura 5. Pré-visualização da aba “4 Parâmetros”, utilizando o método de Blocos.

Consecutivamente, para cada série de extremos, a opção "5.1 Gráficos" da aba "5 Qualidade de Ajuste" carrega um histograma exibindo as funções densidade de probabilidade ajustadas. Assim como nas abas com tabelas, essa aba também permite baixar os resultados, porém no formato de imagem (arquivo .png). Isso pode ser feito clicando com o botão direito do mouse sobre

um gráfico e selecionando a opção semelhante a "Salvar imagem como". É importante salientar que essas representações gráficas são projetadas com o objetivo de facilitar a interpretação do usuário, e que o UniMaC não as utiliza para selecionar a melhor distribuição em cada série de extremos (Figura 6).

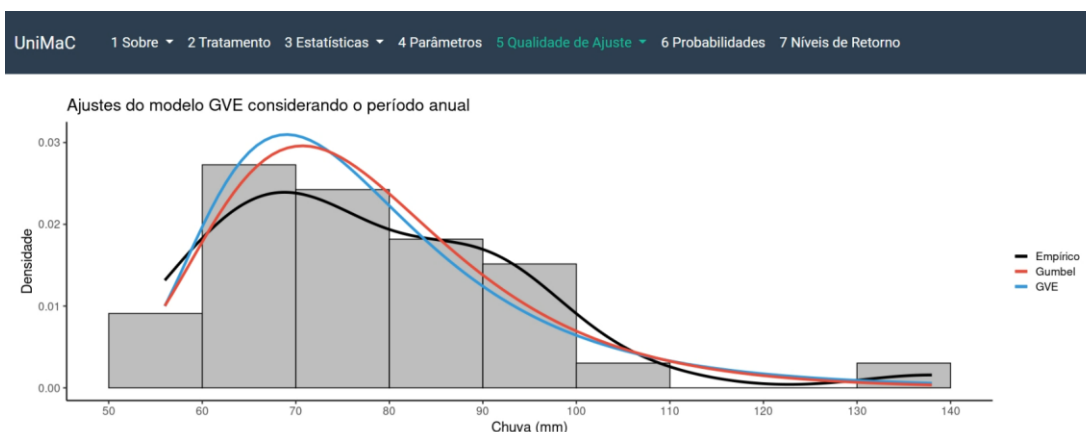


Figura 6. Pré-visualização da opção “5.1 Gráficos”, aba “5 Qualidade de Ajuste”, usando o método de Blocos.

Quanto à opção "5.2 Tabela" na aba "5 Qualidade de Ajuste", esta contém as métricas de qualidade de ajuste para cada série de extremos. Vale ressaltar que o teste de KS e o EPAM são calculados para cada

distribuição do modelo e apenas estas métricas, juntamente com o teste de RV, que são utilizadas pelo software para definir a melhor distribuição em cada série (Figura 7).

UniMaC 1 Sobre 2 Tratamiento 3 Estadísticas 4 Parámetros 5 **Qualidade de Ajuste** 6 Probabilidades 7 Níveis de Retorno

Excel

Período	TMK	TLB	TRV	TKS.GVE	TKS.Gumbel	EPAM.GVE	EPAM.Gumbel
Anual	0.0016	0.0367	0.5149	0.9022	0.9104	24.79	24.35
Janeiro	0.0053	0.5109	0.2124	0.8417	0.4775	26.56	28.66
Fevereiro	0.0942	0.0197	0.0653	0.793	0.4066	70.37	77.63
Março	0.3854	0.6394	0.6941	0.4974	0.4723	83.42	85.14
Abril	0.7565	0.6293	0.0321	0.3814	0.0883	62.15	59.69
Maio	0.5051	0.6603	0.6377	0.6729	0.6543	135.71	136.75
Junho	0.3231	0.5667	0.1856	0.9624	0.8976	389.17	365.44

Figura 7. Pré-visualização da opção "5.2 Tabela", aba "5 Qualidade de Ajuste", usando o método de Blocos.

Finalmente, as abas "6 Probabilidades" (Figura 8) e "7 Níveis de Retorno" (Figura 9) exibem, para cada período das séries de extremos, os resultados dos cálculos de probabilidades de ocorrência e de níveis de retorno de eventos extremos, respectivamente. Interpretações práticas dessas abas podem ser feitas, de forma que

para a aba "6 Probabilidades" verifica-se que a probabilidade de ocorrer uma chuva superior a 100 mm no ano é de 9,05%, pela distribuição Gumbel (Figura 8). Já para a aba "7 Níveis de Retorno", observa-se que, em um tempo médio de 30 anos, espera-se uma chuva máxima de 112,78 mm no ano, pela mesma distribuição (Figura 9).

UniMaC 1 Sobre 2 Tratamiento 3 Estadísticas 4 Parámetros 5 Qualidade de Ajuste 6 **Probabilidades** 7 Níveis de Retorno

Excel

Período	Distribuição	50	75	100	125	150
Anual	Gumbel	99.5	50.76	9.05	1.26	0.17
Janeiro	GVE	61.14	19.75	2.8	0.09	0
Fevereiro	GVE	45.68	8.19	0.04	0	0
Março	GVE	34.74	9.4	1.94	0.32	0.04
Abril	Gumbel	8.41	1.11	0.14	0.02	0
Maio	GVE	14.92	3.86	1.08	0.33	0.11
Junho	Gumbel	8.3	1.36	0.22	0.03	0.01
Julho	Gumbel	6.26	0.84	0.11	0.01	0
Agosto	Gumbel	2.85	0.25	0.02	0	0
Setembro	Gumbel	9.42	1.52	0.24	0.04	0.01
Outubro	GVE	22.17	2.61	0.1	0	0
Novembro	Gumbel	36.17	9.13	2.02	0.43	0.09
Dezembro	Gumbel	44.93	12.2	2.8	0.62	0.13

Figura 8. Aba "6 Probabilidades", utilizando o método de Blocos.

UniMaC 1 Sobre 2 Tratamiento 3 Estadísticas 4 Parámetros 5 Qualidade de Ajuste 6 Probabilidades 7 Níveis de Retorno

Excel

Período	Distribuição	2	5	10	30	50	100
Anual	Gumbel	75.27	89.36	98.69	112.78	119.22	127.9
Janeiro	GVE	55.93	74.79	85.17	98.22	103.29	109.35
Fevereiro	GVE	47.82	64.6	72.98	82.58	86	89.85
Março	GVE	41.18	61.36	73.94	91.83	99.57	109.62
Abril	Gumbel	24.96	38.7	47.8	61.54	67.82	76.28
Maio	GVE	26.56	44.61	57.33	77.79	87.66	101.52
Junho	Gumbel	21.77	37.16	47.34	62.74	69.77	79.24
Julho	Gumbel	20.86	34.78	44	57.93	64.29	72.87
Agosto	Gumbel	17.3	28.97	36.69	48.37	53.7	60.89
Setembro	Gumbel	23.91	39.1	49.16	64.35	71.29	80.65
Outubro	GVE	35.88	51.49	60.56	72.6	77.5	83.57
Novembro	Gumbel	42.97	61.31	73.45	91.8	100.18	111.47
Dezembro	Gumbel	47.54	66.14	78.46	97.07	105.57	117.03

Figura 9. Aba "7 Níveis de Retorno", utilizando o método de Blocos.

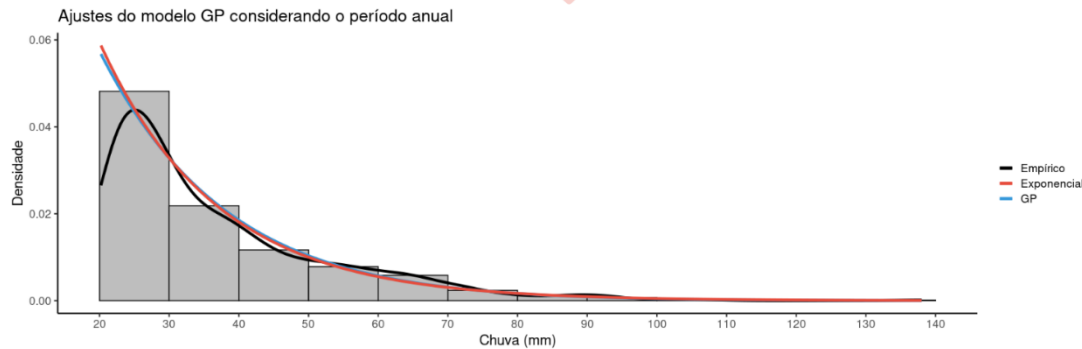
Análise de chuva máxima anual pelo método de picos

Na presente análise, a aba "2 Tratamiento" foi preenchida da mesma forma que na anterior (Figura 3), com a diferença de que o método de extração de máximos selecionado foi o de Picos. Em consequência disso, na aba "3 Estadísticas", as opções "3.1 Gerais" e "3.2 Picos" podem ser acessadas. Primeiramente, é necessário acessar a opção "3.1 Gerais", pois esta carrega as estatísticas descritivas auxiliares e o campo para definição do limiar de cada série de extremos. Nesta análise, todos os limiares foram definidos como o 3º quartil. Após essa definição, a opção "3.2 Picos" pode ser acessada, exibindo as estatísticas descritivas

das séries de máximos resultantes.

Devido ao método de Picos, os resultados das abas "4 Parâmetros", "5 Qualidade de Ajuste", "6 Probabilidades" e "7 Níveis de Retorno", conforme resumidos na Figura 10, pertencem ao modelo GP. Comparando com os resultados do método de Blocos, isso leva a outras interpretações anuais das abas "6 Probabilidades" e "7 Níveis de Retorno". Assim, de acordo com a distribuição Exponencial, a probabilidade de chuva superior a 100 mm no ano é de 0,86%, enquanto que a chuva máxima anual esperada para um tempo médio de 30 anos é de 77,24 mm (Figura 10).

Período	GP.μ	GP.σ	GP.ξ	Exp.μ	Exp.σ
Anual	20	17.42	-0.04	20	16.83
Janeiro	25	19.56	-0.09	25	17.98
Fevereiro	21.2	19.77	-0.17	21.2	16.8



Período	TMK	TLB	TRV	TKS.GP	TKS.Exp	EPAM.GP	EPAM.Exp
Anual	0.1523	0.031	0.3636	0.093	0.2567	59.54	59.49
Janeiro	0.1881	0.3118	0.4189	0.916	0.9615	51.77	51.65
Fevereiro	0.2783	0.3004	0.151	0.477	0.7079	59.18	59.28

Período	Distribuição	50	75	100	125	150
Anual	Exp	16.82	3.81	0.86	0.2	0.04
Janeiro	Exp	24.89	6.2	1.54	0.38	0.1
Fevereiro	Exp	18	4.06	0.92	0.21	0.05

Período	Distribuição	2	5	10	30	50	100
Anual	Exp	31.67	47.09	58.75	77.24	85.84	97.5
Janeiro	Exp	37.46	53.93	66.4	86.15	95.33	107.79
Fevereiro	Exp	32.84	48.23	59.87	78.32	86.9	98.55

Figura 10. Processo de análise de chuva máxima anual no UniMaC, pelo método de Picos.

Percepções do aplicativo

Como mencionado anteriormente, aplicações shiny em R para TVE são escassas na literatura. Um dos poucos trabalhos relacionados é o de Fawcett (2018), no qual desenvolveu dois aplicativos para a análise univariada de máximos, um para o método de BM e outro para o método de PAL. Além das diferenças metodológicas com o UniMaC, ambos os aplicativos deste autor têm um foco mais educacional, voltado para estudantes de Estatística, e, infelizmente,

não estão mais disponíveis na web.

O UniMaC integra os métodos de BM e de PAL tendo um caráter mais exploratório, dedicado a qualquer pessoa que queira analisar classicamente máximos univariados. Esse caráter do aplicativo é reforçado por sua interface minimalista, pela capacidade do usuário carregar seu próprio conjunto de dados para analisar, pela versatilidade de sua metodologia e pelo seu acesso livre na web, características que também representam boas práticas de engenharia web (Stodden &

Miguez, 2014; Wilson et al., 2017).

Todavía, é importante observar que o UniMaC ainda está na sua versão inicial, havendo espaço para melhorias. A princípio, as abas do aplicativo carregam rapidamente (não mais do que 30 segundos para o conjunto de dados utilizado neste trabalho), mas por este estar hospedado em uma conta gratuita na shinyapps.io, há um limite para o número de usuários simultâneos, que, se excedido, pode fazer com que o carregamento demore mais. Em vista disso, à medida que o aplicativo for utilizado, torna-se evidente que será necessária uma configuração alternativa da shinyapps.io ou a transição para uma outra plataforma de hospedagem.

Além disso, embora o UniMaC permita uma análise univariada clássica completa de eventos extremos, sua metodologia é limitada pelo fato de que apenas máximos podem ser analisados, para períodos anuais e mensais, usando o método da MV e as métricas já especificadas. Tais limitações acabam restringindo o potencial do aplicativo, pois sabe-se que análises de valores extremos também podem ser conduzidas com mínimos, usando técnicas estatísticas alternativas (Reis et al., 2017).

Assim, para aumentar a abrangência do UniMaC no contexto da análise univariada clássica de valores extremos, pode-se implementar o aplicativo com opções adicionais para o usuário escolher. Essas opções podem incluir: um modo de análise de

mínimos, a seleção de outros períodos de tempo para análise, como estações do ano (Beijo et al., 2022), métodos alternativos de estimação de parâmetros (Bakar et al., 2022; Martins et al., 2018) e outras métricas de qualidade de ajuste (Ferreira et al., 2024). Também, a adição de ferramentas para facilitar a seleção do limiar no método de PAL, como um gráfico para escolha do limiar, pode ser considerada (Martins et al., 2020).

Em paralelo, as Figuras 8 e 9 ilustram que, para os meses de janeiro, fevereiro, março, maio e outubro o aplicativo considera a distribuição GVE como a mais adequada para descrever o comportamento dos máximos, enquanto que para os demais períodos é considerada a distribuição Gumbel. Ademais, pode-se observar que as probabilidades e os níveis de retorno de chuva máxima são menores durante os meses de outono e inverno, enquanto o oposto é observado durante os meses de primavera e verão (Figuras 8 e 9). Esses achados são consistentes com os de Rocha e Liska (2023), que empregaram os mesmos dados e metodologia estatística.

Por fim, a comparação dos resultados anuais das análises de chuva máxima entre os dois métodos do UniMaC (Figuras 5 a 10) revelou que o método de Blocos apresentou o menor erro, conforme indicado pelo EPAM. Isso demonstra que este método é o mais adequado para o conjunto de dados em questão, com base nesse critério.

Conclusões

O aplicativo UniMaC oferece uma interface simples e automatiza análises univariadas clássicas de eventos máximos. Ele pode ser destinado a qualquer pessoa que deseje realizar esse tipo de análise e não requer conhecimento prévio da linguagem R. Em adição, sua capacidade de analisar qualquer variável permite a execução de diversas análises de eventos máximos.

Entretanto, é evidente que o UniMaC apresenta limitações que poderiam ser aprimoradas. Em particular, a plataforma de hospedagem poderia acomodar um número maior de usuários simultâneos, enquanto a sua metodologia estatística poderia comportar mais opções, visando aumentar sua versatilidade no domínio da análise clássica de eventos extremos.

Ademais, as análises dos valores diários de precipitação pluvial para o município de Araras foram rápidas no UniMaC, produzindo resultados confiáveis em ambas. Ainda, ao comparar os resultados anuais do aplicativo entre os seus dois métodos, pode-se observar que, para os dados em questão, o método de Blocos foi o mais eficaz na previsão de eventos máximos.

Referências Bibliográficas

Alentorn, A., & Markose, S. (2008). Generalized Extreme Value Distribution and Extreme Economic Value at Risk (EE-VaR). In *Computational Methods in Financial Engineering: Essays in Honour*

of Manfred Gilli (pp. 47–71). Heidelberg: Springer Berlin.
<https://doi.org/10.1007/978-3-540-77958-2>

Arias, P. A., Bellouin, N., Coppola, E., Jones, R. G., Krinner, G., Marotzke, J., Naik, V., Palmer, M. D., Plattner, G. K., Rogelj, J., Rojas, M., Sillmann, J., Storelvmo, T., Thorne, P. W., Trewin, B., Achuta Rao, K., Adhikary, B., Allan, R. P., Armour, K., ... Zickfeld, K. (2021). Technical Summary. In V. Masson-Delmotte, P. Zhai, A. Pirani, S. L. Connors, C. Péan, S. Berger, N. Caud, Y. Chen, L. Goldfarb, M. I. Gomis, M. Huang, K. Leitzell, E. Lonnoy, J. B. R. Matthews, T. Maycock, T. Waterfield, O. Yelekçi, R. Yu & B. Zhou (Eds.), *Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* (pp. 33–144). Cambridge, Reino Unido e Nova York, EUA: Cambridge University Press.

Bakar, M. A. A., Ariff, N. M., & Nadzir, M. S. M. (2022). Comparative Analysis Between L-Moments and Maximum Product Spacing Method for Extreme PM₁₀ Concentration. In *Proceedings of the International Conference on Mathematical Sciences and Statistics 2022 (ICMSS 2022)* (pp. 214–227). [S.l.]: Atlantis Press.

- https://doi.org/10.2991/978-94-6463-014-5_21
- Beijo, L. A., Ferreira, T. R., & Avelar, F. G. (2022). Avaliação de Distribuições de Probabilidades no Estudo de Precipitação Pluvial Máxima de Três Cidades de Minas Gerais. *Revista Brasileira De Climatologia*, 29, 524–544. <https://ojs.ufgd.edu.br/index.php/rbclima/article/view/15563>
- Beirlant, J., Goegebeur, Y., Teugels, J., & Segers, J. (2004). *Statistics of Extremes: Theory and Applications*. [S.l.]: John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1002/0470012382>
- Belzile, L. R., Dutang, C., Northrop, P. J., & Opitz, T. (2023). A modeler's guide to extreme value software. *Extremes*, 26, 595–638. <https://doi.org/10.1007/s10687-023-00475-9>
- Bermudez, P. de Z., & Mendes, Z. (2012). Extreme Value Theory in Medical Sciences: Modeling Total High Cholesterol Levels. *Journal of Statistical Theory and Practice*, 6(3), 468–491. <https://doi.org/10.1080/15598608.2012.695673>
- Butturi Gomes, D., Beijo, L. A., & Avelar, F. G. (2019). On modeling the maximum duration of dry spells: a simulation study under a Bayesian approach. *Theoretical and Applied Climatology*, 137, 1337–1346. <https://doi.org/10.1007/s00704-018-2684-1>
- Chang, W., Cheng, J., Allaire, J., Sievert, C., Schloerke, B., Xie, Y., ... Borges, B. (2024). *shiny: Web Application Framework for R* [pacote do R versão 1.9.1]. <https://CRAN.R-project.org/package=shiny>
- Chiu, Y., Chebana, F., Abdous, B., Bélanger, D., & Gosselin, P. (2018). Mortality and morbidity peaks modeling: An extreme value theory approach. *Statistical Methods in Medical Research*, 27(5), 1498–1512.
- Coles, S. (2001). *An Introduction to Statistical Modeling of Extreme Values*. Londres: Springer. <https://doi.org/10.1007/978-1-4471-3675-0>
- Combes, C., & Dussauchoy, A. (2006). Generalized extreme value distribution for fitting opening/closing asset prices and returns in stock-exchange. *Operational Research*, 6, 3–26. <https://doi.org/10.1007/BF02941135>
- Costa, G. B., & Lyra, R. F. F. (2012). Análise dos padrões de vento no Estado de Alagoas. *Revista Brasileira de Meteorologia*, 27(1), 31–38. <https://doi.org/10.1590/S0102-77862012000100004>
- Fawcett, L. (2018). Using Interactive Shiny Applications to Facilitate Research-Informed Learning and Teaching. *Journal of Statistics Education*, 26(1), 2–16. <https://doi.org/10.1080/10691898.2018.1436999>

- Ferreira, R. V. C., & Liska, G. R. (2019). Análise Probabilística da Temperatura Máxima em Uruguaiana, RS. *Revista Brasileira de Agricultura Irrigada*, 13(3), 3390–3401. <https://doi.org/10.7127/RBAI.V13N301007>
- Ferreira, T. R., Liska, G. R., & Beijo, L. A. (2024). Assessment of alternative methods for analysing maximum rainfall spatial data based on generalized extreme value distribution. *Discover Applied Sciences*, 6(34). <https://doi.org/10.1007/s42452-024-05685-9>
- Giorgi, F. M., Ceraolo, C., & Mercatelli, D. (2022). The R Language: An Engine for Bioinformatics and Data Science. *Life*, 12(5). <https://doi.org/10.3390/life12050648>
- Gomes, M. I., Alves, M. I. F., & Neves, C. (2013). *Análise de Valores Extremos: Uma Introdução*. [S.l.]: Sociedade Portuguesa de Estatística.
- Jenkinson, A. F. (1955). The frequency distribution of the annual maximum (or minimum) values of meteorological elements. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 81(348), 158–171. <https://doi.org/10.1002/qj.49708134804>
- Kasprzak, P., Mitchell, L., Kravchuk, O., & Timmins, A. (no prelo). (2021). Six Years of Shiny in Research – Collaborative Development of Web Tools in R. <https://doi.org/10.48550/arXiv.2101.10948>
- Lim, J. T., Dickens, B. S. L., & Cook, A. R. (2020). Modelling the epidemic extremities of dengue transmissions in Thailand. *Epidemics*, 33. <https://doi.org/10.1016/j.epidem.2020.100402>
- Liska, G. R., & Beijo, L. A. (2012). Distribuições de Probabilidade Aplicadas na Análise de Níveis Máximos de MP_{10} e O_3 nas Cidades de Cubatão e Paulínia, SP. *REA – Revista de Estudos Ambientais (Online)*, 14(3), 35–47. <https://ojsrevista.furb.br/ojs/index.php/rea/article/view/2863/2097>
- Liska, G. R., Cirillo, M. A., Menezes, F. S. de, & Bueno Filho, J. S. S. (2022). Machine learning based on extended generalized linear model applied in mixture experiments. *Communications in Statistics - Simulation and Computation*, 51(5), 2511–2525. <https://doi.org/10.1080/03610918.2019.1697821>
- Lucca Filho, E., Liska, G. R., Santos, J. A., & Matiussi, A. C. (2023). Modelagem Probabilística de Preços Máximos da Commodity Boi Gordo para o Estado de São Paulo. *Nativa*, 10(1), 22–31. <https://doi.org/10.31413/nativa.v10i1.13291>
- Ma, N., Bai, Y., & Meng, S. (2021). Return Period Evaluation of the Largest

- Possible Earthquake Magnitudes in Mainland China Based on Extreme Value Theory. *Sensors*, 21(10). <https://doi.org/10.3390/s21103519>
- Martins, A. L. A., Liska, G. R., Beijo, L. A., Menezes, F. S. de, & Cirillo, M. A. (2020). Generalized Pareto distribution applied to the analysis of maximum rainfall events in Uruguaiana, RS, Brazil. *SN Applied Sciences*, 2(1479). <https://doi.org/10.1007/s42452-020-03199-8>
- Martins, T. B., Almeida, G. C., Avelar, F. G., & Beijo, L. A. (2018). Predição da Precipitação Máxima no Município de Silvianópolis-MG: Abordagens Clássica e Bayesiana. *Irriga*, 23(3), 467–479.
- Moretti, A. R., & Mendes, B. de M. (2005). Medindo a Influência do Mercado Americano nas Interdependências Observadas na América Latina. *Revista Brasileira de Finanças*, 3(1), 123–137. <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=305824714005>
- Perrier, V., Meyer, F., & Granjon, D. (2024). *shinyWidgets: Custom Inputs Widgets for Shiny* [pacote do R versão 0.8.7]. <https://CRAN.R-project.org/package=shinyWidgets>
- Pohlert, T. (2023). *trend: Non-Parametric Trend Tests and Change-Point Detection* [pacote do R versão 1.1.6]. <https://CRAN.R-project.org/package=trend>
- Posit Team. (2024). *RStudio: Integrated Development Environment for R*. Boston: Posit Software, PBC. <http://www.posit.co/>
- Quadros, L. E. de, Queiroz, M. M. F. de, & Boas, M. A. V. (2011). Distribuição de frequência e temporal de chuvas intensas. *Acta Scientiarum. Agronomy*, 33(3), 401–410. <https://doi.org/10.4025/actasciagron.v33i3.6021>
- R Core Team. (2024). *R: A Language and Environment for Statistical Computing*. Viena: R Foundation for Statistical Computing. <https://www.R-project.org/>
- Reis, C. J. dos, Beijo, L. A., & Avelar, F. G. (2017). Temperatura Mínima Esperada para Piracicaba-SP Via Distribuições de Valores Extremos. *Revista Brasileira de Agricultura Irrigada*, 11(4), 1639–1650. <https://doi.org/10.7127/rbai.v11n400574>
- Reis, C. J. dos, Souza, A., Graf, R., Kossowski, T. M., Abreu, M. C., Oliveira Júnior, J. F. de, & Fernandes, W. A. (2022). Modeling of the air temperature using the Extreme Value Theory for selected biomes in Mato Grosso do Sul (Brazil). *Stochastic Environmental Research and Risk Assessment*, 36, 3499–3516. <https://doi.org/10.1007/s00477-022-02206-1>
- Reiss, R. D., & Thomas, M. (2007). *Statistical Analysis of Extreme Values* (3rd ed.). Basileia: Birkhäuser.

- <https://doi.org/10.1007/978-3-7643-7399-3>
- Resende, S. A., & Resende Júnior, J. C. (2011). Interferência dos Ventos no Cultivo de Plantas: Efeitos Prejudiciais e Práticas Preventivas. *Enciclopédia Biosfera*, 7(12). <https://www.conhecer.org.br/enciclop/2011/agrarias/interferencia%20dos%20ventos.pdf>
- Rocha, L. de A., & Liska, G. R. (2023). Análise de Precipitações Máximas Mensais em Araras-SP. In *Resumos da 67ª RBras e 20º SEAGRO "A (Bio)Estatística e a Biometria Na Era Da Revolução Digital"*, 173. Londrina, Brasil.
- Sá, E. A. S., Moura, C. N. de, Padilha, V. L., & Campos, C. G. C. (2018). Tendências na precipitação diária da região serrana de Santa Catarina, sul do Brasil. *Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science*, 13(1), 1–13. <https://doi.org/10.4136/ambi-agua.2149>
- Salviano, M. F., Groppo, J. D., & Pellegrino, G. Q. (2016). Análise de Tendências em Dados de Precipitação e Temperatura no Brasil. *Revista Brasileira de Meteorologia*, 31(1), 64–73. <https://doi.org/10.1590/0102-778620150003>
- Sievert, C., Cheng, J., & Aden Buie, G. (2024). *bslib: Custom 'Bootstrap' 'Sass' Themes for 'shiny' and 'rmarkdown'* [pacote do R versão 0.8.0]. <https://CRAN.R-project.org/package=bslib>
- Stephenson, A. G. (2002). evd: Extreme Value Distributions. *R News*, 2(2), 31–32. <https://CRAN.R-project.org/doc/Rnews/>
- Stodden, V., & Miguez, S. (2014). Best Practices for Computational Science: Software Infrastructure and Environments for Reproducible and Extensible Research. *Journal of Open Research Software*, 2(1). <https://openresearchsoftware.metajnl.com/articles/10.5334/jors.ay>
- Vilela, P. R. (2025). Um ano após as cheias no RS: do caos à lenta reconstrução. *Agência Brasil*. <https://agenciabrasil.ebc.com.br/geral/noticia/2025-05/um-ano-das-enchentes-no-rs-do-caos-lenta-reconstrucao>
- Wickham, H. (2016). *ggplot2: Elegant Graphics for Data Analysis*. Nova Iorque: Springer-Verlag. <https://ggplot2.tidyverse.org/>
- Wilson, G., Bryan, J., Cranston, K., Kitzes, J., Nederbragt, L., & Teal, T. K. (2017). Good enough practices in scientific computing. *PLoS Computational Biology*, 13(6). <https://doi.org/10.1371/journal.pcbi.1005510>
- Wuertz, D., Setz, T., Chalabi, Y., & Boshnakov, G. N. (2024). *fBasics: Rmetrics - Markets and Basic Statistics* [pacote do R versão 4041.97].

[https://CRAN.R-
project.org/package=fBasics](https://CRAN.R-project.org/package=fBasics)

Xie, Y., Cheng, J., & Tan, X. (2024). *DT: A Wrapper of the JavaScript Library 'DataTables'* [pacote do R versão 0.33].

[https://CRAN.R-
project.org/package=DT](https://CRAN.R-project.org/package=DT)

Agradecimentos

Os autores expressam sua gratidão à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado

de São Paulo (FAPESP), à Universidade Federal de São Carlos e ao seu Centro de Ciência Agrárias por todo apoio que foi dado na realização deste trabalho.

Financiamento

O presente trabalho foi financiado pela FAPESP, por meio do processo nº 2023/00957-5.

30. Productos naturales bioactivos y sus aplicaciones

“NADES como plataforma verde para la recuperación de pigmentos bioactivos desde *Pseudogymnoascus verrucosus* FAE27”

Autor: Peromarta, Elisa; Elisa.peromarta@ug.uchile.cl

Orientador/a: Vaca, Inmaculada; Inmavaca@uchile.cl

Universidad de Chile / Facultad de Ciencias

Resumen

Los hongos antárticos representan una fuente poco explorada de metabolitos secundarios con potencial biotecnológico, especialmente en el contexto de la bioprospección polar. Entre ellos, *Pseudogymnoascus verrucosus* FAE27 ha demostrado producir pigmentos extracelulares de interés, cuya recuperación eficiente plantea desafíos técnicos y ambientales. Con el objetivo de desarrollar una estrategia de extracción sustentable y eficaz, este estudio evaluó el uso de solventes eutécticos naturales (NADES) formulados a partir de azúcares y ácidos orgánicos. Tras comparar distintas combinaciones, se identificó ácido láctico:glucosa (5:1) como la mezcla más adecuada por su estabilidad fisicoquímica y compatibilidad con biomoléculas. La extracción asistida por microondas desde biomasa liofilizada permitió liberar los pigmentos, que fueron posteriormente purificados mediante columnas HLB con elución en gradientes de metanol. Los extractos obtenidos con NADES presentaron mayor complejidad química y señales cromatográficas más intensas a 530 nm en comparación con los obtenidos con etanol. Además, se evaluó el efecto del pH sobre la extracción de los pigmentos rojos, observándose una intensificación del color en medio básico, lo que sugiere la presencia de compuestos nitrogenados como las azafilonas. En conjunto, estos resultados respaldan el uso de NADES como herramienta eficiente y ecológica para la valorización de metabolitos fúngicos en ambientes extremos.

Palabras clave: Hongos, NADES, Pigmentos

Introducción

Los hongos filamentosos son conocidos por su capacidad de producir una diversidad notable de compuestos especializados, comúnmente denominados metabolitos secundarios (Keller, 2019). Aunque no resultan esenciales para su supervivencia inmediata, estos productos pueden conferir ventajas ecológicas relevantes, como la resistencia frente a condiciones adversas o la competencia por nichos específicos (Keller et al., 2005). Entre estos compuestos, los pigmentos fúngicos han captado un creciente interés por parte de la comunidad científica y de la industria, no solo por su función cromática, sino también por sus propiedades biológicas complementarias (Kalra et al., 2020). En contraposición, diversos colorantes sintéticos ampliamente utilizados han sido asociados a efectos tóxicos, genotóxicos y carcinogénicos en estudios preclínicos, además de generar reacciones de hipersensibilidad en humanos (Anliker & Clarke, 1980; Kapadia et al., 1998; Yurchenko et al., 2021). Esta evidencia, junto con su baja biodegradabilidad y acumulación en el ambiente, ha motivado un llamado a restringir su uso y promover alternativas más seguras (Kobylewski & Jacobson, 2012). En este contexto, los pigmentos naturales derivados de hongos emergen como una opción promisoriosa, no solo por su

menor impacto ambiental, sino también por su potencial multifuncional en aplicaciones biotecnológicas, farmacéuticas y alimentarias (Patlán Álvarez et al., 2021; Ogugbue & Sawidis, 2011).

Esta búsqueda no responde únicamente a una necesidad estética o funcional, sino a un cambio paradigmático en cómo concebimos la producción de insumos industriales: desde una lógica extractivista y contaminante hacia modelos basados en la simbiosis con la naturaleza y en el uso racional de los recursos disponibles (Di Salvo et al., 2023). En este contexto, los hongos filamentosos adaptados a ambientes extremos como los ecosistemas polares destacan como una fuente renovable y poco explorada de compuestos bioactivos. Estudios recientes han demostrado que muchas de estas cepas poseen rutas metabólicas especializadas que les permiten sintetizar metabolitos secundarios con actividades antimicrobianas, antioxidantes, citotóxicas y herbicidas, posicionándolas como modelos atractivos para el desarrollo de nuevas aplicaciones en medicina, agricultura e industria (Gonçalves et al., 2024; Rosa et al., 2019). Este tipo de hallazgos ha reforzado el interés en explorar metabolitos fúngicos como alternativas naturales para la alimentación funcional, la cosmética natural y el desarrollo farmacológico (Lagashetti et al.,

2019).

El potencial biotecnológico de los hongos antárticos se ve amplificado por las condiciones extremas de su entorno, que favorecen la activación de rutas biosintéticas únicas debido a factores como el frío, la radiación UV y la escasez de nutrientes, combinados con el aislamiento geográfico y la baja intervención antrópica que han impulsado la evolución de linajes distintivos, especialmente en zonas costeras con gradientes ambientales marcados (Peck, 2018; Varrella et al., 2021).

Sin embargo, para avanzar en su caracterización funcional, es necesario centrar los esfuerzos en cepas concretas cuyo perfil metabólico preliminar resulte prometedor. En este contexto, Henríquez et al. (2014) reportaron que diversas cepas antárticas del género *Pseudogymnoascus* son capaces de producir metabolitos secundarios con funciones bioactivas variadas, incluyendo propiedades antibacterianas, antitumorales y finalmente, en menor medida, antioxidantes, posicionando al grupo como una fuente promisoría de compuestos de interés. Posteriormente, Palma et al. (2024) caracterizaron la cepa *Pseudogymnoascus verrucosus* FAE27, demostrando su capacidad de generar un pigmento extracelular de color rojo

intenso, soluble tanto en agua como en metanol. Aunque la estructura molecular del pigmento aún no ha sido determinada, estos hallazgos evidencian la singularidad química propia del organismo y su potencial como modelo para el desarrollo de estrategias extractivas más sostenibles considerando su origen. Además, según resultados no publicados obtenidos por el mismo grupo de investigación, se ha observado que el extracto de metabolitos presenta un pH básico, lo cual podría estar relacionado con su perfil de solubilidad y comportamiento durante las etapas de purificación.

Este contexto no solo amplía las posibilidades de exploración química, sino que posiciona a los pigmentos fúngicos como insumos estratégicos en la transición hacia modelos productivos más sustentables. Para avanzar en esta dirección, se requieren tanto nuevas fuentes biológicas como plataformas tecnológicas capaces de integrarse a esquemas de producción verde (Choi & Verpoorte, 2019). La innovación, en este sentido, no debe limitarse al descubrimiento de compuestos, sino también abarcar la optimización de técnicas de extracción y procesamiento, asegurando que el paso del laboratorio a la aplicación industrial sea ecológico, rentable y tecnológicamente viable

(Chemat et al., 2012).

En el marco de una bioeconomía emergente, resulta urgente implementar estrategias extractivas que prioricen la eficiencia sin comprometer la sostenibilidad ambiental (Molina et al., 2023). Esta necesidad se acentúa al considerar pigmentos naturales de alto valor agregado, como los producidos por hongos filamentosos, cuya alta productividad, estabilidad, bajo costo de cultivo y facilidad de escalamiento superan las limitaciones estacionales y geográficas de otros pigmentos naturales, como por ejemplo los vegetales, además de permitir un procesamiento más eficiente (Lin & Xu, 2022).

Aunque los metabolitos presentan propiedades atractivas, su aprovechamiento comercial se ha visto limitado por el uso de solventes tradicionales como etanol, metanol o cloroformo. Si bien estos son eficaces, implican serios inconvenientes: toxicidad aguda y crónica, inflamabilidad, baja biodegradabilidad, dificultades para su reciclaje y generación de residuos peligrosos que afectan tanto al operador como al medio ambiente (Abubakar & Haque, 2020; Chemat et al., 2019). Estas limitaciones contradicen los principios de la química verde y dificultan su aplicación en industrias reguladas como la

alimentaria, farmacéutica o cosmética (Koel, 2016).

Ante la creciente presión internacional por reducir la huella ambiental de los procesos químicos, se ha establecido un nuevo estándar en la selección de métodos extractivos, priorizando solventes de bajo impacto, eficiencia energética y capacidad de recuperación. Organismos como la ILO y la HSE han promovido límites de exposición ocupacional y prácticas seguras en el manejo de sustancias peligrosas (ILO, 1992; HSE, 1990), lo que ha reforzado la importancia de elegir disolventes que sean selectivos según la polaridad del metabolito, seguros para el operador, fáciles de separar, de baja viscosidad y punto de ebullición, y económicamente viables. Estas propiedades no solo optimizan la recuperación del compuesto, sino que también minimizan el impacto ambiental (Abubakar & Haque, 2020). En este marco, los Solventes Eutécticos Profundos Naturales (NADES) han surgido como una alternativa tecnológica prometedora y respetuosa con el medioambiente (Hikmawanti et al., 2021).

Los NADES son mezclas eutécticas formadas por compuestos naturales como ácidos orgánicos, azúcares o polialcoholes, que actúan como dadores y aceptores de enlaces de hidrógeno. Al

combinarse en proporciones específicas, generan una estructura líquida a temperatura ambiente con propiedades únicas no presentes en sus componentes individuales (Dai et al., 2013; Paiva et al., 2014). Este sistema permite obtener solventes altamente polares, no volátiles, no inflamables y biodegradables, cuyas propiedades fisicoquímicas pueden ajustarse según la matriz y el metabolito objetivo (Liu et al., 2018). Por su origen natural y bajo impacto ambiental, los NADES se han propuesto como soluciones extractivas ideales en biotecnología, farmacognosia, cosmética y alimentos funcionales (Ruesgas-Ramón et al., 2017; Hikmawanti et al., 2021).

Una de sus principales ventajas es la capacidad para solubilizar tanto compuestos hidrofílicos como moderadamente hidrofóbicos, lo que los convierte en herramientas versátiles para recuperar pigmentos que tradicionalmente requieren mezclas complejas de solventes (Liu et al., 2016; Skarpalezos & Detsi, 2019). Esta versatilidad resulta especialmente útil en matrices biológicas como hongos o vegetales, que contienen mezclas de metabolitos primarios y secundarios con propiedades fisicoquímicas diversas, dificultando una extracción selectiva y eficiente. En estos casos, los NADES

ofrecen una mejor compatibilidad, estabilizando compuestos sensibles a la oxidación o a variaciones de pH sin comprometer su bioactividad (da Silva et al., 2021).

Aunque su elevada viscosidad puede representar un reto operativo, este puede mitigarse mediante la adición controlada de agua o la aplicación de calor, sin alterar significativamente las propiedades del sistema eutéctico (Dai et al., 2015). Esta capacidad de ajuste ha permitido el desarrollo de sistemas NADES “a la medida” (tailor-made), optimizados para matrices vegetales, microalgas e incluso hongos filamentosos (Nam et al., 2015; Liu et al., 2018).

Desde una perspectiva práctica, los NADES también ofrecen ventajas económicas: son de bajo costo, no requieren equipos especializados para su formulación y pueden reutilizarse en múltiples ciclos extractivos con mínima pérdida de eficiencia (Armenta et al., 2015). Su perfil toxicológico favorable (Hayyan et al., 2016) y su compatibilidad con sistemas biológicos (Hikmawanti et al., 2021) consolidan a los NADES como una tecnología emergente en el diseño de procesos extractivos sostenibles.

En consecuencia de todo lo anterior, su aplicación en la recuperación de

pigmentos naturales desde hongos extremófilos no solo se alinea con los principios de la química verde mediante la minimización de residuos, el uso de materias primas renovables y la reducción de riesgos (Constable et al., 2007), sino que también representa un nuevo enfoque para agregar valor a metabolitos de difícil obtención. En particular, su uso en hongos antárticos permite explorar nuevas fronteras biotecnológicas, aprovechando la singularidad metabólica de organismos adaptados a condiciones extremas. Por ello, en este trabajo se propone evaluar la eficiencia de sistemas NADES como alternativa extractiva sustentable para recuperar compuestos pigmentarios producidos por *Pseudogymnoascus verrucosus* FAE27, una cepa antártica previamente caracterizada por generar un pigmento extracelular soluble y estable, aún no identificado estructuralmente, pero de alto interés por su comportamiento fisicoquímico y potenciales propiedades.

Objetivos

1. Formular y evaluar Solventes Eutécticos Naturales (NADES) para la extracción de pigmentos desde la cepa antártica *Pseudogymnoascus verrucosus* FAE27.

2. Identificar las condiciones que favorecen la recuperación y concentración de pigmentos rojos fúngicos de *Pseudogymnoascus verrucosus* FAE27 mediante el uso de NADES y sistemas de fraccionamiento por polaridad.
3. Evaluar el efecto del pH sobre la estabilidad y la extracción de los pigmentos rojos de *Pseudogymnoascus verrucosus* FAE27.

Materiales y Métodos:

1. Cultivo y recuperación de la cepa fúngica

Se empleó la cepa *Pseudogymnoascus verrucosus* FAE27, aislada de una esponja marina antárticos y conservada a -20 °C en glicerol al 50%. Para su reactivación, se inocularon 100 µL del stock de esporas sobre medio sólido PDA (Difco Laboratories) y se incubó a 15 °C durante 15 días.

El micelio desarrollado fue recuperado mediante raspado superficial con solución estéril de NaCl al 0,9%. A partir de una colonia homogénea se realizaron subcultivos en triplicado para estandarizar la biomasa. Tras una nueva incubación, se retiró el micelio para recolectar el agar

pigmentado, el cual fue liofilizado y pulverizado. Este sustrato rojo liofilizado se utilizó como matriz para los ensayos de extracción.

2. Formulación de solventes eutécticos naturales (NADES)

Se formularon distintas mezclas NADES mediante combinaciones binarias de compuestos naturales capaces de formar enlaces de hidrógeno, incluyendo ácidos orgánicos (ácido láctico, ácido cítrico) y azúcares (glucosa, sacarosa). Las proporciones molares (1:1, 1:2 y 5:1) se seleccionaron según reportes previos (Dai et al., 2013; Velásquez et al., 2021). Las cuatro formulaciones evaluadas se detallan en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición y proporciones molares de las mezclas NADES utilizadas.

Solución	Componentes	Relación molar
S-1	Sacarosa : Ácido cítrico	1:2
S-2	Glucosa : Ácido cítrico	1:2
S-3	Ácido láctico : Glucosa	1:1

S-4	Ácido láctico : Glucosa	5:1
-----	----------------------------	-----

La masa de cada componente fue determinada utilizando una balanza analítica con precisión de ± 0.0001 g. Cada mezcla fue calentada entre 90–100 °C durante 30 minutos bajo agitación constante, utilizando placa calefactora o evaporador rotatorio sin vacío. Se evaluó la adición de hasta un 15% de agua destilada para ajustar la viscosidad. Solo las soluciones homogéneas, fluidas y estables a temperatura ambiente fueron seleccionadas para los ensayos de extracción.

3. Extracción del pigmento

Se suspendieron 200 mg de biomasa fúngica pigmentada (liofilizada y pulverizada) en 20 mL del NADES seleccionado. En paralelo, se utilizó etanol absoluto como control. La extracción se realizó mediante calentamiento asistido por microondas, aplicando una rampa térmica de 5 minutos hasta alcanzar la temperatura objetivo, seguida de incubación isotérmica durante 30 minutos.

Se evaluaron distintos parámetros operativos: temperatura (40–70 °C),

potencia (5–20 W) y agitación (400–800 rpm), buscando condiciones compatibles con la alta viscosidad de los NADES. Como alternativa, se aplicó sonicación (40 kHz, 50 °C, 90 minutos) para comparar el rendimiento extractivo frente al método por microondas.

4. Purificación por columnas de absorción HLB.

Las soluciones extraídas por microondas que presentaron una fase pigmentada homogénea fueron purificadas mediante columnas SPE HLB (Oasis® HLB, Waters). Las columnas se acondicionaron con 6 mL de metanol y 6 mL de agua destilada, descartando ambos volúmenes. Se cargaron dos alícuotas de 6 mL de muestra por columna. El lavado se realizó en dos etapas: primero con 6 mL de agua destilada y luego con 6 mL de metanol al 5% (v/v). La elución del pigmento se efectuó con 6 mL de metanol. La fracción metanólica obtenida fue concentrada y fraccionada secuencialmente con soluciones de metanol al 10, 20, 30, 40, 60, 70, 80, 90 y 100%. Todas las fracciones fueron almacenadas a 4 °C y protegidas de la luz hasta su análisis.

5. Análisis cromatográfico de las fracciones

Las fracciones secas fueron resuspendidas en 60 µL de metanol:agua (1:1 v/v), centrifugadas a 12.500 rpm durante 5 minutos y filtradas. El perfil químico de cada extracto fue evaluado mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC, por sus siglas en inglés), comparando el número, intensidad y distribución de picos con un extracto control obtenido de la misma forma pero empleando etanol absoluto como solvente. Se emplearon tres longitudes de onda (250 y 530 nm) para detectar compuestos aromáticos y pigmentos.

6. Ensayo de extracción de pigmentos en medio básico

Con el objetivo de explorar la influencia del pH sobre la solubilidad del pigmento, se diseñó un ensayo utilizando condiciones alcalinas. Para ello, el extracto crudo obtenido tras la extracción asistida por microondas fue dividido en cuatro alícuotas de 40 mL. Cada una fue diluida bajo condiciones controladas con soluciones de distinta basicidad: (1) agua destilada (pH neutro), (2) solución de amonio al 100% (pH básico), (3) mezcla 1:1 de agua y amonio (pH moderadamente básico), y (4) mezcla 3:1 de agua:amonio.

Resultados y Discusión

1. Cultivo y recuperación de la cepa fúngica

La reactivación de *Pseudogymnoascus verrucosus* FAE27 en medio PDA bajo condiciones controladas (15 días, 15 °C) permitió obtener un crecimiento micelial denso, uniforme y de morfología estable. Se evidenció una intensa pigmentación extracelular difusa en el medio de cultivo, caracterizada por una coloración rojiza que contrastaba con el micelio blanquecino superficial (Figura 1).



Figura 1. *Pseudogymnoascus verrucosus* FAE27 en medio PDA tras 15 días de incubación a 15 °C.

Este patrón de secreción sugiere una activa producción de metabolitos secundarios solubles, presumiblemente pigmentarios, con afinidad por el agar. La homogeneidad del crecimiento permitió seleccionar una colonia representativa para la estandarización de biomasa en etapas posteriores.

2. Formulación de eutécticos naturales (NADES)

Se evaluaron cuatro combinaciones de NADES utilizando componentes GRAS (azúcares, ácidos orgánicos y polioles), procesadas mediante métodos térmicos (placa calefactora y rotavapor). El objetivo fue obtener mezclas líquidas, homogéneas y estables, aptas para extracción. Las formulaciones fueron seleccionadas en base a su comportamiento físico-químico, estabilidad térmica y reproducibilidad.

I. Sacarosa – Ácido cítrico (1:2)

La mezcla presentó rápida caramelización, alta viscosidad y formación de una matriz opaca y pegajosa (Figura 2), con tonalidad café. Estos signos de degradación térmica indicaron baja estabilidad y reproducibilidad, por lo que fue descartada.

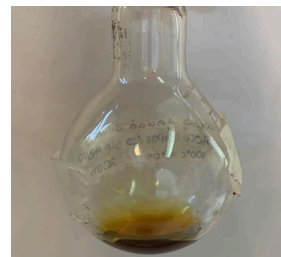


Figura 2. Solución sacarosa-ácido cítrico (1:2), en rotavapor.

II. Glucosa – Ácido cítrico (1:2)

Se observó gelificación parcial y separación de fases, incluso tras ajustes con agua destilada. La mezcla tratada en placa calefactora mostró un color naranja oscuro, mientras que la del rotavapor fue más clara (Figura 3A–B), sugiriendo diferencias en la distribución térmica. La elevada viscosidad y falta de homogeneidad limitan su aplicabilidad.

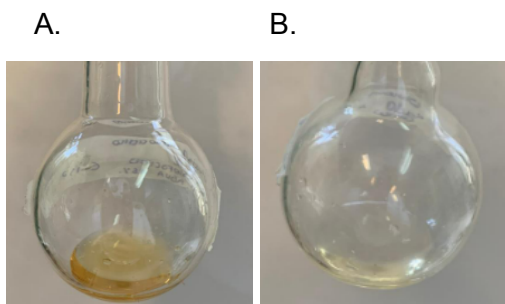


Figura 3. Solución glucosa–ácido cítrico (1:2), (A) placa calefactora, (B) rotavapor.

III. Ácido láctico – Glucosa (1:1)

Se obtuvo una mezcla translúcida de alta densidad, con disolución parcial y baja reproducibilidad (Figura 4). Aunque visualmente más estable, no cumplió con los criterios de fluidez ni consistencia.

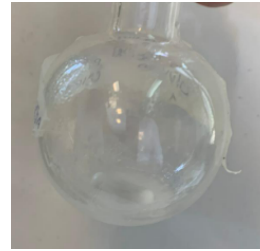


Figura 4. Solución ácido láctico–glucosa (1:1), en rotavapor.

IV. Ácido láctico – Glucosa (5:1)

Única formulación que generó un NADES líquido, homogéneo y estable incluso tras enfriamiento (Figura 5). Su baja viscosidad, buena fluidez y comportamiento reproducible permitieron su selección como matriz extractiva final.

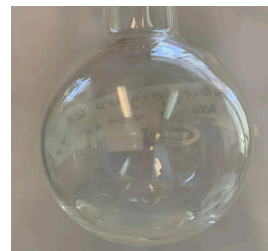


Figura 5. Solución ácido láctico–glucosa (5:1), en rotavapor.

3. Extracción del pigmento

Se comparó la eficiencia extractiva del sistema NADES seleccionado (ácido láctico:glucosa 5:1) frente a etanol absoluto, utilizando biomasa liofilizada como matriz. Ambos sistemas fueron sometidos a extracción asistida por microondas (70 °C, 30 min, 600 rpm, 15 W), tras una rampa térmica de 5

minutos.

Durante la optimización, se evaluaron rangos de temperatura (40–70 °C), potencia (5–20 W) y agitación (400–800 rpm). Condiciones inferiores no permitieron una disolución efectiva del pigmento, mientras que valores superiores no mejoraron el rendimiento y afectaron la estabilidad térmica del NADES. El método alternativo de sonicación fue descartado por su baja eficiencia, evidenciada por la escasa diferencia de color respecto al control.

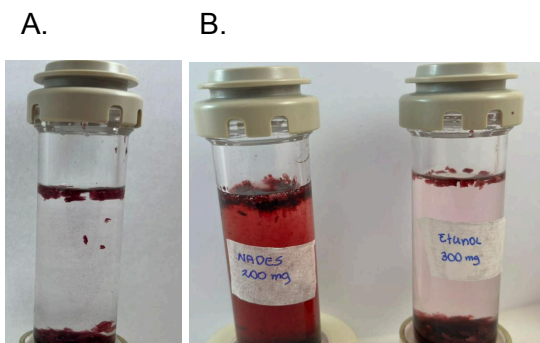


Figura 6. (A) Suspensión inicial en NADES. (B) Extractos tras la extracción: NADES (izquierda) y control con etanol (derecha).

Visualmente, se evidenció una coloración notablemente más intensa en el extracto generado con NADES en comparación con el control etanólico, sugiriendo una mayor capacidad de solubilización y

retención del pigmento bajo las condiciones establecidas.

4. Purificación por columnas de absorción HLB

Los extractos pigmentarios fueron purificados mediante cromatografía en columnas SPE tipo HLB, utilizando un gradiente creciente de metanol (10–100%) como fase móvil. Se observó una recuperación progresiva de compuestos pigmentarios en función del porcentaje de metanol, con una intensidad cromática particularmente marcada entre el 60% y el 80%, como se muestra en la Figura 7. Este patrón sugiere que los metabolitos responsables de la coloración presentan una afinidad intermedia con la fase estacionaria, eluyendo de forma eficiente en condiciones de polaridad moderada. Para los análisis posteriores se seleccionaron las fracciones correspondientes al 30% y al 60% de metanol. La fracción al 60% fue elegida por su elevada intensidad cromática, indicativa de una alta concentración de pigmentos con polaridad intermedia, mientras que la fracción al 30% fue considerada con el objetivo de recuperar compuestos polares que podrían haber sido eluidos en tiempos menores.

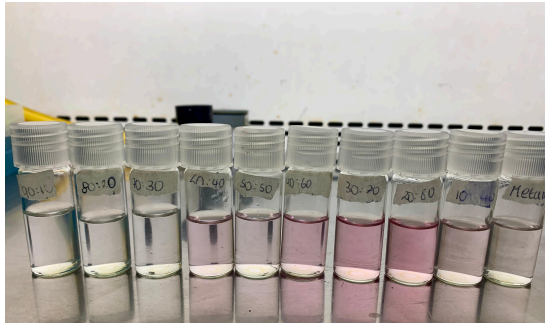
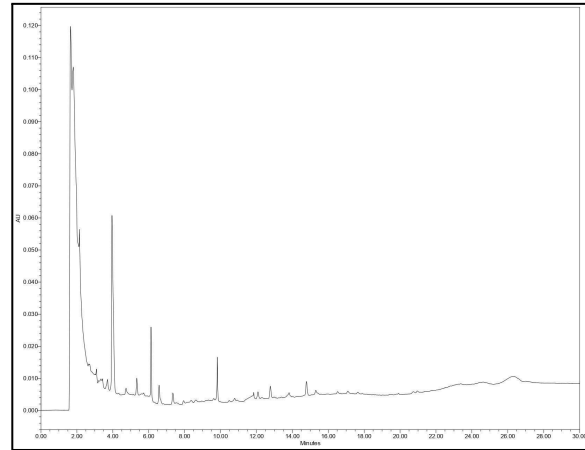


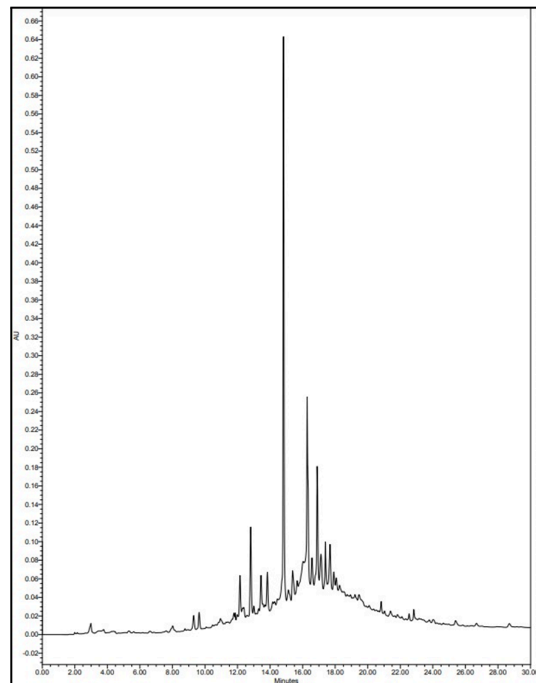
Figura 7. Perfil de elución del pigmento mediante columnas HLB con gradiente de metanol. De izquierda a derecha, aumento progresivo en la proporción de metanol y disminución del contenido de agua.

5. Análisis cromatográfico de los fracciones

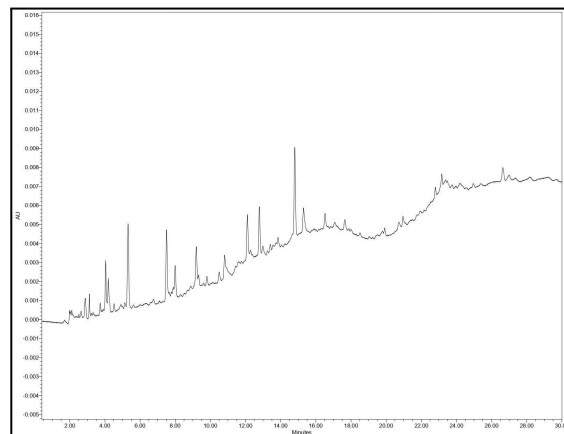
Con el objetivo de evaluar la eficiencia extractiva y la diversidad química de los



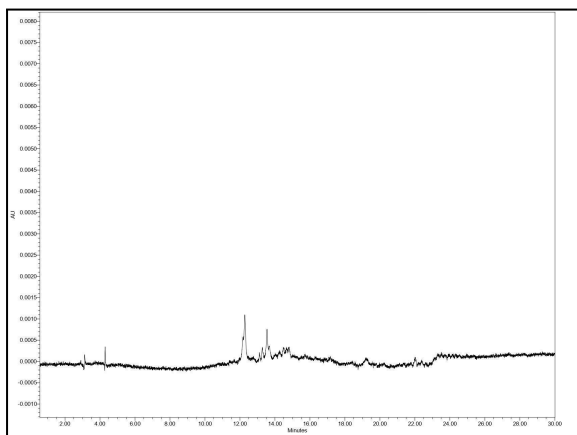
C.



D.

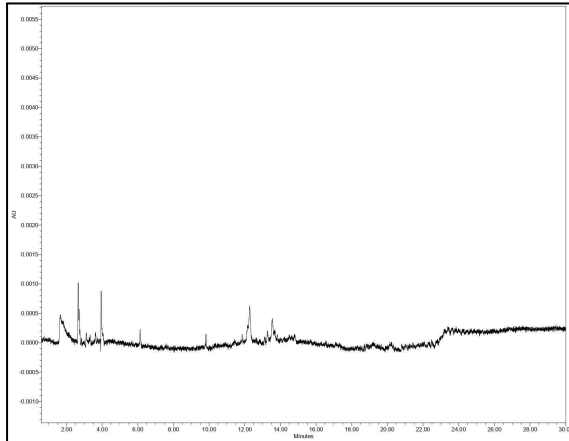


A.



B.

E.



F.

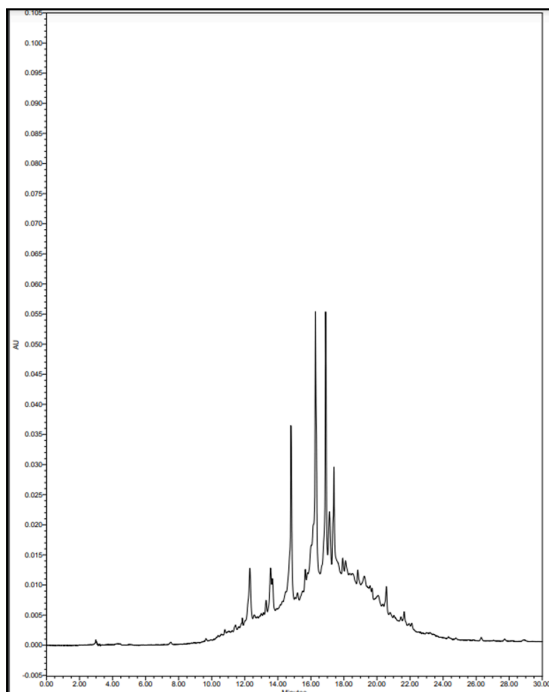


Figura 8. Cromatogramas representativos de los compuestos extraídos con etanol y NADES a dos longitudes de onda desde extractos liofilizados. (A–C) Análisis a 254 nm: (A) Extracto etanólico sin purificación posterior, obsérvese la baja densidad de señales; (B) Fracción 30% de metanol de extracto NADES purificado en columna HLB; (C) Fracción 60% de metanol de

extracto NADES purificado en columna HLB., mostrando mayor número e intensidad de picos. (D–F) Análisis a 530 nm: (D) Extracto etanólico sin purificación posterior, obsérvese la baja densidad de señales en el rango visible; (E) Fracción 30% de metanol de NADES purificado en columna HLB; Obsérvese la intensidad de compuestos absorbiendo a 530 nm (rojos). (F) Fracción 60% de metanol de NADES purificado en columna HLB.

metabolitos recuperados desde *Pseudogymnoascus verrucosus* FAE27, se analizaron por HPLC los extractos obtenidos con etanol absoluto y con la mezcla eutéctica NADES ácido láctico:glucosa (5:1), empleando dos longitudes de onda: 254 nm (compuestos aromáticos) y 530 nm (pigmentos tipo antocianina o azafilonas). La Figura 8 muestra los cromatogramas representativos bajo estas condiciones.

A 254 nm, el extracto etanólico sin purificación (Figura 8A) presentó señales de intensidad intermedia, con escasa resolución y baja cantidad de compuestos. En la fracción NADES eluida con 30% de metanol (Figura 8B), se observaron señales tempranas pero de baja intensidad, lo que sugiere una elución rápida de compuestos moderadamente polares en baja concentración. En contraste, la fracción al 60% de metanol

(Figura 8C) exhibió un perfil más definido, con mayor número e intensidad de picos, destacando señales mayoritarias en 12,8; 13,0; 14,0; 14,2 y 17,5 min, las cuales coinciden parcialmente con el extracto etanólico, pero con una recuperación significativamente superior. Este patrón sugiere que los compuestos aromáticos predominantes poseen polaridad intermedia a baja y requieren condiciones de elución más hidrofóbicas para su liberación eficiente desde el sorbente HLB.

A 530 nm, el extracto etanólico (Figura 8D) mostró picos poco definidos y de baja intensidad. La fracción NADES al 30% de metanol (Figura 8E) presentó señales tempranas similares en tiempo de retención, pero con leve mejora en resolución. La fracción al 60% (Figura 8F) evidenció un enriquecimiento notable en intensidad y definición, con predominancia de los mismos picos observados en el extracto etanólico, lo que indica una mayor eficiencia en la recuperación de pigmentos con características fisicoquímicas similares.

Estos resultados respaldan la selección de las fracciones al 30% y 60% de metanol para el análisis cromatográfico, y demuestran que el uso de NADES, combinado con purificación en columna y fraccionamiento por gradientes de metanol, permite una recuperación más

eficiente y selectiva de metabolitos aromáticos y pigmentarios. No obstante, se observó que la estabilidad del extracto NADES es limitada: tras 24 h de almacenamiento a 4 °C, algunas muestras presentaron precipitación o formación de fases, posiblemente asociadas a una reorganización fisicoquímica del sistema eutéctico inducida por la incorporación de metabolitos. Por ello, se recomienda realizar la purificación y el análisis cromatográfico el mismo día de la extracción, asegurando así la conservación del perfil químico.

6. Evaluación del extracto en condiciones de pH básico

Con el objetivo de explorar la estabilidad fisicoquímica del extracto y su comportamiento frente a variaciones de pH, se realizaron ensayos preliminares de dilución en soluciones acuosas con diferentes proporciones de amoníaco. La Figura 9 documenta los cambios visuales observados tras la dilución y posterior fraccionamiento por columnas HLB, evidenciando diferencias marcadas en coloración y apariencia entre medios neutros y alcalinos.

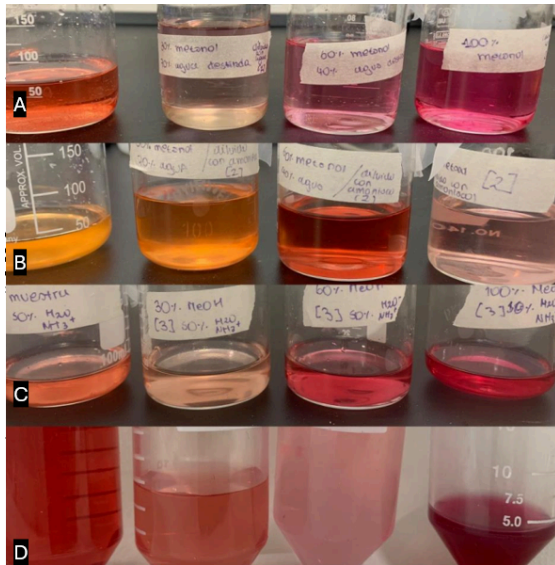


Figura 9. Registro fotográfico de los extractos obtenidos desde *Pseudogymnoascus verrucosus* FAE27 tras su dilución en soluciones con distintas proporciones de agua destilada y amoníaco, seguido de purificación por columnas HLB. Cada fila horizontal representa una condición de dilución específica del extracto liofilizado: la fila **(A)** corresponde a 100% agua destilada; **(B)** una mezcla de 75% agua y 25% amoníaco; **(C)** a 50% agua y 50% amoníaco; y **(D)** a 100% amoníaco. Dentro de cada fila, las imágenes están dispuestas de izquierda a derecha en orden creciente de fraccionamiento: la primera columna muestra la muestra diluida sin purificar (es decir, el extracto directo en el diluyente correspondiente), mientras que las tres columnas siguientes corresponden a las fracciones obtenidas tras elución secuencial con metanol al

30%, 60% y 100%, respectivamente.

