

CIENCIAS EXACTAS - #11

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 11.

© 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

Estudio de extensión de coloreo impar en grafos planares.....	5
<i>Yazmín Barahona</i>	
Polvos y extractos funcionales de frutos de dos especies de <i>Berberis</i> nativas de Tucumán: Potencial uso en la industria alimentaria.....	22
<i>Agustin Matteucci</i>	
Membranas poliméricas nanocompuestas poliacrílico/nanopartículas metálicas obtenidas por electrohilado en base acuosa.....	38
<i>Guadalupe Valeria Zabala</i>	
Aspectos reprodutivos do camarão barriga branca <i>Nematopalaemon schmitti</i> (Holthuis, 1950) em uma área sob intensa pressão pesqueira no Brasil.....	48
<i>Maria Clara Nogara</i>	
Rastreo e identificación de motocicleta basado en IoT.....	67
<i>Mario Barreto</i>	
Caracterización electroquímica de películas de óxido de zinc obtenidas por anodizado en medio alcalino.....	81
<i>Laura Favore</i>	
Toxicidad del aceite esencial de <i>Cuminum cyminun</i> L. de Santa María, Catamarca, Argentina, frente a la cucaracha <i>Blaptica dubia</i> adulta.....	93
<i>Daniela Moreno</i>	
Estrategias de ingeniería tisular en la regeneración ósea guiada para la reconstrucción alveolar.....	111
<i>Marcelo Lezcano</i>	
Puntos racionales de variedades simétricas definidas sobre cuerpos finitos.....	122
<i>Miguel Ángel Palacios</i>	
Estudio y evaluación del efecto de la temperatura de envejecido de piezas para la industria sanitaria fabricadas mediante selective laser melting en Acero Maragogi C300.....	132
<i>Daniela Chiogna</i>	

Desarrollo de un sistema de monitoreo mecatrónico integrado con metodología Six Sigma para reducir mermas en la producción de paneles termoaislantes.....142
Rodrigo Azcurra

Transformando los residuos en sustratos complejos (tallos de quinua y salmuera) para la producción de exopolisacaridos utilizando una cepa nativa (SU3A) del Salar de Uyuni.....160
Mayra Garcia

Resíduos agroindustriais funcionalizados com bromelina como biossorventes para remoção de cobre em águas e efluentes.....173
Mayara de Almeida Ribeiro

Influência da microestrutura inicial e dos parâmetros de tratamento de cementação sobre as propriedades mecânicas do aço DIN 16MnCrS5.....193
Luciane Rodrigues Adorno

1.- Matemáticas Aplicadas

Estudio de extensión de coloreo impar en grafos planares

Autor: Barahona, Yazmín; yazmin.barahona@estudiantes.uv.cl

Orientador/a: Jiménez, Andrea; andrea.jimenez@uv.cl

Universidad de Valparaíso / Facultad de Ingeniería

Resumen

Esta investigación se desarrolla en el ámbito de las matemáticas discretas que son un área de la matemática aplicada que ha ganado gran relevancia al sustentar el desarrollo de la informática teórica y ser la base de procesos tecnológicos dentro de la biología, la economía y la ingeniería, entre otros. Una de las ramas más populares de la matemática discretas es la teoría de grafos. Motivados por una aplicación de asignación de frecuencias de señales de celulares, Petruševski y Škrekovski [1] introdujeron el concepto de número cromático impar, y más tarde Kwon y Park [2] el concepto de número cromático impar fuerte. Ambos números cromáticos son de gran interés, y existen varias preguntas abiertas alrededor de estos conceptos, especialmente en grafos planares, que son por excelencia, los grafos que aparecen naturalmente en las aplicaciones. En esta investigación, estudiamos dos extensiones del coloreo impar y del coloreo impar fuerte en grafos planares. Proponemos las definiciones de coloración impar casi fuerte y coloración 2-impar. Estas definiciones buscan describir propiedades específicas del vecindario de cada vértice respecto a la paridad de ocurrencias de colores. Se exploran cotas superiores para estos números cromáticos en distintas clases de grafos, como árboles, uniciclos, escaleras de Möbius y ruedas, buscando establecer límites más ajustados que los ya conocidos. El objetivo general es avanzar en la comprensión del comportamiento de estas coloraciones en grafos planares, se busca responder a preguntas como si los grafos planares tienen número cromático 2-impar acotado y si los grafos outerplanares tienen número cromático impar casi fuerte a lo más 6, esto mediante métodos como BFS y descarga.

Palabras clave: Coloración impar, grafos planares, método de descarga.

Introducción

La teoría de grafos constituye una de las ramas más dinámicas de las matemáticas discretas, con un creciente impacto en áreas aplicadas como la informática, la biología, la economía y la ingeniería. Entre los problemas clásicos de esta disciplina, los relacionados con coloraciones han sido objeto de estudio por más de un siglo, motivados tanto por su relevancia teórica como por aplicaciones prácticas, como la asignación de frecuencias en redes inalámbricas y la optimización de recursos en sistemas distribuidos.

Dentro de este ámbito, la coloración propia ha ocupado un rol central, en particular el célebre *Teorema de los cuatro colores*, que asegura que todo grafo planar puede colorearse con a lo más cuatro colores. A partir de esta noción se han propuesto variantes y generalizaciones que buscan capturar condiciones adicionales en los vecindarios de los vértices, con el fin de modelar de manera más precisa diversos

fenómenos.

En este contexto surge el concepto de coloración impar, en donde al menos un color del vecindario debe aparecer una cantidad impar de veces, introducido por Caro, Petrucci y Kreković [1]. Posteriormente, Kwon y Park [2] ampliaron esta idea mediante la definición de coloración impar fuerte, en la que todos

los colores del vecindario deben aparecer una cantidad impar de veces. Estas variantes han abierto nuevas líneas de investigación, planteando problemas combinatorios desafiantes y conjeturas de gran interés, especialmente en el caso de grafos planares.

El presente trabajo se centra en el estudio de dos nuevas extensiones: la coloración impar casi fuerte y la coloración 2-impar. Ambas buscan caracterizar con mayor detalle la estructura de los vecindarios en grafos planares y ofrecer cotas superiores más ajustadas que las actualmente conocidas. A través de estas definiciones, se pretende aportar al entendimiento del comportamiento de las coloraciones en distintas familias de grafos, explorando en particular árboles, uniciclos, escaleras de Möbius y ruedas.

En suma, esta investigación se enmarca en la línea de extender y profundizar los resultados existentes en teoría de coloraciones de grafos, con énfasis en la caracterización de nuevas propiedades cromáticas en grafos planares, contribuyendo tanto al desarrollo teórico de la disciplina como a la resolución de problemas abiertos relacionados con el número cromático impar y sus variantes.

Objetivos

- El objetivo general es estudiar los números cromáticos impar casi fuerte y 2-impar en distintas clases de grafos planares.

Mientras los objetivos específicos están dados por:

1. Obtener cotas justas para los números cromáticos de interés en clases de grafos particulares, como se ha visto en ciclos, árboles, ruedas, se busca poder generalizar a otras clases de grafos planares.
2. Obtener cotas para grafos outerplanares y planares en el contexto del número cromático impar casi fuerte. En particular,
 - para grafos outerplanares G esperamos probar $\chi_{qso}(G) \leq 7$
 - para grafos planares se busca mejorar la cota

$$\chi_{qso}(G) \leq \chi_{so}(G) \leq 388$$
3. Explorar el comportamiento del número cromático 2-impar en subclases de grafos planares. En particular, vamos a explorar la siguiente pregunta abierta:
 - ¿Para qué subclases G de grafos planares existe c tal que $\chi_{2o}(G) \leq c$ para todo G en G ? Nos interesa en particular la clase de grafos outerplanares, y más

ambiciosamente la clase de todos los grafos planares.

Materiales y Métodos

Por medio de métodos utilizados en la literatura para poder abordar distintas cotas para números cromáticos de coloración impar, identificar en clases específicas cual es la cantidad mínima de colores necesarios para poder colorear de manera efectiva con las coloraciones que son de nuestro interés.

Investigar inicialmente con las clases más básicas con el fin de tener una idea del comportamiento de las coloraciones, para luego poder abarcar clases con comportamientos más aleatorios.

Resultados y Discusión

Motivación y fundamentación teórica

En este proyecto, presentado para obtener el título de ingeniera civil matemática, se trabajará en el área de teoría de grafos, en particular en coloreo de grafos planares.

Un grafo G se define como un par ordenado (V, E) donde $V(G)$ son un conjunto de vértices y $E(G)$ son un conjunto de aristas, es decir, las aristas son pares $\{v_1, v_2\}$ con $v_1, v_2 \in V$. Un grafo se dice planar si se puede dibujar en el plano sin cruces de aristas. En este documento se trabajará con la siguiente definición de coloreo de grafos.

Definición 1. Dado $k \in \mathbb{N}$ y G un grafo, una k -coloración propia de G , es una función c :

$V(G) \rightarrow [k]$ tal que $c(v) \neq c(w)$ cuando v y w son adyacentes.

El número cromático de G , denotado por $\chi(G)$ admite una k -coloración propia.

A continuación, en Figura 1, se presenta el ejemplo de lo que es una coloración:

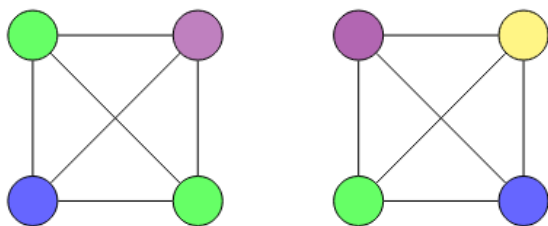


Figura 1: A la izquierda tenemos una 3-coloración no propia, a la derecha una 4-coloración propia.

En 1852 Francis Guthrie postula que cualquier mapa (el cual es un grafo planar) puede ser colorado con a lo más 4 colores, en donde dos áreas que compartan frontera (una arista) no pueden ser del mismo color, es decir, dos caras adyacentes del plano no pueden ser coloreadas con el mismo color. Este problema estuvo abierto por más de 100 años. En 1976, Appel y Haken [3] resolvieron este problema, hoy en día conocido como el Teorema de los 4 colores. Su demostración del teorema se realiza con ayuda de un amplio código computacional. En 1996, Robertson, Sanders, Seymour y Thomas [4], hacen

una mejora a la demostración, al reducir la cantidad de configuraciones que se deben chequear utilizando asistencia computacional.

Para motivar el estudio de las coloraciones impares, primero se presenta el término de coloración propia sin conflicto (PCF), el cual es propuesto en 2023 por Fabrici, Lužar, Rindošová y Soták [5]. Este concepto se basa en el término de coloración sin conflictos, el cual se define sobre generalizaciones de grafos llamados hipergrafos [6]. Estas coloraciones son motivadas por problemas aplicados, como la asignación de frecuencias a antenas celulares, en aspectos de consumo de batería de redes de sensores, en protocolos RFID, entre otros.

La coloración propia sin conflictos se define de la siguiente manera:

Definición 2: Una k -coloración propia sin conflicto de un grafo G es una k -coloración propia de G que satisface que para cada vértice no aislado $v \in V(G)$ hay un color que ocurre exactamente una vez en el vecindario $N_G(v)$.

Además, se define el número cromático propio sin conflicto de G , denotado por $\chi_{pcf}(G)$, como el mínimo k tal que G admite una k -coloración propia sin conflicto.

Dado que en nuestro proyecto estamos interesados en los grafos planares, se presenta a continuación, la conjetura hecha por Fabrici et al. [5] para el número cromático propio sin conflicto en grafos planares.

Conjetura 1

Para todo grafo G planar se tiene que $\chi_{pcf}(G) \leq 6$

De ser cierta la Conjetura 1, la cota es justa, dado que el siguiente grafo, requiere 6 colores para un coloramiento propio sin conflictos, esto se puede apreciar en el ejemplo de la Figura 2

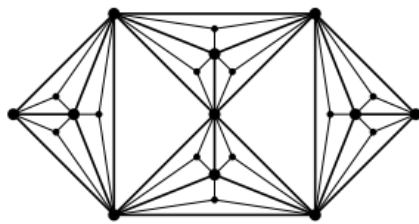


Figura 2: Ejemplo de Fabrici para cota justa de la Conjetura 1.

Nuestro trabajo se concentra en coloraciones impares, la cual surge como una generalización la definición de las coloraciones sin conflictos, la noción de coloración impar es propuesta por Caro, Petruševsky y Škrekovski en 2022 [1].

Definición 3. Una k -coloración impar de un grafo G es una k -coloración propia de G que satisface que para cada vértice no aislado $v \in V(G)$ hay un color que ocurre una cantidad impar de veces en el

vecindario $N_G(v)$. Además, se define el número cromático impar de G , denotado por $\chi_o(G)$, como el mínimo k tal que G admite una k -coloración impar.

En la siguiente proposición, formalizamos la relación jerárquica existente entre los números cromáticos definidos.

Proposición 1

Para todo grafo G se tiene que $\chi(G) \leq \chi_o(G) \leq \chi_{pcf}(G)$

Demostración. Sea c una coloración impar, esta cumple con ser una coloración propia por definición de coloración impar, pero no toda coloración propia es impar, dado que puede no cumplir con la definición de imparidad en el vecindario. Además, sea c_1 una coloración propia sin conflicto, está por definición, dado que requiere que cada vértice vea al menos un color exactamente una vez, es también una coloración impar, por otro lado, una coloración impar, no es siempre una coloración propia sin conflicto, porque puede que la ocurrencia impar del color en el vecindario sea distinta de 1.

A continuación, se presenta en un ejemplo en la Figura 3 para las desigualdades de la Proposición 1, donde además se puede apreciar que la coloración impar coincide con la coloración propia sin conflicto.

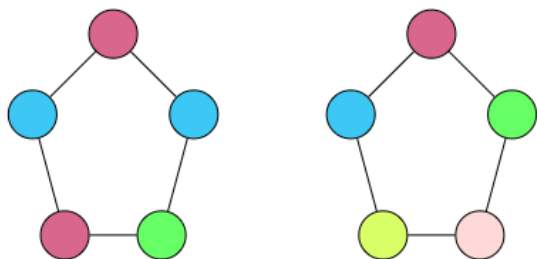


Figura 3: A la izquierda se encuentra una coloración propia de G , a la derecha una coloración impar de G .

En 2022, Petruševsky y Škrekovski [7] plantean la siguiente conjetura para el número cromático impar en grafos planares.

Conjetura 2

Para todo G planar se tiene que $\chi_o(G) \leq 5$

Dentro del artículo, los escritores demuestran la cota del número cromático impar hasta 9. La cual en 2023 es mejorada hasta 8, por Petr y Portier [8]. Por otro lado, esta cota de ser verdadera es justa, dado que para los ciclos de 5 vértices son necesarios 5 colores para que la coloración sea adecuada, además existe una familia infinita generada por estos ciclos.

El trabajo realizado en torno al número cromático impar es extenso. En lo siguiente listamos algunos de los resultados existentes que son pertinentes a nuestro trabajo.

- Para planares sin ciclos de tamaño 3 adyacentes, $\chi_o(G) \leq 7$ (Miao, Sun, Tu & Yu, 2024) [9].
- Para todo grafo 1-planar, $\chi_o(G) \leq 13$ (Liu, Wang & Yu, 2023) [10].
- La conjetura está probada para grafos sin ciclos de largo 3, 5 o 6. (Wang, Wang & Liu, 2025) [11].
- Para planares con cintura al menos 5, $\chi_o(G) \leq 6$ (Cho, Choi, Kwon & Park, 2023) [12].
- Para planares con cintura al menos 11, $\chi_o(G) \leq 4$ (Cho, Choi, Kwon & Park, 2023) [12].
- Para outerplanar, $\chi_o(G) \leq 5$ (Caro, Petruševski & Škrekovski, 2022) [1].
- Para outerplanar conexo con bloques que no son copias de C_5 , $\chi_o(G) \leq 4$ (Kashima & Zhu, 2024) [13].
- Todo outerplanar maximal, tiene número cromático $\chi_o(G) = 4$ (Kashima, Maezawa, Osako, Ozeki & Tshuchiya, 2025 [14]).

Una observación muy interesante realizada por Kashima, Maezawa, Osako, Ozeki & Tshuchiya, 2025) [14], es que la veracidad de la siguiente conjetura implica el teorema de los 4 colores.

Conjetura 3

Para G planar con cintura al menos 6
 $\chi_o(G) \leq 4$

Proposición 2

La veracidad de la Conjetura 3, implica
que todo grafo planar G , $\chi(G) \leq 4$

Motivado por el estudio de la coloración impar nace otra coloración que se obtiene al realizar una generalización. Así, se introduce el término de coloración impar fuerte, la cual fue propuesta por Kwon y Park en 2024 [2].

Definición 4. Una k -coloración impar fuerte de un grafo G es una k -coloración propia de G que satisface que para cada vértice no aislado $v \in V(G)$ cada color ocurre una cantidad impar en el vecindario $N_G(v)$. Además, se define el número cromático impar fuerte de G , denotado por $\chi_{so}(G)$, como el mínimo k tal que G admite una k -coloración impar fuerte.

En la siguiente proposición 3 formalizamos la relación entre los números cromáticos.

Proposición 3

Para todo grafo G , $\chi_o(G) \leq \chi_{so}(G)$

Demostración. Toda coloración impar fuerte es una coloración impar por definición, pero una coloración impar no siempre cumple con ser impar fuerte.

En la Figura 4, presentamos un ejemplo de esta relación.

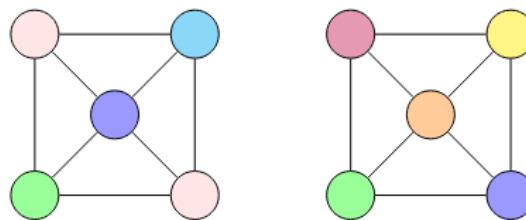


Figura 4: En la izquierda está representado el grafo con coloración impar, a la derecha la coloración impar fuerte.

Para esta coloración se conoce que la cota es de 388 en grafos planares, la cual fue propuesta en 2025 por, Caro, Petruševski, Škrekovski y Tuza [15], mientras que la cota para grafos outerplanar desciende a 8, la cual fue propuesta en 2025 por Goetze, et. al [16]. Continuando con la definición del cuadrado de un grafo, denotado por G^2 .

Definición 5. Sea un grafo G , llamamos su cuadrado G^2 , al grafo que se obtiene con el mismo conjunto de vértices que G , pero uniendo todos los vértices que están a distancia a lo más 2.

Para lo cual se tiene la siguiente proposición:

Proposición 4

Para todo grafo G , $\chi_{so}(G) \leq \chi(G^2)$

Demostración. Dado que el vecindario del cuadrado de G es un grafo completo, es decir, todos los vecinos de un vértice v son adyacentes entre sí. Por lo tanto, como son todos de colores distintos, cada color aparece exactamente una vez, lo cual entrega una cantidad impar de ocurrencia para cada color.

Planteamiento del problema

Inicialmente el problema de este trabajo se basa en buscar una coloración que se encuentre entre la coloración impar y la coloración impar fuerte, en donde para ambas hay cotas conocidas, las cuales fueron planteadas anteriormente, se intenta averiguar cuál será el comportamiento de esta nueva coloración, si las cotas mejoran y cuales son valores que se puedan encontrar de estas.

Definición 6. Una k -coloración impar casi fuerte de un grafo G es una k -coloración propia de G que satisface una de las dos condiciones para cada vértice no aislado $v \in V(G)$

- El vértice v tiene grado impar, y su vecindario es monocromático.
- Existen al menos 2 colores i, j distintos, los cuales aparecen una cantidad impar de veces en $N_G(v)$.

Además, se define el número cromático impar casi fuerte de G , denotado por

$\chi_{qso}(G)$, como el mínimo k tal que G admite una k -coloración impar casi fuerte.

Se tiene la siguiente proposición:

Proposición 5

Para todo G , $\chi_o(G) \leq \chi_{qso}(G) \leq \chi_{so}(G)$

Demostración. Toda coloración impar fuerte es una coloración impar casi fuerte por definición, dado que se tiene la opción de que el vecindario sea monocromático cuando el grado es impar, por lo cual el número de ocurrencias del color es impar, o bien de que aparezcan dos colores una cantidad impar de veces, por otro lado, una coloración impar casi fuerte, es siempre una coloración impar, al contrario, no se tienen las desigualdades.

Gráficamente se ve de la manera presentada en la Fig 5.

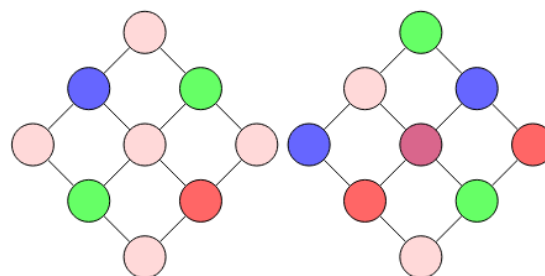


Figura 5: A la izquierda, tenemos la coloración impar, que coincide con la coloración impar casi fuerte, a la derecha la coloración impar fuerte.

Ahora se presenta la coloración que es un fortalecimiento directo de la coloración

impar, la cual fue propuesta por Dai, Ouyang, Pirot en 2023 [17].

Definición 7. Una k -coloración 2 impar de un grafo G es una k -coloración propia de G que satisface que para cada vértice no aislado $v \in V(G)$ hay dos colores que ocurren una cantidad impar de veces en el vecindario $N_G(v)$.

Además, se define el número cromático 2 impar de G , denotado por $\chi_o^2(G)$, como el mínimo k tal que G admite una k -coloración 2 impar.

Inicialmente esta coloración no se puede comparar con la coloración impar fuerte, pero se sabe que

Proposición 6

Para todo G , $\chi_{qso}(G) \leq \chi_o^2(G)$

Demostración. Se tiene que la coloración 2 impar siempre va a ser una coloración 2 impar casi fuerte de manera trivial por su definición, pero dado que esta última acepta vecindario monocromático, no se tiene la desigualdad al revés.

Proposición 7

$$\chi_o^2(G) \leq \chi(G^2)$$

Demostración. Dado que para el cuadrado de un grafo se necesitan tantos colores como vecinos, y cada uno aparece exactamente una vez, se cumple con que

haya dos colores con una ocurrencia impar, por lo tanto, cumple con la coloración 2 impar fuerte. Nuevamente al contrario no es siempre cierto.

Se presenta una gráfica en la Fig 6 que ilustra las proposiciones anteriores:

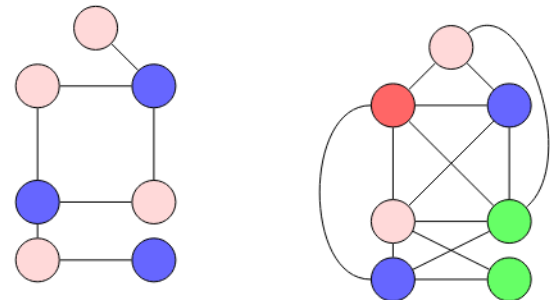


Figura 6: a la izquierda se tiene el grafo G con una coloración 2 impar, a la derecha G^2 con coloración propia.

Además, se tiene las siguientes proposiciones:

Proposición 8

- Si G es cúbico, entonces $\chi_{so}(G) \leq \chi_o^2(G)$
- Si G es par, entonces $\chi_o^2(G) \leq \chi_{qso}(G)$

Demostración. Para un grafo cúbico, existe la posibilidad de que el vecindario sea monocromático, dado que puede ser este una cantidad impar de veces, por lo tanto, necesitaría menos colores que la coloración dos impar, por otro lado, en los grafos pares una coloración puede tener

dos colores una cantidad impar de veces, y el restante ser de un solo color, independiente de que sea par, mientras que la coloración impar fuerte me obliga a que todo color debe tener una ocurrencia impar.

Se presentan ilustraciones para entender mejor estos casos.

Para grafos cúbicos:

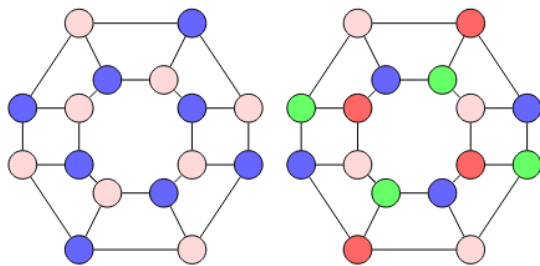


Figura 7: A la izquierda, la coloración impar /impar casi fuerte /impar fuerte, a la derecha se encuentra la coloración 2 impar.

Para grafos pares:

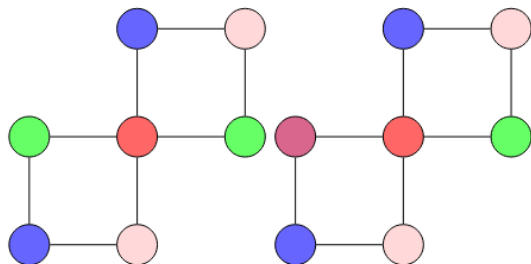


Figura 8: A la izquierda, tenemos la coloración impar/2 impar casi fuerte/2 impar fuerte con número cromático 4 para cada una de las coloraciones, a la derecha la coloración impar fuerte con número cromático 5.

Dadas estas coloraciones se busca poder tener cotas para sus respectivos números cromáticos en distintas clases de grafos. Comenzando con la coloración 2 impar casi fuerte, para la clase de árboles.

Afirmación 1. Sea G árbol, $\chi_{qso}(G) \leq 3$

Demostración. Sea G un árbol, se fija un vértice v , como raíz del árbol G , el cual tiene niveles $\{L_1, L_2, \dots, L_t\}$, donde t es la profundidad del árbol. Considerando el grado de la raíz para poder ejecutar el método de coloreo. Inicialmente sin pérdida de generalidad, se colorea v con 1, luego es necesario fijarse en el grado de v , si este es impar, todo el vecindario de v es monocromático (sin pérdida de generalidad, se llama 2). De caso contrario, el grado de v es par, para lo cual son necesario el uso de dos colores, cada uno una cantidad impar de veces, dígame 2 y 3.

Así, se van coloreando los vecindarios, a medida que se toma en cuenta el grado del vértice. Por lo tanto sea un vértice cualquiera x que se encuentra desde el nivel L_2 , para color, el nivel L_3 , se considera el grado de x . Si el grado es impar, utilizo el mismo color que tiene el padre (en este caso v). Por otro lado, si tiene grado par, el padre ya entrega un testigo, y los vértices que pertenecen al nivel 3 son de cantidad impar, los cuales

van a atestiguar para x , a estos vértices $(N_G(x) - v)$ se les prohíbe el color de v y x , por lo tanto, se colorean con el 3 color disponible. Al aplicar este método a L_i con $i \in \{3, \dots, t-1\}$ en orden se obtiene el coloramiento deseado.

Se muestra una ilustración para los primeros 3 niveles del árbol.

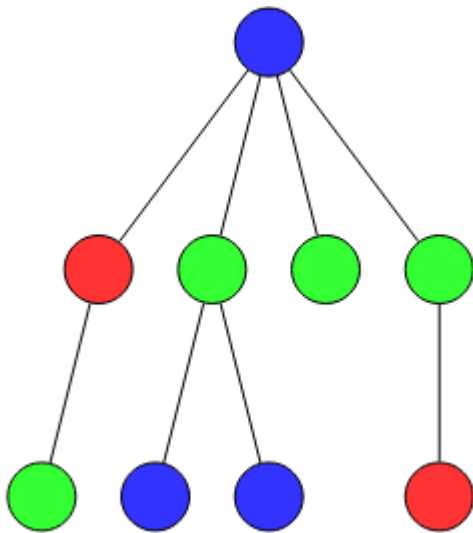


Figura 9: Ilustración de coloración 2 impar casi fuerte en árboles.

Luego para la coloración 2 impar fuerte, se sigue una idea similar, solo que esta vez no se permite el coloramiento monocromático

Afirmación 2. Sea G árbol, $\chi_0^2(G) \leq 4$

Demostración. Suponiendo el peor caso, (el grado del vértice es impar) necesito un color para el vértice, dos para sus testigos

y un color extra para lo que sobra, por lo tanto, en caso de grado impar, son necesario 4 colores para que la coloración sea correcta, luego el siguiente nivel, se puede abastecer de los tres colores sobrantes para colorear a sus vecinos, utilizando el mismo método mencionado anteriormente, 4 colores son suficientes para poder colorear un árbol de manera correcta con una coloración 2 impar fuerte.

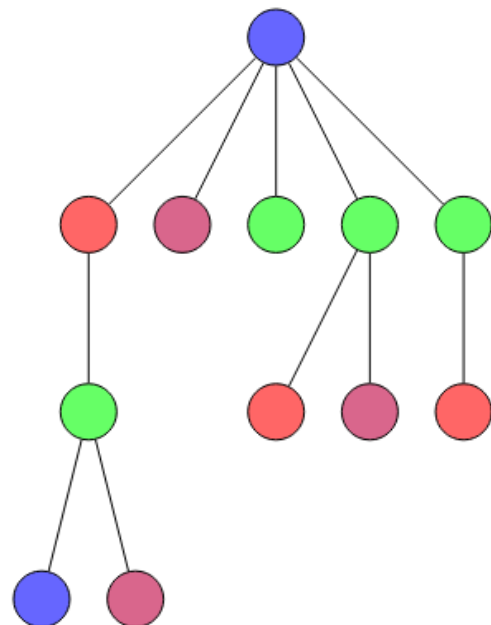


Figura 10: Ilustración de coloración 2 impar fuerte en árboles.

Afirmación 3. Sea G un unicyclo $\chi_{qso}(G) \leq 5$

Demostración. Sea G un grafo con exactamente un ciclo, donde sus vértices están ordenados de la siguiente manera $C = \{x_1, x_2, \dots, x_n\}$.

Primero se colorea de forma correcta el ciclo, utilizando la menor cantidad de colores posibles, es decir, a lo más cinco colores. Es claro que hay árboles pendientes en cada uno de los vértices de los ciclos. Sea $x \in C$, si su grado es par, entonces se utiliza una cantidad se utiliza el color de uno de los vecinos de x en el ciclo para colorear el primer nivel. Por el contrario, si el grado de x es impar entonces se usa un cuarto color, el cual es distinto a x y a sus vecinos en el ciclo. Ahora, aplicando el método descrito en **Afirmación 1** con la paleta de colores del ciclo.