Los cambios cromáticos observados en medio básico, especialmente en las condiciones con mayor proporción de amoníaco (Figura 9C–D), sugieren la presencia de pigmentos sensibles al pH, como las azafilonas. Estos compuestos son conocidos por intensificar su coloración en ambientes alcalinos, fenómeno atribuido a la desprotonación de grupos funcionales y a la extensión del sistema conjugado, lo que favorece una mayor absorción en el rango visible. La persistencia e intensificación del color en las fracciones purificadas con metanol al 30% y 60% refuerza esta hipótesis, indicando que los metabolitos pigmentarios se concentran preferentemente en estas fases menos acuosas.

Estos resultados respaldan el uso de condiciones básicas como estrategia complementaria para mejorar la visibilidad, recuperación y caracterización de compuestos bioactivos sensibles al pH. Además, sugieren que la manipulación del entorno químico previo al fraccionamiento puede potenciar la detección de metabolitos con propiedades cromóforas relevantes.

Conclusión

La implementación de NADES permitió una extracción eficiente y selectiva de pigmentos desde *Pseudogymnoascus verrucosus* FAE27, optimizando su diversidad química y expresión cromática. El fraccionamiento en columnas HLB con gradientes de metanol facilitó la concentración de metabolitos sensibles al pH, mejorando su caracterización. Esta estrategia, alineada con principios de química verde, refuerza el potencial de los hongos antárticos como fuente de compuestos funcionales y posiciona el uso combinado de NADES y técnicas cromatográficas como una herramienta sustentable para la exploración bioquímica en ambientes antárticos.

Referencias Bibliográficas

Abubakar, A. R., & Haque, M. (2020). Preparation of medicinal plants: Basic extraction and fractionation procedures for experimental purposes. *Journal of Pharmacy and Bioallied Sciences*, 12(1), 1-10.

Anliker, R., & Clarke, E. A. (1980). The ecology and toxicology of synthetic organic pigments. *Chemosphere*, 9(10), 595-609.

Armenta, S., Esteve-Turrillas, F. A., Garrigues, S., & de la Guardia, M. (2017). Green analytical chemistry: the role of

green extraction techniques. *Green extraction techniques: principles, advances and applications*, 76, 1-25.

Chemat, F., Abert-Vian, M., Fabiano-Tixier, A. S., Strube, J., Uhlenbrock, L., Gunjevic, V., & Cravotto, G. (2019). Green extraction of natural products. Origins, current status, and future challenges. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 118, 248-263.

Chemat, F., Vian, M. A., & Cravotto, G. (2012). Green extraction of natural products: Concept and principles. *International journal of molecular sciences*, 13(7), 8615-8627.

Choi, Y. H., & Verpoorte, R. (2019). Green solvents for the extraction of bioactive compounds from natural products using ionic liquids and deep eutectic solvents. *Current Opinion in Food Science*, 26, 87-93.

Constable, D. J., Jimenez-Gonzalez, C., & Henderson, R. K. (2007). Perspective on solvent use in the pharmaceutical industry. *Organic process research & development*, 11(1), 133-137.

Dai, Y., Van Spronsen, J., Witkamp, G. J., Verpoorte, R., & Choi, Y. H. (2013). Ionic liquids and deep eutectic solvents in natural products research: mixtures of

solids as extraction solvents. *Journal of natural products*, 76(11), 2162-2173.

da Silva, D. T., Smaniotto, F. A., Costa, I. F., Baranzelli, J., Muller, A., Somacal, S., ... & Emanuelli, T. (2021). Natural deep eutectic solvent (NADES): A strategy to improve the bioavailability of blueberry phenolic compounds in a ready-to-use extract. *Food Chemistry*, 364, 130370.

Di Salvo, E., Lo Vecchio, G., De Pasquale, R., De Maria, L., Tardugno, R., Vadalà, R., & Cicero, N. (2023). Natural pigments production and their application in food, health and other industries. *Nutrients*, 15(8), 1923.

Gonçalves, V. N., Carvalho, C. R., Martins, L. B. M., Barreto, D. L., da Silva, B. F., Queiroz, S. C., & Rosa, L. H. (2024). Bioactive Metabolites Produced by Fungi Present in Antarctic, Arctic, and Alpine Ecosystems. In *Fungi Bioactive Metabolites: Integration of Pharmaceutical Applications* (pp. 537-563). Singapore: Springer Nature Singapore.

Guidance Note EH 40/90, Health and Safety Executive Occupational Exposure Limits, UK January 1990

Henríquez, M., Vergara, K., Norambuena, J., Beiza, A., Maza, F., Ubilla, P., ... & Vaca, I. (2014). Diversity of cultivable

fungi associated with Antarctic marine sponges and screening for their antimicrobial, antitumoral and antioxidant potential. *World journal of microbiology and biotechnology*, 30(1), 65-76.

Hayyan, M., Mbous, Y. P., Looi, C. Y., Wong, W. F., Hayyan, A., Salleh, Z., & Mohd-Ali, O. (2016). Natural deep eutectic solvents: cytotoxic profile. *SpringerPlus*, 5(1), 913.

Hikmawanti, N. P. E., Ramadon, D., Jantan, I., & Mun'im, A. (2021). Natural deep eutectic solvents (NADES): Phytochemical extraction performance enhancer for pharmaceutical and nutraceutical product development. *Plants*, 10(10), 2091.

ILO, International Labour Organisation, Code of Practice: Safety in the Use of Chemicals at Work, Geneva 1992

Kapadia, G. J., Tokuda, H., Sridhar, R., Balasubramanian, V., Takayasu, J., Bu, P., & Nishino, H. (1998). Cancer chemopreventive activity of synthetic colorants used in foods, pharmaceuticals and cosmetic preparations. *Cancer letters*, 129(1), 87-95.

Keller, NP. (2019). Fungal secondary metabolism: regulation, function and drug discovery. *Nature Reviews Microbiology*

17, 167–180.

Keller, N. P., Turner, G., & Bennett, J. W. (2005). Fungal secondary metabolism—from biochemistry to genomics. *Nature reviews microbiology*, 3(12), 937-947.

Kalra, R., Conlan, X. A., & Goel, M. (2020). Fungi as a potential source of pigments: harnessing filamentous fungi. *Frontiers in Chemistry*, 8, 369.

Kobylewski, S., & Jacobson, M. F. (2012). Toxicology of food dyes. *International journal of occupational and environmental health*, 18(3), 220-246.

Liu, Y., Garzon, J., Friesen, J. B., Zhang, Y., McAlpine, J. B., Lankin, D. C., ... & Pauli, G. F. (2016). Countercurrent assisted quantitative recovery of metabolites from plant-associated natural deep eutectic solvents. *Fitoterapia*, 112, 30-37.

Liu, Y., Friesen, J. B., McAlpine, J. B., Lankin, D. C., Chen, S. N., & Pauli, G. F. (2018). Natural deep eutectic solvents: properties, applications, and perspectives. *Journal of natural products*, 81(3), 679-690.

Lin, L., & Xu, J. (2022). Production of fungal pigments: molecular processes

and their applications. *Journal of Fungi*, 9(1), 44.

Molina, A. K., Corrêa, R. C., Prieto, M. A., Pereira, C., & Barros, L. (2023). Bioactive natural pigments' extraction, isolation, and stability in food applications. *Molecules*, 28(3), 1200.

Nam, M. W., Zhao, J., Lee, M. S., Jeong, J. H., & Lee, J. (2015). Enhanced extraction of bioactive natural products using tailor-made deep eutectic solvents: application to flavonoid extraction from *Flos sophorae*. *Green Chemistry*, 17(3), 1718-1727.

Ogugbue, C. J., & Sawidis, T. (2011). Bioremediation and detoxification of synthetic wastewater containing triarylmethane dyes by *Aeromonas hydrophila* isolated from industrial effluent. *Biotechnology research international*, 2011(1), 967925.

Paiva, A., Craveiro, R., Aroso, I., Martins, M., Reis, R. L., & Duarte, A. R. C. (2014). Natural deep eutectic solvents—solvents for the 21st century. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2(5), 1063-1071.

Palma, D., Oliva, V., Montanares, M., Gil-Durán, C., Travisany, D., Chávez, R., & Vaca, I. (2024). Expanding the Toolbox

for Genetic Manipulation in Pseudogymnoascus: RNAi-Mediated Silencing and CRISPR/Cas9-Mediated Disruption of a Polyketide Synthase Gene Involved in Red Pigment Production in *P. verrucosus*. *Journal of Fungi*, 10(2), 157.

Patlán Álvarez, F., Hernández Gama, OE., Alfaro Valadez, JA., Hernández Navarro, JS., Torres Hernández, I. & Corrales Escobosa, AR. (2021). Biosíntesis y potencial aplicación de pigmentos fúngicos. *JÓVENES EN LA CIENCIA*, 10.

Perumal, K., Stalin, V., Chandrasekarethiran, S., Sumathi, E., & Saravanakumar, A. (2009). Extraction and characterization of pigment from *Sclerotinia* sp. and its use in dyeing cotton. *Textile research journal*, 79(13), 1178-1187.

Peck, L. S. (2018). Antarctic marine biodiversity: Adaptations, environments and responses to change. *Oceanography and Marine Biology: An Annual Review*, 56, 105–236.

Poorniammal, R., Prabhu, S., Dufossé, L., & Kannan, J. (2021). Safety evaluation of fungal pigments for food applications. *Journal of Fungi*, 7(9), 692.

Rosa, L. H., Zani, C. L., Cantrell, C. L.,

Duke, S. O., Van Dijck, P., Desideri, A., & Rosa, C. A. (2019). Fungi in Antarctica: diversity, ecology, effects of climate change, and bioprospection for bioactive compounds. In *Fungi of Antarctica: diversity, ecology and biotechnological applications* (pp. 1-17). Cham: Springer International Publishing.

Ruesgas-Ramón, M., Figueroa-Espinoza, M. C., & Durand, E. (2017). Application of deep eutectic solvents (DES) for phenolic compounds extraction: Overview, challenges, and opportunities. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 65(18), 3591-3601.

Skarpalezos, D., & Detsi, A. (2019). Deep eutectic solvents as extraction media for valuable flavonoids from natural sources. *Applied Sciences*, 9(19), 4169.

Varrella, S., Barone, G., Tangherlini, M., Rastelli, E., Dell'Anno, A., & Corinaldesi, C. (2021). Diversity, ecological role and biotechnological potential of antarctic marine fungi. *Journal of Fungi*, 7(5), 391.

Velásquez, P., Bustos, D., Montenegro, G., & Giordano, A. (2021). Ultrasound-assisted extraction of anthocyanins using natural deep eutectic solvents and their incorporation in edible films. *Molecules*, 26(4), 984.

Yurchenko, V. V., Ingel, F. I., Akhaltseva, L. V., Konyashkina, M. A., Yurtseva, N. A., Nikitina, T. A., & Krivtsova, E. K. (2021). Genotoxic safety of synthetic food colours. Review. Ecological genetics, 19(4), 323-341.

31.- Tecnologías de la Información y Comunicación

Detección de Regiones en Imágenes SAR usando el método SIFT y la Distribución G_I^0

Autor: Natalia Caroli; natalia.caroli@unahur.edu.ar

Orientadoras: Andrea Rey, andrea.rey@unahur.edu.ar, Juliana Gambini
juliana.gambini@unahur.edu.ar

Universidad Nacional de Hurlingham (UNAHUR) / Laboratorio de Investigación y Desarrollo
Experimental en Computación (LIDEC)

Resumen

Las imágenes de radar de apertura sintética (SAR, *Synthetic Aperture Radar*) son de suma importancia porque permiten extraer información que otro tipo de datos no posee. La interpretación de estas imágenes tiene aplicaciones diversas, especialmente en monitoreo de medio ambiente y cambio climático. El sistema SAR es independiente de la luz solar, lo que permite tomar imágenes tanto de día como de noche. Además, las microondas atraviesan las nubes, lo cual evita la obstrucción durante la captura. Sin embargo, estas imágenes tienen el problema de que están corrompidas por ruido *speckle*, el cual es no Gaussiano, no aditivo, inherente al sistema de captura y muy difícil de eliminar sin perder información. Dada la naturaleza estocástica del ruido, es necesario modelar estas imágenes con distribuciones estadísticas apropiadas. Una opción ampliamente utilizada es la distribución G_I^0 , que puede modelar regiones con distintos niveles de textura.

Por otro lado, el método *Scale Invariant Feature Transform* (SIFT) se utiliza para identificar zonas de una imagen u objetos dentro de una escena. Este algoritmo es muy eficiente en imágenes ópticas, pero cuando es aplicado en forma directa a imágenes SAR, se reduce la efectividad debido al ruido *speckle*. El objetivo de este trabajo es identificar regiones en una imagen SAR utilizando el método SIFT combinado con la distribución G_I^0 . La metodología consiste en los siguientes pasos: i) estimar los parámetros de la distribución G_I^0 utilizando el método de máxima verosimilitud, ii) aplicar el método SIFT para la identificación de regiones en una escena utilizando el mapa de parámetros estimados. El método se aplica a imágenes reales obteniendo resultados alentadores.

Palabras clave: Imágenes SAR, Método SIFT, distribución G_I^0 .

introducción

Las imágenes de Radar de Apertura Sintética (SAR, *Synthetic Aperture Radar*) son de suma importancia porque proveen información que ningún otro tipo de imágenes puede aportar. El sensor SAR forma una imagen transmitiendo y recibiendo pulsos de radar [Curlander and McDonough, 1991]. Este sensor posee una fuente de iluminación propia, por lo tanto es independiente de la luz solar y puede tomar imágenes tanto de día como de noche. Además, posee la capacidad de atravesar las nubes por lo que opera sin restricciones sobre el clima o la estación del año. Estas imágenes son especialmente utilizadas en monitoreo del medioambiente y climatología, en aplicaciones como detección de incendios forestales, predicción de catástrofes naturales, seguimiento de glaciares y detección de talas ilegales, entre muchas otras aplicaciones [Moreira et al., 2013]. Sin embargo, tienen el problema de que están corrompidas por ruido *speckle*, el cual es no Gaussiano, no aditivo y muy difícil de eliminar. El ruido *speckle* es característico en sistemas de captura de imagen con iluminación coherente, como los de ultrasonido. Debido a la naturaleza estocástica de este ruido, es necesario modelar los datos con distribuciones estadísticas apropiadas. Una de las distribuciones más utilizadas es la distribución G_I^0 [Frery et al., 1997], porque permite modelar datos provenientes de zonas homogéneas, heterogéneas y

extremadamente heterogéneas. Esta distribución depende de tres parámetros: L el número de *looks*, el cual es un parámetro global para toda la imagen; α que es un parámetro local, relativo al nivel de textura de la región en la imagen y γ , también local, relacionado con el brillo. Una de las utilidades más importantes de esta distribución es que el parámetro α posee una interpretación en términos de textura. Valores de $\alpha \in (-3,0)$ corresponden a zonas extremadamente texturadas de la imagen, como son las de ciudad, valores de $\alpha \in (-6,-3]$ corresponden a áreas muy texturadas, como son las de forestación y valores de $\alpha \in (-\infty,-6]$ son referidos a zonas poco texturadas como son las de pastura, lagunas o suelo desnudo. De esta manera, conocer los valores de los parámetros en cada punto de la imagen tiene una importancia fundamental y por lo tanto es necesario estimarlos a partir de los datos. Existen en la literatura muchos métodos de estimación de parámetros de distribuciones estadísticas que también pueden aplicarse a la distribución G_I^0 . El estimador de Maxima Verosimilitud es uno de los más utilizados, fue desarrollado por Fisher en 1912 y se explica detalladamente en el artículo [Aldrich, 1997].

El método *Scale Invariant Feature Transform* (SIFT) [Lowe, 2004] es muy utilizado para detectar objetos o escenas dentro de una imagen. Este método es invariante a transformaciones como rotación

planar, variación en la escala, cambios en la iluminación y traslación. Su eficiencia está altamente probada, sin embargo, fue desarrollado para imágenes ópticas y puede fallar en imágenes SAR debido a la presencia del ruido *speckle*. Para solucionar este problema, es posible eliminar el ruido *speckle*, con la dificultad que esto implica, o desarrollar algoritmos basados en SIFT resistentes al ruido. Con el objetivo de mejorar el comportamiento de este método cuando se aplica a imágenes SAR, se presenta en el artículo [Dellinger et al., 2015], una técnica llamada SIFT-SAR, que mejora la precisión del método utilizando un algoritmo basado en el histograma de gradientes orientados pero resistente al ruido *speckle*. Sin embargo, este método necesita el método RanSaC [Fischler and Bolles, 1981] para asociar los píxeles encontrados dentro de las dos imágenes, con el alto costo computacional que este método conlleva.

La propuesta de este trabajo es modelar los datos de una imagen SAR con la distribución G_I^0 y estimar los parámetros utilizando el método de máxima verosimilitud. De esta forma, es posible generar un mapa de valores de textura con los que se construye una imagen óptica y así aplicar el método SIFT directamente.

Este artículo está compuesto, en primer lugar, por una sección donde se explican los objetivos. Luego, la sección **Materiales y Métodos** muestra la distribución G_I^0 , el método de estimación de sus parámetros y el

método SIFT. En la sección **Resultados** se exponen las detecciones obtenidas de regiones de interés en la imagen completa y, finalmente, se extraen conclusiones.

Objetivos

El objetivo de este trabajo es desarrollar un método robusto de identificación de regiones en imágenes SAR, utilizando el método SIFT, modelando los datos con la distribución G_I^0 y estimado los parámetros de la misma con el método de máxima verosimilitud.

Materiales y métodos

La distribución G_I^0 : La familia de distribución

$G_I^0(z; \alpha, \gamma, L)$, $z > 0$, $\alpha < 0$, $\gamma > 0$ y $L \geq 1$, basada en el modelo multiplicativo para el retorno Z , fue introducida por Frery *et al.* [Frery et al., 1997] con el objetivo de modelar datos provenientes de imágenes SAR. Establece que el retorno Z puede ser modelado como el producto de dos variables aleatorias X e Y , donde X representa la retrodispersión e Y el ruido *speckle*. Los parámetros α , γ y L corresponden a la textura de la imagen, al brillo y al número de *looks*, respectivamente. La variable X sigue una distribución $\Gamma^{-1}(\alpha, \gamma)$, cuya función de densidad de probabilidad (fdp) es

$$f_X(x; \alpha, \gamma) = \frac{\gamma^{-\alpha}}{\Gamma(-\alpha)} x^{\alpha-1} \exp(-\gamma/x), \quad (1)$$

con $x > 0$. La variable Y sigue una distribución $\Gamma(L, L)$, cuya fdp es

$$f_Y(y; L) = \frac{L^L}{\Gamma(L)} y^{L-1} \exp(-Ly), \quad (2)$$

con $y > 0$.

De esta manera, $Z = X \cdot Y$ sigue una distribución $(z; \alpha, \gamma, L)$ cuya fdp está dada por

$$f_Z(z; \alpha, \gamma, L) = \frac{L^L \Gamma(L - \alpha)}{\gamma^\alpha \Gamma(-\alpha) \Gamma(L)} z^{L-1} (\gamma + Lz)^{\alpha-L}, \quad (3)$$

donde $z > 0$ representa el valor de intensidad.

En estas ecuaciones $\Gamma(\cdot)$ representa a la función Γ , mientras que $\Gamma(\cdot, \cdot)$ es la distribución Γ .

En las aplicaciones de imágenes reales estos parámetros son desconocidos y hay que estimarlos. En este trabajo utilizamos el método de máxima verosimilitud para estimar los parámetros α y γ .

Consideramos conocido el valor del parámetro L o lo estimamos de la siguiente manera: para una región homogénea A de la imagen, con media muestral $\hat{\mu}_A$ y desvío muestral $\hat{\sigma}_A$, el número equivalente de *looks* (ENL, *Equivalent Number of looks*) para toda la imagen puede estimarse como

$$\widehat{\text{ENL}} = \frac{\hat{\mu}_A^2}{\hat{\sigma}_A^2}. \quad (4)$$

Dada una muestra $\mathbf{z} = z_1, \dots, z_n$ de datos provenientes de imágenes SAR, es posible estimar los parámetros α y γ de la distribución G_I^0 utilizando diferentes métodos, para mayor información ver [Gambini et al., 2015].

Suponiendo que las muestras son independientes e idénticamente distribuidas con distribución G_I^0 , el estimador de máxima verosimilitud $(\hat{\alpha}, \hat{\gamma}) \in \Theta = \mathbb{R}^- \times \mathbb{R}^+$, cumple

$$(\hat{\alpha}, \hat{\gamma}) = \underset{(\alpha, \gamma) \in \Theta}{\operatorname{argmax}} \mathcal{L}(\mathbf{z}, \alpha, \gamma, L),$$

donde $\mathcal{L}(\mathbf{z}, \alpha, \gamma, L) = \prod_{i=1}^n f_Z(z_i)$ es la función de verosimilitud y f_Z está dada en (3). La maximización de esta función se realiza utilizando métodos de optimización no lineales [Naranjo-Torres et al., 2017].

Método SIFT: El método SIFT [Lowe, 2004] es muy utilizado para resolver problemas de visión por computadora relacionados con la detección e identificación de objetos dentro de una imagen o para reconocer si dos imágenes son iguales. Este método calcula características sobre parches de la imagen que además son resistentes a transformaciones afines como escala, rotación y traslación, pero también son robustas al ruido Gaussiano y modificaciones en la iluminación de la escena. Se utiliza en reconstrucción 3D [Li et al., 2025], para el control de brazos mecánicos [Chen et al., 2024], entre otras aplicaciones. Este método genera vectores de 128 coordenadas que describen una zona de la imagen. Están ubicados en puntos estratégicos, denominados puntos clave, los cuales se buscan dentro de la imagen utilizando el espacio escala [Babaud et al., 1986]. Posee cuatro etapas principales:

1. Selección de los puntos clave utilizando el espacio escala.
2. Asignación de una orientación dominante a cada punto clave basándose en el histograma de orientaciones de gradiente sobre un parche de la imagen.
3. Cálculo de un descriptor para cada punto clave, utilizando el histograma de orientaciones de gradiente, sobre la vecindad del punto.
4. Asociación entre los descriptores de ambas imágenes utilizando la distancia Euclídea.

La Figura 1 muestra la aplicación del método SIFT a una imagen real óptica para identificar una escena vista de frente y otra con una rotación. Los círculos corresponden a los puntos clave encontrados por el método. El tamaño de la circunferencia que se observa en la imagen señala la escala en la que se identificó ese punto de interés, mientras que el color es aleatorio.

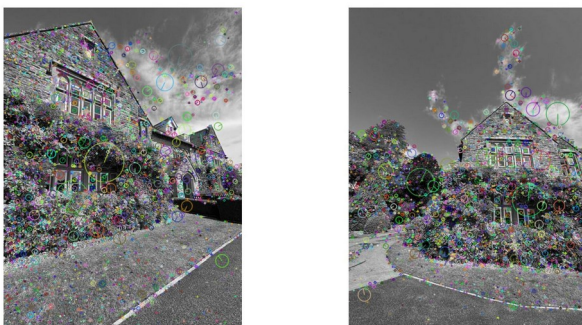


Figura 1: Detección de puntos clave.

Las líneas que se observan en la Figura 2 muestran los puntos asociados por el método. El color de cada recta es aleatorio.

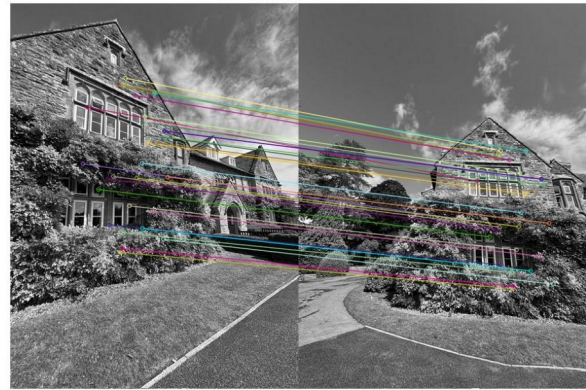


Figura 2: Asociación de puntos clave.

Resultados y discusión

El método SIFT funciona muy bien cuando se aplica a imágenes ópticas, pero puede perder confiabilidad cuando se aplica a imágenes SAR.

Como se mencionó previamente, la idea de este trabajo es modelar los datos de la imagen SAR con la distribución G_I^0 , luego estimar los parámetros para obtener una segmentación de las diferentes regiones y como último paso aplicar el método SIFT. Esto fue realizado para dos imágenes SAR reales que se muestran en las Figuras 3 y 4.

La Figura 3 muestra una imagen SAR real AIR- SAR L-band de la bahía de San Francisco, California, USA, disponible en [ESA, 2025]. El número de *looks* de esta imagen es $L = 2$. Esta Figura muestra también diferentes regiones de interés (ROI, *Region Of Interest*) de la imagen, que se utilizaron para identificar. Las regiones ROI1 (amarillo), ROI3 (verde), ROI4 (violeta) y ROI6 (rojo) fueron identificadas por el método tal como se

muestra en la Figura 5 (columna de la izquierda). Sin embargo, las ROI2 (azul) y ROI5 (celeste) no pudieron encontrarse debido a que el método SIFT no obtuvo descriptores. Es entonces necesario realizar la modificación propuesta.

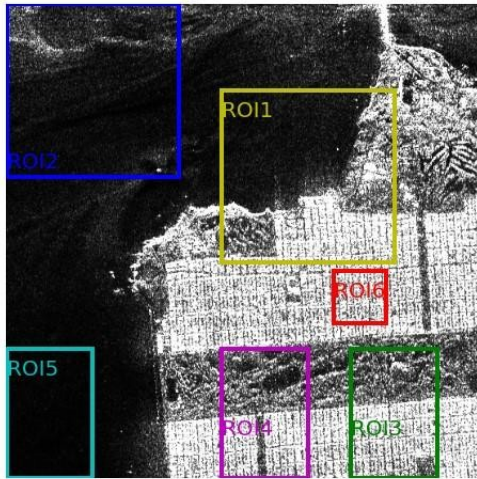


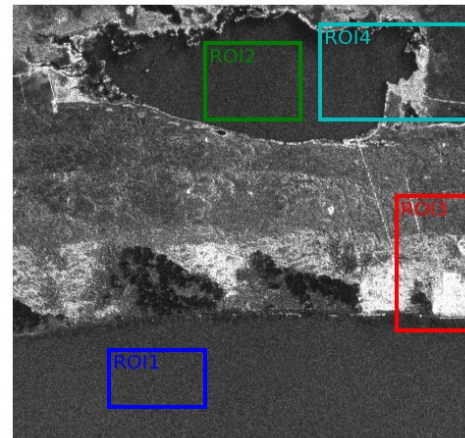
Figura 3: Imagen de la ciudad de San Francisco, USA, y regiones de diferente textura.

En la Figura 5 (columna de la derecha) se muestran los resultados de aplicar el método propuesto al mapa de valores de textura dado por las estimaciones del parámetro α , obtenidas con el método de máxima verosimilitud para la imagen real de la Figura 3. Se observa que las regiones ROI2 y ROI5, que no habían podido identificarse por medio del método SIFT aplicado directamente a la imagen SAR, sí son detectadas.

El estudio fue replicado para la imagen que se muestra en la Figura 4, la cual es una imagen SAR en banda L correspondiente a la Laguna de Sauce Grande y alrededores de la

ciudad de Monte Hermoso, Buenos Aires, Argentina (disponible en <https://catalog.saocom.conae.gov.ar/catalog/>). En este caso, aplicando es

estimador dado en (4), se obtuvo una estimación para el número equivalente de *looks* igual a 11. Tal como se muestra en la misma figura, se seleccionaron las regiones ROI1 (azul), ROI2 (verde), ROI3 (rojo) y ROI4 (celeste). En la Figura 6, se presentan los resultados obtenidos al aplicar el método SIFT tanto a la imagen SAR real (columna de la izquierda), como a la imagen obtenida por las estimaciones del parámetro de textura (columna de la derecha). Las regiones ROI1 y ROI2 no fueron identificadas utilizando el método SIFT en la imagen SAR, pero sí fueron detectadas aplicando la metodología



propuesta.

Figura 4: Imagen de la ciudad de Monte Hermoso, Argentina, y regiones de diferente textura.

ROI	SIFT aplicado a la imagen SAR	SIFT aplicado al mapa de estimaciones
-----	-------------------------------	---------------------------------------

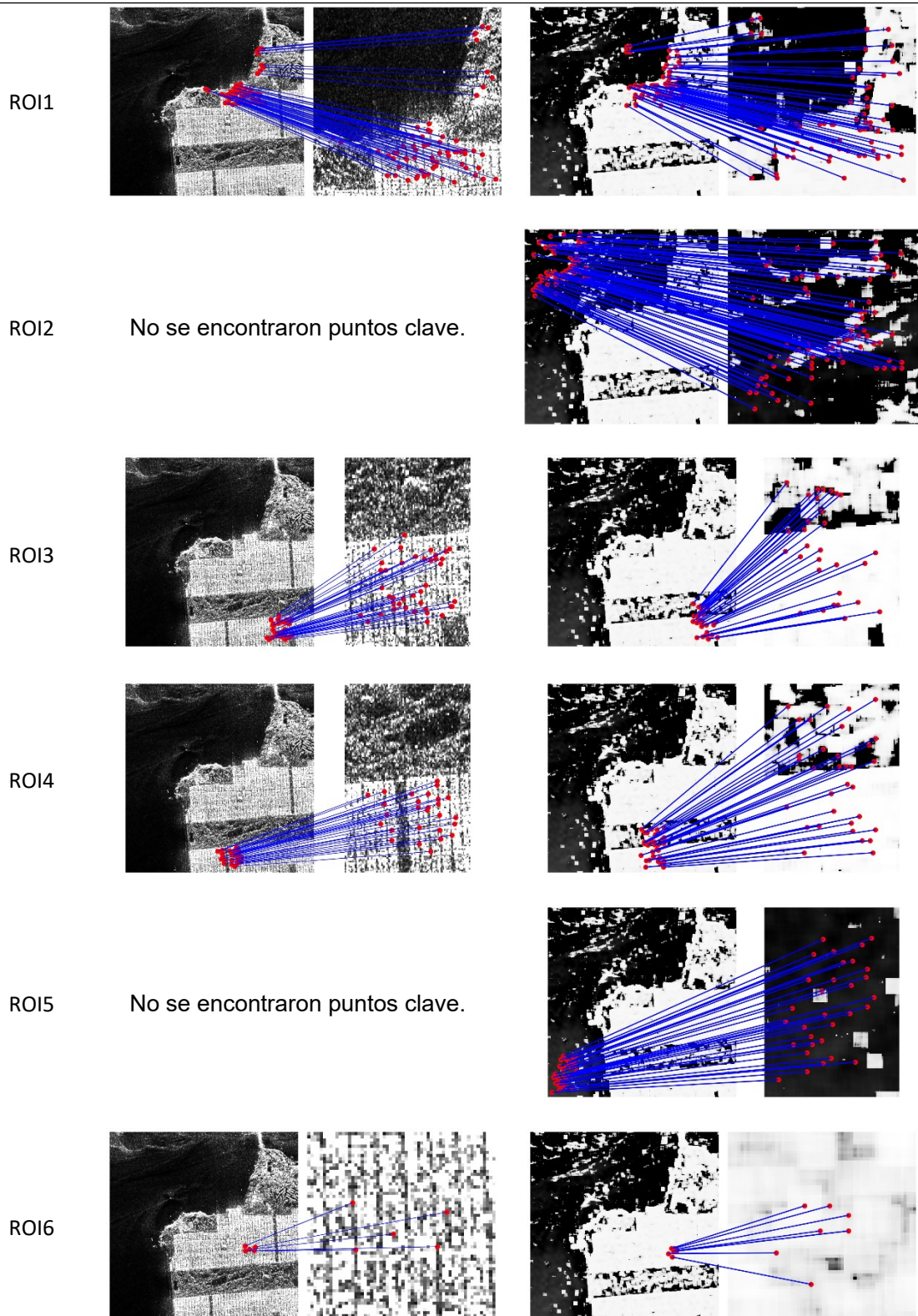


Figura 5: Resultado de aplicar el método SIFT a una imagen SAR de la ciudad de San Francisco (columna izquierda) y al mapa de valores de textura (columna derecha).

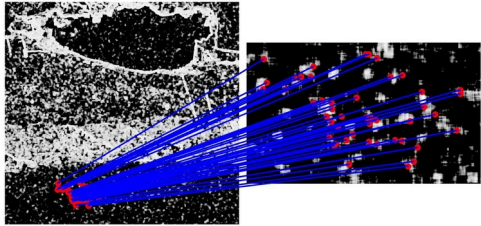
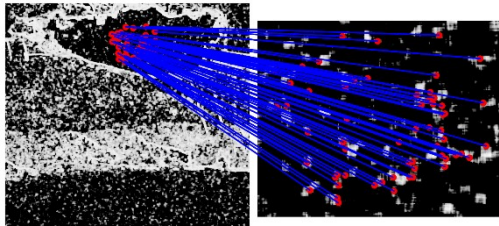
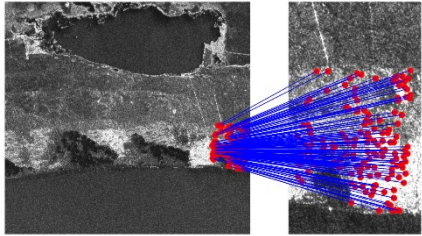
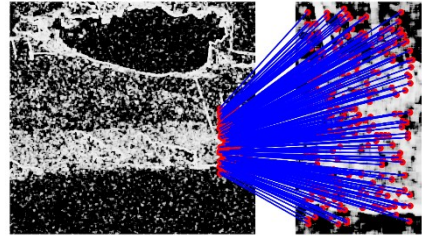
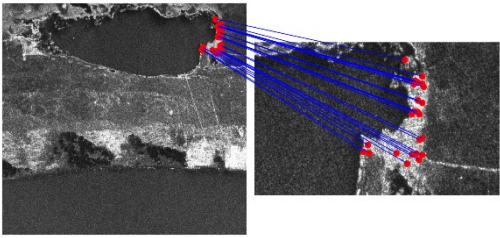
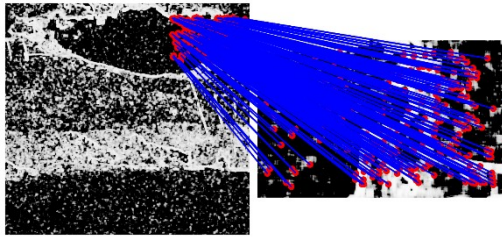
RO I	SIFT aplicado a la imagen SAR	SIFT aplicado al mapa de estimaciones
ROI 1	No se encontraron puntos clave.	
ROI 2	No se encontraron puntos clave.	
ROI 3		
ROI 4		

Figura 6: Resultado de aplicar el método SIFT a una imagen SAR de la ciudad de Monte Hermoso (columna izquierda) y al mapa de valores de textura (columna derecha).

Conclusiones

En este trabajo se presenta una propuesta para resolver el problema de identificación de regiones en imágenes SAR, modelando los datos con la distribución G_I^0 , estimando los parámetros correspondientes a cada píxel de la imagen y luego aplicando el método SIFT. Esta metodología permite independizarse del ruido *speckle* que posee este tipo de

imágenes y, al mismo tiempo, aprovechar toda la información que la imagen provee. Los resultados son muy alentadores. Se observa la capacidad de la metodología propuesta para detectar regiones con baja textura, como lagunas y mar sin oleaje, las cuales no fueron reconocidas aplicando el método SIFT a los datos SAR.

Como trabajos futuros queremos estimar los parámetros de la distribución G_I^0 utilizando una red neuronal de bajo costo computacional

y luego aplicar el algoritmo SIFT u otros métodos de identificación de regiones de menor costo computacional como son AKAZE [Alcantarilla and Solutions, 2011] o SURF [Bay et al., 2008].

Bibliografía

- [Alcantarilla and Solutions, 2011] Alcantarilla, P. F. and Solutions, T. (2011). Fast explicit diffusion for accelerated features in nonlinear scale spaces. *IEEE Trans. Patt. Anal. Mach. Intell.*, 34(7):1281–1298.
- [Aldrich, 1997] Aldrich, J. (1997). A. Fisher and the making of maximum likelihood 1912-1922. *Statistical Science*, 12(3):162–176.
- [Babaud et al., 1986] Babaud, J., Witkin, A., and Duda, R. (1986). Uniqueness of the gaussian kernel for scalespace filtering. *IEEE Transaction on Pattern Anal. and Machine Intelligence*, 8(1):26–33.
- [Bay et al., 2008] Bay, H., Ess, A., Tuytelaars, T., and Van Gool, L. (2008). Speeded-up robust features (SURF). *Computer Vision and Image Understanding*, 110(3):346–359.
- [Chen et al., 2024] Chen, K., Xu, R., Ma, D., Yang, R., and Zheng, X. (2024). Multi view real-time control method of mechanical arm for live working in substation based on SIFT algorithm. In *2024 5th International Conference on Artificial Intelligence and Computer Engineering (ICAICE)*, pages 922–926. [Curlander and McDonough, 1991] Curlander, J. C. and McDonough, R. N. (1991). *Synthetic Aperture Radar*. Wiley.
- [Dellinger et al., 2015] Dellinger, F., Delon, J., Gousseau, Y., Michel, J., and Tupin, F. (2015). SAR-SIFT: A SIFT like algorithm for SAR images. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, 53(1):453–466.
- [ESA, 2025] ESA, E. S. A. (2025). Science toolboxexploitation platform. <https://earth.esa.int/web/polsarpro/data-sources/sample-datasets>.
- [Fischler and Bolles, 1981] Fischler, M. A. and Bolles, R. C. (1981). Random sample consensus: A paradigm for model fitting with applications to image analysis and automated cartography. *Communications of the ACM*, 24(6):381–395.
- [Frery et al., 1997] Frery, A. C., Muller, H., Yanasse, C., and Sant’Anna, S. (1997). A model for extremely heterogeneous clutter. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, 35(3):648–659.
- [Gambini et al., 2015] Gambini, J., Casseti, J., Lucini, M., and Frery, A. (2015). Parameter estimation in SAR imagery using stochastic distances and asymmetric kernels. *IEEE Journal of Selected Topics in Applied Earth Observations and Remote Sensing*, 8(1):365–375.
- [Li et al., 2025] Li, B., Lin, D., Lan, W., Chen,

Y., and Wang, C. (2025). Integrating stereo vision with DUST3R for real-scale 3D reconstruction. In *2025 37th Chinese Control and Decision Conference (CCDC)*, pages 2136–2140.

[Lowe, 2004] Lowe, D. G. (2004). Distinctive image features from scale-invariant keypoints. *International Journal on Computer Vision*, 60:91–110.

[Moreira et al., 2013] Moreira, A., Pratsiraola, P., Younis, M., Kreiger, G., Hajnsek, I., and Papathanassiou, K. (2013). Tutorial on synthetic aperture radar. *IEEE Geoscience and Remote Sensing*, 1(1):6–43.

[Naranjo-Torres et al., 2017] Naranjo-Torres, A., Gambini, J., and Frery, A. (2017). The geodesic distance between models and its application to region discrimination. *IEEE Journal of Selected Topics in Applied Earth Observations and Remote Sensing*, 10(3):987–997.

Financiamiento

Este trabajo está financiado por la Secretaría de Investigación de la Universidad Nacional de Hurlingham (UNAHUR) y por los proyectos de investigación: i) PIUNAUR 80020240200003HU, Título: Análisis de Imágenes Satelitales SAR y Ópticas por medio de Aprendizaje Automático y Aprendizaje Profundo. Directora: Dra. Andrea Rey, Codirectora: Dra. Juliana Gambini. ii) PIU2025TG 08, Título: Aprendizaje Automático y Profundo en Análisis e

C. Eje Ciencias Exactas - 31.- Tecnologías de la información y comunicación

Análisis de la relación entre la Tasa de Deserción Escolar y el Índice de Pobreza Multidimensional en Paraguay utilizando Aprendizaje Automático (Machine Learning)

Autor: Insfrán Coronel, Diego Rubén; Email: diegoinsfran8@gmail.com

Co-autor: Sánchez, Enzo Marcel Enrique; Email: nzosanz@gmail.com

Orientador: Navarro Garay, Angela Edda Lizts; Email: anavarro@fcea-unc.edu.py

Universidad Nacional de Concepción / Facultad de Ciencias Económicas y Administrativas

Resumen

Este estudio investiga la relación entre la tasa de deserción escolar y el índice de pobreza multidimensional en Paraguay mediante un proceso de extracción, transformación y carga (ETL), se analizaron datos del Ministerio de Educación y Ciencias (MEC) y del Instituto Nacional de Estadística (INE). La investigación emplea técnicas de agrupamiento, en particular el método K-Means, para identificar patrones y perfiles de riesgo entre los estudiantes. Los hallazgos destacan el impacto significativo de factores socioeconómicos, como la pobreza y el trabajo infantil, en las tasas de deserción escolar. Estos hallazgos buscan fundamentar intervenciones específicas para mejorar los resultados educativos y reducir las tasas de deserción escolar en Paraguay.

Palabras clave: educación, agrupamiento, minería de datos.

Introducción

En el Paraguay, cada año, una considerable cantidad de adolescentes abandona sus estudios al pasar del noveno grado al primer curso de la educación escolar media. Este fenómeno, que se observa principalmente en instituciones públicas, no solo implica una interrupción del proceso educativo, sino que también acarrea consecuencias negativas a nivel social, económico y cultural para el país. La deserción escolar,

influenciada por factores familiares, económicos y pedagógicos, se ha convertido en una problemática estructural que requiere atención urgente desde múltiples enfoques (Reyes, G.E., Sosa, D.V., Quispe, M.G., Iraola-Real, I., 2021).

Para comprender este fenómeno de manera integral, en este trabajo se plantea el uso de técnicas de minería de datos y aprendizaje automático (machine learning), herramientas fundamentales en la actualidad para el análisis de grandes

volúmenes de datos. A través de estas técnicas es posible identificar patrones, correlaciones y factores ocultos que inciden en la decisión de abandonar los estudios. El uso del proceso ETL (extracción, transformación y carga) garantiza la integridad y confiabilidad de los datos provenientes de fuentes gubernamentales, tales como el Ministerio de Educación y Ciencias (MEC) y el Instituto Nacional de Estadística (INE).

El análisis se centra en estudiantes de entre 10 y 17 años de edad que cursan en instituciones públicas del país, con énfasis en aquellos que transitaron del noveno grado al primer año de la educación escolar media. La aplicación del algoritmo de agrupamiento K-Means permite segmentar a los estudiantes en función del riesgo de deserción, lo cual contribuye a entender de manera más precisa las causas que impulsan el abandono escolar.

Los modelos predictivos desarrollados proporcionan información fundamental para la formulación de políticas públicas eficaces contra la deserción escolar. Con este fin, el estudio busca no solo identificar a los estudiantes en situación de riesgo, sino también ofrecer datos accionables para implementar intervenciones tempranas y basadas en evidencia.

Descripción del problema

La deserción escolar en Paraguay es un problema persistente y profundamente

arraigado en los sectores más vulnerables de la sociedad. Las precarias condiciones socioeconómicas, en particular la situación económica del hogar, inciden significativamente en la continuidad de los estudiantes en el sistema educativo. A medida que estas condiciones se vuelven más desfavorables, disminuyen las oportunidades de que los jóvenes permanezcan en las aulas y adquieran las competencias necesarias para insertarse dignamente en el mercado laboral (Reyes, G.E., Sosa, D.V., Quispe, M.G., Iraola-Real, I., 2021).

Entre los factores más relevantes que inciden en esta problemática se encuentra la pobreza, la cual limita la capacidad de las familias para sostener la escolarización de sus hijos y la del propio sistema educativo para brindar un acompañamiento adecuado. Si bien existen esfuerzos estatales para mitigar esta situación estas medidas aún no han logrado un impacto sostenido (Gobiernodelparaguay.gov.py, 2024).

Este fenómeno se agrava durante la continuidad en la etapa educativa de muchos adolescentes que abandonan sus estudios para integrarse al mercado laboral, motivados por la necesidad económica o por la percepción de que la educación ya no les representa un beneficio inmediato. En este punto crítico del recorrido académico, la combinación de factores sociales, económicos y

pedagógicos impulsa a muchos jóvenes fuera del sistema educativo formal, truncando sus posibilidades de desarrollo personal y profesional a largo plazo (Reyes, G.E., Sosa, D.V., Quispe, M.G., Iraola-Real, I., 2021).

La comprensión del comportamiento de la deserción escolar en este tramo educativo, así como la identificación de los factores que la condicionan, resulta esencial para orientar estrategias de política pública eficaces y sostenibles. Por ello, el presente estudio se plantea como una vía para indagar sistemáticamente cómo se manifiesta este fenómeno en el país, específicamente en el año 2022, prestando atención a las variables socioeconómicas y académicas involucradas.

Objetivo

El objetivo de esta investigación es analizar la relación entre la tasa de deserción escolar y el Índice de Pobreza Multidimensional en el tránsito del noveno grado al primer año de la educación media en el Paraguay durante el año 2022.

Justificación del tema

La deserción escolar en Paraguay es un problema persistente, especialmente en la crucial transición del noveno grado al primer año de la educación media. Cada año, una cantidad considerable de adolescentes interrumpe su trayectoria educativa, lo que genera consecuencias negativas a nivel social, económico y

cultural para el país (Reyes, G.E., Sosa, D.V., Quispe, M.G., Iraola-Real, I., 2021). Si bien se reconoce que factores familiares, económicos y pedagógicos influyen en este fenómeno, existe una laguna significativa en la comprensión de los patrones y las relaciones específicas entre estos factores y la deserción (Gobiernodelparaguay.gov.py, 2024). Actualmente, no se dispone de una base de datos unificada o un análisis sistemático que vincule de forma directa las causas subyacentes con los casos de abandono.

En lo teórico, a diferencia de los enfoques tradicionales, este estudio propone una metodología innovadora que integra técnicas avanzadas de minería de datos y aprendizaje automático. Esto permite ir más allá de la estadística descriptiva para descubrir patrones ocultos, correlaciones y factores influyentes que no son evidentes a primera vista. Se utilizaron conjuntos de datos que, si bien son diferentes en su origen, son procesados y analizados de forma complementaria. Un riguroso proceso de ETL garantiza la integridad y confiabilidad de estos datos, crucial para obtener resultados precisos.

En lo metodológico, la aplicación del algoritmo de agrupamiento K-Means es fundamental. Esta técnica permite segmentar a los estudiantes en distintos grupos de riesgo de deserción, ofreciendo

una visión detallada de los perfiles más vulnerables. Por ejemplo, al combinar datos de inscripción con el índice de pobreza multidimensional, podemos identificar la relación directa entre las condiciones socioeconómicas y la probabilidad de abandono. Esta capacidad de perfilar el riesgo de deserción en estudiantes de escuelas públicas de 10 a 17 años es un aporte innovador y muy práctico que establece un nuevo camino para análisis futuros.

Y finalmente en lo práctico, los hallazgos de esta investigación son de gran utilidad y relevancia social. En primer lugar, generan información clave que sirve como base sólida para la formulación de políticas públicas más efectivas y focalizadas. Al conocer los factores de riesgo y los grupos más afectados, las autoridades educativas pueden diseñar intervenciones tempranas y específicas, optimizando los recursos y garantizando la igualdad de oportunidades. En segundo lugar, esta metodología establece un precedente para futuras investigaciones en el ámbito educativo de Paraguay, demostrando el potencial de la analítica de datos. Los resultados no solo proporcionan una ruta clara para replicar y mejorar estos análisis, sino que también abren la puerta a la exploración de algoritmos más avanzados o la integración de nuevas fuentes de datos para un

entendimiento aún más profundo del fenómeno.

El índice de pobreza multidimensional

El Índice de Pobreza Multidimensional (IPM) es una métrica crucial que identifica múltiples privaciones que afectan a hogares e individuos en dimensiones esenciales como la salud, la educación y el nivel de vida (Alkire & Foster, Counting and Multidimensional Poverty Measurement, 2008), (World Bank Group, s.f.). A diferencia de los enfoques tradicionales que se centran únicamente en el ingreso, el IPM ofrece una visión mucho más integral y holística de las carencias, lo que lo posiciona como una herramienta fundamental para una comprensión profunda de la pobreza (Alkire & Foster, Counting and Multidimensional Poverty Measurement, 2008).

La elección de utilizar el IPM en esta investigación se fundamenta en su superior capacidad para capturar la complejidad inherente de la pobreza y su impacto en fenómenos sociales como la deserción escolar a nivel nacional en Paraguay. Los indicadores monetarios, si bien útiles para medir la privación de ingresos, resultan insuficientes para explicar las múltiples facetas que influyen en la decisión o necesidad de un estudiante de abandonar sus estudios. La deserción rara vez se explica solo por la

falta de recursos económicos; a menudo, es el resultado de una acumulación de carencias en diversas dimensiones de la vida de un hogar. Un hogar puede, por ejemplo, superar la línea de pobreza monetaria, pero aun así carecer de acceso a una educación de calidad, a servicios de salud adecuados o a condiciones de vivienda dignas, todos ellos factores que, directa o indirectamente, pueden empujar a un estudiante fuera del sistema educativo (Alkire & Santos, Acute Multidimensional Poverty: A New Index for Developing Countries, 2010).

En este sentido, el IPM, al considerar privaciones simultáneas en salud, educación y nivel de vida, proporciona una medida más pertinente y robusta para el análisis de la deserción escolar. Su metodología permite identificar a aquellos individuos y hogares que sufren carencias entrelazadas, revelando patrones de vulnerabilidad que un análisis basado solo en ingresos no podría discernir. Por ejemplo, un estudiante podría abandonar la escuela no únicamente por dificultades económicas, sino también debido a una enfermedad en la familia (dimensión de salud), la necesidad de trabajar por la falta de empleo de los padres (dimensión de nivel de vida/empleo) o la lejanía de una escuela accesible (dimensión educativa) (Alkire & Santos, Acute Multidimensional Poverty: A New Index for Developing Countries, 2010).

En el contexto paraguayo, el Instituto Nacional de Estadística (INE) calcula y publica regularmente el IPM (Instituto Nacional de Estadística (INE), 2022), lo cual garantiza la disponibilidad de datos confiables y asegura la coherencia de esta investigación con los marcos de política pública nacionales de monitoreo de la pobreza. Esta alineación fortalece la validez y la aplicabilidad de los hallazgos de este estudio, permitiendo una comprensión más profunda de cómo las múltiples privaciones socioeconómicas actúan como un motor de la deserción escolar en el país. Para esta investigación, el IPM y sus dimensiones serán variables clave para caracterizar el contexto socioeconómico de los jóvenes y su relación con la deserción escolar, especialmente en la crítica transición del noveno grado al primer curso de la educación media.

MATERIALES Y MÉTODOS

Esta investigación adoptó un enfoque cuantitativo, de tipo correlacional con alcance explicativo y se desarrolló bajo un diseño no experimental de corte transversal (Hernández Sampieri, Fernández Collado, & Baptista Lucio, 2014) (Sabino, 2017). Se trabajó con datos abiertos del Ministerio de Educación y Ciencias (MEC) y del Instituto Nacional de Estadística (INE) del Paraguay, correspondientes al año 2022. Los datos fueron tratados como fuentes secundarias

y sirvieron para analizar la deserción escolar en la transición del noveno grado al primero de la educación media (Sabino, 2017).

Los datos fueron integrados mediante un proceso ETL (Extracción, Transformación y Carga), que permitió unificar, limpiar y estructurar la información adecuadamente (Inmon, 2005) (Kimball & Ross, 2013). Posteriormente, se aplicaron técnicas de minería de datos y aprendizaje automático no supervisado, específicamente el algoritmo K-Means (Jain, A. K., 2010), con el objetivo de agrupar a los estudiantes según características similares y detectar perfiles de riesgo de deserción. Para determinar el número óptimo de clústeres, se utilizó el método de la silueta (Rousseeuw, 1987), evaluando su puntaje con una muestra de 50.000 registros.

En cuanto al procesamiento y análisis de datos, se utilizó el lenguaje de programación Python en el entorno PyCharm Community (JetBrains, 2025), empleando librerías especializadas como Pandas, NumPy, Scikit-learn, Matplotlib y Seaborn (McKinney, 2010), (NumPy Developers, 2023), (Pedregosa, y otros, 2011), (Matplotlib Development Team,, 2023), (Seaborn Developers, 2025). Estas herramientas facilitaron la transformación de variables, la normalización, la codificación, la implementación del modelo K-Means y la visualización de resultados

mediante gráficos descriptivos y de agrupamiento.

ANÁLISIS E INTERPRETACIÓN DE LOS RESULTADOS

Se implementa un pipeline completo de análisis de *clustering* aplicado al estudio de factores que inciden en la deserción escolar en el Paraguay, utilizando técnicas de minería de datos. La implementación integra datos del Índice de Pobreza Multidimensional del Instituto Nacional de Estadísticas con información de inscripciones a educación media del Ministerio de Educación y Ciencias, estableciendo un marco robusto para identificar la relación entre la tasa de deserción escolar y el índice de pobreza multidimensional en el Paraguay.

La clase *PipelineClustering* encapsula todo el proceso de análisis, siguiendo principio de la programación orientada a objetos, lo que facilita la modularidad y reutilización del código. Su estructura incluye una fase de inicialización y configuración de los datasets, así como una fase de configuración para la visualización.

En la fase de inicialización y configuración se definen las características numéricas y categóricas más relevantes para el análisis, estableciendo un marco conceptual sólido que incluye indicadores como el índice de pobreza multidimensional, pobreza y variables relacionadas con la educación,

como `hh_d_esc_retardada`, `hh_d_logro_min`, trabajo infantil, `hh_d_10a17_ocup`, y matriculaciones por modalidades educativas, científico, técnico y media abierta.

En la configuración para la visualización se integran las bibliotecas `matplotlib` y `seaborn`, utilizadas en Python para la visualización de datos, que aseguran la correcta visualización de texto y la coherencia de los gráficos generados.

El proceso de validación y limpieza de los datos que fue implementado en el código muestra una atención particular a la calidad de la información analizada. Para las variables numéricas, se aplican conversiones automáticas con manejo de errores y relleno de valores faltantes con ceros, mientras que, para las variables categóricas se realizan conversiones a cadenas de texto y asigna la etiqueta "Faltante" a los valores no cargados. Esta estrategia de manejo de datos faltantes es crucial, ya que la ausencia de información puede ser un indicador de vulnerabilidad o falta de acceso a servicios.

En la fase de preprocesamiento se implementan transformaciones estándar, la estandarización de variables numéricas mediante `StandardScaler` es crucial cuando se combinan indicadores que operan en diferentes escalas, como los índices de pobreza (que varía de 0 a 1) y las matrículas (que pueden alcanzar valores más elevados). Además, la

codificación *one-hot* de variables categóricas permite que el algoritmo K-Means procese información cualitativa sobre el tipo de la institución educativa, su ubicación geográfica y las características administrativas.

Para obtener el número óptimo de clusters (K) se implementa el *análisis de la silueta* (Rousseeuw, 1987), con la *técnica del muestreo estratégico* que se utiliza cuándo el conjunto de datos es demasiado grande, esta consideración es muy importante, ya que los análisis educativos a nivel nacional pueden involucrar decenas de miles de registros (Tejada Escobar, Murrieta Marcillo, Villao Santos, & Garzón Balcázar, 2018), (Heredia Mayorga, 2020), y un procesamiento eficiente es esencial para la viabilidad del análisis. En el contexto educativo, esto es muy valioso porque permite identificar agrupaciones naturales de estudiantes sin imponer estructuras artificiales que no reflejen la realidad de los patrones de riesgo (Jain, A. K., 2010).

La aplicación del algoritmo K-Means se realiza con configuraciones que siguen las mejores prácticas en análisis de clustering. El parámetro `random_state` asegura reproducibilidad, mientras que `n_init='auto'` permite optimizar de manera automática el número de inicializaciones (Pedregosa, y otros, 2011). Una vez que se completa el proceso de clustering, el código asigna etiquetas de clúster a cada

observación y proporciona información sobre la distribución, ofreciendo de esta manera una primera aproximación (Géron, 2019),

(Arthur, 2007), (Tan, , Steinbach, & Kumar, 2019).

El sistema de visualización que se ha implementado utiliza una variedad de herramientas y bibliotecas que hacen posible interpretar y analizar los datos de manera muy eficiente. Para crear las visualizaciones, se aplicó principalmente en bibliotecas como *matplotlib* y *seaborn*, que son ideales para generar gráficos estadísticos, como histogramas, boxplots y gráficos de barras. Además, *pandas* desempeña un papel fundamental en la manipulación y transformación de los datos, facilitando el procesamiento y la agrupación de las variables necesarias para cada análisis.

Estas herramientas se complementan con técnicas estadísticas y de agrupación que hacen más fácil interpretar los resultados y detectar patrones relevantes en los datos, como la incidencia de trabajo infantil y la vulnerabilidad educativa.

El pipeline genera resúmenes estadísticos clave como medias, desviaciones estándar y porcentajes de incidencia de trabajo infantil por clúster, lo que permite obtener una visión clara de las distribuciones y variaciones dentro de cada grupo. Además, calcula la brecha entre áreas rurales y urbanas, facilitando

la identificación de disparidades. Esta información es crucial para comprender la relación entre variables y definir áreas de intervención específica. La capacidad de guardar los resultados en formato CSV asegura que los hallazgos puedan ser utilizados en análisis posteriores o integrados con otros sistemas de información.

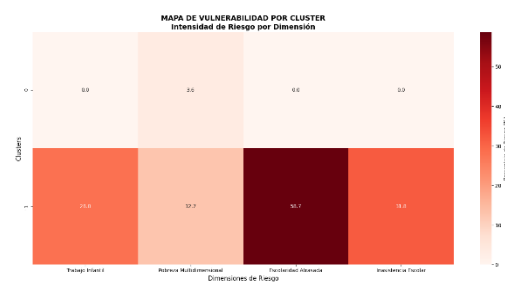


Figura N° 1. Mapa de vulnerabilidad por clúster.

La investigación, utilizando el algoritmo K-Means y validando los resultados con el método de la silueta, concluyó que el número ideal de agrupaciones o clústeres era dos (K=2), mediante la técnica de muestreo estratégico. A lo largo del análisis, estos clústeres se han denominado consistentemente clúster 0 y clúster 1, permitiendo interpretar las características de los estudiantes dentro de ellos y describirlas como tres perfiles diferenciados.

El primer perfil, de alta vulnerabilidad social y económica, está directamente relacionada con el clúster 1 y se distingue por la acumulación de factores de riesgo severos. Los estudiantes que pertenecen a este grupo provienen de hogares donde

la pobreza multidimensional es alarmante (33% “Pobre No Extremo” y 14% “Pobre Extremo”). Una de las preocupaciones más serias es la notable presencia de trabajo infantil entre los jóvenes de 10 a 17 años, que se encuentra en el 29% de los hogares, y que se eleva al 46% en las áreas rurales de este clúster. Además, este perfil revela un alto índice de escolaridad atrasada (59% de los hogares) y una preocupante tasa de inasistencia escolar (32% de los hogares), especialmente en las zonas rurales, donde las limitaciones de recursos y las presiones laborales son mucho más intensas.

Un segundo perfil, de vulnerabilidades moderadas, también se desprende del clúster 1, pero representa una subcaracterización de este grupo con condiciones menos extremas. Este perfil se distingue por presentar índices de pobreza intermedios y una menor proporción de menores en situación laboral en comparación con el perfil de alta vulnerabilidad. Se sugiere que estos estudiantes podrían encontrarse en una transición entre zonas rurales y urbanas, donde la oferta de modalidades educativas podría ser más limitada.

Un tercer perfil, con ventajas socioeconómicas relativas, se corresponde con el clúster 0 y se caracteriza por menores índices de pobreza (81% de hogares “No Pobre”),

ausencia de trabajo infantil (100% de hogares “No trabaja”), y una asistencia escolar total con no presencia de escolaridad atrasada. La identificación de este perfil es crucial, ya que sugiere que la deserción escolar, aunque en menor medida, no se limita únicamente a la pobreza extrema, sino que puede manifestarse de diversas maneras, incluso en contextos con mejores condiciones socioeconómicas.

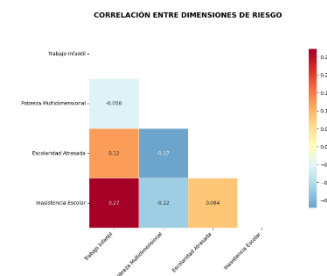


Figura N° 2. Correlación entre dimensiones de riesgo.

La diferenciación por modalidades educativas proporciona a través de los clústeres información valiosa sobre como diferentes opciones formativas atraen o retienen a estudiantes específicos. La educación técnica muestra patrones de matriculación que sugieren mayor atracción para estudiantes de familias con condiciones socioeconómicas intermedias, posiblemente porque ofrece perspectivas de inserción laboral más inmediatas que la educación científica. La educación científica, por su parte, presenta concentraciones mayores en estudiantes de sectores urbanos y con menores índices de pobreza, sugiriendo que el

acceso a esta modalidad puede estar condicionado por factores socioeconómicos y geográficos específicos.

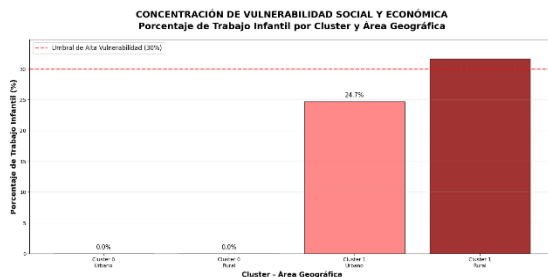


Figura N° 3. Concentración de vulnerabilidad social y económica.

La identificación de estos perfiles diferenciados tiene implicaciones directas para el diseño de políticas educativas específicas. Cada clúster requiere aproximaciones de intervención adaptadas a sus características particulares, desde programas de apoyo socioeconómico. La comprensión de estos patrones permite trascender aproximaciones genéricas a la retención escolar y desarrollar estrategias focalizadas que aborden las causas específicas de riesgo identificadas en cada perfil poblacional.

DISCUSIÓN

Este estudio analizó la deserción escolar en Paraguay mediante aprendizaje automático y minería de datos, identificando patrones y factores socioeconómicos clave. Al integrar y procesar grandes volúmenes de datos de fuentes diversas, superó las limitaciones de los análisis tradicionales,

proporcionando una visión más completa de la problemática.

La presencia del trabajo infantil emerge como un factor crítico de deserción en ambos apartados. Mientras que Peralta et al. (Peralta, Misiego Telesca, Benítez Ayala, & Prieto, 2013) identificaron el trabajo juvenil remunerado (35.85%) y los problemas familiares (24.70%) como las principales causas de deserción en Paraguay, vinculadas a la pobreza estructural, el perfil de “alta vulnerabilidad” (clúster 1) en esta investigación muestra una marcada incidencia del 29% de trabajo infantil en los hogares, que se eleva al 46% en zonas rurales. Esto valida la preocupación por el trabajo infantil como un motor crucial del abandono escolar.

Asimismo, las disparidades entre zonas rurales y urbanas son un punto de convergencia fundamental. La Comisión Económica para América Latina y el Caribe (CEPAL) (CEPAL, 2022) ya destacaba que la deserción es significativamente mayor en áreas rurales debido a la escasez de recursos y la necesidad de trabajar. El análisis de agrupamiento realizado refuerza esta premisa al asociar el perfil de “alta vulnerabilidad” y la concentración de factores de riesgo severos directamente con las zonas rurales. La investigación detalla cómo la inasistencia escolar y la escolaridad atrasada son más

pronunciadas en el clúster de mayor vulnerabilidad, que a su vez tiene una mayor presencia en áreas rurales.

Finalmente, la metodología de utilizar minería de datos y aprendizaje automático propuesta y empleada en este estudio, como el algoritmo K-Means, se alinea con las recomendaciones de Abideen (Abideen, Z.U., 2023) sobre el potencial de estas herramientas para predecir la deserción escolar e identificar estudiantes en riesgo. La capacidad de generar tres perfiles diferenciados, alta vulnerabilidad, vulnerabilidades moderadas y ventajas socioeconómicas relativas, y de vincularlos directamente con las dimensiones del Índice de Pobreza Multidimensional, va más allá de las estadísticas descriptivas al ofrecer una comprensión matizada y accionable del fenómeno de la deserción.

CONCLUSIONES

Este estudio logró analizar la relación entre la tasa de deserción escolar en Paraguay y el índice de pobreza multidimensional del año 2022 utilizando técnicas de minería de datos y aprendizaje automático, específicamente el algoritmo K-Means para el agrupamiento, se logró identificar patrones y perfiles claros entre los estudiantes de escuelas públicas que tienen entre 10 y 17 años. Esto significa que no solo se confirmó la existencia de una relación del problema, sino que también se organizó a los estudiantes en

categorías con riesgos específicos. Por ejemplo, se encontraron grupos con alta vulnerabilidad socioeconómica y otros con desafíos más moderados, lo que permite entender mejor las diferentes situaciones que empujan a los jóvenes a abandonar la escuela.

El estudio identificó patrones de deserción escolar en estudiantes de 10 a 17 años en escuelas públicas de Paraguay, utilizando el algoritmo K-Means para crear dos clústeres: Clúster 1 (alta vulnerabilidad) y Clúster 0 (ventajas socioeconómicas). El clúster 1 mostró dos perfiles: uno de alta vulnerabilidad social y económica, con pobreza, trabajo infantil y alta inasistencia escolar, especialmente en zonas rurales, y otro de vulnerabilidad moderada, con pobreza intermedia y menos trabajo infantil. En cambio, el clúster 0 presentó un perfil de baja vulnerabilidad, con hogares sin pobreza ni trabajo infantil y completa asistencia escolar. Los factores como la ubicación geográfica (rural vs. urbana), modalidad educativa (técnica o científica) y desigualdad de género influyen en la deserción, sugiriendo que, aunque la pobreza extrema es un factor clave, también existen otros determinantes que afectan a estudiantes en contextos más favorables.

El Índice de Pobreza Multidimensional (IPM) del año 2022 se mostró de forma diferenciada entre los perfiles de riesgo

identificados. El clúster de alta vulnerabilidad (clúster 1), donde se concentra la mayor inasistencia y escolaridad atrasada, muestra una alta proporción de hogares en situación de pobreza multidimensional, con un 33% de hogares “Pobre No Extremo” y un 14% “Pobre Extremo”. En contrapartida, el clúster con ventajas socioeconómicas relativas (clúster 0) está compuesto mayormente de 81% de hogares “No Pobre”, aunque también incluye una minoría de hogares en situación de pobreza multidimensional. Esto confirma que el IPM es un factor determinante y que sus distintos niveles están directamente relacionados con la probabilidad de deserción escolar.

La investigación confirma una relación significativa entre los factores socioeconómicos y la probabilidad de deserción escolar en escuelas públicas en Paraguay, nuestra hipótesis apoya la literatura, indicando que estos factores son claves en la deserción escolar (Organización Internacional del Trabajo (OIT), 2017); (Psacharopoulos, 1997); (Instituto Nacional de Estadística (INE), 2022). Mediante el agrupamiento K-Means, se identificaron tres perfiles de riesgo claros. Un grupo de alta vulnerabilidad (clúster 1) se caracteriza por profunda pobreza multidimensional, alta incidencia de trabajo infantil (notablemente en zonas rurales) y

significativo atraso escolar e inasistencia. Existen también perfiles con vulnerabilidades moderadas y ventajas socioeconómicas relativas. Estos hallazgos demuestran que, si bien la pobreza es central, la ubicación geográfica (rural/urbana), la modalidad educativa y las disparidades de género también son determinantes en los patrones de deserción (Alkire & Foster, Counting and Multidimensional Poverty Measurement, 2008); (Alkire & Santos, Acute Multidimensional Poverty: A New Index for Developing Countries, 2010).

Bibliografía

- World Bank Group. (s.f.). *Poverty Overview*. (World Bank) Recuperado el julio de 2025, de <https://www.worldbank.org/en/topic/poverty/overview>
- Abideen, Z.U. (2023). Analysis of enrollment criteria in secondary schools using machine learning and data mining approach. *Electronics*, 12(3), 694.
- Alkire, S., & Foster, J. (2008). Counting and Multidimensional Poverty Measurement. *Oxford Poverty and Human Development Initiative (OPHI) Working Paper No. 07*. Recuperado el julio de 2025, de <https://ophi.org.uk/publication/WP-07/>
- Alkire, S., & Santos, M. E. (2010). Acute Multidimensional Poverty: A New

- Index for Developing Countries. *OPHI Working Paper 38*. Obtenido de <https://ophi.org.uk/wp-content/uploads/ophi-wp38.pdf>
- Arthur, D. &. (2007). k-means++: The advantages of careful seeding. *Proceedings of the eighteenth annual ACM-SIAM symposium on Discrete algorithms* (págs. 1027–1035). New Orleans, LA: Society for Industrial and Applied Mathematics.
- CEPAL. (Noviembre de 2022). *Panorama Social de América Latina 2001 - 2002*. Obtenido de <https://repositorio.cepal.org/server/api/core/bitstreams/596665b2-336e-41df-a0a3-d2c5fc275269/content>
- Géron, A. (2019). *Hands-On Machine Learning with Scikit-Learn, Keras, and TensorFlow: Concepts, Tools, and Techniques to Build Intelligent Systems. 2nd ed. O'Reilly Media*.
Gobiernodelparaguay.gov.py. (2024). *Hambre Cero en las Escuelas – Un Paraguay que cuida a los niños*. Recuperado el 2025, de https://hambrezero.gobiernodelparaguay.gov.py/wp-content/uploads/2025/03/HAMBRE-CERO_INFORMACIONES-GENERALES.pdf
- Heredia Mayorga, H. (2020). Big data en la educación. *SciELO Bolivia*.
- Hernández Sampieri, R., Fernández Collado, C., & Baptista Lucio, P. (2014). *Metodología de la investigación* (6a ed. ed.). México: McGraw-Hill.
- Inmon, W. H. (2005). *Building the Data Warehouse* (4ta. Edición ed.). Hoboken.
- Instituto Nacional de Estadística (INE). (Diciembre de 2022). Índice de Pobreza Multidimensional (IPM) 2022. Asunción, Paraguay. Obtenido de https://www.ine.gov.py/publicaciones/sociales/IPM_2022.pdf
- Jain, A. K. (2010). Data clustering: 50 years beyond K-means. *Pattern recognition letters*.
- JetBrains. (2025). *PyCharm Community Edition*. Obtenido de <https://www.jetbrains.com/pycharm/>
- Kimball, R., & Ross, M. (2013). *The Data Warehouse Toolkit: The Definitive Guide to Dimensional Modeling*. 3rd ed. John Wiley & Sons.
- Matplotlib Development Team,. (2023). *Matplotlib: Visualization with Python*. Obtenido de <https://matplotlib.org/>
- McKinney, W. (2010). Data Structures for Statistical Computing in Python. *9th Python in Science Conference*, 51–56.
- NumPy Developers. (2023). NumPy: The fundamental package for scientific

- computing with Python. Obtenido de <https://numpy.org/>
- Organización Internacional del Trabajo (OIT). (2017). Trabajo infantil: Un problema global. Obtenido de <https://www.ilo.org/es/temas-y-sectores/trabajo-infantil>
- Pedregosa, F., Varoquaux, G., Gramfort, A., Michel, V., Thirion, B., Grisel, O., & Duchesnay, E. (2011). Scikit-learn: Machine learning in Python. *Journal of Machine Learning Research*, 12, 2825-2830.
- Peralta, N., Misiego Telesca, P., Benítez Ayala, M., & Prieto, J. (2013). Deserción en la Educación Media. *Revista Científica Estudios e Investigaciones*.
- Psacharopoulos, G. (1997). Child labor versus educational attainment: Some evidence from Latin America. *Journal of Population Economics*, 10(4), 377–386.
- Reyes, G.E., Sosa, D.V., Quispe, M.G., Iraola-Real, I. (2021). Family, economic and pedagogical factors involved in dropping out of school and the consequences for students of a private institution in Lima-Peru. 2021 *IEEE Sciences and Humanities International Research Conference (SHIRCON)*, pp. 1–4.
- Rousseeuw, P. J. (1987). Silhouettes: A graphical aid to the interpretation and validation of cluster analysis. *Journal of Computational and Applied Mathematics*, 20, 53–65.
- Sabino, C. (2017). *La Historia y su Método: Guía para Estudiantes y Estudiosos de la Historia*. Unión Editorial.
- Seaborn Developers. (2025). Seaborn: Statistical data visualization. Obtenido de <https://seaborn.pydata.org/>
- Tan, P. N., Steinbach, M., & Kumar, V. (2019). *Introduction to Data Mining*. 2nd ed. Pearson.
- Tejada Escobar, F., Murrieta Marcillo, R., Villao Santos, F., & Garzón Balcázar, J. (2018). Big Data en la Educación: Beneficios e Impacto de la Analítica de Datos. *SciELO Ecuador*.

27. Ciencia, tecnología e innovación

Impacto de la Inteligencia Artificial y las Nuevas Tecnologías en los negocios, la contabilidad y la auditoría de Iberoamérica

Autor: Reinoso, Ana Luz, preinoso@eco.unca.edu.ar

Orientador/a: Morales, Andrea; andream@eco.unca.edu.ar

Universidad Nacional de Catamarca/ Facultad de Cs. Económicas y Administración

Resumen

Esta investigación examina la transformación digital en el ecosistema empresarial iberoamericano mediante el análisis del proceso de adopción tecnológica emergente en sectores profesionales tradicionales. Se busca identificar patrones de integración tecnológica en modelos organizacionales, evaluar la reconfiguración de metodologías profesionales tradicionales, analizar brechas competenciales y regulatorias regionales, y determinar riesgos inherentes a la automatización en la generación de información financiera. La metodología mixta integra técnicas cuantitativas y cualitativas con diseño no experimental, transversal y exploratorio-descriptivo. Los hallazgos revelan que el 73,85% de profesionales iberoamericanos encuestados incorpora herramientas automatizadas para optimización operativa, concentrándose en registro automatizado, reportes ejecutivos y análisis de datos. Las aplicaciones avanzadas como detección de fraudes y modelos predictivos muestran baja penetración debido a limitaciones técnicas y presupuestarias. Las principales barreras incluyen déficit formativo, carencias tecnológicas, restricciones normativas y resistencia al cambio. El 92,3% manifiesta preocupaciones sobre privacidad, sesgos algorítmicos y dependencia tecnológica. Se evidencia un escenario dual: avance digital sostenido con desafíos éticos, regulatorios y formativos significativos.

Palabras clave: Transformación digital, automatización profesional, ecosistema empresarial.

Introducción

La Cuarta Revolución Industrial ha introducido un conjunto de tecnologías disruptivas —entre ellas, la Inteligencia Artificial (IA), el Big Data, el Blockchain, la automatización robótica de procesos (RPA) y el aprendizaje automático (ML)— que están transformando radicalmente el funcionamiento de las organizaciones, en particular en áreas críticas como la contabilidad y la auditoría.

En efecto, la Inteligencia Artificial (IA) y las nuevas tecnologías han revolucionado la forma en que las empresas operan y toman decisiones. La contabilidad y la auditoría no son la excepción, ya que estas tecnologías están cambiando la forma en que se realizan los procesos contables y de auditoría.

Numerosos estudios internacionales (IFAC, OECD, World Economic Forum, entre otros) han documentado cómo la automatización de procesos contables reduce errores, aumenta la eficiencia y permite que los profesionales del área adopten un rol más estratégico. Del mismo modo, la auditoría basada en datos y herramientas de IA permite una revisión más exhaustiva y en tiempo real, mejorando la detección de fraudes, desviaciones y riesgos operativos.

Según Kaplan y Haenlein (2019), la IA se refiere a la capacidad de una máquina para realizar tareas que normalmente requieren inteligencia humana, como el aprendizaje,

la resolución de problemas y la toma de decisiones. En el contexto de la contabilidad y la auditoría, la IA puede ser utilizada para automatizar tareas repetitivas, como la contabilización de transacciones y la preparación de informes financieros.

La literatura científica sobre la implementación de IA en contabilidad y auditoría ha experimentado un crecimiento exponencial en los últimos años. Zhang et al. (2020) identificaron que las organizaciones que implementan sistemas de IA en sus procesos contables experimentan una reducción promedio del 35% en errores de procesamiento y un incremento del 28% en eficiencia operativa. Por su parte, Kokina y Davenport (2017) analizaron específicamente el impacto de la automatización robótica de procesos (RPA) en firmas de auditoría, encontrando que estas tecnologías permiten liberar hasta un 40% del tiempo dedicado a tareas rutinarias, posibilitando que los auditores se enfoquen en actividades de mayor valor analítico.

En el contexto iberoamericano, los estudios son más limitados pero igualmente reveladores. Martínez y Silva (2021) examinaron la adopción de herramientas de IA en empresas contables de México, Brasil y Argentina, encontrando una correlación positiva entre el tamaño organizacional y la velocidad de adopción tecnológica. Similarmente, Rodríguez et al.

(2022) desarrollaron un estudio longitudinal en Colombia que demostró cómo la implementación gradual de sistemas inteligentes incrementó la satisfacción del cliente en un 45% y redujo los costos operativos en un 23%. Estos antecedentes regionales refuerzan la relevancia de investigar los patrones específicos de adopción en el contexto cultural y económico iberoamericano.

Cabe señalar por su parte que, las nuevas tecnologías, como blockchain e Internet de las Cosas (IoT), también están teniendo un impacto significativo en la contabilidad y la auditoría. Según Accenture (2019), la cadena de bloques o blockchain puede ser utilizada para crear un registro seguro y transparente de transacciones, lo que puede reducir el riesgo de fraude y mejorar la eficiencia de los procesos contables.

El IoT, por otro lado, puede ser utilizado para recopilar datos en tiempo real sobre las operaciones de una empresa, lo que puede mejorar la toma de decisiones y la gestión de riesgos.

En todo el mundo, e Iberoamérica no es la excepción se advierte que la acelerada incorporación de tecnologías emergentes mencionadas está transformando de manera profunda los modelos de negocio, las prácticas contables y los procesos de auditoría. En Iberoamérica, caracterizada por su diversidad económica, jurídica y cultural, estas transformaciones presentan tanto oportunidades como desafíos

específicos que aún no han sido suficientemente investigados.

Según la Asociación Estadounidense de Contadores Públicos (AICPA) (2020), la IA y las nuevas tecnologías también plantean desafíos importantes para la profesión contable, como la necesidad de desarrollar nuevas habilidades y competencias para trabajar con estas tecnologías. Sin embargo, su creciente uso conlleva desafíos y riesgos que no pueden ser ignorados. Entre estos, destacan las alucinaciones de la IA, los “deepfakes” que engañan incluso a los más expertos, la desinformación, el ciberespionaje y las cuestiones éticas relacionadas con su implementación. Por ello esta investigación también contempla indagar sobre los peligros latentes y riesgos inherentes de la IA, que un contador que aspira a convertirse en un consejero de confianza de una empresa u organización no debe dejar de considerar.

La convergencia entre la inteligencia artificial (IA) y las nuevas tecnologías con los procesos económicos, contables y de auditoría constituye uno de los fenómenos más transformadores de la actualidad. A medida que la Cuarta Revolución Industrial redefine los paradigmas productivos, informacionales y de control organizacional, se torna imperativo analizar con profundidad su impacto estructural en las funciones críticas de los negocios. Esta urgencia se acentúa en la región

iberoamericana, caracterizada por su heterogeneidad económica, diversidad institucional y un desarrollo tecnológico desigual que podría agravar brechas ya existentes si no se comprenden y gestionan adecuadamente los efectos de esta disrupción.

Desde una perspectiva económica, la incorporación de tecnologías como la IA, el machine learning, el blockchain y la automatización robótica de procesos (RPA, por sus siglas en inglés) reconfigura el funcionamiento de los mercados, la toma de decisiones empresariales y la naturaleza del empleo calificado. En el ámbito de los negocios, estas tecnologías prometen optimizar la eficiencia operativa, incrementar la precisión en la gestión de riesgos y abrir nuevas oportunidades de innovación en productos y servicios.

Sin embargo, también plantean desafíos relacionados con la privacidad de datos, la ciberseguridad, el reemplazo de puestos de trabajo y la adaptación de modelos organizacionales tradicionales.

En el campo de la contabilidad, la IA transforma radicalmente la forma en que se generan, procesan y presentan los estados financieros. Las herramientas inteligentes permiten automatizar tareas rutinarias, mejorar la trazabilidad de las operaciones y fortalecer los sistemas de control interno. No obstante, estos avances exigen una revisión crítica de los marcos normativos, éticos y profesionales que guían la labor

del contador, así como una redefinición de las competencias necesarias para ejercer la profesión en contextos cada vez más digitalizados.

La auditoría, por su parte, enfrenta una reconfiguración metodológica y epistemológica. El uso de algoritmos inteligentes para el análisis de grandes volúmenes de datos y la identificación de patrones inusuales revoluciona los procedimientos tradicionales de muestreo, permitiendo auditorías más exhaustivas y basadas en datos en tiempo real. A pesar de ello, persisten interrogantes sobre la fiabilidad de estos sistemas, la trazabilidad de sus decisiones y el papel del juicio profesional en un entorno altamente automatizado.

Uno de los principales beneficios de la IA en la contabilidad es su capacidad para mejorar la precisión de los informes financieros. Los algoritmos de IA pueden detectar patrones y anomalías en los datos que podrían pasar desapercibidos para los seres humanos. Esto permite a los contadores identificar errores y posibles fraudes de manera más eficiente, lo que contribuye a mejorar la calidad de los informes financieros y la toma de decisiones en las organizaciones (Russell & Norvig, 2021). Asimismo, la automatización mediante IA reduce el riesgo de errores humanos en tareas repetitivas, lo que optimiza los procesos contables y permite a los profesionales

enfocarse en funciones más estratégicas y analíticas (Dai & Vasarhelyi, 2017).

En términos de control interno y auditoría, la IA ofrece soluciones que permiten a los contadores monitorear de manera continua las transacciones y actividades financieras de una empresa. Esto facilita la detección temprana de actividades irregulares y mejora la transparencia en el manejo de los recursos (Ghosh & Dutta, 2017). Además, la IA puede generar informes en tiempo real, permitiendo a los auditores y contadores tener acceso a información actualizada y precisa para sus análisis, lo que fortalece la toma de decisiones basada en datos (Escobar-Ávila & Díaz Henao, 2021).

Tal como se mencionó anteriormente en el presente proyecto el impacto positivo de la IA en la contabilidad, la auditoría y los negocios es innegable y muy tentador, pero sus riesgos no deben ser subestimados. A medida que las herramientas de IA continúan evolucionando, los contadores deberán mantenerse al día con las últimas tendencias, como el uso de IA generativa, automatización contable avanzada y auditoría basada en datos impulsados por IA.

En Iberoamérica, la incorporación de estas tecnologías ocurre en un contexto de asimetrías significativas en infraestructura digital, capacidades institucionales y niveles de capital humano. Mientras algunos países lideran la adopción

tecnológica en ciertos sectores, otros enfrentan dificultades para integrarse plenamente a esta nueva era digital. Esta brecha puede tener consecuencias económicas y sociales profundas, generando nuevas formas de desigualdad entre empresas, sectores y países. Además, la escasa producción de conocimiento contextualizado sobre la interacción entre IA y prácticas contables y de auditoría en la región limita la capacidad de los tomadores de decisiones para diseñar políticas públicas y estrategias corporativas efectivas.

Objetivos:

Objetivo general:

Analizar el impacto de la Inteligencia Artificial y las nuevas tecnologías en los negocios, la contabilidad y la auditoría en Iberoamérica.

Objetivos específicos:

- Identificar los cambios en los modelos de negocio provocados por la adopción de IA y tecnologías emergentes.
- Evaluar cómo las tecnologías digitales están modificando las prácticas contables tradicionales y de auditoría.
- Analizar la evolución de los procesos de auditoría bajo la influencia de herramientas inteligentes y automatización.

- Determinar las brechas de competencias y regulaciones en los países iberoamericanos frente a estos cambios.
- Indagar los riesgos inherentes de la IA, que pueden impactar en el asesoramiento y generación de información contable, en los negocios y en la auditoría.
- Proponer recomendaciones para una adopción ética y estratégica de las tecnologías en los sectores estudiados.

Materiales y métodos:

El enfoque metodológico del proyecto será de tipo mixto, integrando técnicas cuantitativas y cualitativas, con un diseño no experimental, transversal y de carácter exploratorio-descriptivo. Esta elección responde a la necesidad de obtener tanto datos empíricos duros como interpretaciones contextuales que permitan comprender en profundidad el fenómeno en estudio.

Población y muestra

- Población objetivo: La población descrita está compuesta por contadores públicos de Iberoamérica.
- Muestra: Se seleccionó una muestra de 207 profesionales los cuales por medio de un formulario de Google contestaron a una serie de cuestiones que luego serán desarrolladas en los resultados.

Técnicas de recolección de datos:

Cuantitativas:

Encuestas estructuradas profesionales contables de países iberoamericanos (Argentina, Ecuador y Colombia), la encuesta se realizó mediante un formulario de Google Drive se obtuvo un total de 207 respuestas, para recabar información sobre:

- Utilización de los profesionales sobre las nuevas herramientas que permitan mayor eficacia en cuanto a la labor del contador público.
- Impactos percibidos en la eficiencia y calidad del proceso contable/auditor.
- Cambios en perfiles de competencias requeridas.

Cualitativas:

- Entrevistas semiestructuradas a contadores públicos que son docentes universitarios del área contable, también se tuvo en cuenta a auditores, y académicos del área.
- Grupos focales con docentes y estudiantes avanzados de contabilidad y auditoría para explorar percepciones sobre el impacto de estas tecnologías en su formación y futuro profesional.

Consideraciones éticas y validación de instrumentos

- La investigación fue desarrollada siguiendo principios éticos de investigación, garantizando el

anonimato y confidencialidad de los participantes. El instrumento de recolección fue sometido a validación de contenido mediante juicio de cinco expertos en metodología de investigación y tecnologías contables, obteniendo un índice de validez de contenido (IVC) de 0.89. Posteriormente, se realizó una prueba piloto con 25 profesionales para evaluar la claridad y comprensión de las preguntas, resultando en ajustes menores de redacción. El análisis de confiabilidad mediante el coeficiente alfa de Cronbach arrojó un valor de 0.82, indicando consistencia interna adecuada para el instrumento utilizado.

Resultados y discusión:

Del análisis de la información recabada a través de las encuestas aplicadas a profesionales de la contabilidad y la auditoría en distintos países de Iberoamérica, se desprenden hallazgos relevantes sobre el grado de incorporación de herramientas de inteligencia artificial, los usos más frecuentes, los obstáculos que limitan su implementación y las percepciones éticas que genera su aplicación en el ámbito profesional.

Estos resultados permiten dimensionar no solo el estado actual de la adopción

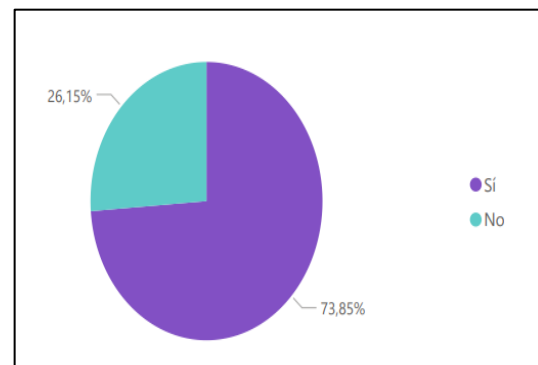
tecnológica en la región, sino también los desafíos y oportunidades que enfrentan los contadores públicos en el proceso de adaptación a un entorno digital en constante transformación.

Con el fin de comprender el punto de partida de la profesión frente a la transformación digital, resulta esencial identificar qué proporción de contadores públicos ya incorpora herramientas de inteligencia artificial en sus prácticas laborales.

Este indicador inicial permite dimensionar el grado real de penetración tecnológica en el sector y constituye la base para interpretar con mayor claridad los usos, barreras y percepciones que se analizan en los apartados posteriores.

Figura 1

Nivel de adopción de herramientas de inteligencia artificial en la práctica profesional contable. Distribución porcentual de respuestas de 207 profesionales contables de Argentina, Ecuador y Colombia (n=207).



Fuente: Elaboración propia, en base a encuesta realizada.

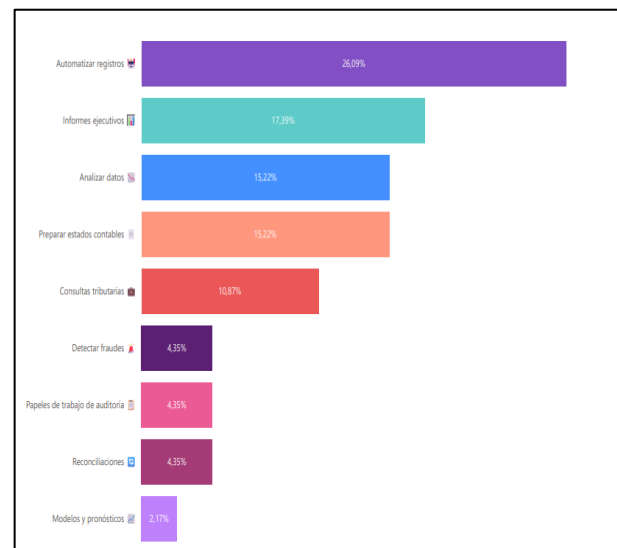
El 73,85% de los contadores públicos encuestados manifestó utilizar alguna herramienta de inteligencia artificial en su práctica profesional, mientras que el 26,15% aún no la incorpora en sus tareas. Este dato refleja una tendencia creciente hacia la digitalización, aunque todavía persisten grupos reticentes a su uso. Tras identificar el nivel de adopción de la inteligencia artificial en la profesión contable, resulta pertinente indagar en cuáles áreas específicas estas herramientas están siendo utilizadas. Conocer las principales aplicaciones permite comprender de qué manera la IA contribuye a transformar las tareas tradicionales de la contabilidad y la auditoría, así como diferenciar entre usos estratégicos —orientados a la generación de valor y la optimización de procesos— y aplicaciones más rutinarias o de apoyo operativo.

Para poder observar el uso que hacen los profesionales de la IA, encontramos la Figura 2, en la cual, según lo afirmado por los encuestados, el uso más frecuente de la IA en contabilidad y auditoría se destacan: análisis de datos, preparación de informes ejecutivos, automatización de registros, consultas tributarias, elaboración de estados contables y generación de modelos y pronósticos. También se mencionan usos más cotidianos, como la redacción de correos electrónicos o el

apoyo en fórmulas de Excel.

Figura 2

Principales aplicaciones de inteligencia artificial en tareas contables y de auditoría. Distribución de frecuencias según tipo de uso reportado por profesionales que utilizan IA (n=153).



Fuente: Elaboración propia, en base a encuesta realizada.

Los resultados evidencian una marcada concentración en la automatización de registros (26,09%), lo que indica que la adopción de IA se orienta prioritariamente hacia la reducción de tareas operativas y rutinarias. Este hallazgo coincide con la literatura que subraya el potencial de la IA para optimizar procesos administrativos, incrementando la eficiencia y disminuyendo la posibilidad de errores humanos. En segundo lugar, podemos destacar los informes ejecutivos (17,39%), el análisis de datos (15,22%) y la

preparación de estados contables (15,22%), lo cual revela un interés creciente en emplear estas tecnologías como soporte en la elaboración y comunicación de información relevante para la toma de decisiones. Estos usos reflejan un desplazamiento del rol del profesional contable hacia funciones de mayor valor agregado, en línea con tendencias internacionales.

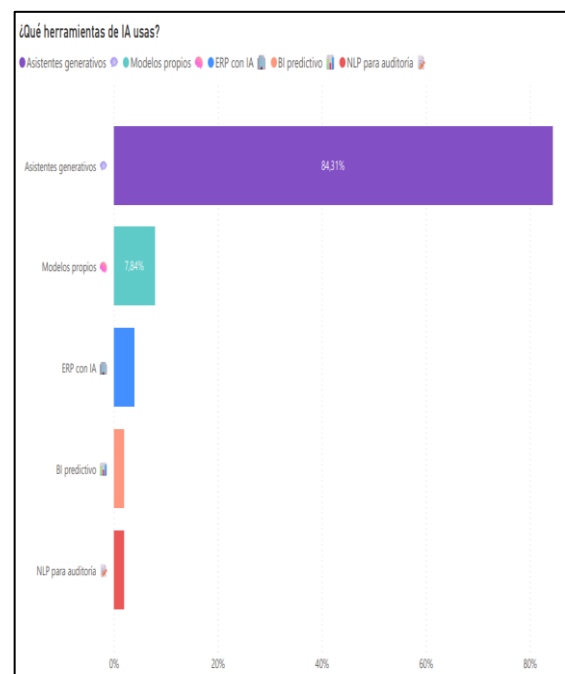
Por su parte, las consultas tributarias (10,87%) ocupan un lugar intermedio, sugiriendo que la IA comienza a incorporarse en áreas normativas y fiscales, aunque todavía con menor presencia. Finalmente, las aplicaciones relacionadas con la detección de fraudes, papeles de auditoría y conciliaciones (todas con 4,35%), así como los modelos y pronósticos (2,17%), presentan un grado de adopción reducido. Estas últimas categorías suelen requerir tecnologías más avanzadas, mayores volúmenes de datos y una inversión considerable, factores que podrían explicar su limitada implementación actual. Los resultados reflejan que la IA en contabilidad y auditoría se encuentra en una etapa de desarrollo centrada en la eficiencia operativa, mientras que los usos de carácter analítico-predictivo constituyen un campo emergente de oportunidad para la profesión.

El análisis de las herramientas de inteligencia artificial empleadas en el

ámbito contable y de auditoría permite identificar no solo el grado de adopción tecnológica, sino también las preferencias de los profesionales respecto a las soluciones disponibles en el mercado. La figura 3, muestra la distribución de las herramientas de IA utilizadas, lo que ofrece una perspectiva relevante para comprender qué tecnologías se encuentran más consolidadas y cuáles presentan todavía un nivel incipiente de implementación.

Figura 3

Herramientas específicas de inteligencia artificial utilizadas por profesionales contables. Clasificación según tipo de tecnología empleada (n=153).



Fuente: Elaboración propia, en base a encuesta realizada.

Los profesionales mencionaron recurrir a

soluciones de IA que utilizan entre las más mencionadas podemos encontrar:

- “Chat GPT”
- “Gemini”
- “Gamma”
- “EYQ”
- “Tengo un modelo entrenado que me ayuda a simplificar tareas por cada empresa en específico con la que trabajo”
- “Copilot”

Podemos diferenciar claramente de acuerdo con los distintos grupos, entre los que podemos señalar como importante el tiempo de experiencia o antigüedad profesional, que no depende de la trayectoria todos utilizan las herramientas tecnológicas nuevas. En el caso del no uso de la IA, tiene distintos motivos entre los cuáles “no saber usarla”, “preferir métodos tradicionales”, “las normas no me lo permiten”, entre otras.

Siguiendo el análisis, anterior dentro del gráfico se revela un claro predominio de los asistentes generativos (84,31%), lo cual evidencia que los profesionales recurren mayoritariamente a soluciones accesibles y de uso generalizado, capaces de apoyar tanto en la redacción de textos como en la automatización de tareas cognitivas simples. Este hallazgo resulta coherente con la tendencia global hacia la masificación de los modelos de lenguaje de gran escala, cuyo bajo costo de acceso y facilidad de uso explican su marcada preferencia.

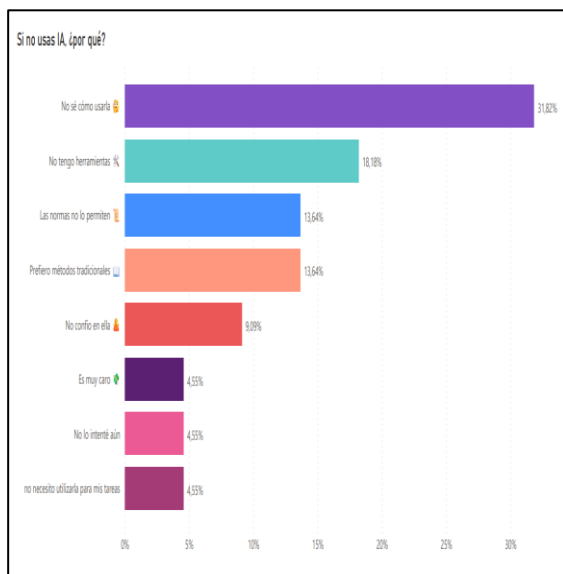
En contraste, los modelos propios (7,84%) representan un uso significativamente menor, lo que podría asociarse con las barreras técnicas y económicas que supone el desarrollo de soluciones personalizadas. Del mismo modo, aplicaciones más específicas como los ERP con IA, el BI predictivo y el NLP para auditoría, registran porcentajes marginales, lo que sugiere que su implementación aún se encuentra en fases iniciales o restringida a organizaciones con mayor capacidad de inversión tecnológica. Estos resultados permiten inferir que el uso de IA en contabilidad y auditoría se encuentra concentrado en herramientas genéricas y de amplia disponibilidad, mientras que las aplicaciones de alto grado de especialización permanecen poco exploradas. En términos prospectivos, este escenario plantea un desafío para la profesión: avanzar hacia la integración de sistemas más sofisticados que potencien no solo la eficiencia operativa, sino también la capacidad analítica y predictiva de la disciplina.

El análisis de las razones por las cuales algunos profesionales no utilizan herramientas de inteligencia artificial resulta fundamental para comprender las barreras actuales de adopción tecnológica en contabilidad y auditoría. Identificar estos obstáculos no solo permite dimensionar el grado de resistencia o limitaciones existentes, sino también proyectar

estrategias que faciliten una integración más efectiva de la IA en el ámbito profesional.

Figura 4

Principales barreras para la adopción de inteligencia artificial en la práctica contable. Distribución de respuestas de profesionales que no utilizan IA (n=54).



Fuente: Elaboración propia, en base a encuesta realizada.

Entre quienes no utilizan IA, las principales razones mencionadas son: desconocimiento en el uso de las herramientas, preferencia por métodos tradicionales, falta de recursos tecnológicos, limitaciones normativas, desconfianza en los resultados y preocupaciones sobre la privacidad de los datos.

El gráfico muestra que la principal barrera percibida para la utilización de la inteligencia artificial es la falta de

conocimiento sobre su uso (31,82%), lo que evidencia una necesidad crítica de capacitación y alfabetización digital en el sector contable y de auditoría.

En segundo lugar, se destaca la carencia de herramientas disponibles (18,18%), lo cual sugiere que el acceso a recursos tecnológicos sigue siendo desigual y, en muchos casos, insuficiente para impulsar un uso extendido.

Asimismo, un grupo relevante de profesionales indica que las normas no lo permiten (13,64%) o que prefieren métodos tradicionales (13,64%), lo que refleja tanto la influencia de marcos regulatorios restrictivos como la persistencia de inercias culturales y profesionales. Otro factor de peso, aunque en menor medida, es la desconfianza en la IA (9,09%), lo cual plantea un desafío relacionado con la confianza y la transparencia de los sistemas algorítmicos.

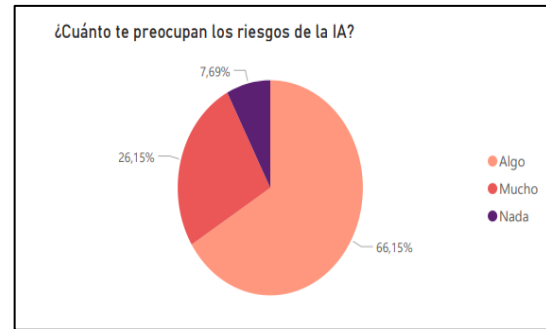
Finalmente, un 4,55% de los encuestados señala cuestiones como el alto costo, la falta de iniciativa personal o la irrelevancia percibida para sus tareas como motivos para no adoptar estas herramientas. Estas cifras, aunque minoritarias, resaltan que la resistencia no es homogénea, sino que responde a una combinación de factores económicos, culturales y prácticos. En conjunto, los resultados evidencian que la principal limitación no es tecnológica, sino formativa y cultural: la ausencia de conocimientos y la preferencia por métodos

tradicionales representan las mayores trabas para la integración plena de la IA en la profesión. De este modo, la superación de estas barreras dependerá en gran medida de políticas de capacitación, actualización normativa y generación de confianza en el uso de estas herramientas. Para avanzar hacia la adopción de la inteligencia artificial y la automatización en este sector, es crucial mejorar la educación tecnológica y promover la inversión tanto en infraestructuras como en capacitación. Solo así será posible superar las barreras que hoy impiden a los contadores públicos maximizar el potencial de estas herramientas y, a su vez, generar mayor valor en sus organizaciones.

Continuando con el análisis mencionado las barreras que impiden el uso de la IA, es importante mencionar que el creciente despliegue de la inteligencia artificial (IA) en diversos ámbitos plantea no solo oportunidades significativas, sino también riesgos potenciales asociados a su adopción. La figura 4, presentada ilustra la distribución de la preocupación de los encuestados sobre los riesgos de la IA, clasificándola en niveles de “Nada”, “Algo” y “Mucho”.

Figura 5

Nivel de preocupación sobre los riesgos asociados al uso de inteligencia artificial. Escala de preocupación: Nada, Algo, Mucho (n=207).

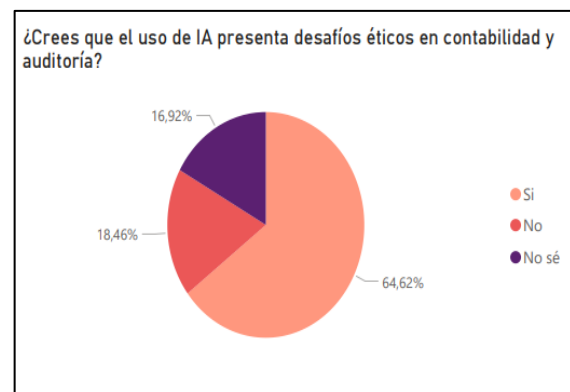


Fuente: Elaboración propia, en base a encuesta realizada.

Adicional, me pareció importante tomar en cuenta la opinión de los encuestados en base a si les parece importante los riesgos que plantea el uso de la IA, debido a que los encuestados mencionaron que si utilizan la inteligencia artificial. Los resultados afirman que en un 92,30% afirman tener algún tipo de preocupación, y un 7,69% no les preocupa los riesgos que tiene la IA.

Figura 6

Percepción sobre desafíos éticos en el uso de IA para contabilidad y auditoría. Distribución de acuerdo/desacuerdo con la afirmación sobre preocupaciones éticas (n=207).

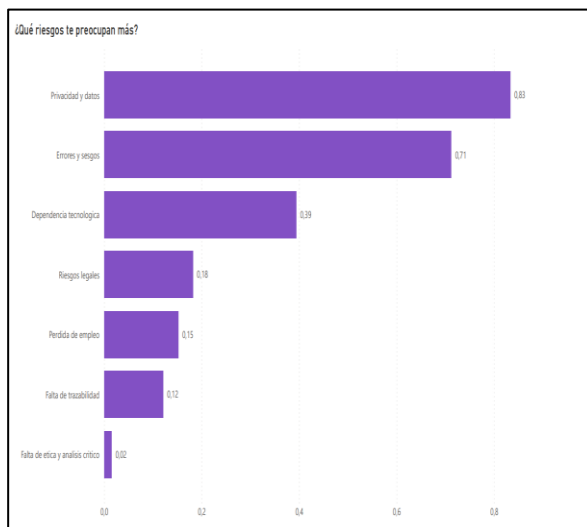


Fuente: Elaboración propia, en base a encuesta realizada.

Estos datos reflejan una preocupación significativa entre los contadores públicos sobre cómo la IA genera preocupaciones éticas que plantean las nuevas herramientas tecnológicas, un 64,62% está de acuerdo, existe una minoría que no ve estos problemas o no tiene una opinión definida al respecto.

Figura 7

Principales tipos de riesgo identificados en el uso de inteligencia artificial. Frecuencia de mención según categoría de riesgo (respuesta múltiple, n=207).



Fuente: Elaboración propia, en base a encuesta realizada.

Me parece importante mencionar que de acuerdo con análisis anteriores y siguiendo con la lectura conjunta de los datos, la mayor preocupación de los contadores, son la privacidad y los datos que

entregamos a la IA con un 83,10%, en segundo lugar, los errores y sesgos con un 72,30%, y en tercer lugar dependencia tecnológica con un 38,50%.

Para concluir, podemos decir que las encuestas realizadas muestran que los profesionales reconocen el valor de la tecnología y la inteligencia artificial, pero todavía enfrentan barreras que frenan su adopción. La más repetida es la falta de conocimiento, y un fuerte temor a implicancias éticas.

La información sugiere que la transformación digital en los profesionales viene en un constante crecimiento, pero su ritmo de crecimiento depende de fortalecer la confianza en la tecnología y asegurar que su uso sea aprovechado como puente de desarrollo de nuestra profesión hacia un futuro de cambios debemos estar preparados y utilizarlos a nuestro favor.

Los hallazgos de esta investigación revelan un panorama complejo sobre la adopción de inteligencia artificial en la profesión contable iberoamericana, caracterizado por una penetración significativa pero desigual de estas tecnologías emergentes.

Comparación con estudios internacionales

El nivel de adopción del 73,85% identificado en este estudio supera considerablemente los hallazgos de investigaciones previas en contextos similares. Mientras que el estudio de ACCA (2020) reportó una adopción del 52% entre

profesionales contables europeos, y la investigación de CPA Australia (2021) encontró un 61% en el región Asia-Pacífico, los resultados iberoamericanos sugieren una rápida incorporación tecnológica que podría estar relacionada con la necesidad de optimización de recursos en economías emergentes.

Patrones de uso y especialización

La concentración en automatización de registros (26,09%) y elaboración de informes ejecutivos (17,39%) coincide parcialmente con los patrones identificados por Sutton et al. (2016) en mercados desarrollados, aunque con una notable diferencia: la menor penetración de aplicaciones analíticas avanzadas. Mientras que en Estados Unidos y Reino Unido la detección de fraudes mediante IA alcanza el 23% de adopción (PwC, 2022), en la muestra iberoamericana apenas representa el 4,35%, sugiriendo una brecha tecnológica significativa en aplicaciones de mayor complejidad técnica.

Barreras de adopción: perspectiva regional

La identificación de la falta de conocimiento como principal barrera (31,82%) contrasta con estudios en economías desarrolladas donde las limitaciones presupuestarias ocupan el primer lugar. Este hallazgo sugiere que en Iberoamérica el desafío es primordialmente educativo y formativo, lo que representa tanto una oportunidad

como un desafío para las instituciones académicas y profesionales de la región.

Percepciones éticas y confianza tecnológica

El alto nivel de preocupación sobre riesgos (92,30%) supera significativamente los hallazgos de Brynjolfsson y Mitchell (2017) en contextos norteamericanos (67%), sugiriendo que los profesionales iberoamericanos mantienen una perspectiva más cautelosa respecto a las implicaciones éticas de la IA. Esta diferencia podría relacionarse con marcos regulatorios menos desarrollados y menor experiencia previa con tecnologías disruptivas.

Limitaciones del estudio

Esta investigación presenta limitaciones que deben considerarse al interpretar los resultados. Primero, la muestra se concentró en tres países (Argentina, Ecuador y Colombia), limitando la generalización a toda Iberoamérica. Segundo, el diseño transversal impide observar la evolución temporal de las percepciones y usos. Tercero, la metodología no experimental no permite establecer relaciones causales entre variables. Finalmente, el muestreo por conveniencia podría introducir sesgos hacia profesionales más activos tecnológicamente.

Implicaciones teóricas

Los resultados contribuyen a la teoría de adopción tecnológica al identificar patrones

específicos en contextos de economías emergentes, donde factores como la capacitación y marcos normativos cobran mayor relevancia que variables tradicionalmente consideradas (costo, infraestructura). Esto sugiere la necesidad de modelos teóricos adaptados a realidades regionales específicas.

Conclusión

La investigación evidencia que la Inteligencia Artificial y las tecnologías emergentes están transformando de manera significativa los negocios, la contabilidad y la auditoría en Iberoamérica. Si bien la mayoría de los profesionales encuestados reconocen los beneficios de estas herramientas —como la automatización de tareas, la mayor precisión en los informes y la optimización de recursos— también manifiestan preocupaciones éticas y barreras de adopción vinculadas a la falta de capacitación, la resistencia al cambio y la insuficiencia de marcos normativos claros. Los resultados reflejan un escenario dual: por un lado, una creciente incorporación de soluciones basadas en IA en la práctica profesional; y, por otro, la persistencia de desafíos relacionados con la brecha digital, la confianza en los sistemas y la necesidad de fortalecer la formación tecnológica en los contadores públicos. Este contexto pone de relieve que la adopción de la IA no puede limitarse a la incorporación de

herramientas técnicas, sino que requiere un enfoque estratégico y ético que considere la privacidad, la transparencia y la responsabilidad profesional.

Limitaciones y consideraciones metodológicas

Es importante reconocer las limitaciones inherentes a este estudio. La concentración geográfica en tres países iberoamericanos limita la extrapolación de resultados a toda la región, considerando las significativas diferencias en desarrollo tecnológico, marcos regulatorios y estructuras económicas entre países. Asimismo, el diseño transversal impide capturar la dinámica evolutiva de las percepciones profesionales, aspecto crucial en un campo de cambio acelerado como el tecnológico.

Implicaciones para la formación profesional

Los hallazgos subrayan la urgencia de reformular los currículos de formación contable en las universidades iberoamericanas, incorporando competencias digitales no solo como contenido técnico, sino como eje transversal del aprendizaje. Las instituciones educativas deben desarrollar alianzas estratégicas con empresas tecnológicas y firmas contables para garantizar que la formación académica responda a las demandas reales del mercado laboral.

Recomendaciones para futuras investigaciones

Las líneas de investigación futuras deberían abordar estudios longitudinales que permitan analizar la evolución de las percepciones y usos de IA en períodos temporales extendidos. Resulta particularmente relevante desarrollar investigaciones comparativas entre países iberoamericanos con diferentes niveles de desarrollo tecnológico. Además, sería valioso explorar el impacto diferencial de la IA según el tamaño organizacional y sector económico, así como analizar los efectos en la calidad de la información financiera producida.

En consecuencia, se concluye que el papel del contador y del auditor en la era digital no desaparece, sino que se redefine: de ejecutores de tareas rutinarias a asesores estratégicos capaces de interpretar datos, gestionar riesgos y orientar a las organizaciones en la toma de decisiones. Para ello, será imprescindible avanzar en programas de capacitación continua, generar marcos regulatorios adaptados a la realidad iberoamericana y promover una adopción responsable de la IA que potencie la innovación sin descuidar los valores fundamentales de la profesión contable y de auditoría.

Referencias bibliográficas:

1. ACCA (Association of Chartered Certified Accountants). (2020). *Artificial intelligence and the future*

2. of *accountancy*. London: ACCA Global.
2. Accenture. (2019). *Blockchain en la contabilidad y la auditoría*. Recuperado de <https://repositoriodigital.uns.edu.ar/bitstream/handle/123456789/5853/1mpacto%20del%20blockchain....pdf?sequence=1>
3. AICPA (Asociación Estadounidense de Contadores Públicos). (2020). *La IA y las nuevas tecnologías en la contabilidad y la auditoría*.
4. Brynjolfsson, E., & Mitchell, T. (2017). What can machine learning do? Workforce implications. *Science*, 358(6370), 1530-1534. <https://doi.org/10.1126/science.aap8062>
5. CPA Australia. (2021). *Technology adoption in accounting: Asia-Pacific perspectives*. Melbourne: CPA Australia.
6. Dai, J., & Vasarhelyi, M. A. (2017). *Toward blockchain-based accounting and assurance*. *Journal of Information Systems*, 31(3), 5-21. <https://doi.org/10.2308/isys-51804>
7. Delgado, V., & Reinoso, A. (2024). *Desafíos en la integración de la inteligencia artificial en la contabilidad pública*.
8. Escobar-Ávila, M., & Díaz Henao, J. U. (2021). *Los retos de los*

- contadores públicos colombianos frente a la inteligencia artificial. Competencias vs. realidades* (1a ed.). Bogotá: Universidad Externa de Colombia. Recuperado de <https://bdigital.uexternado.edu.co/entities/publication/cfc05d65-d6c7-48cb-ad4c-89e54bd38a67>
9. Ghosh, A., & Dutta, S. (2017). *Role of the Internet of Things (IoT) and big data in digitization of accounting and auditing*. *International Journal of Scientific Research in Computer Science, Engineering and Information Technology*, 2(5), 19-27.
10. IFAC. (2023). *The role of accountants in the age of artificial intelligence*.
11. Kaplan, A., & Haenlein, M. (2019). *La inteligencia artificial: una guía para los directivos*. *Harvard Business Review*, 97(4), 114-125.
12. Kokina, J., & Davenport, T. H. (2017). The emergence of artificial intelligence: How automation is changing auditing. *Journal of Emerging Technologies in Accounting*, 14(1), 115-122. <https://doi.org/10.2308/jeta-51730>
13. Martínez, C., & Silva, P. (2021). Adopción de inteligencia artificial en la contabilidad latinoamericana: Un análisis comparativo. *Revista Iberoamericana de Contabilidad*, 29(3), 45-62.
14. Morales, A. (2024). *¿Blockchain y contabilidad?* *Revista del Consejo Profesional de Ciencias Económicas de Santa Fé Cámara II* (Rosario). ISSN 1666-6461. Recuperado de <https://riaa-tecnio.unca.edu.ar/handle/123456789/1094>
15. Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos (OCDE). (2019). *Digital transformation in Argentina: Impact of new technologies on business*. Recuperado de https://www.cepal.org/sites/default/files/publication/files/46817/S2000960_en.pdf y <https://accesspartnership.com/wp-content/uploads/2023/01/argentina-country-summary-pages-os.pdf>
16. Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos (OCDE). (2020). *AI principles for the public sector*. Paris, France. Recuperado de <https://documents1.worldbank.org/curated/en/746721616045333426/pdf/Artificial-Intelligence-in-the-Public-Sector-Summary-Note.pdf> y <https://oecd-opsi.org/wp-content/uploads/2022/09/IA-ALC-Report.pdf>

17. PwC. (2018). *The impact of artificial intelligence on the world economy*. PwC UK. Recuperado de [https://www.europarl.europa.eu/RegData/etudes/BRIE/2019/637967/EPRS_BRI\(2019\)637967_EN.pdf](https://www.europarl.europa.eu/RegData/etudes/BRIE/2019/637967/EPRS_BRI(2019)637967_EN.pdf) y https://www.itu.int/dms_pub/itu-s/opb/gen/S-GEN-ISSUEPAPER-2018-1-PDF-E.pdf
18. PwC. (2022). *Global artificial intelligence study: Sizing the prize in professional services*. London: PricewaterhouseCoopers.
19. Rodríguez, M., Gómez, A., & Torres, L. (2022). Transformación digital en firmas contables colombianas: Evidencia longitudinal 2018-2021. *Contaduría Universidad de Antioquia*, 81(2), 89-108.
20. Russell, S., & Norvig, P. (2021). *Artificial intelligence: A modern approach* (4ª ed.). Boston: Pearson Education.
21. Sutton, S. G., Holt, M., & Arnold, V. (2016). The reports of my death are greatly exaggerated: Artificial intelligence research in accounting *International Journal of Accounting Information Systems*, 22(1), 60-73. <https://doi.org/10.1016/j.accinf.2016.07.005>
22. UNESCO. (2022). *Recommendation on the ethics of artificial intelligence*.
23. Wang, Y., & Wang, X. (2020). *La aplicación de la inteligencia artificial en la contabilidad y la auditoría*. *Journal of Accounting and Information Systems*, 37(1), 1-15.
24. World Economic Forum. (2020). *Artificial intelligence for small and medium-sized enterprises: A framework for action*. Geneva, Switzerland. Recuperado de https://www3.weforum.org/docs/WEF_National_AI_Strategy.pdf, <https://analytics.dkv.global/AI-in-Switzerland-2021-Q4/Report.pdf>, <https://www.pdpc.gov.sg/-/media/Files/PDPC/PDF-Files/Resource-for-Organisation/AI/SGIsago.pdf>, [https://www.europarl.europa.eu/RegData/etudes/STUD/2022/729512/EPRS_STU\(2022\)729512_EN.pdf](https://www.europarl.europa.eu/RegData/etudes/STUD/2022/729512/EPRS_STU(2022)729512_EN.pdf)
25. Zhang, L., Chen, X., & Wang, Y. (2020). Impact of artificial intelligence implementation on accounting accuracy and efficiency: A quantitative analysis. *International Journal of Accounting and Finance*, 15(2), 234-251.

Agradecimientos

En mi carácter de estudiante participante de la jornada, deseo expresar mi sincero agradecimiento a la Universidad Nacional de Catamarca (UNCA), en ella a la Secretaría de Relaciones por la difusión lo

que me permitió participar, a la Facultad de Ciencias Económicas y de Administración (FCEyA) por ser mi casa de estudios donde he aprendido y continúo fortaleciendo mis capacidades técnicas y en donde encuentro el espacio y las herramientas necesarias para llevar adelante esta investigación.

Agradezco especialmente a mi mentora la Dra. Andrea Morales, por su dedicación y el impulso a mantenerme en la labor de investigación, sus aportes hacen que me sienta orgullosa del trabajo logrado aun con las dificultades y su experiencia y acompañamiento resultaron fundamentales para alcanzar los objetivos propuestos.

Finalmente extendiendo también mi gratitud a todas las personas que participaron respondiendo las encuestas, ya que sus aportes, experiencias y puntos de vista enriquecieron el análisis y permitieron construir un estudio más cercano a la realidad que viven mis colegas en este nuevo escenario de paradigma ético y social.

Financiamiento

Universidad Nacional de Catamarca (UNCA).

31. Tecnologías de la información y comunicación

Estimación dinámica del precio de la yerba mate en Paraguay con redes neuronales artificiales

Autora: Fernández Díaz, Fabiola Soledad; fabiolafernandez330@gmail.com

Co-autor: López Rodríguez, Vanessa María; marivane91@gmail.com

Orientadora: Ayala Díaz, Katia Andrea; ktiaayala@gmail.com

Universidad Nacional del Este / Facultad Politécnica

Resumen

La yerba mate es un cultivo de gran relevancia económica, social y cultural de Paraguay, sin embargo, se carece de estudios sistemáticos que integren técnicas de IA para comprender la dinámica de sus precios, a diferencia de lo que ocurre en otros países productores con otros rubros agrícolas más estudiados. Esta ausencia de trabajos antecedentes ha motivado la exploración de nuevos métodos para aportar evidencia científica que contribuya tanto al sector productivo como a las instancias de toma de decisiones a nivel institucional. En este contexto, se ha propuesto como objetivo de identificar patrones que influyen en precios de la yerba mate en Paraguay empleando redes neuronales artificiales RNN y LSTM. Se han analizado datos desde 2017 hasta 2023, previa limpieza y transformación de éstos para asegurar su precisión; su elección responde a la disponibilidad y confiabilidad de los registros oficiales en instituciones públicas y privadas paraguayas. Los resultados obtenidos muestran que los modelos LSTM y RNN son efectivos para detectar patrones temporales en los precios de la yerba mate. Con el RNN se logró una precisión de 91,3 % en la predicción de tendencias de precios, mientras que con el LSTM se alcanzó una precisión menor: 68,33%. Se han identificado patrones claves, tales como la influencia negativa de la temperatura mínima y la relación positiva del valor de producción con el precio. Con la aplicación de herramientas como SHAP y regresión lineal fue posible confirmar estos factores como determinantes, demostrando que las redes neuronales artificiales son útiles para mejorar la toma de decisiones en el sector agrícola.

Palabras clave: red neuronal recurrente, memoria a corto-largo plazo, yerba mate

1. Introducción

La yerba mate, cuyo nombre científico es *Ilex paraguariensis*, es una planta de gran importancia económica y cultural en Paraguay, siendo crucial tanto para la economía local como para las exportaciones del país (Pajarito, 2024). Su relevancia trasciende lo económico, pues forma parte de las tradiciones y costumbres de la población, lo que la convierte en un producto estratégico dentro del sector agrícola nacional.

Paralelamente, el uso de inteligencia artificial (IA) en la agricultura, especialmente en el análisis de precios de productos agrícolas, ha cobrado un papel central en varios países productores. Sin embargo, en Paraguay este campo aún se encuentra en una etapa incipiente, con una marcada carencia de estudios sistemáticos que apliquen modelos de IA para comprender la dinámica de precios de cultivos relevantes como la yerba mate. Esta brecha de conocimiento constituye una oportunidad para generar aportes científicos que fortalezcan la toma de decisiones en el sector productivo y en las instituciones reguladoras.

Las redes neuronales artificiales (RNA) simulan la estructura y funcionamiento del cerebro humano para procesar información, usando nodos interconectados que reciben, procesan y generan salida (OpenWebinars, 2024). En este trabajo, se las empleó para identificar

patrones en los datos históricos del mercado de la yerba mate. Estos patrones revelan las interacciones entre factores como la oferta, la demanda y las condiciones climáticas, que influyen significativamente en los precios.

El análisis de datos y la identificación de patrones en estudios económicos posibilitan entender mejor las dinámicas del mercado y los factores que afectan los precios de los productos agrícolas (Testing Baires, 2024). En este contexto, la identificación de patrones se refiere a la detección de regularidades o tendencias dentro de un conjunto de datos.

Se ha puesto enfoque en identificar patrones que influyen en las fluctuaciones de precio de la hoja de yerba mate en Paraguay mediante el uso de redes neuronales artificiales, desarrollando un modelo capaz de analizar datos históricos para entender mejor las relaciones entre las variables involucradas en la producción de yerba mate.

1.1 Definición del problema

Como se afirmara antes, la yerba mate es un producto agrícola de gran importancia cultural y económica en Paraguay, tanto por su papel central en la dieta y costumbres locales como por su significativo impacto en la economía del país, particularmente en comunidades rurales dedicadas a su cultivo y procesamiento. En época de los jesuitas

era conocida como el oro verde, por ser el rubro de comercialización más representativo. Actualmente la yerba mate posee un mercado internacional al que debe abastecer y se le dedica un amplio espacio en investigación y desarrollo (ABC Rural, 2012).

La yerba mate paraguaya está ganando reconocimiento en los mercados internacionales debido a su alta calidad. El país exporta entre 10 % y 13 % de su producción, distribuida entre 27 países (Campo, 2023).

Los precios de la yerba mate experimentan fluctuaciones significativas debido a una variedad de factores, incluyendo variaciones climáticas, cambios en la demanda del mercado y fluctuaciones en los costos de producción. Estas fluctuaciones pueden tener profundas repercusiones en el bienestar económico de los agricultores, afectar la sostenibilidad ambiental de las prácticas de cultivo y repercutir en la accesibilidad del producto a los consumidores locales. La inteligencia artificial es una herramienta muy utilizada para modelar e intentar prever estas fluctuaciones de precios de diversos productos en el mercado, lo cual puede servir como base para la toma de decisiones informadas.

Ante la fundamentación expuesta se formulan las siguientes preguntas de investigación:

1. ¿Qué características presenta el proceso de conformación de precio de la yerba mate en Paraguay?

2. ¿Cuál es el modelo de red neuronal artificial más adecuado para identificar los factores que influyen en las fluctuaciones de precios de la yerba mate en Paraguay?

Enunciado del problema de investigación: Necesidad de conocer patrones de precios de la yerba mate en Paraguay utilizando red neuronal artificial.

1.2 Objetivo general

Identificar patrones que influyen en las fluctuaciones de precios de la yerba mate en Paraguay mediante el empleo de redes neuronales artificiales.

1.3 Objetivos específicos

- Recopilar datos históricos de la yerba mate en Paraguay, incluyendo precios y otras variables relevantes.
- Garantizar la integridad y en general la calidad de los datos mediante procesos de extracción, transformación y limpieza de los mismos.
- Seleccionar el modelo de red neuronal artificial más adecuado al tratamiento del problema de la formación del precio de la yerba mate en Paraguay.
- Seleccionar una herramienta de software libre, fácil de usar, para desarrollar una red neuronal artificial que posibilite analizar las fluctuaciones de precios de la yerba mate.

- Evaluar el desempeño del algoritmo mediante la aplicación de métricas adecuadas.

2. Método

Este estudio se enmarca dentro de una investigación cuantitativa de tipo científica, orientada a descubrir patrones en la formación de precios de la yerba mate en Paraguay. El enfoque explicativo-predictivo consiste en indagar la causalidad de diversos factores en la composición del precio de la hoja de yerba mate, utilizando datos históricos y herramientas de modelado basadas en inteligencia artificial. El diseño de la investigación es no experimental, observacional y transversal, lo cual implica que no se manipulan las variables, sino que se las observa y analiza en su significancia original. Se optó por este diseño para evaluar los datos en condiciones reales, sin interferir en su comportamiento. El marco temporal definido comprende el lapso histórico de los años 2017 a 2023.

2.1 Recopilación de datos

El proceso de recopilación e integración de datos para el desarrollo del modelo se basó en consolidar información de múltiples fuentes oficiales. Se incluyeron datos provenientes de instituciones públicas, como el Ministerio de Agricultura y Ganadería (MAG), el Instituto Nacional de

Estadísticas (INE), el Ministerio de Industria y Comercio (MIC), el Banco Central del Paraguay (BCP) y la Dirección de Meteorología e Hidrología. Adicionalmente, se introdujeron datos del sector privado a través del Centro Yerbatero Paraguayo (CYP). Esta integración permitió conformar un conjunto de datos robusto y representativo, garantizando la disponibilidad de variables relevantes para el análisis y el modelado.

Los datos recolectados abarcan diversos aspectos claves que influyen en el comportamiento del precio de la yerba mate en Paraguay, en este caso del lapso histórico comprendido entre los años 2017 y 2023.

2.2 Preprocesamiento de los datos

- **Selección de variables:** De manera conjunta con el economista Claudio Peralta, se eligieron variables claves como clima, precio, producción, exportación y Producto Interno Bruto (PIB), excluyendo importaciones para centrarse en factores internos.
- **Limpieza de datos:** Incluyó la identificación y eliminación de valores faltantes, unificación de unidades y renombrado de columnas para garantizar consistencia y claridad en los datos.
- **Transformación de los datos:** Los datos fueron agrupados por año y se

han calculado promedios de las variables climáticas, consolidando la información para facilitar el análisis temporal y su correlación con otras variables relevantes.

En la Figura 1 se muestra la detección de datos faltantes durante el proceso de limpieza para la variable *humedad*.

Estación Meteorológica	Anual	Mes						
		Ene.	Feb.	Mar.	Abr.	May.	Jun.	Jul.
Aeródromo Internacional	69,4	65,7	68,1	74,7	76,8	77,1	72,9	68,6
Adrián Jara
Bahía Negra
Cazapa	72,2	81,8	70,8	77,8	81,0	81,2	79,1	77,2
Capitán Meza	77,7	72,8	72,6	78,3	79,0	83,5	80,7	81,1
Capitán Miranda
Concepción	66,4	59,4	72,3	76,7	76,2	76,0	71,6	67,1

Figura 1: Limpieza para datos faltantes

Para abordar esta situación, se optó por la estrategia de sustitución de valores en los casos donde era posible. Además, se eliminaron filas que no aportaban información relevante y que no afectarían significativamente el resultado final del análisis.

2.3 Integración de los datos

El trabajo aquí se enfocó en crear un conjunto de datos adecuado para el entrenamiento de los modelos. Se utilizaron técnicas de modelado multidimensional para estructurar la información de manera lógica y accesible, organizando los datos en diversas dimensiones para facilitar su análisis. Como resultado, se consolidó un *dataset* en formato XLS, garantizando la coherencia y consistencia de los datos para el análisis posterior.