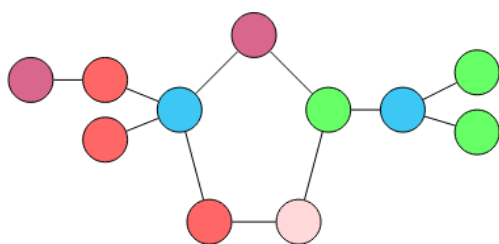


Figura 11: Ejemplificación de coloreo 2 impar casi fuerte en unicilos.

Afirmación 4. Sea G un unicilo,

$$\chi_0^2(G) \leq 5$$

Demostración. Dado la misma lógica de la coloración anterior, para esta clase se sabe que el árbol necesita a lo más 4 colores, pero el ciclo puede ser un C_5 , el cual requiere de 5 colores para poder ser coloreado correctamente, por lo tanto, esta clase también requerirá de a lo más 5 colores, ya que se colorea el ciclo y luego

se sigue con el coloreo como se mencionó anteriormente.

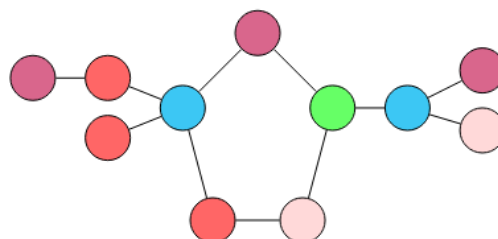


Figura 12: Ejemplificación de coloreo 2 impar en unicilos.

Afirmación 5. Sea G una escalera de Möbius, $\chi_0^2(G) = \chi_{qso}(G) \leq 6 =$

Demostración. Llamamos escalera de Möbius, al grafo donde hay un vértice central llamado v , luego cada uno de los vecinos de v es adyacente a otros dos vecinos de v , por lo tanto, cada vértice en el vecindario de v tiene grado 3. Dado que no puede haber vecindario monocromático, ambas coloraciones coincide.

Se enumeran los vértices que generan el ciclo de manera ordenada, $\{x_1, x_2, \dots, x_k\}$, y se colorea de la siguiente manera, comenzando desde x_1 utilizando 5 colores. Los primeros 5 vértices, se colorean ordenadamente de 1 al 5, y luego para los vértices que continúan se colorea con la tripleta, 3, 4, 5, así se asegura que siempre habrá dos colores con una ocurrencia impar. Se agrega el color 6 para el vértice v .

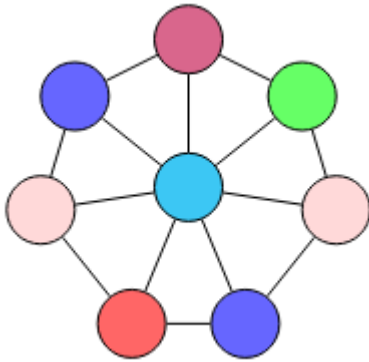


Figura 13: Ejemplo de la coloración 2 impar casi fuerte y 2 impar para la escalera de Möbius.

Afirmación 6. Para $n \in \mathbb{N}$, sea W_n la rueda formada por dos ciclos de largos n . Lo siguiente es cierto.

1. Si $n = 3$, entonces $\chi_{qso}(W_n) = 6$.
2. Si n es par, entonces $\chi_{qso}(W_n) = 2$
y
 $\chi_0^2(G) = 4$.
3. Si n es impar, entonces
 $\chi_{qso}(W_n) = 5$.

Demostración. Como W_n es una rueda, es importante recordar que para cualquier vértice v , $d(v) = 3$, luego la demostración se divide en los tres casos descritos en la afirmación.

1. Si $n = 3$, dada la estructura del grafo, cada uno de los vértices debe ser de colores distintos, por lo tanto, son necesarios 6 colores. Ver Figura 14.

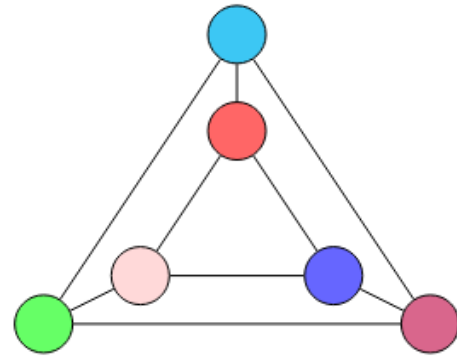


Figura 14: Ambas coloraciones para el ciclo de largo 3.

2. En este caso, la rueda está formada por dos ciclos de largo par. Vamos a describir primero la coloración 2 impar casi fuerte. Sin pérdida de generalidad se colorea un vértice cualquiera con color 1, y a todo su vecindario, se le colorea de manera monocromática con 2, luego para todos los vecinos de 2, se colorea de manera monocromática con 1, hasta completar el grafo, esto es posible, dado que todos los vértices tienen grado impar, y el vecindario de un vértice no es adyacente entre sí.

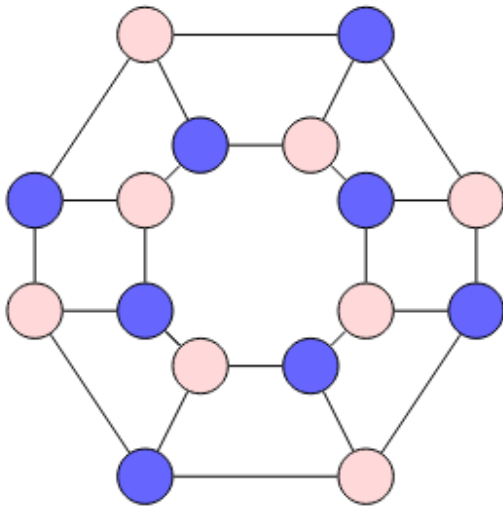


Figura 15: Ejemplo de una coloración impar casi fuerte para la rueda W_8 .

Ahora, vamos a describir la coloración 2 impar. Para este caso primero se le entrega una etiqueta a cada vértice, v_i , con $i = 1, \dots, n$, donde n es el tamaño del ciclo, a cada uno de los vértices del ciclo externo y u_j con $j = 1, \dots, n$, a cada uno de los vértices del ciclo interno, de manera que v_i es adyacente a u_j cuando $i = j$, así se forman ciclos de tamaño 4, por todo el grafo, de manera ordenada llamaremos arista libre a la arista generada por la adyacencia de v_i y u_j . El método de coloreo es el siguiente (ver Figura 16): sin pérdida de generalidad al vértice v_1 se le asigna el color 1, v_2 color 2, u_1 color 3 y u_2 color 4, de manera que el ciclo generado por estos vértices tiene sus 4 vértices de colores distintos, además sus aristas libres, en sus extremos ven los pares de colores $\{1,3\}$ y $\{2,4\}$. Luego para el vértice

v_2 , en su vecindario ya ve los colores 1 y 4, por lo tanto, el color disponible para su tercer vecino v_3 es 3, utilizando el mismo razonamiento u_3 es coloreado con 1. Siguiendo este procedimiento, la siguiente arista libre va a ser coloreada con $\{2,4\}$ y ya habría dos ciclos de tamaño 4 coloreados. Dado que el largo del grafo es par, se puede siempre tener estos ciclos c_4 de manera que se pueda colorear correctamente todo el grafo.

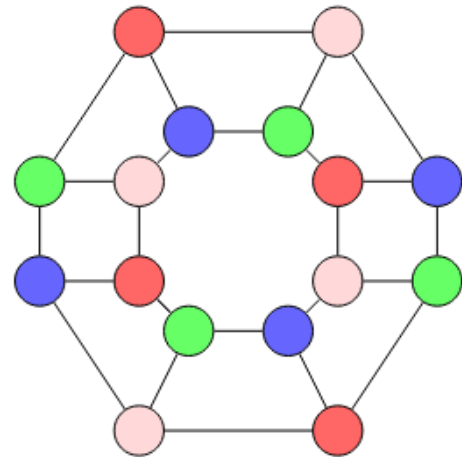


Figura 16: Ejemplo de una coloración impar casi fuerte para la rueda W_9 .

3. En este caso, la rueda está formada por dos ciclos de largo impar. Primeramente, se aplica la misma estrategia que la utilizada para la coloración de Ruedas de ciclo par para la coloración 2-impar. Se utiliza esta estrategia hasta que el grafo posea 3 aristas libres sin sus extremos coloreados, luego al vértice u_{n-2} se le otorga el color 5 y al vértice v_n también se

le entrega el color 5, y así el vértice u está forzado a ser coloreado con 2, quedan 3 colores disponibles para colorear los 3 vértices restantes, los cuales están forzados a ser coloreados de una de las dos maneras siguientes:

a) el vértice u_{n-2} es adyacente a un vértice coloreado con 4, entonces los vértices disponibles se deben colorear de la siguiente manera

$$c(v_{n-2})=3, c(v_{n-1})=4, c(u_{n-1})=1.$$

b) el vértice u_{n-2} es adyacente a un vértice coloreado con 2, entonces los vértices disponibles se deben colorear de la siguiente manera $c(v_{n-2})=1, c(v_{n-1})=3, c(u_{n-1})=4$.

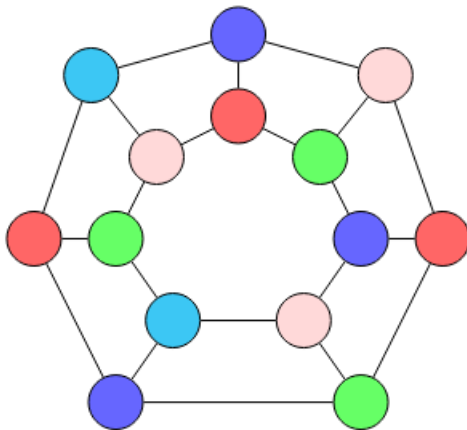


Figura 17: La rueda W_7 coloreada para ambas coloraciones con 5 colores.

Conclusiones

En este trabajo se introdujeron y estudiaron dos nuevas variantes de coloración impar en grafos la impar casi

fuerte y la 2-impar, obteniendo cotas superiores para distintas familias de grafos (árboles, uniciclos, ruedas y escaleras de Möbius) y estableciendo relaciones jerárquicas con números cromáticos ya conocidos. Estos resultados muestran que las condiciones de paridad en vecindarios enriquecen la teoría de coloraciones, aportando cotas ajustadas en clases estructuradas y conectando con problemas clásicos como el Teorema de los cuatro colores.

Aunque los avances logrados son específicos para ciertas familias, el marco propuesto abre nuevas preguntas y líneas de investigación sobre su extensión a grafos planares generales, la búsqueda de cotas óptimas y el desarrollo de algoritmos de coloración eficientes bajo restricciones de paridad.

Dada las propuestas de trabajo de los objetivos, se está trabajando en la cota para grafos outerplanares maximales, con los cuales, se busca un algoritmo de coloreo para la estructura de estos grafos y el comportamiento que estos tienen.

Referencias Bibliográficas

- [1] Yair Caro, Mirko Petruševski, and Riste Škrekovski. Remarks on odd colorings of graphs. *Discrete Applied Mathematics*, 321:392–401, 2022.

-
- [2] Hyemin Kwon and Boram Park. Strong odd coloring of sparse graphs. arXiv preprint, arXiv:2401.11653, 2024.
- [3] Kenneth Appel and Wolfgang Haken. Every planar map is four colorable. *Illinois Journal of Mathematics*, 21(3):429–567, 1976.
- [4] Neil Robertson, Daniel Sanders, Paul Seymour, and Robin Thomas. The four-colour theorem. *Journal of Combinatorial Theory, Series B*, 70(1):2–44, 1997.
- [5] Igor Fabrici, Borut Lužar, Simona Rindošová, and Roman Soták. *Discrete Applied Mathematics*, 324:80–92, 2023.
- [6] Guy Even, Zvi Lotker, Dana Ron, and Shakhar Smorodinsky. Conflict-free colorings of simple geometric regions with applications to frequency assignment in cellular networks. *SIAM Journal on Computing*, 33(1):94–136, 2003.
- [7] Mirko Petruševski and Riste Škrekovski. Colorings with neighborhood parity condition. *Discrete Applied Mathematics*, 321:385–391, 2022.
- [8] Jan Petr and Jean Portier. The odd chromatic number of a planar graph is at most 8. *Graphs and Combinatorics*, 39(28), 2023.
- [9] Zhengke Miao, Lin Sun, Zhuojie Tu, and Xiaowei Yu. On odd colorings of planar graphs. *Discrete Mathematics*, 347(1):113706, 2024.
- [10] Runrun Liu, Weifan Wang, and Gexin Yu. 1-planar graphs are odd 13-colorable. *Discrete Mathematics*, 346(8):113423, 2023.
- [11] Yunlong Wang, Weifan Wang, and Run-run Liu. Proper conflict-free 6-coloring of planar graphs without short cycles. *Applied Mathematics and Computation*, 499:129405, 2025.
- [12] Eun-Kyung Cho, Ilkyoo Choi, Hyemin Kwon, and Boram Park. Odd coloring of sparse graphs and planar graphs. *Discrete Mathematics*, 346(5):113305, 2023.
- [13] Masaki Kashima and Xuding Zhu. Odd 4-coloring of outerplanar graphs. arXiv preprint, arXiv:2407.19362, 2024.
- [14] Masaki Kashima, Shun ichi Maezawa, Kakeru Osako, Kenta Ozeki, and Shoichi Tsuchiya. An odd 4-coloring of a maximal outerplanar graph. *Discrete Mathematics*, 348(10):114556, 2025.
- [15] Yair Caro, Mirko Petruševski, Riste Škrekovski, and Zsolt Tuza. On strong odd
-

colorings of graphs. Discrete Mathematics, 348(11):114601, 2025.

[16] Miriam Goetze, Fabian Klute, Kolja Knauer, Irene Parada, Juan Pablo Peña, and Torsten Ueckerdt. Strong odd coloring in minorclosed classes. arXiv preprint, arXiv:2505.02736, 2025.

[17] Tianjiao Dai, Qiancheng Ouyang, and François Pirot. New bounds for odd colourings of graphs. arXiv preprint arXiv:2306.01341, 2023.

Agradecimientos

Agradecimientos mi profesora guía Andrea Jiménez, por siempre estar enseñándome, tener siempre una excelente disposición y al co guía Henry Echeverría por los comentarios y discusiones para poder progresar.

Financiamiento

ANID /Fondecyt Regular 1220071 y
ANID-MILENIO-NCN2024-103

30.- Eje Ciencias Exactas, Productos naturales bioactivos y sus aplicaciones

Polvos y extractos funcionales de frutos de dos especies de *Berberis* nativas de Tucumán: Potencial uso en la industria alimentaria

Autor: Matteucci Enzo Agustin; matteucci_agustin@hotmail.com

Co-autores: Leal, Mariana, maariileal@hotmail.com

Orientador/a: Moreno, María Alejandra; alejandramoreno@conicet.gov.ar; Isla, María Inés, misla@csnat.unt.edu.ar; Orqueda, María Eugenia, eorqueda@yahoo.com.ar

Universidad Nacional de Tucumán / Instituto de Bioprospección y Fisiología Vegetal
(CONICET- UNT)

Resumen

El presente estudio tuvo como finalidad desarrollar y caracterizar bioinsumos para la industria alimentaria a partir de frutos nativos del noroeste argentino, *Berberis mikuna* y *Berberis burruyacuensis*, así como de sus subproductos (cáscaras y semillas), con el objetivo de fomentar su aprovechamiento y promover la incorporación de especies frutícolas nativas a los sistemas productivos. Para ello, se recolectaron frutos maduros y se fraccionaron en pulpa, cáscara y semillas, los cuales fueron posteriormente liofilizados de manera independiente hasta obtener polvos finos. Se analizó la composición nutricional de los seis polvos mediante el análisis de azúcares totales y reductores, lípidos, fibras, proteínas y cenizas. Se elaboraron extractos polifenólicos empleando etanol 96° como solvente y se caracterizó su perfil químico mediante UHPLC-PDA-ESI-QT-MS/MS. Se identificaron tentativamente 32 compuestos, incluyendo alcaloides, vitamina C, aminoácidos, ácidos grasos, xantonas, flavonoides, isoflavonas, ácidos fenólicos, taninos y antocianinas. A través de métodos espectrofotométricos, se cuantificaron polifenoles totales, antocianinas y taninos. Se observó un elevado contenido de antocianinas en pulpa y cáscara, mientras que los taninos condensados fueron más abundantes en semillas. Los extractos mostraron capacidad antioxidante, posiblemente atribuida a compuestos como ácido clorogénico, ácido cafeico y derivados de isorhamnetina, compuestos con actividad antioxidante demostrada. Los resultados indican que los polvos y extractos de estas especies podrían utilizarse en la industria alimentaria como ingredientes funcionales con actividad antioxidante.

Palabras claves: *Berberis mikuna*, *Berberis burruyacuensis*, actividad antioxidante.

Introducción

Berberis es el género más numeroso de la familia Berberidaceae, representando más de 500 especies que se distribuyen por todo el mundo. En el continente americano, se extienden desde el norte de los EE. UU. hasta el sur de los Andes patagónicos de Argentina y Chile (Ahrendt, 1961). Aproximadamente 26 especies son reconocidas en Argentina y se distribuyen en dos áreas principales, la estepa patagónica y el bosque subantártico y el bosque subtropical tucumano-boliviano (Job, 1942; Iboda, 2019; Zuloaga y col., 2008; Ayarde y Bulacio, 2015). *Berberis mikuna* Job. (nombre común “mikuna”) y *Berberis burruyacuensis* OR Dantur, S. Radice, E. Giordani y Papini (nombre común “sacha mikuna”) son especies endémicas del noroeste de Argentina (NOA) con frutos tipo baya, comestibles, de color morado oscuro o negro (Figura 1), (Gori y col., 2021). Los frutos de *B. burruyacuensis* son más pequeños que los de *B. mikuna* (Figura 1). Se consumen frescos o en preparados como jaleas, mermeladas y vinos (Pedrazzani y col., 2020). La mayoría de las especies de *Berberis* tienen propiedades medicinales reconocidas debido a la presencia de berberina, berbamina y compuestos fenólicos, así como valor nutricional atribuido a sus frutos (Kupeli y col., 2002; Andola y col., 2010; Mokhber-Dezfuli y col., 2014; Belwal y col., 2020). Un estudio

previo demostró que los frutos de *B. mikuna* del NOA exhiben elevado contenido de antocianinas y fenoles totales, comparables a los encontrados en los frutos de *B. microphylla* de Tierra del Fuego, Argentina (Radice y col., 2021). Hasta la fecha, no existen informes sobre la composición fitoquímica de los frutos de *B. burruyacuensis* ni descripciones de las actividades biológicas de los frutos de ambas especies.

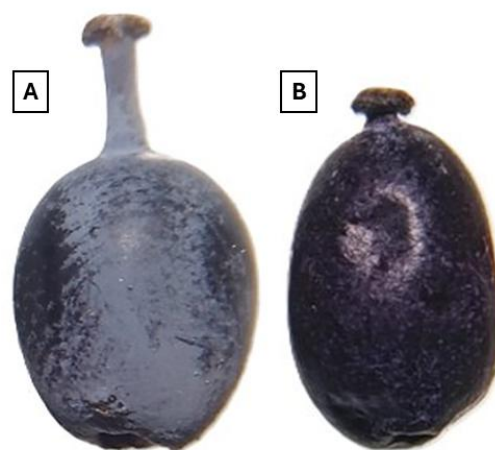


Figura 1. (A) Frutos de *Berberis mikuna* y **(B)** *Berberis burruyacuensis*

Objetivo

El objetivo de este estudio fue evaluar las propiedades nutricionales y funcionales de polvos de cáscara, pulpa y semillas de frutos de *B. mikuna* y *B. burruyacuensis*, con el fin de valorizar estos recursos nativos y promover su utilización sostenible e integral.

Materiales y Métodos

Material vegetal

Los frutos de *B. mikuna* y *B.*

burruyacuensis fueron colectados en la localidad Altos de Medina, departamento Burruyacú, Tucumán. Los especímenes testigo fueron depositados en el Herbario de la Fundación Miguel Lillo, Tucumán, Argentina (LIL 618421 y 618422, respectivamente). El estadio de maduración en el que se cosecharon los frutos fue coincidente con el grado de madurez en el que se consumen comúnmente (Figura 1). Una vez trasladados al laboratorio, los frutos de ambas especies fueron lavados con agua corriente y separados en cáscara, pulpa y semillas. Posteriormente, cada parte de los frutos se secó por liofilización y se molió hasta obtener un fino polvo. Los polvos se almacenaron por separado en bolsas de plástico selladas a -20 °C.

Análisis nutricional

Para la cuantificación de azúcares se pesó 0,2 g de cada uno de los polvos a los cuales se les adicionó 3 ml de etanol 80% y se realizaron extracciones a 80 °C durante 10 min. Los azúcares solubles totales se cuantificaron mediante el método propuesto por Dubois y col. (1956). Los resultados se expresaron en g de equivalentes de glucosa en 100 g de polvo (g EG/100 g de polvo). Los azúcares reductores fueron cuantificados por Somogyi (1945) y Nelson (1944), y los resultados se expresaron en g de equivalentes de glucosa en 100 g de polvo

(g EG/100 g de polvo). El contenido de proteínas se determinó midiendo el nitrógeno (N) total mediante el método de Kjeldahl (AOCS, 1989). El contenido total de lípidos se determinó gravimétricamente mediante una extracción continua con éter de petróleo a 40-60 °C. Los resultados se expresaron en g de lípidos/100 g de polvo. Para la determinación de cenizas, los polvos secos se incineraron en un horno mufla (500 °C) (AOAC, 2005). Los resultados se expresaron en g/100 g de polvo. El contenido de fibra cruda se determinó de acuerdo con AOAC (2005).

Fitoquímicos funcionales

Preparación del extracto

Las extracciones etanólicas se realizaron utilizando 1 g de polvo de cada parte del fruto (pulpa, cáscara y semillas) con 10 ml de etanol 96°, mediante ultrasonido en 3 ciclos de 20 min cada uno. Posteriormente, los extractos se filtraron y se almacenaron en frascos de vidrio color caramelo. El peso seco (PS) de cada extracto se determinó evaporando el disolvente a una temperatura constante de 40 °C. Los extractos secos se almacenaron a -20 °C hasta su análisis.

Polifenoles y flavonoides totales

El contenido de compuestos fenólicos totales se cuantificó utilizando la técnica descrita por Singleton y col. (1999). Los

resultados se expresaron en g de equivalentes de ácido gálico (EAG) en 100 g de polvo (g EAG/100 g de polvo). El contenido de flavonoides totales fue cuantificado de acuerdo con Zhishen y col. (1999). Los resultados se expresaron en g de equivalentes de quercetina en 100 g de polvo (g EQ/100 g de polvo).

Taninos condensados y antocianinas

Los extractos de pulpa, cáscara y semillas se utilizaron para determinar el contenido de taninos condensados y antocianinas. El contenido total de taninos condensados se cuantificó según lo descrito por Prior y col. (2010) y los resultados se expresaron como g de equivalentes de procianidina B2 (EPB2) en 100 g de polvo (g EPB2/100 g de polvo) de cada parte de fruto.

El contenido de antocianinas se cuantificó mediante el método de pH diferencial, según la técnica descrita por Lee y col. (2005) y los resultados se expresaron en mg de equivalentes de cianidina-3-glucósido en 100 g de polvo (mg de EC3G/100 g de polvo).

Identificación de fitoquímicos mediante UHPLC-PDA-ESI-QT-MS/MS

La separación e identificación de metabolitos especializados de los extractos de *B. mikuna* y *B. burruyacuensis* se realizó en un sistema UHPLC-MS equipado con un UHPLC Ultimate 3000 RS con el software Metaboscape 4.0 y un

Bruker maXis ESI-QTOF-MS. El equipo cromatográfico consistió en una bomba cuaternaria, un muestreador automático, un compartimento de columna termostaticado y un detector de matriz de fotodiodos. La elución se realizó utilizando un sistema de gradiente binario con eluyente (A), ácido fórmico al 0,1 % en agua, y eluyente (B), ácido fórmico al 0,1 % en acetonitrilo, y el siguiente gradiente: isocrático 12 % B (0–1 min), 12–99 % B (1–11 min), isocrático 99–99 % B (11–13,5 min), 99–12 % B (13,5–14 min) y 12–12 % B (14–15 min). La separación se llevó a cabo con una columna acclaim Kinetex C18 de 1,7 μ m (2,1 mm $\times$ 100 mm) a un caudal de 400 ml/min. Se registraron experimentos de ESI-QTOF-MS en modo de ion negativo, y el rango de barrido estuvo entre 50 y 2000 *m/z*.

Actividad antioxidante de los extractos polifenólicos

Ensayo de depuración ABTS^{•+}

La actividad antioxidante total de cada extracto se determinó mediante la depuración del radical catión ABTS (ABTS^{•+}), según lo descrito por Re y col. (1999). Los resultados se expresaron como la concentración de compuestos fenólicos en equivalentes de ácido gálico por ml (μ g EAG/ml) necesaria para depurar el 50 % de ABTS^{•+} (CD₅₀). Se utilizó quercetina como compuesto de referencia.

Ensayo de depuración de peróxido de hidrógeno

La capacidad de los extractos polifenólicos de frutos de *Berberis* para depurar el peróxido de hidrógeno se midió según Fernando y Soysa (2015). Los valores se expresaron como la concentración de compuestos fenólicos en equivalentes de ácido gálico por ml (μg EAG/ml) necesaria para depurar el 50 % del peróxido de hidrógeno (CD_{50}). Se utilizó quercetina como control.

Análisis estadístico

El análisis estadístico se realizó con el software Infostat (Di Rienzo y col., 2009). Todas las mediciones se realizaron por triplicado, y los datos se expresaron como valores medios acompañados de sus respectivas desviaciones estándar. Para evaluar las diferencias entre los grupos experimentales, se realizó un análisis de varianza (ANOVA) unidireccional. Cuando se detectaron diferencias significativas ($p < 0,05$), se utilizó la prueba post hoc de Tukey para identificar las diferencias específicas entre los grupos. Un valor p inferior a 0,05 se consideró indicativo de significación estadística.

Resultados y discusión

En este estudio se utilizaron frutos de *B. mikuna* y *B. burruyacuensis* los cuales fueron separados en pulpa, cáscara y semillas. Dichas partes se secaron hasta

peso constante y se molieron hasta obtener polvos finos. Estos polvos se analizaron para determinar su composición nutricional. Así mismo, se efectuaron extracciones etanólicas de cada fracción del fruto (pulpa, cáscara y semillas), las cuales se caracterizaron químicamente y se evaluaron sus propiedades antioxidantes.

Composición nutricional de los polvos de pulpa, cáscara y semillas de Berberis

El polvo de pulpa de frutos de *B. mikuna* presentó mayores niveles de azúcares totales solubles (37,55 g EG/100 g de polvo) y azúcares reductores (36,8 g EG/100 g). Los niveles de proteína fueron altos en los polvos de semillas de ambas especies, con valores máximos de 12,8% para *B. mikuna* y 14,9% para *B. burruyacuensis*. Se encontró un contenido proteico similar en la harina de garbanzo (Desalegn, 2015). Estos valores son comparables a los reportados previamente por Boeri y col. (2020) para frutos de *B. microphylla* y superiores a los reportados por Ruiz y col. (2010), mientras que el contenido de proteínas en la pulpa fue similar al observado en otras especies de *Berberis* (Andola y col., 2011).

Tabla 1. Composición nutricional de los polvos de pulpa, cáscara y semillas de *Berberis*.

Parámetros	<i>Berberis burruiacuensis</i>			<i>Berberis mikuna</i>		
	Cáscara	Pulpa	Semillas	Cáscara	Pulpa	Semillas
Humedad (%)	62,00±3,00 ^C	82,00±2,00 ^D	47,00±2,00 ^B	57,00±2,00 ^C	82,00±2,00 ^D	38,00±2,00 ^A
Azúcares solubles totales (g EG/100g)	25,38±2,43 ^B	24,68±1,27 ^B	26,99±1,11 ^B	23,68±1,40 ^B	37,55±1,37 ^C	16,72±0,95 ^A
Azúcares reductores (g EG/100g)	23,75±2,02 ^{B,C}	26,31±0,05 ^C	12,07±0,70 ^A	16,03±2,66 ^{A,B}	36,80±3,96 ^D	8,90±0,33 ^A
Proteínas (%)	6,20±0,30 ^A	6,90±0,30 ^A	14,90±0,80 ^C	6,10±0,30 ^A	6,30±0,20 ^A	12,80±0,70 ^B
Lípidos (%)	2,00±0,10 ^C	1,80±0,10 ^C	2,40±0,10 ^D	1,30±0,10 ^B	0,90±0,04 ^A	1,50±0,10 ^B
Fibras (g/100g)	54,04±0,51 ^D	25,84±0,48 ^B	63,86±2,03 ^E	35,40±0,53 ^C	12,55±0,85 ^A	54,96±2,14 ^D
Cenizas (%)	0,38±0,03 ^{A,B}	0,41±0,04 ^{A,B}	0,96±0,08 ^C	0,50±0,05 ^B	0,26±0,02 ^A	1,33±0,11 ^D

* Humedad de cada parte del fruto fresco (pulpa, cáscara y semillas). EG: equivalentes de glucosa. Los valores se expresan como media ± desviación estándar de mediciones triplicadas. Las letras diferentes dentro de la misma fila indican diferencias estadísticamente significativas en el contenido de los componentes nutricionales entre todas las muestras, según lo determinado por la prueba de comparación múltiple de Tukey ($p < 0,05$).

Tabla 2. Contenido fitoquímico de los polvos de pulpa, cáscara y semillas de *B. burruiacuensis* y *B. mikuna*.

Parámetros	<i>Berberis burruiacuensis</i>			<i>Berberis mikuna</i>		
	Cáscara	Pulpa	Semillas	Cáscara	Pulpa	Semillas
Compuestos fenólicos totales (g EAG/100g polvo)	0,52±0,01 ^A	0,78±0,00 ^B	7,94±0,07 ^D	0,62±0,01 ^{A,B}	0,76±0,01 ^B	6,16±0,19 ^C
Flavonoides totales (g EQ /100g polvo)	1,35±0,02 ^A	2,10±0,01 ^A	43,31±0,41 ^C	1,16±0,01 ^A	1,25±0,02 ^A	29,30±0,93 ^B
Antocianinas totales (mg EC3G/100g polvo)	54,60±0,97 ^B	137,78±3,18 ^C	20,56±0,65 ^A	195,55±7,75 ^D	283,49±6,55 ^E	7,82±0,79 ^A
Taninos totales (mg EPB2/100g polvo)	0,03±0,00 ^A	0,04±0,00 ^A	6,09±0,06 ^C	0,06±0,00 ^A	0,05±0,00 ^A	3,64±0,11 ^B

*Los valores se expresan como media ± desviación estándar de mediciones triplicadas. Las letras diferentes dentro de la misma fila indican diferencias estadísticamente significativas en el contenido de componentes fitoquímicos entre todas las muestras, según la prueba de comparación múltiple de Tukey ($p < 0,05$). EAG: equivalentes de ácido gálico; EQ: equivalentes de quercetina; EC3G: equivalentes a cianidina 3 glucósido; EPB2: equivalentes de procianidina B2.