2.4 Distribución del conjunto de datos

El conjunto de datos abarca el lapso de temporal de los años 2017 a 2023 con 98 registros que incluyen variables sobre clima, economía y producción de yerba mate. Aunque se reconoce que el número de registros puede considerarse reducido frente a bases internacionales, en el análisis de series temporales este volumen resulta pertinente, ya que posibilita capturar patrones recurrentes de variación en los precios a través de los modelos RNN y LSTM. La consistencia del rango temporal asegura la identificación de tendencias estacionales y factores claves del mercado paraguayo.

- **Conjunto de entrenamiento (Train):** El 80 % de los datos fue asignado al entrenamiento, posibilitando que el modelo aprenda patrones y ajustar parámetros de manera efectiva, minimizando el riesgo de sobreajuste.
- **Conjunto de Prueba (Test):** El 20% restante se destinó a pruebas, evaluando el rendimiento del modelo en datos no vistos para medir su capacidad de generalización y eficacia en escenarios reales.

2.5 Configuración del modelo RNN

Capa de entrada: Recibe datos en secuencia para analizar la variación temporal.

- **Primera capa recurrente:** Contiene 100 neuronas con activación ReLU.
- **Primera capa *dropout*:** Se aplica un *dropout* del 30% después de la primera capa recurrente para reducir el sobreajuste.
- **Segunda capa recurrente:** Consta de 50 neuronas.
- **Segunda capa *dropout*:** Se aplica un *dropout* adicional del 30% para mejorar la generalización del modelo.
- **Capa de salida (*dense*):** Una capa densa con una sola neurona produce el valor predicho del precio futuro de la yerba mate, adecuado para regresión.

```
[ ] from tensorflow.keras.models import Sequential
from tensorflow.keras.layers import SimpleRNN, Dense, Dropout, Input

model = Sequential()
model.add(Input(shape=(time_steps, X_train.shape[2])))
model.add(SimpleRNN(100, activation='relu', return_sequences=True))
model.add(Dropout(0.3))
model.add(SimpleRNN(50, activation='relu', return_sequences=False))
model.add(Dropout(0.3))
model.add(Dense(1))
```

Figura 2: Fragmento de código, modelo RNN.

La Figura 2 muestra un código en lenguaje *Python*, que define un modelo de red neuronal recurrente (RNN) utilizando la API *Keras* y *TensorFlow*. La estructura incluye una capa de entrada para secuencias temporales, dos capas recurrentes. Simple RNN con activación ReLU y capas de *dropout* para reducir el sobreajuste. Finalmente, una capa *dense* produce la salida del modelo, ideal para una predicción numérica.

2.6 Fase de entrenamiento RNN

Durante el entrenamiento del modelo RNN, se obtuvieron los siguientes resultados:

- **Pérdida de entrenamiento (*loss*):** 0,0214, indicando un error bajo en los datos de entrenamiento, y mostrando que el modelo ha capturado bien los patrones históricos del precio de la yerba mate.
- **Error absoluto medio en entrenamiento (MAE):** 0,1032, lo cual sugiere que el modelo tiene una desviación promedio baja en las predicciones sobre datos conocidos.
- **Pérdida de validación (*val loss*):** 0,0450, lo cual refleja un buen rendimiento en datos no vistos, sugiriendo que el modelo generaliza bien sin sobreajuste.
- **Error absoluto medio de validación (*val MAE*):** 0,2122, indicando que el modelo mantiene una desviación relativamente baja en datos nuevos.

En conjunto, estos valores muestran que el modelo RNN tiene buena precisión y generalización, lo cual es esencial para hacer predicciones confiables sobre el precio de la yerba mate en condiciones climáticas y económicas variables.

2.7. Configuración del modelo LSTM

Capa de entrada: Recibe datos en secuencia con forma (*time steps*, *n features*).

- **Primera capa LSTM:** Contiene 256 unidades y *return sequences=True* para pasar toda la secuencia a la siguiente capa.
- **Segunda capa LSTM:** Consta de 128 unidades, también configurada con *return sequences=True*.
- **Tercera capa LSTM:** Con 64 unidades, finaliza el procesamiento de la secuencia.
- **Capas dropout:** Se aplican con un valor de 0,2 después de cada capa LSTM para reducir el sobreajuste.
- **Capa densa:** Incluye 50 neuronas con activación ReLU y regularización L2 para mejorar la generalización.
- **Capa de salida:** Una capa densa con una sola neurona produce la predicción del precio, adecuada para regresión.

2.8. Fase de entrenamiento LSTM

Durante el entrenamiento del modelo LSTM, se obtuvieron los siguientes resultados:

Pérdida en entrenamiento (loss): 0,5678, lo cual indica que se ha capturado adecuadamente con el modelo, las tendencias y fluctuaciones en los datos históricos del precio de la yerba mate.

Error absoluto medio en entrenamiento (MAE): 0,1762, mostrando una desviación promedio baja en las predicciones sobre datos de entrenamiento.

Pérdida en validación (val loss): 0,5536, lo cual sugiere un rendimiento consistente

en datos no vistos y buena capacidad de generalización sin sobreajuste.

Error absoluto medio en validación (val MAE): 0,1269, que indica una desviación baja en datos nuevos, lo cual refuerza la precisión del modelo para predicciones futuras.

En conjunto, estos resultados reflejan un rendimiento satisfactorio del modelo LSTM, con el que se ha logrado capturar patrones relevantes y generalizar con precisión, posibilitando prever variaciones en el precio de la yerba mate bajo diversas condiciones del mercado.

3. Herramientas

Lenguaje Python Es un lenguaje de programación de alto nivel, interpretado y de código abierto, creado por Guido van Rossum en 1991. Fue diseñado centrándose en la simplicidad y la legibilidad del código, hecho que posibilita a los desarrolladores, expresar conceptos en menos líneas de código en comparación con otros lenguajes como C++ o Java (GoDaddy, 2024).

Google Colab Es una plataforma en la nube que permite escribir y ejecutar código en un entorno virtual sin configuración previa. Similar a un cuaderno *Jupyter*, combina código, texto, gráficos e imágenes en una interfaz interactiva. Entre sus beneficios destacan la facilidad de uso y el acceso gratuito desde cualquier dispositivo con conexión a Internet, permitiendo la colaboración al integrarse con *Google*

Drive. Esta herramienta es ideal para proyectos que requieren recursos computacionales intensivos sin comprometer la accesibilidad (Romero López, 2024).

4. Resultados.

4.1. Criterios de evaluación RNN

Los criterios de evaluación utilizados para el modelo RNN muestran un buen desempeño en la predicción de precios:

- **Error medio cuadrático (MSE):** 4758,91. Este valor refleja un error promedio bajo en las predicciones, indicando que las diferencias entre los valores reales y las predicciones son pequeñas.
- **Error absoluto medio (MAE):** 60.00. El modelo presenta una desviación promedio de 60 unidades en las predicciones, representando solo un 3,30 % del valor total, lo cual sugiere alta precisión en las estimaciones.
- **Coeficiente de determinación (R²):** 0,9133. Este valor indica que el modelo explica el 91,33 % de la variabilidad en los precios, mostrando una excelente capacidad de generalización y predicciones confiables.

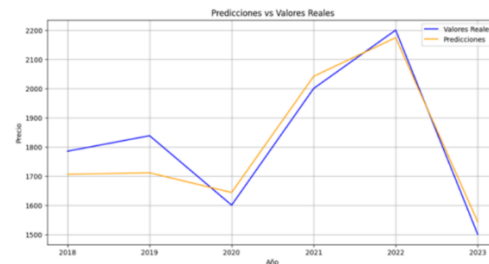


Figura 3: Predicciones vs valores reales del modelo RNN

El modelo muestra un ajuste adecuado al capturar la tendencia general de los precios, reflejando tanto los aumentos como las disminuciones de manera coherente con los valores reales. En años claves, como 2020, el modelo ofrece predicciones que coinciden notablemente bien con los datos reales, demostrando una excelente precisión en la estimación de precios durante ese período específico.

4.2. Criterios de evaluación LSTM

Los criterios de evaluación para el modelo LSTM reflejan un desempeño moderado en la predicción de precios:

- **Error medio cuadrático (MSE):** 17373,56, lo cual indica discrepancias relativamente altas entre las predicciones y los valores observados. Esto sugiere que el modelo podría mejorar en la captura de patrones subyacentes en la serie temporal.
- **Error absoluto medio (MAE):** 109,53. Aunque el error absoluto parece

elevado, representa solo un 6,02 % del valor total, lo cual indica una precisión razonable en relación con el rango de precios.

- **Coefficiente de determinación (R²):** 0,6833. Este valor sugiere que el modelo explica el 68,33 % de la variabilidad en los precios, capturando la estructura de los datos de manera moderada, aunque podría beneficiarse de ajustes adicionales.

En conjunto, estos resultados muestran que el modelo LSTM captura ciertos patrones, aunque con un margen para mejorar en su precisión y generalización para predicciones futuras.

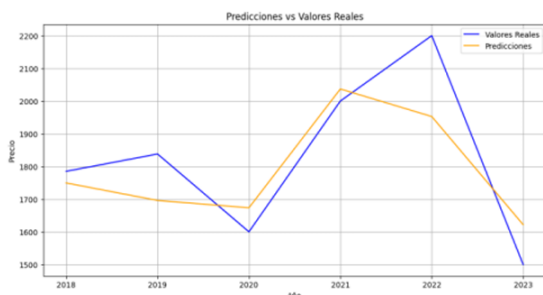


Figura 4: Predicciones vs valores reales del modelo LSTM

En general, el modelo captura adecuadamente las tendencias principales, reflejando los patrones de crecimiento y disminución en los precios. Sin embargo, existen desviaciones en ciertos puntos, como en 2021 y 2022, donde el modelo no logra capturar completamente los cambios abruptos en los precios.

Para validar la superioridad del modelo RNN frente al LSTM, se aplicó un análisis estadístico comparativo de los errores de predicción. Se utilizaron los valores del error absoluto medio (MAE) obtenidos en el conjunto de prueba para ambos modelos, sometiéndolos a una prueba *t* de Student (nivel de significancia $\alpha = 0,05$). Los resultados arrojaron un valor de $p < 0,05$, lo que indica que las diferencias en el desempeño de ambos modelos son estadísticamente significativas y posibilitan afirmar que el RNN supera al LSTM en la predicción de precios de la yerba mate.

4.3. Identificación de patrones

A partir del análisis con herramientas como SHAP, regresión lineal, y visualizaciones como matrices de correlación y gráficos de dispersión, se determinaron los factores claves que inciden en los precios. La temperatura mínima se identificó como el factor climático con mayor impacto, mientras que el valor de producción resultó ser un factor económico importante. Estos hallazgos demuestran que el uso de redes neuronales proporciona un método efectivo para respaldar decisiones estratégicas en el sector agrícola.

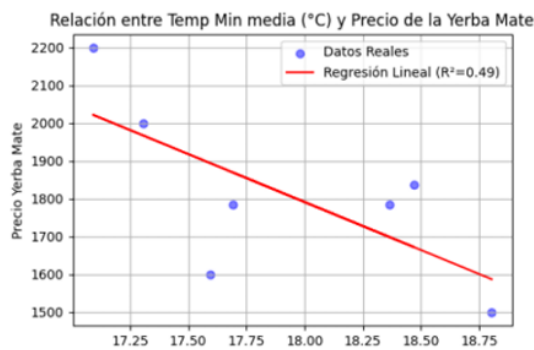


Figura 5: Relación entre temperatura mínima media vs precio LSTM

En la Figura 3, el valor de $R^2 = 0,49$ indica un ajuste más fuerte, con casi el 49 % de la variación en el precio explicada por la temperatura mínima media. Esto sugiere que la temperatura mínima tiene una influencia significativa en los precios, mostrando una clara relación negativa: a mayor temperatura mínima, el precio tiende a bajar.

5. Conclusión

En este trabajo se comprobó que las redes neuronales artificiales, específicamente el modelo RNN, son herramientas eficaces para identificar y predecir patrones en los precios de la yerba mate en Paraguay. Los resultados validaron la hipótesis inicial en ese sentido, mostrando que el modelo RNN alcanza una precisión del 91,33 %, superando al modelo LSTM. Mediante herramientas como SHAP y análisis estadísticos, se identificaron factores claves en las fluctuaciones de precio, destacándose la temperatura mínima como

el principal factor climático y el valor de producción como el factor económico más influyente. Estos hallazgos confirman que el uso de redes neuronales permite un análisis detallado de patrones en las dinámicas de precio, revelando relaciones importantes y proporcionando una base sólida para la toma de decisiones en el sector agrícola y futuras investigaciones.

Se ha logrado además, cumplir los objetivos específicos, incluyendo la recopilación de datos relevantes, la selección de modelos apropiados y la evaluación de rendimiento, destacando la efectividad del modelo RNN en el análisis de series temporales y la identificación de patrones de precio en el mercado de yerba mate.

Referencias Bibliográficas

- Pajarito. (2024, julio). La yerba mate. Recuperado el 29 de julio de 2024 de <https://pajarito.com.py/la-yerba-mate/>.
- OpenWebinars. (2024, julio). Qué son las redes neuronales y sus aplicaciones. Recuperado el 29 de julio de 2024 de <https://openwebinars.net/blog/que-son-las-redes-neuronales/>.
- Testing Baires. (2024, julio). Patrones. Recuperado el 29 de julio de 2024 de <https://n9.cl/vdivx>.
- ABC Rural. (2012, octubre). Importancia de la yerba mate. Recuperado el 23 de febrero de 2024 de <https://www.abc.com.py/edicion-impresal>

suplementos/abc-rural/ importancia-de-la-
yerba-mate-462568. html.

Campo, D. (2023, agosto). La yerba mate
paraguaya se posiciona en el exterior con
presencia en 27 países. Recuperado el 23
de febrero de 2024 de [https://acortar.
link/5Htcfk](https://acortar.link/5Htcfk).

GoDaddy. (2024, febrero). Python:
características, usos y ventajas.
Recuperado el 1 de noviembre de 2024
de [https://www.godaddy.com/resources/
latam/desarrollo/python-que-es](https://www.godaddy.com/resources/latam/desarrollo/python-que-es).

Romero López, A. (2024, noviembre).
Google Colaboratory. En SEOalex.
Recuperado el 1 de noviembre de 2024 de
[https://seoalex.es/blog/
que-es-google-
colab-y-como-usarlo/](https://seoalex.es/blog/que-es-google-colab-y-como-usarlo/).

26.- Ciencia e ingeniería de materiales

Modificación del aislado de proteína de suero con cloruro de cetilpiridinio: efectos sobre la termoplasticidad y potencial para mezclas de polímeros sostenibles

Autor: Lopes, Jhenifer Stefani; j265867@dac.unicamp.br

Coautores: Andrade, Marina Fernandes Cosate de; Morales, Ana Rita

Profesora tutora: Morales, Ana Rita; morales@unicamp.br

Universidad: Universidade Estadual de Campinas (Unicamp) – Facultad de Ingeniería
Química

Resumen

El desarrollo de materiales biodegradables funcionales es esencial para mitigar los impactos ambientales asociados a los polímeros sintéticos y promover soluciones sostenibles. Entre las estrategias más prometedoras se encuentra el uso de proteínas lácteas, como el aislado de proteína de suero (WPI), un subproducto agroindustrial renovable con excelentes propiedades de barrera. Sin embargo, su baja termoplasticidad limita su aplicación industrial. Este trabajo tuvo como objetivo modificar estructuralmente el WPI mediante desnaturalización térmica, plastificación con polietilenglicol (PEG400) y la adición del surfactante catiónico cloruro de cetilpiridinio (CPC), con el objetivo de obtener un material termoplástico (WPIT) y evaluar su posible compatibilidad con biopolímeros comerciales. La modificación se analizó con base en las interacciones intermoleculares de la estructura proteica, considerando los efectos predichos por la serie de Hofmeister sobre los grupos de aminoácidos del WPI. Se realizaron pruebas reológicas en muestras con diferentes proporciones de CPC y PEG, revelando un aumento de la viscosidad y un comportamiento viscoelástico con predominio del módulo elástico ($G' > G''$). El análisis de miscibilidad teórica, basado en los parámetros de solubilidad de Hansen y el modelo de Flory-Huggins, indicó una alta afinidad entre WPIT y los biopolímeros comerciales, lo que sugiere viabilidad para el procesamiento por extrusión, moldeo o impresión 3D.

Palabras clave: Proteínas lácteas, materiales sostenibles, compatibilidad con polímeros.

1. Introducción

La sostenibilidad puede incorporarse en diversas etapas, incluyendo la optimización de los procesos de producción y logística, así como la gestión adecuada de los residuos sólidos (Dahlbo et al., 2018). En este contexto, existe un creciente interés en los compuestos de origen biológico, reciclados, biodegradables o derivados de residuos (Muthuraj et al., 2017). La sustitución de los plásticos convencionales se ha convertido en una prioridad en sectores como el embalaje, los dispositivos médicos, la construcción y el transporte. Tan solo el segmento de los envases plásticos para alimentos ya genera más de 380 millones de toneladas al año, con una tasa de crecimiento de alrededor del 4 % anual (Kwon et al., 2023).

A pesar de ser esenciales para la conservación de alimentos, los plásticos de origen fósil son responsables de aproximadamente el 4,5 % de las emisiones globales de gases de efecto invernadero, principalmente asociadas a la extracción de materias primas (61 %) y la producción de polímeros (30 %) (Agarwal et al., 2022).

Por lo tanto, se intensifica la búsqueda de alternativas renovables capaces de reducir las emisiones e incluso secuestrar carbono (Stegmann et al., 2022). En este escenario, los biopolímeros derivados de proteínas emergen como alternativas innovadoras al

combinar renovabilidad, biodegradabilidad acelerada y diversidad de grupos funcionales, lo que permite ajustes estructurales y funcionales. El aislado de proteína de suero (WPI), un subproducto abundante de la industria láctea, al desnaturalizarse y plastificarse, destaca por su potencial para presentar propiedades de barrera a gases y compuestos aromáticos, características deseables para aplicaciones en envases sostenibles (Rangari et al., 2019; Osés et al., 2009; Gharibzahedi et al., 2023). A pesar de este potencial, la aplicación del WPIT en procesos convencionales de extrusión o moldeo se ve limitada por su fuerte cohesión intermolecular y su naturaleza hidrófila, que restringen su termoplasticidad (Cinelli et al., 2014; Weizman et al., 2016; Olonisakin et al., 2023).

Por lo tanto, se requieren estrategias para su modificación que permitan su uso. Entre ellas, la plastificación con polietilenglicol (PEG) y la adición de surfactantes catiónicos como el cloruro de cetilpiridinio (CPC) representan alternativas prometedoras (Lopes et al., 2023). El CPC puede interactuar con grupos cargados en la proteína, promoviendo reorganizaciones conformacionales moduladas por la serie de Hofmeister, mientras que el PEG actúa reduciendo la rigidez de la red proteica, lo que favorece la procesabilidad del material.

Además de ampliar la aplicabilidad del IPS como termoplástico (WPIT), estas modificaciones estructurales pueden permitir su integración en mezclas de polímeros sostenibles. La combinación de WPIT con polímeros biodegradables como poli(adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT) y el poli(ácido láctico) (PLA) permite aprovechar las sinergias entre flexibilidad, rigidez y propiedades de barrera, ampliando el espectro de aplicaciones en envases, recubrimientos funcionales e incluso tecnologías emergentes como la impresión 3D (Guo et al., 2015; Chen et al., 2019).

Por lo tanto, la modificación de IPST con PEG y CPC no solo aborda los desafíos técnicos de la procesabilidad, sino que también representa un avance científico alineado con la innovación y la sostenibilidad, al transformar un residuo agroindustrial en una plataforma versátil para la creación de nuevos materiales poliméricos (Lopes et al., 2023).

2. Objetivos

Este estudio tiene como objetivo evaluar la modificación del aislado de proteína de suero (WPI) con el surfactante cloruro de cetilpiridinio (CPC) y el plastificante polietilenglicol (PEG400), con el fin de mejorar su procesabilidad y comportamiento termoplástico.

Además, se investigan las interacciones entre los componentes y las propiedades reológicas resultantes de la modificación, y se analiza la posible compatibilidad del WPI con polímeros biodegradables, como el poli(adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT) y el poli(ácido láctico) (PLA), en aplicaciones de envasado sostenible.

Para ello, el estudio consistió en modificar el WPI con la adición de CPC y PEG para obtener un material termoplástico; evaluar posibles modificaciones del WPI con CPC; caracterizar la viscosidad y el comportamiento reológico del WPI modificado; y estimar la miscibilidad del WPI con polímeros biodegradables mediante el cálculo de parámetros de solubilidad y el modelo de Flory-Huggins.

3. Materiales y métodos

3.1 Materiales

Se utilizaron los siguientes materiales: aislado de proteína de suero (WPI) Hilmar™ 9010 Instantized Whey Protein Isolate (Hilmar Ingredients), mínimo 90 % de proteína en base seca; sulfito de sodio (Synth) con 99 % de pureza analítica; polietilenglicol (PEG) polietilenglicol 400 para síntesis con una masa molar de 380–420 g mol⁻¹ (Merck); y cloruro de cetilpiridinio (CPC) (Sigma Chemical Co.) con 99 % de pureza analítica.

3.2 Preparación de la modificación del aislado de proteína de suero en un material termoplástico (WPIT)

Las formulaciones del modificador WPI se muestran en la Tabla 1. Las muestras se nombraron según su composición (partes de CPC por 100 partes de IPS).

Se utilizó Marconi MA 259 para completar la homogeneización a 510 rpm durante 30 min. Posteriormente, la mezcla se sometió a 15 min de ultrasonificación para reducir la formación de espuma. Las mezclas homogeneizadas se colocaron en un molde y se calentaron a 90 °C en un horno durante 30 min para desnaturar la proteína. Tras el calentamiento, el material resultante se secó en un horno de vacío a 40 °C, 21 mmHg durante 48 horas. El WPI se liofilizó mediante congelación en un ultracongelador. Tras la congelación, las muestras se transfirieron a un liofilizador (modelo L101 - Liobras) y se secaron durante 72 horas.

Tabla 1. Formulaciones para la preparación de aislado de proteína de suero termoplástico (WPIT)

Formulación	75 CPC/ PEG	75 CPC	100 CPC	150 CPC
Agua desionizada (mL)	100	100	100	100
WPI (g)	10	10	10	10
Sulfito (g)	0,2	0,2	0,2	0,2
CPC (g)	7,5	7,5	10	15
PEG (g)	100	0	0	0

3.3 Técnica de caracterización WPIT – Propiedades reológicas por reometría de placas paralelas

Los valores obtenidos para los módulos de almacenamiento (G') y pérdida (G''), así como la viscosidad compleja (η^*), se obtuvieron en un régimen oscilatorio de baja amplitud. Estos se ven influenciados por cambios en la estructura, la masa molar y la ramificación de la cadena polimérica. Estas pruebas permiten la observación y el estudio de los cambios morfológicos (Bretas y D'Ávila, 2005).

G' depende de la rigidez de las macromoléculas de la muestra y su entrelazamiento, mientras que G'' depende de los enlaces que controlan los cambios conformacionales de los segmentos de la cadena y el deslizamiento de una cadena respecto a otra (Osswald y Menges, 1995). Para evaluar las propiedades reológicas, se realizaron análisis utilizando un reómetro DHR 2 de TA Instruments con geometría de placas paralelas. La distancia entre las placas fue de 1 mm. Se realizó una prueba de barrido de deformación a una frecuencia de 1,0 Hz a 160 °C con una amplitud de deformación del 0,01 % al 500 % para obtener la deformación adecuada para la prueba dentro del régimen de viscoelasticidad lineal. Se realizaron mediciones dinámicas para un rango de frecuencia angular de 0,01 a 500 rad/s a

160 °C con una amplitud de deformación del 1,0 %.

3.4 Predicción de la miscibilidad de la mezcla mediante el parámetro de interacción de Flory Huggins

El parámetro de solubilidad se calculó según la metodología presentada en Krevelen y Nijenhuis (2009). Para valores de $\chi < 1$, los materiales se consideran pares miscibles (Coleman et al., 1990). Se evaluaron los parámetros de solubilidad total (δt) y los componentes dispersivos (δd), polares (δp) y de enlace de hidrógeno (δh) del IPS y los surfactantes, así como el parámetro de interacción de Flory-Huggins (χ).

4. Resultados y discusiones

4.1 Contextualización de las posibles interacciones de WPI y selección de surfactantes

La Figura 1 presenta una representación esquemática de las principales interacciones estructurales presentes en el aislado de proteína de suero (WPI). Considerando esta estructura, se plantea la hipótesis de que la adición de surfactantes durante el proceso de desnaturalización del WPI podría ayudar a estabilizar o modificar estas interacciones intermoleculares, impactando significativamente su comportamiento reológico y, en

consecuencia, su procesabilidad como termoplástico (WPIT).

Los componentes utilizados en este estudio —polietilenglicol (PEG), sulfito de sodio y cloruro de cetilpiridinio (CPC)— se seleccionaron en función de su posible papel en las interacciones de la cadena proteica. El PEG, por ejemplo, puede interactuar con la estructura proteica tanto a través de su parte polar, mediante enlaces de hidrógeno con agua y con grupos polares de la proteína (interacciones 3 y 5), como a través de su parte apolar, interactuando con regiones hidrofóbicas de la proteína (interacción 4). A su vez, se incorporó sulfito de sodio para actuar sobre los enlaces disulfuro (interacción 1), con el objetivo de romper o estabilizar estos puentes de azufre. Sin embargo, se observó que ninguna de las sustancias utilizadas inicialmente actuó directamente sobre la interacción electrostática entre los grupos carboxílicos y las aminas (interacción 2), lo que puede explicar la preservación de esta interacción en el material final.

Al analizar el contenido de aminoácidos del aislado de proteína de suero (WPI) utilizado en este estudio, se observan patrones teóricos de interacción con el tensioactivo catiónico cloruro de cetilpiridinio (CPC), lo que facilita la comprensión de los resultados experimentales.

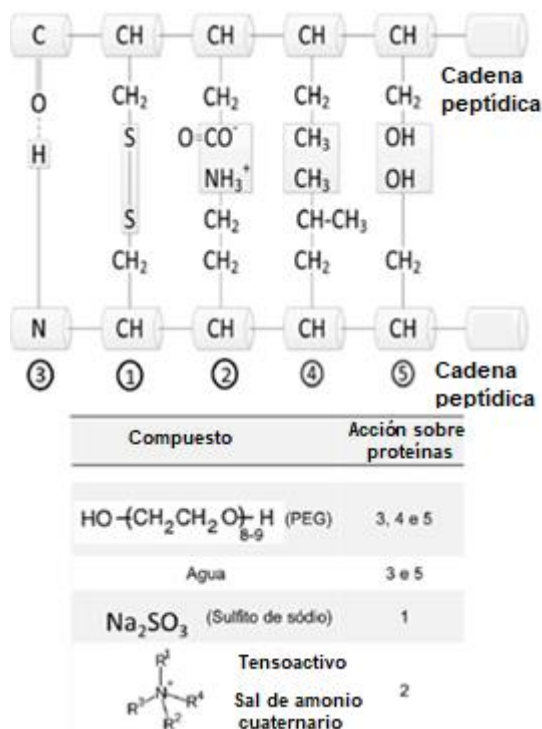


Fig. 1. Representación de posibles interacciones entre aditivos y grupos funcionales proteicos (Fuente: Adaptado de Schmid, M. et al., (2017). Licencia CC BY 4.0.)

El WPI presenta un alto contenido de residuos con carga negativa, especialmente ácido glutámico (16,2 %) y ácido aspártico (10,2 %), cuyos grupos carboxilato (-COO⁻) son los principales sitios de atracción electrostática hacia el grupo amonio cuaternario del CPC. Esta fuerte interacción promueve la formación de complejos proteína-tensioactivo, capaces de inducir cambios conformacionales, aumentar la flexibilidad de la cadena proteica y promover la termoplasticidad (Sahihi et al., 2010; Chan et al., 2019).

Por el contrario, los residuos con carga positiva, como la lisina (9,3 %) y la arginina

(2,0 %), establecen repulsión electrostática con el CPC, lo que puede crear microdominios heterogéneos en la matriz proteica. Si bien este efecto puede introducir inestabilidad local, el equilibrio entre las fuerzas de atracción y repulsión desempeña un papel fundamental en la organización supramolecular del sistema, modulando tanto la compactación como la movilidad segmentaria de la proteína. La histidina (1,5 %), a su vez, presenta interacciones dependientes del pH y puede actuar como un sitio de atracción o repulsión débil.

Los residuos polares sin carga, como la serina (4,3 %) y la treonina (6,6 %), contribuyen mediante interacciones dipolares y enlaces de hidrógeno débiles, mientras que los aminoácidos azufrados cisteína (2,3 %) y metionina (2,1 %) aumentan el potencial de inserción hidrofóbica o reorganización estructural mediante la formación de enlaces disulfuro. Residuos apolares, como leucina (9,7%), isoleucina (6,4%), valina (5,2%), alanina (4,9%) y prolina (5,6%), favorecen la inserción de la cadena alquílica del CPC, estabilizando el surfactante en la matriz proteica. Además, los residuos aromáticos fenilalanina (2,9%), tirosina (2,7%) y triptófano (1,9%) pueden reforzar esta asociación mediante interacciones π-π con el anillo de piridina del CPC.

En resumen, la Tabla 1 presenta los principales grupos de aminoácidos del

WPI, sus proporciones relativas y la naturaleza predominante de sus interacciones con el CPC.

Tabla 1. Principales grupos de aminoácidos del IPS y sus interacciones teóricas con el CPC.

Grupo de aminoácidos	Contenido de WPI (%)	Tipo de interacción con CPC
Ácidos (negativos)	Glu 16,2; Asp 10,2	Fuerte atracción electrostática
Básicos (positivos)	Lys 9,3; Arg 2,0; His 1,5	Repulsión/ atracción débil dependiente del pH
Polares neutros	Ser 4,3; Thr 6,6	interacciones dipolares débiles
Sulfurados	Cys 2,3; Met 2,1	Inserción hidrofóbica / reorganización estructural
Apolares	Leu 9,7; Ile 6,4; Val 5,2; Ala 4,9; Pro 5,6	Inserción hidrofóbica
Aromáticos	Phe 2,9; Tyr 2,7; Trp 1,9	Interacciones potenciales π - π
Otros	Gly 1,5	No hay interacción significativa

Por lo tanto, la composición de aminoácidos del WPI respalda la existencia de una compleja red de interacciones con el CPC, en la que las fuerzas electrostáticas de los residuos aniónicos actúan como el principal impulsor de la asociación, mientras que las interacciones hidrofóbicas y aromáticas confieren estabilidad adicional al sistema. Esta sinergia de fuerzas explica los efectos

observados experimentalmente, como el aumento de la viscosidad y el predominio del comportamiento elástico ($G' > G''$), lo que indica una reorganización estructural de la proteína tras la modificación con CPC (Lopes et al., 2023).

Desde la perspectiva de la ciencia e ingeniería de materiales, estas interacciones amplían el potencial del WPI modificado como componente funcional en mezclas con biopolímeros comerciales, ya que la modulación electrostática e hidrofóbica aumenta tanto la procesabilidad como la compatibilidad interfacial. Esto refuerza la viabilidad del uso de proteínas lácteas modificadas en el desarrollo de películas, envases y compuestos sostenibles con propiedades mecánicas y de barrera optimizadas (Cosate de Andrade y Morales, 2019). En este contexto, los surfactantes catiónicos de la familia de sales de amonio cuaternario, como el cloruro de cetilpiridinio (CPC), han demostrado ser prometedores. Chan et al. (2019) informaron que el uso de estos surfactantes permitió la formación de complejos proteína-surfactante compatibles con monómeros de metacrilato y vinilo, lo que resultó en copolímeros con alta tenacidad y flexibilidad.

Por lo tanto, la elección del CPC como agente modificador en este estudio se justifica tanto por su eficacia descrita en la literatura como por su seguridad y amplia

disponibilidad. Se espera que su incorporación al proceso de desnaturalización de IPS favorezca la interrupción o modificación de las interacciones electrostáticas restantes, especialmente la interacción 2 en la Figura 1, promoviendo una estructura proteica más compatible con polímeros como PBAT y PLA, y permitiendo su aplicación en sistemas de envasado biodegradables.

4.2 Resultados de reología

La Figura 2 muestra el gráfico del módulo de almacenamiento (G') de las muestras, que representa la contribución elástica o de almacenamiento de energía en cada ciclo; es decir, el componente en fase con la deformación.

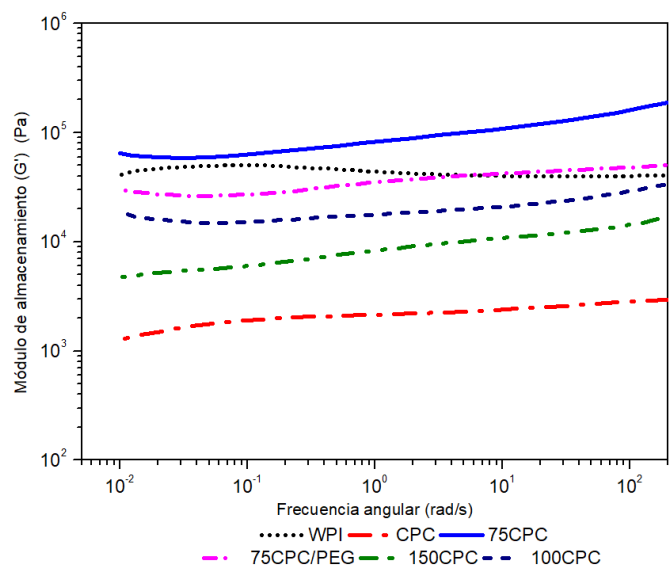
En la muestra 75CPC, se observan valores de G' más altos, junto con una pendiente pronunciada de G' al aumentar la frecuencia. Es posible plantear la hipótesis de que este valor no estabilizó completamente las interacciones electrostáticas del WPI durante la desnaturalización, produciéndose un reemplazo parcial, con predominio del entrelazamiento de las cadenas poliméricas, ya que el G' depende de la rigidez de las macromoléculas de la muestra y de su entrelazamiento.

El predominio del módulo G' en todas las muestras analizadas indica que, incluso tras la modificación con CPC, se conservaron las características elásticas

del WPI. Esto sugiere que algunas de las interacciones intramoleculares originales fueron reemplazadas por nuevas interacciones promovidas por el surfactante, sin comprometer la integridad de la red polimérica.

Fig. 2. Módulo de Almacenamiento (G')

Esta hipótesis se corrobora con estudios



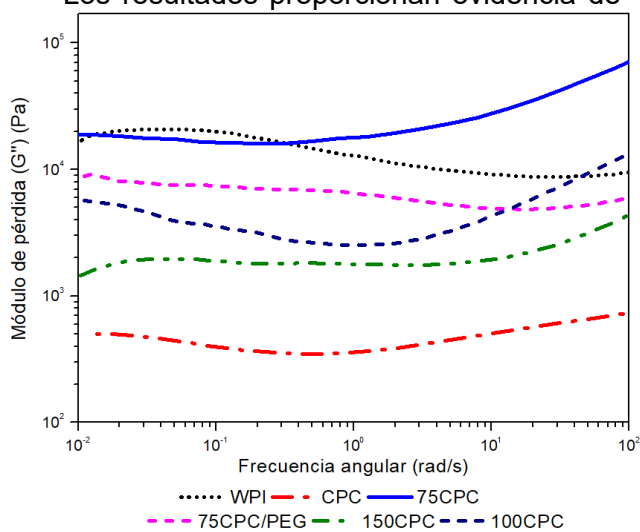
previos con sistemas proteicos, en los que la introducción de polisacáridos, como la pectina, resultó en un aumento significativo de G' debido a la formación de nuevas interacciones electrostáticas y enlaces de hidrógeno con agregados de WPI.

La Figura 3 muestra las curvas del módulo de pérdida (G''), que representan la contribución viscosa o la disipación de energía en cada ciclo. Las muestras de 75CPC y 100CPC presentaron valores de G'' superiores a los reportados para IPS puro en la literatura, lo que indica que las interacciones promovidas por la desnaturalización y la adición de CPC

alteraron las conformaciones moleculares y favorecieron un aumento del componente viscoso. Este comportamiento puede ser deseable desde la perspectiva de la procesabilidad, ya que los sistemas con mayor G'' tienden a presentar un mejor flujo de cizallamiento.

Fig. 3. Módulo de Pérdida (G'')

Los resultados proporcionan evidencia de



las interacciones promovidas durante la desnaturalización de proteínas. La muestra de 75 CPC presentó valores de G'' más altos que la de WPI, y la de 100 CPC también presentó frecuencias más altas, lo que indica respuestas a cambios conformacionales. Por lo tanto, es posible que estudios posteriores que evalúen la proporción de PEG y CPC en la obtención de WPIT favorezcan un aumento de G'' , lo que podría mejorar la procesabilidad del material, ya que implicaría un aumento de su viscosidad.

En el comportamiento de cada muestra respecto a la relación entre G' y, en todas

las muestras, el módulo de almacenamiento fue predominante; es decir, el componente elástico es mayor que el componente viscoso en casi todo el rango de frecuencias analizado. Esto indica que, aunque el IPS fue modificado por los componentes, su comportamiento elástico se mantuvo después del proceso de desnaturalización, lo que indica que las interacciones intramoleculares de la proteína podrían haber sido reemplazadas por nuevas interacciones con CPC y PEG. Solo la muestra de 100 CPC, a la frecuencia más alta, mostró un punto en el que G' y G'' eran iguales, lo que lleva a la hipótesis de que esta concentración de CPC fue la más eficiente para estabilizar las interacciones. La Figura 4 muestra las curvas de viscosidad compleja (η^*).

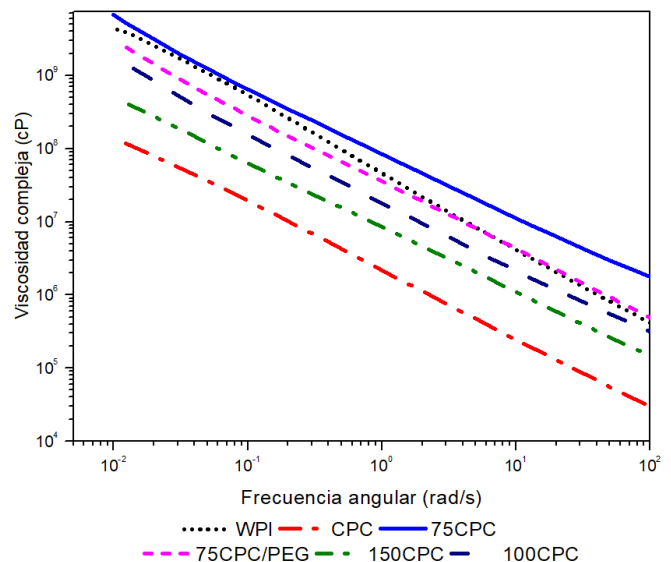


Fig. 4. Viscosidad compleja (η^*)

Todas las muestras mostraron un comportamiento pseudoplástico, caracterizado por una reducción de la

viscosidad con el aumento de la frecuencia. La muestra de 150 CPC presentó la viscosidad más baja, lo cual puede atribuirse al exceso de surfactante, como se indicó en los análisis previos. En cuanto a la aplicación, los resultados indican que las muestras de 100 CPC y 75 CPC/PEG presentan perfiles más adecuados para el desarrollo de películas o para la composición de mezclas con polímeros biodegradables, dada su favorable combinación de propiedades reológicas.

4.3 Resultados de la predicción de la miscibilidad de la mezcla utilizando el parámetro de interacción de Flory Huggins

Se evaluaron los parámetros de solubilidad total (δt) y los de los componentes dispersivo (δd), polar (δp) y de enlace de hidrógeno (δh) del IPS y los surfactantes, junto con el parámetro de interacción de Flory-Huggins (χ), como se muestra en las Tablas 3 y 4, respectivamente. Para valores de $\chi < 1$, la mezcla se caracterizó como miscible.

El cálculo se centra únicamente en las funciones que pueden interactuar directamente con los aminoácidos del IPS o causar impedimento estérico. El parámetro χ indica la afinidad entre la proteína y el surfactante. El parámetro de solubilidad (δ) representa la energía de cohesión de la molécula e influye en la interacción de los surfactantes con el WPI.

Los resultados, tras estas consideraciones, indican que los sistemas pueden ser miscibles. Cuanto menor sea la diferencia entre los valores δ del WPI y del surfactante, mayor será su compatibilidad, lo que se traduce en un χ menor y una mayor solubilidad de la proteína en el medio (Van Krevelen y Nijenhuis, 2009; Smith, 2010).

La Tabla 2 presenta los resultados de los parámetros de solubilidad, mientras que la Tabla 3 muestra los parámetros de interacción de Flory-Huggins.

Tabla 2. Parámetros de los componentes dispersivo (δd), polar (δp), de enlace de hidrógeno (δh) y de solubilidad total (δt).

Polímero	Δd (MPa) ^{0,5}	δp (MPa) ^{0,5}	δh (MPa) ^{0,5}	δt (MPa) ^{0,5}
PLA	16,63	0,44	16,75	23,61
PBAT	18,22	5,13	8,83	20,89
PEG	17,78	11,11	9,13	22,87
WPI	17,0	5,8	14,9	23,3
CPC	17,00	4,78	5,13	18,39

Tabla 3. Parámetros de interacción de Flory Huggins (χ)

Interacción	Parámetro Flory-Huggins
PLA-WPI	0,0027
PBAT-WPI	0,2097
IPS-PEG	0,0076
IPS-CPC	0,8567

Los cálculos indicaron que las mezclas WPI-PLA ($\chi = 0,0027$) e WPI-PEG ($\chi = 0,0076$) presentan un alto potencial de miscibilidad, mientras que el sistema IPS-PBAT ($\chi = 0,2097$) también se encuentra dentro de un rango considerado

compatible. El sistema WPI-CPC ($\chi = 0,8567$), a pesar de tener un valor más alto, aún muestra potencial de miscibilidad, especialmente considerando las interacciones específicas entre el CPC y las fracciones WPI.

Con base en los fundamentos teóricos del modelo de Flory-Huggins, se sabe que el parámetro de interacción (χ) se ve influenciado tanto por la afinidad entre los componentes como por las interacciones específicas que pueden ocurrir entre los grupos funcionales involucrados. Por lo tanto, si bien valores bajos de χ indican una miscibilidad termodinámica favorable, una comprensión completa de la interacción también requiere analizar la estereoquímica de los surfactantes en relación con los aminoácidos que componen el WPI. Los resultados muestran valores dentro del rango, lo que fomenta la evaluación del desarrollo de mezclas. En este contexto, el CPC presenta una estructura particularmente favorable para interacciones específicas con estas fracciones de WPI. Como surfactante catiónico, el CPC interactúa fuertemente con residuos con carga negativa, como los ácidos aspártico y glutámico, mediante interacciones electrostáticas. Además, su grupo piridina aromático puede establecer interacciones π - π con los residuos aromáticos de la proteína, y su larga cadena hidrofóbica favorece la asociación con dominios

apolares expuestos tras la desnaturalización térmica de la proteína. Estas interacciones múltiples pueden promover una reorganización conformacional más controlada del WPI, reduciendo la tendencia a la agregación desordenada y favoreciendo una miscibilidad más eficiente con polímeros termoplásticos como PLA y PBAT.

5. Conclusiones

Los resultados de este estudio demostraron que la modificación del aislado de proteína de suero (WPI) con cloruro de cetilpiridinio (CPC) y polietilenglicol (PEG) también promovió cambios significativos en sus propiedades reológicas. El análisis reveló que el CPC fortaleció la red de interacción del WPI, preservando predominantemente su elasticidad.

Los cálculos basados en el modelo de Flory-Huggins indican la probable compatibilidad del WPI modificado con polímeros biodegradables como el ácido poliláctico (PLA) y el poli(adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT), lo que sugiere la viabilidad de incorporar este material en sistemas de envasado sostenibles. La afinidad entre el CPC y los grupos funcionales aniónicos del WPI resultó ser relevante para estabilizar las interacciones intermoleculares.

Si se avanza en el proceso, es importante continuar investigando diferentes

surfactantes y el impacto de la proporción y la masa molar de PEG en el rendimiento del WPI termoplástico. Dados estos resultados, también sugerimos investigar mezclas basadas en PBAT/WPIT para aplicaciones en envases flexibles y películas biodegradables.

Estas perspectivas de investigación son esenciales para consolidar el IPS como un recurso renovable y sostenible en la ciencia e ingeniería de materiales, ampliando su alcance y su uso en mezclas de polímeros

de alto rendimiento, y contribuyendo a reducir la dependencia de los plásticos convencionales derivados del petróleo.

6. Financiamiento

El trabajo se realizó con el apoyo de la Coordinación de Perfeccionamiento de Personal de Nivel Superior – Brasil (CAPES) y del Consejo Nacional de Desarrollo Científico y Tecnológico (CNPq), procesos 305877/2023-2 y 140578/2023-4.

Bibliografía

- Agarwal, A., Saini, R., & Saini, S. (2022). Food packaging materials with special reference to biopolymers: Properties and applications. *Chemistry Africa*, 6(1), 117–144. <https://doi.org/10.1007/s42250-022-00355-1>
- BRETAS, R.E.S., D'ÁVILA, M.A. (2005). *Reología de polímeros fundidos*. EdUFSCar.
- Chan, W. Y., et al. (2019). Hydrophobic and bulk polymerizable protein-based elastomers compatibilized with surfactants. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7, 9103–9111. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b00521>
- Chen, W., et al. (2019). Effect of pH-shifting treatment on structural and functional properties of whey protein isolate and its interaction with (–)-epigallocatechin-3-gallate. *Food Chemistry*, 274, 234–241. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.08.124>
- Cinelli, P., et al. (2014). Whey protein layer applied on biodegradable packaging film to improve barrier properties while maintaining biodegradability. *Polymer Degradation and Stability*, 108, 151–157. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.07.002>
- Coleman, M. M., Serman, C. J., Bhagwagar, D. E., & Painter, P. C. (1990). *Polymer reviews: A practical guide to polymer miscibility*. CRC Press.
- Cosate de Andrade, M. F., & Morales, A. R. (2019). Toward greener polymeric blends: Study of PBAT/thermoplastic whey protein isolate/beeswax blends. *Journal of Polymers and the Environment*, 27, 2131–2143. <https://doi.org/10.1007/s10924-019-01515-w>
- Dahlbo, H., et al. (2018). Recycling potential of post-consumer plastic packaging waste in Finland. *Waste Management*, 71, 52–61. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.10.037>

- Gharibzahedi, S. M. T., et al. (2023). Bionanocomposite films with plasticized WPI jujube polysaccharide starch nanocrystal blends for packaging fresh-cut carrots. *Food Packaging and Shelf Life*, 36, 101042. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2023.101042>
- Guo, G., et al. (2015). Structure and property of biodegradable soy protein isolate/PBAT blends. *Industrial Crops and Products*, 74, 731–736. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.05.064>
- Krevelen, D. W. V., & Nijenhuis, K. T. (2009). *Properties of polymers: Their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions* (4th rev. ed.). Elsevier.
- Kwon, G., et al. (2023). A review of plastic pollution and their treatment technology: A circular economy platform by thermochemical pathway. *Chemical Engineering Journal*, 464, 142771. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.142771>
- Lopes, J. S., et al. (2023). Effect of cetylpyridinium chloride surfactant and polyethylene glycol on the process and properties of whey protein isolate modification. *Journal of Polymers and the Environment*, 31, 4703–4713. <https://doi.org/10.1007/s10924-023-02963-w>
- Muthuraj, R., Misra, M., & Mohanty, A. K. (2017). Biodegradable compatibilized polymer blends for packaging applications: A literature review. *Journal of Applied Polymer Science*, 135, 45726. <https://doi.org/10.1002/app.45726>
- Olonisakin, K., et al. (2023). The development of biodegradable PBAT-lignin-tannic acid composite film: Properties, biodegradability, and potential barrier application in food packaging. *Food and Bioprocess Technology*, 16, 1525–1540. <https://doi.org/10.1007/s11947-023-03075-w>
- Osés, J., et al. (2009). Development and characterization of composite edible films based on whey protein isolate and mesquite gum. *Journal of Food Engineering*, 92, 56–62. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2008.10.036>
- Osswald, T., & Menges, G. (1995). *Materials science of polymers for engineers*. Hanser.
- Rangari, V. K., Biswas, M. C., & Tiimob, B. J. (2019). Biodegradable polymer blends for food packaging applications. In M. AlMaadeed & I. Krupa (Eds.), *Food packaging innovations and shelf life* (pp. 151–178). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816780-7.00006-1>
- Sahihi, M., et al. (2010). Thermodynamic denaturation of β -lactoglobulin in the presence of cetylpyridinium chloride. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 42, 1423–1428. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2010.05.002>
- Schmid, M. et al, (2017). Effect of Sodium Sulfite, Sodium Dodecyl Sulfate, and Urea on the Molecular Interactions and Properties of Whey Protein Isolate-Based Films. *Front. Chem.* 4:15. doi:10.3389/fchem.2016.00015.

Smith, D. M. (2010). Protein separation and characterization procedures. In S. Damodaran & A. Paraf (Eds.), *Food proteins and their applications* (pp. 261–281). CRC Press.

Stegmann, P., et al. (2022). Plastic futures and their CO2 emissions. *Nature*, 612(7939), 272–276. <https://doi.org/10.1038/s41586-022-05394-5>

Weizman, O., et al. (2016). Modified whey protein coatings for improved gas barrier properties of biodegradable films. *Polymers for Advanced Technologies*, 28, 261–270. <https://doi.org/10.1002/pat.3862>

30.- Productos naturales bioactivos y sus aplicaciones

Estudio de las propiedades biofuncionales de extractos naturales obtenidos a partir del subproducto de levaduras de diferentes estilos de cerveza. Incorporación en alimentos *plant-based*.

Autor: Prono, Haziél; haziprono15@gmail.com

Orientadora: Garzón, Antonela; agarzon@fiq.unl.edu.ar

Co-orientador: Cian, Raúl; recian@fiq.unl.edu.ar

Universidad Nacional del Litoral / Facultad de Ingeniería Química, Instituto de Tecnología de Alimentos

Resumen

El objetivo general se centró en determinar el efecto del estilo de cerveza sobre la bioactividad de extractos de levadura (EL) obtenidos a partir de levaduras residuales de cervecería. Además, se evaluó el efecto bioactivo de los extractos en alimentos *plant-based*. Los EL fueron producidos en condiciones previamente establecidas. A los EL se les determinó el peso molecular peptídico por FPLC y las propiedades bioactivas (actividad antioxidante, antihipertensiva, antidiabetogénica y neuroprotectora). Finalmente, EL más activo se incorporó a análogos de quesos (0, 0,5 y 1%) y se evaluó la bioactividad luego de un ensayo de digestión *in vitro*. Todos los EL estudiados presentaron propiedades bioactivas. Sin embargo, el estilo de cerveza influyó en las propiedades bioactivas de EL. Los residuos de cervezas lupuladas aportaron mejores propiedades bioactivas a los EL obtenidos. Por otro lado, se identificó que los péptidos más activos fueron hidrofóbicos con un tamaño de 1000 y 500 Da. Por último, el agregado de EL en una concentración de 0,5% a quesos *plant-based* mejoró el potencial antioxidante y neuroprotector.

Palabras clave: Levadura residual de cervecería, compuestos bioactivos, bioaccesibilidad.

Introducción

El residuo de levaduras es un subproducto de la industria cervecera, generado cuando la biomasa de levaduras usada en las fermentaciones ya no es útil y debe desecharse. Se estima que se generan entre 15 a 18 toneladas de este

subproducto por cada 10.000 hL de cerveza producida (Jaeger y col., 2020). En Argentina, sólo en el año 2019, se produjeron 20 millones de hectolitros de cerveza industrial, por lo que la cantidad de residuo de levadura generado adquiere cifras muy altas. Sumado a esto, la ciudad

de Santa Fe alberga una de las principales plantas productoras de cerveza del país (Cervecería Santa Fe – Compañías Cerveceras Unidas o CCU), la cual representa en el mercado nacional el 23% de la producción total (Ablin, 2014). Además, existe en Santa Fe un número creciente de micro-cervecerías artesanales que por lo general no cuentan con una planta procesadora de residuos. Por lo tanto, el aprovechamiento de dicho subproducto a nivel regional adquiere gran relevancia dado su gran disponibilidad a un bajo costo.

Este subproducto se caracteriza por su alto contenido de humedad (85-95%), proteínas de alta calidad biológica, carbohidratos, ácidos grasos, vitaminas y minerales. Además, contiene compuestos bioactivos como polifenoles, β -glucanos y manoproteínas que le otorgan propiedades beneficiosas a la salud (San Martín y col., 2021). Recientemente se ha estudiado el potencial de estos extractos para ser usados como ingredientes bio-funcionales en la formulación de alimentos (Amorim y col., 2016). Por otro lado, los residuos de levadura obtenidos pueden provenir de diferentes estilos de cerveza, como cervezas estilo belga, American Pale Ale, entre otros. Sin embargo, hasta la fecha no se han encontrado estudios que evalúen el impacto del estilo de cerveza sobre las propiedades bioactivas de dichos extractos.

Adicionalmente, se ha reportado que los extractos de levadura mejoran

ampliamente el flavor y la aceptabilidad sensorial de alimentos veganos (Tomé, 2021). Sin embargo, no hemos encontrado trabajos que estudien el efecto de la adición de extracto de levadura en alimentos *plant-based* sobre las propiedades bioactivas del mismo.

Objetivos

El objetivo general se centró en evaluar el impacto del estilo de cerveza sobre las propiedades bioactivas de extractos de levadura, aprovechando subproductos cerveceros de levadura, y evaluar el efecto bioactivo al incorporarlo en quesos *plant-based*, luego de un ensayo de simulación de digestión gastrointestinal.

Materiales y Métodos

Las levaduras residuales del proceso de elaboración de cerveza de estilos American Pale Ale (APA), Golden y Pilsen fueron proporcionadas por una cervecería artesanal de la ciudad de Santa Fe. Para la obtención de los extractos de levadura se llevó a cabo un proceso de autólisis con condiciones de tiempo y temperatura optimizado previamente por el grupo de trabajo. Finalizada la autólisis, las enzimas endógenas fueron inactivadas por tratamiento térmico, y la obtención de los compuestos solubles se realizó por centrifugación, obteniéndose tres extractos: E1 (APA), E2 (Golden), y E3 (Pilsen). A los mismos se les determinó el contenido de sólidos, proteínas y cenizas según metodología de la AOAC (2000).

Además, se evaluó el contenido de nucleótidos según Vieira y col. (2016), se determinó el contenido de manosa, glucosa y fructosa libre y ligada, empleando un kit de Megazyme, se determinó el contenido de aminos libres según Nielsen y col. (2001), el contenido de compuestos fenólicos totales (CFT) utilizando la metodología de Folin-Ciocalteu (Schanderl, 1970), el perfil de aminoácidos proteicos y libres por HPLC, y se evaluó el perfil de pesos moleculares de péptidos por FPLC utilizando una columna Superdex 30 Increase 10/300 GL (rango de separación 100-7000 Da). En cuanto a las propiedades bioactivas, se determinaron: la actividad antihipertensiva mediante la capacidad de inhibición de la enzima convertidora de angiotensina I (ECA I) (Cian y col., 2015); las actividades antioxidantes (capacidad quelante del Cu, capacidad quelante asociada al blanqueamiento del β -caroteno, poder reductor mediante el poder antioxidante por reducción del hierro (FRAP) e inhibición de los radicales libres 2, 2'-Azinobis-3-etil-benzo-tiazolina-6-ácidosulfónico (ABTS+) y 2,2-difenil-1-picrilhidracilo (DPPH) (Cian y col., 2015); las propiedades neuroprotectoras a través de la inhibición de las enzimas acetilcolinesterasa (ACEh), tirosinasa (mono y difenolasa, TYR-M y TYR-D, respectivamente) y prolyl oligopeptidasa (POP) (Spontón y col., 2016; Ge y col., 2023; Chanajon y col. 2022); y la actividad hipoglucemiante a través de la inhibición

de las enzimas dipeptidil peptidasa IV (DPP-IV) y α -glucosidasa (Garzón y col., 2022). Todas las propiedades bioactivas fueron evaluadas igualando la concentración de sólidos en los tres extractos.

Adicionalmente, se seleccionó el extracto de mejores propiedades bioactivas (extracto de cerveza APA, E1) y se lo fraccionó por FPLC utilizando una columna Superdex 30 10/300 6L (GE Life Sciences, Piscataway, NJ, USA) para separar péptidos en un rango molecular entre 7000-100 Da. Se recolectaron 8 fracciones de acuerdo con los picos de elución (F1>7000 Da; F2~5000 Da; F3~1400 Da; F4~1000 Da; F5~600 Da; F6~500; F7~400 Da; F8~250 Da). Posteriormente, las fracciones fueron concentradas por rotavapor, y a cada una se les determinó las propiedades antioxidantes (ABTS, FRAP, DPPH y capacidad quelante ligada al cobre), antihipertensivas (inhibición de ECA-I), hipoglucemiantes (inhibición de DPP-IV) y neuroprotectoras (inhibición de AChE, tirosinasa – monofenolasa y difenolosa-, y POP).

Por último, para determinar el efecto de agregado de extracto de levadura en análogos de queso sobre la bioaccesibilidad de compuestos bioactivos, se evaluaron tres productos: Q1 (queso control, sin extracto de levadura), Q2 (adicionado con 0,5% de extracto de levadura) y Q3 (adicionado con 1% de extracto de levadura). Se estudió la bioaccesibilidad de compuestos bioactivos

sobre los tres quesos formulados, utilizando la técnica de dializabilidad luego de una digestión gastrointestinal simulada, de acuerdo a Cian y col (2019). Sobre los dializados obtenidos se evaluaron las propiedades bioactivas antioxidantes (ABTS y FRAP), antihipertensiva (inhibición de ECA-I), hipoglucemiante (inhibición de DPP-IV) y neuroprotectoras (inhibición de AChE, tirosinasa – monofenolasa y difenolosa-, y POP).

Se realizó el test de ANOVA para determinar diferencias significativas entre muestras ($p < 0,05$) y el test de Duncan para comparación de a pares al 95% de confianza, utilizando el Software Statgraphics Centurion XV.

Resultados y Discusión

No se observaron diferencias en el contenido de sólidos y proteínas entre los tres extractos (5,4 g sólidos/100 mL y 40 g proteína/100 g b.s.), pero hubo diferencias en todos los otros compuestos químicos evaluados. En este sentido, se obtuvo un mayor contenido de cenizas en E2 comparado con los otros dos extractos

(11,4 vs. 9,9 g cenizas/100 g b.s.). En cuanto al contenido de ácido nucleico, los extractos presentaron diferencias significativas entre sí ($p < 0,05$), en el orden $E1 < E2 < E3$, siendo estos valores de $5,6 \pm 0,0$, $6,1 \pm 0,2$, y $6,6 \pm 0,2$ g/100 g b.s., respectivamente. La inclusión de levadura en productos alimenticios suele estar limitada por la alta cantidad de ácidos nucleicos (5-12 % del peso seco), principalmente ácido ribonucleico, que en humanos se metaboliza a ácido úrico y puede progresar a cálculos renales. Sin embargo, en las concentraciones que se usan como saborizante en productos alimenticios (1% de sólidos), los valores de ácido nucleico no superarían los máximos para consumo seguro (1-3% peso seco) (Vollet Marson y col., 2020).

Por otra parte, al evaluar el contenido de azúcares (**Tabla 1**), se observó que E1 presentó un mayor contenido de glucosa y manosa ligada, indicando posiblemente una mayor presencia de péptidos glicosilados en este extracto. Además, E3 presentó el mayor contenido de azúcares libres. No se detectó fructosa ligada.

Tabla 1. Contenido de glucosa, manosa y fructosa libre, total y ligada (g/100 g b.s.).

	Glucosa libre	Glucosa total	Glucosa ligada	Manosa libre	Manosa total	Manosa ligada	Fructosa libre
E1	5,4±0,3 ^b	16,8±0,3 ^c	11,4±0,3 ^c	1,0±0,0 ^b	2,5±0,2 ^c	1,6±0,2 ^b	0,7±0,0 ^a
E2	4,5±0,2 ^a	5,9±0,1 ^a	1,4±0,1 ^a	0,7±0,0 ^a	1,3±0,0 ^a	0,6±0,0 ^a	0,7±0,0 ^a
E3	5,9±0,1 ^b	11,4±0,1 ^b	5,4±0,1 ^b	1,4±0,0 ^c	2,1±0,0 ^b	0,6±0,0 ^a	1,4±0,1 ^b

Valores con diferentes letras en una misma columna indican diferencias significativas ($p < 0,05$).

Con respecto al perfil de aminoácidos proteicos (**Figura 1**), los tres extractos presentaron elevado contenido de Asp,

Glu, Ala y Leu. Además, E1 se diferenció por su mayor contenido de Cys y menor contenido de Lys que los otros dos

extractos. Generalmente, los aminoácidos azufrados (metionina y cisteína) son el factor limitante del valor nutritivo de la proteína de levadura. Sin embargo, estos aminoácidos superaron la referencia de la FAO/OMS (2007) para la proteína de adulto, indicando que la fracción proteica

de los tres extractos obtenidos de levadura residual de cervecería presenta un buen potencial para aplicaciones en las industrias de alimentos y suplementos dietéticos como ingrediente rico en proteínas.

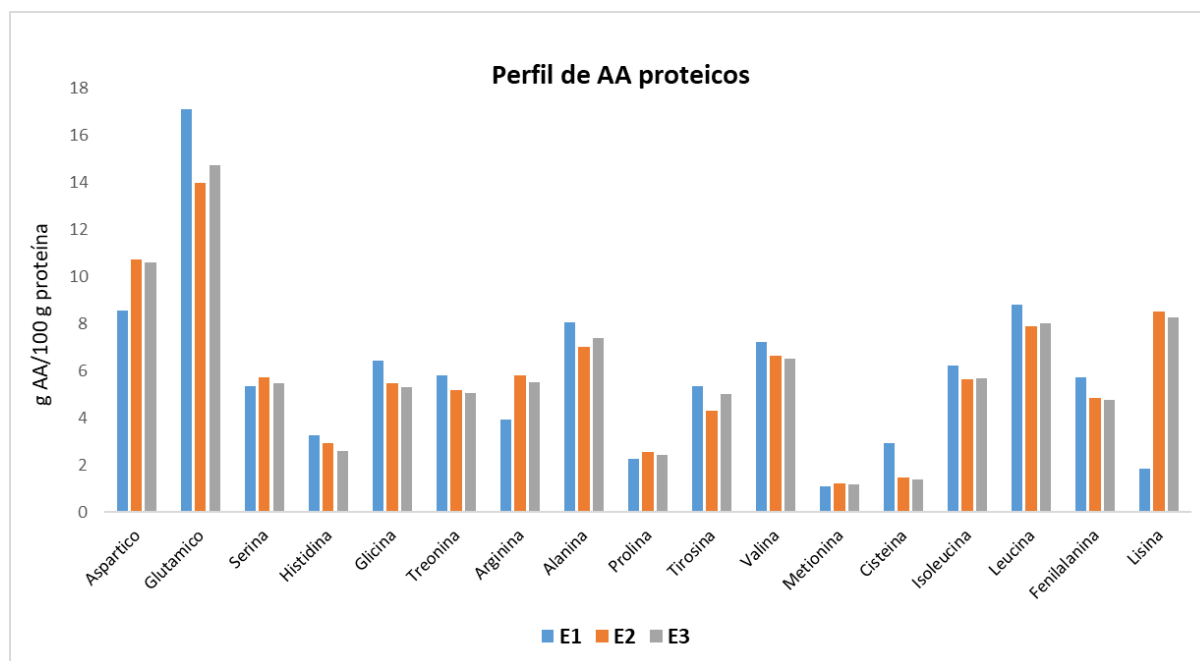


Figura 1. Perfil de aminoácidos proteicos de los extractos de levadura E1 (APA), E2 (Golden) y E3 (Pilsen).

Al analizar el porcentaje de aminoácidos hidrofóbicos, ácidos y básicos de cada muestra, E1 presentó un mayor porcentaje de aminoácidos hidrofóbicos (54, 48 y 48%, para E1, E2 y E3, respectivamente), mientras que E2 y E3 mostraron un mayor porcentaje de aminoácidos básicos (7, 13 y 13%, para E1, E2 y E3, respectivamente), principalmente debido a un mayor contenido de Lys. Los tres extractos presentaron el mismo porcentaje de aminoácidos ácidos (22%).

Adicionalmente, en la **Tabla 2** se muestra el contenido total de aminos libres (medido

por OPA), el contenido de ácido glutámico libre, de GABA, de taurina y de CFT. El contenido de aminos libres de E2 y E3 fue 80% mayor que el hallado para E1. Sin embargo, al analizar el perfil de aminoácidos libres por HPLC, y teniendo en cuenta aquel que puede aportar un mayor sabor umami, el contenido de ácido glutámico en E1 fue un 40% mayor al obtenido para los demás extractos. Además, E1 presentó el mayor contenido del ácido γ -aminobutírico (GABA), pero el menor contenido de taurina entre los extractos.

Tabla 2. Contenido de aminoácidos libres totales (ALT), ácido glutámico (Glu), GABA, taurina y compuestos fenólicos totales (CFT)

	ALT (mEq/g b.s.)	Glu (mg/g b.s.)	GABA (mg/g b.s.)	Taurina (mg/g b.s.)	CFT (mg AG/g b.s.)
E1	3,4±0,1 ^a	40,3±0,5 ^b	7,5±0,1 ^c	0,3±0,0 ^a	14,2±0,1 ^b
E2	4,3±0,1 ^b	28,1±0,6 ^a	6,2±0,1 ^b	0,7±0,0 ^b	12,9±0,2 ^a
E3	4,2±0,1 ^b	30,4±1,6 ^a	3,2±0,2 ^a	0,7±0,0 ^b	12,8±0,1 ^a

AG: equivalentes de ácido gálico. GABA: ácido gamma-aminobutírico. Valores con diferentes letras en una misma columna indican diferencias significativas ($p < 0,05$).

Por otro lado, E1 exhibió un mayor contenido de CFT que E2 y E3 (10% más). Esto podría estar asociado a la mayor cantidad de lúpulo que llevan las cervezas APA, viéndose incrementada la proporción de compuestos fenólicos adsorbidos en la levadura residual.

La presencia de ácido gamma-aminobutírico (GABA), taurina y CFT en los extractos de levaduras le brindaría al producto propiedades beneficiosas para la salud. El GABA es un aminoácido no proteico presente de forma natural en el cerebro y la médula espinal de los mamíferos y actúa como un importante neurotransmisor inhibitorio del sistema nervioso central, habiéndose demostrado que su consumo tiene múltiples beneficios para la salud (Boonstra et al., 2015). Por otro lado, la taurina en humanos es preventiva contra la hipertensión, los accidentes cerebrovasculares y las enfermedades arteriales ateroscleróticas (Yamori et al., 2010). Adicionalmente, es ampliamente conocido el efecto antioxidante de los compuestos fenólicos. En este sentido, si se desean obtener extractos ricos en GABA y CFT, cervezas estilo APA brindarían residuos de levadura

con una mayor capacidad de concentrar estos compuestos.

En cuanto al perfil obtenido mediante FPLC (**Figura 2**), los tres extractos mostraron fracciones peptídicas en un rango de PM entre 250-1500 Da, lo que indica la presencia de péptidos de bajo PM. Además, si bien el perfil peptídico fue similar, E2 y E3 presentaron una mayor proporción de péptidos con PM cercano a 600 Da, mientras que E1 exhibió una mayor proporción de di y tripéptidos (400 y 250 Da).

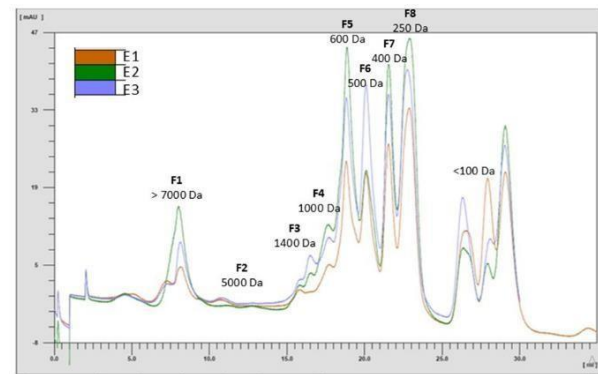


Figura 2. Perfil de pesos moleculares de péptidos obtenidos por FPLC.

En la **Tabla 3** se observan los resultados obtenidos de actividad antioxidante, antihipertensiva e hipoglucemiente. Es necesario destacar que ninguno de los tres extractos inhibió la enzima α -glucosidasa. Para todos los métodos antioxidantes evaluados, E1 fue el que presentó mayor

actividad, posiblemente asociado a su mayor contenido de CFT. El mismo comportamiento se observó para la inhibición de ECA-I. Sin embargo, E3 presentó el mayor valor de inhibición de DPP-IV entre los extractos. Estas diferencias en la inhibición de DPP-IV pueden estar asociadas con la secuencia de los péptidos presentes en los extractos. Al respecto, el mayor contenido de Lys en E3 podría estar jugando un rol importante

en la inhibición de esta enzima (Nongonierma y FitzGerald, 2017). La incidencia de hipertensión, envejecimiento y otras enfermedades como diabetes, cáncer y trastornos neurodegenerativos también se ha relacionado con la actividad antioxidante. Por ello, la combinación de inhibición de la ECA-I, actividad antioxidante y actividad antidiabética en un solo producto podría ser muy útil para el control de estas enfermedades crónicas.

Tabla 3. Propiedades antioxidantes (capacidad quelante, CQ; poder reductor, FRAP; inhibición de radical ABTS; inhibición de radical DPPH, antihipertensivas (Inhibición de ECA-I) e hipoglucemiante (inhibición de la enzima DPP-IV).

	CQ (%)	FRAP (mM Trolox)	ABTS (mM Trolox)	DPPH (mg AA/mL)	ECA-I (%)	DPP-IV (%)
E1	45,9±2,5 ^b	3,6±0,3 ^c	26,9±1,5 ^c	0,5±0,0 ^c	66,4±1,2 ^c	40,5±0,6 ^a
E2	32,0±0,6 ^a	1,6±0,1 ^a	20,6±1,1 ^b	0,3±0,0 ^a	61,4±1,9 ^b	49,5±1,3 ^b
E3	31,3±1,1 ^a	2,5±0,1 ^b	17,5±0,7 ^a	0,4±0,0 ^b	56,4±0,9 ^a	63,6±0,4 ^c

AA: ácido ascórbico. Valores con diferentes letras en una misma columna indican diferencias significativas ($p < 0,05$).

Respecto a las propiedades neuroprotectoras, E1 presentó mayor inhibición de AChE, tirosinasa y POP entre los extractos (**Figura 3**). Esta mayor capacidad inhibitoria de E1 frente a dichas enzimas podría deberse al elevado contenido de CFT y péptidos hidrofóbicos en este extracto.

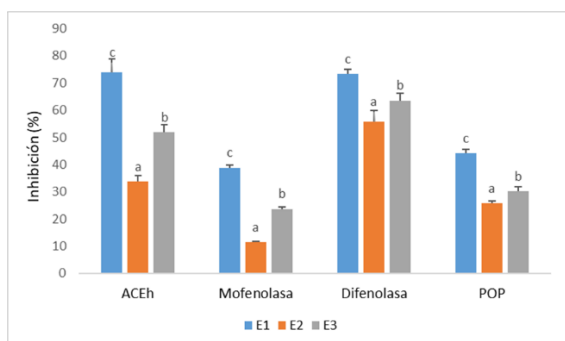


Figura 3. Propiedades neuroprotectoras.

Teniendo en cuenta que el extracto E1 presentó las mejores propiedades

bioactivas, fue seleccionado para fraccionarlo por FPLC y caracterizar el peso molecular predominante de los péptidos bioactivos. Las fracciones recolectadas (F1-F8) se muestran en la **Figura 2**. Las bioactividades fueron evaluadas en cada fracción a una misma concentración proteica (50 $\mu\text{g/mL}$). Los resultados obtenidos para la actividad antioxidante, hipoglucemiante y antihipertensiva se muestran en la **Tabla 4**. Se puede ver que tanto para el método de inhibición del radical ABTS, radical DPPH y poder reductor (FRAP) fue F6 la fracción que mayor actividad presentó, mientras que para capacidad quelante, fue F4 seguida de F6. En este sentido, teniendo en cuenta que el peso molecular promedio

de F6 es de 500 Da, tri y tetra péptidos serían mayormente responsables de la actividad antioxidante. Los péptidos pequeños son antioxidantes más eficientes que los oligopéptidos o las proteínas debido a su mayor accesibilidad al sistema de prueba oxidante/antioxidante (Oliveira y col., 2022). Por otro lado, la actividad antihipertensiva (inhibición de ECA-I) fue detectada solamente en las fracciones F1, F4 y F6, mientras que la actividad antidiabetogénica (inhibición DPP-IV) fue detectada en todas las fracciones recolectadas, pero con una mayor actividad en F1, F2 y F7. Se ha reportado que péptidos obtenidos a partir del residuo de levaduras cerveceras presentaron actividad inhibitoria de la ECA-I y DPP-IV, y que estos péptidos mayoritariamente estaban en un rango de pesos moleculares

entre 460 a 2145 Da (Oliveira y col., 2022, Aquino y col., 2024). Sin embargo, también se ha encontrado actividad inhibitoria de ECA-I en fracciones ultrafiltradas mayores a 3 kDa (Amorim y col., 2019). La alta actividad inhibitoria de ECA-I y DPP-IV en F1, podría deberse a que la separación por FPLC se realiza en condiciones nativas, con lo que podría estar ocurriendo fenómenos de agregación de péptidos hidrofóbicos pequeños en compuestos de mayor peso molecular, que eluyen en un volumen muerto, y que mantienen su actividad inhibitoria. En este sentido, se ha reportado que los péptidos inhibidores de estas enzimas presentan en su secuencia preferentemente aminoácidos hidrofóbicos (Nongonierma y FitzGerald, 2017; Amorim y col., 2019).

Tabla 4. Propiedades antioxidantes (capacidad quelante, CQ; poder reductor, FRAP; inhibición de radical ABTS; inhibición de radical DPPH, antihipertensivas (Inhibición de ECA-I) e hipoglucemiante (inhibición de la enzima DPP-IV).

Muestras	CQ (%)	FRAP (mM Trolox)	ABTS (mM Trolox)	DPPH (mg AA/mL)	ECA-I (%)	DPP-IV (%)
F1	87,68±0,1 ^f	0,24±0,0 ^c	6,06±0,1 ^g	1,40±0,0 ^c	42,61±4,0 ^b	58,4±3,0 ^e
F2	78,72±2,0 ^d	0,38±0,0 ^e	4,54±0,1 ^e	1,16±0,0 ^b	ND	50,73±1,3 ^d
F3	46,01±0,1 ^a	0,13±0,0 ^a	2,72±0,1 ^b	1,17±0,0 ^b	ND	29,47±3,0 ^a
F4	87,94±1,0 ^f	0,22±0,0 ^{bc}	2,45±0,1 ^a	1,23±0,1 ^b	32,17±4,0 ^a	39,28±1,0 ^{bc}
F5	56,56±1,0 ^c	0,20±0,0 ^b	5,63±0,1 ^f	1,01±0,0 ^a	ND	37,02±1,0 ^b
F6	84,57±1,0 ^e	0,30±0,0 ^d	6,82±0,1 ^h	1,54±0,1 ^d	33,1±1,0 ^a	42,04±2,1 ^c
F7	45,74±1,0 ^a	0,24±0,0 ^{bc}	3,31±0,2 ^c	ND	ND	49,19±3,0 ^d
F8	52,54±2,1 ^b	0,26±0,0 ^c	4,10±0,1 ^d	ND	ND	28,12±1,0 ^a

AA: ácido ascórbico. ND: no detectado. Valores con diferentes letras en una misma columna indican diferencias significativas (p<0,05).

Respecto a las propiedades neuroprotectoras (**Tabla 5**), F4 presentó la mayor capacidad de inhibir la AChE, mientras que F6 fue la única fracción que presentó inhibición de POP, y la que presentó el mayor porcentaje de inhibición de TYR-M y TYR-D. Aquino y col. (2025)

encontraron que la actividad inhibidora de la AChE de péptidos obtenidos luego de una digestión gastrointestinal de manoproteínas obtenidas a partir del residuo de levaduras puede deberse principalmente a péptidos unidos a manosa con alta hidrofiliidad y bajo peso

molecular. Además, estos autores también encontraron que los péptidos obtenidos luego de la digestión gastrointestinal

(péptidos más pequeños) presentaron mayor actividad inhibidora de la tirosinasa (mono y difenolasa) y POP.

Tabla 5. Propiedades neuroprotectoras (Inhibición de acetilcolin esterasa, AChE; inhibición de prolil-oligopeptidasa, POP; inhibición de tirosinasa monofenolasa, TYR-M, y difenolasa TYR-D)

Muestras	AChE (%)	POP (%)	TYR-M (%)	TYR-D (%)
F1	32,64±0,4 ^f	ND	25,74±2,2 ^d	42,40±5,0 ^c
F2	22,20±0,1 ^c	ND	15,10±0,1 ^a	11,70±2,0 ^a
F3	12,27±0,3 ^a	ND	13,53±1,3 ^a	ND
F4	36,45±0,4 ^g	ND	21,40±0,6 ^c	27,42±0,3 ^B
F5	18,73±0,8 ^b	ND	18,70±1,7 ^b	ND
F6	30,18±0,8 ^e	17,63±2,2	46,00±2,2 ^e	41,10±1,5 ^C
F7	25,34±0,3 ^d	ND	20,04±0,3 ^{bc}	ND
F8	25,14±1,4 ^d	ND	19,00±0,3 ^b	8,70±0,7 ^a

ND: no detectado. Valores con diferentes letras en una misma columna indican diferencias significativas ($p < 0,05$)

Teniendo en cuenta que F4 y F6 fueron las fracciones que mayor potencial bioactivo presentaron, se caracterizaron de acuerdo a su perfil de aminoácidos proteicos (**Tabla 6**). F4 presentó un mayor contenido de aminoácidos ácidos y básicos que F6, mientras que esta última presentó un alto contenido de aminoácidos hidrofóbicos, principalmente debido al elevado contenido de Pro. Además, en F4 no se detectaron concentraciones de Pro ni Met, mientras que F6 presentó un bajo contenido de Tyr y Phe. Al relacionar el perfil de aminoácidos proteicos de F4 y F6 con respecto al perfil de la muestra inicial E1 (relaciones molares), se observó que en F4 se concentró principalmente el aminoácido Lys, y en F6, Thr y Pro fueron los aminoácidos que aumentaron su concentración con respecto al perfil proteico de E1, este último en gran magnitud.

El elevado contenido de Pro en F6 podría ser responsable de la alta bioactividad de

esta fracción. Las actividades biológicas de los péptidos dependen predominantemente de sus propiedades estructurales específicas, como la composición de aminoácidos, la secuencia, la longitud de la cadena, la hidrofobicidad y la carga neta. En este sentido, se ha visto que los péptidos antioxidantes más potentes presentan en su secuencia aminoácidos hidrofóbicos, como la Pro. Se ha demostrado que los péptidos más hidrofóbicos exhibieron mayor capacidad de eliminación de radicales y mayor potencial de poder reductor. En este sentido, según Zou y col. (2016), Trp, Phe, Val, Ile, Gly, Lys y Pro son los aminoácidos hidrofóbicos los mayormente asociados con actividades antioxidantes relacionadas a la eliminación de radicales libres. Adicionalmente, Cys, His, Asp y Glu son los aminoácidos que contribuyen con mayor frecuencia a la actividad quelante de metales (Guo et al., 2014), lo que explicaría la mayor capacidad quelante de F4 con

respecto a F6. Se ha encontrado que la presencia de Pro en los péptidos antihipertensivos y antidiabetogénicos puede mejorar la potencia inhibitoria. Los aminoácidos hidrofóbicos C-terminales pueden aumentar significativamente la actividad inhibitoria de la ECA-I, con mayor

probabilidad si el aminoácido es Pro (Yao y col., 2024), mientras que la presencia de aminoácidos hidrofóbicos puede potenciar la interacción con el sitio activo de la DPP-IV (Nongonierma y. FitzGerald, 2017).

Tabla 6. Perfil de aminoácidos proteicos, relación molar con respecto a E1, y porcentaje de aminoácidos hidrofóbicos, ácidos y básicos, de las fracciones F4 y F6

	F4 (g/100 g proteína)	F6 (g/100 g proteína)	F4/E1	F6/E1
Asp	11,63±1,03	3,69±0,00	1,36	0,43
Glu	21,59±0,06	6,63±0,09	1,26	0,39
Ser	6,34±0,02	4,45±0,02	1,19	0,83
His	1,49±0,04	2,20±0,09	0,46	0,67
Gly	8,74±0,16	4,19±0,01	1,36	0,65
Thr	6,21±0,11	12,74±0,01	1,07	2,19
Arg	4,14±0,06	2,33±0,01	1,05	0,59
Ala	7,36±0,14	3,45±0,01	0,91	0,43
Pro	ND	47,60±0,05	0	21,18
Tyr	1,02±0,02	0,12±0,01	0,19	0,02
Val	6,56±0,10	3,43±0,00	0,90	0,47
Met	ND	0,78±0,00	0	0,71
Cys	2,45±0,01	0,57±0,01	0,84	0,19
Ile	5,26±0,11	2,90±0,00	0,84	0,46
Leu	7,49±0,14	4,51±0,01	0,85	0,51
Phe	1,15±0,02	0,09±0,00	0,20	0,02
Lys	8,58±0,20	0,32±0,00	4,65	0,17
Hidrofóbicos (%)	43,68	69,99		
Ácidos (%)	28,46	8,49		
Básicos (%)	11,04	3,47		

Media ± DE (desvío estándar). ND: no detectado

Por otro lado, la mayor actividad inhibitoria de AChE de F4 podría deberse al mayor porcentaje de aminoácidos básicos de esta fracción. Se descubrió que los aminoácidos básicos, especialmente Lys y Arg, influyen en la actividad de AChE mediante la formación de complejos estables con el sitio aniónico periférico de AChE (Wang et al., 2021). En cuanto a la inhibición de POP, que solamente se encontró en F6, todos los péptidos inhibidores de esta enzima reportados hasta el momento presentaron al menos un residuo de Pro (Minkiewicz y col., 2019), indicando la importancia de

este aminoácido en este tipo de bioactividad. Adicionalmente, se ha visto que en los péptidos inhibidores de la Tyr los residuos de Arg y/o Phe juegan un papel importante en la interacción tirosinasa-péptido, y estos péptidos suelen contener un residuo hidrofóbico (Schurink et al., 2007).

En cuanto al estudio del efecto de agregado de extracto de levadura en análogos de queso sobre la bioaccesibilidad de compuestos bioactivos, los resultados obtenidos para la actividad antioxidante, antihipertensiva y

antidiabetogénica se muestran en la **Tabla 7**. Puede observarse que las propiedades antioxidantes mejoraron con el agregado de extracto de levadura, y que niveles del 0,5% presentaron un mejor poder reductor que niveles de 1%, sin encontrar diferencias significativas en ABTS. Además, no se encontraron diferencias significativas en cuanto a la inhibición de ECA-I, y la inhibición de la enzima DPP-IV disminuyó al adicionar 1% de extracto de levadura comparado con el queso control. Teniendo en cuenta que la bioactividad no mejora con el agregado de mayor contenido de extracto de levadura al producto, es importante considerar el efecto matriz y la interacción de los

componentes bioactivos del extracto de levadura con las proteínas, carbohidratos, fibra y minerales del producto. La matriz alimentaria es un sistema complejo con una microestructura y una textura específicas en el que los biocomponentes interactúan entre sí, aportando biofuncionalidades distintas a las de su forma libre o estado aislado. Estos efectos se definen como "efectos de matriz" y pueden modificar las propiedades bioactivas, la bioaccesibilidad y la biodisponibilidad de los nutrientes y compuestos bioactivos, desempeñando un papel importante en el diseño de alimentos funcionales (Dima y col., 2020).

Tabla 7. Propiedades antioxidantes (poder reductor, FRAP; inhibición de radical ABTS), antihipertensivas (Inhibición de ECA-I) e hipoglucemiante (inhibición de la enzima DPP-IV).

Muestras	FRAP (mM Trolox)	ABTS (mM Trolox)	ECA-I (%)	DPP-IV (%)
Q1	0,06±0,0 ^a	73,58±1,17 ^a	46,09±1,82 ^a	58,31±5,06 ^b
Q2	0,13±0,0 ^c	79,92±0,08 ^b	47,80±4,09 ^a	53,22±0,64 ^{ab}
Q3	0,09±0,0 ^b	77,49±0,92 ^b	44,48±5,76 ^a	48,10±1,00 ^a

Q1: queso Control, Q2: queso adicionado con 0,5% de extracto de levadura, Q3: queso adicionado con 1% de extracto de levadura. Valores con diferentes letras en una misma columna indican diferencias significativas ($p < 0,05$).

Se muestra en la **Figura 4** los resultados de la inhibición de las enzimas relacionadas con la actividad neuroprotectora. Para la actividad inhibitoria de AChE, niveles de 1% redujeron la actividad, mientras que para la enzima POP el agregado de extracto de levadura en ambos niveles tuvo un efecto negativo.

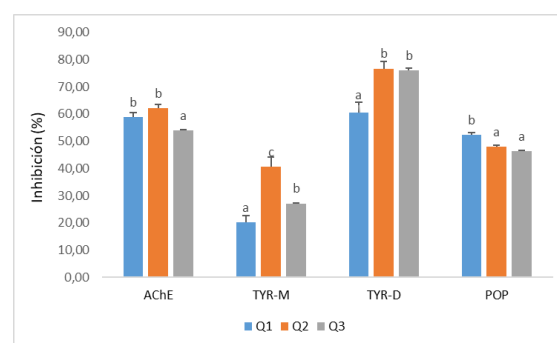


Figura 4. Propiedades neuroprotectoras de los dializados de análogos de quesos. Q1: control, Q2: adicionado con 0,5% de extracto de levadura, Q3: adicionado con 1% de extracto de levadura.

Al igual que para las propiedades antioxidantes, la menor actividad en Q3 podría deberse al efecto matriz.

La adición de 0,5% de extracto de levadura sería la recomendada para mejorar la aceptabilidad sensorial del producto, y además incrementar las propiedades bioactivas luego de su ingesta.

Conclusiones

Todos los extractos de levadura estudiados presentaron múltiples propiedades bioactivas: antioxidante, antihipertensiva, antidiabetogénica y neuroprotectoras. Sin embargo, es importante tener en cuenta el estilo de cerveza con el que se obtiene el residuo de levaduras, ya que las características bioactivas de los extractos pueden diferir. Cervezas lupuladas podrían aportar a los residuos de levadura y sus extractos mejores propiedades bioactivas. Por otro lado, se identificó que los péptidos mayormente responsables de la bioactividad tendrían un tamaño molecular de 1000 y 500 Da, con residuos hidrofóbicos, principalmente prolina.

Por otra parte, el agregado de extracto de levadura en concentraciones de 0,5% en quesos *plant-based* mejoró su potencial antioxidante y neuroprotector relacionado con la inhibición de la tirosinasa.

Este es el primer trabajo que reporta el efecto de los estilos de cerveza en los compuestos bioactivos, y que estudia el efecto de la incorporación de este en

productos alimenticios, sobre la bioactividad luego de un ensayo de simulación de digestión gastrointestinal. La información obtenida en este trabajo puede resultar muy útil para la industria de alimentos, y para favorecer una economía circular.

Referencias Bibliográficas

- Ablin, A. (2014). *Exportación de cerveza*. Secretaría de Agricultura, Ganadería y Pesca de la República Argentina
- Amorim, M., Marques, C., Pereira, J.O., Guardao, L., Martins, M.J., Osório, H., Moura, D., Calhau, C., Pinheiro, H., y Pintado, M. (2019). *Antihypertensive effect of spent brewer yeast peptide*. *Process Biochemistry*, 76, 213-218.
- Amorim, M., Pereira, J.O., Gomes, D., Dias Pereira, C., Pinheiro, H. & Pintado, M. (2016). *Nutritional ingredients from spent brewer's yeast obtained by hydrolysis and selective membrane filtration integrated in a pilot process*. *Journal of Food Engineering*, 185, 42-47.
- AOAC. 2000 *Official Methods of Analysis*, 17th edn. Association of Official Analytical Chemists.
- Aquino, M.E., Drago, S.R., Sánchez de Medina, F., Martínez-Augustín, O., y Cian R.E. (2024). *Anti-diabetic properties of brewer's spent yeast peptides*. *In vitro*,

- in silico* and *ex vivo* study after simulated gastrointestinal digestion. *Food & Function*, 15, 3778.
- Boonstra E., Kiejjin R., Colzato LS., Alkamade A., Forstmann BU., and Nieuwenhuls S. (2015). Neurotransmitters as food supplements: the effects of GABA on brain and behavior. *Frontiers in Psychology*, 6: 1520.
- Chanajon, P., Noisa, P., y Yongsawatdigul, J. (2022). Prolyl oligopeptidase inhibition and celular antioxidant activities of a corn gluten meal hydrolysate. *Cereal Chemistry*, 99, 1183–1195.
- Cian, R.E., Salgado, P.S., Mauri, A.N., y Drago, S.R. (2019). Pyropia columbina phycocolloids as microencapsulating material improve bioaccessibility of brewers' spent grain peptides with ACE-I inhibitory activity. *International Journal of Food Science and Technology*, doi:10.1111/ijfs.14397
- Cian, R.E., Vioque, J., y Drago, S.R. (2015). Structure-mechanism relationship of antioxidant and ACE I inhibitory peptides from wheat gluten hydrolysate fractionated by pH. *Food Research International*, 69, 216–223.
- Dima, C., Assadpour, E., Dima, S., Jafari, S.M. (2020). Bioavailability of nutraceuticals: Role of the food matrix, processing conditions, the gastrointestinal tract, and nanodelivery systems. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. 19, 954-994.
- FAO, Food Agricultural Organization of the United Nations. 2007. *Technical Report Series*. United Nations University, World Health Organization.
- Garzón, A.G., Ferreira, M.R., Cian, R.E., Oliva, M.E., D'Alessandro, M.E., y Drago, S.R. (2022). Microencapsulated bioactive peptides from brewer's spent grain promotes antihypertensive and antidiabetogenic on a hypertensive and insulin-resistant rat model. *Journal of Food Biochemistry*, DOI: 10.1111/jfbc.14283
- Ge, Z., Liu, J., Sun, J., y Mao, X. (2023). Tyrosinase Inhibitory Peptides from Enzyme Hydrolyzed Royal Jelly: Production, Separation. Identification and Docking Analysis. *Foods*, 12, 2240.
- Guo L., Harnedy PA., Li B., Hou H., Zhang Z., Zhao X., and FitzGerald RJ. (2014). Food protein-derived chelating peptides: Biofunctional ingredients for dietary mineral bioavailability enhancement. *Trends in Food Science & Technology*, 37: 92-105.
- Jaeger A, Arendt EK, Zannini E & Sahin AW. (2020). Brewer's spent yeast (BSY), an underutilized brewing by-product. *Fermentation*, 6, 123.

- Minkiewicz P., Iwaniak A., Darewicz M., (2019). *BIOPEP-UWM Database of Bioactive Peptides: Current Opportunities. International Journal of Molecular Sciences*, 20, 5978,
- Nielsen, P.; Petersen, D., y Dambmann, C. (2001). Improved method for determining food protein degree of hydrolysis. *Journal of Food Science*, 66, 642-646.
- Nongonierma, A.B., y FitzGerald, R.J. (2017). Features of dipeptidyl peptidase IV (DPP-IV) inhibitory peptides from dietary proteins. *Journal of Food Biochemistry*, 43:e12451.
- Oliveira, A.S., Ferreira, C., Pereira, J.O., Pintado, M.E., y Carvalho, A.P. (2022). Spent brewer's yeast (*Saccharomyces cerevisiae*) as a potential source of bioactive peptides: An overview. *International Journal of Biological Macromolecules*. 208, 1116-1126.
- San Martin, D., Ibarruri, J., Iñarra, B., Luengo, N., Ferrer, J., Alvarez-Ossorio, C., Bald, C., Gutierrez, M. & Zufia, J. (2021). Valorisation of Brewer's Spent Yeasts' Hydrolysates as High-Value Bioactive Molecules. *Sustainability*, 13, 6520.
- Schanderl, S. (1970). Tannins and related phenolics. In: Joslyn MA (ed) *Methods in food: analysis physical, chemical and instrumental methods of analysis* New York: Academic. p. 701-725.
- Schurink, M., van Berkel, W. J. H., Wichers, H. J., & Boeriu, C. G. (2007). Novel peptides with tyrosinase inhibitory activity. *Peptides*, 28(3), 485–495.
- Sponton, P., Spinelli, R., Drago, S., Tonarelli, G., y Simonetta, A. (2016). Acetylcholinesterase -inhibitor hydrolysates obtained from "in vitro" enzymatic hydrolysis of mannoproteins extracted from different strains of yeasts. *International Journal of Food Science and Technology*, 51, 300-308.
- Tomé D. (2021). Yeast Extracts: Nutritional and Flavoring Food Ingredients. *ACS Food Science & Technology*, 1, 487-494.
- Vieira, E.F., Carvalho, J., Pinto, E., Cunha, S., Almeida, A.A., y Ferreira I. (2016). Nutritive value, antioxidant activity and phenolic compounds profile of brewer's spent yeast extract, *Journal of Food Composition and Analysis*, 52, 44-51
- Vollet Marson, G., Soares de Castro, R.J., Belleville, M.P., y Hubinger, M.D. (2020). Spent brewer's yeast as a source of high added value molecules: a systematic review on its characteristics, processing and potential applications. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*,

36:95.

Wang, S., Sun-Waterhouse, D., Neil Waterhouse, G. I., Zheng, L., Su, G., & Zhao, M. (2021). *Effects of food-derived bioactive peptides on cognitive deficits and memory decline in neurodegenerative diseases: A review. Trends in Food Science and Technology*, 116, 712–732

Yamori Y., Taguchi T., Hamada A., Kunimasa K., Mori H., and Mori M. (2009). *Taurine in health and diseases: consistent evidence from experimental and epidemiological studies, Journal of Biomedical Science*, 17: S6.

Yao, X., Cao, X., Chen, L., y Liao, W. (2024). *Research Progress of Food-Derived Antihypertensive Peptides in Regulating the Key Factors of the Renin– Angiotensin System. Nutrients*, 17, 97.

Zou, T. Bin, He, T. P., Li, H. Bin, Tang, H. W., & Xia, E. Q. (2016). *The structure- activity relationship of the antioxidant peptides from natural proteins. Molecules*, 21(1), 1–14.

Agradecimientos

El autor y el equipo de dirección agradecen a la Universidad Nacional del Litoral por la Cientibeca otorgada al alumno Haziel Prono, para la realización de este trabajo de investigación.

Financiamiento

PICT 2020 1985 y PICT 2021 0742.

30.- Productos naturales bioactivos y sus aplicaciones

“Sistemas modelos compuestos por emulsiones gelificadas basadas en proteínas de lentejas para el desarrollo de sustitutos cárnicos”

Autor: Lopez, Paula. Email: plopezvinas@gmail.com

Co-autores: López, Débora N.; Spelzini, Darío.

Orientador: Spelzini, Darío. Email: dspelzini@fbioyf.edu.ar

Universidad Nacional de Rosario, Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas

Resumen

En este trabajo se evaluó el potencial de emulsiones gelificadas (EG) elaboradas con harina (LF) y aislado proteico (LP) de lenteja como sustitutos de grasa en análogos cárnicos de origen vegetal. Se obtuvieron aislados proteicos mediante extracción alcalina y precipitación isoeléctrica, y se formularon EG con alginato y diferentes fracciones de aceite (30 % y 50 %). Se analizaron sus propiedades reológicas (barridos de amplitud, frecuencia y temperatura, ensayos de creep-recovery) y texturales (dureza y elasticidad). Los resultados mostraron que todas las EG exhibieron comportamiento predominantemente elástico, con mayor robustez estructural en las formulaciones con LP. El aumento de la fracción de aceite reforzó la red gelificada, incrementando la rigidez y la estabilidad. Las EG con LP mostraron dureza y elasticidad significativamente superiores frente a LF, lo que las posiciona como matrices más firmes y estables. En conjunto, los sistemas estudiados demostraron propiedades que respaldan su aplicación como sustitutos de grasa en productos cárnicos vegetales.

Palabras clave: *Lens culinaris*, sistemas gelificados, reología.

Introducción

La dieta juega un papel fundamental en la prevención de enfermedades y en la mejora de la calidad de vida, en este sentido los regímenes basados en plantas—incluyendo opciones vegetarianas y veganas— han ganado reconocimiento por sus beneficios para la salud. Estos patrones alimentarios han demostrado su potencial para la prevención de enfermedades crónicas no transmisibles, por ejemplo, sustituyendo las grasas animales—especialmente las saturadas— por alternativas vegetales, lo que conlleva reducciones significativas en los niveles de LDL y colesterol total, así como una mejor sensibilidad a la insulina (Barnard et al., 2022). A su vez, la creciente demanda de alternativas de origen vegetal, impulsada por preocupaciones medioambientales y la transición global hacia sistemas alimentarios más sostenibles ha favorecido el desarrollo de productos alimentarios con ingredientes de origen vegetal (Ma et al., 2022).

La creación de alimentos más saludables conlleva modificar su composición y/o procesamiento para reducir componentes potencialmente dañinos, al tiempo que se incorporan compuestos beneficiosos, de forma natural o mediante fortificación, con el fin de mejorar su perfil nutricional (Jiménez-Colmenero et al., 2001). En este contexto, las emulsiones gelificadas (EG) presentan una vía prometedora para

mejorar la calidad nutricional y funcional de los alimentos, ya que permiten reemplazar grasas y proteínas animales por matrices versátiles cuyas propiedades estructurales y funcionales pueden ajustarse seleccionando distintos ingredientes y condiciones de preparación.

Las EG, son matrices poliméricas gelificadas que incorporan gotas de aceite inmovilizadas dentro de la red gelificada. Han sido incorporadas en la industria alimentaria por su versatilidad (McClements, 2016) y su capacidad de encapsular compuestos bioactivos (Dickinson, 2012; Farjami & Madadlou, 2019; Niu et al., 2025). Actúan como sustitutos de grasa eficaces, mejorando el perfil de ácidos grasos y adaptándose a necesidades nutricionales específicas. La elección del tipo de aceite, las interacciones proteína-polisacárido y las condiciones de gelificación determinan la estructura de la EG, influyendo en sus cualidades sensoriales y mecánicas (Ren et al., 2022).

En estos sistemas, una capa proteica estabiliza las gotas de aceite, condicionando las propiedades del gel (Dickinson, 1998), debido a su naturaleza anfifílica y su capacidad para formar redes tridimensionales estructuradas mediante desnaturalización y agregación, las proteínas actúan tanto como agentes emulsionantes como agentes gelificantes. Al ser ingredientes de origen natural,

resultan especialmente interesantes en formulaciones de “*etiqueta limpia*” para estabilizar emulsiones sin aditivos sintéticos (Primožic et al., 2017). En particular, las proteínas vegetales han cobrado protagonismo no sólo como alternativas sostenibles a los ingredientes animales, sino también por su aptitud para conformar EG que imitan las características estructurales y lubricantes de la grasa animal, convirtiéndolas en excelentes sustitutos de grasa en formulaciones reducidas en lípidos y en productos de origen vegetal (Lingiardi et al., 2022; Liu et al., 2022; Niu et al., 2025; Pang et al., 2024; W. Ren et al., 2024).

Estabilidad de las emulsiones

Las emulsiones son mezclas heterogéneas de líquidos inmiscibles. En alimentos, las propiedades fisicoquímicas y sensoriales del alimento del cual forma parte la emulsión dependen del tipo y concentración de ingredientes que contiene, así como el método de preparación. El proceso de convertir dos líquidos inmiscibles en una emulsión se conoce como *homogenización*; esta puede ser *primaria* cuando la emulsión se forma directamente a partir de dos líquidos independientes, mientras que la homogenización *secundaria* implica la reducción del tamaño de gota de una emulsión preexistente.

Las emulsiones son sistemas termodinámicamente inestables, susceptibles de separación por coalescencia, separación gravitacional o fenómeno de Ostwald (McClements, 2016), por lo que resulta esencial comprender y optimizar la estabilidad y las propiedades mecánicas de las mismas para su aplicación efectiva en formulaciones alimentarias. Para ello, el uso de modelos matemáticos predictivos se ha destacado como una herramienta valiosa para estimar y optimizar de manera realista las propiedades estructurales y mecánicas de las EG (Dickinson, 2012). La información y la comprensión del comportamiento de estas emulsiones, así como el entendimiento de los fenómenos fisicoquímicos que influyen sobre el comportamiento del sistema son importantes para el desarrollo de estrategias que prevean cambios indeseables en las propiedades del alimento (textura, sabor, humedad, olor, etc.). Las emulsiones son sistemas termodinámicamente inestables, debido a que el proceso de emulsificación aumenta el área interfacial entre los componentes. Sin embargo, estas emulsiones pueden ser cinéticamente estables, es decir, mantener sus propiedades inalteradas por un determinado tiempo (horas, días, semanas, años). La estabilidad de la emulsión puede verse comprometida por procesos físicos, como cremado,

floculación, coalescencia, etc. o por procesos químicos como oxidación e hidrólisis. Factores como el tamaño de gota, la incorporación de agentes emulsificantes o la gelificación de la fase continua pueden resultar factores claves para mantener la estabilidad en el tiempo de estos sistemas.

Emulsiones gelificadas

El término emulsión gelificada (EG) se utiliza para denotar un tipo de material sólido-blando viscoelástico. Para la obtención de EG a base de proteína de lenteja y alginato se han utilizado distintos mecanismos de gelificación. En la gelificación interna, el medio se acidifica con glucono- δ -lactona (GDL), lo que libera simultáneamente iones calcio — habitualmente procedentes de sales como el citrato de calcio — desencadenando la gelación del alginato y la desnaturalización/agregación de las proteínas vegetales (Ingrassia et al., 2022). La gelificación externa, en cambio, consiste en exponer la emulsión con alginato a una solución de CaCl_2 a través de una membrana de diálisis (Lingiardi et al., 2024; Murekatete et al., 2014).

Objetivos

El presente trabajo investiga el desempeño mecánico de emulsiones gelificadas aceite-en-agua (O/W) estabilizados con harina de lenteja (LF) y aislado proteico de

lenteja (LP) obtenidas por gelificación interna, con el objetivo de evaluar su potencial como sustitutos de grasa en análogos cárnicos de origen vegetal. Mediante el análisis de los factores que influyen en la estabilidad y los atributos de textura de estos sistemas, esta investigación busca contribuir al desarrollo de productos alimentarios más sostenibles y funcionales.

MATERIALES Y MÉTODOS

MATERIALES

Se empleó harina de lenteja (LF) de la marca Laya y aceite de girasol de la marca Natura, ambos adquiridos en un mercado local. La glucono- δ -lactona (GDL) fue suministrada por Bio Vanda S.A. (Rafaela, Argentina) y el citrato de calcio por Biopack S.A. (Buenos Aires, Argentina). Todos los demás reactivos utilizados fueron de grado analítico.

MÉTODOS

Obtención de aislados de proteína a partir de harina de lentejas

El aislado proteico de lentejas (LP) se preparó mediante solubilización alcalina (pH 8) y precipitación isoeléctrica (pH 4,5), de acuerdo con (Shrestha et al., 2023) con ligeras modificaciones. Se suspendió LF en agua destilada (1:10 p/v), se ajustó a pH 8 con NaOH 2 M y se agitó en forma continua durante 1 h a 25 °C. Las proteínas solubilizadas se recuperaron por

centrifugación (1800 g, 30 min), el pH del sobrenadante fue ajustado a pH 4,5 con HCl 2 M y se dejó en reposo a 4 °C durante 12 horas a fines de favorecer la precipitación de las proteínas. A continuación, se realizó otro ciclo de centrifugación a 1800 g por 30 min. El precipitado fue resuspendido y ajustado nuevamente a pH 8 y se sometió a secado por atomización en Mini Spray Dryer B-290 (Büchi, Suiza) bajo las siguientes condiciones: caudal de alimentación 25 L/h, flujo del aspirador 40 L/h, temperatura del aire de entrada 130 °C y temperatura del aire de salida 70 °C (Cui et al., 2020).

Preparación de emulsiones gelificadas (EG)

Las EG se prepararon mezclando LF o LP (2,5 % p/v), alginato de sodio (1 % p/v) y citrato de calcio (5 % p/v) en agua. Esta fase dispersante se homogeneizó con 30 % o 50 % de aceite de girasol y GDL (5 % p/v) utilizando un homogeneizador (OMNI GLH, Kennesaw, Estados Unidos) a 7500 rpm durante 1 minuto. Las muestras se denominaron LF30 y LF50 cuando se prepararon con 30 % y 50 % de aceite de girasol usando LF, y LP30 y LP50 cuando se empleó LP bajo las mismas condiciones.

Propiedades reológicas

Se realizaron ensayos de reología, por triplicado, utilizando un reómetro oscilatorio HR30 (TA Instruments, Alemania) equipado

con geometría de plato paralelo (40 mm de diámetro, 1mm de separación).

Barrido de amplitud

Se realizaron barridos de amplitud de las EG en un rango de 0,001 a 100% de deformación a 1,0 Hz y temperatura constante de 25 °C, a fines de identificar la región viscoelástica lineal (RVL) y el valor de cruce entre G' (módulo elástico) y G'' (módulo viscoso).

Barrido de frecuencia

En el rango de 0,01 a 100 rad/s, dentro de la RVL de las muestras, se realizaron barridos de frecuencia. Los datos se ajustaron al modelo de Ley de Potencia según la Ecuación 1, para determinar la fuerza estructural (parámetro a) y el tipo de estructura (parámetro b).

$$G' = a \cdot \omega^b \text{ Ecuación 1}$$

Barrido de temperatura

Las EG también fueron sometidas a un barrido de temperatura, siguiendo a (Spotti et al., 2017). La temperatura comenzó en 25 °C y se incrementó hasta 95 °C, seguida de un período de mantenimiento de 10 min a 95 °C, antes de enfriar nuevamente hasta 25 °C, a una velocidad de 5 °C/min para las tres etapas. Los módulos G' y G'' se analizaron a lo largo de todo el rango de temperatura, utilizando una deformación de 1 % y una frecuencia de 1 Hz.

Creep-recovery

Ensayos de *creep-recovery* fueron realizados a 25 °C. Este consistió en aplicar un esfuerzo cortante constante (σ_0) de 10 Pa durante 15 min (t_m) para la fase de *creep*, seguido de la medición de la fase de recuperación durante 20 min. Se ajustaron los datos experimentales a dos aproximaciones —el modelo de Burger y el modelo fraccional—, que se describen a continuación, y se comparó su capacidad de ajuste para determinar cuál ofrecía un mejor desempeño.

Los valores de fluencia en función del tiempo se ajustaron al modelo de Burger (Ecuación 2) o al modelo fraccional (Ecuación 3), empleando un enfoque de optimización no lineal implementado en el paquete libre y de código abierto para R, *nloptr* (Johnson, s.f.). La optimización se llevó a cabo utilizando el algoritmo COBYLA (*Constrained Optimization BY Linear Approximations*).

En la ecuación 2, J_0 representa la compliancia instantánea (Pa^{-1}), J_1 corresponde a la compliancia del elemento Kelvin–Voigt (Pa^{-1}), η_0 es la viscosidad del émbolo de Maxwell ($\text{Pa}\cdot\text{s}$) t_{ret} el tiempo de retardación del elemento Kelvin–Voigt (segundos) y t_1 indica el momento en que se retira el esfuerzo.

Asimismo, se ajustaron los valores al modelo fraccional (Ecuación 3), a fines de evaluar y comparar ambos modelos, donde $J(t)$ representa la compliancia de fluencia

(%/Pa), definida como la relación entre la deformación dependiente del tiempo $\varepsilon(t)$, medida en %, y el esfuerzo constante aplicado σ_0 , medido en Pa. El exponente fraccional α ($0 < \alpha \leq 1$) cuantifica el balance viscoelástico: valores cercanos a 0 indican un comportamiento predominantemente elástico, mientras que valores cercanos a 1 reflejan una respuesta similar a la de un líquido. Los parámetros λ_1 y λ_2 ($\text{s}^{-\alpha}$) corresponden a los módulos elásticos inversos durante las fases de fluencia y recuperación, respectivamente, y $\Gamma(\cdot)$ denota la función Gamma. Los parámetros del modelo ($\alpha, \lambda_1, \lambda_2$) se determinaron mediante análisis inverso formulando un problema de minimización no lineal con restricciones. La función objetivo cuantificó la discrepancia entre la compliancia experimental (J_{exp}) y las predicciones del modelo (J_{pred}) usando el error cuadrático medio (RMSE, Ecuación 4). Esta optimización multivariante se resolvió utilizando la biblioteca NLOpt (versión 2.7.1) en R, implementando el algoritmo LN_BOBYQA (Powell, 2009), un método sin derivadas, con cotas y restricciones, adecuado para problemas no convexos. Se impusieron restricciones a los parámetros para asegurar su significado físico: $0,01 \leq \alpha \leq 0,8$, $0,05 \leq \lambda_1 \leq 0,5$ y $0,01 \leq \lambda_2 \leq 0,5$. La convergencia se alcanzó cuando los cambios relativos en la función objetivo cayeron por debajo de 10^{-6} o tras un máximo de 1000 iteraciones.

$$J(t) \begin{cases} J_0 + J_1 \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{t_{ret}}\right)\right) + \frac{t}{\eta_0} & \text{for } t \leq t_1 \\ J_0 + J_1 \left(\exp\left(\frac{t_1-t}{t_{ret}}\right) \exp\left(-\frac{t}{t_{ret}}\right)\right) + \frac{t_1}{\eta_0} & \text{for } t > t_1 \end{cases} \quad \text{Ecuación 2}$$

$$J(t) = \frac{\varepsilon(t)}{\sigma_0} = \begin{cases} \frac{1}{\Gamma(\alpha+1)} \lambda_1 t^\alpha, & \text{for } t \leq t_m \\ \frac{1}{\Gamma(\alpha+1)} (\lambda_1 t^\alpha - \lambda_2 (t - t_m)^\alpha), & \text{for } t > t_m \end{cases} \quad \text{Ecuación 3}$$

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(J_{exp}(t_i) - J_{pred}(t_i) \right)^2} \quad \text{Ecuación 4}$$

Análisis de textura

Las EG se prepararon y se colocaron en recipientes cilíndricos de plástico (45 mm de radio, 7 mm de altura), donde tuvo lugar la gelificación. Posteriormente, se dejaron reposar durante 24 h. Se realizaron ensayos de compresión en cada EG para evaluar la dureza y la elasticidad. Las pruebas se llevaron a cabo utilizando un texturómetro Perten TVT 6700 (Perten Instruments, Hägersten, Suecia) equipado con una sonda cilíndrica de acero inoxidable de 25 mm de diámetro. Se efectuó una única penetración hasta el 50 % de la altura del gel (3,5 mm) a una velocidad de 1 mm/s, manteniendo la deformación durante 10 segundos para obtener la fuerza máxima y la elasticidad.

Análisis estadístico

Todos los experimentos se realizaron por quintuplicado. Los datos se analizaron en R (versión 4.4.2). Se empleó un análisis de

varianza de dos factores (ANOVA) para evaluar los efectos del tipo de proteína y de la fracción de aceite sobre los parámetros estudiados. La normalidad y la homogeneidad de varianzas se comprobaron mediante la prueba de Shapiro–Wilk y la prueba de Levene, respectivamente. Siempre que se detectaron efectos principales o interacciones significativas ($p < 0,05$), se aplicó la prueba de Tukey (HSD) para comparaciones por pares. Las diferencias se consideraron estadísticamente significativas cuando $p < 0,05$.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Aislados de proteína de lenteja

El aislado proteico tuvo una concentración de $71,5 \pm 0,2$ %, según lo determinado por el método de Kjeldahl, utilizando un factor de conversión de nitrógeno a proteína de $f = 5,75$.

Propiedades reológicas

Barrido de amplitud

Se realizaron barridos de amplitud para determinar la RVL y las propiedades

viscoelásticas de los geles; los resultados se muestran en la Figura 1.

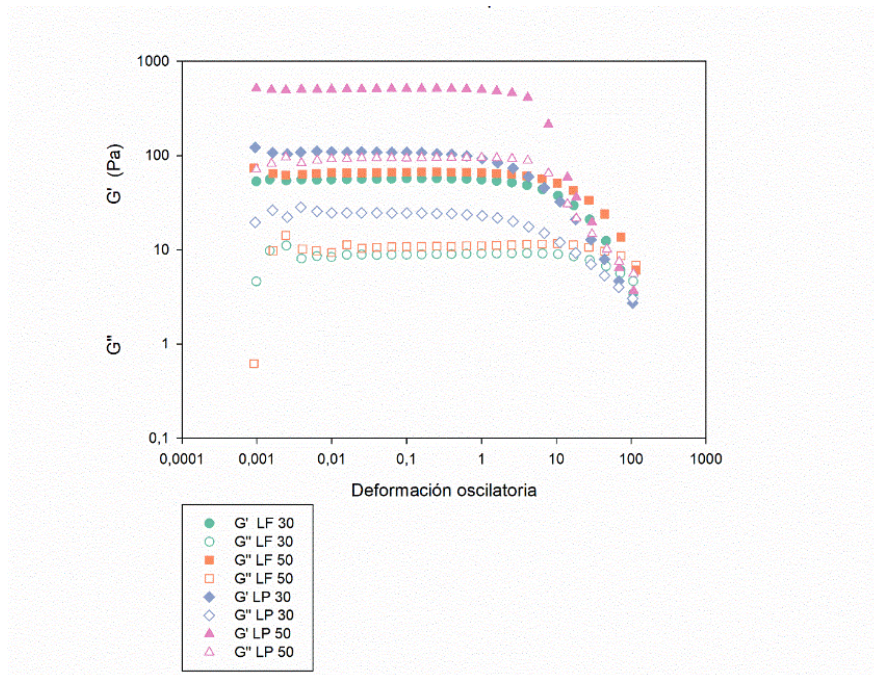


Figura 1. Barridos de amplitud a una frecuencia angular de 1 rad/s a 25 °C ● G' LF30; ○ G'' LF30; ■ G' LF50; □ G'' LF50; ◆ G' LP30; ◇ G'' LP30; ▲ G' LP50; △ G'' LP50. $T = 25^{\circ}\text{C}$.

En todos los geles se identificaron dos regiones distintas: una región viscoelástica lineal, donde G' y G'' permanecen casi constantes, lo que indica deformación reversible dentro de la estructura del gel, y una región no lineal en la que G' y G'' se vuelven variables debido a la deformación excesiva. El carácter viscoelástico en la región RVL se determina comparando G' y G'' : cuando $G' > G''$ indica un carácter tipo gel (sólido), mientras que $G'' > G'$ refleja un carácter similar al de un líquido. A medida que aumenta la deformación, el esfuerzo alcanza un punto máximo antes de

disminuir, definiendo así el esfuerzo de cedencia. Este punto representa la resistencia del gel a las fuerzas mecánicas y refleja su resistencia estructural, un parámetro crítico en el procesamiento de alimentos y aplicaciones técnicas (Kazazi et al., 2017). Con la excepción de LP30, los valores de deformación en el punto de cruce superaron el 30%, lo que indica robustez estructural (Tabla 1). Cabe destacar que LF50 y LF30 mostraron los valores más altos de deformación en el punto de cruce, con un 99% y un 80%, respectivamente. En consecuencia, es

menos probable que estos geles se fragmenten excesivamente durante el procesamiento.

Barrido de frecuencia

Los barridos de frecuencia proporcionaron información adicional de la estructura de la red del gel. Las pruebas se llevaron a cabo

en el rango de 0,001 a 100 rad/s dentro de la región RVL de todas las muestras, para brindar una mejor comprensión del tipo de estructura del gel. La dependencia de G' con la frecuencia ajustada al modelo de la potencia (Ecuación 1) se visualiza en la figura 2.

Tabla 1. Valor de deformación (%) en el punto de cruce entre G' y G'' de los barridos de amplitud.

Muestra	Entrecruzamiento (%deformación)
LF30	80 ± 3
LF50	99 ± 5
LP30	20 ± 3
LP50	40 ± 2

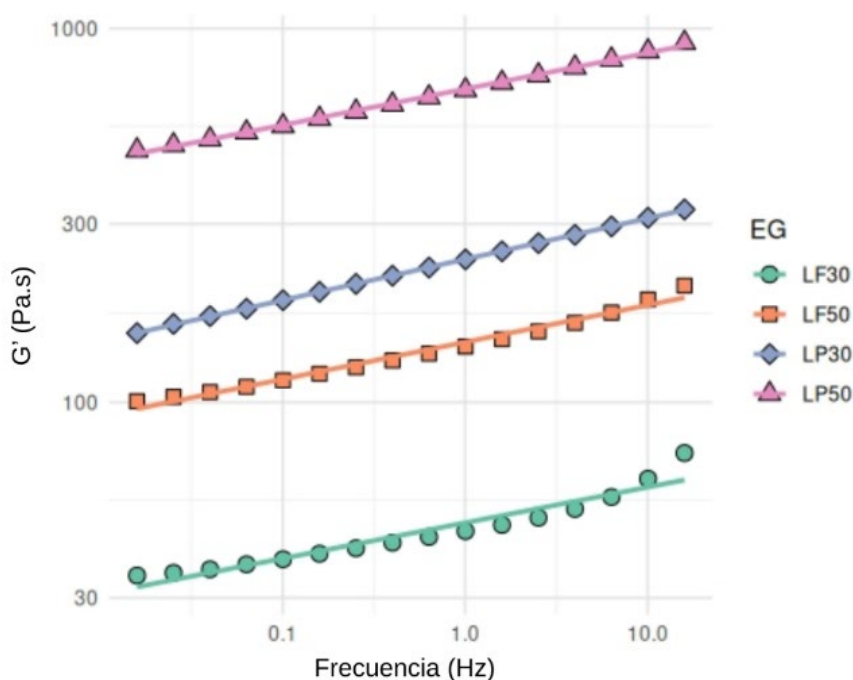


Figura 2. Barrido de frecuencia (0,001 - 100 rad/s). ● G' LF30; ■ G' LF50; ◆ G' LP30; ▲ G' LP50. $T= 25^{\circ}\text{C}$.

El ensayo de frecuencia angular muestra que los valores de G' , así como los de G'' (no mostrado) aumentan al incrementar la frecuencia angular. A bajas frecuencias ($\approx 0,01$ rad/s), los valores de G' y G'' son menores, evidenciando una mayor flexibilidad del sistema bajo deformaciones lentas. Los valores de G' son superiores a los de G'' en todas las frecuencias analizadas, mostrando un comportamiento predominantemente elástico en todos los sistemas (Wang et al., 2019; Z. Yang et al., 2016). Los sistemas con fracción de aceite del 50 % exhibieron valores de G' y G'' más altos. Para una misma fracción de aceite, las EG LP mostraron una estructura más rígida y estable que las EG LF. LP50 presentó valores significativamente superiores a todos los demás sistemas.

interacciones entre gotas de aceite refuerzan el componente elástico de la red gelificada a fracciones de volumen de aceite más altas, como se observa en el trabajo publicado por Joshi et al. (2011).

Para ampliar el análisis, los datos experimentales de los ensayos de barrido de frecuencia se ajustaron a un modelo de ley de potencia (Ecuación 1), como lo describen Kazazi et al. (2017). El coeficiente "a" indica la fuerza de las interacciones entre las unidades reológicas, mientras que el exponente "b" refleja el tipo y grado de interacciones o el número de unidades que forman una estructura 3D (Hatami et al., 2012). Valores

Según Xu et al. (2008), los geles débiles tienen G' mayor que G'' con módulos casi paralelos entre sí. Los geles fuertes también presentan G' mayor que G'' ; sin embargo, G' muestra una pendiente de 0 y G'' exhibe un mínimo en frecuencias intermedias. Nuestras observaciones indicaron que estos sistemas se comportan como geles débiles, ya que sus resultados de barrido de frecuencia demuestran un comportamiento dominado por la elasticidad ($G' > G''$) con una débil dependencia de la frecuencia, indicativa de interacciones no covalentes dentro de la red. Este comportamiento de gel débil coincide con las contribuciones de múltiples componentes a la estructura de la red. Se sugiere que, además del alginato, tanto la proteína de lenteja como las de "b" ≈ 1 representan geles viscosos, valores de "b" intermedios indican geles elásticos, y "b" = 0 corresponde a geles covalentes (Nejatian et al., 2013). La Tabla 2 presenta los datos obtenidos de los barridos de frecuencia ajustados al modelo de ley de potencia.

A pesar de las diferencias en su formulación, todas las muestras exhiben valores bajos similares de "b", confirmando su naturaleza de geles elástico. Para LF30 se observó un comportamiento de gel débil con un valor "a" bajo, mientras que LF50 demuestra un aumento de fuerza en comparación con la fracción de aceite del 30 %. En general, las muestras de LP

presentan valores de “a” significativamente mayores en comparación con las muestras LF, para la misma fracción de aceite, indicando geles más fuertes. El análisis estadístico revela que el factor “a” (fuerza de gel) se ve influenciado tanto por la fracción de aceite como por el tipo de proteína ($p < 0,05$), mientras que “b” (tipo de interacción) se ve afectado significativamente por el tipo de proteína, pero permanece sin cambios al variar la fracción de aceite.

El fortalecimiento en la estructura del gel a fracciones de aceite más altas podría explicarse por el mayor empaquetamiento de gotas de aceite recubiertas de proteína

dentro de la matriz del gel. Como describen Yang et al. (2013) la proximidad y agregación de las gotas de aceite a fracciones de volumen de aceite elevadas refuerzan la red de gel tridimensional y generan geles de emulsión más elásticos y estructuralmente robustos, un fenómeno comúnmente denominado “efecto de empaquetamiento”. Además, el aumento de rigidez observado en LP50 se podría atribuir a una alta capacidad emulsionante y a la habilidad de LP para formar redes densas de gel, promoviendo una estructura más firme al inmovilizar eficazmente la fase oleosa (Ma et al., 2022).

Tabla 2. Parámetros experimentales de los barridos de frecuencia obtenidos a partir del modelo de ley de potencia.

	a (Pa)		b	
	30	50	30	50
LF	50 ± 10 ^{aA}	170 ± 30 ^{aA}	0,089 ± 0,009 ^{aA}	0,100 ± 0,007 ^{aA}
LP	190 ± 60 ^{bA}	600 ± 100 ^{bB}	0,12 ± 0,02 ^{bA}	0,100 ± 0,005 ^{aB}

Valores promedio ± desviación estándar (n=5). Letras mayúsculas diferentes dentro de una fila indican diferencias significativas ($p < 0,05$); letras minúsculas diferentes dentro de una columna indican diferencias significativas ($p < 0,05$).

Barrido de temperatura

Las curvas correspondientes de G' se muestran en la Figura 3. En todas las muestras, G' presentó valores mayores que G'' a lo largo de todo el ensayo (no

mostrado). Como se observó en ensayos anteriores, las muestras LF presentaron valores de G' consistentemente inferiores a aquellas formuladas con LP. En todos los

casos, los valores finales de G' fueron significativamente mayores que los iniciales, lo que indica que el tratamiento térmico favoreció la organización estructural del sistema.

En la etapa de enfriamiento, las muestras LP exhibieron un incremento más marcado de G' , lo que refleja un efecto de estructuración más intenso. Dado que la estabilidad de los enlaces de hidrógeno aumenta al disminuir la temperatura, este comportamiento sugiere que la matriz del gel se estabiliza principalmente mediante

este tipo de interacciones, en concordancia con lo informado por Speroni et al. (2009). El incremento adicional de los módulos podría atribuirse a otras interacciones entre las cadenas proteicas desordenadas — como fuerzas de van der Waals y nuevos enlaces de hidrógeno—, contribuyendo al refuerzo de la red inducido por el enfriamiento. Esto explicaría también el mayor aumento observado en las muestras LP respecto de las LF, dado que estas últimas contienen menos proteína (Shrestha et al., 2023).

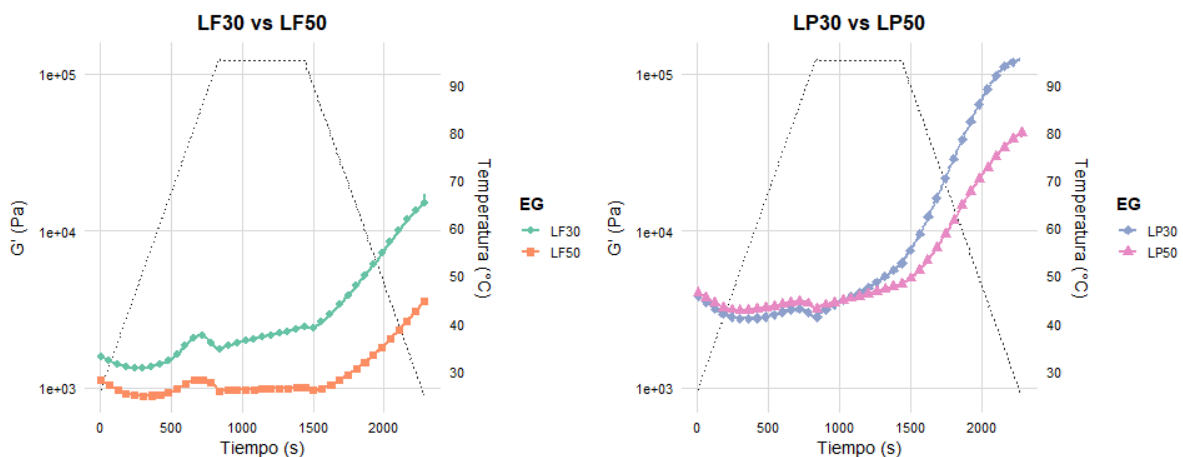


Figura 3. Evolución de G' durante el tratamiento térmico de las EG LF y LP con fracciones de aceite del 30 % y 50 %, medidas a una deformación de 1 % y a una frecuencia de 1 Hz.

Creep-recovery

Las muestras fueron sometidas a una fase de *creep* a un esfuerzo cortante constante (σ_0) de 10 Pa durante 15 min (t_m), seguido de una fase de recuperación de 20 min. Se muestran los parámetros del ajuste de los datos experimentales al modelo Burger (ecuación 2) en la Tabla 3. El modelo

fraccional proporcionó un mejor ajuste para los datos experimentales, debido a las limitaciones del modelo de Burger para describir simultáneamente tanto el comportamiento de fluencia como el de recuperación (Brito-Oliveira et al., 2022). Los parámetros optimizados del modelo fraccional se muestran en la Tabla 4.

Tabla 3. Parámetros de creep-recovery ajustados utilizando Rstudio para modelo de Burger.

	LF		LP	
	30	50	30	50
J_0 ($\times 10^{-4}$ Pa ⁻¹)	1,5 ± 0,6	3,8 ± 0,6	0,32 ± 0,03	2,9 ± 0,5
J_1 ($\times 10^{-4}$ Pa ⁻¹)	3,7 ± 0,9	10 ± 2	0,34 ± 0,05	1,4 ± 0,4
η_0 ($\times 10^4$ Pa.s)	2,50 ± 0,07	2,50 ± 0,09	5,0 ± 0,2	3,1 ± 0,9
Tret ($\times 10^{-2}$ s)	1,1 ± 0,1	14 ± 6	1,0 ± 0,1	1,2 ± 0,3

Tabla 4. Parámetros de creep-recovery ajustados utilizando Rstudio para modelo fraccional.

	LF		LP	
	30	50	30	50
α	0,177 ± 0,005 ^{aB}	0,169 ± 0,005 ^{aA}	0,180 ± 0,001 ^{aB}	0,166 ± 0,001 ^{aA}
λ_1 (s ^{-α})	0,061 ± 0,003 ^{bA}	0,12 ± 0,01 ^{bB}	0,024 ± 0,001 ^{aA}	0,051 ± 0,005 ^{aB}
λ_2 (s ^{-α})	0,045 ± 0,002 ^{aB}	0,08 ± 0,01 ^{bB}	0,018 ± 0,001 ^{aA}	0,038 ± 0,002 ^{bA}

Para cada parámetro, letras minúsculas diferentes indican diferencias significativas ($p < 0,05$) con respecto a la fuente de proteína de lenteja, mientras que letras mayúsculas diferentes indican diferencias significativas ($p < 0,05$) con respecto al porcentaje de aceite.