Al igual que en el caso del contenido de proteína, la mayor cantidad de lípidos se encontró en las semillas de ambas especies, exhibiendo valores máximos de 1,5% para las semillas de *B. mikuna* y 2,4% para las semillas de *B. burruiacuensis*. El bajo contenido de lípidos de las semillas de *B. mikuna* y *B.*

burruiacuensis fue similar a las semillas de aguacate (Morais y col., 2017).

Los polvos de semilla y cáscara de *B. mikuna* y *B. burruiacuensis* presentaron los niveles más elevados de fibras, similar a las semillas de maracuyá (Morais y col., 2017) (Tabla 1).

El contenido de cenizas en los alimentos se

utiliza a menudo como indicador de los niveles de minerales. El contenido total de cenizas en los frutos de *B. burruyacuensis* y *B. mikuna* fue superior al reportado para el calafate (0,64 a 1,3 %) (Ruiz y col., 2010). El polvo de semilla de *B. mikuna* presentó un contenido de cenizas (1,33 g/100 g) similar a los valores reportados en algunos cereales (1,62 a 3,80 g/100 g) (Morais y col., 2017; Ji y col., 2016).

Los resultados obtenidos sobre la composición proximal de estos polvos indican que las semillas, generalmente infravaloradas y consideradas desechos, podrían utilizarse como una fuente importante de minerales, fibras y proteínas, y que estos resultados podrían incentivar su consumo sola o junto al resto del fruto.

Composición fitoquímica

Los frutos silvestres se caracterizan por un elevado contenido de compuestos fenólicos, entre los que se incluyen flavonoides, antocianinas, taninos y ácidos fenólicos. Los compuestos fenólicos desempeñan un papel crucial en las propiedades funcionales de los frutos y contribuyen al sabor, la astringencia y el amargor (Dhungel y col., 2016). En este estudio, se determinó por primera vez el contenido de compuestos fenólicos totales (CFT), flavonoides totales (FT), taninos condensados (TC) y antocianinas (A) en los polvos de pulpa, cáscara y semillas de

dos especies de *Berberis* del NOA (Tabla 2). La pulpa mostró valores de CFT de 0,78 g de EAG/100 g de polvo (equivalente a 313,34 mg de EAG/100 g de peso fresco) para *B. burruyacuensis* y 0,76 g de EAG/100 g de polvo (equivalente a 268,31 mg de EAG/100 g de peso fresco) para *B. mikuna*. Boeri y col. (2020) reportaron un elevado contenido de compuestos fenólicos en la pulpa de *B. microphylla* (1035,03 mg EAG/100 g peso fresco). El contenido de CFT de las semillas de *B. mikuna* (24,54 g EAG/100 g PS) y *B. burruyacuensis* (29,83 g EAG/100 g PS) fue considerablemente superior al reportado para semillas de uva de varios cultivares, que varía entre 7,90 y 11,12 g EAG/100 g PS (Krasteva y col., 2023). De manera similar, el contenido de CFT en la pulpa de *B. mikuna* (1,48 g EAG/100 g PS) y *B. burruyacuensis* (1,77 g EAG/100 g PS) superaron los reportados previamente para pulpa de arándano de diferentes variedades, que se encontraron entre 0,15 y 0,69 g EAG/100 g PS (Wang y col., 2012). En contraste, los valores de CFT registrados en la cáscara de *B. burruyacuensis* (1,61 g EAG/100 g PS) y *B. mikuna* (1,59 g EAG/100 g PS) fueron inferiores a los encontrados en la cáscara de varios cultivares de arándano, que mostraron un rango más amplio de 2,5 a 6,9 g EAG/100 g PS (Wang y col., 2012). El contenido de CFT, FT, y TC en la pulpa y cáscara fueron similares entre ambas

especies. Las semillas de los frutos de ambas especies tuvieron valores de CFT aproximadamente 10 veces superiores que la pulpa y cáscara, mientras que los niveles de FT fueron de 20 a 40 veces superior que la pulpa y cáscara (Tabla 2). La misma tendencia se observó para los TC. Los niveles de TC fueron más altos que aquellos reportados para otras especies de *Berberis*, incluyendo *B. jaeschkeana* (1,4 mg/100 g), *B. pseudumbellata* (1,5 mg/100 g), *B. aristata* (1,9 mg/100 g), *B. lycium* (2,1 mg/100 g), y *B. asiatica* (2,4 mg/100 g) (Dhungel y col., 2016).

Se detectaron antocianinas en todas las partes de ambos frutos; sin embargo, los polvos de pulpa y cáscara de *B. mikuna* exhibieron un mayor contenido de antocianinas que los de *B. burruyacuensis*. Estos hallazgos explican la coloración violeta observada en ambos polvos. *B. mikuna* exhibe una mayor concentración de antocianinas en comparación con *B. asiatica*, que se ha reportado que contiene 219 mg de EC3G/100 g, lo que destaca su potencial como una fuente natural superior de estos pigmentos bioactivos (Belwal y col., 2016). Los niveles de antocianinas en la cáscara y pulpa de *B. mikuna* y *B. burruyacuensis* fueron notablemente superiores a los reportados para

arándanos. En la pulpa, *B. burruyacuensis* y *B. mikuna* presentaron valores de 308,73 y 556,76 mg EC3G/100 g PS, respectivamente, superando el contenido de antocianinas reportado para pulpa de arándano (5,8 mg EC3G/100 g PS). Así mismo, el contenido de antocianinas de cáscaras de *B. burruyacuensis* (164,95 mg EC3G/100 g PS) y *B. mikuna* (503,80 mg EC3G/100 g PS) fue superior al contenido de antocianinas reportado para cáscara de arándano (188,5 mg EC3G/100 g PS) (Lee y Wrolstad, 2004).

Identificación de fitoquímicos mediante UHPLC-MS

Se analizó la composición fitoquímica de los polvos de *Berberis* a partir de los extractos etanólicos por UHPLC-MS. Se identificaron 32 compuestos. Los cromatogramas de los extractos de *Berberis* se obtuvieron en el modo de iones positivos, como se muestra en la Figura 2. Los metabolitos identificados en la pulpa, cáscara y semillas de ambas especies de *Berberis* fueron principalmente alcaloides, compuestos fenólicos (una xantona, un éster fenólico, cumarinas, flavonoides, antocianinas y taninos), aminoácidos, lípidos y vitaminas.

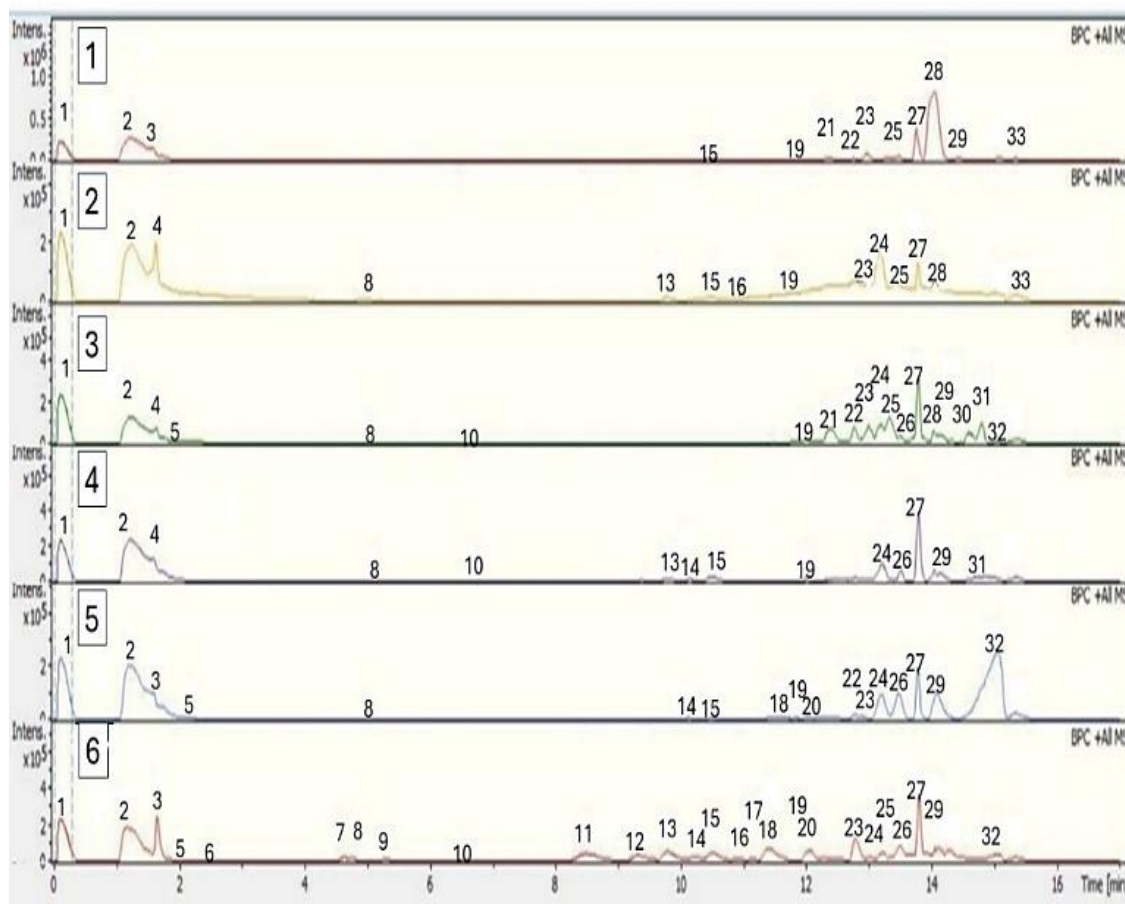


Figura 2. Cromatogramas de HPLC-MS (1) cáscara de *B. burruiacuensis*; (2) cáscara de *B. mikuna*; (3) pulpa de *B. burruiacuensis*; (4) pulpa de *B. mikuna*; (5) semilla de *B. burruiacuensis*; (6) semilla de *B. mikuna*.

Alcaloides

Entre los alcaloides presentes en *Berberis* se encuentran reticulina (pico 9), trigonelina (pico 6), *N*-metilcoclaurina (pico 7), tetrahidropalmatina (pico 17) y alanopina (pico 11), que fueron detectados exclusivamente en las semillas de *B. mikuna*. La berberina (pico 10) se encontró en la pulpa de ambas especies y en las semillas de *B. mikuna*. La oxiberberina (pico 24) se detectó en casi todas las partes del fruto, excepto en la cáscara de *B. burruiacuensis*. La columbamina (pico

29) se encontró en casi todas las partes del fruto, excepto en la cáscara de *B. mikuna*. La tetrahidrocolumbamina (pico 22) se encontró exclusivamente en frutos de *B. burruiacuensis*. La alocriptopina (pico 18) se detectó en las semillas de ambas especies. Algunos de estos compuestos, como la berberina, la oxiberberina, la tetrahidropalmatina y la columbamina, se han reportado previamente en otras especies de *Berberis* (Chander y col., 2017).

Aminoácidos

Se identificaron tentativamente tres aminoácidos, L-histidina (pico 2), ácido L-glutámico (pico 3) y triptófano (pico 13). La L-histidina se encontró en todas las partes del fruto en ambas especies, mientras que el ácido L-glutámico se encontró en la cáscara de *B. burruyacuensis* y en las semillas de ambas especies. Finalmente, el triptófano se encontró en todas las partes de los frutos de *B. mikuna*. Estos aminoácidos también se han reportado en otros frutos de *Berberis*, como los de *B. heteropoda* (Sun y col., 2022). Además de su valor nutricional, algunas propiedades biológicas como la actividad antioxidante, fue atribuida a estos aminoácidos (Jin y col., 2015; Kałużna-Czaplińska y col., 2019; Nuncio-Jauregui y col., 2014).

Compuestos fenólicos

Ácidos hidroxycinámicos

El ácido clorogénico (pico 16) se detectó en la cáscara y semillas de frutos de *B. mikuna*, mientras que su compuesto relacionado, el ácido cafeico (pico 5), se encontró en las semillas de ambas especies y en la pulpa de *B. burruyacuensis*. Los principales efectos farmacológicos de estos compuestos incluyen efectos antioxidantes, antiinflamatorios, antivirales, cardioprotectores, entre otros (Miao y Xiang, 2020; Pavlikova, 2022).

Cumarinas

Se detectó 5,7-dihidroxi-4-metilcumarina (pico 21) en la cáscara y pulpa de *B. burruyacuensis*, mientras que la meleína (pico 33) se encontró exclusivamente en las cáscaras de ambas especies recolectadas en Tucumán. Las cumarinas son conocidas por sus posibles efectos terapéuticos, incluyendo propiedades antiinflamatorias y anticoagulantes (Ahmad y col., 2024).

Xantonas

El ácido moreólico (pico 32), una xantona, se identificó por primera vez en *B. mikuna* y *B. burruyacuensis* y se detectó en las semillas de ambas especies, así como en la pulpa de *B. burruyacuensis*. El ácido moreólico fue encontrado en frutos de *Garcinia hanburyi*, demostrando actividad antibacteriana contra *Staphylococcus aureus* resistente a meticilina (Sukpondma y col., 2005).

Flavonoides

Se detectó quercetina-4-O-glucósido (pico 14) en los extractos de semillas de ambas especies y en la pulpa de *B. mikuna*. Se identificó rutina (pico 15) en casi todas las partes del fruto de ambas especies, excepto en la pulpa de *B. burruyacuensis*, mientras que isorhamnetina-3-O-rutinósido (pico 23) estuvo presente en todas las partes del fruto de ambas especies, excepto en la pulpa de *B. mikuna*. Se identificó alpinetina (pico 25) en la cáscara

y la pulpa de *B. burruyacuensis* y en la cáscara y semillas de *B. mikuna*. Se detectó epicatequina (pico 20) en las semillas de ambos frutos. Algunas de las actividades biológicas atribuidas a estos compuestos químicos incluyen efectos antioxidantes, antiinflamatorios, antivirales, antimicrobianos, neuroprotectores, anticancerígenos, cardioprotectores y antiproliferativos, entre otros (Bernatova, 2018; Kleemann y col., 2011; Liu y col., 2023; Tobar-Delgado y col., 2023; Feng y col., 2022).

Isoflavonas

El 2-hidroxigenisteína-7-O-glucósido (pico 12), una isoflavona, se identificó por primera vez en semillas de *B. mikuna*.

Antocianinas

Las antocianinas son una clase de flavonoides dentro de la familia de los polifenoles que son responsables de los colores rojo, morado y azul en muchas frutas y verduras. Se detectó peonidina-3-O- β -galactósido (pico 4) en la pulpa de ambas especies de *Berberis* y en la cáscara de *B. mikuna* (Tabla 2). Se ha reportado que el consumo de alimentos ricos en antocianinas puede reducir el riesgo de enfermedades cardiovasculares, mejorar la función cognitiva y proteger contra el cáncer (Feng y col., 2022).

Procianidinas

Se detectó procianidina B1 (pico 19) en todas las partes anatómicas del fruto en ambas especies. Los taninos son compuestos polifenólicos sintetizados por plantas superiores como metabolitos especializados para la defensa. Estos compuestos están ampliamente distribuidos en las plantas, particularmente en raíces, tallos, corteza, hojas, semillas y frutos. En los alimentos, los taninos contribuyen a la astringencia y el amargor. Además, los taninos se han estudiado ampliamente por sus beneficios para la salud, incluidas las propiedades antioxidantes, antiinflamatorias y antimicrobianas, así como su posible papel en la prevención de enfermedades cardiovasculares y ciertos tipos de cáncer (Bernjak y Kristl, 2020; Tie y col., 2020).

Ácidos grasos

El análisis de los frutos permitió la identificación de diversos ácidos grasos, como el ácido erúico (pico 30), que se encontró exclusivamente en la pulpa de *B. burruyacuensis*. Entre los compuestos identificados, se detectaron dos fosfatidilcolinas, la lisofosfatidilcolina (pico 26), identificada en la pulpa y semillas de ambos frutos, y lisofosfatidilcolina (pico 27), que se detectó en todas las partes anatómicas de ambos frutos. Estas moléculas son componentes esenciales de las membranas celulares, contribuyendo a su estructura y funcionalidad. Además, es

especialmente destacable la detección de ácidos grasos esenciales, como el ácido linolénico, y el ácido linoleico. Estos ácidos grasos esenciales también se han reportado en otras especies de *Berberis* (Gidik, 2021). El ácido linoleico es un ácido graso esencial presente en alimentos como el aceite de girasol y los frutos secos. Tiene propiedades antiinflamatorias y puede mejorar la salud cardiovascular (Balta y col., 2021).

Vitaminas

Se identificó ácido ascórbico (pico 8) en todas las partes de los frutos, excepto en la cáscara de *B. burruyacuensis*. También se encontró en otras especies de *Berberis*, como *B. vulgaris* (Ozgen y col., 2012). Algunas de las actividades biológicas atribuidas a este compuesto incluyen efectos antioxidantes, antiinflamatorios y anticancerígenos (Gegotek y Skrzydlewska, 2022).

Actividad antioxidante

Todos los extractos mostraron un efecto dosis-respuesta en su capacidad de depuración de radicales libres ABTS, con valores de CD_{50} entre $0,71 \pm 0,01$ y $1,80 \pm 0,14$ μg EAG/ml. En general, la capacidad de depuración fue similar a la de la quercetina, un antioxidante natural comercial (CD_{50} quercetina = $0,85 \pm 0,04$ $\mu\text{g}/\text{ml}$) (Figura 3).

Todos los extractos mostraron además

capacidad de depurar al H_2O_2 (Figura 4). Los extractos de semillas de ambas especies de *Berberis* fueron más eficaces, con valores de CD_{50} de 24,8 y 32,4 μg EAG/ml. El extracto de cáscara de *B. mikuna*, con un valor de CD_{50} de 22,4 μg EAG/ml, fue capaz de depurar solo el 37,4% de H_2O_2 . Si bien el peróxido de hidrógeno no es muy dañino, puede generar otras especies altamente reactivas, como $\text{HO}^\bullet$, que es responsable de enfermedades vinculadas a procesos oxidativos, infecciosos e inflamatorios (Leal y col., 2023).

La actividad antioxidante de los extractos obtenidos a partir de polvos de *B. burruyacuensis* y *B. mikuna* podría atribuirse a la presencia de compuestos fenólicos identificados en el presente estudio, como ácido clorogénico, ácido cafeico, derivados de isorhamnetina, ácido moreólico, rutina, procianidina B1 y otros compuestos, que demostraron actividad antioxidante (Miao y col., 2020; Liu y col., 2023; Tobar-Delgado y col., 2023; Tie y col., 2020). Se han reportado alcaloides como la berberina en varias especies de *Berberis* que también podrían contribuir al efecto antioxidante (Belwal y col., 2020; Dou y col., 2021). Estos resultados demuestran que los polvos de *B. mikuna* y *B. burruyacuensis*, o los extractos obtenidos de ellos, podrían utilizarse como ingredientes funcionales para mejorar el estado oxidativo.

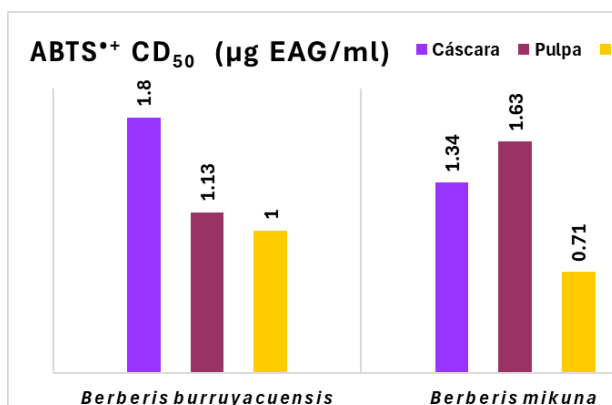


Figura 3. Actividad depuradora del radical libre ABTS^{•+} de extractos de polvos de pulpa, cáscara y semillas de *B. burruiacuensis* y *B. mikuna*.

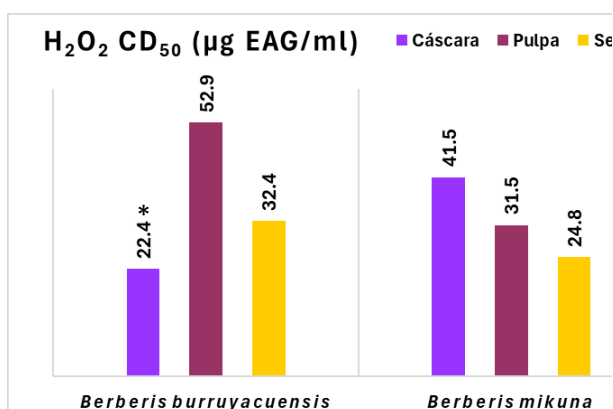


Figura 4. Actividad depuradora de H₂O₂ extractos de polvos de pulpa, cáscara y semillas de *B. burruiacuensis* y *B. mikuna*. *Concentración del extracto necesaria para depurar el 37,4 % del H₂O

Conclusiones

Este estudio destaca que los polvos de frutos de *B. mikuna* y *B. burruiacuensis*, dos especies vegetales nativas de Tucumán, Argentina, son fuentes prometedoras de nutrientes (proteínas, lípidos y azúcares), fibras y minerales. Los atributos nutricionales

variaron considerablemente entre las partes de los frutos y entre las especies. Los polvos obtenidos de semillas, cáscara y pulpa también pueden considerarse fuentes valiosas de compuestos funcionales, con posibles aplicaciones como suplementos dietarios o aditivos alimentarios destinados a prevenir enfermedades asociadas con el estrés oxidativo. Además, es posible lograr un uso integral de los frutos utilizando las semillas, que generalmente se descartan, ya que se ha demostrado que tienen actividades biológicas como efectos antioxidantes, que pueden atribuirse a los compuestos bioactivos identificados. En general, este trabajo proporciona una base sólida para promover el cultivo y el uso sostenible de las especies de *Berberis* en el noroeste de Argentina.

Referencias

- Ahmad, B., Murshed, A., Zaky, M. Y., Khan, I., Rahman, F. U., Abdellatif, M. H., ... & Lu, J. (2024). *Berberis lycium*: a miracle medicinal plant with multifaceted health benefits. *Journal of Food Quality*, 2024(1), 3152456.
- Ahrendt, L. W. A. (1961). *Berberis* and *Mahonia*: a taxonomic revision. *Botanical Journal of the Linnean Society*, 57(369), 1-410.
- Andola, H. C., Rawal, R. S., & Bhatt, I. D. (2011). Comparative studies on the nutritive and anti-nutritive properties of fruits in selected *Berberis* species of West Himalaya, India. *Food Research International*, 44(7), 2352-2356.
- Andola, H. C., Rawal, R. S., Rawat, M. S. M., Bhatt,

- I. D., & Purohit, V. K. (2010). Variations of berberine contents in Berberis pseudumbellata: a high value medicinal shrub of west Himalaya, India. *Medicinal Plants-International Journal of Phytomedicines and Related Industries*, 2(2), 111-115.
- AOAC. Official Methods of Analysis, 18th ed.; Association of Official Analytical Chemists: Arlington, VA, USA, 2005.
- AOCS. Official Methods of Analysis; Association of Official Analytical Chemists: Arlington, VA, USA, 1989.
- Ayarde, H., & Bulacio, E. (2015). Una nueva especie de Berberis (Berberidaceae) de las montañas del noroeste de Argentina y sur de Bolivia. *Boletín de la Sociedad Argentina de Botánica*, 50(4), 595-600.
- Balta, I., Stef, L., Pet, I., Iancu, T., Stef, D., & Corcionivoschi, N. (2021). Essential fatty acids as biomedicines in cardiac health. *Biomedicines*, 9(10), 1466.
- Belwal, T., Bisht, A., Devkota, H. P., Ullah, H., Khan, H., Pandey, A., ... & Echeverría, J. (2020). Phytopharmacology and clinical updates of Berberis species against diabetes and other metabolic diseases. *Frontiers in pharmacology*, 11, 41.
- Belwal, T., Dhyani, P., Bhatt, I. D., Rawal, R. S., & Pande, V. (2016). Optimization extraction conditions for improving phenolic content and antioxidant activity in Berberis asiatica fruits using response surface methodology (RSM). *Food chemistry*, 207, 115-124.
- Bernatova, I. (2018). Biological activities of (–)-epicatechin and (–)-epicatechin-containing foods: Focus on cardiovascular and neuropsychological health. *Biotechnology Advances*, 36(3), 666-681.
- Bernjak, B., & Kristl, J. (2020). A review of tannins in berries. *Agricultura Scientia*, 17(1-2), 27-36.
- Boeri, P., Piñuel, L., Dalzotto, D., Monasterio, R., Fontana, A., Sharry, S., ... & Carrillo, W. (2020). Argentine Patagonia barberry chemical composition and evaluation of its antioxidant capacity. *Journal of Food Biochemistry*, 44(7), e13254.
- Chander, V., Aswal, J. S., Dobhal, R., & Uniyal, D. P. (2017). A review on Pharmacological potential of Berberine; an active component of Himalayan Berberis aristata. *J Phytopharmacol*, 6(1), 53-58.
- Desalegn, B. B. (2015). Effect of soaking and germination on proximate composition, mineral bioavailability and functional properties of chickpea flour.
- Dhungel, S., Joshi, G. P., & Pant, D. R. (2016). Antioxidant and antibacterial activities of fruit extracts of Berberis species from Nepal. *Botanica Orientalis: Journal of Plant Science*, 10, 6-11.
- Di Rienzo, J. A. (2009). InfoStat versión 2009. Grupo InfoStat, FCA, Universidad Nacional de Córdoba, Argentina. <http://www.infostat.com.ar> (accessed on 12 December 2024).
- DuBois, M., Gilles, K. A., Hamilton, J. K., Rebers, P. A., & Smith, F. (1956). Colorimetric method for determination of sugars and related substances. *Analytical chemistry*, 28(3), 350-356.
- Feng, J., Xu, B., Ma, D., Hao, Z., Jia, Y., Wang, C., & Wang, L. (2022). Metabolite identification in fresh wheat grains of different colors and the influence of heat processing on metabolites via targeted and non-targeted metabolomics. *Food Research International*, 160, 111728.
- Fernando, C. D., & Soysa, P. (2015). Optimized enzymatic colorimetric assay for determination of hydrogen peroxide (H2O2) scavenging activity of plant extracts. *MethodsX*, 2, 283-291.
- Gıdık, B. (2021). Antioxidant, antimicrobial activities and fatty acid compositions of wild Berberis spp. by different techniques combined with chemometrics (PCA and

- HCA). *Molecules*, 26(24), 7448.
- Gori, M., Biricolti, S., Pedrazzani, S., Giordani, E., Papini, A., Dantur, O. R., ... & Radice, S. (2021). *Berberis burruyacuensis* OR Dantur, S. Radice, E. Giordani, A. Papini sp. nov.(Berberidaceae): a new species. *Genet. Resour. Crop Evol*, 68(5), 1799-1808.
- IBODA. (2019). *Flora del Cono Sur Catálogo de Plantas Vasculares*. Available online: <http://www.darwin.edu.ar/Proyectos/FloraArgentina/Generos.asp> (accessed on 28 April 2025).
- Ji, S. H., Kang, J. H., Jo, G. S., Lee, S. K., Kim, H. R., Choi, Y. M., & Lee, Y. S. (2016). Comparison of ash and mineral contents in local agricultural products. *The Korean Journal of Food And Nutrition*, 29(6), 1015-1022.
- Jin, H. J., Lee, J. H., Kim, D. H., Kim, K. T., Lee, G. W., Choi, S. J., ... & Paik, H. D. (2015). Antioxidative and nitric oxide scavenging activity of branched-chain amino acids. *Food Science and Biotechnology*, 24(4), 1555-1558.
- Job, M. M. (1942). Los berberis de la región de Nahuel Huapi. *Revista del Museo de La Plata*, 21-72.
- Kaluźna-Czaplińska, J., Gałtarek, P., Chirumbolo, S., Chartrand, M. S., & Bjørklund, G. (2019). How important is tryptophan in human health?. *Critical reviews in food science and nutrition*, 59(1), 72-88.
- Kleemann, R., Verschuren, L., Morrison, M., Zadelaar, S., van Erk, M. J., Wielinga, P. Y., & Kooistra, T. (2011). Anti-inflammatory, anti-proliferative and anti-atherosclerotic effects of quercetin in human in vitro and in vivo models. *Atherosclerosis*, 218(1), 44-52.
- Krasteva, D., Ivanov, Y., Chengolova, Z., & Godjevargova, T. (2023). Antimicrobial potential, antioxidant activity, and phenolic content of grape seed extracts from four grape varieties. *Microorganisms*, 11(2), 395.
- Leal, M., Mercado, M. I., Moreno, M. A., Chamas, J. J. M., Zampini, I. C., Ponessa, G. I., ... & Isla, M. I. (2023). *Gochnatia glutinosa* (D. Don) D. Don ex Hook. & Arn.: A plant with medicinal value against inflammatory disorders and infections. *Heliyon*, 9(5).
- Lee, J., & Wrolstad, R. E. (2004). Extraction of anthocyanins and polyphenolics from blueberry processing waste. *Journal of food science*, 69(7), 564-573.
- Lee, J., Durst, R. W., Wrolstad, R. E., & Collaborators: Eisele T Giusti MM Hach J Hofsommer H Koswig S Krueger DA Kupina; S Martin SK Martinsen BK Miller TC Paquette F Ryabkova A Skrede G Trenn U Wightman JD. (2005). Determination of total monomeric anthocyanin pigment content of fruit juices, beverages, natural colorants, and wines by the pH differential method: collaborative study. *Journal of AOAC international*, 88(5), 1269-1278.
- Liu, T., Cao, L., Zhang, T., & Fu, H. (2023). Molecular docking studies, anti-Alzheimer's disease, antidiabetic, and anti-acute myeloid leukemia potentials of narcissoside. *Archives of Physiology and Biochemistry*, 129(2), 405-415.
- Miao, M., & Xiang, L. (2020). Pharmacological action and potential targets of chlorogenic acid. *Advances in pharmacology*, 87, 71-88.
- Mokhber-Dezfuli, N., Saeidnia, S., Gohari, A. R., & Kurepaz-Mahmoodabadi, M. (2014). Phytochemistry and pharmacology of berberis species. *Pharmacognosy reviews*, 8(15), 8.
- Morais, D. R., Rotta, E. M., Sargi, S. C., Bonafe, E. G., Suzuki, R. M., Souza, N. E., ... & Visentainer, J. V. (2017). Proximate composition, mineral contents and fatty acid composition of the different parts and dried peels of tropical fruits cultivated in

- Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 28(2), 308-318.
- Nelson, N. (1944). A photometric adaptation of the Somogyi method for the determination of glucose. *J. biol. Chem*, 153(2), 375-380.
- Pavlikova, N. (2022). Caffeic acid and diseases—Mechanisms of action. *International Journal of Molecular Sciences*, 24(1), 588.
- Pedrazzani, S., Scali, E., Radice, S., & Giordani, E. (2020). WARMIPURA: recovery of ancestral techniques for dyeing wool and natural fibers in North-West Argentina. *JUNCO| Journal of Universities and international development Cooperation*, 4(2).
- Prior, R. L., Fan, E., Ji, H., Howell, A., Nio, C., Payne, M. J., & Reed, J. (2010). Multi-laboratory validation of a standard method for quantifying proanthocyanidins in cranberry powders. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 90(9), 1473-1478.
- Radice, S., Dantur, G., Ceribelli, A., & Arena, M. E. (2021). Berberís mikuna Job., una especie frutal nativa de Tucumán con potencial nutracéutico y tintóreo. *Agriscientia*, 38(1), 41-60.
- Re, R., Pellegrini, N., Proteggente, A., Pannala, A., Yang, M., & Rice-Evans, C. (1999). Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free radical biology and medicine*, 26(9-10), 1231-1237.
- Ruiz, A., Hermosín-Gutiérrez, I., Mardones, C., Vergara, C., Herlitz, E., Vega, M., Dorau, C., Winterhalter, P., & von Baer, D. (2010). Polyphenols and antioxidant activity of calafate (*Berberis microphylla*) fruits and other native berries from Southern Chile. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58(10), 6081-6089.
- Singleton, V. L., Orthofer, R., & Lamuela-Raventós, R. M. (1999). Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of folin-ciocalteu reagent. In *Methods in enzymology* (Vol. 299, pp. 152-178). Academic press.
- Somogyi, M. (1945). A new reagent for the determination of sugars. *J. Biol. Chem*, 160, 61-68.
- Sukpondma, Y., Rukachaisirikul, V., & Phongpaichit, S. (2005). Antibacterial caged-tetraprenylated xanthones from the fruits of *Garcinia hanburyi*. *Chemical and pharmaceutical bulletin*, 53(7), 850-852.
- Sun, J., Li, Q., Li, J., Liu, J., & Xu, F. (2022). Nutritional composition and antioxidant properties of the fruit of *Berberis heteropoda* Schrenk. *PLoS one*, 17(4), e0262622.
- Tie, F., Wang, J., Liang, Y., Zhu, S., Wang, Z., Li, G., & Wang, H. (2020). Proanthocyanidins ameliorated deficits of lipid metabolism in type 2 diabetes mellitus via inhibiting adipogenesis and improving mitochondrial function. *International Journal of Molecular Sciences*, 21(6), 2029.
- Tobar-Delgado, E., Mejía-España, D., Osorio-Mora, O., & Serna-Cock, L. (2023). Rutin: family farming products' extraction sources, industrial applications and current trends in biological activity protection. *Molecules*, 28(15), 5864.
- Wang, S. Y., Camp, M. J., & Ehlenfeldt, M. K. (2012). Antioxidant capacity and α -glucosidase inhibitory activity in peel and flesh of blueberry (*Vaccinium* spp.) cultivars. *Food Chemistry*, 132(4), 1759-1768.
- Zhishen, J., Mengcheng, T., & Jianming, W. (1999). The determination of flavonoid contents in mulberry and their scavenging effects on superoxide radicals. *Food chemistry*, 64(4), 555-559.
- Zuloaga, F. O., Morrone, O., & Belgrano, M. J. (2008). Catalogue of the vascular plants of the southern cone (Argentina, southern Brazil, Chile, Paraguay and Uruguay). Volume 2: Dicotyledoneae: Acanthaceae-Fabaceae (Abarema-Schizolobium).