La Figura 3 muestra el comportamiento de la compliancia de fluencia y la recuperación de fluencia de las diferentes EG junto con su ajuste al modelo fraccional. Los geles de emulsión de LP exhibieron valores de compliancia de fluencia más bajos en comparación con las muestras LF, lo que indica un comportamiento elástico remarcado. Este efecto podría deberse, presumiblemente, al mayor contenido de proteína en las EG elaboradas con aislado de proteína de lenteja.

En el modelo fraccional, α , denominado parámetro de orden fraccional define el comportamiento del material a lo largo de un continuo entre un sólido puramente elástico ($\alpha = 0$) y un líquido puramente

viscoso ($\alpha = 1$) (Spotti et al., 2017). Todas las emulsiones exhibieron valores de α cercanos a 0,2, lo que indica un comportamiento mayoritariamente elástico. Las EG que contenían 30 % de aceite mostraron un valor de α significativamente mayor de 0,179 en comparación con 0,168 para aquellas que contenían 50 % de aceite ($p = 0,006$). Esto indica que el aumento del contenido de aceite refuerza el carácter elástico de las EG. Sin embargo, cabe destacar que no se observaron diferencias significativas entre las muestras elaboradas LF y con LP.

Durante la fase de fluencia-recuperación tras la aplicación de un esfuerzo constante, un material viscoelástico se deforma

permanentemente debido a la rotura parcial de su estructura interna. En consecuencia, presenta una mayor resistencia a la recuperación, siendo λ_1 mayor que λ_2 . Los valores límite de λ_2 oscilan entre 0 (sin recuperación) hasta el valor de λ_1 (Spotti et al., 2017). Las EG preparadas con aislado de proteína de lenteja mostraron una firmeza significativamente mayor que las elaboradas con harina de lenteja, como lo demuestran los valores superiores de λ_1 y λ_2 en las muestras de LP ($p \leq 0,004$ y $p <$

$0,001$, respectivamente). Estos resultados confirman el efecto de refuerzo estructural proporcionado por el aislado proteico de lenteja. Además, las formulaciones con 50 % de aceite exhibieron valores significativamente menores de λ_1 y λ_2 en comparación con las de 30 % de aceite ($p \leq 0,022$ y $p < 0,001$, respectivamente). Las EG mostraron una tasa de recuperación promedio de 69 ± 2 %, sin observarse diferencias significativas entre fuentes de proteína ($p = 0,269$) o porcentajes de aceite ($p = 0,709$).

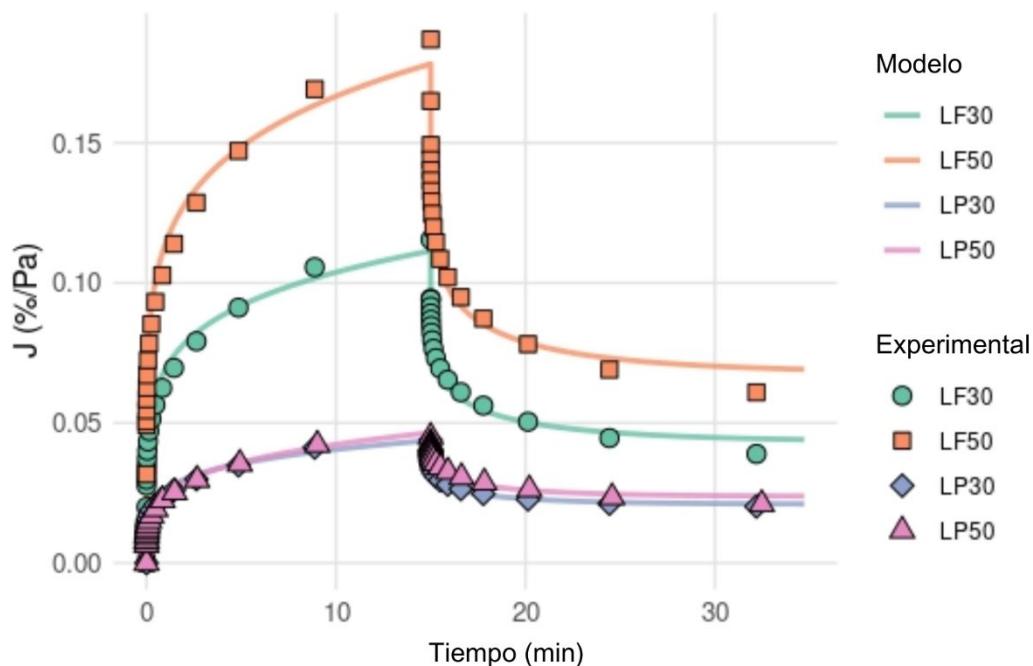


Figura 4. Ajuste del modelo fraccional para valores de creep-recovery en muestras de EG.

Análisis de textura

La Tabla 5 resume los resultados del análisis de textura. Los geles formulados con LP exhibieron valores de dureza y elasticidad significativamente más altos en

comparación con los de LF, independientemente de la fracción de aceite ($p < 0,001$ para dureza; $p < 0,05$ para elasticidad).

Para las muestras de LF, se observó un ligero aumento en la dureza cuando el contenido de aceite aumentó de 30 % a 50 % (80 ± 30 g a 90 ± 10 g), aunque esta diferencia no fue estadísticamente significativa ($p > 0,05$), y la alta variabilidad dentro de los grupos requiere una interpretación cautelosa. La elasticidad también se vio afectada por el tipo de proteína y el contenido de aceite, con las muestras de LP mostrando valores más

altos, y las muestras con 50 % de aceite siendo significativamente más elásticas que las de 30 % de aceite ($p < 0,05$). Los resultados de textura sugieren además que LP es más efectivo que LF para producir geles con mayor dureza y estabilidad estructural, independientemente de la fracción de aceite, lo que los hace más adecuados para aplicaciones que requieren matrices de gel fuertes y estables.

Tabla 5. Análisis de textura de las EG. Dureza (Fuerza máxima) y Elasticidad de geles preparados con LF o LP con 30 % o 50 % de aceite.

	LF		LP	
	30	50	30	50
Dureza (g)	80 ± 30 ^{aA}	90 ± 10 ^{aA}	190 ± 30 ^{bA}	190 ± 30 ^{bA}
Elasticidad	$0,20 \pm 0,01$ ^{aA}	$0,25 \pm 0,01$ ^{aB}	$0,29 \pm 0,01$ ^{bA}	$0,31 \pm 0,01$ ^{bB}

Letras minúsculas diferentes indican diferencias significativas entre tipos de proteína ($p < 0,05$) dentro de la misma fila. Letras mayúsculas diferentes indican diferencias significativas entre fracciones de aceite ($p < 0,05$) dentro de la misma fila.

CONCLUSIONES

Los sistemas mostraron propiedades reológicas y texturales que respaldan su potencial uso como sustitutos de grasa en análogos cárnicos de origen vegetal. En general, las formulaciones con LP presentaron mayor rigidez, dureza y elasticidad, atribuibles a su mayor contenido de proteína y su mayor

capacidad emulsionante. El incremento de la fracción de aceite del 30 % al 50 % potenció la estructura de la red gelificada en ambos tipos de proteína, reforzando el carácter elástico del sistema. Estos resultados serían promisorios para continuar explorando las aplicaciones de estos sistemas modelo.

REFERENCIAS

Barnard, N. D., Alwarith, J., Rembert, E., Brandon, L., Nguyen, M., Goergen,

- A., Horne, T., do Nascimento, G. F., Lakkadi, K., Tura, A., Holubkov, R., & Kahleova, H. (2022). A Mediterranean Diet and Low-Fat Vegan Diet to Improve Body Weight and Cardiometabolic Risk Factors: A Randomized, Cross-over Trial. *Journal of the American Nutrition Association*, 41(2), 127–139. <https://doi.org/10.1080/07315724.2020.1869625>
- Brito-Oliveira, T. C., Moraes, I. C. F., Pinho, S. C., & Campanella, O. H. (2022). Modeling creep/recovery behavior of cold-set gels using different approaches. *Food Hydrocolloids*, 123. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2021.107183>
- Cui, L., Kimmel, J., Zhou, L., Rao, J., & Chen, B. (2020). Identification of extraction pH and cultivar associated aromatic compound changes in spray dried pea protein isolate using untargeted and targeted metabolomic approaches. *Journal of Agriculture and Food Research*, 2. <https://doi.org/10.1016/j.jafr.2020.100032>
- Dickinson, E. (1998). Proteins at interfaces and in emulsions Stability, rheology and interactions. In *J. Chem. Soc., Faraday T rans (Issue 12)*.
- Dickinson, E. (2012). Emulsion gels: The structuring of soft solids with protein-stabilized oil droplets. In *Food Hydrocolloids (Vol. 28, Issue 1, pp. 224–241)*. Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2011.12.017>
- Farjami, T., & Madadlou, A. (2019). An overview on preparation of emulsion-filled gels and emulsion particulate gels. In *Trends in Food Science and Technology (Vol. 86, pp. 85–94)*. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2019.02.043>
- Hatami, M., Nejatian, M., & Mohammadifar, M. A. (2012). Effect of co-solute and gelation temperature on milk protein and gum tragacanth interaction in acidified gels. *International Journal of Biological Macromolecules*, 50(4), 1109–1115. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2012.02.026>
- Ingrassia, R., Busti, P. A., & Boeris, V. (2022). Physicochemical and mechanical properties of a new cold-set emulsion gel system and the effect of quinoa protein fortification. *LWT*, 156.

- <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2021.113048>
- Jiménez-Colmenero, F., Carballo, J., & Cofrades, S. (2001). Healthier meat and meat products: their role as functional foods. www.elsevier.com/locate/meatsci
- Joshi, M., Adhikari, B., Aldred, P., Panozzo, J. F., & Kasapis, S. (2011). Physicochemical and functional properties of lentil protein isolates prepared by different drying methods. *Food Chemistry*, 129(4), 1513–1522. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.05.131>
- Kazazi, H., Khodaiyan, F., Rezaei, K., Pishvaei, M., Mohammadifar, M. A., & Moieni, S. (2017). Rheology and microstructure of kefir and whey protein mixed gels. *Journal of Food Science and Technology*, 54(5), 1168–1174. <https://doi.org/10.1007/s13197-017-2553-4>
- Lingiardi, N., Galante, M., de Sanctis, M., & Spelzini, D. (2022). Are quinoa proteins a promising alternative to be applied in plant-based emulsion gel formulation? In *Food Chemistry* (Vol. 394). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.133485>
- Lingiardi, N., Galante, M., & Spelzini, D. (2024). Effect of quinoa protein concentration and oil volume fraction on the 2 physicochemical and mechanical properties of alginate-based emulsion gels. Running title: Physicochemical and mechanical properties of emulsion gels with 5 quinoa proteins 6 7.
- Liu, S., Lu, J., Zhang, J., Su, X., Peng, X., Guan, H., & Shi, C. (2022). Emulsion gels prepared with chia mucilage and olive oil as a new animal fat replacer in beef patties. *Journal of Food Processing and Preservation*, 46(11). <https://doi.org/10.1111/jfpp.16972>
- Ma, K. K., Grossmann, L., Nolden, A. A., McClements, D. J., & Kinchla, A. J. (2022). Functional and physical properties of commercial pulse proteins compared to soy derived protein. *Future Foods*, 6. <https://doi.org/10.1016/j.fufo.2022.100155>
- McClements, D. J. (2016). *Food emulsions: principles, practices, and techniques*.
- Murekatete, N., Hua, Y., Chamba, M. V. M., Djakpo, O., & Zhang, C. (2014).

- Gelation Behavior and Rheological Properties of Salt- or Acid-Induced Soy Proteins Soft Tofu-Type Gels. *Journal of Texture Studies*, 45(1), 62–73.
<https://doi.org/10.1111/jtxs.12052>
- Nejatian, M., Hatami, M., & Mohammadifar, M. A. (2013). Effect of gum tragacanth exuded by three Iranian *Astragalus* on mixed milk protein system during acid gelation. *International Journal of Biological Macromolecules*, 53, 168–176.
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2012.11.001>
- Niu, J., Li, X., McClements, D. J., Ji, H., Jin, Z., & Qiu, C. (2025). Biopolymer-based emulsion gels as fat replacers: A review of their design, fabrication, and applications. In *International Journal of Biological Macromolecules* (Vol. 305). Elsevier B.V.
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2025.141297>
- Pang, Z., Bourouis, I., Li, M., Chen, C., & Liu, X. (2024). Rheological and Tribological Properties of Konjac Gum-Lecithin Composite System: Effect of Incorporation of Saliva and Friction Surface Properties. *Journal of Texture Studies*, 55(6).
<https://doi.org/10.1111/jtxs.12874>
- Powell, M. J. D. (2009). The BOBYQA algorithm for bound constrained optimization without derivatives.
- Primožic, M., Duchek, A., Nickerson, M., & Ghosh, S. (2017). Effect of lentil proteins isolate concentration on the formation, stability and rheological behavior of oil-in-water nanoemulsions. *Food Chemistry*, 237, 65–74.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.05.079>
- Ren, W., Xia, W., Gunes, D. Z., & Ahrné, L. (2024). Heat-induced gels from pea protein soluble colloidal aggregates: Effect of calcium addition or pH adjustment on gelation behavior and rheological properties. *Food Hydrocolloids*, 147.
<https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2023.109417>
- Ren, Y., Huang, L., Zhang, Y., Li, H., Zhao, D., Cao, J., & Liu, X. (2022). Application of Emulsion Gels as Fat Substitutes in Meat Products. In *Foods* (Vol. 11, Issue 13). MDPI.
<https://doi.org/10.3390/foods11131950>
- Shrestha, S., Hag, L. van 't, Haritos, V., & Dhital, S. (2023). Rheological and textural properties of heat-induced gels from pulse protein isolates:

- Lentil, mungbean and yellow pea. *Food Hydrocolloids*, 143. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2023.108904>
- Speroni, F., Beaumal, V., de Lamballerie, M., Anton, M., Añón, M. C., & Puppo, M. C. (2009). Gelation of soybean proteins induced by sequential high-pressure and thermal treatments. *Food Hydrocolloids*, 23(5), 1433–1442. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2008.11.008>
- Spotti, M. J., Tarhan, Ö., Schaffter, S., Corvalan, C., & Campanella, O. H. (2017). Whey protein gelation induced by enzymatic hydrolysis and heat treatment: Comparison of creep and recovery behavior. *Food Hydrocolloids*, 63, 696–704. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.10.014>
- Wang, Y., Eastwood, B., Yang, Z., de Campo, L., Knott, R., Prosser, C., Carpenter, E., & Hemar, Y. (2019). Rheological and structural characterization of acidified skim milks and infant formulae made from cow and goat milk. *Food Hydrocolloids*, 96, 161–170. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.05.020>
- Xu, X., Xu, J., Zhang, Y., & Zhang, L. (2008). Rheology of triple helical Lentinan in solution: Steady shear viscosity and dynamic oscillatory behavior. *Food Hydrocolloids*, 22(5), 735–741. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2007.02.010>
- Yang, M., Liu, F., & Tang, C. H. (2013). Properties and microstructure of transglutaminase-set soy protein-stabilized emulsion gels. *Food Research International*, 52(1), 409–418. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2011.11.012>
- Yang, Z., Hemar, Y., Hilliou, L., Gilbert, E. P., McGillivray, D. J., Williams, M. A. K., & Chaieb, S. (2016). Nonlinear Behavior of Gelatin Networks Reveals a Hierarchical Structure. *Biomacromolecules*, 17(2), 590–600. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.5b01538>

FINANCIAMIENTO

Este trabajo fue financiado por la Agencia I+D+i a través de la beca PICT 2021-GTR-TII-00239.

35. Medio Ambiente y contaminación ambiental

Biopelículas bacterianas: clave para la biolixiviación de metales pesados en sedimentos del río Reconquista

Autor: Medina, Mariano, mlmedina@unsam.edu.ar

Co-autor(es): Curutchet, Gustavo, gcurutchet@unsam.edu.ar; Prados, Belen, pradosmb@gmail.com; Tufo, Ana, anaetuf@gmail.com

Orientador/a: Curutchet, Gustavo, gcurutchet@unsam.edu.ar

Instituto: IIIA-UNSAM-CONICET, Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental, Escuela de Hábitat y Sostenibilidad, Campus Miguelete, 25 de mayo y Francia, 1650-San Martín, Provincia de Buenos Aires, Argentina

Resumen

El Río Reconquista, severamente contaminado, acumula materia orgánica y metales pesados en sus sedimentos. Esto provoca la selección de microorganismos con potencial de movilizar los metales, los cuales se adaptan a dichas condiciones, formando por ej. biopelículas. En este trabajo se exploraron las interacciones microorganismo - contaminante - fracción arcillosa para optimizar procesos de biolixiviación. Se recolectaron sedimentos de 2 sitios: - Contaminado, Troncos del Talar (TT), y -Control, Dique Roggero (DR). Del contaminado se aislaron comunidades bacterianas autóctonas Fe y S-oxidantes. Estas se incubaron con las fracciones arcillosas extraídas de los sedimentos TT y DR. Por un lado, se analizaron los cambios fisicoquímicos que provocan los *biofilms* en presencia/ausencia de contaminantes. Se identificaron alteraciones en porosidad y tamaño de partícula, destacando un aumento del área superficial de los minerales arcillosos contaminados tras la interacción con S-oxidantes. Por otro lado, dichos *biofilms* se usaron para optimizar la biolixiviación de los sedimentos contaminados a escala laboratorio, probando combinaciones de sustratos. El sistema más eficaz resultó ser la combinación de ambas comunidades bacterianas con S pre-colonizado en medio 2K, logrando la mayor extracción metálica (Zn: 54%, Cu: 60%, Cr: 69%). El escalado a un reactor tipo "air-lift" fue exitoso incrementado la extracción de la mayoría de los metales (Zn: 90%, Cu: 68%, Cr: 44%). Por lo tanto, la utilización de las biopelículas mejoro la movilización de los metales. Además, la geometría del reactor utilizado durante el escalado potencio aún más la eficiencia, confirmando el potencial de esta estrategia para aplicaciones de biorremediación.

Palabras clave: biolixiviación, biopelículas, biorreactor

Introducción

El río Reconquista, considerado el segundo más contaminado de Argentina, constituye un sistema fluvial altamente impactado por descargas industriales, urbanas y agrícolas. Como consecuencia, sus sedimentos acumulan grandes cantidades de materia orgánica y contaminantes tóxicos persistentes, entre ellos metales pesados. Estas condiciones extremas no solo afectan la calidad ambiental y la biodiversidad, sino que también ejercen una fuerte presión selectiva sobre las comunidades microbianas presentes, favoreciendo la proliferación de microorganismos con elevada resistencia y capacidad metabólica (Tufo et al., 2021, Medina et al., 2025).

En este contexto, los sedimentos del río Reconquista se convierten en un reservorio de comunidades microbianas con potencial biotecnológico. Diversos estudios han señalado que, en ambientes contaminados, las bacterias son capaces de colonizar superficies minerales mediante la formación de biopelículas, estrategia que les confiere ventajas adaptativas frente a condiciones adversas (Fomina et al., 2020). En particular, la interacción entre microorganismos, contaminantes y minerales arcillosos genera complejos organo-minerales que pueden modificar tanto las propiedades de los sedimentos como la disponibilidad y movilidad de los contaminantes (Tufo et al.,

2021). Estas interacciones resultan claves para comprender y optimizar procesos de biorremediación.

Dentro de este marco, las comunidades bacterianas oxidantes de hierro (Fe) y azufre (S) han demostrado desempeñar un papel fundamental en procesos de biolixiviación, ya que son capaces de movilizar metales asociados a la matriz mineral. Su aplicación en estrategias de biorremediación ha sido ampliamente documentada (Porzionato et al., 2014, 2016, 2017). Sin embargo, aún persiste un vacío en el conocimiento respecto a cómo estas comunidades interactúan con las fracciones arcillosas de sedimentos altamente contaminados y cómo dichas interacciones inciden en la eficiencia de la extracción de metales pesados.

En este proyecto se plantea estudiar de manera integral las interacciones entre microorganismos, contaminantes y fracciones arcillosas de sedimentos del río Reconquista. Para ello se recolectaron muestras de sedimentos de la zona Troncos del Talar (34° 26' 59,6" S; 58° 35' 45,3" O), considerado sitio contaminado de metales pesados y de la zona del Dique Ingeniero Carlos Francisco Roggero (34° 41' 3,6 S; 58° 51' 17,5 O), considerado sitio control.

A través del enriquecimiento de comunidades microbianas autóctonas, la formación de biopelículas sobre minerales arcillosos y el desarrollo de ensayos de

biolixiviación tanto a escala de laboratorio como en un reactor piloto, se busca comprender los mecanismos microbianos que favorecen la movilidad de metales pesados. De este modo, se pretende aportar conocimientos fundamentales para el diseño de estrategias de biorremediación más eficientes, sostenibles y adaptadas a las condiciones locales.

Objetivos

Estudiar las interacciones entre los microorganismos (biopelículas), los contaminantes y las fracciones arcillosas en los sedimentos degradados de la zona de Troncos del Talar, con el propósito de profundizar en los mecanismos de movilización e inmovilización de contaminantes. Este conocimiento permitirá optimizar los procesos de biorremediación, con un énfasis particular en la biolixiviación de metales pesados en sedimentos contaminados.

Materiales y Métodos

Enriquecimiento de comunidades bacterianas

Se enriquecieron las comunidades bacterianas obtenidas del sedimento contaminado, Troncos del Talar (TT). Para ello se utilizó medio 0K suplementado con azufre (S) elemental (0K+S) para las comunidades azufre-oxidantes; y medio 9K para las comunidades hierro-oxidantes. Se inoculó 1 g de sedimento en matraces

Erlenmeyer estériles de 250 mL con 100 mL de medio 0K+S o 9K, según corresponda, y se incubaron bajo condiciones estériles a 25 °C, agitando continuamente con agitador orbital a 110 rpm. En el caso del medio 0K+S, la incubación se mantuvo hasta alcanzar la máxima acidez (titulación ácido-base con NaOH 0,05M) y el pH mínimo, mientras que en el medio 9K se prolongó hasta la completa oxidación del Fe²⁺ (titulación con KMnO₄ 2.10⁻³M). Para los subcultivos sucesivos (repiques), se transfirieron inóculos de 5 mL a nuevos matraces Erlenmeyer con el mismo medio y bajo las mismas condiciones de incubación previamente descritas. Este procedimiento se repitió en más de seis oportunidades. Finalmente, los cultivos enriquecidos fueron concentrados por filtración utilizando membranas de 0,2 µm en un sistema de filtración Sartorius bajo esterilidad. Las células retenidas fueron resuspendidas en medio mineral 0K sin adición de sustrato (S o Fe²⁺).

Formación de biopelículas

Las fracciones arcillosas empleadas en los ensayos de biopelículas fueron extraídas del sedimento contaminado proveniente del sitio Troncos del Talar y del sedimento control recolectado en Dique Roggero (DR). El procedimiento de extracción de la fracción arcillosa se detalla en Medina et al., 2025.

Para estudiar la formación de biopelículas, se suspendió 1 g de cada tipo de fracción arcillosa, previamente esterilizadas mediante tres pulsos de microondas a máxima potencia, en 50 mL de medio 9K o 0K+S en matraces Erlenmeyer.

Se prepararon cuatro matraces Erlenmeyer replicados en paralelo para cada muestra y se las sometió a baño ultrasónico durante 15 minutos a temperatura ambiente, para asegurar una suspensión homogénea de la fracción arcillosa antes de añadir los microorganismos. Luego, se inocularon con la suspensión celular concentrada correspondiente, hasta lograr una concentración final de aproximadamente 10^6 células·mL⁻¹. También se acondicionaron una serie de matraces Erlenmeyer, sin inocular, como control. Tanto los sistemas control como inoculados se agitaron continuamente utilizando un agitador orbital a 110 rpm.

Con el fin de monitorear el crecimiento bacteriano de cada sistema, se midieron varios parámetros en diversos días. Para ello, luego de que el sistema se dejó reposar para la sedimentación de la arcilla, se tomaron alícuotas de 1 mL del sobrenadante de cada matraz Erlenmeyer. Se midió pH y recuento celular para todos los sistemas, junto con la acidez (a través de la titulación ácido-base con hidróxido de sodio 0,05M) para los sistemas de bacterias azufre-oxidantes y la concentración de Fe²⁺ (a través de la

titulación redox con permanganato de potasio $2 \cdot 10^{-3}$ M) para los sistemas de bacterias hierro-oxidantes. Una vez alcanzada la fase estacionaria, uno de los matraces Erlenmeyer replicados para cada complejo bacteria-arcilla se dejó reposar para la sedimentación de la arcilla. Se descartó el sobrenadante y las arcillas se dividieron en dos porciones: una porción se congeló para posteriores análisis fisicoquímicos, mientras que la otra se transfirió a tubos Eppendorf de 1,5 mL y se preparó para la observación por microscopía electrónica de barrido.

Para los matraces Erlenmeyer restantes, se reemplazó el 80% del medio de cultivo con medio fresco para suministrar sustratos adicionales y permitir un mayor crecimiento bacteriano. Este protocolo se repitió tres veces más para cada sistema (cuatro ciclos en total), incluyendo sus respectivos controles no inoculados. Dicho procedimiento de cambio y recambio de medio de cultivo favoreció las condiciones de estrés para el crecimiento de biopelículas (Tufo et al., 2021).

Análisis Fisicoquímicos

Se midieron las muestras correspondientes al ciclo final de los ensayos de formación de biopelículas y de sus respectivos controles. Se seleccionó el cuarto ciclo, ya que se consideró que en esta etapa se alcanzaba el desarrollo más robusto de biopelículas bacterianas (Tufo et al., 2021).

Para todas las determinaciones analíticas, las muestras fueron secadas al aire y pulverizadas suavemente con un mortero de ágata, a fin de favorecer su homogeneización sin alterar significativamente sus propiedades. Posteriormente, se realizaron las mediciones de espectroscopía por transformada de Fourier (FTIR), tamaño de partícula y caracterización textural, área superficial, estructura porosa y difracción de rayos X (DRX) siguiendo procedimientos análogos a los descritos en Medina et al. (2025).

Ensayos de biolixiviación de metales pesados

Formación de las biopelículas de las comunidades acidófilas nativas

Se resuspendieron inóculos de las comunidades S-Ox y Fe-Ox en medio de cultivo 2K (medio de cultivo mineral con Fe^{2+} como sustrato) con el agregado de S como fuente de e^- . Este cultivo inoculado con ambas comunidades se dejó crecer durante 7 días. Luego por decantación se recuperaron las partículas de S, las cuales fueron colonizadas por biopelículas de las comunidades microbianas. Es a este complejo azufre-biopelícula al que denominamos de aquí en adelante como "S pre-colonizado".

Frascos agitados – escala laboratorio

Se llevaron a cabo ensayos de

biolixiviación a escala de laboratorio en matraces Erlenmeyer de 250 mL (ver figura 1). El objetivo principal fue biolixiviar los metales pesados presentes en los sedimentos contaminados de la zona Troncos del Talar y optimizar el rendimiento de extracción de estos metales. Para ello, se estudiaron cuatro sistemas distintos:

- Sistema 1: Sedimento TT en presencia de bacterias azufre-oxidantes, en medio de cultivo 0K+S.
- Sistema 2: Sedimento TT en presencia de bacterias hierro-oxidantes, en medio de cultivo 2K.
- Sistema 3: Sedimento TT en presencia de bacterias hierro y azufre oxidantes, en medio de cultivo 2K+S.
- Sistema 4: Sedimento TT en presencia de bacterias hierro y azufre oxidantes, en medio de cultivo 2K+S y con agregados de fracción arcillosa de TT.

Cada sistema experimental contó con sus respectivos controles. Todos los ensayos se prepararon para alcanzar un volumen final de 100 mL, incorporando un 5% (p/v) de pulpa de sedimento (equivalente a 5 g de peso seco) y un pH inicial de aproximadamente 1,8 para el medio de cultivo. Además, se agregaron inóculos de los cultivos bacterianos hierro y/o azufre-

oxidantes, de manera tal de llegar a una concentración de 10^7 cel.mL⁻¹ en solución. El azufre elemental (S) se añadió en una relación del 5% respecto al contenido de pulpa. Es importante destacar que el azufre utilizado en los sistemas 1, 3 y 4 fue previamente colonizado con las comunidades bacterianas correspondientes a cada sistema. Lo mismo aplicó para la fracción arcillosa TT empleada en el sistema 4, la cual también fue pre-colonizada. Los ensayos se mantuvieron en agitación continua durante 28 días a 110 rpm, de aquí el nombre de “frascos agitados”.



Figura 1. Ensayos de biolixiviación a escala de laboratorio en matraces Erlenmeyer de 250 mL (frascos agitados).

Reactor *air-lift* modificado – escala piloto Descripción del Reactor y Configuración Experimental

Con el propósito de optimizar el rendimiento de biolixiviación de metales pesados en sedimentos y escalar a escala piloto, se utilizó un reactor tipo *air-lift* modificado. Este reactor se caracterizó por poseer tres entradas de aire periféricas y una central, ubicadas por debajo del

reactor (ver figura 2), lo que permitió el aireado y homogeneización del sistema. Se optó por retirar el tubo de subida (riser), dado que su utilidad se restringe al recirculado en soluciones homogéneas, a diferencia de las suspensiones heterogéneas empleadas en el presente trabajo.

La parte inferior del reactor integraba una placa difusora de gas, la cual se recubrió con lana de vidrio para prevenir el paso de partículas de sedimento y, consecuentemente, evitar el taponamiento de los burbujeadores, al tiempo que aseguraba el paso de las burbujas de aire.



Figura 2. Reactor tipo *air-lift* modificado.

Una vez optimizado el funcionamiento del reactor, se procedió a la ejecución de los ensayos de biolixiviación, utilizando los componentes y condiciones del Sistema 3, previamente identificado como óptimo para la extracción de metales (ver resultados y discusiones).

Ensayo control: Inicialmente, se estableció un control utilizando aproximadamente 3 L

de medio 2K con un pH inicial de ~1,8, un 5% (p/v) de peso seco del sedimento (5% de pulpa) y azufre elemental (<25 μm de diámetro partícula) en una proporción del 5% del peso seco del sedimento utilizado.

Ensayo inoculado: El mismo procedimiento se replicó para el ensayo principal, con la salvedad de que el azufre utilizado fue pre-colonizado con las comunidades hierro y azufre-oxidantes durante una semana previa al comienzo del experimento. Además, se agregaron inóculos de cultivos de bacterias hierro y azufre oxidantes hasta alcanzar una concentración final de 10^7 cel.mL⁻¹ de cada una en solución.

Variables monitoreadas en solución

Con el fin de monitorear el crecimiento bacteriano en solución y analizar cambios fisicoquímicos, se tomaron alícuotas en los primeros días y luego semanalmente para medir: pH, acidez (H^+) y Fe^{2+} (en medio 2K). La concentración de los metales pesados Zn, Cu y Cr se determinó quincenalmente, usando un equipo de espectroscopia de absorción atómica, para así estudiar la lixiviación de metales en el tiempo. El porcentaje de metales lixiviados se calculó normalizando por la concentración inicial total de cada metal presente en un kilogramo del sedimento Troncos del Talar.

Variables monitoreadas en sedimento

En cuanto a las muestras de sedimento, se evaluaron inicialmente y luego del tratamiento, los siguientes parámetros: peso seco, materia orgánica, potencial redox, pH. El contenido total de metales como en el sedimento (en su estado de humedad original) se analizó utilizando un procedimiento estándar de extracción secuencial de metales BCR (Comunidad Europea de Referencia, Comisión de las Comunidades Europeas) (Ure et al., 1993). El contenido de humedad se determinó por gravimetría. Para ello, las muestras húmedas se colocaron en estufa a 80°C durante 24 a 48 h. Una vez secas, se conservaron en un desecador con humedad controlada y, a partir de la diferencia de masa respecto al peso seco, se calculó el % de humedad. Es importante señalar que la temperatura de 80 °C se mantuvo con el fin de evitar alteraciones en las fases minerales arcillosas presentes en los sedimentos, garantizando así la comparabilidad de los resultados con otros estudios realizados por el grupo.

El contenido de materia orgánica se determinó mediante el método de pérdida por ignición. Para ello, las muestras húmedas se colocaron en crisoles de porcelana, registrando su peso inicial. Posteriormente, se secaron en estufa hasta alcanzar peso constante y luego se calcinaron en mufla a 550 °C durante 9 h. Una vez enfriadas a temperatura ambiente en desecador, se registró nuevamente el

peso. La diferencia entre la masa inicial y la masa tras la calcinación permitió estimar la fracción de materia orgánica perdida por volatilización y, a partir de ella, calcular el porcentaje de materia orgánica (%MO). Las determinaciones de pH y ORP se realizaron utilizando electrodos de punta cónica sobre el sedimento húmedo (St. Analysis).

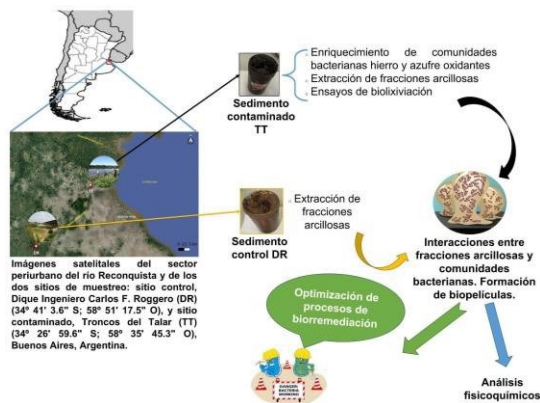


Figura 3. Resumen esquemático de materiales y métodos.

Resultados y Discusión

Biopelículas

Área superficial, estructura porosa y tamaño de partícula

Los resultados se presentan en función de la Tabla 1, comparando cada complejo bacteria-fracción arcillosa con su respectivo control (medio 0K+S para azufre-oxidantes y medio 9K para hierro-oxidantes).

La Tabla 1 muestra que, para la fracción arcillosa TT, las bacterias azufre-oxidantes (S-Ox) inducen un incremento en el área superficial específica, acompañado de un

elevado aumento en el volumen de microporos y un ligero aumento en el volumen de mesoporos, resultando en un incremento del volumen total de poros. Adicionalmente, el tamaño de poro modal permaneció constante y el tamaño de partícula disminuyó sin cambios texturales apreciables.

Por el contrario, en presencia de bacterias hierro-oxidantes (Fe-Ox), se observó una reducción en el área superficial específica, acoplada a una disminución en el volumen de microporos y una reducción sustancial en el volumen de mesoporos, lo que condujo a una considerable disminución del volumen total de poros. Asimismo, el tamaño de poro modal permaneció constante y el tamaño de partícula disminuyó, acompañado de un cambio textural de una fracción de arcilla limosa (control con 0,1% arena; 55% limo; 45% arcilla) a una fracción de arcilla (65% arcilla; 35% limo).

En la fracción arcillosa DR, las bacterias S-Ox no provocaron una alteración considerable del área superficial específica, aunque sí se registró una disminución en los volúmenes de mesoporos y poros totales, junto con un leve aumento en el volumen de microporos. De manera concomitante, se observó una reducción en el tamaño de poro modal, mientras que el tamaño de partícula se mantuvo prácticamente constante, sin cambios texturales apreciables.

Tabla 1. Parámetros de tamaño de partícula, porosidad y área superficial determinados para las fracciones arcillosas aisladas a partir de sedimentos procedentes de Troncos del Talar (TT) y Dique Roggero (DR), correspondientes al ciclo final de los ensayos de formación de biopelículas. Se incluyen tanto las muestras expuestas a comunidades bacterianas como sus respectivos controles (Cont.), especificando entre paréntesis el medio de cultivo utilizado en estos últimos. Los ensayos experimentales contemplaron dos condiciones microbiológicas: por un lado, la inoculación con una comunidad bacteriana azufre-oxidante (S-Ox) y, por otro, con una comunidad hierro-oxidante (Fe-Ox). Los parámetros caracterizados fueron: Área superficial específica (ASE), volumen total de poros (V_{TP}), volumen de mesoporos (V_{mes}), volumen de microporos ($V_{\mu p}$), diámetro promedio de poro (WP) y tamaño de partícula.

Parámetros	Muestras de fracciones arcillosas							
	Cont. TT (0K+S)	TT+S-Ox	Cont. TT (9K)	TT+Fe-Ox	Cont. DR (0K+S)	DR+S-Ox	Cont. DR (9K)	DR+Fe-Ox
ASE ($m^2 \cdot g^{-1}$)	30	70	32	17	83	84	52	46
V_{TP} ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	0,013	0,033	0,109	0,008	0,106	0,04	0,025	0,022
$V_{\mu p}$ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	0,002	0,01	0,005	0,0016	0,010	0,016	0,0001	0,0111
V_{mes} ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	0,011	0,023	0,104	0,006	0,096	0,024	0,025	0,011
W_p (Å)	9	9	9	9	25	9	10	10
Tamaño de partícula (μm)	25%:1.13+-0.02 50%:2.47+-0.05 75%:5.2+-0.2	25%:0.78+-0.01 50%:1.64+-0.03 75%:3.8+-0.1	25%:1.00+-0.02 50%:2.52+-0.04 75%:6.6+-0.1	25%:0.597+-0.002 50%:1.271+-0.006 75%:3.10+-0.02	25%:0.84+-0.03 50%:1.60+-0.08 75%:3.1+-0.2	25%:0.72+-0.02 50%:1.4+-0.1 75%:3.2+-0.2	25%:0.9+-0.2 50%:1.9+-0.3 75%:4.4+-0.7	25%:1.0+-0.3 50%:1.38+-0.08 75%:2.18+-0.05

Por otra parte, las bacterias Fe-Ox indujeron una disminución en el área superficial específica, acompañada de una ligera disminución en el volumen de mesoporos y un aumento sustancial en el volumen de microporos. Esto resultó en una alteración casi nula del volumen total de poros. El tamaño de poro modal permaneció constante y el tamaño de partícula disminuyó, acompañado de un cambio textural de una fracción de arcilla

limosa (control con 0,05% arena; 46% limo; 54% arcilla) a una fracción de arcilla (73% arcilla; 27% limo).

Se observaron cambios en las características superficiales y en el tamaño de partícula de las fracciones arcillosas en interacción con comunidades bacterianas aerobias, en comparación con las muestras control. En particular, la fracción arcillosa de TT inoculada con bacterias azufre oxidantes presentó un aumento

significativo en el volumen de microporos, lo cual pareció contribuir al incremento observado tanto en el volumen total de poros como en el área superficial específica. Este último resultado se corresponde con la disminución observada en el tamaño de partícula.

Por su parte, la presencia de bacterias hierro-oxidantes pareció inducir una disminución considerable en el volumen de mesoporos, contribuyendo así a la reducción del volumen total de poros. Esto podría indicar una reducción en el tamaño de los mesoporos, posiblemente como consecuencia de procesos de compactación inducidos por la actividad bacteriana, lo que derivaría en una disminución del volumen de poro promedio. Este efecto se correlaciona con la disminución observada en el área superficial específica. Asimismo, se registró una reducción en el tamaño de partícula, la cual contradice la tendencia esperada ante una disminución del área superficial. Cabe destacar que el crecimiento de bacterias Fe-Ox conlleva la formación de precipitados de hierro, cuyas partículas pueden influir en la medición del tamaño promedio de partícula.

Se observó que la comunidad bacteriana azufre-oxidante indujo un comportamiento distinto en la fracción arcillosa DR respecto de TT: el volumen total de poros disminuyó, principalmente por la reducción en el volumen de mesoporos, y también se

redujo el tamaño modal de poro. En cuanto al área superficial específica y el tamaño de partícula, estos no mostraron alteraciones significativas. Este comportamiento pone de manifiesto que una misma comunidad bacteriana puede ejercer efectos diferenciados al interactuar fracciones arcillosas que presentan diferente grado de contaminación.

En relación con la acción de las bacterias hierro-oxidantes, tanto en las fracciones arcillosas TT como DR se observó una tendencia similar de disminución en el área superficial específica y en el tamaño de partícula, manteniéndose constante el tamaño modal de poro. No obstante, se evidenciaron diferencias en el comportamiento del volumen total de poros: mientras que en DR este volumen permaneció prácticamente inalterado en comparación con el control, en TT se redujo. En DR, además, se observó un marcado aumento en el volumen de microporos (en contraste con TT, donde este disminuyó) y una leve disminución en el volumen de mesoporos (que en TT fue mucho más pronunciada). Este patrón sugiere una alteración diferencial de Fe-Ox sobre la fracción DR, lo que podría implicar un mecanismo compensatorio entre el aumento del volumen de microporos y la disminución del volumen de mesoporos, manteniéndose así un volumen total de poros relativamente constante.

En conjunto, los resultados obtenidos

evidencian alteraciones en los parámetros superficiales, lo que sugiere que la formación de biopelículas bacterianas sobre fracciones arcillosas induce modificaciones en sus propiedades fisicoquímicas. Se observó que una misma comunidad bacteriana puede producir efectos similares o divergentes según la fracción arcillosa utilizada, diferenciada por su contenido de materia orgánica y metales pesados entre la muestra contaminada (TT) y la muestra control (DR), lo que resalta la influencia de las características fisicoquímicas propias de cada material en la modulación de la interacción bacteria-arcilla (Kostka et al., 1999; Tufo et al., 2021). Asimismo, los resultados indicaron que distintas comunidades bacterianas pueden alterar de manera diferencial un mismo tipo de arcilla (Mitzscherling et al., 2021; Tufo et al., 2021).

Las mencionadas observaciones pueden explicarse por la capacidad de las bacterias para modificar las superficies de las arcillas a través de mecanismos tanto fisicoquímicos como biogeoquímicos. Estos incluyen: la expansión o reducción de poros debido a la contracción o expansión interlaminar de las arcillas por la incorporación de moléculas orgánicas o biopelículas formadas por la actividad bacteriana (Alimova et al., 2006); o la redistribución del sistema poroso causada por la formación de agregados organominerales y estructuras de

biopelículas-minerales, lo que resulta en la creación de nuevas estructuras de poros inter-partículas e intra-agregados (Fomina et al., 2020).

DRX y FTIR

A continuación, se presentan los resultados relevantes para cada muestra, en la que se vieron variaciones a nivel mineral de las fracciones arcillosas DR y TT, tanto en el análisis por FTIR como con DRX, para las muestras control (sin inóculo) frente a las con formación de biopelículas:

- Fracción arcillosa DR con comunidades S-Ox: Se observó un desplazamiento de la señal asociada a la vibración de la unión Si-O correspondiente a la estructura de la montmorillonita de 983 cm^{-1} a 993 cm^{-1} (Funes et al., 2020), en el espectro de IR. Este fenómeno también se observó en el difractograma, en donde la señal correspondiente a la región de esmectita tuvo un corrimiento de $11,1125\text{ \AA}$ en el control, frente a $10,5367\text{ \AA}$ en la muestra con biopelícula.
- Fracción arcillosa DR con comunidades Fe-Ox: En el espectro de IR se observó señal asociada al estiramiento Si-O, Si-O-Al correspondiente a la estructura de la caolinita (Jozanikohan & Abarghooei, 2022), para la fracción

arcillosa control (sin inocular), pero no para la que contenía biopelícula. En correlación, en el difractograma correspondiente a la muestra control, se observó un pico en 3,5793 Å asociado a caolinita, mientras que, en la muestra con biopelícula, esta señal fue muy baja, del orden del ruido del instrumento.

- Fracción arcillosa TT con comunidad S-Ox: El espectro de IR no aparentó mostrar diferencias significativas entre el control y la muestra con biopelícula, pero si en el difractograma. En particular, la pirofilita es un mineral que resiste altas temperaturas, al calcinar las muestras, se observó una señal típica de este mineral en 7,1224 Å de la muestra control, pero no así para la muestra con biopelícula.
- Fracción arcillosa TT con comunidad Fe-Ox: En el espectro de IR, se observó un desplazamiento de la señal asociada a la vibración de la unión Al-O-Al correspondiente a la estructura de la esmectita de 508 cm^{-1} a 499 cm^{-1} (Funes et al., 2020). Aunque en el difractograma la señal asociada a la esmectita en alrededor de 7,5 Å no tuvo un desplazamiento apreciable entre la muestra control y la inoculada, si lo presentó para la intensidad de la señal, siendo de 624 cts para el control y 1160 cts

para la muestra con biopelícula.

Los resultados presentados evidencian cómo las comunidades bacterianas en las biopelículas ejercieron acción sobre los minerales, pudiendo generar alteraciones estructurales al producir desplazamientos de las señales o incluso degradarlos, al disminuir la intensidad de la señal.

Ensayos de biolixiviación. Frascos agitados – escala laboratorio

Metales biolixiviados

En la figura 4 se presentan los porcentajes de metales lixiviados (Zn, Cu y Cr) en cada sistema, luego de finalizados los ensayos, es decir, a los 28 días. En líneas generales se observan porcentajes de metales lixiviados similares entre las muestras provenientes de los ensayos inoculados y los controles sin inocular. En la mayoría de los casos, los controles sin sustratos (medio 0K sin Fe(II) y S) difirieron de estos, aunque por ejemplo en el sistema 4 esto no ocurrió (en ese caso se agregó inicialmente 0,5 mL de H₂SO₄ 1:10, ya que el pH había subido más de 4 y podía dificultar el crecimiento bacteriano).

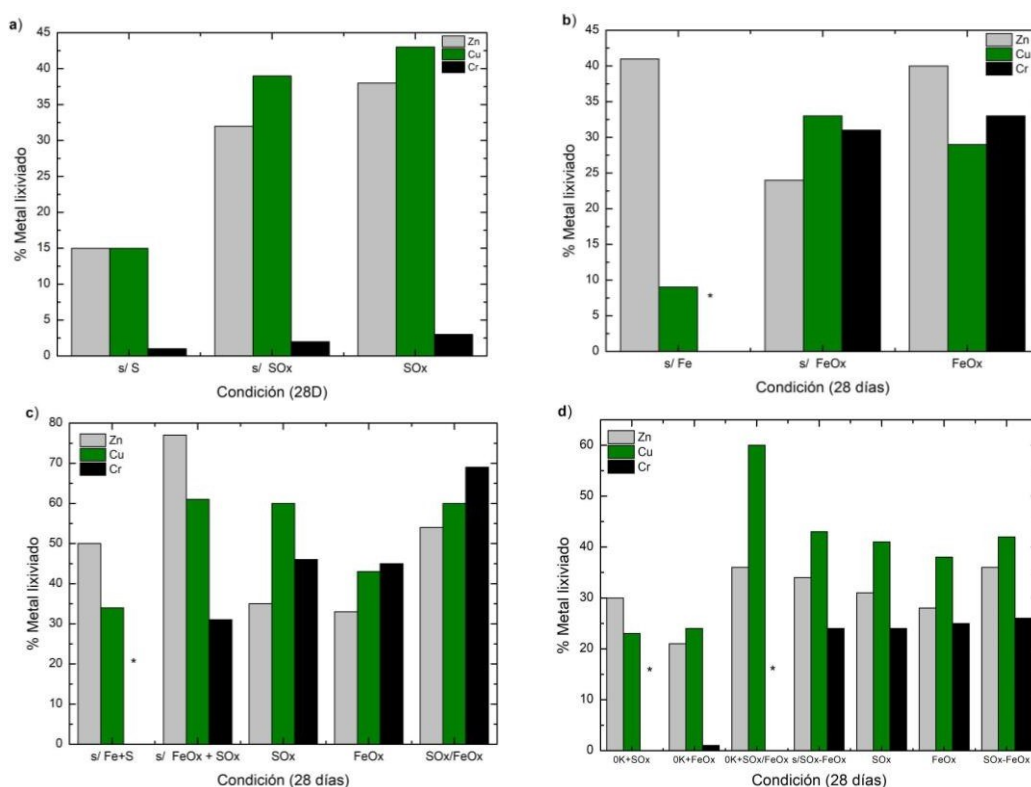


Figura 4. Porcentaje (%) de Zn, Cu y Cr biolixiviados en solución al finalizar los experimentos en frascos agitados (28 días) vs. las condiciones experimentales correspondientes a cada sistema (controles y ensayos principales), las figuras corresponden a: (a) Sistema 1, (b) Sistema 2, (c) Sistema 3 y (d) Sistema 4. Nomenclaturas: s/ = sin; S = sustrato azufre elemental; Fe = sustrato hierro (II); SOx = inoculado con comunidad bacteriana azufre-oxidante; FeOx = inoculado con comunidad bacteriana hierro-oxidante; OK = medio de cultivo OK, sin presencia de sustratos. SOx-FeOx = inoculado con comunidades hierro y azufre-oxidantes. * Sin disponibilidad de muestra para realizar la medida del metal Cr. Las nomenclaturas SOx, FeOx o SOx-FeOx, cuando se presentan de forma aislada, corresponden a los ensayos principales de cada sistema, el resto son sus respectivos controles. Cabe aclarar que los % de metales extraídos fueron normalizados por la cantidad total inicial de cada metal presente en un kilogramo de sedimento de la zona Troncos del Talar.

En cuanto al sistema que mayor % de metales lixividados presentó para todos los metales, fue el sistema 3. En este, el control sin inocular (s/ Fe-Ox+S-Ox) lixivió un 77% de Zn y 61% de Cu, mientras que

el ensayo inoculado con las comunidades hierro y azufre oxidantes (S-Ox/Fe-Ox) alcanzó un 69% de Cr.

En líneas generales, se observaron porcentajes de metales lixividados similares

entre las muestras provenientes de los ensayos inoculados y los controles sin inocular. Siendo un punto de gran interés, ya que sugiere la posibilidad de obtener rendimientos de lixiviación comparables sin la necesidad de una inoculación exógena. No obstante, es crucial considerar que la viabilidad del proceso podría estar condicionada por el potencial de neutralización del sedimento.

Se logró comparar el porcentaje de metales lixiviados entre los distintos sistemas, siendo el 3 el que permitió lixiviar la mayor cantidad de los metales estudiados. Este sistema se caracterizó por favorecer el crecimiento de ambas comunidades bacterianas (hierro y azufre-oxidantes) y por el uso de azufre elemental pre-colonizado desde el inicio. Lo mencionado concuerda con estudios previos que demuestran cómo la sinergia entre comunidades bacterianas favorece el proceso de lixiviado, ya que permite la complementariedad de funciones, una mayor capacidad metabólica, resistencia y estabilidad en un entorno contaminado (Álvarez et al. 2017). Además, el uso de S pre-colonizado, pudo haber favorecido la adhesión bacteriana inicial y la formación de estructuras biopelícula-mineral. Allí se facilita la cooperación entre comunidades bacterianas al proporcionar un microambiente protegido y estructurado que mejora la transferencia de nutrientes, la resistencia a tóxicos y la estabilidad del

proceso, optimizando el acceso de los microorganismos al sustrato y la eficacia de la biolixiviación de metales (Álvarez et al. 2017; Liu et al. 2008; Fomina & Skorochood, 2020; Porzionato, Tufo, Candal, & Curutchet, 2016).

Cabe aclarar que el sistema 4 (similar al sistema 3, pero con agregado de fracción arcillosa TT) también obtuvo porcentajes favorables de metales lixiviados, pero su implementación demanda mayor uso de recursos y tiempo. La extracción de fracciones arcillosas requiere un elevado consumo de agua. La posterior evaporación o separación centrífuga de esta agua implica la necesidad de equipamiento especializado y gasto energético. Además, el proceso conlleva un considerable esfuerzo durante el tamizado y una prolongada inversión de tiempo debido a los bajos rendimientos y la necesidad de operaciones repetitivas. Por estas razones y dado que los porcentajes de lixiviados son comparables entre ambos sistemas, el Sistema 3 fue seleccionado como la opción óptima para su escalado a un reactor de laboratorio.

Reactor *air-lift* modificado – escala piloto

Con el objetivo de evaluar el porcentaje de metales biolixiviados de los sedimentos se reportó a lo largo de la experiencia la concentración de Zn, Cu y Cr en solución (figura 5). En la misma se observó que a lo largo de los días el porcentaje de metales

biolixiviados aumentó, aunque no linealmente y para algunos metales como Zn en el control y Cu en el ensayo inoculado, el porcentaje disminuyó hacia el final de la experiencia. Además, se obtuvo que el ensayo inoculado extrajo mayor cantidad de metales en solución frente al control, en particular los máximos porcentajes fueron de Zn: 79% control y 90% inoculado; Cu: 25% control y 68% inoculado; Cr: 18% control y 44% inoculado.

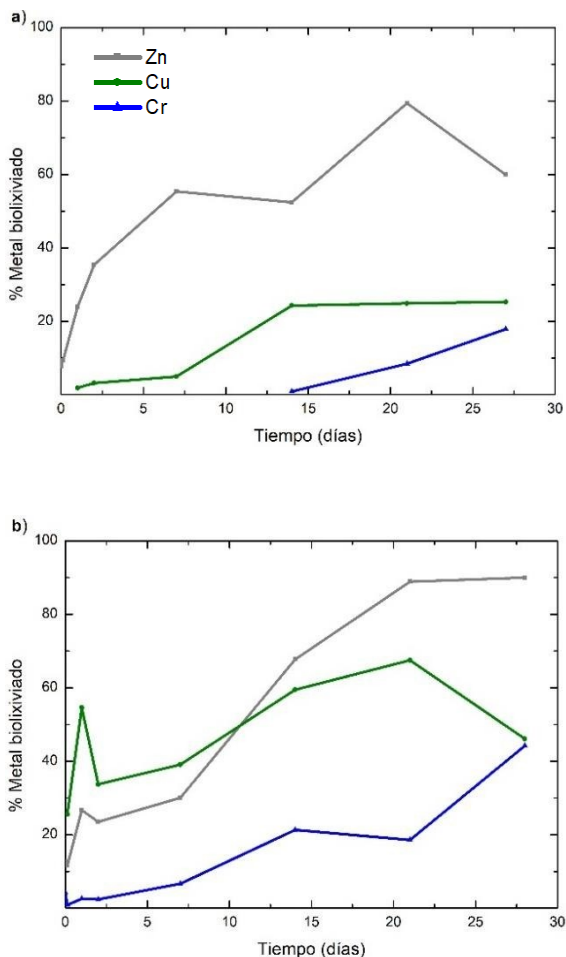


Figura 5. Porcentaje (%) de Zn, Cu y Cr biolixiviados en solución en función del tiempo (días), para los ensayos llevados a

cabo en el biorreactor a escala piloto. La figura **a)** representa al sistema control, es decir, sin inocular, mientras que la figura **b)** al sistema inoculado. Cabe aclarar que los % de metales extraídos fueron normalizados por la cantidad total inicial de cada metal presente en un kilogramo de sedimento de la zona Troncos del Talar.

Los resultados evidencian que se logró extraer metales del sedimento contaminado con un mayor porcentaje que los óptimos obtenidos en los ensayos en frascos agitados (Sistema 3, Zn: 54% ; Cu:60% y Cr: 69%), a excepción del Cr. A pesar de que se utilizaron los mismos componentes que en el Sistema 3 de frascos agitados, la geometría del reactor cambió considerablemente. Se empleó un sistema de aireación continua, lo que permitió una mayor oxigenación y una homogeneización vertical más eficiente. Esta condición pudo influir en el crecimiento bacteriano, en su actividad metabólica y en el transporte de los componentes, favoreciendo en particular la disponibilidad de las partículas de sedimento para interactuar con el medio (Hubau et al., 2020; Zagury et al., 2001). Por lo mencionado, las variables indicadas favorecieron el crecimiento bacteriano. Además, la presencia de un sustrato pre-colonizado no sólo intensificó la actividad bacteriana sobre la superficie, sino que también facilitó la integración de células

planctónicas en la formación de biopelículas. Es particularmente relevante cómo la pre-colonización de superficies minerales por bacterias oxidantes de hierro puede potenciar la adhesión de otras especies bacterianas, tales como las oxidantes de azufre. Este fenómeno se explica por la capacidad del *biofilm* ya establecido para crear un microambiente favorable, el cual puede liberar compuestos de azufre inorgánicos reducidos. Estos compuestos actúan como quimioatrayentes, promoviendo la quimiotaxis y, en consecuencia, acelerando la adhesión de bacterias lixiviantes especializadas en la oxidación de azufre (Bellenberg et al., 2014; Vera et al., 2013).

Dichos fenómenos de interacción entre bacterias, sustratos y el sedimento son fundamentales para la biolixiviación de metales. La acidificación progresiva del medio, resultado de la actividad bacteriana, facilita la solubilización de los metales (Cappuyens et al., 2008; Zhang et al., 2018) y promueve la oxidación y/o degradación de la matriz (minerales y materia orgánica) acompañante de los metales presentes en el sedimento.

Conclusiones

La formación de biopelículas con comunidades bacterianas oxidantes de Fe y S, extraídas del sedimento TT, produjeron modificaciones en los

parámetros superficiales y en el tamaño de partícula de las fracciones arcillosas TT y DR. Asimismo, los análisis por FTIR y DRX revelaron alteraciones leves en los minerales que las componen, evidenciando la acción directa de las comunidades bacterianas, particularmente a través de la formación de biopelículas. Estos resultados resultan alentadores para la optimización de procesos de biorremediación de metales pesados, aprovechando el potencial de las biopelículas formadas por las comunidades en estudio.

Los ensayos de biolixiviación realizados en frascos agitados permitieron identificar el sistema más eficiente para su posterior escalado. El sistema 3 —que combinó ambas comunidades bacterianas y medio 2K con sustrato de S precolonizado para favorecer la formación de biopelículas— fue seleccionado y posteriormente evaluado en un reactor piloto tipo *air-lift* modificado. En esta etapa se alcanzaron mayores porcentajes de remoción de Zn y Cu en comparación con la escala de laboratorio.

En conjunto, los resultados destacan la relevancia de las biopelículas y la sinergia entre ambas comunidades bacterianas para optimizar la biolixiviación de metales pesados. Además, la geometría del reactor empleado durante el escalado potenció la eficiencia del proceso, confirmando el valor de esta estrategia para futuras aplicaciones

en biorremediación.

Referencias Bibliográficas

- Alimova, A., Roberts, M., Katz, A., Rudolph, E., Steiner, J. C., Alfano, R. R., & Gottlieb, P. (2006). Effects of smectite clay on biofilm formation by microorganisms. *Biofilms*, 3(01). <https://doi.org/10.1017/s1479050507002128>
- Bellenberg, S., Díaz, M., Noël, N., Sand, W., Poetsch, A., Guiliani, N., & Vera, M. (2014). Biofilm formation, communication and interactions of leaching bacteria during colonization of pyrite and sulfur surfaces. *Research in Microbiology*, 165(9), 773–781. <https://doi.org/10.1016/j.resmic.2014.08.006>
- Cappuyns, V., & Swennen, R. (2008). The application of pHstat leaching tests to assess the pH-dependent release of trace metals from soils, sediments and waste materials. *Journal of Hazardous Materials*, 158(1), 185–195.
- Fomina, M., & Skorochod, I. (2020). Microbial interaction with clay minerals and its environmental and biotechnological implications. *Minerals*, 10(10), 861. <https://doi.org/10.3390/min10100861>
- Funes, I. G. A., Peralta, M. E., Pettinari, G. R., Carlos, L., & Parolo, M. E. (2020). Facile modification of montmorillonite by intercalation and grafting: The study of the binding mechanisms of a quaternary alkylammonium surfactant. *Applied Clay Science*, 195, 105738. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105738>
- Jozanikohan, G., & Abarghoeei, M. N. (2022). The Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis for the clay mineralogy studies in a clastic reservoir. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 12, 2093–2106. <https://doi.org/10.1007/s13202-021-01449-y>
- Kostka, J. E., Wu, J., Nealson, K. H., & Stucki, J. W. (1999). The impact of structural Fe(III) reduction by bacteria on the surface chemistry of smectite clay minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(22), 3705–3713. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00199-4](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00199-4)
- Medina, M. L., Tufo, A. E., Grimolizzi, M. C., Prados, M. B., Ramos, C. P., & Curutchet, G. A. (2025). Impact of organic matter and inorganic contaminants on physicochemical characteristics in riverine sediments. *Journal of Soils*

- and *Sediments*.
<https://doi.org/10.1007/s11368-025-04092-w>
- Hubau, A., Minier, M., Chagnes, A., Jouliau, C., Silvente, C., & Guezennec, A.-G. (2020). Recovery of metals in a double-stage continuous bioreactor for acidic bioleaching of printed circuit boards (PCBs). *Separation and Purification Technology*, 238, 116481.
- Mitzscherling, J., Genderjahn, S., Schleicher, A. M., Bartholomäus, A., Kallmeyer, J., & Wagner, D. (2021). Clay-associated microbial communities and their relevance for a nuclear waste repository in the Opalinus Clay rock formation. *MicrobiologyOpen*, 10(5), e1370. <https://doi.org/10.1002/mbo3.1370>
- Porzionato, N., Candal, R., & Curutchet, G. A. (2014). Biolixiviación de metales de sedimentos anaeróbicos del Río Reconquista (Argentina) como estrategia potencial de remediación. In *Proceedings del 4th International Symposium on Environmental Biotechnology and Engineering*.
- Porzionato, N., Tufo, A., Candal, R., & Curutchet, G. (2016). Metal bioleaching from anaerobic sediments from Reconquista River basin (Argentina) as a potential remediation strategy. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(33), 25561–25570. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6717-y>
- Tufo, A. E., Porzionato, N. F., & Curutchet, G. (2017). Effects of pollution and bioleaching process on the mineral composition and texture of contaminated sediments of the Reconquista River, Argentina. *Environmental Science and Pollution Research*. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0484-2>
- Tufo, A. E., Vázquez, S., Porzionato, N. F., Grimolizzi, M. C., Prados, M. B., Sica, M., & Curutchet, G. (2021). Contamination alters the physicochemical and textural characteristics of clays in the sediments of the peri-urban Reconquista River, affecting the associated indigenous microorganisms. *Minerals*, 11(3), 242. <https://doi.org/10.3390/min11030242>
- Ure, A. M., Quevauviller, P. H., Muntau, H., & Griepink, B. (1993). Speciation of heavy metals in soils and sediments: An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken

under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 51(1–4), 135–151.
<https://doi.org/10.1080/03067319308027619>

Vera, M., Schippers, A., & Sand, W. (2013). Progress in bioleaching: Fundamentals and mechanisms of bacterial metal sulfide oxidation—part A. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 97(17), 7543–7553.
<https://doi.org/10.1007/s00253-013-4954-2>

Zagury, G. J., Narasiah, K. S., & Tyagi, R. D. (2001). Bioleaching of metal-contaminated soil in semicontinuous reactor. *Journal of Environmental Engineering*, 127(9), 812–819.
[https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(2001\)127:9\(812\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(2001)127:9(812))

Zhang, Y., Zhang, H., Zhang, Z., Liu, C., Sun, C., Zhang, W., & Marhaba, T. (2018). pH effect on heavy metal release from a polluted sediment. *Journal of Chemistry*, 2018, 7597640.
<https://doi.org/10.1155/2018/7597640>.

27.- Ciencia, tecnología e innovación

Síntesis y análisis cinético de la obtención de ácido levulínico a partir de bagazo de caña de azúcar de la provincia de Tucumán a escala laboratorio

Autor: Barros, Mariana Marcela; marianabarrios02@gmail.com

Co-autor(es): Aráoz, M. Emilse; Machín Ferrero, Lucas M.

Orientadora: Robles, Norma Lis nrobles@herrera.unt.edu.ar

Universidad Nacional de Tucumán/ Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología

Resumen

Con el objetivo de promover el aprovechamiento integral de la biomasa lignocelulósica residual generada por industrias locales, se estudió la obtención de ácido levulínico –un químico plataforma de alto valor– mediante reacciones de hidrólisis ácida de bagazo de caña de azúcar proveniente de ingenios de la provincia de Tucumán.

Las reacciones se llevaron a cabo a escala laboratorio, controlando parámetros clave como la concentración de catalizador ácido, la relación sólido-líquido y la temperatura, con el fin de alcanzar los mayores rendimientos. La concentración de ácido levulínico y de glucosa a distintos tiempos de reacción se verificó a través de espectroscopía UV-visible, utilizando estándares de concentración conocida. A partir de los datos experimentales se estudió la cinética de las reacciones involucradas, ajustando un modelo teórico que responde adecuadamente a los datos obtenidos. Los rendimientos alcanzados se compararon con los informados para otras biomásas lignocelulósicas en condiciones similares.