C26.- Ciencia e ingeniería de materiales

Membranas Poliméricas Nanocompuestas Poliacrílico/Nanopartículas Metálicas Obtenidas por Electrohilado en Base Acuosa

Autor: Zabala, Guadalupe Valeria; guadalupezabala@quimica.unlp.edu.ar

Co-autor(es): Carballo, Yanina

Orientador/a: Peruzzo, Pablo José; pablope@quimica.unlp.edu.ar; Bolla, Patricia Araceli;
pbolla@quimica.unlp.edu.ar

Universidad Nacional de La Plata / Facultad de Ciencias Exactas, INIFTA

Resumen

El deterioro de la calidad del agua es un problema emergente crítico debido a la importancia de este recurso esencial para múltiples fines sumamente relevantes. A modo de subsanarlo, la tecnología de membranas basadas en nanocompuestos poliméricos es una de las opciones más prometedoras debido a su versatilidad, obteniendo alta capacidad de separación, facilidad de operación y rentabilidad. Por otro lado, la síntesis de nanopartículas metálicas (NPMs) soportadas resulta una alternativa prometedora debido a sus propiedades antimicrobianas y/o catalíticas. Así, es de gran interés en la actualidad generar membranas poliméricas que puedan realizar la separación física y la degradación catalítica de contaminantes en un sistema integrado. En este sentido, se propone preparar y caracterizar membranas nanocompuestas y nanoestructuradas con potencial actividad catalítica y/o antimicrobiana para el tratamiento de contaminantes. Las membranas fueron obtenidas por electrohilado de formulaciones en base acuosa por combinación de dispersiones de NPMs con dispersiones poliméricas. La síntesis de NPs de Ag y Pt se realizó empleando nanocristales de celulosa (NC) y soluciones de sus sales, observándose la obtención de partículas de 30 nm para Ag y 6 nm para Pt. Las mismas presentaron actividad catalítica en la reducción de p-nitrofenol con NaBH_4 . Por otro lado, por polimerización en emulsión se sintetizó una dispersión polimérica acrílica que se utilizó junto con las NPMs y alcohol polivinílico para formular dispersiones en base acuosa aptas para electrohilado. Por esta técnica se produjeron membranas con fibras orientadas al azar de aproximadamente 300 nm de diámetro, en las que por SEM-EDS fue posible comprobar la presencia del metal.

Palabras clave: nanocompuestos poliméricos, nanopartículas metálicas, membranas

Introducción

El agua es un recurso esencial para el desarrollo sostenible, la producción de energía y alimentos, los ecosistemas saludables y, por supuesto, toda forma de vida. Uno de los mayores desafíos globales es satisfacer la demanda de agua segura, dada su creciente escasez y contaminación (Sahu, 2023). Por esto es necesario obtener nuevas fuentes de este recurso y proteger aquellas existentes mediante estrategias adecuadas para el tratamiento de aguas residuales (Zahid, 2018). La tecnología de membranas se ha convertido en una técnica eficiente debido a su alta capacidad de separación, facilidad de operación y rentabilidad, siendo las membranas poliméricas las que aportan mayor flexibilidad, facilidad para la formación de poros, menor costo y complejidad de instalación en comparación con las membranas inorgánicas (Zahid, 2018, Cheng, 2022). Además, la inclusión de nanomateriales puede inducir mejoras en el rendimiento de éstas (permeabilidad al agua, rechazo de sales, eliminación de contaminantes, selectividad) y sumar nuevas propiedades de interés para su función (hidrofilia, porosidad, propiedades mecánicas, térmicas y de estabilidad química, antiincrustantes, antimicrobianas) (Sahu, 2023). Dentro de los nanomateriales utilizados para este fin se encuentran las nanopartículas metálicas

(NPMs) o de óxidos metálicos, nanotubos de carbono, grafeno, y zeolitas (Bassyouni, 2019), destacándose las NMPs de metales nobles por sus propiedades químicas (Ramachandra 2020), y capacidad catalítica y/o antimicrobiana (Catauro 2004, Kim, 2007). Existen diferentes rutas para la síntesis de la NPMs (Habibullah, 2021) siendo de gran interés el empleo de estrategias bioinspiradas, mediante la utilización de biomoléculas (Malhotra, 2022).

Dentro de los métodos que se utilizan para para la preparación de membranas de nanocompuestos poliméricos (Nasir, 2019; Xue, 2019), se destaca el electrohilado gracias a la posibilidad de crear fibras en escala nanométrica lo cual confiere una alta relación superficie/volumen, alta porosidad, poros interconectados y un rendimiento mecánico superior lo cual resulta provechoso en el campo de la catálisis y tratamiento de aguas residuales (Sun, 2014, Ranjith 2017). La técnica de “*green electrospinning*” ha resultado ser la más adecuada en este fin, ya que permite utilizar una dispersión polimérica acuosa evitando el uso de solventes orgánicos tóxicos e inflamables, y permitiendo el uso de polímeros hidrofóbicos esenciales para la aplicación buscada sin comprometer la viscosidad del medio al utilizar concentraciones mayores que en solución, lo cual resulta beneficioso para su manipulación (Agarwal, 2011, Crespy,

2012, González, 2021).

Así, se espera que el producto formado pueda realizar simultáneamente la separación física y la degradación catalítica de contaminantes en un sistema integrado, lo que constituye una tecnología de vanguardia para la eliminación efectiva de contaminantes orgánicos en el tratamiento de aguas residuales (Li, 2021, Ma, 2022).

Objetivos

En base a lo expuesto, el objetivo general es preparar y caracterizar membranas nanocompuestas y nanoestructuradas a partir de formulaciones acuosas constituidas por nanopartículas metálicas combinadas con dispersiones acuosas poliméricas con potencial actividad catalítica y/o antimicrobiana para el tratamiento de contaminantes.

En base a este objetivo general, en este trabajo se proponen los siguientes objetivos específicos:

Sintetizar dispersiones poliméricas acrílicas en base acuosa con alto contenido de sólidos.

Obtener nanopartículas de metales nobles con actividad catalítica empleando nanocristales de celulosa.

Formular dispersiones acuosas polímero-nanopartícula metálica con propiedades adecuadas para ser empleadas en electrohilado.

Obtener membranas fibrosas nanocompuestas mediante electrohilado de las dispersiones previamente preparadas.

Caracterizar los sistemas preparados para evaluar su morfología y distribución de fases en función de la composición de los materiales.

Materiales y Métodos

Materiales

Los nanocristales de celulosa (NC) fueron provistos por la Universidad de Mayne. AgNO_3 (Sigma-Aldrich), $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_4$ (Sigma-Aldrich), *p*-nitrofenol (Sigma-Aldrich), NaBH_4 (Panreac), Acido Acrílico (Sigma-Aldrich), Dodecil sulfato de sodio (SDS, Anedra), persulfato de potasio (KPS, Anedra), Alcohol polivinílico (PVA, 84-89 kDa grado de hidrólisis 88) se utilizaron como fueron recibidos. Metacrilato de metilo (MMA, Sigma-Aldrich) y Acrilato de butilo (BuA, Sigma-Aldrich) fueron tratados previamente con solución de NaOH para eliminar el inhibidor y posteriormente purificados por destilación fraccionada a presión reducida.

Síntesis y caracterización de nanopartículas de Ag o Pt empleando nanocristales de celulosa

Para la preparación de las NPMs, se

preparó una dispersión acuosa de NC al 1%p/v mediante agitación magnética durante 30 minutos y posterior tratamiento con un sonicador de punta Scientz JY92-IIIN (tip $\phi=6\ 1/4"$; frecuencia 20 kHz, Potencia 80%) durante 30 minutos. La dispersión acuosa de NC preparada se puso en contacto con el precursor metálico (AgNO_3 o $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_4$) en una relación 5% respecto de NC, y se mantuvo durante 24 horas. Posteriormente, las nanopartículas metálicas se obtuvieron por reducción mediante el pasaje de una corriente de H_2 sobre la dispersión a temperatura ambiente y presión atmosférica durante 5 minutos. Luego, el sistema obtenido se centrifugó a 14000 rpm durante 15 minutos y el pellet conteniendo las NPMs/NC se resuspendió en agua Milli-Q.

Las NPMs fueron caracterizadas mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (Equipo JEM 1200 EX II – JEOL) y se analizaron las imágenes empleando el programa ImageJ para la determinación del tamaño de partícula.

Posteriormente, se evaluó el desempeño catalítico del sistema NPMs/NC frente a la reducción catalítica de *p*-nitrofenol (p-NP) a *p*-aminofenol (p-AP) empleando NaBH_4 . Para ello, la mezcla de reacción utilizada fue 0,5 ml de p-NP 5×10^{-4} M, 0,7 ml de NaBH_4 0,02 M, catalizador en una relación $R\%=0,65\%$ ($R\% = (\text{moles Metal}/\text{moles Reactivo}) \times 100$) en un volumen final de 3 ml. El trabajo en exceso de NaBH_4 permite

considerar a la reacción como de pseudo-primer orden.

Las reacciones se siguieron por espectroscopía UV-VIS en un espectrofotómetro de doble haz (Lambda 35 - Perkin Elmer), a temperatura ambiente midiendo la desaparición del pico a 400 nm del p-NP. Las conversiones se calcularon según la ecuación $(\%X) = (A_0 - A_t) \times 100 / A_0$, donde A_0 y A_t son los valores de absorbancia a tiempo cero y tiempo t , respectivamente. Considerando la reacción de pseudo-primer orden, las constantes aparentes de velocidad (k_{app}) fueron calculadas a partir de la pendiente de la curva $\ln(A_t/A_0)$ vs tiempo.

Obtención de la Dispersión Poliacrílica en Base Acuosa

Se sintetizó una dispersión poliacrílica en base acuosa con contenido de sólidos del 40%. Para esto, inicialmente se preparó una dispersión semilla de bajo contenido de sólidos (10%) mediante polimerización en emulsión en “batch” de MMA, BuA y AA (relación %p/p MMA:BuA:AA=50:48:2), empleando SDS como surfactante (1 %p/p respecto a la masa de monómeros) y KPS como iniciador. Una vez obtenida esta dispersión, se preparó la dispersión final de alto contenido de sólidos por polimerización en emulsión en modo semicontinuo, por agregado gradual de una mezcla de los monómeros

mencionados previamente a la dispersión preparada hasta alcanzar el contenido de sólidos final buscado. Para esto se emplearon las técnicas desarrolladas previamente en el grupo y lo descrito en la bibliografía [Peruzzo et al, 2014, Gonzalez et al, 2021; Gonzalez et al, 2023]. La dispersión obtenida resultó ser 43% p/p.

Formulación de dispersiones para electrohilado

Las dispersiones para electrohilado se prepararon según lo reportado en la bibliografía (Gonzalez et al, 2021; Gonzalez et al, 2023). La misma se realizó bajo agitación magnética, añadiendo gota a gota la dispersión polimérica acrílica (5,1 g) a 14,9 g de una solución acuosa 10%p/p de PVA (polímero base o “carrier”). En el caso de las formulaciones conteniendo nanopartículas metálicas, estas se incorporaron al sistema luego de obtener la mezcla polímero-PVA por adición de 0,45 g de la dispersión NPM/NC. Así se obtuvieron las distintas formulaciones que se emplearon en la preparación de membranas con un contenido de sólidos totales de 17% p/p.

Obtención de membranas nanocompuestas por electrohilado

Para los experimentos de electrohilado se

empleó un equipo diseñado y montado en el laboratorio. Las dispersiones se trasvasaron a una jeringa equipada con una aguja de punta roma (20G) y se colocaron en una bomba de infusión (ADOX, ActivaA22, Argentina). Las dispersiones formuladas (5 mL) se electrohilaban aplicando un potencial de 15 kV utilizando una fuente de alto voltaje (MP S.R.L., Argentina) sobre una placa colectora (acero inoxidable) conectada a tierra que se ubicó a 12 cm de la punta de la aguja, desde la que se inyectó la dispersión con un flujo 1 ml/h a 25°C y 50%HR. Como consecuencia, la formulación atraída por el colector produce la evaporación del solvente y la formación de fibras en el vuelo, que se van depositando sobre la superficie del mismo y del que finalmente se puede separar una membrana. Posteriormente, las membranas se secaron hasta peso constante y fueron caracterizadas por Microscopía de barrido electrónico (SEM) empleando un equipo Jeol JSM-6460 microscope (JEOL Ltd, Japan). Las muestras fueron recubiertas con una capa de grafito antes de su observación.

Resultados y Discusión

Sistemas Ag/NC y Pt/NC

En la Figura 1 se presenta la imagen TEM de los NC utilizados en este trabajo, donde

se observa que los mismos son varillas con una longitud de 200 nm y un ancho promedio de 10 nm, coincidente con morfologías y tamaños reportados en bibliografía (Corsello, 2017).

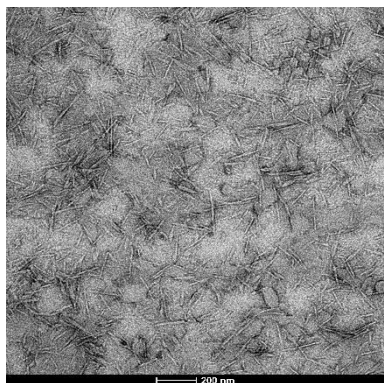


Figura 1.- Imagen TEM de los nanocristales de celulosa empleados en este trabajo.

Las imágenes TEM de las nanopartículas de plata o platino obtenidas (Figura 2 y Figura 3, respectivamente) mostraron la presencia de partículas con una amplia distribución de tamaños (ver histograma) y morfología. A partir del análisis de imágenes TEM se obtuvo como resultado un tamaño promedio de partícula de 33,1 nm y de 6,4 nm para Pt, respectivamente.

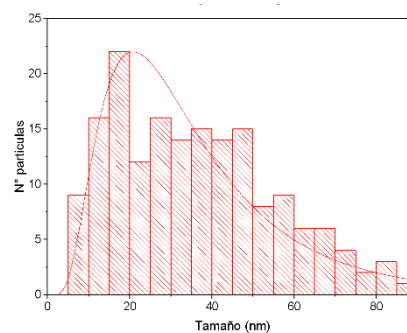
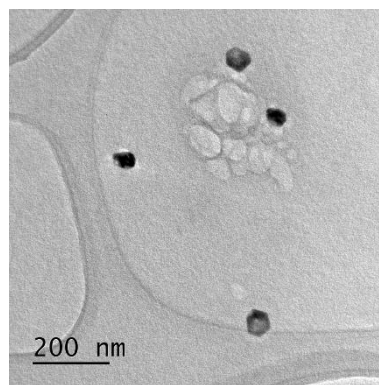


Figura 2.- Imagen TEM e histograma de distribución de tamaños de Ag/CN.

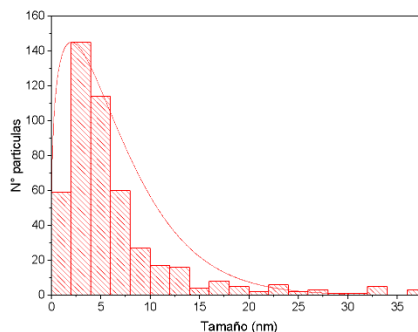
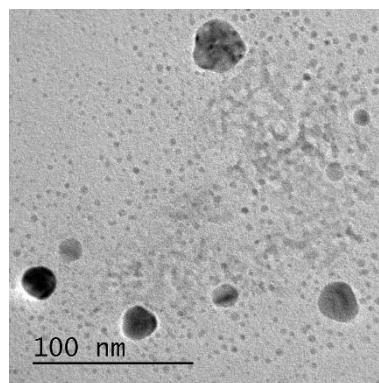


Figura 3.- Imagen TEM e histograma de distribución de tamaños de Pt/CN.

La evaluación del desempeño catalítico de los sistemas Ag/NC y Pt/NC frente a la reacción de reducción de *p*-nitrofenol en presencia de NaBH₄ se presentan en la Figura 4. En los gráficos de conversión vs tiempo puede apreciarse que los tiempos para completar las reacciones son menores de 10 minutos en las condiciones ensayadas. A partir de los gráficos de $\ln(A_t/A_0)$ vs t se calcularon las k_{app} para cada sistema, los que mostraron conversiones mayores al 90%, con K_{app} de 0,147 min⁻¹ y 0,03 min⁻¹ para Ag/NC y Pt/NC, respectivamente.

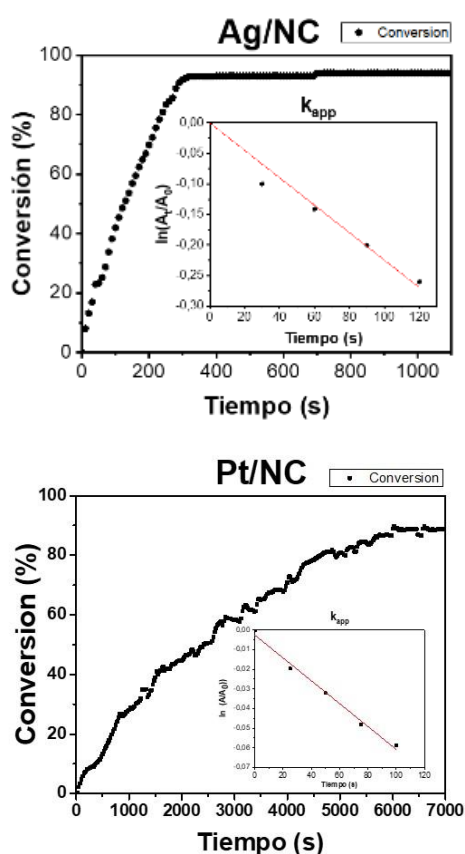


Figura 4.- Gráficos de conversiones vs t , y $\ln(A_t/A_0)$ vs t de las reacciones catalizadas por Ag/NC (arriba) y Pt/NC (abajo).

Caracterización de las membranas nanocompuestas

En la Figura 5 se muestran las imágenes de SEM de las membranas preparadas en este trabajo. En el caso de la membrana producida sin el agregado de NPMs, se observó la presencia de fibras con irregularidades ("beads"), en acuerdo con lo reportado por Gonzalez y col. para la formulación empleada (Gonzalez, 2021). No obstante, el electrohilado de formulaciones conteniendo NPMs condujo a la obtención de membranas constituidas por fibras uniformes de aproximadamente 300 nm de diámetro como se observa en la Figura 5 (centro y abajo) debido probablemente a un incremento de la conductividad de las formulaciones inyectadas, producto de la incorporación del nanomaterial metálico.

Las muestras fueron analizadas por EDS (inserción en imágenes de la figura 5), lo que permitió comprobar la presencia de las NPMs en los sistemas, demostrando así que la estrategia empleada condujo a la preparación de membranas nanocompuestas fibrosas. Así, dadas sus características, las membranas desarrolladas se posicionan como un producto con alto potencial para su empleo en el tratamiento de contaminantes en agua, por lo que se están llevando adelante experimentos para demostrar su desempeño catalítico y/o antimicrobiano.

Conclusiones

En el presente trabajo se lograron obtener nanopartículas de Ag o Pt empleando nanocristales de celulosa, con tamaños promedio de partícula de 33,1 nm y 6,4 para Ag y Pt, respectivamente. Los sistemas Ag/NC y Pt/NC preparados presentaron actividad catalítica frente a la reducción de *p*-nitrofenol con NaBH₄. Asimismo, se demostró que estas nanopartículas metálicas pudieron incorporarse en membranas poliméricas empleando el método de electrohilado de dispersiones en base acuosa. Se produjeron membranas constituidas por fibras uniformes de aproximadamente 300 nm de diámetro orientadas al azar conteniendo nanopartículas de Ag o Pt. Por sus características intrínsecas, se espera que las mismas tengan una potencial aplicación en el tratamiento de contaminantes en agua.

Referencias Bibliográficas

Abd-El salam, K. A., Periakaruppan, R., & Rajeshkumar, S. (Eds.). (2021). Agri-waste and microbes for production of sustainable nanomaterials. Elsevier. DOI: 10.1016/b978-0-12-823575-1.00030-5

Agarwal, S., & Greiner, A. (2011). On the way to clean and safe electrospinning—green electrospinning: emulsion and suspension electrospinning. *Polymers for*

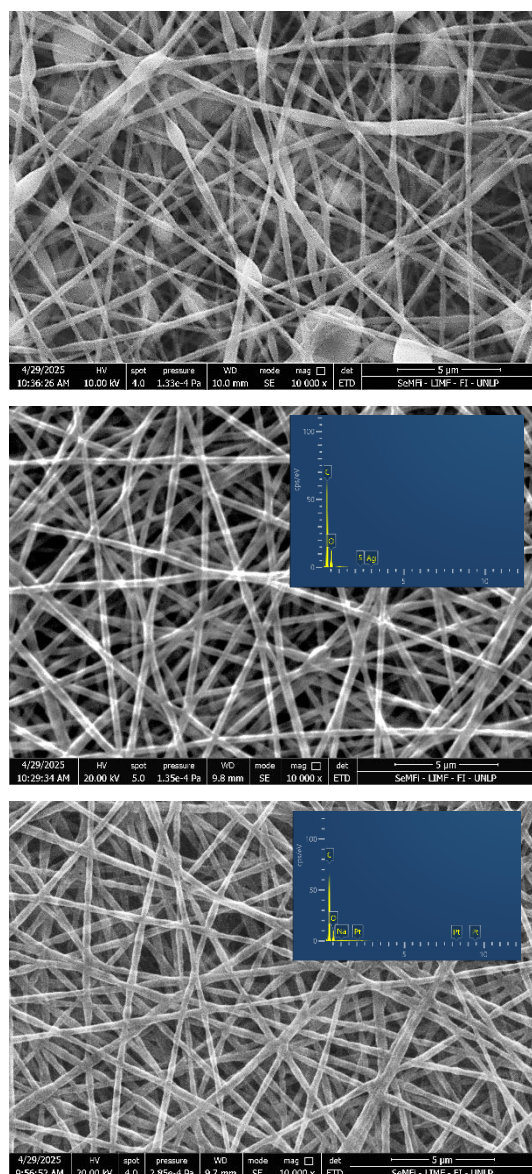


Figura 5.- Imágenes de SEM de las membranas obtenidas en este trabajo (arriba: matriz polimérica; centro: membrana conteniendo Ag/CN; abajo: membrana conteniendo Pt/NC).

Advanced Technologies, 22(3), 372-378. DOI: 10.1002/pat.1883

Bassyouni, M., Abdel-Aziz, M. H., Zoromba, M. S., Abdel-Hamid, S. M. S., & Drioli, E. (2019). A review of polymeric nanocomposite membranes for water purification. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 73, 19-46. DOI: 10.1016/j.jiec.2019.01.045

Catauro, M., Raucci, M. G., De Gaetano, F., & Marotta, A. (2004). Antibacterial and bioactive silver-containing $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ glass prepared by sol-gel method. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 15, 831-837. DOI: 10.1023/B:JMSM.0000032825.51052.00

Cheng, Y., Xia, C., Garalleh, H. A., Garaleh, M., Chi, N. T. L., & Brindhadevi, K. (2023). A review on optimistic development of polymeric nanocomposite membrane on environmental remediation. *Chemosphere*, 315, 137706. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.137706

Corsello, F. A., Bolla, P. A., Anbinder, P. S., Serradell, M. A., Amalvy, J. I., & Peruzzo, P. J. (2017). Morphology and properties of neutralized chitosan-cellulose nanocrystals biocomposite films. *Carbohydrate Polymers*, 156, 452-459. DOI: 10.1016/j.carbpol.2016.09.031

Crespy, D., Friedemann, K., & Popa, A. M. (2012). Colloid-electrospinning: fabrication of multicompartiment nanofibers by the electrospinning of organic or/and inorganic dispersions and emulsions.

Macromolecular rapid communications, 33(23), 1978-1995. DOI: 10.1002/marc.201200549

Gonzalez, E., Barquero, A., Muñoz-Sanchez, B., Paulis, M., & Leiza, J. R. (2021). Green electrospinning of polymer latexes: A systematic study of the effect of latex properties on fiber morphology. *Nanomaterials*, 11(3), 706. DOI: 10.3390/nano11030706

González, E., Barquero, A., Paulis, M., & Leiza, J. R. (2023). Fabrication of multifunctional composite nanofibers by green electrospinning. *Macromolecular Materials and Engineering*, 308(8), 2300011. DOI: 10.1002/mame.202300011

Habibullah, G., Viktorova, J., & Ruml, T. (2021). Current strategies for noble metal nanoparticle synthesis. *Nanoscale Research Letters*, 16(1), 47. DOI: 10.1186/s11671-021-03480-8

Kim, J. S., Kuk, E., Yu, K. N., Kim, J. H., Park, S. J., Lee, H. J., ... & Jeong, D. H. (2007). Cho. MH, 95-101. DOI: 10.1016/j.nano.2006.12.001

Li, N., Lu, X., He, M., Duan, X., Yan, B., Chen, G., & Wang, S. (2021). Catalytic membrane-based oxidation-filtration systems for organic wastewater purification: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 414, 125478. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.125478

Ma, W., Sun, M., Huang, D., Chu, C., Hedtke, T., Wang, X., ... & Elimelech, M. (2022). Catalytic membrane with copper

single-atom catalysts for effective hydrogen peroxide activation and pollutant destruction. *Environmental Science & Technology*, 56(12), 8733-8745. DOI: 10.1021/acs.est.1c08937

Nasir, A., Masood, F., Yasin, T., & Hameed, A. (2019). Progress in polymeric nanocomposite membranes for wastewater treatment: Preparation, properties and applications. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 79, 29-40. DOI: 10.1016/j.jiec.2019.06.052

Peruzzo, P. J., Bonnefond, A., Reyes, Y., Fernández, M., Fare, J., Ronne, E., ... & Leiza, J. R. (2014). Beneficial in-situ incorporation of nanoclay to waterborne PVAc/PVOH dispersion adhesives for wood applications. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 48, 295-302. DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2013.09.042

Ranjith, K. S., Celebioglu, A., Eren, H., Biyikli, N., & Uyar, T. (2017). Monodispersed, Highly Interactive Facet (111)-Oriented Pd Nanograins by ALD onto Free-Standing and Flexible Electrospun Polymeric Nanofibrous Webs for Catalytic Application. *Advanced Materials Interfaces*, 4(24), 1700640. DOI: 10.1002/admi.201700640

[15] Rao, C. R., Kulkarni, G. U., Thomas, P. J., & Edwards, P. P. (2000). Metal nanoparticles and their assemblies. *Chemical Society Reviews*, 29(1), 27-35. DOI: 10.1039/A904518J

Sahu, A., Dosi, R., Kwiatkowski, C.,

Schmal, S., & Poler, J. C. (2023). Advanced polymeric nanocomposite membranes for water and wastewater treatment: a comprehensive review. *Polymers*, 15(3), 540. DOI: 10.3390/polym15030540

Sun, W., Lu, X., Tong, Y., Lei, J., Nie, G., & Wang, C. (2014). A one-pot synthesis of a highly dispersed palladium/polypyrrole/polyacrylonitrile nanofiber membrane and its recyclable catalysis in hydrogen generation from ammonia borane. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(19), 6740-6746. DOI: 10.1039/C3TA15441F

Xue, J., Wu, T., Dai, Y., & Xia, Y. (2019). Electrospinning and electrospun nanofibers: Methods, materials, and applications. *Chemical reviews*, 119(8), 5298-5415. DOI: 10.1021/acs.chemrev.8b00593

Zahid, M., Rashid, A., Akram, S., Rehan, Z. A., & Razzaq, W. J. J. M. S. T. (2018). A comprehensive review on polymeric nanocomposite membranes for water treatment. *J. Membr. Sci. Technol*, 8(1), 1-20. DOI: 10.4172/2155-9589.1000179

Financiamiento

Los autores agradecen a la UNLP y UNAJ por el financiamiento otorgado. (Proyecto UNLP I+D X922; Proyecto UNLP I+D 11/X997; Proyecto UNAJ Investiga 22420250100035UJ).

35. – Meio ambiente e contaminação ambiental

Aspectos reprodutivos do camarão barriga branca *Nematopalaemon schmitti* (Holthuis, 1950) em uma área sob intensa pressão pesqueira no Brasil

Autor: Nogara, Maria Clara dos Santos, mc.nogara@unesp.br

Co-autor(es): Perroca, Júlia Fernandes, juliaperroca@gmail.com; Limeira, Larissa Carneiro, larissaclimeira@gmail.com ; Jaconis, Milena Silva, milena.jaconis@unesp.br ; Costa, Rogerio Caetano, rogerio.c.costa@unesp.br

Orientador/a: Costa, Rogerio Caetano, rogerio.c.costa@unesp.br

Universidade Estadual Paulista (UNESP), Bauru, SP / Faculdade de Ciências, Departamento de Ciências Biológicas

Resumo

O camarão carideorídeo *Nematopalaemon schmitti* é comumente capturado como *bycatch* na pesca de camarões peneídeos no Brasil. O estudo avaliou a fecundidade (FEC) e o investimento reprodutivo (IR) de *N. schmitti* em uma área no litoral norte de São Paulo, sob intensa pressão pesqueira. As coletas ocorreram mensalmente na Enseada de Ubatuba entre julho/2021 e junho/2022. Quatro pontos foram amostrados com um barco camaroeiro equipado com redes de arrasto duplo (30 min/ponto – 18.000 m²/arrasto). Fêmeas com embriões (FO) foram coletadas, sua carapaça mensurada (CC mm) e seus ovos contados e medidos. O pico reprodutivo ocorreu durante o inverno austral. Foram analisadas 63 FO com tamanho médio de 11,9 ± 0,73 mm (9,5-13,75 mm). A FEC variou de 49 a 3455. O IR médio das fêmeas em estágio inicial foi de 10,83 ± 6,59%. Foi observado uma correlação positiva (Spearman, $p < 0,05$) entre CC e a FEC, e negativa com IR (Spearman, $p > 0,05$). A FEC variou significativamente entre os estágios de desenvolvimento ($F = 11,71$; $p < 0,001$), sendo que o final (F) apresentou uma FEC significativamente menor em comparação aos estágios inicial (I) e intermediário (IN), os quais apresentaram valores similares entre si (ANOVA one-way, Tukey HSD, $p < 0,05$). Houve variação no volume dos ovos entre os diferentes estágios embrionários (Kruskal-Wallis, $H=2$, $p < 0,05$), devido ao desenvolvimento e a intrusão de água. Ovos em estágios F apresentaram o maior volume, seguido pelo IN, e I. Aponta-se uma perda de 46,76% de ovos entre os estágios I e F, que pode estar relacionada com o desenvolvimento embrionário, a limpeza da massa ovígera durante a incubação, e com o o estresse mecânico, possivelmente intensificado com o aumento das práticas de arrasto pelas frotas pesqueiras.

Palavras-chave: Desenvolvimento embrionário, Fecundidade, Investimento reprodutivo.

Introdução

A pesca extrativista apresenta um cenário de sustentabilidade econômica e ambiental preocupante (Carneiro, 2012). O Ministério da Pesca e Aquicultura (MPA) aponta que a atividade pesqueira possui grande impacto sociocultural no Brasil, e o aumento de sua produção relaciona-se à demanda do mercado econômico. Segundo estatísticas da FAO 2023 (Food and Agriculture Organization), a produção mundial total de pesca e aquicultura apresentou um crescimento de 45 por cento entre 2000 e 2021, alcançando 182 milhões de toneladas em 2021. No entanto, essa crescente evidencia os riscos de uma exploração insustentável dos recursos marinhos.

Embora a atividade pesqueira no Brasil seja regida pela Lei nº 11.959, de 29 de junho de 2009, onde estabelece-se à Política Nacional de Desenvolvimento Sustentável da Aquicultura e da Pesca, que visa assegurar a sustentabilidade dos recursos pesqueiros e a promover práticas gestoras que respeitem a biodiversidade e os ecossistemas aquáticos, historicamente, nota-se um desenvolvimento desordenado da pesca. O aumento das frotas pesqueiras ameaça a sobrevivência das espécies marinhas, levando à redução e o esgotamento de recursos (Brasil, 2009; Carneiro, 2012; Corrêa, 2013; FAO, 2023).

Diante desse cenário, torna-se cada vez mais necessário avaliar as práticas pesqueiras a partir de uma perspectiva integrada, considerando os impactos ecológicos, éticos e sociais da pesca. Nesse âmbito, os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), estabelecidos na Agenda 2030 da Organização das Nações Unidas (ONU), estabelecem um referencial para orientar as ações voltadas à conservação e ao manejo responsável dos recursos aquáticos (Figura 1). Entre eles, destaca-se o ODS 12 e o ODS 14, que trata do Consumo e Produção Responsáveis e Vida na Água, respectivamente.



Figura 1 – Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento. Fonte: Organização das Nações Unidas (2015).

O ODS 12 ressalta a necessidade de

alcançar uma gestão sustentável com o uso eficiente dos recursos naturais, além de minimizar o desperdício, até 2030. Esse objetivo relaciona-se diretamente à problemática dos organismos que são capturados acidentalmente e descartados, denominados fauna acompanhante. Já o ODS 14, reforça a urgência da conservação e da utilização dos recursos marinhos e das águas de maneira sustentável, propondo medidas para conter a sobrepesca com o intuito de garantir a longevidade dos estoques. Além disso, o ODS 2 (Fome Zero e Agricultura Sustentável), defende a promoção de sistemas alimentares seguros, resilientes, e que não comprometam os ecossistemas naturais. Assim como proposto pelo ODS 14, essa diretriz é importante diante dos esgotamentos de estoque, principalmente das espécies-alvo do mercado (Miazaki *et al.*, 2021; Perroca *et al.*, 2022). E voltado ao Trabalho Decente e Crescimento Econômico, o ODS 8 aborda a melhoria e eficiência no uso dos recursos com o intuito de estabelecer um desenvolvimento econômico desvinculado da degradação

Assim, fica claro que alinhar os objetivos globais de sustentabilidade (ONU, 2015; ONU BRASIL, 2022) às práticas locais de exploração pesqueira exige uma análise crítica das técnicas atualmente utilizadas. Como é o caso do arrasto de redes de pesca por embarcações, umas das modalidades que mais causam impacto no ambiente

marinho ao redor do globo. A pesca atuando em áreas de elevada biodiversidade, é responsável por gerar uma desestabilização dos ecossistemas, incluindo alterações na estrutura da cadeia alimentar, na distribuição e na abundância das espécies (Mantelatto *et al.*, 1995; Kaiser *et al.*, 2002; Branco & Verani, 2006; Cattani, 2011; Hamilton & Baker, 2019; Larsen *et al.*, 2021).

No Estado de São Paulo, a pesca de arrasto camaroeira objetiva a captura de espécies pertencentes a família Penaeidae (Subordem Dendrobranchiata), as quais possuem grande interesse econômico (D'Incao *et al.*, 2002; Simões *et al.*, 2010; Carvalho-Batista *et al.*, 2012; Bochini *et al.*, 2014; Costa *et al.*, 2016; Miazaki *et al.*, 2021; Perroca *et al.*, 2022; Silva, 2022), como os camarões-rosa *Farfantepenaeus paulensis* (Perez-Farfante, 1967) e *Farfantepenaeus brasiliensis* (Latreille, 1817), o camarão branco *Litopenaeus schmitti* (Burkenroad, 1936), o camarão sete-barbas *Xiphopenaeus kroyeri* (Heller, 1862), *Artemesia longinaris* (Spence Bate, 1888), e *Pleoticus muelleri* (Spence Bate, 1888). No entanto, a baixa seletividade das redes acarreta a captura de organismos sem valor comercial, denominados de fauna acompanhante ou *bycatch*, que representam 95% do peso em uma captura típica (Graça-Lopes *et al.*, 2002; Keledjian *et al.* 2014).

O aumento da exploração comercial de camarões levantou preocupações a respeito da sobre-

exploração e, conforme a Lista Vermelha da IUCN, o número de espécies de interesse comercial ameaçadas de extinção aumentou significativamente entre 2004 e 2014. No litoral paulista os estoques das espécies-alvo (camarões rosa e sete-barbas) se encontram nessa situação (Miazaki *et al.*, 2021; Perroca *et al.*, 2022). Diante de uma pesca não seletiva, os alvos comerciais e a fauna acompanhante são expostos aos mesmos mecanismos de exploração, tendo seus aspectos populacionais e reprodutivos afetados (Graça-Lopes *et al.*, 2002).

Frequentemente capturado como fauna acompanhante, o camarão carídeo *Nematopalaemon schmitti* (Holthuis, 1950) (Figura 2) desempenha um papel fundamental na cadeia alimentar, servindo como fonte de alimento para diversos organismos (Franzoso *et al.*, 2009; Almeida *et al.*, 2012; Pereira *et al.*, 2017). Além disso, apresenta hábito epibentônico e uma alimentação detritívora (Bauer, 2004; Carneiro, 2012; Kaiser *et al.*, 2002). A espécie possui uma ampla distribuição geográfica, sendo encontrada desde a Venezuela, Suriname, Guiana, Guiana Francesa e Brasil, desde o Amapá até o Rio Grande do Sul (Ferreira *et al.*, 2010). Podem ser encontrados habitando em profundidades que variam de muito rasas até 75 metros (Holthuis, 1980).



Figura 2 - *Nematopalaemon schmitti* (Holthuis 1950) [Imagem]. Caripe, J. V. Flickr, 2007. Retirado de: <https://www.flickr.com/people/jveracaripe/>.

Nematopalaemon schmitti, assim como os demais carídeos, apresenta cuidado parental, que garante a proteção durante a incubação e o desenvolvimento embrionário, o que reduz a exposição da prole às variações do ambiente bentônico (Bauer, 2004). Os carídeos possuem a pleura do segundo somito abdominal alongada, cobrindo parcialmente as estruturas adjacentes, morfologia esta que os diferencia de outros camarões (Bliss, 1990; Fielder, 2000; Bauer, 2004; Carneiro, 2012). As fêmeas carregam seus ovos fertilizados, até a eclosão, junto aos pleópodos (Bliss, 1990; Fielder, 2000; Bauer, 2004; Carneiro, 2012).

O estudo do ciclo de vida das espécies é indispensável para compreender a biologia populacional e seu papel ecológico, pois mostra como os organismos alocam seus recursos (Rumbold *et al.*, 2015). A estratégia reprodutiva em camarões

carídeos é influenciada por fatores genéticos e ambientais, como temperatura e disponibilidade de alimentos, variando intraespecificamente e interespecificamente (Anger & Moreira, 1998; Pescinelli *et al.*, 2017). Nos crustáceos, a fecundidade e o tamanho dos embriões são indicadores vitais do potencial reprodutivo, embriogênese e investimento energético na produção de ovos (Anger & Moreira, 1998; Oliveira *et al.*, 2018).

O entendimento dos eventos reprodutivos, tais como fecundidade e volume dos embriões, é crucial para compreender o ciclo de vida de espécies específicas, pois impactam significativamente nas taxas de mortalidade (Nogueira *et al.*, 2020; Talamonte *et al.*, 2022). A investigação sobre a biologia de camarões que não se concentram na família Penaeidae, possibilita uma maior compreensão dos diferentes ecossistemas afetados pelo desequilíbrio causado pela pesca de arrasto (Wehrtmann, 1990; Almeida *et al.*, 2012; Pereira *et al.*, 2017). Esse conhecimento, principalmente sobre espécies não visadas pela pesca, é fundamental para a administração de uma pesca mais sustentável, a fim de evitar o risco de extinção, além de contribuir com os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) da ONU.

Objetivos

Em Ubatuba, litoral norte do Estado de São Paulo, alguns estudos foram

realizados no que concerne a distribuição espaço-temporal de *N. schmitti* (Fransozo *et al.*, 2009; Almeida *et al.*, 2011, 2012; Carneiro 2012). Pereira *et al.* (2017) analisou a fecundidade e o investimento reprodutivo da espécie. Após um intervalo de 15 anos, considerando o aumento da atividade pesqueira e a sobre exploração das espécies-alvo (Miazaki *et al.*, 2021; Perroca *et al.*, 2022), o presente estudo analisou: (i) período reprodutivo, (ii) fecundidade, (iii) volume dos ovos e (iv) investimento reprodutivo de *N. schmitti*. Espera-se que os resultados encontrados possam auxiliar na avaliação de práticas de manejo e conservação da biodiversidade local, principalmente da espécie estudada, visto que essa é frequentemente negligenciada.

Materiais e Métodos

Área de estudo

A Baía de Ubatuba, situada no litoral norte do Estado de São Paulo/SP (23°26' S e 45°01' W), é uma região de grande relevância para o estudo de Crustáceos (Mantelatto & Fransozo, 2000). Com uma área total de 8 km², quatro rios confluem na mesma, sendo eles Rio Indaía, Rio Grande, Rio Lagoa e Rio Acaraú, responsáveis pela redução da salinidade e fornecimento de matéria orgânica (Mantelatto & Fransozo, 1999).

Segundo Castro-Filho *et al.* (1987), a região do estudo é influenciada por três

massas de água, que possuem características particulares, e uma distribuição distinta de acordo com as estações do ano. Essas massas são responsáveis por influenciar na salinidade, temperatura, concentração de nutrientes, e nas comunidades bentônicas. A Água Central do Atlântico Sul (ACAS) e a Água Costeira (AC) apresentam temperaturas e salinidades baixas, e a Água Tropical (AT), oriunda da Corrente do Brasil, temperaturas e salinidades altas. No verão, a ACAS é predominante em relação a AC e AT, que se misturam na camada sub-superficial. No inverno, AC torna-se dominante na região da costa, enquanto AT nas mais distantes (Castro-Filho, 1987).

O litoral de Ubatuba pode ser considerado uma zona de transição ecológica e faunística, devido às características de semi-confinamento, ocasionadas pelo recorte geográfico formando enseadas e baías, promovendo o estabelecimento de diferentes espécies, entre elas, carídeos (Palácio, 1982; Góes, 2000). O centro urbano da região é localizado no extremo norte do litoral de São Paulo, onde concentra-se os serviços da região, majoritariamente voltados para o turismo e a pesca (Mantelatto & Fransozo, 1999; Cardoso, 2000). Tais atividades possuem um caráter de expansão intensa e desordenada, destacando a pesca, que desde 1980 tem causado uma redução nos estoques de camarões e outros pescados

(D'Incao *et al.*, 2002; Carneiro, 2012). Atualmente, Ubatuba é uma área tradicional para captura de camarões, seja ela artesanal, contando com cerca de 150 barcos operando, ou industrial (Mantelatto *et al.*, 1995; D'Incao *et al.*, 2002; Carneiro, 2012; PMAP-SP 2023).

Coleta do material biológico

As coletas ocorreram mensalmente na Baía de Ubatuba, entre julho de 2021 e junho de 2022 (Figura 3). O esforço amostral foi efetuado por meio de um barco de pesca de arrasto, equipado com redes double-rig com malha de abertura de 20mm e 18mm no saco final, e com uma velocidade de 1,7 nós. Os arrastos tiveram duração de 30 minutos por ponto amostral, abrangendo uma área de 18.000 m² por rede.

Os pontos escolhidos tiveram como parâmetro a localidade na enseada e a interferência das ondas, contemplando diferentes profundidades. O ponto 1, com 15 m, está localizado na área central da abertura da enseada; o ponto 2, com 10,4 m, é o mais influenciado pela ação das ondas; o ponto 3, com 5 m, é o mais raso; e o ponto 4, com 9,2 m, é o mais abrigado em relação à ação das ondas do mar aberto (Perroca *et al.*, 2022). Após cada arrasto, os camarões foram armazenados em sacos plásticos, etiquetados e mantidos no gelo. O monitoramento sazonal da temperatura da água de fundo

foi realizado utilizando uma garrafa de Van Dorn e um termômetro de mercúrio (°C).

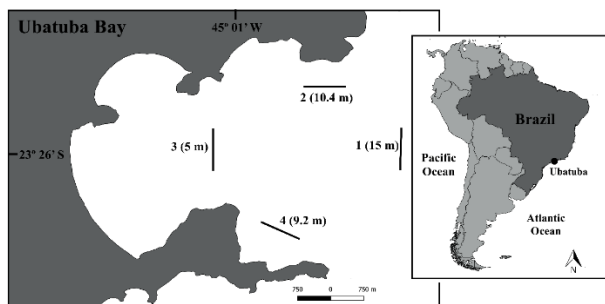


Figura 3 – Pontos amostrais (1, 2, 3 e 4) na Enseada de Ubatuba, São Paulo, Brasil. Retirado de Perroca *et al.* 2022 (Doi:10.1016/j.fishres.2022.106482)

Processamento e análise de dados

Em laboratório, os camarões foram identificados de acordo com Costa *et al.* (2003) e sexados. Todos os indivíduos de *N. schmitti* tiveram o comprimento da carapaça (CC) mensurado, tratando-se da distância entre o ângulo orbital e a margem posterior da carapaça (Figura 4), utilizando-se um paquímetro com precisão de 0,01 mm.



Figura 4 – *Nematopalaemon schmitti* (Holthuis, 1950). Distância entre o ângulo orbital e a margem posterior da carapaça.

A diferenciação sexual foi realizada com base na morfologia do endopodito do segundo par de pleópodos (Figura 5), característica diagnóstica em carídeos (Herrera, 2013). Nos machos, essa estrutura apresenta dois apêndices: um maior, denominado apêndice masculino, e outro menor, conhecido como apêndice interno. Nas fêmeas, observa-se apenas a presença do apêndice interno no endopodito pleopodial (Herrera, 2013).

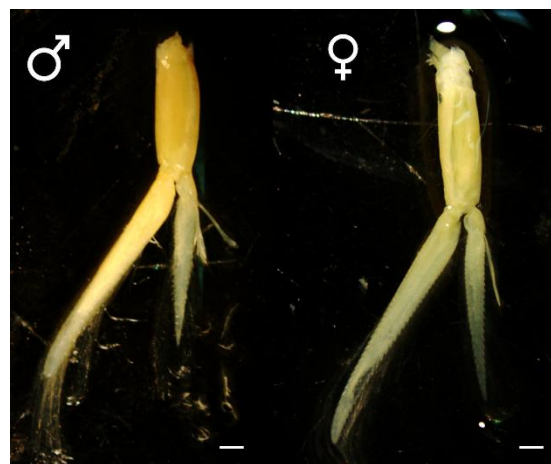


Figura 5 – *Nematopalaemon schmitti* (Holthuis, 1950). Morfologia do endopodito do segundo par de pleópodos, fêmea e macho, respectivamente

Fêmeas ovígeras, com embriões em diferentes estágios de desenvolvimento, foram armazenadas individualmente em sacos tipo “ziplock” contendo álcool 70%, a fim de preservar a integridade dos ovos.

Os dados foram testados quanto à homoscedasticidade (Teste de Levene) e normalidade (Shapiro-Wilk e Kolmogorov-Smirnov) e de acordo com os resultados,

os testes estatísticos mais adequados foram selecionados para cada análise (Zuur *et al.*, 2009).

Os ovos localizados entre os pleópodos das fêmeas foram cuidadosamente removidos em uma placa de Petri com o auxílio de uma pipeta, por meio de pequenos jatos de álcool dirigidos à massa ovígera. Usando agulhas e pinças, o restante da massa aderida entre os pleópodos do camarão foi retirada, assegurando que nenhum ovo permanecesse no corpo da fêmea (Nogueira *et al.*, 2020).

Em cada massa ovígera, a classificação dos estágios embrionários foi realizada por meio do registro de fotos obtidas pela câmera AxioCam ERc 5s acoplada ao estereomicroscópio Zeiss Stemi 2000 C e software AxioVision v.4.8.2 Carl Zeiss MicroImaging GmbH. Os estágios de desenvolvimento foram classificados de acordo com Wehrtmann (1990): estágio inicial (I), caracterizado por ovos sem olhos visíveis e com vitelo ocupando a maior parte do volume (75 a 100%); estágio intermediário (IN), com olhos levemente desenvolvidos e visíveis, e uma diminuição na quantidade de vitelo para cerca de 50 a 70% do volume dos ovos; e, por último, estágio final (F), em que os olhos estão há uma quantidade mínima de vitelo no ovo, entre 25 a 50% do volume (Figura 6).

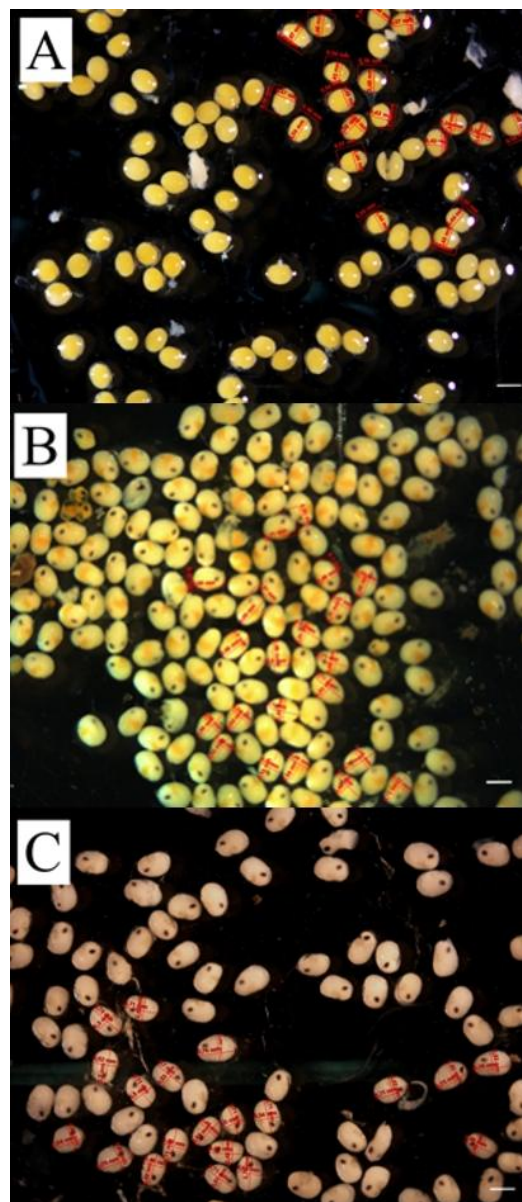


Figura 6 - *Nematopalaemon schmitti* (Holthuis, 1950). Desenvolvimento embrionário: inicial (A), intermediário (B) e final (C).

Ainda com o estereomicroscópio, foi verificado o tamanho de 20 ovos, medindo o maior (d_1) e o menor (d_2) diâmetro, para que seja possível o cálculo do volume (EV) do mesmo a partir da fórmula $v = [1/6 \cdot \pi \cdot (d_1)^2 \cdot d_2]$, assumindo

3,14 como valor de π (Bauer, 1991). Todos os ovos, independentemente de seu estágio de desenvolvimento, foram analisados à fim de observar um possível aumento no volume (Nogueira *et al.*, 2020; Talamonte *et al.*, 2022).

O período reprodutivo foi averiguado a partir do número de fêmeas ovígeras em relação ao número total de fêmeas adultas. Para estimar a fecundidade, foram selecionadas 20 fêmeas ovígeras por mês da população total coletada. Nos meses em que o número de fêmeas ovígeras capturadas foi inferior a esse valor, todos os indivíduos disponíveis foram utilizados. A perda de ovos foi estimada comparando a média do número de ovos entre os estágios iniciais e finais do desenvolvimento embrionário (Anger & Moreira, 1998), utilizando o teste de Student (Zar, 2010). A variação da fecundidade entre os diferentes estágios de desenvolvimento foi realizada por meio de ANOVA one way seguida do teste a posteriori de Tukey ($\alpha < 0.05$).

Para estimar o investimento reprodutivo (IR), cada fêmea e sua respectiva massa de ovos foram submetidas separadamente a uma temperatura de 60°C por 24 horas em estufa para secagem. O peso seco foi então determinado com o auxílio de uma balança de precisão de 0,0001 g. Por meio da fórmula $FO = EW/FW$, obtemos o valor do investimento reprodutivo, que consiste

na divisão do peso seco da massa ovígera (EW) pela massa seca da fêmea sem ovos (FW) (Clarke *et al.*, 1991). O IR foi estimado apenas para fêmeas carregando ovos no estágio inicial, uma vez que a perda de ovos durante a incubação pode levar a uma subestimação do IR (Zimmermann *et al.*, 2015). As relações CC vs FEC e CC vs IR foram averiguadas por meio de Regressão Linear Simples ($\alpha = 0,05$).

Resultados e Discussão

O registro das temperaturas mostrou que na primavera verificou-se a menor média ($19,9 \pm 1,88$ °C), seguido do inverno ($22,3 \pm 0,77$ °C), com variações de 6 °C e 3 °C, respectivamente. Já as maiores médias de temperatura foram no verão ($25,5 \pm 1,56$ °C) e no outono ($23,3 \pm 0,49$ °C) com variações de 5 °C e 1 °C.

A distribuição das fêmeas ovígeras concentrou-se em julho (29 FO), agosto (79 FO) e setembro (109 FO) de 2021, com apenas três indivíduos em novembro e ausência nos demais meses (Figura 7). Dessa forma, de acordo com os resultados do presente estudo, conclui-se que houve um pico reprodutivo no inverno austral.

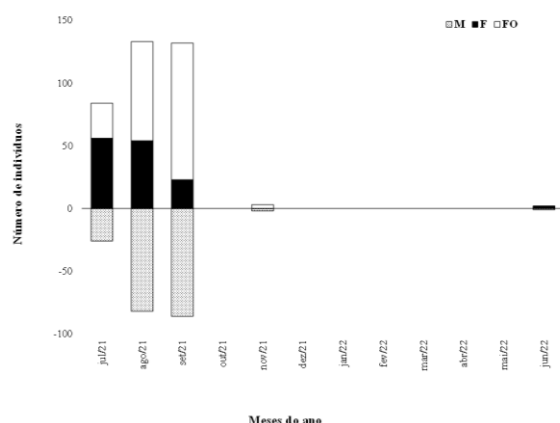


Figura 7 - *Nematopalaemon schmitti* (Holthuis, 1950). Variação mensal da abundância dos indivíduos coletados mensalmente no período de julho/21 a junho/22 em Ubatuba, litoral norte do estado de São Paulo, Brasil.

Para crustáceos decápodes há dois tipos de reprodução (Sastry, 1983): a contínua e a sazonal. A reprodução contínua, caracteriza-se pela presença de fêmeas reprodutivas durante todos os meses do ano, em porcentagens semelhantes. Dentro dessa classificação, Pinheiro & Fransozo (2002) apontam para uma subcategoria, denominada “reprodução contínua sazonal”, em que as fêmeas ovígeras ocorrem em todos os meses, porém com variações nas porcentagens mensais e apresentando picos na distribuição. Já na reprodução sazonal, as fêmeas ovígeras concentram-se em determinados períodos do ano.

A partir dos resultados obtidos no presente estudo, observa-se que a ocorrência de fêmeas ovígeras de *N.*

schmitti ao longo do período de coleta foi irregular, com registros concentrados em alguns meses (inverno austral) e ausentes em outros, caracterizando um pico reprodutivo. A maior abundância de indivíduos ocorreu no inverno (22°C), período que apresentou o segundo menor valor de temperatura após a primavera (19°C). Enquanto a queda nas temperaturas no inverno é comum, na primavera ou no verão pode ocorrer a intrusão da Frente Térmica Profunda (FTP), derivada da Água Central do Atlântico Sul (ACAS), levando águas mais frias em direção à costa. A maior frequência de captura no inverno desse período pode estar associada à migração da espécie para áreas mais rasas, em busca de temperaturas adequadas. Tal evidência está de acordo com a preferência de *Nematopalaemon schmitti* presente na literatura, que indica uma preferência da espécie por temperaturas mais homogêneas e que variam de 20° a 21°C, assim como sua ocorrência em profundidades que variam de muito rasas até cerca de 75 metros.

O padrão observado não sustenta a hipótese de uma reprodução contínua para a espécie na região de estudo, não corroborando com estudos anteriores (Tabela 1).

Tabela 1 - *Nematopalaemon schmitti* (Holthuis, 1950). Comparação com estudos anteriores a respeito do período reprodutivo do carídeo

Estudo	Ano	Meses de coleta
Almeida et al., 2011	1998 1999	Jan, Feb, Abr, Jun – Ago, Out – Dez Fev, Mar, Mai – Dez
Pereira et al., 2017	2008 2009 2011	Nov Jan Jul
Nogara et al., (presente estudo)	2021 2022	Jun – Dez Jan – Jul

Após uma revisão crítica da literatura, observa-se que esses trabalhos apresentavam amostragens defasadas, que não incluíam todos os meses do ano, e tinham um número baixo de fêmeas ovígeras, limitando a robustez das conclusões. Dessa forma, os resultados observados apresentam uma avaliação mais ampla e propõe uma nova interpretação do período reprodutivo de *N. schmitti* na Baía de Ubatuba.