Teniendo en cuenta la potencial aplicación de este proceso en un contexto industrial, se seleccionaron condiciones operativas compatibles con las instalaciones de un ingenio azucarero: relación sólido-líquido 1:15, una concentración de H_2SO_4 1 M, temperatura de 100°C, y tiempo de reacción de 30 minutos. Bajo estas condiciones, se observan rendimientos de ácido levulínico alrededor del 80%. La implementación de esta ruta ampliaría la cartera de productos de la actividad azucarera, contribuyendo a la economía circular en el marco de las biorrefinerías.

Palabras clave: biorrefinería, químicos finos, cinética

Introducción

La variedad de productos derivados del carbono, empleados como combustibles y en la fabricación de polímeros para múltiples industrias (farmacéutica, automotriz, electrónica, textil, entre otras), deriva en un consumo intensivo de fuentes de carbono no renovables, como el petróleo y el gas natural. Al mismo tiempo, el crecimiento de la población y la necesidad de generar productos innovadores aceleran aún más el agotamiento de estos recursos. En este contexto surge el concepto de *biorrefinería* - en analogía a las refinerías de petróleo - el cual refiere a una variedad de estructuras productivas integradas con el objetivo de producir compuestos químicos, alimentos, biocombustibles, biomateriales y energía, utilizando la biomasa como materia prima.¹ En la provincia de Tucumán, los ingenios azucareros desempeñan un papel central en el desarrollo industrial, siendo el azúcar de mesa, el bioetanol y, en algunos casos, la cogeneración de energía, los productos mayoritarios de esta actividad. En el proceso de extracción del jugo de la caña, se genera un residuo fibroso (bagazo),

destinado principalmente para la generación de energía eléctrica a través de su combustión. No obstante, por tratarse de un material lignocelulósico, el bagazo tiene además el potencial de ser aprovechado para la obtención de una variedad de productos químicos de alto valor agregado. La biomasa lignocelulósica está formada principalmente por celulosa, hemicelulosa y lignina (ver Fig.1). La celulosa es un polímero de glucosa (glucano), en tanto que la hemicelulosa es un heteropolisacárido, formado por azúcares de 5 carbonos (mayormente xilosa y arabinosa), de 6 carbonos (glucosa, galactosa y manosa) y ácidos carboxílicos. La lignina es un polímero complejo que actúa a modo de unión entre las fibras de hemicelulosa y celulosa. La ruptura de estos polímeros complejos para su degradación a los monómeros que los constituyen se puede realizar a través de métodos físicos, químicos y biológicos.² Cuando esta biomasa se somete a hidrólisis ácida, ocurren reacciones en serie y en paralelo, generando diversos productos, entre los que se destaca el **ácido levulínico (AL)**. En cuanto a la lignina, una fracción se disuelve y otra permanece insoluble.³

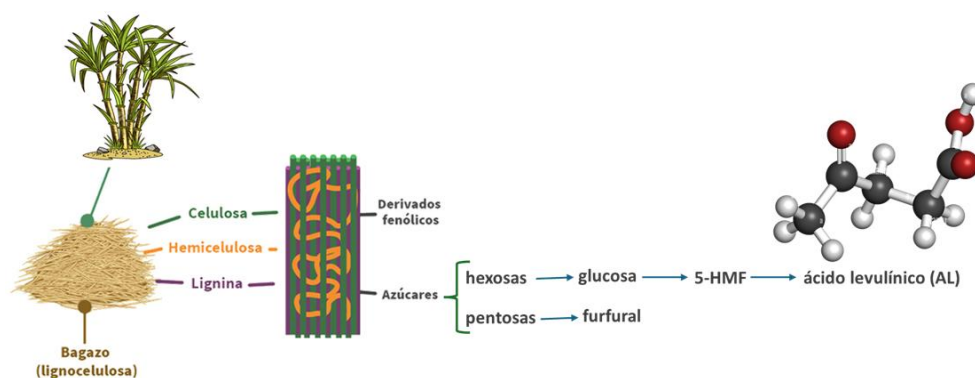


Fig. 1. Esquema simplificado de la biorrefinería de caña de azúcar.

El AL es un químico de interés en diferentes industrias (petrolera, farmacéutica, alimenticia, agrícola y cosmética) y posee gran potencial para la producción de plásticos y otros derivados. Debido a la presencia de los grupos funcionales metil, metileno, carbonilo y carboxilo (ver Fig. 2) es un compuesto susceptible de experimentar diversas transformaciones químicas. Por ejemplo, la hidrogenación del grupo carbonilo para obtener γ -valerolactona (GVL), reacciones de condensación para la producción de hidrocarburos de la gama de combustibles de aviación, esterificaciones para obtener levulinatos y oxidaciones para obtener ácidos dicarboxílicos, fundamentales para la industria de polímeros.⁴

AL es prometedor, además, para la producción metiltetranhidrofurano (MTHF), 5-hidroxi metilfurfural (5-HMF), levulinato de etilo, ácido succínico, 2-pentanol, 2-butanol, entre otros compuestos.

Existen dos vías de producción de AL: a través de reacciones de hidrólisis mediadas por catalizadores ácidos (vía química) y a través de fermentaciones (vía biológica), utilizando como sustrato glucosa, fructosa, sacarosa y xilosa, que pueden obtenerse a partir de residuos agroindustriales tales como bagazo de caña de azúcar, residuo de maíz y de arroz, entre otros.⁵ A nivel mundial, GF Biochemical Ltd (Italia) es el principal productor de AL derivado de residuos de caña de azúcar y de maíz.⁶

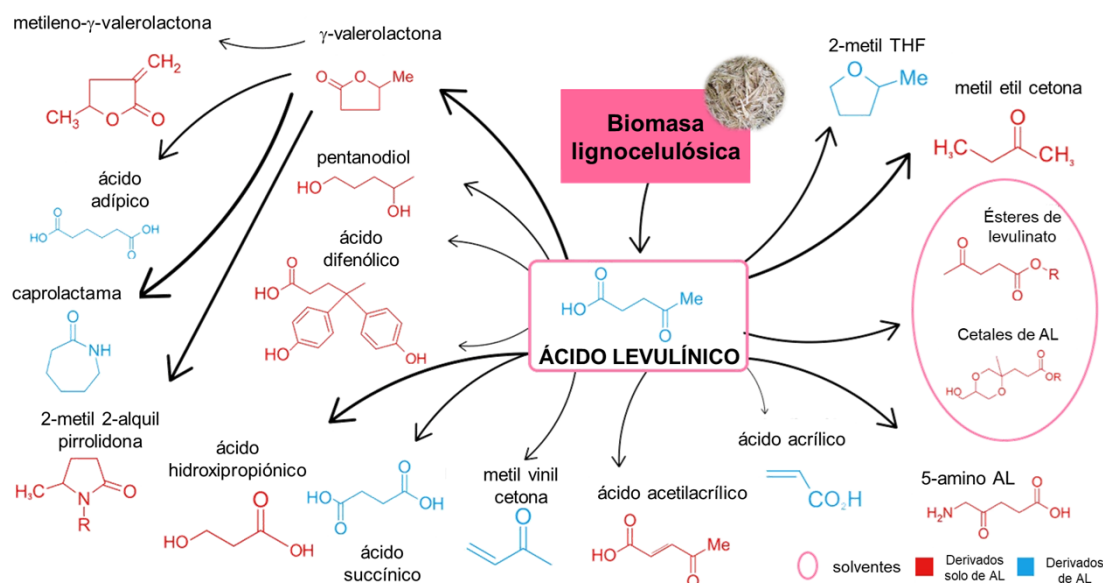


Fig. 2. AL es un precursor de numerosos compuestos químicos de interés industrial.

En este trabajo se llevó a cabo el estudio de la obtención de AL mediante hidrólisis ácida del bagazo de caña de azúcar proveniente de la provincia de Tucumán. El estudio regional de la cinética de la producción de AL es de

interés al emplear una fuente de carbono renovable cuya composición varía de acuerdo con las condiciones del clima, la composición del suelo, variedad de la caña de azúcar, entre otros, lo que dificulta el uso

de datos reportados para bagazo proveniente de otras regiones. Al mismo tiempo, se busca su implementación bajo condiciones de operación que sean fácilmente asequibles en las instalaciones de un ingenio azucarero.

El estudio cinético de la reacción constituye una herramienta fundamental para comprender los mecanismos involucrados y cuantificar la influencia de las variables operativas sobre el desempeño del proceso. Esta información no solo permite optimizar condiciones experimentales y maximizar rendimientos a escala laboratorio, sino que además proporciona las bases necesarias para el desarrollo de modelos predictivos, facilitando el escalamiento y la posterior implementación industrial de la tecnología en contextos reales.

Objetivos

- Realizar el estudio cinético a escala laboratorio para la obtención de AL a partir de la hidrólisis ácida de bagazo de caña de azúcar proveniente de un ingenio tucumano.
- Proponer un modelo cinético que ajuste a los datos obtenidos experimentalmente.

Materiales y Métodos

Hidrólisis ácida de bagazo

La materia prima utilizada (bagazo de caña de azúcar) proviene de un ingenio de la provincia de Tucumán. Conforme a la literatura, el contenido porcentual de hemicelulosa, celulosa y lignina es de

aproximadamente 26,2 %, 42,7 %, y 23,6 %, respectivamente.²

33,3 g de bagazo finamente molido se colocaron en un balón de tres bocas junto a 372,8 mL de agua destilada. La mezcla se calentó a reflujo hasta 100 °C, temperatura a la cual se agregaron 127,2 mL de una solución de ácido sulfúrico para alcanzar una concentración final de 1 M con una relación sólido:líquido de 1:15. En la Fig. 3 se muestra el módulo experimental de hidrólisis ácida de bagazo.

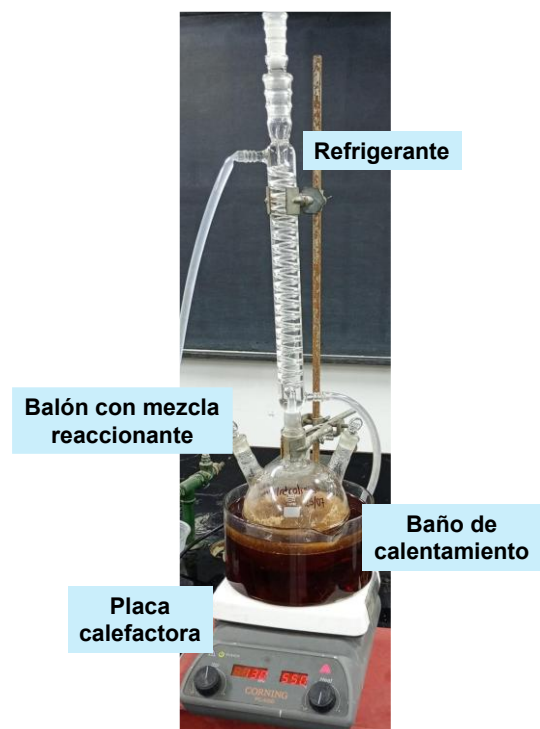


Fig. 3. Módulo experimental de hidrólisis ácida de bagazo.

El tiempo de reacción se contabilizó a partir del agregado del catalizador ácido. Durante los primeros minutos de reacción se extrajeron muestras a intervalos de tiempo cortos (2 a 3 min); posteriormente, a intervalos de tiempo mayores (5 a 10 min).

Luego de cada extracción, las muestras se recibieron en un baño de hielo y se almacenaron para la posterior cuantificación de los productos. Al cabo de 50 min, la reacción se detuvo.

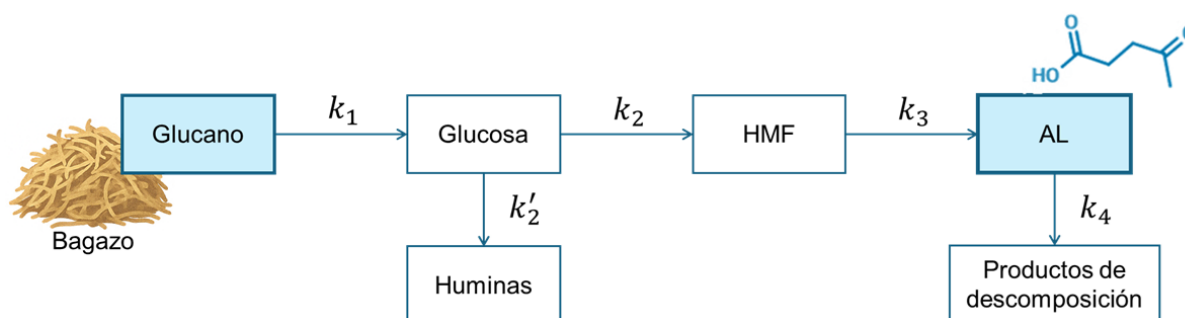
Cuantificación del AL obtenido

La concentración de AL se determinó a través de espectroscopía UV-visible utilizando un espectrofotómetro Beckman DU 7500 a una longitud de onda de 313 nm, donde AL registra un máximo de absorbancia, mediante una curva patrón de concentraciones conocidas de AL. El desplazamiento batocrómico de la señal de mayor intensidad en la región del espectro

analizado respecto de la reportada en la literatura⁷ se debe a la influencia de la polaridad del medio.

Modelo cinético propuesto

El Esquema 1 presenta el modelo cinético propuesto para la obtención de AL derivado de bagazo regional, el cual consiste en cinéticas de primer orden para cada una de las etapas. Este modelo considera lo reportado por Girisuta *et al.* (2013) para hidrólisis ácida de bagazo azucarero proveniente de Brasil.³ La celulosa del bagazo se despolimeriza para formar glucosa, que se convierte en 5-hidroximetilfurfural (5-HMF) y luego, en



Esquema 1. Modelo cinético propuesto para la producción de FU a partir de bagazo de caña de azúcar

presencia de ácido, genera AL y ácido fórmico en relación 1:1. Los azúcares C6 provenientes de la hemicelulosa se transforman de manera idéntica, sin embargo, su proporción es despreciable con relación a los provenientes de la celulosa, por lo que no se tendrán en cuenta en este modelo.³ Paralelamente, los azúcares C5 se degradan a furfural. El AL es moderadamente estable en agua, pero

puede descomponerse en presencia de altas concentraciones de ácido y altas temperaturas (ver Esquema 1). Además, simultáneamente, la glucosa puede descomponerse en un material insoluble no deseado que, junto a la lignina, forman un residuo sólido oscuro conocido como huminas.

Resultados y Discusión

Se proponen reacciones irreversibles en serie y en paralelo con un enfoque de pseudo primer orden siguiendo la bibliografía mencionada.

Para obtener un modelo matemático que represente la cinética planteada, se particulariza el balance de materia en un reactor discontinuo para cada una de las especies involucradas en la reacción. El resultado consiste en un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias lineales (Ecuaciones 1 – 4):

$$\frac{dC_{CEL}}{dt} = -k_1 \cdot C_{CEL} \quad (1)$$

$$\frac{dC_{GLC}}{dt} = k_1 \cdot C_{CEL} - k_2 \cdot C_{GLC} - k'_2 \cdot C_{GLC} \quad (2)$$

$$\frac{dC_{HMF}}{dt} = k_2 \cdot C_{GLC} - k_3 \cdot C_{HMF} \quad (3)$$

$$\frac{dC_{AL}}{dt} = k_3 \cdot C_{HMF} - k_4 \cdot C_{AL} \quad (4)$$

Su resolución requiere implementar condiciones de borde, para lo cual se consideran en un tiempo inicial cero ($t = 0$) las siguientes concentraciones iniciales:

$$C_{CEL}^0 = C_0$$

$$C_{GLC}^0 = 0$$

$$C_{HMF}^0 = 0$$

$$C_{LA}^0 = 0$$

Donde:

C_{CEL}^0 = Concentración inicial de celulosa en el bagazo regional [moles/litro].

C_{GLC}^0 = Concentración inicial de glucosa [moles/litro].

C_{HMF}^0 = Concentración inicial de 5-HMF [moles/litro].

C_{AL}^0 = Concentración inicial de ácido levulínico [moles/litro].

k_1, k_2, k'_2, k_3, k_4 = Constantes específicas de velocidad de reacción.

Se calcula la concentración inicial de celulosa a partir de la composición reportada en el bagazo tucumano en presencia de un medio ácido^{2,8,9}, la masa inicial de materia prima y el volumen de la solución en el reactor, resultando $C_0 = 0,262 \text{ mol/L}$.

Las constantes específicas de velocidad de reacción dependen de la temperatura de la reacción y de la concentración de ácido utilizada.

Con el fin de encontrar una expresión que describa la concentración de AL en función del tiempo de reacción, se procede a resolver el sistema de ecuaciones diferenciales mediante la aplicación de la Transformada de Laplace. Se traslada el sistema desde el dominio temporal al dominio complejo (o de Laplace), transformando las ecuaciones diferenciales en ecuaciones algebraicas, cuya resolución resulta más simple. A continuación, se recurre al procedimiento de expansión en fracciones simples -o método de Heaviside- para facilitar la obtención de la transformada inversa, y esta última se obtiene utilizando tablas de transformadas, retornando al dominio temporal y consiguiendo así la expresión analítica de la concentración de AL como función del tiempo que se muestra en la Ecuación (5).

En la Fig. 4 se presentan los resultados obtenidos: se grafica la concentración de AL en función del tiempo de reacción para las doce muestras analizadas (♦) junto al ajuste del modelo encontrado mediante la herramienta Solver de Excel (-).

La concentración de AL alcanzó los 0,2 mol/L luego de 20 min de reacción, valor que se corresponde con lo informado

previamente para la hidrólisis de celulosa con solución de ácido sulfúrico de concentración 1 M.¹⁰ Teniendo en cuenta los valores máximos de concentración de AL obtenidos y la concentración inicial de celulosa en el bagazo, se alcanzaron rendimientos de AL de ~80 % (g_{AL}/g_{celulosa}).

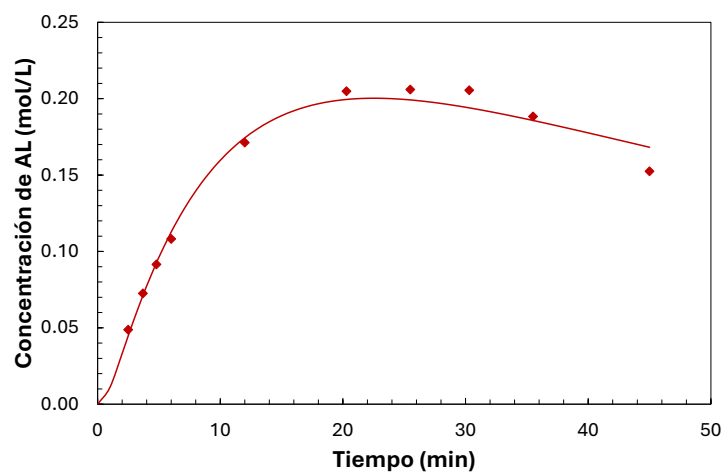


Fig. 4. Concentración de AL en función del tiempo: (♦) valores experimentales; (-) curva obtenida a partir del modelo cinético.

$$C_{LA}(t) = \frac{k_1 k_2 k_3 C_0}{(k_2 + k'_2) - k_1} e^{-k_4 t} \left[\frac{1}{k_3 - k_1} \left(\frac{e^{(k_4 - k_1)t} - 1}{k_4 - k_1} - \frac{e^{(k_4 - k_3)t} - 1}{k_4 - k_3} \right) - \frac{1}{k_3 - (k_2 + k'_2)} \left(\frac{e^{(k_4 - (k_2 + k'_2))t} - 1}{k_4 - (k_2 + k'_2)} - \frac{e^{(k_4 - k_3)t} - 1}{k_4 - k_3} \right) \right] \quad (5)$$

Se obtuvieron valores preliminares de las constantes específicas de velocidad que ajustan al modelo planteado:

$$k_1 = 0.116074 \text{ min}^{-1}$$

$$k_2 = 1.288377 \text{ min}^{-1}$$

$$k'_2 = 0.000997 \text{ min}^{-1}$$

$$k_3 = 10.821366 \text{ min}^{-1}$$

$$k_4 = 0.012303 \text{ min}^{-1}$$

Estos valores son constantes para todo el experimento al mantener la mezcla

reaccionante en ebullición (temperatura constante) y extraer volúmenes de muestras inferiores a los 5 mL, un volumen insignificante en relación al volumen total de mezcla de reacción.

Se observa que el sistema se comporta de acuerdo con lo previsto: la concentración de AL aumenta rápidamente al comienzo de la reacción hasta alcanzar valores estables y luego comienza a

descomponerse, a tiempos más largos de reacción.

Si bien los valores de las constantes de velocidad ajustan al modelo planteado, es necesario continuar con la verificación de las concentraciones de los demás componentes presentes en la mezcla, lo cual permitirá optimizar la solución encontrada. Al mismo tiempo, el modelo depende de las concentraciones iniciales de celulosa, las cuales varían respecto a la materia prima empleada, lo que hace necesaria información más precisa referida a dicho valor.

Conclusiones

El agotamiento de los recursos fósiles para la producción de compuestos químicos plataforma, útiles como precursores para la elaboración de muchos otros productos de uso masivo hace necesaria la implementación de estrategias que permitan su obtención a partir de recursos renovables. En un ingenio azucarero, la coproducción de otros bioproductos acoplada a la de los productos tradicionales representa un desafío, pero tiene el potencial de contribuir a una economía circular y a una mejor y más eficiente disposición de residuos. Sin embargo, para que una propuesta de coproducción sea técnica y económicamente factible, debe representar la posibilidad de aplicarla con los menores requerimientos técnicos, de

insumos, y en lo posible, el menor impacto ambiental.

El presente trabajo presenta una primera aproximación a la implementación de la producción de AL, un compuesto químico de gran relevancia para la obtención de muchos otros productos de uso masivo a partir de un residuo agrícola. Las condiciones de reacción, en términos de temperatura, presión y uso de catalizador ácido elegidas, constituyen variables asequibles de alcanzar, implementar y sostener en cualquier ingenio azucarero de nuestra provincia. Se obtuvo una concentración de AL de 0,2 mol/L al cabo de 20 min de reacción, lo que corresponde a un rendimiento de AL de ~80 % ($g_{AL}/g_{celulosa}$). Los rendimientos y tiempos de reacción observados a escala laboratorio permiten establecer un punto de partida para el escalado de la producción de AL en mayor volumen, para lo cual el modelado cinético del proceso empleando materia prima regional resulta esencial.

El ajuste de variables experimentales, así como la determinación de las concentraciones de los reactivos remanentes y otros posibles productos de reacción, permitirá establecer con una mayor precisión el modelo cinético global del proceso.

Referencias Bibliográficas

¹ Trigo, E. J., Mentaberry, A., Cap, E. J., Zelada, A., & Villarreal, F. (2011). El

potencial de la bioeconomía y las biorrefinerías en la argentina. Ministerio de Ciencia, Técnica e Innovación Productiva, Presidencia de la Nación Argentina.

² Manfredi, A. P (2018). Desarrollo de estrategias para la producción de bioetanol utilizando hidrolizados de recursos lignocelulósicos. Tesis doctoral (Universidad Nacional de Tucumán).

³ Girisuta, B., Dussan, K., Haverty, D., Leahy, J. J., & Hayes, M. H. B. (2013). A kinetic study of acid catalysed hydrolysis of sugar cane bagasse to levulinic acid. *Chemical Engineering Journal*, 217, 61-70.

⁴ Árvai, C., Medgyesi, Z., Lui, M. Y., & Mika, L. T. (2024). The Chemistry of Levulinic Acid: Its Potential in the Production of Biomass-Based Chemicals. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 366(23), 4846-4888.

⁵ Kumar, A., Shende, D. Z., & Wasewar, K. L. (2020). Production of levulinic acid: A promising building block material for pharmaceutical and food industry. *Materials Today: Proceedings*, 29, 790-793.

⁶<https://www.qfbiochemicals.com/technology>

⁷ Zhang, J., Li, J., Tang, Y., & Xue, G. (2013). Rapid Method for the Determination of 5-Hydroxymethylfurfural and Levulinic Acid Using a Double-Wavelength UV

Spectroscopy. *The scientific world journal*, 2013(1), 506329.

⁸ Han, Y. W., Catalano, E. A., & Ciegler, A. (1983). Chemical and physical properties of sugarcane bagasse irradiated with gamma rays. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 31(1), 34-38.

⁹ Liang, C., Hu, Y., Guo, L., Wu, L., & Zhang, W. (2017). Kinetic study of acid hydrolysis of corncobs to levulinic acid. *BioResources*, 12(2), 4049-4061. *Food Chemistry*, 31(1), 34-38.

¹⁰ Girisuta, B., Janssen, L. P. B. M., & Heeres, H. J. (2007). Kinetic study on the acid-catalyzed hydrolysis of cellulose to levulinic acid. *Industrial & engineering chemistry research*, 46(6), 1696-1708.

Financiamiento

Los autores agradecen a: CONICET (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, PIP 11220200101215CO 2021-2023), Agencia I+D+i (Agencia Nacional de Promoción de la Investigación, el Desarrollo Tecnológico y la Innovación, PICT 2020-2988) y UNT (Universidad Nacional de Tucumán, PIUNT E739).

26.- Ciencias e ingeniería de materiales

Evaluación de la captura de disprosio mediante carbón activado producido a partir de coronta de maíz y residuos de uva para minería secundaria

Autor: Pasten, Katrinna; katrinna.pasten@usach.cl.

Co-autor(es): Castillo, Ximena; ximena.castillo.c@usach.cl; Diaz, Carlos; carlos.diaz.n@usach.cl; Gómez, Mauricio; mauricio.gomez.b@usach.cl; Guzmán, Paulina; paulina.guzmand@usach.cl; López, Esmeralda; esmeralda.lopez@usach.cl; Matta, Alicia; alicia.matta@usach.cl; Pizarro, Jaime; jaime.pizarro@usach.cl.

Orientador/a: López, Esmeralda; esmeralda.lopez@usach.cl.

Universidad de Santiago de Chile

Resumen

En este trabajo se describe el estudio de la adsorción de disprosio (Dy^{3+}) en solución acuosa sobre dos tipos de carbones activados sintetizados a partir de diferentes residuos agrícolas: orujo de uva (CA-OU) y coronta de choclo (CA-CC). Ambos fueron sintetizados bajo las mismas condiciones de activación química con ácido fosfórico (H_3PO_4). Mediante espectroscopía XPS se observaron picos relacionados a la presencia de fósforo (P), indicando una adecuada activación. Los materiales resultantes demostraron una estructura micro-mesoporosa; el CA-OU presentó un área superficial específica Brunauer-Emmet-Teller (BET) de $1104.9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y volumen de microporo de $0.561 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, mientras que el CA-CC una superficie específica de $1539.9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y un volumen de microporos de $0.831 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Se encontró una fuerte dependencia del pH sobre la capacidad de adsorción, alcanzando ambos carbones su máximo rendimiento a pH 5. La adsorción de Dy^{3+} fue rápida en ambos carbones, ajustándose mejor al modelo de pseudo-segundo orden. CA-OU alcanzó mayor capacidad que CA-CC en todo el rango de concentraciones iniciales evaluadas ($25.69 \text{ vs. } 12.58 \text{ mg g}^{-1}$). Las isothermas se describieron adecuadamente por el modelo de Sips, aunque Langmuir entregó valores de q_m más cercanos a los experimentales. En síntesis, CA-OU mostró un mejor desempeño global, posicionándolo como un material prometedor para la recuperación de Dy^{3+} en el contexto de minería urbana.

Palabras clave: disprosio, carbón activado, adsorción

Introducción

Actualmente, el auge del avance tecnológico ha incrementado la demanda de elementos de tierras raras (REE), debido a sus múltiples aplicaciones industriales, destacándose en sectores claves para la transición energética y la descarbonización de las industrias (Filho et al., 2023). Gracias a su estructura electrónica 4f, las REE presentan propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas únicas que los convierten en componentes esenciales de las altas tecnologías (Peng et al., 2024), al permitir diversas ventajas tecnológicas, como menor consumo energético, mayor eficiencia, miniaturización, velocidad, durabilidad y estabilidad térmica (Balaram, 2019). Se proyecta que el mercado global de REE crezca de USD 5.3 mil millones en 2021 a USD 9.6 mil millones para 2026, con una tasa de crecimiento anual anticipada del 12.3% (Filho et al., 2023).

Los REE constituyen un grupo de diecisiete (17) elementos con propiedades químicas similares, que incluyen a la serie de los lantánidos (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu), junto con el itrio (Y) y escandio (Sc) (Filho et al., 2023). Según la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) se clasifican en dos grupos de acuerdo con su

configuración electrónica: los elementos de tierras raras ligeros (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm y Eu), y los elementos de tierras raras pesados (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu e Y) (Filho et al., 2023).

Si bien los REE no son elementos precisamente escasos en la corteza terrestre, su extracción rentable se concentra en pocas regiones del mundo, ya que no suelen encontrarse en concentraciones lo suficientemente altas para hacer viable su minería a gran escala (Balaram, 2019; Filho et al., 2023). De hecho, entre los mismos elementos de tierras raras hay diferencias de abundancia, ya que las tierras raras pesadas suelen estar más dispersas y son más difíciles de extraer en comparación con las tierras raras ligeras, que son más abundantes y fáciles de extraer (Langkau & Erdmann, 2020). Esta diferencia de abundancia se refleja tanto en el suministro como en los precios (Filho et al., 2023).

La producción global de REE está dominada por pocos países, siendo China, el principal productor a nivel mundial, seguida a gran distancia por Estados Unidos, Myanmar, Australia, Madagascar, India, Rusia, Tailandia, Vietnam y Brasil (Filho et al., 2023). China, además de liderar la extracción y el procesamiento de óxidos de tierras raras (REO, principal

forma de comercialización (Filho et al., 2023)), controla el 95% de la industria global de fundición de REE (Zapp et al., 2022).

Como resultado, los REE han sido clasificados como materias primas críticas (CRM) en múltiples países, incluyendo a los de la Unión Europea (UE) (Liu et al., 2023), debido a su importancia económica en sectores clave, el alto riesgo de suministro debido a la dependencia de fuentes extranjeras y la ausencia de sustitutos viables debido a sus propiedades y aplicaciones únicas (Nogueira et al., 2024).

En particular, el disprosio (Dy), un metal perteneciente a las tierras raras pesadas (HREE) (Filho et al., 2023), resalta por su uso en la elaboración de imanes permanentes de alto rendimiento empleados en vehículos eléctricos, turbinas eólicas y discos duros de computadores (Briao et al., 2021). Este elemento ha cobrado relevancia por su papel clave en la transición energética. En 2020, el 25% de la producción mundial de elementos de tierras raras, específicamente Nd, Pr, Dy y Tb, se destinó para la producción de imanes permanentes. A pesar de representar solo un cuarto de la masa producida, estos elementos concentran el 80% del valor económico de todas las REE (Fujita et al., 2022).

Se proyecta que la demanda global de Dy aumente significativamente en las próximas dos décadas, impulsado principalmente por las crecientes tendencias en la producción de vehículos eléctricos y turbinas eólicas (Echeliyagoda et al., 2025). Sin embargo, a pesar de su importancia tecnológica, la extracción primaria de REE enfrenta importantes desafíos económicos, ambientales y sociales, debido a la escasez de suministro, la dependencia de pocos países productores, conflictos sociales, el uso intensivo de recursos (agua, energía y productos químicos) y la generación de residuos peligrosos y radioactivos (Filho et al., 2023; Zapp et al., 2022).

El incremento del desarrollo de tecnologías modernas que utilizan tierras raras en su estructura ha provocado un aumento de estos elementos en los suelos y las aguas subterráneas, especialmente cuando dichos dispositivos son desechados como residuos electrónicos (Balaram, 2019). A nivel mundial, se estima que cada año se desechan en vertederos unos 50 millones de toneladas métricas de residuos electrónicos, de los cuales solo se recicla alrededor del 12.5% del contenido metálico total (Balaram, 2019), y apenas un 1% de los REE presentes en estos residuos (Peng et al., 2024). Dentro de los países de Latinoamérica, en 2016, Chile se posiciona como el segundo país con mayor generación de residuos de aparatos

eléctricos y electrónicos (RAEE) per cápita, con 8.7 kg generados por persona (Baldé et al., 2017).

La minería urbana se destaca como una solución prometedora ante el aumento de los residuos electrónicos. Esta práctica consiste en la extracción de metales o recursos valiosos a partir de residuos electrónicos o de construcción, promoviendo una gestión más sostenible de los recursos y mitigando su impacto ambiental (Ouro-Salim, 2024). En este contexto, la recuperación de Dy desde residuos electrónicos surge como una estrategia sostenible para enfrentar su escasez y reducir los impactos ambientales.

Entre las distintas tecnologías para la recuperación de REE, la adsorción destaca debido a su simplicidad, alta eficiencia y aplicabilidad práctica en sistemas diluidos (Briao et al., 2021). Ofreciendo ventajas significativas como la mínima generación de residuos, el menor uso de solventes orgánicos, altos factores de enriquecimiento y una rápida separación de fases (Peng et al., 2024). Particularmente, el uso de técnicas de adsorción mediante carbón activado (CA) ha demostrado ser una alternativa prometedora para la recuperación de REE, debido a su estructura porosa bien desarrollada, gran área superficial específica y a la presencia de abundantes

grupos químicos superficiales (Peng et al., 2024; Zhang et al., 2024).

Los materiales precursores típicos para la producción de CA, como la madera, el carbón y el coque de petróleo, son costosos. Esto provoca el aumento de los costos de producción y limita sus aplicaciones (Zhang et al., 2024). En consecuencia, varios estudios han demostrado el uso de residuos agrícolas como una alternativa más económica para la síntesis de CA, debido a su bajo precio, alta disponibilidad y escala de producción (Zhang et al., 2024). Posicionándose como una solución más respetuosa con el medio ambiente, ya que permiten la valorización de residuos que normalmente son descartados (Okman et al., 2014). Actualmente, se ha investigado el potencial de diversos residuos agrícolas, como los residuos de café (Alcaraz et al., 2019), corontas de choclo (Tang et al., 2016) y orujo de uva (Demiral & Güngör, 2016), para el tratamiento de aguas contaminadas con metales.

En Chile, tanto el orujo de uva como la coronta de choclo son residuos agroindustriales de amplia disponibilidad. En el caso del maíz, este es uno de los cultivos con mayor generación de residuos (paja, coronta, hojas) en el país, alcanzando una producción de paja cercana a 14.2 t/Ha (Ruiz et al., 2015). Por otro lado, Chile se posiciona como uno de

los principales exportadores de vino a nivel mundial, sin embargo, la industria vitivinícola genera grandes volúmenes de orujo como subproducto del proceso de vinificación (Reinecke et al., 2023). Estos residuos, que generalmente son eliminados bajo prácticas contaminantes como la quema (Carrasco et al., 2018; Okman et al., 2014; Ruiz et al., 2015), presentan un alto contenido de carbono (Baroi et al., 2023; Zhang et al., 2024) que los convierte en precursores atractivos para la producción de carbón activado.

Los carbones activados pueden mejorar su capacidad de adsorción y selectividad hacia REE, como el disprosio (Dy), mediante la incorporación de grupos funcionales específicos, como carboxilo, hidroxilo, amina, imina o fosfonato, al proporcionar sitios de unión más activos en su superficie (Nogueira et al., 2024; Peng et al., 2024; Saha et al., 2017). El ácido fosfórico (H_3PO_4), como agente activador, se ha utilizado ampliamente en la preparación de carbones activados a partir de biomasa agrícola, debido a su fácil recuperación, bajo impacto ambiental, capacidad de reciclaje y mayor rendimiento (Megherbi et al., 2025; Neme et al., 2022), formando una estructura altamente porosa con micro y mesoporos (Bhattarai et al., 2025; Ozpinar et al., 2022; Zhang et al., 2024). Además, el H_3PO_4 puede introducir abundantes grupos fosforados y oxigenados en la superficie del CA que

mejoran su afinidad para la captura de iones de REE (Neme et al., 2022; Zhang et al., 2024;).

En el presente estudio se evaluaron las propiedades fisicoquímicas y el comportamiento de dos carbones activados, sintetizados a partir de distintos residuos agroindustriales (orujo de uva y coronta de choclo), sintetizados mediante las mismas condiciones de activación química con ácido fosfórico. Comparando su capacidad adsortiva en función del pH, tiempo de contacto y la concentración de la solución con el fin de identificar el material con mayor eficiencia adsortiva y determinar las condiciones óptimas para la recuperación de Dy^{3+} .

Objetivos

Objetivo general

Evaluar la capacidad adsortiva de carbones activados obtenidos a partir de residuos agrícolas (coronta de choclo y orujo de uva) para la recuperación de disprosio (Dy^{3+}) en soluciones sintéticas para su potencial aplicación en minería urbana.

Objetivos específicos

1. Estudiar las propiedades fisicoquímicas de los carbones activados mediante espectroscopia

de fotoelectrones de rayos X (XPS), isoterma de N₂ e isoterma de CO₂.

2. Estimar los parámetros óptimos de adsorción de los carbones activados en soluciones sintéticas de disprosio (Dy³⁺), evaluando la influencia del pH, concentración inicial (C₀) y tiempo de equilibrio (T_{eq}).

Materiales y Métodos

Síntesis de los carbones activados:

Se sintetizaron carbones activados a partir de distintos residuos agroindustriales: orujo de uva y coronta de choclo. La materia prima fue lavada, secada, triturada y tamizada, para luego ser sometida a una activación química con ácido fosfórico (H₃PO₄) al 85%. El proceso incluyó prelavado con ácido sulfúrico, impregnación con H₃PO₄ (relación 3:1), pirólisis en horno tubular bajo atmósfera de nitrógeno (100 mL min⁻¹), hasta 550 °C, y un posterior lavado con agua destilada para neutralizar el pH. Las muestras obtenidas fueron secadas y se denominaron CA-OU (orujo de uva) y CA-CC (coronta de choclo).

Caracterización de los carbones activados:

La caracterización de la estructura porosa de los carbones activados se realizó mediante isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno (N₂) a 77 K y de

dióxido de carbono (CO₂) a 273 K, utilizando el equipo Quantachrome NOVA 800e. Las muestras fueron desgasificadas al vacío a 80 °C durante 7 horas. Los datos obtenidos permitieron el análisis de área superficial y porosidad, aplicando los modelos BET y Dubinin-Radushkevich.

La composición química de la superficie se analizó por espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS), mediante el dispositivo VG-Microtech Multilab 3000, considerando las regiones C1s, N1s, P2p y O1s, con procesamiento y ajuste de picos mediante el software XPSPeak 4.1.

Experimento de adsorción:

Los ensayos de adsorción de iones de disprosio (Dy³⁺) sobre los carbones activados (CA-CC y CA-OU) se realizaron mediante la técnica en lotes (batch) a temperatura ambiente, tanto para determinar la capacidad de adsorción de Dy, como para investigar la influencia del pH, el tiempo de contacto (T_{eq}) y la concentración inicial de Dy (C₀). Las soluciones estándares se prepararon diluyendo estándar de disprosio para ICP Dy₂O₃ en HNO₃ 2-3% 1000 mg L⁻¹ Dy (Certipur®, Merck KGaA, Darmstadt, Alemania) en agua MilliQ (Millipore, Synergy uv), para obtener diferentes concentraciones. El pH de las soluciones se ajustó con ácido nítrico (HNO₃) e hidróxido de sodio (NaOH) hasta alcanzar

el valor deseado. El contenido de dispropio en las soluciones se analizó mediante espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES), utilizando un espectrómetro Optima 2000 DV (PerkinElmer Instruments, EE. UU.).

La capacidad de adsorción en equilibrio (q_e) y el porcentaje adsorbido de dispropio ($\eta\%$) se obtuvieron a partir de las siguientes ecuaciones:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{W} \quad (1)$$

$$(\eta\%) = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100 \quad (2)$$

Donde C_o (mg L^{-1}) y C_e (mg L^{-1}) son las concentraciones de iones de Dy en solución al inicio y en equilibrio, respectivamente. V es el volumen de la solución (L) y W es la masa del carbón activado usado (g) (Tang et al, 2016).

Efecto del pH de la solución:

Se evaluó la influencia del pH (rango 2–6) sobre la adsorción de Dy (2 mg L^{-1}) utilizando 0.01 g de adsorbente en 5 mL de solución, con agitación constante (200 rpm) durante 30 minutos. El pH se mantuvo controlado durante todo el tiempo de contacto. Una vez finalizado, las muestras fueron filtradas a través de un filtro de jeringa de $0.22 \mu\text{m}$ de PVDF (BIOFIL) para su posterior análisis.

Estudios cinéticos:

Se estudió la velocidad de adsorción durante diferentes tiempos de contacto (5, 10, 15, 30, 45, 60, 120 y 1440 minutos), manteniendo el pH óptimo previamente determinado.

Efecto de la concentración inicial:

Se evaluó la capacidad de adsorción frente a diferentes concentraciones iniciales de Dy ($5, 15, 20, 30, 50$ y 100 mg L^{-1}), también bajo condiciones controladas de pH y agitación.

Resultados y Discusión

Caracterización de los carbones activados:

Las isotermas de adsorción de N_2 para ambos carbones activados corresponden al tipo IV con histéresis H4 (Sing, 1985), lo que indica una estructura predominantemente mesoporosa con presencia significativa de microporos. El CA-CC mostró un bucle de histéresis más amplio, asociado a mayor volumen mesoporoso, mientras que el CA-OU presentó un perfil más estrecho, reflejando una estructura microporosa. El área superficial determinada mediante el modelo BET fue de $1539.9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para CA-CC y $1104.9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para CA-OU. El volumen de microporos, usando el modelo de Dubinin-Radushkevich, fue de

0.831 cm³ g⁻¹ para CA-CC y 0.561 cm³ g⁻¹ para CA-OU.

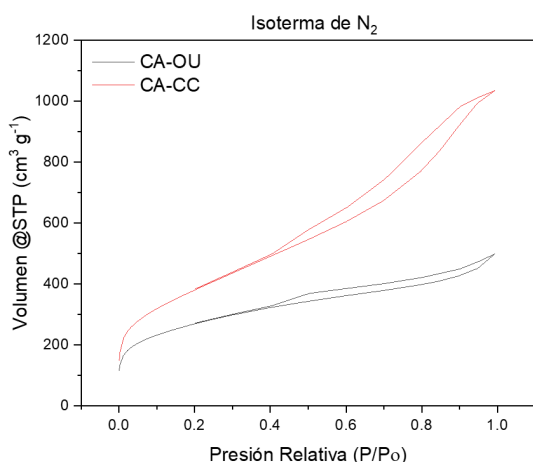


Figura 1. Isothermas de sorción de N₂ a 77K para CA-OU y CA-CC.

La espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) permitió caracterizar la composición superficial y los grupos funcionales presentes en los carbones activados CA-OU y CA-CC. Ambos fueron activados bajo las mismas condiciones experimentales (activación con H₃PO₄), por lo que las diferencias observadas en la superficie se atribuyen a las propiedades intrínsecas del subproducto agrícola.

En la Figura 2, se observa el espectro C1s, donde en la deconvolución de la señal, se identificaron cinco picos principales: carbono gráfico (284.50 eV / 284.64 eV), carbono asociado a enlaces oxigenados simples (285.18 eV / 285.13 eV), como carbono en alcohol (-C-OH), grupos éter (-C-O-C-) y fosfato orgánico (C-O-P), carbono en grupos carbonilo (C=O)

(287.49 eV / 286.85 eV), carbono en grupos oxigenados complejos (289.93 eV / 289.12 eV), como grupo carboxilo (-COOH) y/o éster (-COOC), y por último, una señal secundaria asociada a estructuras aromáticas con electrones deslocalizados (292.39 eV / 291.04 eV). Además, se observó una señal tenue atribuida posiblemente a carburos (283.68 eV para CA-OU y 283.89 eV para CA-CC), siguiendo las indicaciones de Puziy et al. (2008). Sin embargo, esta señal es difícil de diferenciar y se podría solapar con la contribución de carbono gráfico.

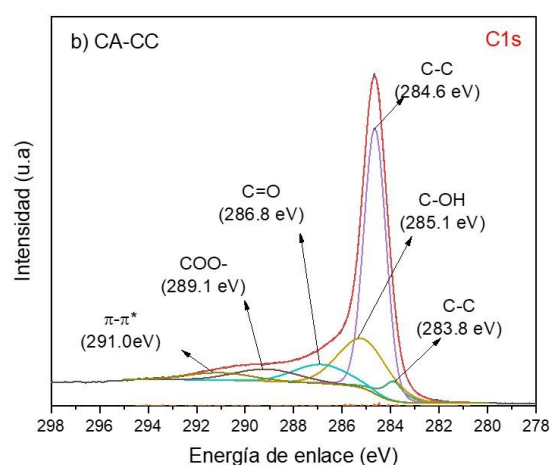
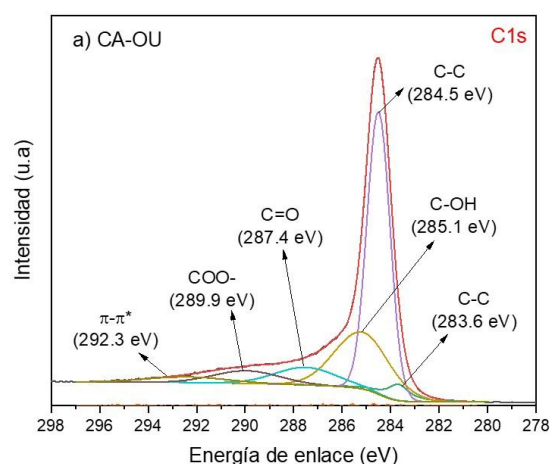


Figura 2. Espectro fotoelectrónico de rayos X de alta resolución del pico C1s de a) CA-OU y b) CA-CC

Si bien ambos carbones activados presentan especies químicas superficiales similares, relacionadas al mismo tipo de activación química, se observan diferencias en la intensidad relativa de los picos de enlace. CA-OU muestra mayor proporción de grupos oxigenados (C-OH / C-O-C) y fosforados (C-O-P / C-P) (pico a 285.18 eV), lo que favorece la capacidad de adsorción de iones Dy^{3+} , mediante interacciones electrostáticas y la formación de complejos quelato estables (Nogueira et al., 2024). Por otro lado, el CA-CC presenta una mayor intensidad relativa en la energía de enlace 284.64 eV, correspondiente a los enlaces de carbono grafitico. Esta señal podría sugerir una menor cantidad de grupos funcionales oxigenados en la superficie, lo que implicaría una menor cantidad de sitios activos para la adsorción. No obstante, en esta región también se solapan las señales asociadas al grupo fosfonato (C-P) (Puziy et al., 2008), por lo que no se puede descartar la presencia de compuestos fosforados, especialmente considerando que ambos materiales fueron activados con ácido fosfórico.

El análisis de O1s mostrado en la Figura 3, reveló oxígeno en enlaces dobles con carbono (C=O) y/o fósforo (P=O) (530.7 eV para CA-OU y CA-CC), enlaces simples de

oxígeno en estructuras como C-O y C-O-P (533.0 eV / 532.8 eV), oxígeno y agua quimisorbida (535.8 eV / 535.9 eV); y, finalmente, grupos hidroxilo no enlazados (537.2 eV / 538.2 eV) como en estructuras tipo ciclohexanol o grupos fenólicos. La presencia del tercer pico (535.8 eV / 535.9 eV) se asocia a la formación de pentóxido de fósforo (P_2O_5), subproducto de la activación con ácido fosfórico a alta temperatura, conocido por su capacidad higroscópica, lo que explicaría la retención de humedad en la superficie del material (Puziy et al., 2008).

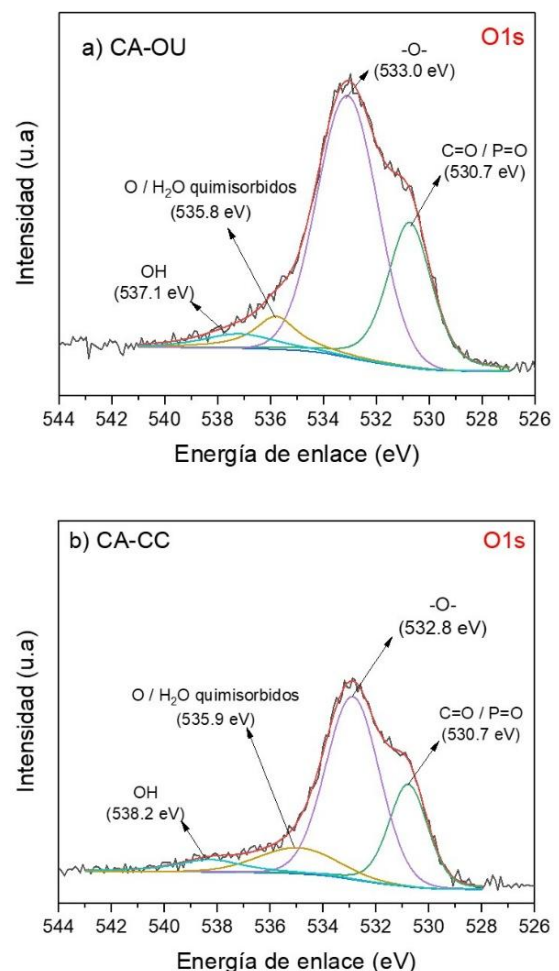


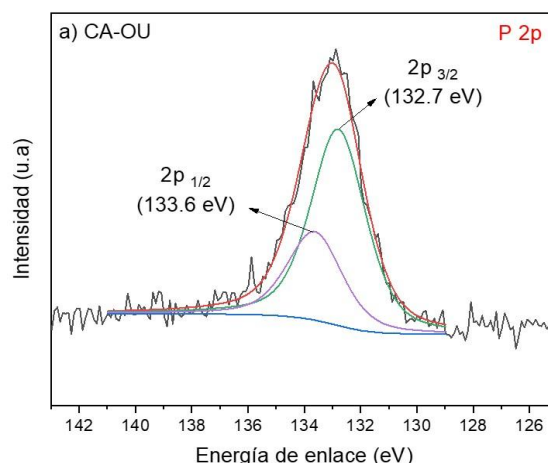
Figura 3. Espectro fotoelectrónico de rayos X de alta resolución del pico O1s de a) CA-OU y b) CA-CC

La distribución relativa de especies oxigenadas en ambos carbones se ordenó de la siguiente forma: C-O/C-O-P > C=O/C=P > O y H₂O quimisorbido > OH libres. Esta similitud composicional sugiere que ambos materiales poseen una superficie rica en sitios activos. Sin embargo, CA-OU revela una mayor intensidad relativa en los picos correspondientes a oxígenos en enlaces dobles y simples, con energía de enlace de 530.7 eV y 533.0 eV respectivamente. En concordancia con los resultados del espectro C1s, CA-OU presenta mayor cantidad de grupos funcionales oxigenados y fosforados en su superficie, lo que aumenta su capacidad de adsorber Dy³⁺ (Nogueira et al., 2024).

En contraste, CA-CC muestra una mayor proporción de grupos hidroxilo (-OH) no enlazados y agua quimisorbida, con una energía de enlace de 535.9 eV y 538.2 eV respectivamente. Los grupos -OH pueden favorecer la formación de enlaces de hidrógeno con las especies en la solución y aumentan la hidrofiliidad del adsorbente. Sin embargo, a diferencia de grupos como carboxilo o amino, los hidroxilos muestran una menor tendencia a formar complejos estables de coordinación, por lo que su

contribución directa a la captura Dy³⁺ puede ser limitada (Nogueira et al., 2024).

En la deconvolución de los espectros correspondientes a la región de enlace P 2p (Figura 4) se observan los dos subniveles del P: P 2p_{3/2} (~132.7 eV–132.9 eV) y P 2p_{1/2} (~133.6 eV–133.7 eV). La señal observada en ambos carbones activados (CA-CC y CA-OU) se atribuye al fósforo pentavalente en geometría tetraédrica (PO₄⁻³) y grupos fosfonatos (-PO₃H₂) (Puziy et al., 2008). CA-OU presenta mayor intensidad relativa en esta región, lo que sugiere una mayor incorporación de fósforo en su estructura superficial. Estos favorecen la adsorción, ya que son capaces de formar complejos quelatos estables con los iones de Dy³⁺ (Nogueira et al., 2024).



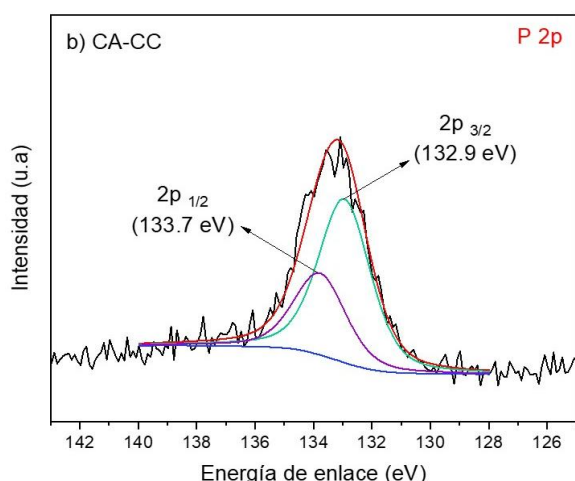


Figura 4. Espectro fotoelectrónico de rayos X de alta resolución del pico P2p de a) CA-OU y b) CA-CC.

En cuanto al espectro N1s (Figura 5), fue deconvolucionado observándose cuatro señales: nitrógeno piridínico (~398.3 eV–398.8 eV), la amina RNH₂ (~400.0 eV), el nitrógeno gráfico (~401.2 eV) y el óxido de nitrógeno NO_x (~402.6 eV) (Ayiania et al., 2020). El CA-OU destacó por su mayor proporción de nitrógeno piridínico y grupos amina, asociados a mayor afinidad por cationes metálicos como Dy³⁺ ya que permiten la formación de enlaces de coordinación (Nogueira et al., 2024). Ambos materiales contienen NO_x, pero su intensidad es baja, indicando poca oxidación del nitrógeno y menor contribución de estas especies al proceso de adsorción. Además, el espectro de CA-CC, al presentar un nivel de ruido muy elevado, sugiere la falta de grupos nitrogenados en su superficie. Esto

constituye una de las principales diferencias respecto a CA-OU.

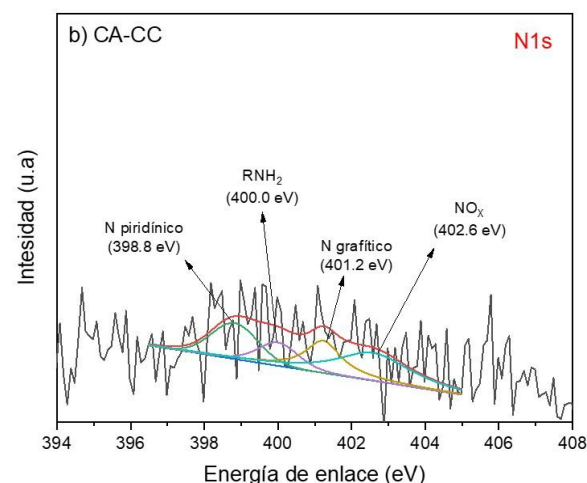
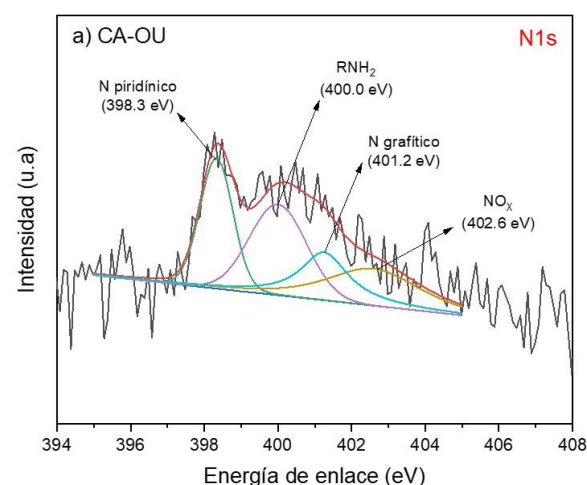


Figura 5. Espectro fotoelectrónico de rayos X de alta resolución del pico N1s de a) CA-OU y b) CA-CC.

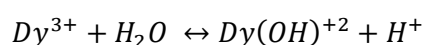
En conjunto, los resultados XPS indican que CA-OU posee una superficie más rica en grupos funcionales activos, específicamente de carbono unido a alcoholes, grupos carboxilos, éteres, fosfatos orgánicos, fosfonatos, carbonilos, ésteres, N₂ piridínico y grupos amino, que pueden favorecer la adsorción selectiva de

Dy³⁺. Además, una diferencia clave es la ausencia de especies nitrogenadas en CA-CC, cuya presencia resulta fundamental para el proceso de adsorción (Galhoum et al., 2015; Liu et al., 2017).

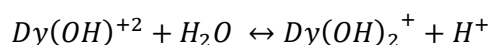
Experimento de adsorción:

El pH de la solución acuosa es un factor importante en el proceso de adsorción (Cardoso et al., 2019; Nogueira et al., 2024; Zhang et al., 2024).

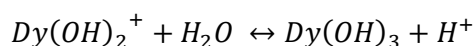
El comportamiento de los iones de disprosio en medio acuoso es complejo, ya que puede estar presente en diversas formas químicas con distintos grados de reactividad. Entre las especies más comunes se encuentran Dy⁺³, DyOH⁺², Dy(OH)₂⁺, Dy(OH)₃ y Dy(OH)₄⁻. Estas especies se forman a partir de reacciones de hidrólisis del ion Dy⁺³, las cuales pueden describirse mediante los siguientes equilibrios (Qadeer & Hanif, 1994):



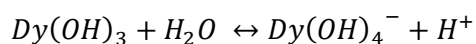
$$K_1 = 10^{-8.0} \quad (3)$$



$$K_1 = 10^{-8.2} \quad (4)$$



$$K_1 = 10^{-8.5} \quad (5)$$



$$K_1 = 10^{-10.3} \quad (6)$$

La investigación de Qadeer y Hanif (1994) identificó que, entre pH 1 y pH 5, predomina la especie Dy³⁺. A medida que el pH aumenta, comienzan a formarse especies hidrolizadas como DyOH⁺² (Ecuación 3) y Dy(OH)₂⁺ (Ecuación 4), que se mantienen en bajas proporciones hasta pH 6 y alcanzan su máximo alrededor de pH 8. En condiciones de pH 9-10, predominan las especies Dy(OH)₃ (Ecuación 5) y Dy(OH)₄⁻ (Ecuación 6), las cuales presentan menor reactividad y tienden a precipitar, lo que reduce la eficiencia de adsorción (Qadeer & Hanif, 1994).

En la Figura 6, se observan los resultados de la evaluación del efecto del pH en los CA. Para los ensayos realizados con CA-OU, las cantidades de disprosio adsorbido aumentaron gradualmente de 0.05 mg g⁻¹ a 0.94 mg g⁻¹ a medida que el pH aumentó de 2 a 5 y luego disminuyó a 0.87 mg g⁻¹ en pH 6. Para los ensayos con CA-CC, ocurrió un comportamiento similar, donde la concentración adsorbida aumentó de 0.15 mg g⁻¹ a 0.75 mg g⁻¹ hasta alcanzar pH 5 y disminuyó a 0.68 mg g⁻¹ a pH 6. En ambos casos, se observa que la adsorción de Dy alcanza su valor máximo a pH 5. Para el CA-OU, se registró una capacidad adsorptiva máxima (q_e) de 0.94 ± 0.02 mg g⁻¹ y una eficiencia de adsorción del 97%. Por otro lado, el CA-CC presentó un valor

máximo de $q_e = 0.75 \pm 0.04 \text{ mg g}^{-1}$, con un 78% de adsorción.

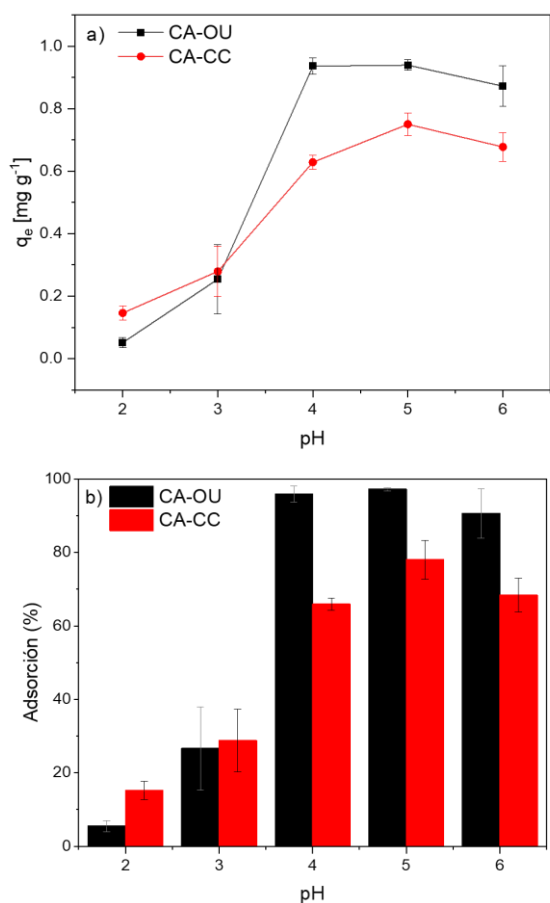


Figura 6. Efecto del pH en la adsorción de Dy^{3+} en los carbones activados: CA-OU y CA-CC a) pH vs q_e b) pH vs % de adsorción.

La baja remoción en condiciones fuertemente ácidas (pH 2-4) se puede explicar debido a la competencia entre los protones y Dy^{3+} por los sitios activos y el estado de carga superficial del adsorbente. En este rango, la elevada concentración de H^+ provoca la protonación de los grupos funcionales superficiales del carbón activado ($-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$), los cuales

permanecen en su forma ácida ($-\text{COOH}$, $-\text{OH}$) o cargados positivamente ($-\text{NH}_3^+$). Esto genera una carga superficial positiva que favorece la repulsión electrostática con Dy^{3+} , limitando su adsorción. En cambio, a pH intermedios (4-6), los grupos funcionales, se desprotonan gradualmente, generando una carga superficial negativa. Lo cual mejora significativamente las interacciones electrostáticas entre el adsorbente y los cationes metálicos. Además, la desprotonación de los grupos amino permiten también que el par de electrones libres del nitrógeno esté disponible para la complejación y la coordinación con los iones de disprosio. A pH superiores a 6, la adsorción disminuye debido a la formación de especies hidroxiladas poco reactivas ($\text{Dy}(\text{OH})_4^-$) o del precipitado insoluble $\text{Dy}(\text{OH})_3$. (Galhoum et al., 2015; Liu et al., 2017).

Como resultado, la adsorción máxima se observó a un pH 5 para ambos carbones (CA-CC y CA-OU), por lo que los experimentos posteriores se realizaron a este valor. Esto se respalda con los valores de pH óptimos reportados en la literatura para la adsorción de Dy^{3+} , que varían entre 4-7 (Alcaraz et al., 2019; Galhoum et al., 2015; Liu et al., 2017; Qadeer & Hanif, 1994). Asimismo, se concluye que el CA-OU exhibe una mayor capacidad adsorptiva de Dy^{3+} que el CA-CC para las condiciones establecidas. Esto sugiere que su superficie, más rica tanto en grupos

oxigenados, fosforados y nitrogenados, como en microporos, proporcionan una mayor afinidad por los iones de disprosio. Sin embargo, no se puede descartar la influencia del tiempo de contacto y la concentración inicial de Dy^{3+} .

Tiempo de contacto:

La adsorción de Dy^{3+} fue rápida en ambos carbones, estabilizándose luego. CA-OU alcanzó mayor capacidad final (0.94 mg g^{-1} , 95% de remoción) en 120 min, mientras que CA-CC mostró menor capacidad (0.72 mg g^{-1} , 74%) pero a los 45 min. El modelo de pseudo-segundo orden describió mejor la cinética en ambos casos, indicando que el paso limitante de velocidad del mecanismo de adsorción corresponde a una quimisorción, asociado al intercambio o compartición de electrones entre los grupos funcionales de la superficie del carbón y los iones Dy^{3+} (Nogueira et al., 2024). Este modelo confirmó que CA-CC presentó una cinética inicial mucho más rápida. Aunque, la desorción observada en CA-CC sugiere que no todas las interacciones corresponden a enlaces químicos irreversibles, sino que coexisten interacciones físicas más débiles, lo que explicaría su menor capacidad final a pesar de la mayor velocidad inicial.