A fecundidade de *N. schmitti* para FO em estágio I foi de $1700,19 \pm 660,72$, em estágio IN o número médio foi de $1616,18 \pm 587,99$ e para o estágio F foi de $795,09 \pm 509,79$ (Tabela 2)

Tabela 2 - *Nematopalaemon schmitti* (Holthuis, 1950). Fecundidade (FEC) e frequência de fêmeas de acordo com o estágio embrionário. Estágios embrionários: I = Inicial, IN = Intermediário,

F = Final. Min = mínima, Máx = máxima.

Estágio	N	Fec	Fec média	Fec Mín	Fec Máx
I	36	61207	1700,19 $\pm$ 660,72	438	3455
IN	16	25859	1616,18 $\pm$ 587,99	778	2658
F	11	8746	795,09 $\pm$ 509,79	49	1597

Houve diferença significativa da fecundidade entre diferentes estágios (F = 11,71; $p < 0,001$); o final apresentou uma fecundidade significativamente menor em comparação aos estágios inicial e intermediário, os quais apresentaram valores similares entre si (ANOVA one-way, Tukey HSD, $p < 0,05$). Observa-se que houve diminuição do número de ovos com o decorrer do desenvolvimento e a perda de ovos estimada da espécie foi de 46,76% (Figura 8).

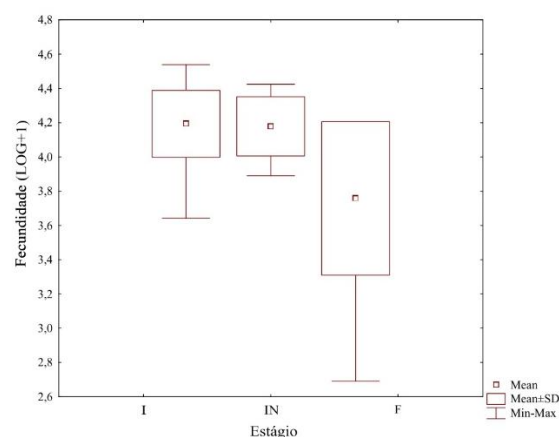


Figura 8 - *Nematopalaemon schmitti* (Holthuis, 1950). Fecundidade das fêmeas ovígeras de acordo com o estágio de

desenvolvimento embrionário.

Entre as 63 fêmeas ovígeras analisadas, 36 portavam ovos em estágio inicial (I) com volume médio de $0,068 \pm 0,018 \text{ mm}^3$. Dezesesseis fêmeas portavam ovos em estágio intermediário (IN) com volume médio de $0,117 \pm 0,030 \text{ mm}^3$. Onze fêmeas portavam ovos em estágio final (F) com volume médio de $0,0165 \pm 0,040 \text{ mm}^3$. Houve variação no volume dos ovos entre os diferentes estágios embrionários (Kruskal-Wallis, $H=2$, $p<0,05$), a qual o estágio final ($R=1098,90$) apresentou o maior volume, seguido pelo intermediário ($R=874,03$), e inicial ($R=379,15$) (Tabela 3).

Tabela 3- *Nematopalaemon schmitti* (Holthuis, 1950). Volume dos ovos de acordo com o estágio embrionário. Estágios embrionários: I = Inicial, IN = Intermediário, F = Final

Estágio de desenvolvimento embrionário	Volume médio	Volume mínimo	Volume Máximo
I	$0,068 \pm 0,018$	0,029	0,169
IN	$0,117 \pm 0,030$	0,064	0,295
F	$0,165 \pm 0,040$	0,053	0,308

A fecundidade nos estágios inicial e intermediário apresentaram valores similares, enquanto no estágio final, observou-se uma ampla variação. Esse padrão de perda de ovos, pode estar

relacionado à limpeza da massa ovígera pelas fêmeas durante a incubação (Bauer, 2004; Pescinelli *et al.*, 2017), ao desenvolvimento embrionário com o aumento no volume dos ovos (Pescinelli *et al.*, 2017; Nogueira *et al.*, 2020), a absorção de água pelas membranas dos ovos que facilita a eclosão larval (Pavanelli *et al.*, 2008), e possivelmente ao aumento da pressão pesqueira sobre a espécie.

A estratégia reprodutiva de *Nematopalaemon schmitti* é caracterizada por um sistema de pura busca (Bauer & Abdalla, 2001; Correa & Thiel, 2003; Herrera, 2013). Os machos da população investem menos energia para o desenvolvimento corporal, e esse padrão se justifica pela ausência do cuidado parental e pela baixa competição entre os machos pelas fêmeas, refletindo a predominância dos machos nas menores classes de tamanho. As fêmeas, por outro lado, encontram-se nas maiores classes, e apresentam um maior investimento energético. Esse crescimento associa-se à necessidade de suporte à massa ovígera (Corey & Reid, 1991; Bauer, 2004; Herrera, 2013; Pescinelli *et al.*, 2017), que localiza-se acoplada ao abdomen na região dos pleópodos, e a partir das análises revela-se uma correlação positiva entre o comprimento de carapaça e fecundidade, indicando que fêmeas maiores podem acomodar mais ovos durante o período reprodutivo, como apontado na literatura

(Almeida *et al.*, 2011; Carneiro, 2012; Herrera, 2013).

A espécie considerada *bycatch* é submetida a grande estresse em decorrência do mecanismo de arrasto, no qual os indivíduos ficam presos nas malhas da rede e são arrastados por um determinado período de tempo pelas embarcações, e muitos mesmos devolvidos ao mar, acabam morrendo. Devido a intensidade da ação, e do crescente aumento da pressão pesqueira na região sugere-se que as fêmeas ovígeras nessa situação apresentem uma perda maior de ovos, como observado no presente estudo. Considera-se, a possível influência da atividade pesqueira, uma vez que o valor obtido (46,76%), foi substancialmente superior ao registrado por Pereira e colaboradores (10%) há 15 anos na mesma região, essa diferença reforça a hipótese de que o aumento das práticas de arrasto possa ter contribuído para a intensificação da perda de ovos.

O investimento reprodutivo (IR) médio foi de $10,83 \% \pm 6,59$. O tamanho das FO de *N. schmitti* variou entre 9,3 e 13,75 mm CC ($11,78 \pm 1,05$ mm de CC). *Nematopalaemon schmitti* apresentou correlação positiva entre o tamanho da carapaça e a fecundidade (Spearman, $p < 0,05$), ao contrário do investimento reprodutivo (IR), que não apresentou correlação significativa com o comprimento de carapaça (Spearman, $p > 0,05$) (Figura

9).

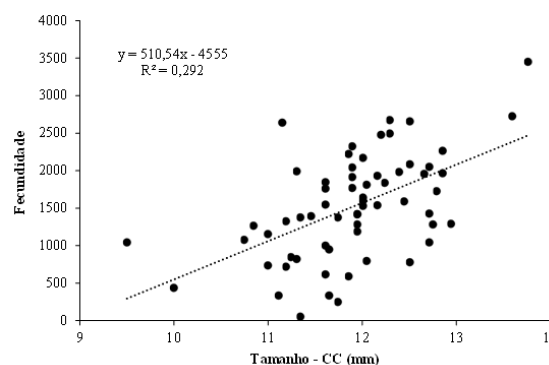


Figura 9 - *Nematopalaemon schmitti* (Holthuis, 1950). Regressão linear da fecundidade e do comprimento de carapaça das fêmeas ovígeras

O investimento reprodutivo em *Nematopalaemon schmitti* não apresentou correlação significativa com o tamanho da carapaça, indicando que, independentemente do crescimento corporal, as fêmeas são capazes de alcançar sua capacidade máxima de produção de ovos.

Com base nessa observação, foi levantada a hipótese de um possível efeito da senescência sobre a performance reprodutiva nas fêmeas analisadas. No entanto, as fêmeas pertencentes às maiores classes de tamanho, supostamente mais velhas, não apresentaram indícios de perda da massa ovígera. Logo, ao menos sob as fêmeas analisadas, a senescência não exerce influência negativa direta sobre a capacidade reprodutiva da espécie.

Conclusão

O estudo realizado na Baía de Ubatuba, possibilitou uma maior compreensão a respeito da biologia reprodutiva de *Nematopalaemon schmitti*, contribuindo com dados mais abrangentes e atualizados a respeito da espécie. Apesar de *N. schmitti* não possuir interesse comercial, a mesma apresenta grande importância ecológica.

A população amostrada apresenta um pico reprodutivo no inverno, estação marcada com temperaturas que variaram entre 21 °C a 24 °C. Em relação a fecundidade e ao volume dos ovos, observaram-se variações ao decorrer do desenvolvimento embrionário, além de uma perda significativa de ovos, que pode relacionar-se tanto com fatores biológicos quando antrópicos.

Nota-se a necessidade de revisão das práticas pesqueiras e da implementação de medidas de manejo mais eficazes, que considerem os impactos ecológicos da atividade, tanto nas espécies-alvo quanto na fauna acompanhante, alinhando-se com os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), em especial aos que tratam da conservação da vida marinha e do uso responsável dos recursos naturais.

Referências Bibliográficas

Almeida, A. C., Fransozo, A., Teixeira, G. M., Hiroki, K. A. N., Furlan, M., & Bertini, G.

(2012). Ecological distribution of the shrimp *Nematopalaemon schmitti* (Crustacea: Decapoda: Caridea) in three bays on the southeastern coast of Brazil. *African Journal of Marine Science*, 34, 93–102.

Almeida, A. C., Fransozo, V., Teixeira, G. M., Furlan, M., Hiroki, K. A. N., & Fransozo, A. (2011). Population structure and reproductive period of whitebelly prawn *Nematopalaemon schmitti* (Holthuis 1950) (Decapoda: Caridea: Palaemonidae) on the southeastern coast of Brazil. *Invertebrate Reproduction & Development*, 55, 30–39. <https://doi.org/10.1080/07924259.2010.548641>

Anger, K., & Moreira, G. S. (1998). Morphometric and reproductive traits of tropical caridean shrimps. *Journal of Crustacean Biology*, 18, 823–838.

Bauer, R. T. (2004). Remarkable shrimps: Adaptations and natural history of the carideans (Vol. 7). University of Oklahoma Press.

Bauer, R. T., & Abdalla, J. H. (2001). Male mating tactics in the shrimp *Palaemonetes pugio* (Decapoda, Caridea): precopulatory mate guarding vs. pure searching. *Ethology*, 107, 185–200.

Bochini, G. L., Fransozo, A., Castilho, A. L., Hirose, G. L., & Costa, R. C. (2014). Temporal and spatial distribution of the

commercial shrimp *Litopenaeus schmitti* (Burkenroad, 1936) (Dendrobranchiata: Penaeidae) in the southeastern Brazilian coast. Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom, 94(5), 1001–1008.

Branco, J. O., & Verani, J. R. (2006). Análise quali-quantitativa da ictiofauna acompanhante da pesca do camarão sete-barbas na Armação do Itapocoroy, Penha, Santa Catarina. Revista Brasileira de Zoologia, 23(2), 381–391.

Brasil. (2009). Ministério da Pesca e Aquicultura. Plano de Reestruturação da Gestão da Pesca e Aquicultura.

Cardoso, O. A. (2000). Ubatuba - SP: urbanização, paisagem e meio ambiente (Dissertação de Mestrado). Faculdade de Arquitetura e Urbanismo, Universidade de São Paulo.
<https://doi.org/10.11606/D.16.2000.tde-26042022-102944>

Carneiro, A. P. (2012). *Exhippolysmata oplophoroides* (Holthuis, 1948) e *Nematopalaemon schmitti* (Holthuis, 1950: Pleocyemata): dinâmica populacional em dois períodos distintos com um intervalo de onze anos na Enseada de Ubatuba, SP, Brasil (Dissertação de mestrado). Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências de Botucatu.

Carvalho-Batista, A., Castilho, A. L.,

Fransozo, A., & Costa, R. C. (2012). Diel comparison of the catch and size of the shrimp *Artemesia longinaris* (Dendrobranchiata, Penaeidae) in the Ubatuba region, northern coast of the state of São Paulo. Crustaceana, 85(10), 1179–1191. <http://www.jstor.org/stable/41720765>

Castro-Filho, B. M. C. (1987). Condições oceanográficas na plataforma continental ao largo de Ubatuba: variações sazonais e em média escala. Boletim do Instituto Paulista de Oceanografia, 35, 135–151.

Cattani, A. P., Santos, L. O., Spach, H. L., Budel, B., & Guanais, J. H. D. G. (2011). Avaliação da ictiofauna acompanhante da pesca do camarão sete-barbas do município de Pontal do Paraná, litoral do Paraná, Brasil. Boletim do Instituto de Pesca, 37, 247–260.

Clarke, A., Hopkins, C. C. E., & Nilssen, E. M. (1991). Egg size and reproductive output in the deep-water prawn *Pandalus borealis* (Kroyer, 1838). Functional Ecology, 5, 724–730.

Corey, S., & Reid, D. M. (1991). Comparative fecundity of decapods crustaceans: The fecundity of thirty-three species of nine families of caridean shrimps. Crustaceana, 60, 271–294.

Corrêa, C., & Thiel, M. (2003). Population structure and operational sex ratio in the rock shrimp *Rhynchocinetes typus*

(Decapoda: Caridea). Journal of Crustacean Biology, 23, 849–861.

Corrêa, J. C. (2013). Territorialidades e resistências da comunidade de pescadores de Ubu e Parati ao polo industrial de Anchieta, ES (Dissertação de mestrado). Programa de Pós-Graduação em Geografia, Universidade Federal do Espírito Santo.

Costa, R. C., Fransozo, A., Melo, G. A. S., & Freire, F. A. M. (2003). Chave ilustrada para identificação dos camarões Dendrobranchiata do litoral norte do estado de São Paulo, Brasil. Biota Neotropica, 3(1), 0–0.

Costa, R. C., Simões, S. M., Sancinetti, G. S., & Fransozo, A. (2016). Distribution pattern of juveniles of the pink shrimps *Farfantepenaeus brasiliensis* (Latreille, 1817) and *F. paulensis* (Pérez-Farfante, 1967) on the southeastern Brazilian coast. Nauplius, 24, 1–12

D’Incao, F., Valentini, H., & Rodrigues, L. F. (2002). Avaliação da pesca de camarões nas regiões Sudeste e Sul do Brasil. Atlântica, 24(2), 103–116.

FAO. (2023). World Food and Agriculture – Statistical Yearbook 2023. Rome.

Ferreira, R. S., Vieira, R. R. R., & D’Incao, F. (2010). The marine and estuarine shrimps of the Palaemoninae (Crustacea:

Decapoda: Caridea) from Brazil. Zootaxa, 2606, 14–15.

Fielder, G. C. (2000). Sex determination and reproductive biology of two careidean shrimp genera: *Hymenocera* and *Lysmata* (Tese de Doutorado). University of Hawaii.

Fransozo, V., Castilho, A. L., Freire, F. A. M., Furlan, M., Almeida, A. C., Teixeira, G. M., & Baeza, J. A. (2009). Spatial and temporal distribution of the shrimp *Nematopalaemon schmitti* (Decapoda: Caridea: Palaemonidae) at a subtropical enclosed bay in South America. Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom, 89(8), 1581–1587.

Goes, J. M. (2000). Biologia do caranguejo *Eriphia gonagra* (Fabricius, 1781) (Crustacea, Brachyura, Xanthidae) na região de Ubatuba, São Paulo (Dissertação de mestrado). Instituto de Biociências de Botucatu, Universidade Estadual Paulista.

Hamilton, S., & Baker, G. B. (2019). Technical mitigation to reduce marine mammal bycatch and entanglement in commercial fishing gear: lessons learnt and future directions. Reviews in Fish Biology and Fisheries, 29, 223–247.

Herrera, D. R. (2013). Distribuição ecológica e dinâmica populacional do camarão barriga branca *Nematopalaemon schmitti* (Holthuis, 1950) (Caridea, Palaemonidae) na região de Macaé/RJ,

Brasil (Dissertação de mestrado). Instituto de Biociências, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”.

Holthuis, L. B. (1980). Shrimps and prawns of the world: An annotated catalogue of species of interest to fisheries (FAO Species Catalogue No. 1, Vol. 125). FAO Fisheries Synopsis.

Kaiser, M. J., Collie, J. S., Hall, S. J., Jennings, S., & Poiner, I. R. (2002). Modification of marine habitats by trawling activities: prognosis and solutions. *Fish and Fisheries*, 3, 114–136.

Keledjian, A., Brogan, G., Lowell, B., Warrenchuk, J., Enticknap, B., Shester, G., Hirshfield, M., & Cano-Stocco, D. (2014). Wasted catch: unsolved problems in US fisheries (pp. 44–44). *Oceana*.

Larsen, R. B., Herrmann, B., Brčić, J., Sistiaga, M., Cerbule, K., Nielsen, K. N., & Cuende, E. (2021). Can vertical separation of species in trawls be utilized to reduce bycatch in shrimp fisheries? *PLoS One*, 16(3), e0249172.

Mantelatto, F. L. M., Fransozo, A., & Negreiros-Fransozo, M. L. (1995). Population structure of *Hepatus pudibundus* (Decapoda: Calappidae) in Fortaleza Bay, Brazil. *Revista de Biologia Tropical*, 43, 265–270.

Mantelatto, F. L., & Fransozo, A. (2000).

Brachyuran community in Ubatuba Bay, northern coast of São Paulo State, Brazil. *Journal of Shellfish Research*, 19(2), 701–709.

Miazaki, L. F., Heckler, G. S., Santos, A. P. F., Castilho, A. L., Pescinelli, R. A., & Costa, R. C. (2021). Growth parameters, longevity, and mortality of the seabob shrimp *Xiphopenaeus* spp. (Decapoda: Penaeidae) in four important fishing regions of southeastern Brazil. *Fisheries Oceanography*, 1–16.

Nogueira, C., Perroca, J. F., Carvalho-Batista, A., & Costa, R. C. (2020). Reproductive traits of the freshwater prawn *Macrobrachium amazonicum* (Decapoda: Palaemonidae) in an isolated water reservoir. *Revista Mexicana de Biodiversidad*, 91, e913387. <https://doi.org/10.22201/ib.20078706e.2020.91.3387>

Oliveira, M. V., Costa-Souza, A. C., Mariano, R., & Almeida, A. O. (2018). Fecundity, embryo size and embryo loss in the estuarine shrimp *Salmones carvalhoi* (Anker, 2007) (Crustacea: Alpheidae) from a tidal mudflat in northeastern Brazil. *Papéis Avulsos de Zoologia*, 58, 7.

ONU Brasil. (2022). Os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável no Brasil. Nações Unidas Brasil. Recuperado de <https://brasil.un.org/pt-br/sdgs>

ONU. (2015). Transformando nosso mundo: a agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável (A/RES/70/1). United Nations.

Palácio, F. J. (1982). Revisión zoogeográfica marina del sur del Brasil. Boletim do Instituto Oceanográfico, 31(1), 69–92.

Pavanelli, C. A. M., Mossolin, E. C., & Mantelatto, F. L. (2008). Reproductive strategy of the snapping shrimp *Alpheus armillatus* (H. Milne-Edwards, 1837) in the South Atlantic: fecundity, egg features, and reproductive output. Invertebrate Reproduction and Development, 52, 123–130.

Pereira, R. T., Almeida, A. C., Teixeira, G. M., Bueno, A. A. P., & Fransozo, A. (2017). Reproductive strategy of the shrimp *Nematopalaemon schmitti* (Decapoda, Caridea, Palaemonoidea) on the southeastern coast of Brazil. Nauplius: revista da Sociedade Brasileira de Carcinologia, 25, e2017003. <https://doi.org/10.1590/2358-2936e2017003>

Perroca, J. F., Miazaki, L. F., Fransozo, A., Freire, F. A. M., & Costa, R. C. (2022). Growth, longevity and mortality of pink-shrimps *Farfantepenaeus brasiliensis* and *F. paulensis* in southeastern Brazil. Marine and Fishery Sciences (MAFIS), 35(2), 211–226.

<https://doi.org/10.47193/mafis.3522022010503>

Pescinelli, R. A., Davanzo, T. M., & Costa, R. C. (2017). Social monogamy and egg production in the snapping shrimp *Alpheus brasileiro* (Caridea: Alpheidae) from the southeastern coast of Brazil. Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom, 97, 1519–1526.

Pinheiro, M. A. A., & Fransozo, A. (2002). Reproduction of the speckled swimming crab *Arenaeus cribrarius* (Brachyura: Portunidae) on the Brazilian coast near 23°30'S. Journal of Crustacean Biology, 22(2), 416–428.

PMAP-SP. (2023). Gerenciamento e Execução do Projeto de Monitoramento da Atividade Pesqueira no Estado de São Paulo. Relatório Técnico Semestral - Julho a Dezembro de 2022.

Rumbold, C. E., Obenat, S. M., Leonardi, M. S., & Spivak, E. D. (2015). Intersex in the gonochoristic crustacean *Tanais dulongii* (Audouin, 1826) (Peracarida: Tanaidacea: Tanaididae): a comparison of external reproductive characteristics. Journal of Natural History, 49, 775–788.

Sastry, A. N. (1983). Ecological aspects of reproduction. In F. J. Vernberg & W. B. Vernberg (Eds.), The Biology of the Crustacea: Environmental adaptations (Vol. 8).

Silva, M. L. S. (2022). Avaliação dos estoques de camarões peneídeos do Brasil com métodos para dados limitados (156 f.). [Tese de doutorado, universidade].

Simões, S. M., Costa, R. C., Fransozo, A., & Castilho, A. L. (2010). Diel variation in abundance and size of the seabob shrimp *Xiphopenaeus kroyeri* (Crustacea, Penaeoidea) in the Ubatuba region, Southeastern Brazil. *Academia Brasileira de Ciências*, 82, 369–378. <https://doi.org/10.1590/s0001-37652010000200013>

Talamonte, N. B., Pescinelli, R. A., Carvalho-Batista, A., & Costa, R. C. (2022). New insights into the life-history traits of the night shrimp *Processa hemphilli* (Caridea: Processidae) in the Western Atlantic. *Zoological Studies*, 61, e42. <https://doi.org/10.6620/ZS.2022.61-42>

Wehrtmann, I. S. (1990). Distribution and reproduction of *Ambidexter panamense* and *Palaemonetes schmitti* in pacific Costa Rica (Crustacea, Decapoda). *Revista de Biologia Tropical*, 38, 327–329.

Zar, J. H. (2010). *Biostatistical analysis* (5th ed.). Prentice Hall.

Zimmermann, U., Carvalho, F. L., & Mantelatto, F. L. (2015). The reproductive performance of the red-algae shrimp *Leander paulensis* (Ortmann, 1897) (Decapoda, Palaemonidae) and the effect of post-spawning female weight gain on weight-dependent parameters. *Brazilian Journal of Oceanography*, 63, 207–216. <https://doi.org/10.1590/S1679-87592015085806303>

Agradecimentos

Agradecemos à equipe do Laboratório de Camarões Marinhos e de Água Doce (LABCAM pela colaboração nas coletas de campo e nas análises realizadas, assim como ao projeto BIOTA-INTERCRUSTA pelo financiamento e apoio durante as coletas. Também agradecemos ao CNPq pela concessão da bolsa de iniciação científica no programa PIBIC, que possibilitou a dedicação integral ao desenvolvimento do projeto.

Financiamento

BIOTA-INTERCRUSTA (processo #2018/13685-5), FAPESP processo 2019/01308-5, CNPq PQ 1B # 304368/2022-9 e CNPq 136476/2024-4

27. Ciencia, tecnología e innovación

Rastreo e identificación de motocicleta basado en IoT

Autor: Barreto Jara, José Mario; mariob@fpune.edu.py

Co-autor: Sugawara Mochinaga, Mackey Ryuto; mackeysugawara@fpune.edu.py

Orientadora: Kang, Daisy; kangdaisy@fpune.edu.py

Co-Orientador: Ayoroa, René; reneayoroa@fpune.edu.py

Universidad Nacional del Este / Facultad Politécnica

Resumen

Actualmente, la inseguridad y el robo de motocicletas en Paraguay representan una problemática creciente, especialmente para quienes dependen de este medio de transporte. Este problema motivó el desarrollo del presente trabajo, con el objetivo de desarrollar un sistema de rastreo e identificación de motocicleta basado en tecnologías IoT que integra autenticación mediante RFID, transmisión de datos con LoRaWAN y conectividad utilizando la red Helium. Este sistema asegura que solo usuarios autorizados puedan arrancar la motocicleta y posibilita rastrear su ubicación en tiempo real, brindando datos útiles para su recuperación en caso de robo. Las pruebas realizadas, tanto en laboratorio como en campo, mostraron una tasa de éxito del 95,56 %, destacando la estabilidad y efectividad del sistema incluso en movimiento. Comparado con métodos de seguridad tradicionales, esta opción combina autenticación continua y monitoreo en tiempo real, demostrando su viabilidad como alternativa para la seguridad vehicular.

Palabras clave: IoT, LoRaWAN, Seguridad Vehicular.

INTRODUCCIÓN

En los últimos años, el robo de motocicletas ha aumentado de manera alarmante en Paraguay, afectando especialmente a los trabajadores de entrega que dependen de este medio de transporte para su sustento diario. Este problema, además de constituir una pérdida económica significativa, también representa un riesgo para la seguridad

personal y la estabilidad laboral de los afectados. Diversos informes periodísticos señalan que en Paraguay los robos de motocicletas son frecuentes; en el Departamento Central se reportan varios casos cada día (Última Hora, 2023), y a nivel nacional se estima que un número considerable de vehículos es sustraído cada mes, muchos de los cuales no son

recuperados (Diario Vanguardia, 2025; La Nación, 2022; NPY, 2024; Unicanal, 2023). Frente a esta situación, surge la necesidad de desarrollar soluciones que implementen TIC de manera innovadora y accesible, que ayuden a mejorar la seguridad y facilitar la recuperación de motocicletas robadas.

El presente trabajo se centra en el desarrollo de un sistema de seguridad antirrobo de motocicletas, empleando tecnologías avanzadas como RFID, LoRaWAN y Helium, integradas en el contexto del Internet de las Cosas (IoT). El IoT ha revolucionado la manera en que los dispositivos se comunican e interactúan entre sí, posibilitando la creación de redes inteligentes y eficientes. Las redes de radiofrecuencia (RF) están experimentando un crecimiento significativo en su uso debido a su capacidad para conectar una amplia variedad de dispositivos a largas distancias con bajo consumo de energía (LoRa Alliance, 2020).

Antecedentes

Los autores Ponis, Plakas, Aretoulaki, Tzanetou, y Maroutas, 2023; desarrollaron un sistema de rastreo para el flujo de residuos plásticos mediante tecnología LoRaWAN, utilizando botella inteligente llamada TRACKPLAST. Las pruebas confirmaron la conectividad y funcionalidad del sistema, logrando rastrear la botella durante toda su vida útil de batería,

proporcionando así datos claves para la gestión de residuos plásticos.

Por otra parte, los autores Sathiyarayanan, Mahendra, y Vasu, 2018 desarrollaron un sistema de seguridad vehicular inteligente basado en IoT, utilizando etiquetas RFID y un módulo GPS conectados a placa Arduino Uno R3 para validar el acceso y rastrear la ubicación de vehículo en tiempo real. El sistema propuesto demuestra ser una alternativa eficiente y accesible para mejorar la seguridad vehicular, integrando componentes IoT de forma innovadora.

OBJETIVOS

Objetivo general

Desarrollar un prototipo de rastreo e identificación de motocicleta, basado en tecnologías IoT.

Objetivos específicos.

1. Definir la estructura para el sistema de rastreo e identificación de motocicleta, considerando factores como integración entre tecnologías y cobertura.
2. Desarrollar un firmware para el microcontrolador que facilite la interacción entre los dispositivos de comunicación y control del sistema.
3. Desarrollar la interfaz de usuario del sistema.
4. Ensamblar un prototipo de dispositivo físico para el sistema de control, que integra sensores, actuadores y sistema de alimentación.

5. Desarrollar un encapsulado 3D a medida para el sistema.
6. Evaluar el rendimiento del prototipo del sistema, mediante pruebas en entornos controlados y en campo.

MATERIALES Y MÉTODOS

El presente trabajo de investigación consiste en el desarrollo de un prototipo de sistema de control para prevenir robo de motocicleta, mediante la implementación de tecnologías IoT como RFID y LoRaWAN de autenticación y localización. El trabajo se encuadra dentro de la investigación aplicada al desarrollo tecnológico; posee enfoque cuantitativo y diseño experimental transversal en el tiempo, con alcance de desarrollo de prototipo funcional. En las siguientes secciones se detallan los módulos desarrollados, cada uno representa una fase clave según se ilustra en el diagrama de flujo de la figura 1.

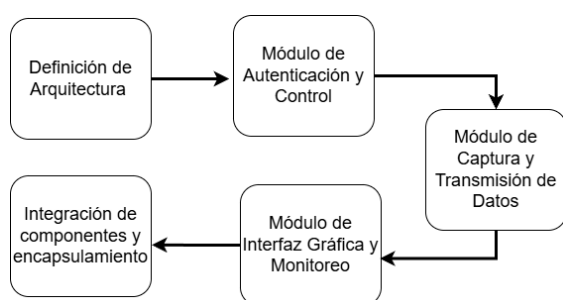


Figura 1. Principales fases del desarrollo.

Tecnologías utilizadas

A continuación, se presentan las principales herramientas empleadas para el desarrollo del trabajo. Se realizó una selección cuidadosa de componentes considerando criterios como **conectividad, compatibilidad, facilidad de uso, disponibilidad y costo**, con el objetivo de garantizar que cada herramienta elegida fuera adecuada para las funciones del sistema a desarrollar.

Componentes de *hardware*

Los componentes de *hardware* abarcan los dispositivos físicos necesarios para la ejecución del sistema, incluyendo microcontroladores, sensores y módulos de comunicación, para realizar las tareas electrónicas requeridas.

- **WiFi LoRa 32 (V3):** Placa de desarrollo basada en el microcontrolador ESP32-S3FN8, procesador de doble núcleo de 32 bits a 240 MHz, diseñada para aplicaciones de bajo consumo y alto rendimiento en redes inalámbricas. Integra tecnologías de comunicación como Wi-Fi, BLE y LoRa, posibilitando su uso en seguridad vehicular, control industrial y ciudades inteligentes (Heltec 2023).
- **Lector RFID RC522:** Módulo compacto para lectura y escritura de tarjetas a 13,56 MHz. Facilita el control de acceso y seguimiento de objetos mediante identificación por radiofrecuencia (N. X. P. Semiconductors, 2023).

- **Módulo GNSS GP-02:** Posibilita la captura de coordenadas geográficas precisas, esencial para rastreo de vehículos, con conectividad sencilla a microcontroladores y bajo consumo energético (GP-02 GPS, 2021).

- **ESP-WROOM-32:** Placa de desarrollo versátil para proyectos IoT, compatible con Arduino IDE y con soporte para comunicación Wi-Fi y Bluetooth (Espressif Systems, 2019).

Componentes de *software*

Los componentes de *software* proporcionan los entornos necesarios para programar, compilar y cargar el código en el hardware, así como para visualizar y analizar los datos del sistema.

- **Helium Console:** Plataforma para la gestión de dispositivos IoT sobre redes LoRaWAN, simplificando la integración y operación de dispositivos a través de una interfaz web *plug-and-play* (Helium Console, 2024).

- **ThingsBoard:** Plataforma IoT de código abierto para la recolección, procesamiento y visualización de datos. Posibilita la creación de flujos de trabajo automáticos mediante su componente Rule Engine y soporta protocolos como MQTT (por sus siglas en inglés de Message Queuing Telemetry Transport) para comunicación eficiente (ThingsBoard 2024).

- **Arduino IDE:** Entorno de desarrollo integrado que facilita la programación de microcontroladores mediante sketches en C/C++, compatible con librerías específicas de la placa Heltec LoRa WiFi 32 V3 (Arduino, 2024).

- **Fritzing:** Software para diseño y documentación de circuitos electrónicos, útil en prototipado y visualización de conexiones físicas de los componentes (Fritzing, 2024).

- **Blender:** Herramienta de modelado y diseño gráfico utilizada para generar visualizaciones y elementos (Blender Foundation, 2024).

Definición de la arquitectura

La arquitectura fue diseñada para optimizar la comunicación entre el lector RFID, el módulo GNSS y la red LoRaWAN, configurando así el sistema de autenticación y rastreo. En este diseño se consideraron factores como bajo consumo de energía e integración modular, facilitando la escalabilidad y el mantenimiento del sistema. Como se puede observar en la figura 2, este diagrama se centra en el diseño del *hardware* y el flujo de control dentro del prototipo

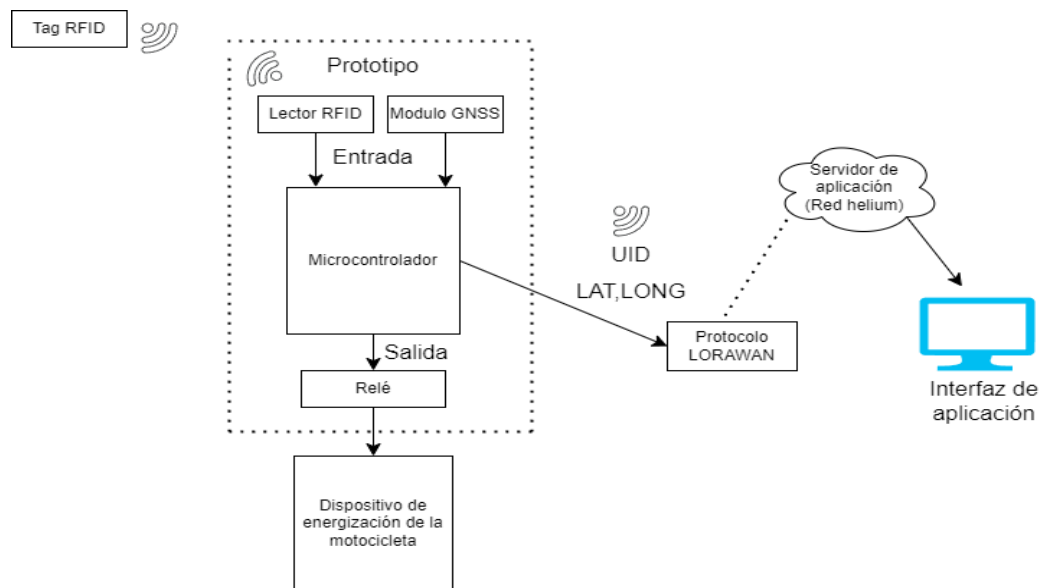


Figura 2. Estructura del prototipo

Módulo de autenticación y control

El sistema está diseñado para validar la presencia de un tag RFID autorizado. Si el tag no es detectado o es removido en algún momento, el sistema corta el suministro de corriente al motor, bloqueando su funcionamiento. Para implementar esta funcionalidad, se definieron dos requisitos principales. El primero es la comparación de los identificadores únicos (UID), donde el sistema debe comparar el UID del tag detectado con una lista de UIDs autorizados. El segundo requisito es la verificación en rango; una vez autorizado el tag, el sistema realiza una lectura constante para verificar que el tag permanezca en rango.

Con base en estos requisitos, el desarrollo del código se estructuró en dos fases principales:

- En la primera versión del código se implementó un sistema básico de autenticación y monitoreo continuo en el bucle principal utilizando un lector RFID para validar el acceso únicamente a UIDs autorizados. El sistema detecta un tag, verifica su UID y, si es válido, lo autentica, registra el tiempo de detección y posibilita el acceso. Posteriormente, monitorea si el tag sigue en rango, y si transcurren más de 10 segundos sin detectarlo, corta la corriente al motor y reinicia el estado.
- En la segunda versión del código se incorporó el sistema operativo FreeRTOS, para gestionar de forma concurrente las

tareas de autenticación y monitoreo del tag RFID, mejorando la eficiencia y el control del sistema. El código se modularizó en tres archivos: uno para declarar funciones y variables (`rfidfunciones.h`), otro para implementar las funciones y tareas (`rfidfunciones.cpp`), y un archivo principal para la configuración del sistema (`RFIDFreeRTOS.ino`). Se implementaron dos tareas principales: una para detectar y autenticar tags, notificando mediante un semáforo, información para la segunda tarea, para verificar si el tiempo de detección ha excedido un límite y así desactivar la autenticación si el tag sale de rango.

Módulo de captura y transmisión de datos

Para llevar a cabo la captura y transmisión de datos en tiempo real, se desarrollaron códigos específicos que posibilitan la adquisición de coordenadas de ubicación mediante el módulo GNSS y su transmisión eficiente a través de la red LoRaWAN, integrando ambos subsistemas en el funcionamiento general del prototipo.

Este proceso se dividió en tres fases:

- Se implementó un código para capturar y mostrar en tiempo real los datos de ubicación, fecha y hora utilizando un módulo GNSS conectado a la placa de desarrollo y la librería `TinyGPSPlus`, que decodifica los mensajes en formato NMEA del GPS. En el bucle principal, el sistema

procesa los datos recibidos del GPS y verifica su validez antes de presentarlos.

- Se configuró el sistema de transmisión de datos mediante la consola Helium (Legacy) (Helium Foundation, 2024), y la placa de desarrollo Heltec WiFi LoRa 32 V3, estableciendo la comunicación con la red Helium para el envío de datos en uplink. En la consola Helium se registraron los dispositivos y se configuraron los nodos, incluyendo las credenciales necesarias para la conexión con los gateways. Posteriormente, se configuró la placa Heltec siguiendo la documentación oficial de Heltec Automation (Heltec, s.f.), y las guías de Helium (Helium, s.f.), integrándola en el entorno Arduino IDE.

- Se integraron los módulos GNSS y LoRaWAN para garantizar la transmisión eficiente de coordenadas geográficas mediante la red LoRaWAN. En el código desarrollado se utilizan las librerías `TinyGPSPlus` y `LoRaWanAPP` para capturar y empaquetar los datos de ubicación, que son enviados de manera periódica cada 60 segundos. El sistema sigue una lógica basada en estados que gestiona inicialización, unión a la red, envío de datos y modo de bajo consumo. Los parámetros de conexión, como claves la activación por aire (*OTAA, por sus siglas en inglés de Over-The-Air Activation*) la activación por personalización (*ABP, por sus siglas en inglés de Activation By Personalization*) y región de operación, se

configuran previamente para asegurar una comunicación fiable.

Módulo de interfaz gráfica y monitoreo

El módulo de interfaz gráfica y monitoreo constituye un componente esencial del sistema, proporcionando una plataforma interactiva IoT para visualizar en tiempo real la ubicación de la motocicleta y otros parámetros relevantes. Para esta implementación, se utilizó ThingsBoard Community Edition (ThingsBoard, Inc., 2024), que se conectó a la consola Helium, posibilitando la recepción y visualización de los datos transmitidos desde la red. La estructura del módulo incluye un servidor local que procesa y organiza la información en una interfaz gráfica accesible para el usuario final.

Fases de implementación:

- Se configuró ThingsBoard localmente para gestionar y monitorear dispositivos IoT mediante telemetría en tiempo real. Se añadieron dispositivos, como “Poli_Moto”, con perfiles MQTT (MQTT.org, 2024), para recibir datos en formato JSON desde la consola Helium. Además, se diseñó un tablero interactivo con widgets de mapas y series temporales para visualizar ubicación y trayectoria. Se implementaron cadenas de reglas en el motor de reglas para decodificar y procesar datos en formatos base64 y hexadecimal, asegurando su almacenamiento en series de tiempo. Finalmente, se configuraron alarmas para

detectar eventos críticos y enviar notificaciones, optimizando el monitoreo y la gestión del sistema IoT.

- Se integró ThingsBoard con la consola Helium utilizando el protocolo MQTT para transmitir en tiempo real los datos de telemetría de los dispositivos conectados a la red Helium. La configuración incluyó la creación de una integración MQTT en Helium, especificando el token del dispositivo, la dirección del servidor ThingsBoard, y los temas de telemetría para el envío de datos. Además, se estableció un flujo en Helium que conecta los dispositivos con la integración y se configuró el mapeo de puertos en el router para posibilitar el acceso externo al servidor MQTT.

Integración de componentes y encapsulamiento

El objetivo de esta fase fue lograr que los módulos de autenticación, control, captura y transmisión de datos trabajen de forma conjunta. Además, se desarrolló un encapsulado protector y estético para asegurar la robustez y usabilidad del dispositivo en su entorno final. A continuación, se detallan las etapas de integración y encapsulado del sistema.

Este proceso se dividió en cuatro etapas:

- Se integraron los módulos de autenticación RFID y LoRaWAN para garantizar la validación de UUIDs autorizados y su transmisión confiable a

través de la red LoRaWAN. Utilizando las conexiones previamente definidas en el módulo de autenticación, se estableció una comunicación inicial con la placa WiFi LoRa 32 V3, sentando las bases para evaluar el desempeño de los módulos integrados y realizar ajustes en futuras etapas del desarrollo.

- Se implementó una integración ajustada entre los módulos RFID, GNSS y LoRaWAN para resolver conflictos en la comunicación SPI. Para ello, se utilizó un ESP-WROOM-32 dedicado exclusivamente al módulo RFID, conectado mediante SPI, y se estableció comunicación con la placa Heltec WiFi LoRa 32 V3 a través de UART. El sistema fue organizado en tareas independientes que gestionan la detección y autenticación de tags RFID, la captura de coordenadas GPS y la transmisión de datos por LoRaWAN. Estas tareas operan en un ciclo eficiente que incluye validación de datos, transmisión periódica y modos de suspensión para optimizar el consumo energético, garantizando una operación sincronizada y estable del sistema integrado.

- Se incorporó un módulo de relé sincronizado con el RFID para gestionar el corte de energía y el arranque del sistema mediante la tarea vTaskCorriente, que controla el relé según las notificaciones de la tarea UART. Fueron añadidos además, LEDs para indicar el estado del sistema:

rojo para inicialización del RFID, verde para sistema listo y azul para tag autorizado. También fue implementado un mensaje de alerta en LoRaWAN para notificar desconexiones, completando un sistema integrado y visualmente monitorizable.

- Se diseñó un encapsulado 3D mediante el software Blender (Blender Foundation, 2024), para proteger y organizar los componentes del sistema de manera compacta y funcional. Se ha planificado la disposición estructural de tal manera para optimizar el espacio, garantizar la accesibilidad a los puertos y conexiones, y minimizar el uso de cables. El encapsulado incluye aperturas específicas para conectores, una base robusta y una tapa ajustada que proporciona protección adicional. Se diseñó además, un encapsulado complementario para el módulo RFID, incorporando un orificio estratégico que asegura la lectura continua del tag, mejorando la integración y funcionalidad del sistema.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se presentan las pruebas realizadas y los resultados obtenidos para cada uno de los módulos descritos anteriormente.

Pruebas en entornos controlados

Se aplicaron pruebas en el laboratorio con la finalidad de evaluar el funcionamiento de los diversos módulos del sistema en condiciones ideales, libres de

interferencias externas o factores no previstos.

Pruebas de módulo de autenticación y control

Se llevaron a cabo pruebas con el módulo RFID RC522, utilizando la placa de desarrollo WiFi LoRa 32 V3 y el entorno de desarrollo Arduino IDE. Estas pruebas se realizaron con el objetivo de verificar el funcionamiento del módulo RFID y evaluar su capacidad para leer y comparar los UID de tarjetas y llaveros RFID.

La prueba se estructuró en tres etapas principales. Primero, se validó la capacidad del módulo RC522 para leer y mostrar el UID de tarjetas o llaveros RFID en formato hexadecimal a través del monitor serie, asegurando su funcionalidad básica. Luego, se implementó una función para comparar el UID leído con los registros autorizados del sistema, garantizando que solo sea posible el acceso a dispositivos previamente registrados. Finalmente, se evaluó el sistema en un escenario de autenticación continua, verificando su capacidad para realizar lecturas y comparaciones constantes mientras el usuario permaneciera en proximidad, simulando una funcionalidad de autenticación permanente. Las fallas en algunos casos se debían, a meras desconexiones accidentales de cables durante el proceso, interrumpiendo temporalmente la comunicación del

sistema. Otras fallas, aunque puntuales, estuvieron relacionadas con errores en el código que afectaron la detección y comparación del UID.

En la tabla 1, se puede observar el número de pruebas realizadas para cada versión del código, así como los resultados obtenidos en términos de detección y comparación del UID de las tarjetas y llaveros RFID.

Tabla 1

Resultados de las pruebas de detección y comparación del UID.

Versión del Código	Total de Pruebas	Pruebas Exitosas	Pruebas Fallidas
Primera versión	10	7	3
Segunda versión	30	25	5

Pruebas del módulo de captura y transmisión de datos

El módulo de captura y transmisión de datos fue evaluado mediante pruebas específicas para validar la captura de coordenadas GNSS y su transmisión a través de la red LoRaWAN mediante la consola Helium. La evaluación se dividió en tres partes:

- Prueba del módulo GNSS: Se conectó el módulo GNSS a la placa Heltec para obtener datos de ubicación y verificar su precisión en comparación con un teléfono Xiaomi Mi 11 Lite. Se observó una diferencia promedio de 4 a 6 metros, con

requerimientos de seguridad y monitoreo en tiempo real.

En la tabla 3, se resumen los resultados de las 9 pruebas realizadas, incluyendo autenticaciones exitosas, conexiones a la red LoRaWAN y transmisión de datos durante el movimiento.

Tabla 3

Resultados de las pruebas de campo.

Prueba / Escenario	Autenticación exitosa	Unión a LoRaWAN	Transmisión de datos	Sistema estable	Corte al alejar tag
1	No	Sí	Sí	Sí	Sí
2	No	Sí	Sí	Sí	Sí
3	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí
4	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí
5	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí
6	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí
7	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí
8	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí
9	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí

Prototipo del sistema desarrollado

El prototipo desarrollado integra hardware y software para garantizar el monitoreo y control en tiempo real de una motocicleta. En cuanto al hardware, el sistema combina un módulo de autenticación RFID para validar y verificar la presencia del UID autorizado con un módulo de transmisión de datos mediante red LoRaWAN, que envía tanto las coordenadas GPS como alertas críticas, como la desconexión del usuario. En la figura 5 es mostrada la disposición final de los componentes, junto con el encapsulado 3D que organiza y protege el sistema.



Figura 5. Prototipo Final.

Por otra parte, el *firmware* construido posibilita la integración y el control eficiente de los módulos de hardware. Asegura la autenticación de usuarios, el monitoreo continuo y la transmisión de datos, además de gestionar la visualización en tiempo real mediante la plataforma ThingsBoard. En esta interfaz, el usuario puede consultar la ubicación de la motocicleta en un mapa interactivo y acceder a un historial de datos relevantes. En las figuras 6 y 7 se ilustra un ejemplo de esta visualización, destacando la capacidad del sistema para monitorear y gestionar datos en tiempo real.

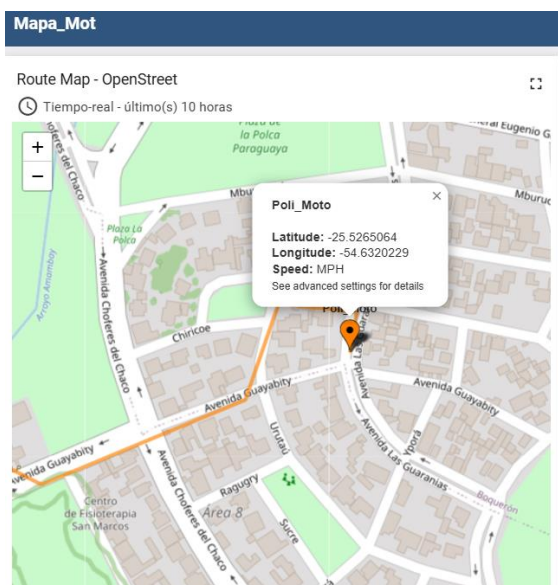


Figura 6. Visualización de datos de la trayectoria, en tiempo real.

Timeseries table

⌚ Tiempo-real - último(s) 12 horas

latitude ↑	longitude	payload
-25.5278625488 deg	-54.6354980469 deg	1039CCCC1C08A5AC2
-25.5277862549 deg	-54.6352920532 deg	E838CCCC18A8A5AC2
-25.5272235870 deg	-54.6368865967 deg	C137CCCC12C8C5AC2
-25.5270004272 deg	-54.6332054138 deg	4C37CCCC167885AC2
-25.5265064240 deg	-54.6320228577 deg	4936CCCC131875AC2
-25.5261116028 deg	-54.6319541931 deg	7A35CCCC11F875AC2
-25.5260734558 deg	-54.6328544617 deg	6635CCCC10B885AC2
-25.5260238647 deg	-54.6328353882 deg	4C35CCCC106885AC2
-25.5230236053 deg	-54.6387519836 deg	272FCCCC1158E5AC2
-25.5225753784 deg	-54.6390495300 deg	3C2ECCCC1638E5AC2
-25.5225334167 deg	-54.6390609741 deg	262ECCCC1668E5AC2
-25.5224742889 deg	-54.6390914917 deg	072ECCCC1458E5AC2

Thingsboard v.3.8.1

Figura 7. Visualización de datos de telemetría.

CONCLUSIONES

Se desarrolló y validó un sistema de seguridad para motocicletas basado en tecnologías RFID y LoRaWAN, logrando integrar autenticación, comunicación y monitoreo en tiempo real. El prototipo incluye un hardware funcional con encapsulado 3D personalizado, sensores y actuadores, además de un firmware eficiente que gestiona la interacción entre los dispositivos. Utilizando la plataforma ThingsBoard como interfaz, el sistema posibilita visualizar alertas y datos en tiempo real, ofreciendo una capa adicional de seguridad mediante la autenticación continua del usuario y el corte automático de energía en caso de desconexión. Las pruebas realizadas, tanto en laboratorio como en campo, confirmaron la efectividad del sistema en escenarios reales, destacándose como una solución que combina monitoreo constante y seguridad vehicular.

Además de los resultados alcanzados, el sistema desarrollado presenta un potencial de impacto social relevante para Paraguay, considerando la alta dependencia del país, de este tipo de transporte. Su arquitectura basada en tecnologías abiertas y de bajo consumo energético posibilita pensar en su escalabilidad hacia escenarios con mayor cantidad de usuarios y dispositivos, sin que ello implique modificaciones sustanciales en el diseño. Asimismo, si bien el prototipo

fue concebido con fines académicos, sus características técnicas sugieren la posibilidad de exploraciones futuras en contextos de aplicación práctica, tales como sistemas de seguridad para flotas de entrega o servicios de rastreo vehicular, siempre que se acompañe de evaluaciones adicionales en términos de costos, confiabilidad y sostenibilidad.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Arduino. (s.f.). Arduino IDE.

Retrieved from

<https://docs.arduino.cc/software/ide/>

Blender Foundation. (2024). About Blender.

Retrieved from

<https://www.blender.org/about/>

Cryptii. (2024). Base64 to hex converter.

Retrieved from

<https://cryptii.com/pipes/base64-to-hex>

Diario Vanguardia. (2025, mayo 22). Roban 20 motocicletas al mes y la mayoría nunca es recuperada.

Retrieved from

<https://diariovanguardia.com.py/roban-20-motocicletas-al-mes-y-la-mayoria-nunca-es-recuperada/>

Espressif Systems. (2019). ESP32-WROOM-32 datasheet.

Retrieved from

<https://pdf1.alldatasheet.com/datasheet-pdf/download/1179101/ESPRESSIF/ESP-WROOM-32.html>

Fritzing. (s.f.). Fritzing: Software para la automatización del diseño electrónico (EDA).

Retrieved from

<https://fritzing.org/>

GP-02 GPS Development Board specifications. (2021). Shenzhen Ai-Thinker Technology Co., Ltd. Retrieved from

[https://cdn.robotshop.com/media/A/AIT/RB-Ait-](https://cdn.robotshop.com/media/A/AIT/RB-Ait-24/pdf/ai_thinker_gp_02_gps_development_board_gp_02_kit_specifications.pdf)

[24/pdf/ai_thinker_gp_02_gps_development_board_gp_02_kit_specifications.pdf](https://cdn.robotshop.com/media/A/AIT/RB-Ait-24/pdf/ai_thinker_gp_02_gps_development_board_gp_02_kit_specifications.pdf)

Helium Foundation. (2024). Helium Console. Retrieved from

<https://console.helium.com/>

Helium. (s.f.). Guía de Arduino para Heltec WiFi LoRa 32 V2. Retrieved from <https://docs.helium.com/network-iot/devices/development/heltec/wifi-lora-32-v2/arduino/>

Heltec. (2023). WiFi LoRa 32 V3. Retrieved from <https://heltec.org/project/wifi-lora-32-v3/>

Heltec. (s.f.). Documentación oficial para el uso de WiFi LoRa 32. Retrieved from https://docs.heltec.org/en/node/esp32/wifi_lora_32/index.html

La Nación. (2022, octubre 28). Delivery pide ayuda tras sufrir robo de dos motocicletas en 15 días. Retrieved from <https://www.lanacion.com.py/pais/2022/10/>

28/delivery-pide-ayuda-tras-sufrir-robo-de-dos-motocicletas-en-15-dias/

LoRa Alliance. (2020). What is LoRaWAN. Retrieved from <https://www.thethingsnetwork.org/docs/lorawan/what-is-lorawan/>

MQTT.org. (2024). MQTT: The standard for IoT messaging. Retrieved from <http://mqtt.org/>

NPY. (2024, diciembre 17). Roban motocicletas a un delivery. Retrieved from <https://www.npy.com.py/noticias/nacionales/roban-motocicletas-a-un-delivery>

NXP Semiconductors. (2023). MFRC522 datasheet. Retrieved from <https://www.elecrow.com/download/MFRC522%20Datasheet.pdf>

Ponis, S., Plakas, G., Aretoulaki, E., Tzanetou, D., & Maroutas, T. N. (2023). LoRaWAN for tracking inland routes of plastic waste: Introducing the smart TRACKPLAST bottle. *Cleaner Waste Systems*, 4., p. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2772912522000689>.

Sathiyarayanan, M., Mahendra, S., & Vasu, R. B. ((2018)). Smart security system for vehicles using Internet of Things (IoT). 2018 Second International Conference on Green Computing and Internet of Things (ICGCIoT), pp. 430-435. doi:<https://doi.org/10.1109/ICGCIoT.2018.8753073>

SCADACore. (2024). Online hex converter. Retrieved from <https://www.scadacore.com/tools/programming-calculators/online-hex-converter/>

ThingsBoard, Inc. (2024). ThingsBoard: Open-source IoT platform. Retrieved from <https://thingsboard.io/>

Última Hora. (2023, mayo 18). Deliverys son blanco de asaltantes y sufren epidemia de robos de motos. Retrieved from <https://www.ultimahora.com/deliverys-son-blanco-asaltantes-y-sufren-epidemia-robos-motos-n3063155>

Unicanal. (2023, mayo 15). Asalto a deliverys preocupante. Retrieved from <https://unicanal.com.py/pais/asalto-a-deliverys-preocupante/>

32. Química de los materiales

Caracterización electroquímica de películas de óxido de zinc obtenidas por anodizado en medio alcalino

Autor: Favore, Laura Leticia; favorelaura@gmail.com

Co-autor(es): Fasoli, Héctor E mail: hfasoli@gmail.com; Filippín, Francisco E mail: fafilippin@unca.edu.ar; Maffei, Horacio E mail: horaciomaffei_1990@hotmail.com

Orientador/a: Dra Fuentes, Ana Silvina E mail: asfuentes@exactas.unca.edu.ar

Universidad Nacional de Catamarca / Facultad de Ciencias Exactas y Naturales,
Laboratorio de electroquímica Básica y Aplicada

Resumen

El anodizado es una técnica electroquímica simple y económica que permite la formación de películas de óxido sobre sustratos metálicos. Este trabajo explora una vía sostenible para la obtención de ZnO, empleando láminas de zinc de baterías alcalinas agotadas (Zn_A) y zinc comercial (Zn_C) como material de partida. La anodización se realizó mediante voltamperometría cíclica en solución de KOH 0,5 M a temperatura ambiente. Se evaluaron las propiedades morfológicas y electroquímicas de las películas, encontrando que el espesor y la resistencia del óxido generado difieren significativamente según la fuente de zinc. Se observó una morfología distinta para cada sustrato: esférica para el Zn_C y de tipo varilla para el Zn_A . Los resultados demuestran que el zinc recuperado de pilas agotadas es un material viable para la síntesis de ZnO, contribuyendo a la recuperación de metales y la reducción del impacto ambiental.

Palabras clave: Zinc, reciclado, voltamperometría cíclica, propiedades electroquímicas.

Introducción

El ZnO es un semiconductor II-VI con una banda prohibida directa de 3,4 eV y una estructura cristalina tipo wurtzita, siendo un material termoestable a presión y temperatura ambiente. Sus características notables incluyen una buena transparencia, fuerte luminiscencia a temperatura ambiente y alta movilidad electrónica, lo que amplía su rango de aplicaciones en diversos campos como fotocátalisis, celdas solares, y tratamiento antibacterial, entre otros (Yang L.L, 2010; Perez Taborda et al. 2008; Prepelita P. et al, 2012).

El crecimiento de películas de ZnO puede lograrse mediante diferentes métodos, como la pulverización catódica, deposición por haz de electrones o la electrodeposición. Esta última técnica se destaca por su simplicidad y bajo costo tanto en equipamiento como en materiales. Al no requerir altas temperaturas ni condiciones de vacío permite una variedad de sustratos utilizables resultando fácilmente escalables. También ofrece un alto grado de control sobre las características de la película deseada con la simple variación de los parámetros utilizados (voltaje, corriente, tiempo, etc.). Todo esto hace que la electrodeposición de ZnO sea una opción atractiva para diversas aplicaciones tecnológicas.

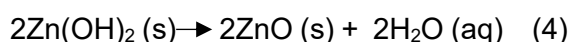
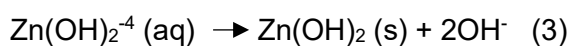
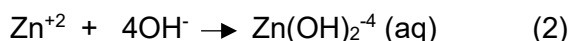
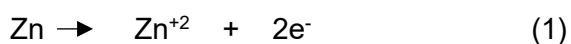
El anodizado es un proceso electroquímico mediante el cual se producen películas de óxidos adhesivas y uniformes en la superficie de un sustrato metálico, la naturaleza de dichas películas dependerán exclusivamente de los parámetros de síntesis, es decir, las condiciones operacionales tales como la concentración y tipo de electrolito utilizado, el voltaje (o densidad de corriente) aplicado, el tiempo de oxidación, la temperatura de trabajo e incluso la estructura granular y preparación superficial del sustrato tendrán una influencia directa en las propiedades de las películas de óxido obtenidas (Prepelita P. et al., 2012).

Es factible producir películas de ZnO mediante el anodizado de un sustrato de Zinc de alta pureza en un medio electrolítico alcalino. La síntesis de nanopartículas de ZnO ocurre merced a la ionización del sustrato sumergido en la disolución acuosa a Zn^{2+} luego de que se aplica un potencial. Se cree que luego de que se enciende la fuente, se conduce una elevada densidad de corriente que produce la hidrólisis de las moléculas de agua a iones H^+ e OH^- , los iones OH^- migran hasta la superficie del Zinc dando lugar a la formación de un ión complejo $\text{Zn}(\text{OH})_2^{-4}$, que luego precipita sobre la superficie del ánodo cuando su concentración excede su producto de solubilidad, finalmente el precipitado se deshidrata dando lugar a la

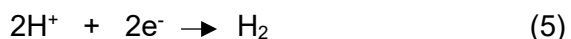
aparición de las partículas de ZnO que constituyen una película delgada de óxido en la superficie del sustrato (Huang G.S et al. 2007; Shetty A. et al. 2012; Goh H. et al. 2011).

Basándose en numerosos estudios de autores como Goh H. et al. 2011, reportaron en sus trabajos de investigación el siguiente mecanismo de reacción para la formación de ZnO.

Ánodo



Cátodo



En trabajos de diferentes autores como Gallegos y col., se estudió la viabilidad de obtener ZnO a partir de pilas alcalinas agotadas. Este trabajo se enmarca en la búsqueda de vías sostenibles para la producción de materiales. Dado el impacto ambiental de los residuos que contienen metales, la recuperación de elementos a partir de desechos no sólo mitiga consecuencias negativas, sino que también puede generar beneficios económicos a través del reciclaje. En este contexto, el presente estudio tiene como objetivo sintetizar películas delgadas de ZnO mediante anodizado potencioestático. Para ello, se emplearán láminas de zinc provenientes de pilas alcalinas agotadas

(Zn_A) y zinc comercial (Zn_C). Se evaluará la influencia del potencial aplicado en las propiedades electroquímicas y morfológicas de las películas, comparando el crecimiento de óxido generado en ambos sustratos. Este enfoque busca aprovechar las ventajas de la técnica para obtener un material semiconductor de valor, al tiempo que se contribuye a la recuperación de metales y se reduce el impacto ambiental.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se emplearon como sustratos láminas de zinc de alta pureza (99,99%). Una de las láminas se obtuvo comercialmente (Zn_C, área 0,53 cm²) y la otra se extrajo de pilas alcalinas agotadas (Zn_A, área 0,10 cm²). La superficie de los electrodos se preparó puliendo con lija de grados 1200 y 2500, seguido de una limpieza con alúmina de 1 µm. Las áreas no activas se aislaron con teflón.