Estos resultados coinciden con lo reportado en la literatura, ya que generalmente el modelo cinético de

pseudo-segundo orden describe con mayor precisión los procesos de adsorción de REE. Si bien ambos carbones presentaron un buen ajuste para este modelo, CA-OU tiene un R^2 más cercano a 1, lo que se relaciona con su mejor rendimiento, ya que los materiales adsorbentes que presentan fuertes interacciones químicas tienden a mostrar mayores capacidades de adsorción y se ajustan mejor a este modelo cinético (Nogueira et al., 2024).

Concentración inicial:

El incremento de la concentración inicial de Dy^{3+} redujo el porcentaje de adsorción en ambos carbones, siendo CA-OU más eficiente (80-87% a bajas concentraciones, 39% a 100 ppm) que CA-CC (46% a 5 ppm y 20% a 100 ppm). En términos de capacidad (q_e), CA-OU alcanzó hasta 25.69 mg g^{-1} frente a 12.58 mg g^{-1} de CA-CC. Los modelos de isothermas mostraron mejor ajuste con Sips ($R^2 > 0.98$), indicando adsorción en monocapa con heterogeneidad moderada, aunque sobreestimando la capacidad experimental. El modelo de Langmuir también describió bien los datos y entregó capacidades cercanas a las experimentales, sugiriendo adsorción en sitios homogéneos. El parámetro R_L confirmó que la adsorción es más favorable en CA-OU (Nogueira et al., 2024). En

síntesis, CA-OU exhibe mayor afinidad y capacidad para adsorber Dy^{3+} .

Conclusiones

- Los residuos agrícolas como el orujo de uva y la coronta de cholo demuestran un gran potencial para la síntesis de carbón activado, presentándose como materias primas de bajo costo y fácil disponibilidad, con propiedades estructurales y químicas favorables para la adsorción de disprosio (Dy^{+3}) en solución acuosa.
- Ambos materiales presentaron una estructura micro-mesoporosa, sin embargo, el carbón activado a partir de orujo de uva (CA-OU) exhibió una mayor capacidad adsorptiva en comparación con el carbón activado a partir de coronta de choclo (CA-CC).
- Los experimentos de adsorción muestran que la variación del pH de la solución influye significativamente en el proceso, obteniendo la máxima adsorción a pH 5. En relación con la cinética de la reacción, CA-OU y CA-CC adsorbieron Dy^{3+} rápidamente al inicio y luego se estabilizaron. CA-OU alcanzó mayor capacidad en equilibrio ($q_e=0.94$; 95% remoción) a los 120 min, mientras que CA-CC fue más rápido, pero con menor capacidad final ($q_e=0.72$; 74% remoción) a los 45 min. En ambos casos, el modelo de pseudo-segundo orden describió mejor la cinética. En cuanto a la concentración inicial de Dy^{3+} , se observó una disminución del % de adsorción a medida que aumentaba la concentración. CA-OU muestra mayor capacidad en todo rango evaluado ($q_e=2.05 \rightarrow 25.69 \text{ mg g}^{-1}$) que CA-CC ($q_e=1.20 \rightarrow 12.58 \text{ mg g}^{-1}$). El ajuste de isotermas indica que la adsorción de Dy^{3+} ocurre de manera favorable y en forma de monocapa con heterogeneidad moderada.
- Las diferencias observadas se explican por la mayor densidad de grupos funcionales oxigenados, fosforados y nitrogenados en la superficie del CA-OU, así como a sus características texturales, que actúan como sitios activos para la adsorción selectiva de Dy^{+3} .
- CA-OU proveniente del orujo de uva, se posiciona como un material interesante, eficaz y sostenible tanto para la extracción de tierras raras en minería urbana, ya que se promueve la valorización de residuos agrícolas que normalmente son descartados y/o

quemados. Por lo que, en la investigación de este material, se integran criterios de sustentabilidad ambiental y aprovechamiento de biomasa residual.

- Se espera explorar distintas vías de aplicaciones posteriores que pueden seguir los carbones activados tras la adsorción de disprosio, tales como adsorción competitiva y dinámica, desorción, reutilización, remediación ambiental, para evaluar su posible escalado a nivel industrial.

Referencias Bibliográficas

Alcaraz, L., Escudero, M. E., Alguacil, F. J., Llorente, I., Urbieto, A., Fernández, P., & López, F. A. (2019). Dysprosium Removal from Water Using Active Carbons Obtained from Spent Coffee Ground. *Nanomaterials*, 9(10), 1372. <https://doi.org/10.3390/nano9101372>

Ayiania, M., Smith, M., Hensley, A. J., Scudiero, L., McEwen, J., & Garcia-Perez, M. (2020). Deconvoluting the XPS spectra for nitrogen-doped chars: An analysis from first principles. *Carbon*, 162, 528-544. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.02.065>

Balaram, V. (2019). Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and

environmental impact. *Geoscience Frontiers*, 10(4), 1285–1303. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2018.12.005>

Baldé, C. P., Forti, V., Gray, V., Kuehr, R., & Stegmann, P. (2017). *The Global e-waste monitor 2017: Quantities, flows, and resources*. Bonn/Ginebra/Viena: United Nations University (UNU), International Telecommunication Union (ITU) & International Solid Waste Association (ISWA). <https://bit.ly/2rNyHAA>

Baroi, A. M., Sieniawska, E., Świątek, Ł., & Fierascu, I. (2023). Grape Waste Materials—An Attractive Source for Developing Nanomaterials with Versatile Applications. *Nanomaterials*, 13(5), 836. <https://doi.org/10.3390/nano13050836>

Bhatarai, D. P., Aryal, S., Mishra, P. K., Shrestha, T., Homagai, P. L., Oli, H. B., & Shrestha, R. L. (Swagat). (2025). Exploring electrochemical performance of *Zanthoxylum armatum* seed-derived activated carbon using phosphoric acid (H₃PO₄) for sustainable energy storage applications. *Carbon Trends*, 19, 100467. <https://doi.org/10.1016/j.cartre.2025.100467>

Brião, G. V., Da Silva, M. G. C., & Vieira, M. G. A. (2021). Dysprosium adsorption on expanded vermiculite: Kinetics, selectivity and desorption. *Colloids and Surfaces a Physicochemical and Engineering Aspects*, 630, 127616.

<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127616>

Cardoso, C. E. D., Almeida, J. C., Lopes, C. B., Trindade, T., Vale, C., & Pereira, E. (2019). Recovery of Rare Earth Elements by Carbon-Based Nanomaterials—A review. *Nanomaterials*, 9(6), 814. <https://doi.org/10.3390/nano9060814>

Demiral, H., & Güngör, C. (2016). Adsorption of copper(II) from aqueous solutions on activated carbon prepared from grape bagasse. *Journal of Cleaner Production*, 124, 103–113. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.02.084>

Eheliyagoda, D., Veluri, B., Liu, G., & Ramanujan, D. (2025). Unveiling the multiregional circular economy pathways for global dysprosium constraints. *Resources Conservation and Recycling*, 215, 108121. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2024.108121>

Filho, W. L. L., Kotter, R., Özuyar, P. G., Abubakar, I. R., Eustachio, J. H. P. P., & Matandirotya, N. R. (2023). Understanding Rare Earth Elements as Critical Raw Materials. *Sustainability*, 15(3), 1919. <https://doi.org/10.3390/su15031919>

Fujita, Y., McCall, S. K., & Ginosar, D. (2022). Recycling rare earths: Perspectives and recent advances. *MRS Bulletin*, 47(3),

283–288. <https://doi.org/10.1557/s43577-022-00301-w>

Galhoum, A. A., Atia, A. A., Mahfouz, M. G., Abdel-Rehem, S. T., Gomaa, N. A., Vincent, T., & Guibal, E. (2015). Dy(III) recovery from dilute solutions using magnetic-chitosan nano-based particles grafted with amino acids. *Journal of Materials Science*, 50(6), 2832–2848. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-8845-z>

Langkau, S., & Erdmann, M. (2020). Environmental impacts of the future supply of rare earths for magnet applications. *Journal of Industrial Ecology*, 25(4), 1034–1050. <https://doi.org/10.1111/jiec.13090>

Liu, C., Xu, L., Deng, J., Tian, J., Wang, D., Xue, K., Zhang, X., Wang, Y., Fang, J., & Liu, J. (2023). A review of flotation reagents for bastnäsite-(Ce) rare earth ore. *Advances in Colloid and Interface Science*, 321, 103029. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2023.103029>

Nogueira, M., Bernardo, M., Ventura, M., Matos, I., Pinto, F., & Lapa, N. (2024). Opportunities and Constraints of the Adsorption of Rare Earth Elements onto Pyrolytic Carbon-Based Materials: A Mini-Review. *Processes*, 12(10), 2257. <https://doi.org/10.3390/pr12102257>

Okman, I., Karagöz, S., Tay, T., & Erdem, M. (2014). Activated carbons from grape seeds by chemical activation with

potassium carbonate and potassium hydroxide. *Applied Surface Science*, 293, 138–142.

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.12.117>

Ouro-Salim, O. (2024). Urban mining of e-waste management globally: Literature review. *Cleaner Waste Systems*, 9, 100162.

<https://doi.org/10.1016/j.clwas.2024.100162>

Peng, Y., Zhu, P., Zou, Y., Gao, Q., Xiong, S., Liang, B., & Xiao, B. (2024). Overview of Functionalized porous Materials for Rare-Earth Element Separation and Recovery. *Molecules*, 29(12), 2824.

<https://doi.org/10.3390/molecules29122824>

Liu, E., Xu, X., Zheng, X., Zhang, F., Liu, E., & Li, C. (2017). An ion imprinted macroporous chitosan membrane for efficiently selective adsorption of dysprosium. *Separation and Purification Technology*, 189, 288–295.

<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.06.079>

Megherbi, H., Runtti, H., Tuomikoski, S., Heponiemi, A., Hu, T., Lassi, U., & Reffas, A. (2025). The effect of phosphoric acid on the properties of activated carbons made from *Myrtus communis* leaves: Textural characteristics, surface chemistry, and capacity to adsorb methyl orange. *Journal*

of Molecular Structure, 1321(3), 140038. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2024.140038>

Neme, I., Gonfa, G., & Masi, C. (2022). Activated carbon from biomass precursors using phosphoric acid: A review. *Heliyon*, 8(12), e11940.

<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e11940>

Ozpinar, P., Dogan, C., Demiral, H., Morali, U., Erol, S., Samdan, C., Yildiz, D., & Demiral, I. (2022). Activated carbons prepared from hazelnut shell waste by phosphoric acid activation for supercapacitor electrode applications and comprehensive electrochemical analysis. *Renewable Energy*, 189, 535–548.

<https://doi.org/10.1016/j.renene.2022.02.126>

Puziy, A., Poddubnaya, O., Socha, R., Gurgul, J., & Wisniewski, M. (2008). XPS and NMR studies of phosphoric acid activated carbons. *Carbon*, 46(15), 2113–2123.

<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.09.010>

Qadeer, R., & Hanif, J. (1995). Adsorption of dysprosium ions on activated charcoal from aqueous solutions. *Carbon*, 33(2), 215–220. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(94\)00135-m](https://doi.org/10.1016/0008-6223(94)00135-m)

Reinecke, G., & Torres, N. (2023). La

industria vitivinícola en Chile: El enfoque de las cadenas mundiales de suministro para el análisis y la mejora del cumplimiento normativo en el mundo del trabajo (Informe técnico n.º 36). Santiago: OIT. Recuperado de <https://www.uat.ilo.org/sites/default/files/2024-11/Informe%20vino%20Reinecke%20Torres%202023.pdf>.

Carrasco, J., & Aguirre, C. (Eds.). (2018). *Rastrojos del cultivo de maíz: Elementos a considerar para su manejo* (Boletín INIA n.º 385). Rengo, Chile: INIA. Recuperado de <https://bibliotecadigital.ciren.cl/server/api/core/bitstreams/14b32098-745c-4eda-8253-042ad1d70ab4/content>

Ruiz, C., Wolf, M., & Claret, M. (2015). Rastrojos de cultivos anuales y residuos forestales. En C. Ruiz (Ed.), *Rastrojos de cultivos y residuos forestales* (Boletín INIA n.º 308, pp. 1–196). Chillán, Chile: INIA. Recuperado de: <https://biblioteca.inia.cl/server/api/core/bitstreams/88de3d91-3f87-4bfd-9d7c-c23316837145/content>

Saha, D., Akkoyunlu, S. D., Thorpe, R., Hensley, D. K., & Chen, J. (2017). Adsorptive recovery of neodymium and dysprosium in phosphorous functionalized nanoporous carbon. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(5), 4684–4692.

<https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.09.009>

Sing, K. S. W. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and Applied Chemistry*, 57(4), 603–619. <https://doi.org/10.1351/pac198557040603>

Tang, S., Chen, Y., Xie, R., Jiang, W., & Jiang, Y. (2016). Preparation of activated carbon from corn cob and its adsorption behavior on Cr(VI) removal. *Water Science & Technology*, 73(11), 2654–2661. <https://doi.org/10.2166/wst.2016.120>

Zapp, P., Schreiber, A., Marx, J., & Kuckshinrichs, W. (2022). Environmental impacts of rare earth production. *MRS Bulletin*, 47(3), 267–275. <https://doi.org/10.1557/s43577-022-00286-6>

Zhang, J., Duan, C., Huang, X., Meng, M., Li, Y., Huang, H., Wang, H., Yan, M., & Tang, X. (2024). A review on research progress and prospects of agricultural waste-based activated carbon: preparation, application, and source of raw materials. *Journal of Materials Science*, 59(13), 5271–5292. <https://doi.org/10.1007/s10853-024-09526-3>

Agradecimientos

Los autores agradecemos al Grupo de

Investigación Materiales Carbonosos y Medio Ambiente (MCMA) de la Universidad de Alicante (UA) - Instituto Universitario de Materiales de Alicante (IUMA) por el soporte en la caracterización fisicoquímica de los CA.

Financiamiento

M. Gómez agradece el financiamiento de ANID mediante el proyecto Fondecyt de Postdoctorado N.º 3210179. E. López agradece a ANID Doctorado nacional N.º 21210508. A. Matta agradece a ANID Doctorado Nacional N.º 21220112. X. Castillo agradece el financiamiento de ANID mediante el proyecto Fondecyt de Postdoctorado 2020 N.º 3200824. J. Pizarro agradece el financiamiento del proyecto Fondef ID18110229, el apoyo del Postdoctorado_Dicyt código USA2055 de la Vicerrectoría de Investigación, Desarrollo e Innovación de la Universidad de Santiago de Chile, y del proyecto Dicyt código 092112PK de la misma Vicerrectoría.

27.- Ciencia, tecnología e innovación

Optimización del diagnóstico temprano del Cáncer Cervicouterino: Evaluación de modelos de inteligencia artificial explicable (XIA) para la segmentación y clasificación de células cervicales mediante imágenes de citología en base líquida

Autor: Rodriguez Leones, Mariangel Del Carmen; E. mail:

mariangel.rodriquez@postgrado.uv.cl

Co- autor(es): Córdoba, Claudio; Veloz Alejandro; Salas, Rodrigo

Tutor: San Martín, Sebastián; E. mail: sebastian.sanmartin@uv.cl

Universidad de Valparaíso / Facultad de Medicina, Centro de Excelencia MEDING

Resumen

El cáncer cervicouterino (CaCu) sigue siendo un problema de salud importante, especialmente en los países de ingresos bajos y medios. Si bien la prueba de Papanicolaou (Pap) es el método de detección primario y ha demostrado ser eficaz para reducir la tasa de mortalidad del CaCu en un 70%, enfrenta obstáculos significativos: baja sensibilidad, especificidad e interpretación subjetiva. La citología en base líquida (LBC) mejora la calidad de la muestra, pero aún depende del análisis manual. Este estudio evaluó el rendimiento de los modelos de Inteligencia Artificial (IA) para la segmentación y clasificación automática de células cervicales en imágenes de LBC. Un conjunto de 128 imágenes se sometió a preprocesamiento y segmentación mediante operaciones morfológicas, el método de Otsu y el algoritmo Watershed. Una red neuronal U-Net multiclase segmentó el núcleo y citoplasma de las células cervicales individuales. Se extrajeron 102 características radiómicas del núcleo y citoplasma mediante la biblioteca Pyradiomics; la regresión Lasso seleccionó las variables más relevantes para entrenar los modelos: K-NN, SVM y Random Forest (RF). Se utilizaron valores SHAP para interpretar las decisiones del modelo RF. El modelo U-Net alcanzó una sensibilidad del 89,9%, una especificidad del 95,9% y un coeficiente de Dice de 0,903. El modelo RF mostró un excelente rendimiento en la clasificación binaria (100% de sensibilidad, 99% de especificidad). Estos hallazgos evidencian la eficacia de los modelos de IA para la segmentación y clasificación automática de las células cervicales, mostrando un alto potencial para optimizar el diagnóstico temprano del CaCu y la adopción de estas herramientas en las prácticas clínicas diarias.

Palabras clave: Citología en base líquida, Inteligencia Artificial, cáncer cervicouterino.

Introducción

El cáncer cérvico uterino (CaCu) ocupa el cuarto lugar de incidencia entre todas las neoplasias malignas en mujeres y tiene la mayor tasa de mortalidad y morbilidad por cáncer en el mundo (Bray et al., 2018). En el año 2022, más de 660.000 mujeres fueron diagnosticada de CaCu y 350.000 fallecieron a causa de esta enfermedad (World Health Organization, 2023). En Chile, el CaCu ocupa el tercer lugar de incidencias entre todas las neoplasias malignas y proporcionalmente al año fallecen más pacientes por CaCu que por el cáncer de mama. Cabe agregar que, en el año 2020, se registraron más de 1.500 nuevos casos de CaCu y 800 mujeres (con edad promedio de 49 años) murieron por esta patología (Bustos Marisa, 2023). De acuerdo con los médicos oncólogos, establecer medidas preventivas y de diagnóstico son los dos pasos fundamentales que permiten abordar esta enfermedad en sus etapas tempranas. En este sentido tenemos que, la prueba de Papanicolau y las pruebas de VPH son los métodos de detección primarios recomendados por la Organización Mundial de la Salud (OMS). La prueba de Papanicolaou (PAP) es la base del cribado cervical y consiste en recolectar las células del cuello uterino, teñirla en un portaobjetos de vidrio y examinarlas visualmente bajo un

microscopio a fin de identificar cualquier signo de cambios precancerosos. Hasta la fecha esta prueba ha demostrado ser eficaz para reducir la tasa de mortalidad del CaCu en un 70% (Y. M. Lee et al. 2023). Sin embargo, presenta limitaciones significativas en cuanto a su baja sensibilidad, debido a que, en algunas pruebas de citología de mujeres, el frotis no logra obtener una muestra del área afectada del cuello uterino, lo cual puede proporcionar diagnósticos errados. Además, requieren una inversión considerable de tiempo y personal especializado para la revisión manual de una gran cantidad de portaobjetos por parte de citotecnólogos/ patólogos altamente cualificados. Y sus resultados pueden ser subjetivos y propensos a errores humanos, dado que distintos expertos pueden interpretar y opinar de manera diferente sobre la misma muestra analizada (Y. M. Lee et al. 2023; Najib et al., 2020).

Para superar estas limitaciones, actualmente se está implementando el uso de la citología en base líquida (LBC, por sus siglas en inglés) como método de detección primaria del CaCu, debido a su mayor sensibilidad y reducción en el número de muestras insatisfactorias en comparación con las pruebas de Papanicolau (Karnon et al., 2004). La principal diferencia con la PAP radica en

que la LBC, una vez recolectada la muestra, se introduce en un recipiente con líquido conservante, luego se filtran las células y se transfieren al portaobjetos en una capa fina y uniforme que contiene solo un plano celular, lo que facilita el análisis. En cambio, en la PAP convencional, la muestra se extiende directamente sobre el portaobjetos, resultando en una capa gruesa e irregular que dificulta la visualización precisa de las células individuales (Murray Krahn, 2008).

Es importante destacar que, gracias a los avances en los equipos de imágenes y técnicas de procesamiento digital, el campo de patología ha revolucionado significativamente. Dado que las muestras de PAP y de citología líquida (LBC) pueden transformarse en portaobjetos digitales (WSI) mediante escáneres patológicos, lo que reduce la carga de trabajo de los patólogos y mejora la eficiencia del diagnóstico en comparación con la observación visual tradicional a través del microscopio (Al-Janabi et al., 2012; Niazi et al., 2019). Además, la digitalización abre la puerta al análisis automatizado de imágenes mediante Inteligencia Artificial (IA).

En los últimos años, varios investigadores se han dedicado a evaluar diversos métodos de segmentación de células cervicales y algoritmos computacionales

basado en inteligencia artificial (IA) para analizar automáticamente las imágenes de citología cervical (PAP convencional y LBC), con el fin de reducir la carga de trabajo de los cito tecnólogos y así mejorar la detección temprana del cáncer cervicouterino (Y. M. Lee et al. 2023). Entre ellos encontramos: 1.- Hussain et al. (2020), entrenaron tres modelos de aprendizaje profundo (UNET, Mask-RCNN y una Red Completamente Convolutiva propuesta (FCN)) para la segmentación y clasificación de núcleos cervicales en imágenes de muestras de PAP y citología en base líquida. Concluyeron que la FCN propuesta fue la más efectiva, obteniendo una precisión del 95.74%, sensibilidad del 95.98%, exactitud del 97% e Índice de Similitud de Zijdenbos del 97.33%, superando a los otros modelos. 2.- Bhatt et al. (2021) evaluaron cuatro modelos de aprendizaje automático (Vecino más cercano (K-NN), Máquina de vectores de soporte (SVM), Descenso de gradiente estocástico (SGD) y Bosque aleatorio (RF)) para la clasificación binaria de las células cervicales en imágenes de prueba de PAP convencional. El modelo K-NN fue el más eficaz, alcanzando una precisión del 79.26%, sensibilidad del 95.58%, exactitud del 78.14% y puntuación F1 del 86.66%, superando a los otros modelos. 3.- Shinde S et al. (2022) entrenaron los

modelos SVM y RF utilizando 3 bases de datos. Demostraron que, el modelo SVM reportó los mejores resultados cuando se utiliza la base de datos de SIPaKMeD y Mendeley con una precisión y sensibilidad del 99%; y exactitud del 89.75%. Finalmente, Nazir et al. (2023), aplicaron una UNET modificada para segmentar citoplasma y núcleo, reportando una sensibilidad del 94.24%, especificidad del 72.61%, IoU del 69.9% y coeficiente DICE del 82.03%.

Estos resultados evidencian que los modelos de inteligencia artificial tienen una alta capacidad para segmentar y clasificar las células cervicales, logrando buenos resultados de sensibilidad y especificidad. Sin embargo, tanto los investigadores como los usuarios enfrentan dificultades para comprender cómo funcionan los algoritmos de IA, un fenómeno conocido como el problema de la "caja negra". Esto representa un obstáculo significativo en la investigación relacionada con la inteligencia artificial y las redes neuronales convolucionales (CNN), impulsando la necesidad de la Inteligencia Artificial Explicable (XAI) (Kamakshi & Krishnan, 2023). Técnica como SHAP values se han propuesto para mejorar la interpretabilidad en la clasificación de imágenes biomédicas. Esta técnica permite una interpretación más profunda de las decisiones tomadas

por los modelos de IA, proporcionando una mayor transparencia y confianza en los resultados. Los SHAP values entrega un gráfico con las características más relevantes que influyen en las predicciones, lo que facilita la comprensión del modelo por parte de los profesionales médicos y apoya la adopción de estas tecnologías en el diagnóstico médico (Kamakshi & Krishnan, 2023; Selvaraju et al., 2016). Todo lo antes expuesto sugiere que el potencial de los modelos de IA puede mejorar significativamente la detección temprana del cáncer cervicouterino, contribuyendo no solo a la identificación precoz de la enfermedad sino también a aliviar la carga de trabajo de los cito-tecnólogos y la presión sanitaria que esta patología impone sobre nuestro sistema de salud.

Objetivos

General

Determinar la eficiencia de los modelos de Inteligencia Artificial (IA) para la segmentación y clasificación automatizada de células cervicales, a partir del análisis de imágenes de citología líquida, con el fin de mejorar el diagnóstico temprano del cáncer cervicouterino.

Específicos

1. Segmentar automáticamente el núcleo y el citoplasma de las células cervicales individuales en imágenes de citología en base líquida utilizando el modelo de aprendizaje profundo U-Net (multiclases).
2. Clasificar las células cervicales entre benignas y malignas utilizando un conjunto representativo de imágenes de citología en base líquida y modelos de aprendizaje automático (K-Vecinos más cercano (K-NN), Máquinas de vectores de soporte y Bosque aleatorios).

Materiales y Métodos

Materiales:

Conjunto de datos

Para este estudio, se utilizó un conjunto de imágenes de portaobjetos digitalizados de citología en base líquida, publicadas en la base de datos de Mendeley (https://data.mendeley.com/datasets/zddt_pgzv63/4) (Hussain E et al., 2020). De este conjunto de datos, se seleccionó 70 imágenes con células benignas y 58 imágenes con células malignas con el propósito de obtener un conjunto representativo de células segmentadas para cada clase.

Métodos:

Creación de un conjunto de imágenes de células cervicales

A cada imagen seleccionada de células cervicales se le aplicaron diferentes

técnicas de preprocesamiento. Primero, se utilizaron un filtro de mediana, un filtro de enfoque (sharpening) y una transformación lineal de intensidad para eliminar el ruido, resaltar los bordes de las células y mejorar el contraste de la imagen (González & Woods, 2018).

Luego, se aplicaron técnicas de análisis de imágenes, como: 1.- operaciones morfológicas (dilatación y erosión) para eliminar pequeños objetos y abrir espacios entre objetos más grandes. 2.- se empleó el método de Otsu, para encontrar un umbral óptimo que maximice la varianza interclase entre las intensidades de los píxeles dentro del objeto (célula) y los píxeles en el fondo de la imagen (figura 1a). Y 3.- se aplicó el método de Watershed (segmentación de cuenca hidrográfica), que separa objetos o regiones en una imagen al tratar la imagen como un relieve topográfico, donde los píxeles con intensidades de gris más altas corresponden a montañas y los de menor intensidad a valles y ríos (Zheng et al., 2021). (figura 1b).

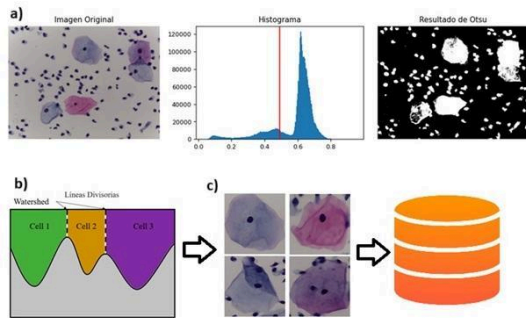


Figura 1. Proceso para la creación del conjunto de imágenes de células cervicales individuales: a) Método de Otsu Global, b) Algoritmo de Watershed (Zheng et al., 2021). y c) células individuales generadas después de aplicar las técnicas de análisis de imágenes biomédicas.

Finalmente, cada célula segmentada se convirtió en una imagen individual (figura 1c), las cuales se almacenaron en una carpeta específica correspondiente a la imagen del portaobjeto y fueron etiquetadas manualmente en un archivo CSV según su clase 0 (células benignas) y clase 1 (células malignas). Cabe resaltar, que el conjunto de datos final para el entrenamiento de los modelos de IA constaba de 600 imágenes de células cervicales individuales segmentadas (300 benignas y 300 malignas). Toda la implementación se llevó a cabo usando las librerías de OpenCV, Numpy, Matplotlib y el software libre de Python en Google Colaborador.

Segmentación automatizada del núcleo y citoplasma de las células cervicales individuales en imágenes de citología en base líquida

a) Preprocesamiento de las imágenes

Dado que las imágenes de células cervicales individuales exhibían niveles de ruido que afectan la calidad de estas, se aplicaron un filtro de mediana y un filtro de enfoque (sharpening), los cuales ayudaron a suavizar la imagen, resaltar los bordes de las células cervicales y mejorar su nitidez visual (Gonzalez & Woods, 2018).

Para generar las máscaras de verdad fundamental del núcleo y citoplasma en imágenes de citología en base líquida se utilizó la plataforma Label Studio (<https://labelstud.io/>). La cual, ofrece una interfaz fácil de usar y herramientas para crear imágenes precisas de la realidad del terreno (Ground Truth), que son cruciales para entrenar y evaluar los modelos de segmentación automática (figura 2a).

Asimismo, a las imágenes de células cervical individuales se les aplicó una normalización de tinción utilizando el método Macenko. Este procedimiento transforma la imagen del espacio RGB al espacio de densidad óptica (OD),

identifica los vectores de tinción dominantes y normaliza las imágenes proyectando cada píxel en la dirección de dichos vectores. Posteriormente, ajusta las concentraciones relativas de acuerdo con imagen de referencia y reconstruye la imagen en el espacio OD, para finalmente transformarla nuevamente al espacio RGB como se muestra en la figura 2b (Marc Macenko, 2009).

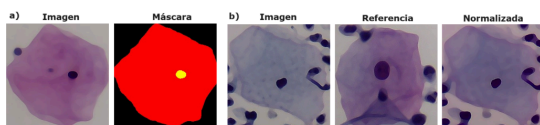


Figura 2. a) Imagen original y máscara (Ground Truth) creada con Label Studio y b) Imagen normalizada mediante el método de Macenko.

b) Arquitectura U-Net para la segmentación del núcleo y el citoplasma de las células cervicales

U-Net es una red neuronal profunda con arquitectura en forma de "U", basada en un esquema codificador-decodificador simétrico que permite extraer y reconstruir características para obtener mapas de segmentación precisos. Su diseño integra submuestreo y sobremuestreo, conexiones de salto y funciones de activación ReLU, lo que la hace especialmente eficaz en segmentación biomédica con conjuntos de datos limitados (Ronneberger et al.,

2015). En este estudio, el modelo U-Net se modificó para analizar imágenes 2D redimensionadas a $128 \times 128 \times 3$ (alto, ancho y canales RGB de una imagen) y se redujo el espacio de características a 16 canales en lugar de los 64 predeterminado. La capa de salida genera un mapa de segmentación de 128×128 píxeles con tres canales, donde cada canal representa la segmentación de diferentes partes, el citoplasma (verde), el núcleo (rojo) y el fondo (azul) de las imágenes de citología líquida (figura 3).

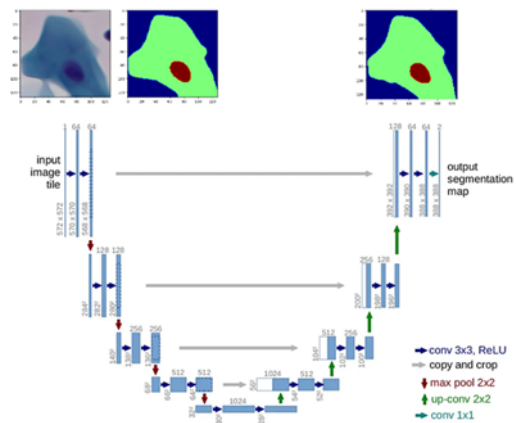


Figura 3. Arquitectura U-Net para la segmentación del núcleo y citoplasmática de células cervicales en imágenes de citología líquida.

En la fase del entrenamiento del modelo, el conjunto de datos (imágenes y máscaras), se dividieron usando la librería de Scikit-learn, donde el 70% de los datos se emplearon para entrenar el modelo, el 20% para la validación y el

10% para la prueba. En la fase de la configuración del modelo se utilizó el optimizador Adam con una tasa de aprendizaje de $1e-5$, función de pérdida ('categorical_crossentropy'), tamaño de lote: 16 y número de épocas 50. Toda la implementación se llevó a cabo usando el entorno de anaconda y las librerías de Numpy, Matplotlib, OpenCV, os, TensorFlow y Keras.

Clasificación de las células cervicales empleando modelos de aprendizaje automático (K-NN, SVM y RF)

a) Extracción de las características del núcleo y citoplasma de las células cervicales mediante radiómica

Antes de la extracción de las características radiómicas, se realizó una normalización de intensidad en las imágenes de células cervicales individuales, asegurando que la intensidad de gris estuviera en el rango de 0 a 255. Seguidamente, se utilizó Python 3.10.0 y el paquete Pyradiomics 3.7 para extraer las características radiómicas del núcleo y citoplasma de las células segmentados manualmente.

En este estudio, se extrajeron en total 204 características radiómicas de las regiones de interés (102 para el núcleo y 102 para el citoplasma) y se guardaron en un archivo CSV. Estas incluyen 18

características de estadísticas de primer orden (como entropía y energía), 9 características basada en forma 2D (relación núcleo/citoplasma, área, perímetro) y 75 características de estadística de segundo orden relacionadas con las texturas dentro de las regiones de interés.

b) Selección de características

Después de la extracción de las características, se utilizó la regresión de Lasso como métodos para seleccionar las características más significativas, reduciendo la redundancia, la interferencia y el riesgo del sobreajuste de los modelos. De esa manera, las características seleccionadas se emplearon para entrenar los modelos de ML en la tarea de clasificación de las células cervicales entre benignas o malignas.

c) Modelos de aprendizaje automático (ML)

K-Vecinos más cercano (K-NN): Es un algoritmo de aprendizaje supervisado utilizado para clasificación y regresión en el que un dato es clasificado en función de la clase mayoritaria entre sus k vecinos más cercanos en el espacio de características. La proximidad de un dato se determina generalmente mediante una métrica de distancia, como la euclidiana (Tobar-Díaz et al., 2023).

Máquina de vectores de soporte (SVM): A

este modelo se le entregan un conjunto de datos, los cuales se entrenaran para construir un clasificador binario no probabilístico. El objetivo del algoritmo SVM es encontrar un hiperplano que separe de la mejor forma posible dos clases diferentes de puntos de datos (Mammone et al., 2009).

Random Forest (RF): Consiste en un conjunto de árboles de decisión, generalmente entrenados con diferentes partes del conjunto de datos mediante el método de bagging (bootstrap aggregating). Cada árbol del bosque realiza una predicción, y la predicción final del modelo se obtiene por votación mayoritaria en el caso de clasificación, o por promedio en el caso de regresión (Breiman, 2001).

Evaluación del desempeño de los modelos de IA

La evaluación del rendimiento de los modelos se llevó a cabo mediante métricas fundamentales, tales como: Precisión, Sensibilidad, Especificidad, Exactitud, Medida F (f1-score), la puntuación de la curva ROC-AUC (Yan et al., 2021). Para la segmentación, también se evaluaron la Intersección sobre Unión (IoU) y el Coeficiente de Sorensen-Dice (Dice, 1945; Nazir et al., 2023), determinadas utilizando las ecuaciones 1-7:

$$\text{Precisión} = \frac{TP}{TP+FP} \quad (1)$$

$$\text{Sensibilidad} = \frac{TP}{TP+FN} \quad (2)$$

$$\text{Especificidad} = \frac{TN}{TN+FP} \quad (3)$$

$$\text{Exactitud} = \frac{TP+TN}{TP+TN+FP+FN} \quad (4)$$

$$F1 - score = 2 \times \frac{\text{Precisión} \times \text{Sensibilidad}}{\text{Precisión} + \text{Sensibilidad}} \quad (5)$$

$$IoU = \frac{|A \cap B|}{|A \cup B|} \quad (6)$$

$$\text{Dice} = \frac{2 \times |A \cap B|}{|A| + |B|} \quad (7)$$

Donde; TP (Verdaderos Positivos), TN (Verdaderos Negativos); FP (Falsos positivos), FN (Falsos negativos), A es el conjunto de píxeles de la región segmentada predicha y B es el conjunto de píxeles segmentados manualmente (Ground Truth).

Explicabilidad de los modelos de aprendizaje automático

En este estudio, se realizó un análisis de shap values para hacer la Explicabilidad del modelo con el mejor rendimiento. Utilizamos la librería SHAP, para obtener un gráfico con las variables más influyentes, lo que permitió identificar las características que tienen una mayor influencia en la clasificación de las células cervicales como benignas o malignas. Los SHAP values muestran cómo cada variable afecta la predicción final, su importancia en comparación con las otras variables y la dependencia del modelo en

la interacción entre estas variables (Shapley, 1953).

Resultados y discusión

Segmentación del núcleo y citoplasma de las células cervicales

En la figura 4A se presentan los resultados de las pérdidas en función de las épocas. Observamos que para el conjunto de entrenamiento (línea azul con puntos), la pérdida disminuye rápidamente en las primeras épocas y se estabiliza con el tiempo, lo que indica que el modelo se está ajustando bien al conjunto de datos de entrenamiento. Por su parte, en el conjunto de validación (línea azul) visualizamos que la pérdida sigue una tendencia similar a la de entrenamiento. Sin embargo, la curva de validación es menos suave y muestra una ligera tendencia a aumentar hacia el final, lo que puede ser un indicio de sobreajuste.

En la figura 4B se muestra que la precisión del modelo en el conjunto de entrenamiento aumenta rápidamente en las primeras épocas y luego de 30 épocas se estabiliza alcanzando valores cercanos a 1, sugiriendo que el modelo está aprendiendo correctamente las características de las imágenes del conjunto de datos de entrenamiento.

Además, podemos apreciar que la curva de precisión para el conjunto de validación, cuando el modelo comienza a entrenarse tiene un valor de 0.77 y a medida en que va aprendiendo en cada época tiende alcanzar valores de precisión cercanos a 0.925.

La figura 5 muestra los resultados cualitativos de las segmentaciones generadas por el modelo U-Net y su comparación con las segmentaciones reales (Ground Truth) para una célula maligna (arriba) y una célula benigna (abajo). En general, se observa que el modelo U-Net ha segmentado con alta precisión tanto el núcleo (rojo) como el citoplasma (verde) de la célula maligna. Sin embargo, se aprecian ligeras diferencias en los bordes o la forma exacta del núcleo y el citoplasma en comparación con la segmentación manual. De igual manera, para la célula benigna el modelo U-Net ha logrado identificar y segmentar adecuadamente el citoplasma y el núcleo, aunque existen pequeñas discrepancias en el tamaño y la forma del núcleo entre la segmentación manual y la automática, lo cual puede influir en la interpretación del estado celular.

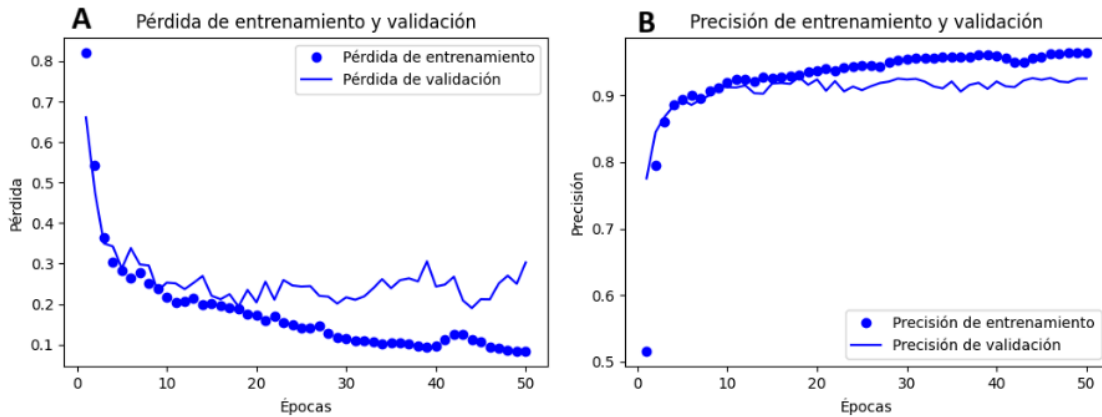


Figura 4. Rendimiento del modelo UNET (multiclases) en la fase de entrenamiento y validación para segmentar las células cervicales en imágenes de citología en base líquida (Base de datos pública Mendeley): Izquierda, pérdida en función de las épocas para el conjunto de entrenamiento (línea azul con puntos) y validación (línea azul). Derecha, métrica curva de precisión para el conjunto de entrenamiento y validación.

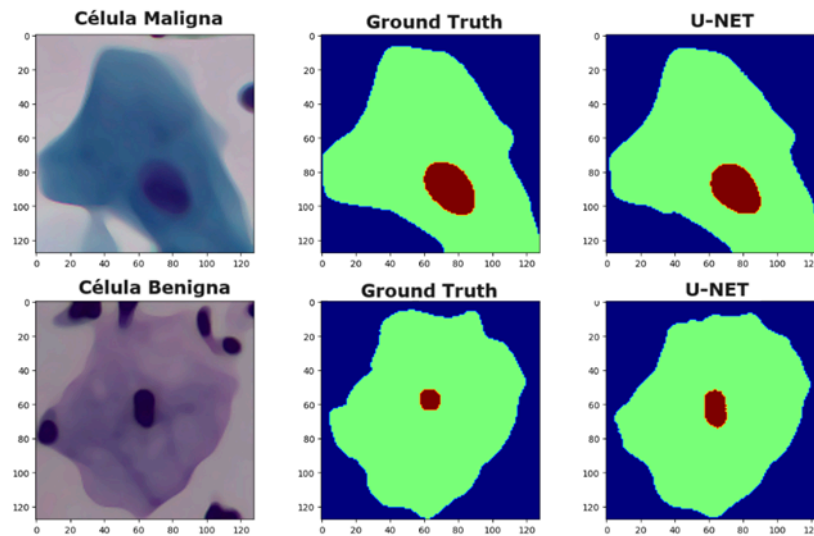


Figura 5. Segmentación automática del núcleo y citoplasma de las células cervicales con U-Net (multiclases) y su comparación con la segmentación manual (Ground Truth) generadas con Label Studio.

En la Tabla 1 se presentan los resultados de las métricas de desempeño evaluadas en el modelo U-Net (multiclases) para la segmentación automática del núcleo y citoplasmas de las células cervicales, y las respectivas comparaciones con los

resultados reportados por (Nazir et al., 2023) y (Del Moral-Argumedo et al., 2023). Queda evidente que la U-Net entrenada en este estudio alcanzó una AUC de 0.979, lo que sugiere que el modelo tiene una alta capacidad para

segmentar correctamente tanto los píxeles correspondientes al núcleo y citoplasma de las células cervicales como los píxeles del fondo de la imagen. Además, el modelo logró un coeficiente Dice promedio de 0.903 y una Intersección sobre Unión (IoU) promedio de 0.825, indicando una buena similitud entre la segmentación automática y la segmentación manual. Asimismo, el modelo obtuvo una precisión de 0.907, sensibilidad de 0.899 y especificidad de

0.959, destacando su capacidad para segmentar correctamente el núcleo y citoplasma de citología en base líquida. Por otro lado, nuestros resultados fueron superiores a los reportados por Nazir et al. (2023), excepto en la métrica de sensibilidad, y comparados con los de De-Moral Alguedo et al. (2023), nuestros resultados fueron similares, aunque ellos reportaron valores superiores de sensibilidad e IoU.

Tabla 1. Comparación de las métricas de desempeño alcanzadas en este estudio por el modelo U-Net (multiclases) con los reportados en la literatura.

Métricas	Modelo: U-NET/LBC* (este estudio)	Modelo: U-NET Modificada/ PAP** (Nazir et al., 2023)	Modelo: EfficientNet FPN /PAP** (Del Moral-Argumedo et al., 2023)
AUC	0.979	NR	NR
Precisión	0.907	NR	0.900
Sensibilidad	0.899	0.926	0.910
Especificidad	0.959	0.750	0.955
Dice (promedio)	0.903	0.813	NR
Dice (Núcleo)	0.852	NR	NR
Dice (Citoplasma)	0.932	NR	NR
IoU (Promedio)	0.825	0.688	0.835
IoU (Núcleo)	0.742	NR	0.890
IoU (Citoplasma)	0.872	NR	0.780

Nota: NR (No reportado), * Imágenes de Citología en base líquida y ** Imágenes de prueba de Papanicolau.

Clasificación binaria de las células cervicales

El gráfico de barras de la figura 6, muestra las características seleccionadas y la importancia de cada una de ellas. Podemos apreciar que 5 características alcanzaron puntuaciones de coeficiente negativas (verde), mientras que 2 características mostraron puntuaciones

de coeficiente positivas (azul). Además, se visualiza que `Cytoplasm_original_shape2D_Sphericity` tiene el coeficiente negativo más alto, lo que significa que esta característica tiene un impacto significativo, pero negativo en el modelo. Por el contrario, `Nucleus_original_glrIm_RunEntropy` tiene un coeficiente positivo, indicando que

esta característica está positivamente correlacionada con la variable objetivo. Cabe señalar que, el modelo Random Forest fue el que alcanzó el mejor desempeño entre los 3 algoritmos de IA evaluados. En la figura 7A se visualiza que el Área Bajo la curva (ROC) alcanza valores cercanos a 0.98, lo cual significa que el modelo tiene un buen rendimiento

en la discriminación entre las clases "células benignas" y "malignas". Por otra parte, la figura 7B muestra la matriz de confusión, en la que se puede apreciar que el modelo RF logró clasificar correctamente 96 de las 98 células benignas y 80 de las 82 células malignas presentes en el conjunto de prueba.

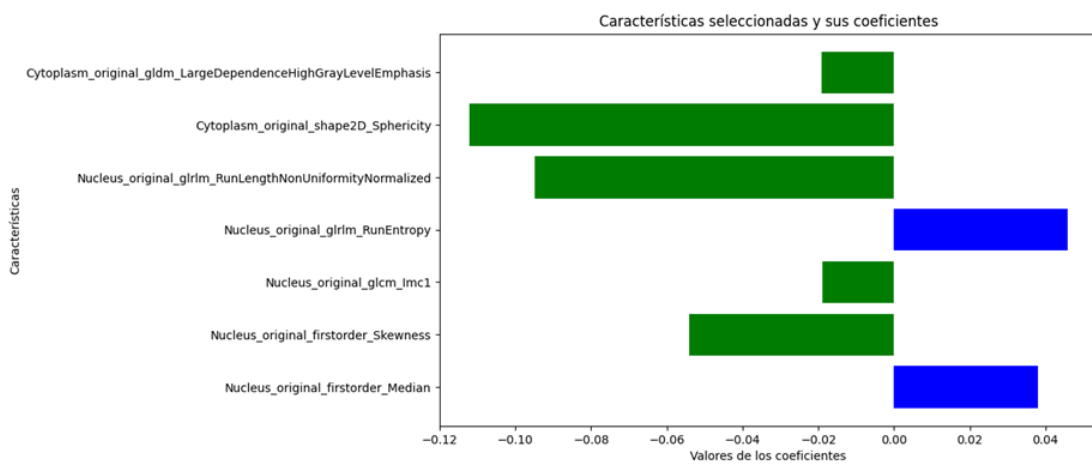


Figura 6. Características radiómicas del núcleo y citoplasma seleccionadas aplicando la regresión de LASSO.

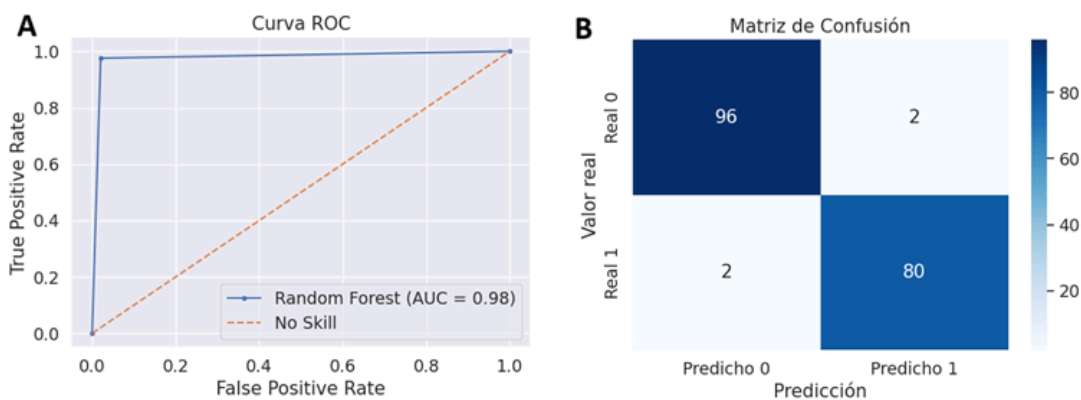


Figura 7. Curva ROC y Matriz de confusión para la clasificación binaria de las células cervicales (Benigna y maligna) utilizando un conjunto de imágenes de citología en base líquida (Mendeley).

En la tabla 2 se presentan las métricas de desempeño de los modelos de ML evaluados en este estudio comparados con los reportados en la literatura. En general, el modelo RF mostró el mejor rendimiento, logrando una precisión, sensibilidad, especificidad, exactitud y F1-score superiores al 97%, sugiriendo que el modelo tiene una alta capacidad para clasificar correctamente las células cervicales, reduciendo al mínimo los errores. Al comparar estos resultados con los de Bratt et al. (2021), quienes evaluaron estos tres modelos utilizando

imágenes de muestras de Papanicolau, se observa que hemos obtenido mejores resultados en todas las métricas evaluadas, excepto en la sensibilidad, donde los modelos RF, SVM y k-NN mostraron un desempeño inferior. Por otra parte, se destaca que los resultados reportados por Shinde S. et al. (2022) fueron superiores sólo para el modelo SVM, ya que el modelo RF en nuestro estudio mostró un rendimiento superior en todas las métricas evaluadas (excepto la exactitud).

Tabla 2. Comparación de las métricas de desempeño alcanzadas en este estudio por los modelos de clasificación con los reportados en la literatura.

Métricas	Este estudio (LBC)			Bhatt et al., (2021) (PAP)			(Shinde S et al., 2022) (PAP)	
	RF	SVM	K-NN	RF	SVM	K-NN	RF	SVM
AUC	0.989	0.989	0.944	NR	NR	NR	NR	NR
Precisión (%)	97.6	92.7	93.7	75.6	76.3	79.3	96.0	99.0
Sensibilidad (%)	97.6	93.9	91.4	97.8	99.3	95.6	96.0	99.0
Especificidad (%)	97.9	93.7	94.8	NR	NR	NR	NR	NR
Exactitud (%)	97.8	93.9	93.3	74.9	76.5	78.1	99.5	89.7
F1-score (%)	97.5	93.3	92.5	85.3	86.3	86.7	96.0	99.0

Nota: RF (Bosque aleatorio), SVM (Maquina de vector de Soporte), K-NN (k Vecino cercano), * Imágenes de Citología en base líquida, ** Imágenes de prueba de Papanicolau y NR (No reportado).

Explicabilidad del modelo Random Forest mediante los shap values

En la figura 8A se presenta el promedio de los SHAP values absoluto de cada característica, las cuales son ordenadas según su influencia en la predicción del modelo. Podemos observar que, las tres

características con mayor importancia tanto para las células benignas como malignas fueron: una característica relacionada con la forma de las células (Esfericidad del citoplasma), una característica relacionada a la textura (entropía de las texturas dentro del

núcleo) y una característica de estadística de histograma (asimetría de primer orden del núcleo).

En la figura 8B, se visualiza el impacto de la direccionalidad de las características. En este gráfico, el eje "Y" tiene todas las características y el eje "X" representa el valor SHAP. Cada punto del gráfico es un valor SHAP para una predicción y una característica. El color rojo significa un valor más alto de una característica mientras que el color azul significa un valor más bajo de una característica. Además, un valor SHAP positivo significa un impacto positivo en la predicción y un valor SHAP negativo significa un impacto negativo. Para las células malignas en la figura 8B se observa que, valores más altos de entropía en las texturas dentro del núcleo aumentan la probabilidad de que la célula sea clasificada como maligna. De igual manera, un valor más bajo de esfericidad del citoplasma y asimetría de primer orden del núcleo está asociado con una mayor probabilidad de que el modelo clasifique la célula como maligna, y todo lo contrario ocurre para la clasificación de una célula como benigna.

Finalmente, los resultados obtenidos en este estudio evidencian que los modelos de Inteligencia Artificial (IA) aplicados a la clasificación de células cervicales en imágenes de citología en base líquida alcanzan un rendimiento sobresaliente, con una sensibilidad del 100% y una especificidad del 99%. Este desempeño no solo refleja la capacidad de la IA para discriminar de manera precisa entre células benignas y malignas, sino que también supera significativamente el estándar de oro clínico reportado por Manickadevi et al. (2022) en su estudio "*Comparative study of the cytologic diagnosis, specimen adequacy, sensitivity, and cost effectiveness of liquid-based cytology with that of conventional PAP tests*", quienes encontraron que la citología en base líquida alcanzó una sensibilidad del 97% y una especificidad del 56%, mientras que las muestras de Papanicolaou convencional mostraron un comportamiento inverso, con una sensibilidad del 38% y una especificidad del 93%.

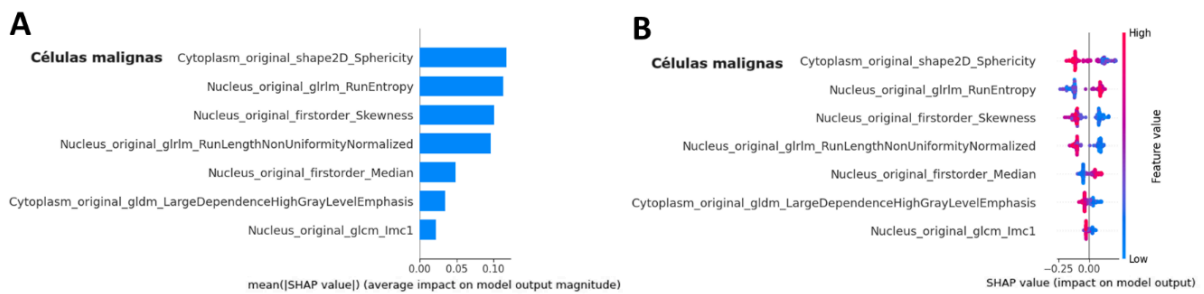


Figura 8. Gráfico de los SHAP Values: A) Característica más importante en la predicción del modelo y B) Distribución del impacto de la direccionalidad de las características en la predicción del modelo.

Estos hallazgos ponen de manifiesto una limitación inherente a los métodos tradicionales: mientras la citología en base líquida prioriza la detección de casos positivos a expensas de una mayor tasa de falsos positivos, el Papanicolaou convencional favorece la reducción de falsos positivos, pero con un importante compromiso en la detección temprana de lesiones. En contraste, el modelo de IA aquí desarrollado logra un equilibrio óptimo entre sensibilidad y especificidad, lo cual tiene implicaciones clínicas de gran relevancia. Por un lado, permite minimizar la posibilidad de pasar por alto lesiones de alto riesgo (falsos negativos), y por otro, reduce el número de diagnósticos erróneos que podrían derivar en procedimientos innecesarios (falsos positivos). Sin embargo, es importante reconocer las limitaciones de nuestro estudio que deben ser abordadas: En primer lugar, el conjunto de datos utilizados para la segmentación

de las células cervicales es pequeño, lo que conlleva al sobreajuste del modelo U-Net. Además, durante el entrenamiento del modelo no se consideraron las células clasificadas como lesiones escamosas intraepitelial de bajo grado y lesiones escamosas intraepitelial de alto grado, las cuales ayudan a identificar la transición de las células a etapas cancerosas o precancerosas. Para superar esta limitación, se deben emplear técnicas de aumentación de datos, que generan nuevas imágenes a partir de las existentes mediante la aplicación de transformaciones como rotación, volteo, escalado, recorte o zoom, lo que ayuda a reducir el problema de sobreajuste (K. H. Lee et al., 2023).

Conclusión

Este estudio demostró que los modelos de Inteligencia Artificial (IA) son altamente eficientes para la segmentación y clasificación automatizada de células cervicales en imágenes de citología

líquida. El modelo U-Net alcanzó una sensibilidad del 89.9%, especificidad del 95.9% y coeficiente Dice 0.903. Por otra parte, el modelo RF mostró el mejor rendimiento en la clasificación binaria de las células cervicales con una sensibilidad del 100% y especificidad del 99% superando en conjunto a los modelos SVM y K-NN. Además, utilizando los SHAP values, evaluamos la Explicabilidad del modelo RF, destacando que la esfericidad del citoplasma, la asimetría de primer orden del núcleo y la entropía en las texturas del núcleo son las tres características más importantes para que el modelo clasifique una célula como benigna o maligna. Por lo tanto, consideramos que la implementación de estos modelos en la práctica clínica, especialmente con el uso de la citología en base líquida podría mejorar significativamente la detección temprana del cáncer cervicouterino.

Referencias Bibliográficas

1. Al-Janabi, Shaimaa, André Huisman, and Paul J. Van Diest. 2012. "Digital Pathology: Current Status and Future Perspectives." *Histopathology* 61(1):1–9. doi:10.1111/J.1365-2559.2011.03814. X.
2. Bray, Freddie, Jacques Ferlay, Isabelle Soerjomataram, Rebecca L. Siegel, Lindsey A. Torre, and Ahmedin Jemal. 2018. "Global Cancer Statistics 2018: GLOBOCAN Estimates of Incidence and Mortality Worldwide for 36 Cancers in 185 Countries." *CA: A Cancer Journal for Clinicians* 68(6):394–424. doi:10.3322/caac.21492.
3. Breiman, Leo. 2001. "Random Forests." *Machine Learning* 45:5–32. <https://link.springer.com/article/10.1023/A:1010933404324>.
4. Bustos Marisa, Cuello Mauricio. 2023. "Especialistas Alertan Que Cáncer de Cuello Uterino Sigue En El Top 10 Como Causa de Muerte En Chile."
5. Dice, Lee R. 1945. "MEASURES OF THE AMOUNT OF ECOLOGIC ASSOCIATION BETWEEN SPECIES." 297–302.
6. Gonzalez, Rafael C., and Richard E. (Richard Eugene) Woods. 2018. *Digital Image Processing*.
7. Hussain E, Mahanta LB, Das CR, Choudhury M, and Chowdhury M. 2020. "A Shape Context Fully Convolutional Neural Network for Segmentation and Classification of Cervical Nuclei in Pap Smear Images." *Artificial Intelligence in*

- Medicine* 107:101897.
doi:10.1016/j.artmed.2020.101897
8. Kamakshi, Vidhya, and Narayanan C. Krishnan. 2023. "Explainable Image Classification: The Journey So Far and the Road Ahead." *AI (Switzerland)* 4(3):620–51.
 9. Karnon, J., J. Peters, J. Platt, J. Chilcott, E. Mcgoogan, and N. Brewer. 2004. *Liquid-Based Cytology in Cervical Screening: An Updated Rapid and Systematic Review and Economic Analysis HTA Health Technology Assessment NHS R&D HTA Programme*. Vol. 8. doi:10.3310/hta8200.
 10. Lee, Krahn, Murray, Barry Rosen, Beate Sander, Paul Grootendorst, George Tomlinson, Ava John Baptiste, Maraki Frikemerid, Maggie Hong Chen, Gloria Woo, Andrea Anonychuk, Steven Carcone, Holly Witteman, Wendong Chen, Karen Liu, Margaret Sampson, and Andrea Tricco. 2008. "Liquid-Based Techniques for Cervical Cancer Screening: Systematic Review and Cost-Effectiveness Analysis." *Canadian Agency for Drugs and Technologies in Health (CADTH)*.
 11. Lee, Kyu Hong, Ro Woon Lee, Kyung Hee Lee, Won Park, Seong Ryul Kwon, and Mie Jin Lim. 2023. "The Development and Validation of an AI Diagnostic Model for Sacroiliitis: A Deep-Learning Approach." *Diagnostics* 13(24). doi:10.3390/diagnostics13243643.
 12. Lee, Yong Moon, Boreom Lee, Nam Hoon Cho, and Jae Hyun Park. 2023. "Beyond the Microscope: A Technological Overture for Cervical Cancer Detection." *Diagnostics* 13(19).
 13. Mammone, Alessia, Marco Turchi, and Nello Cristianini. 2009. "Support Vector Machines." *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics* 1(3):283–89. doi:10.1002/WICS.49.
 14. Manickadevi, M. S., S. V. Hemalatha, and M. Thangamani. 2022. "Comparative Study of the Cytologic Diagnosis, Specimen Adequacy, Sensitivity, and Cost Effectiveness of Liquid-Based Cytology with That of Conventional PAP Tests." *International Journal of Reproduction, Contraception, Obstetrics and Gynecology* 11(9):2392. doi:10.18203/2320-1770.ijrcog20222299.
 15. Del Moral-Argumedo, M. J., C. A. Ochoa-Zezzati, R.

-
- Posada-Gómez, and A. A. Aguilar-Lasserre. 2023. "A Deep Learning Approach for Automated Cytoplasm and Nuclei Cervical Segmentation." *BIOMEDICAL SIGNAL PROCESSING AND CONTROL* 81. doi:10.1016/j.bspc.2022.104483.
16. Najib, Fatemeh sadat, Masoomeh Hashemi, Zahra Shiravani, Tahereh Poordast, Sanam Sharifi, and Elham Askary. 2020. "Diagnostic Accuracy of Cervical Pap Smear and Colposcopy in Detecting Premalignant and Malignant Lesions of Cervix." *Indian Journal of Surgical Oncology* 11(3):453. doi:10.1007/S13193-020-01118-2.
17. Nazir, Nahida, Abid Sarwar, Baljit Singh Saini, and Rafeeya Shams. 2023. "A Robust Deep Learning Approach for Accurate Segmentation of Cytoplasm and Nucleus in Noisy Pap Smear Images." *Computation* 11(10). doi:10.3390/computation11100195
18. Niazi, Muhammad Khalid Khan, Anil V. Parwani, and Metin N. Gurcan. 2019. "Digital Pathology and Artificial Intelligence." *The Lancet Oncology* 20(5): e253–61. doi:10.1016/S1470-2045(19)30154-8.
19. Ronneberger, Olaf, Philipp Fischer, and Thomas Brox. 2015. "U-Net: Convolutional Networks for Biomedical Image Segmentation." Pp. 234–41 in *Lecture Notes in Computer Science (including subseries Lecture Notes in Artificial Intelligence and Lecture Notes in Bioinformatics)*. Vol. 9351. Springer Verlag.
20. Selvaraju, Ramprasaath R., Michael Cogswell, Abhishek Das, Ramakrishna Vedantam, Devi Parikh, and Dhruv Batra. 2016. "Grad-CAM: Visual Explanations from Deep Networks via Gradient-Based Localization." doi:10.1007/s11263-019-01228-7.
21. Shapley, L. 1953. "A Value for N-Person Games. In: Kuhn, H. and Tucker, A., Eds., Contributions to the Theory of Games II." *Princeton University Press* 307–17. doi:10.1515/9781400881970-018.
22. Shinde S, Kalbhor M, and Wajire P. 2022. "DeepCyto: A Hybrid Framework for Cervical Cancer Classification by Using Deep Feature Fusion of Cytology Images." *Mathematical Biosciences and Engineering: MBE* 19(7):6415–34. doi:10.3934/mbe.2022301.
-

-
23. Tobar-Díaz, René, Yan Gao, Jean Francois Mas, and Víctor Hugo Cambrón-Sandoval. 2023. "Classification of Land Use and Land Cover through Machine Learning Algorithms: A Literature Review." *Revista de Teledeteccion* 2023(62):1–19.
doi:10.4995/raet.2023.19014.
24. World Health Organization. 2023. "Cáncer de Cuello Uterino." <https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/cervical-cancer>.
25. Yan, L., S. Li, Y. Guo, P. Ren, H. Song, J. Yang, and X. Shen. 2021. "Multi-State Colposcopy Image Fusion for Cervical Precancerous Lesion Diagnosis Using BF-CNN." *Biomedical Signal Processing and Control* 68.
doi:10.1016/j.bspc.2021.102700.
26. Zheng, Tao, Zhizhao Duan, Jin Wang, Guodong Lu, Shengjie Li, and Zhiyong Yu. 2021. "Research on Distance Transform and Neural Network Lidar Information Sampling Classification-Based Semantic Segmentation of 2D Indoor Room Maps." *Sensors* 2021, Vol. 21, Page 1365 21(4):1365.
doi:10.3390/S21041365.

Financiamiento

Este estudio fue financiado por una beca de doctorado nacional de la "Agencia Nacional de Investigación y Desarrollo ANID", Chile (subvención núm. 21231886).



**Asociación de Universidades
GRUPO MONTEVIDEO**



**UNIVERSIDAD
NACIONAL ✦
DE TUCUMÁN**