La obtención del ZnO sobre el sustrato se realizó en una celda electroquímica, empleando una celda de tres electrodos, el electrodo de referencia utilizado fue el calomel saturado en (Hg/Hg₂Cl₂, KCl= +0,244 V vs ENH), el contra electrodo utilizado fue un espiral de Pt de 3 mm de diámetro y 2 mm de longitud. Se ha realizado un tratamiento a la llama para conseguir superficies limpias y reproducibles (Clavilier et al., 1986). El electrodo de trabajo fue estabilizado por 10

minutos al Potencial de Circuito Abierto, antes de cada medida. Los datos obtenidos en cada medida se ajustaron a un circuito equivalente para determinar los parámetros electroquímicos significativos. Los anodizados se realizaron haciendo circular corriente entre los tres electrodos inmersos en una solución electrolítica de KOH 0,5 M a temperatura ambiente, sin agitación.

Una de las técnicas empleadas en este trabajo fue la voltamperometría cíclica (Bard, 2001; Douglas et. al. 2001), principalmente se utiliza como herramienta para determinar los parámetros electroquímicos. La Voltamperometría Cíclica (CV, por sus siglas en inglés), es un tipo de medida electroquímica potenciodinámica, donde al electrodo de trabajo se le impone una señal de potencial que varía linealmente en forma de rampa, con un potencial de inversión definido, como se muestra en la Figura 1(a). Dentro de este tipo de análisis existen los llamados potenciales de inversión, que son los intervalos de potenciales dentro de los cuales tiene lugar la oxidación o la reducción de las especies analizadas (Skoog et al., 2001). Para realizar un análisis con esta técnica, se requiere aplicar un potencial al electrodo de trabajo, analizar la señal deconvolucionada de E (potencial) versus I (corriente) que es el resultado obtenido expresado en un

voltamperograma cíclico parecido al de la Figura 1(b), en donde se puede observar una curva que inicialmente es parecida a la de un experimento de barrido lineal, para después presentar un rápido cambio de corriente debido a la alta concentración de oxidación presente y cercana al electrodo. Cuando el potencial está cercano al valor requerido para la oxidación del compuesto reducido, presenta una corriente anódica alta, la cual se mantiene hasta que haya completado la oxidación, cuando entonces la corriente regresa a cero (De Paula y De Paula, 2006).

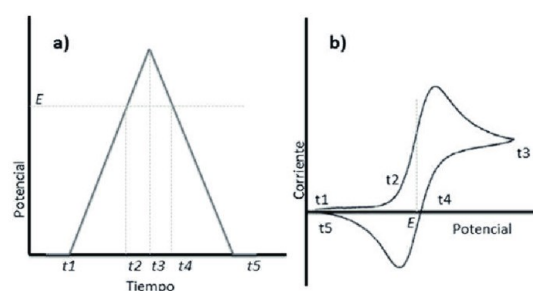


Figura 1. Curvas del comportamiento de un voltamperograma (a) Ejemplo de una señal de excitación en voltamperometría cíclica en donde el potencial varía linealmente frente al electrodo de calomelanos saturado (b). Curva corriente/potencial que resulta de un análisis experimental de voltamperometría cíclica.

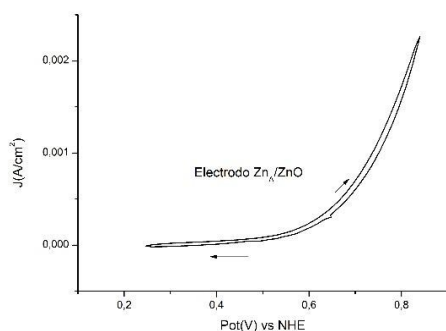
Los experimentos de voltamperometría cíclica se realizaron con Galvanostato Metrohm- un Potenciostato Autolab, – modelo PGSTAT302/302N controlado por computadora y equipado con el módulo

Staircase y SCAN-GEN (User Manual, 2001). Todos los experimentos se ejecutaron a temperatura ambiente y las curvas de los VC fueron registradas velocidades de barrido (50 mV/s y 100 mV/s), utilizando estos valores para poder estudiar las reacciones del sistema. Para complementar el estudio electroquímico, se realizó un análisis morfológico de las muestras mediante Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).

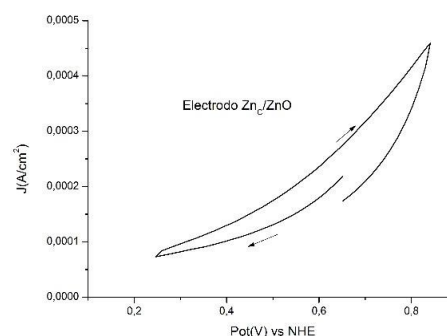
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización electroquímica de los sustratos Zn_A/ZnO y Zn_c/ZnO en presencia de nitrógeno.

Los sustratos Zn_A/ZnO y Zn_c/ZnO fueron crecidos anódicamente en solución de KOH 0,5M, bajo condiciones potenciodinámicas y a temperatura ambiente. Los VC se realizaron entre los potenciales 0,25V y 0,80 V vs ENH, empleando una velocidad de barrido de potencial de 50 mV/s. La figura 2 muestra el VC obtenido para los electrodos (a) Zn_c/ZnO y (b) Zn_A/ZnO .



(a)



(b)

Figura 2: VC de electrodos (a) Zn_c/ZnO y (b) Zn_A/ZnO bajo atmósfera de N_2 en 0,5 M KOH; $v = 50$ mV/s. Crecimiento del óxido anódico potenciodinámicamente.

La medición del VC (ver figura 2 (a)) se inició a partir de 0,66 V vs ENH en dirección de barrido hacia potenciales decrecientes, donde la densidad de corriente (J) (corriente por unidad de área) disminuye rápidamente hasta alcanzar el límite inferior en 0,24 V vs ENH. Luego, invierte el sentido de barrido hacia los valores crecientes de E . En el intervalo de 0,24 V hasta 0,64 V la J es baja y se mantiene constante, allí se observa la región de la doble capa donde tienen lugar los procesos capacitivos. A continuación, asciende abruptamente donde tiene lugar el crecimiento del óxido anódico. Cuando alcanza el límite superior anódico en 0,84 V vs ENH, la dirección de barrido se invierte. En el barrido inverso de J disminuye con un comportamiento que es típico de los metales válvula (Dignam, 1981; Filippin et al. 2014). El óxido se forma irreversiblemente donde, en una primera

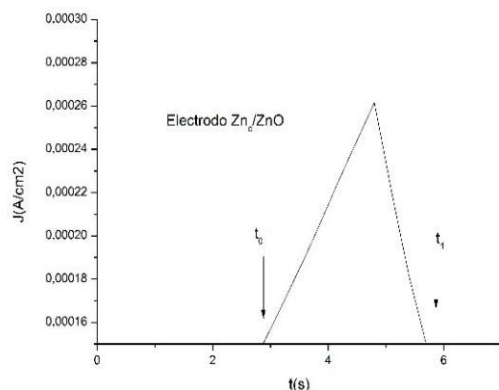
instancia, hay una rápida disminución de J seguida de un descenso lento hasta llegar a un valor cercano a cero. La figura 2(b) muestra el VC obtenido con el electrodo Zn_A/ZnO . En dirección de barrido hacia potenciales decrecientes, donde J se mantiene constante en el intervalo 0,55 V y 0,2 V vs ENH, se invierte el sentido de barrido hacia los valores crecientes de E . En el intervalo de 0,2 V hasta 0,55 V la J es baja y se mantiene constante, allí se observa la región de la doble capa donde tienen lugar los procesos capacitivos, es decir no hay transferencia de carga. A continuación, J asciende lentamente donde se produce el crecimiento del óxido anódico. Cuando alcanza el límite superior anódico en 0,84 V vs ENH, la dirección de barrido se invierte. En el barrido inverso J disminuye con un comportamiento similar al mostrado en la figura 2 (a). Las flechas de la figura 2 indican la dirección del barrido de potencial.

La figura 3 muestra el perfil J vs t , desde el inicio del crecimiento del óxido anódico hasta el momento en que se completa el mismo, para ambos sustratos. Se supone la formación del óxido anódico con una eficiencia en la corriente del 100%. Se puede estimar el valor del espesor del óxido anódico $\Delta d_{\text{óxido}}$ desde las figuras por las siguientes ecuaciones (Schneider et. al., 2009; Schroth et. al., 2008; Torresi et. al., 1987).

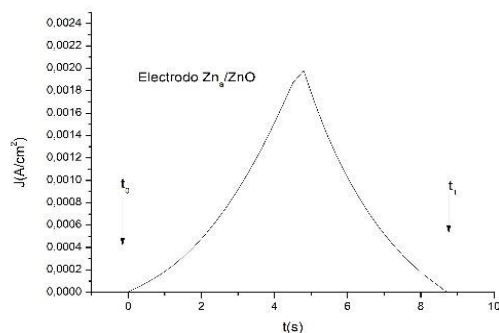
$$Q_{\text{óxido}} = \int_{t_0}^{t_1} J \cdot dt \quad (6)$$

$$\Delta d_{\text{óxido}} = \frac{M_{\text{óxido}} Q_{\text{óxido}}}{zF \rho_{\text{óxido}}} \quad (7)$$

Donde $Q_{\text{óxido}}$ es la densidad de carga eléctrica ($C \cdot cm^{-2}$), J es la densidad de corriente ($A \cdot cm^{-2}$), t es el tiempo (s), $M_{\text{óxido}}$ es la masa molar del óxido ($81,38 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), z es el número de electrones ($2e^-$), F es la constante de Faraday ($96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$) y $\rho_{\text{óxido}}$ es la densidad del óxido ($5.66 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) (Sharma et. Al 2020). El valor de $Q_{\text{óxido}}$ fue calculado por la integración de J vs t , como lo muestra la figura 3, desde el inicio del crecimiento del óxido anódico en t_0 hasta que se completa el crecimiento en t_1 . Además, la carga asociada a los procesos capacitivos de la doble capa fue sustraída del valor de $Q_{\text{óxido}}$ y la carga debido al desprendimiento del oxígeno es despreciable (Filippin et al., 2014). Por último, el espesor fue calculado suponiendo una perfecta estequiometría y 2 electrones (Schneider et. al., 2009).



a)



b)

Figura 3: Perfil J vs t para el electrodo ZnC/ZnO (a -Área geométrica del electrodo $0,53 \text{ cm}^2$) y ZnA/ZnO (b- Área geométrica del electrodo $0,10 \text{ cm}^2$), bajo atmósfera de N_2 en $0,5M \text{ KOH}$; $v = 50 \text{ mV/s}$.

La tabla 1.1 muestra los valores de los parámetros electroquímicos como ser; E_{onset} (potencial en que empieza a crecer la película de óxido), $Q_{\text{óxido}}$ (carga del óxido anódico) y $\Delta d_{\text{óxido}}$ (espesor de la película de óxido anódico). Como se puede observar, bajo las condiciones del tratamiento experimental en este trabajo, el electrodo ZnA/ZnO presenta el mayor valor de carga consumida durante el crecimiento del óxido

anódico potenciodinámicamente. Por otro lado, se observa diferencia entre los valores E_{onset} de los electrodos utilizados en este trabajo, indicando que el electrodo ZnA/ZnO presentó un espesor de la película de óxido mayor con respecto al electrodo ZnC/ZnO .

Electrodo	E_{onset} (V)	$Q_{\text{Óxido}}$ ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	$\Delta d_{\text{Óxido}}$ (nm)
ZnC/ZnO	0,57	975	0,72
ZnA/ZnO	0,53	6630	4,73

Tabla 1: Valores de carga de óxido anódico ($Q_{\text{Óxido}}$) y espesor de óxido ($\Delta d_{\text{Óxido}}$) para los electrodos ZnC/ZnO y ZnA/ZnO crecidos potenciodinámicamente.

El espesor de la película de óxido puede variar desde unos pocos nanómetros a más de un micrómetro, esto es, de películas formadas espontáneamente sobre sustratos de Zn a películas formadas galvanostáticamente con valores altos de E_f (Panet. al., 1996). También el espesor de las películas puede controlarse directamente mediante el tiempo de depósito empleado esto fue obtenido por Ahumada et al. (2014) (varían entre $9 \pm 1 \text{ nm}$ a $150 \pm 1 \text{ nm}$). El valor $\Delta d_{\text{óxido}}$ informado en la tabla 1 es menor si se compara con los valores reportados en la literatura. Eso podría deberse al tipo al sustrato utilizado

donde se observa que se genera mayor espesor de óxido en la chapa de zinc extraído de las pilas galvánicas agotadas que la que se obtuvo a partir del zinc comercial. Estos valores indican que, bajo las condiciones de este estudio, el zinc comercial generó una capa de óxido significativamente más delgada y con menor carga que el zinc de las pilas recicladas.

Estudio Morfológico

Mediante la técnica de AFM se realizó un análisis morfológico de las muestras crecidas con ambos blancos (Zn_c y Zn_A).

En la Tabla 2 se reportan los resultados de la rugosidad promedio (R_a) de las películas obtenidas. Puede observarse de manera general que la muestra Zn_A/ZnO posee valores de rugosidad mayor a los que posee la película Zn_c/ZnO , en ambos casos las rugosidades son del orden de algunas unidades de nm. Contrario a lo que se podría esperar, la película sobre zinc comercial resultó ser menos rugosa que la obtenida de zinc reciclado. Lo anterior indica que es posible obtener películas delgadas de ZnO con una superficie menos rugosa a través de su depósito. En la literatura se afirma que los principales factores que afectan la rugosidad de las películas de ZnO son la temperatura de tratamiento térmico posterior a su deposición y la distancia existente entre el

blanco y el substrato (Ellemer et al., 2008). En este trabajo se ha observado que adicionalmente el tipo de blanco usado puede ser también un factor que afecte el valor de la rugosidad.

El parámetro usado para conocer el perfil de altura de cada muestra fue R_t correspondiente a la diferencia de altura entre los puntos más bajos y más altos sobre la posición transversal relativa a la línea central. Para determinar el valor de R_t se realizaron mediciones de cada imagen en tres direcciones. En el análisis del gráfico de perfil de altura indican variaciones en la distancia pico valle en todas las muestras donde el electrodo Zn_A/ZnO es el que exhibe mayor distancia entre los puntos más bajos y más altos. (ver tabla 2)

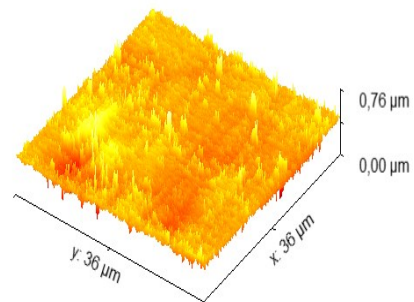
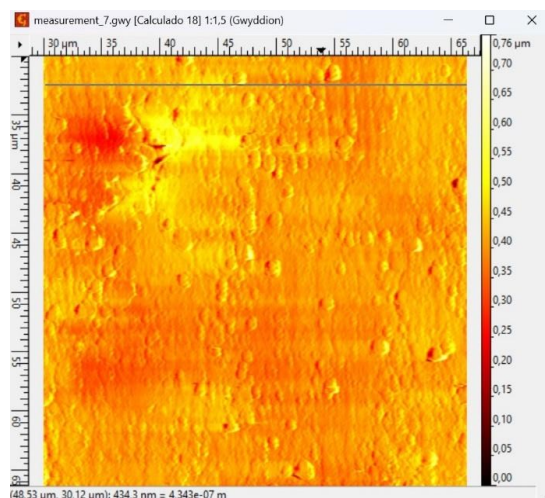
Parámetros	Zn_c/ZnO	Zn_A/ZnO
Rugosidad Promedio (R_a)/nm	16,80	23,10
Perfil de altura (R_t) /nm	128	241,9

Tabla 2: parámetro de rugosidad promedio R_a y perfil de altura R_t a partir de las imágenes por AFM

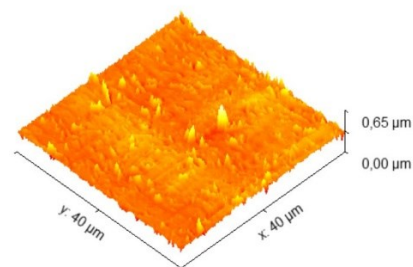
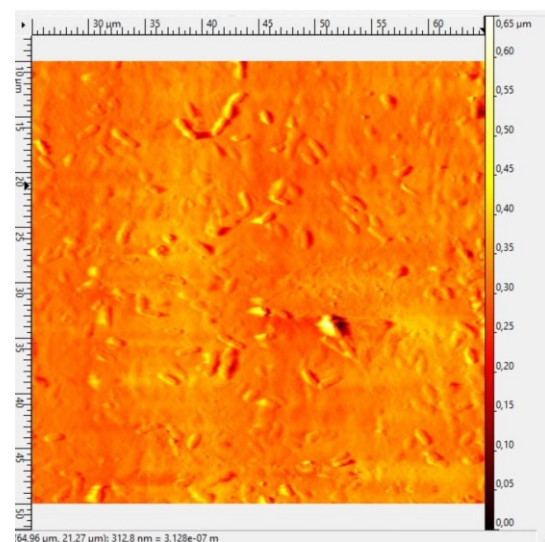
Las imágenes AFM de las superficies en vista bidimensional para ambas muestras se pueden observar en las Figuras 4(a) y

4(b). Las imágenes tienen un área de $1 \mu\text{m}^2$. Se pueden observar en ambas imágenes una distribución de granos compactos y homogéneos, las formas y dimensiones de los granos son más visibles en la película tipo $\text{Zn}_\text{C}/\text{ZnO}$ que en la de tipo $\text{Zn}_\text{A}/\text{ZnO}$, sin embargo, en la película tipo $\text{Zn}_\text{A}/\text{ZnO}$ las dimensiones y formas son más uniformes y como resultado presentan una rugosidad promedio menor a las del tipo $\text{Zn}_\text{C}/\text{ZnO}$.

En las Figuras 4(a) y 4(b) se presentan también las vistas tridimensionales de las películas obtenidas en una superficie de $1 \mu\text{m}^2$. En esta perspectiva las distribuciones, formas y dimensiones de los granos son más notables.



(a)



(b)

Figuras 4: Las imágenes AFM de las superficies en vista bidimensional para ambas muestras (a) $\text{Zn}_\text{C}/\text{ZnO}$ (b) $\text{Zn}_\text{A}/\text{ZnO}$.

Las imágenes AFM también revelaron una diferencia morfológica crucial. Las estructuras del óxido formado son esféricas en el electrodo Zn_C/ZnO , mientras que en el Zn_A/ZnO se observan formas de tipo varilla o bastones. Autores como Sulciute et al. 2021 indicaron que, dependiendo de las condiciones de síntesis, la estructura y la morfolología pueden modificarse significativamente, por lo que las propiedades físicas y químicas se alteran. El ZnO tiene tres direcciones principales de crecimiento rápido ($[0001]$, $[2110]$ y $[0110]$), y al cambiar las condiciones de síntesis, podemos obtener una variedad de nanoestructuras de ZnO . Este material se sintetiza con formas y tamaños versátiles y controlados, como nanopartículas, nanovarillas, nanotubos, nanocintas, anillos, hemisferios, discos, flores y así sucesivamente (Sulciute et al. 2021). Esto sugiere que el tipo de sustrato afecta directamente la morfolología del óxido, lo que concuerda con estudios que indican que las condiciones de síntesis pueden modificar significativamente la estructura y morfolología del ZnO . Hasta ahora, la dependencia de las formas de la nanoestructura de ZnO del rendimiento electroquímico de este material es evidente. Se sabe que el espesor de la película afecta críticamente la estructura cristalina, así como la morfolología. Por lo que las propiedades morfológicas y

estructurales del material afectan fuertemente a sus propiedades y, por lo tanto, definen las aplicaciones electroquímicas.

CONCLUSIONES

A partir de los resultados presentados, se puede concluir lo siguiente:

- Se sintetizaron películas de ZnO mediante anodización potenciostática, demostrando la viabilidad de usar zinc de pilas alcalinas agotadas como material de partida.
- El crecimiento del óxido anódico difiere significativamente según la fuente de zinc. Las películas formadas sobre el zinc reciclado son de mayor espesor y carga que las obtenidas del zinc comercial.
- Las propiedades morfológicas también se vieron afectadas por el sustrato. Las capas de óxido sobre el zinc comercial mostraron una morfolología esférica y una menor rugosidad, mientras que las del zinc reciclado presentaron una morfolología de tipo varilla o bastón y una mayor rugosidad.
- Este trabajo demuestra que el zinc de origen reciclado puede utilizarse para generar películas de ZnO , lo que presenta una vía prometedora

para la recuperación de metales y la producción de materiales funcionales, aunque con propiedades morfológicas y electroquímicas distintas a las del zinc comercial.

Bibliografía

- Agne Sulciute, Keita Nishimura, Evgeniia Gilshtein, Federico Cesano, Guido Viscardi, Albert G. Nasibulin, Yutaka Ohno, and Simas Rackauskas ZnO Nanostructures Application in Electrochemistry: Influence of Morphology
J. Phys. Chem. C 2021, 125, 1472–1482
- K. Ellmer, A. Klein., B. Rech, Transparent Conductive Zinc Oxide Basics and Applications in Thin Film Solar Cells, Springer, 2008.
- Ahumada-Lazo, R. (2014). Crecimiento y caracterización de películas de óxido de zinc por sputtering para su potencial aplicación en fotocatalisis. Maestría thesis, Universidad Autónoma de Nuevo León.
- Clavilier, J., Sun, S. G., Armand, D., & Petit, M. J. (1986). Electrochemical adsorption behaviour of platinum stepped surfaces in sulphuric acid solutions, Journal of Electroanalytical Chemistry, 205, 267–276.
- [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(86\)90271-9](https://doi.org/10.1016/0022-0728(86)90271-9)
- De Paula, A., & De Paula, J. (2006). Química física (8.ª ed.). Editorial Panamericana.
- Dignam, M., Bockris, J. O'M., Conway, B. E., Yeager, E., & White, R. E. (1981). Comprehensive treatise of electrochemistry (Vol. 4). Plenum Press.
- Teijelo, M., Bonetto, R. D., Trincavelli, J., & Avalué, L. B. (2014). Thickness determination of electrochemical titanium oxide (Ti/TiO₂) formed in HClO₄ solutions, 11 Electrochimica Acta, 129, 266–275.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.02.096>.
- Goh, H., Adnan, R., & Farrukh, A. (2011). ZnO nanoflake arrays prepared via anodization and their performance in the photodegradation of methyl orange. Turkish Journal of Chemistry, 35(3), 375–391.
<https://doi.org/10.3906/kim-0911-24>
- Huang, G. S., Wu, X. L., & Cheng, Y. C. (2007). Fabrication and characterization of anodic ZnO nanoparticles. Applied Physics A: Materials Science & Processing, 86(4), 463–467.
<https://doi.org/10.1007/s00339-006-3650-7>

- Pérez Taborda, J. A., et al. (2008). Películas nanoestructuradas de óxido de zinc (ZnO). *Scientia et Technica*, 2(39), 416–421. <https://doi.org/10.22517/23447214.3897>
- Prepelita, P., et al. (2012). Evolution of the properties of ZnO thin films subjected to heating treatments. *Thin Solid Films*, 520(14), 4689–4693. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.02.030>
- Schneider, M., Schroth, S., Schilm, J., & Michaelis, A. (2009). [Título del artículo no especificado]. *Electrochimica Acta*, 54, 2663–2671. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.11.035>
- Schroth, S., Schneider, M., Mayer-Uhma, T., Michaelis, A., & Klemm, V. (2008). Investigation of thin oxide films on titanium for capacitor applications. *Surface and Interface Analysis*, 40, 850–852. <https://doi.org/10.1002/sia.2782>
- Sharma, D. K., Shukla, S., Sharma, K. K., et al. (2020). A review on ZnO: Fundamental properties and applications. *Materials Today: Proceedings*, 39, 1352–1360. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.10.238>
- Shetty, A., & Nanda, K. K. (2012). Synthesis of zinc oxide porous structure by anodization with water as an electrolyte. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 109(1), 151–157. <https://doi.org/10.1007/s00339-012-7025-0>
- Skoog, D. A., Holler, F. J., & Nieman, T. A. (2001). *Principios de análisis instrumental* (5.ª ed.). McGraw-Hill.
- Torresi, R. M., Cámara, O. R., & De Pauli, C. P. (1987). Influence of the hydrogen evolution reaction on the anodic titanium oxide film properties. *Electrochimica Acta*, 32, 1291–1301. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(87\)80040-8](https://doi.org/10.1016/0013-4686(87)80040-8)
- Yang, L. L. (2010). Synthesis and characterization of ZnO nanostructures. Physical Electronic Division, Department of Science and Technology, Linköping University, Norrköping, Suecia.

30.- Productos naturales bioactivos y sus aplicaciones

Toxicidad del aceite esencial de *Cuminum cyminum* L. de Santa María, Catamarca, Argentina, frente a la cucaracha *Blaptica dubia* adulta

Autor: Moreno, María Daniela; E. mail: danielamoreno930@gmail.com

Co-autor(es): Caletti, Ulises; Carrizo, Maira D.; Flores, Génesis; Ledesma, Gastón; Marcial Lobos, Facundo N.; Melendez Ariza, Agustín; Rasjido, Cristian M.; Sosa, Eunice

Orientador/a: Quiroga, Viviana del Valle; E. mail: vquirogadb@unca.edu.ar

Universidad Nacional de Catamarca/ Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Resumen

Catamarca es una de las principales productoras de comino (*Cuminum cyminum* L.) de Argentina, planta aromática rica en aceite esencial (AE), con rendimientos entre 2,73 % y 6,21 % en base seca cuyo principal componente es el cuminaldehído. Si bien se conocen los efectos insecticidas del AE de comino de Catamarca y del cuminaldehído sobre el gorgojo del maíz y la vinchuca, su actividad frente a cucarachas domésticas y peridomésticas está poco estudiada. Estas especies, por sus hábitos y hábitats, actúan como vectores mecánicos de diversos patógenos, representando un riesgo para la salud pública. El objetivo del estudio fue evaluar la toxicidad del AE de comino de Santa María, Catamarca y del cuminaldehído puro frente a *Blaptica dubia*, diferenciada por sexo y determinar las concentraciones letales para el 50% y 90% de la población (CL_{50} — CL_{90}). El AE se obtuvo por hidrodestilación de frutos de comino. La composición química se determinó por cromatografía gaseosa-espectrometría de masas. Los bioensayos se realizaron por acción fumígena de AE y cuminaldehído frente a *B. dubia* machos y hembras, expuestos a distintas concentraciones durante 24 h y 48 h. Las CL se calcularon por regresión Probit con Polo Plus versión 2.0. Se identificó el 98 % de los compuestos del AE, destacándose γ -terpineno (23,81 %), cuminaldehído (19,69 %) y p-cimeno (15,40 %). El AE mostró alta toxicidad a las 48h, siendo más efectivo en machos (CL_{50} = 18.289 μ L/L; CL_{90} = 43.886 μ L/L) que en hembras (CL_{50} = 36.400 μ L/L; CL_{90} = 56.468 μ L/L). El cuminaldehído puro, en todos los casos fue más activo que el AE. Estos resultados revelan el potencial insecticida del AE de comino y del cuminaldehído como alternativas para el control integrado de cucarachas vectores de enfermedades.

Palabras clave: bioinsecticida, concentraciones letales, plagas urbanas.

Introducción

El comino, cuyo nombre científico es *Cuminum cyminum* L., pertenece a la familia Apiaceae, es una especie herbácea anual cuyos frutos aromáticos han sido valorados desde la antigüedad como condimento culinario y en la medicina tradicional (Quiroga et al., 2023). A nivel global, se encuentra entre las especias más comercializadas, destacando su uso en la industria alimentaria y como fuente de aceites esenciales (AE) (Bandoni et al., 1993). En Argentina, el cultivo de *C. cyminum* se concentra principalmente en las provincias de Catamarca, La Rioja, Salta, norte de Córdoba y muy poco en Tucumán. Dentro de Catamarca, los departamentos del Oeste como Belén, Santa María, Andalgalá, Pomán y Tinogasta, constituyen las principales zonas productoras (Murua Carrizo, 2013), aunque también se cultiva en pequeña escala en el Valle Central. Las condiciones agroclimáticas particulares de esta región confieren a los frutos un perfil organoléptico distintivo, lo que ha impulsado su valorización como producto regional.

El AE extraído de los frutos de comino ha sido objeto de creciente interés por su composición química y propiedades bioactivas. Diversos estudios han identificado como componentes mayoritarios al cuminaldehído, γ -terpineno

y p-cimeno, compuestos asociados a efectos antifúngicos, antimicrobianos, repelentes e insecticidas (Quiroga et al., 2023).

Particularmente, el AE de comino proveniente del departamento Santa María (Catamarca) presenta una alta complejidad, con un promedio de 27 compuestos identificados mediante cromatografía de gases (CG), destacándose como mayoritarios el γ -terpineno y el cuminaldehído, seguidos por p-cimeno, β -pineno, p-mentha-1,4- dien-7-al y 2-careen-10-al (Quiroga, 2019). El AE de *C. cyminum* L. ha sido estudiado por sus propiedades insecticidas en diversas especies de cucarachas sinantrópicas. Por ejemplo, Yeom et al. (2012) evaluaron la toxicidad fumígena y por contacto de once AEs de plantas de la familia Apiaceae, incluido el comino, así como la de sus principales componentes, sobre adultos machos y hembras de *Blattella germanica*. En dicho estudio, el AE de comino mostró una toxicidad fumígena superior al 90 % a una concentración de 5 mg/papel de filtro en machos adultos, además de demostrar actividad significativa en bioensayos por contacto. En el caso de las hembras, se observó una mortalidad del 87 % por acción fumígena, pero a una dosis más elevada (20 mg/papel), lo que evidencia una menor susceptibilidad al tratamiento. Entre sus componentes, el cuminaldehído se destacó por su toxicidad en ambas vías de exposición, seguido del p-cimeno y el γ -

terpineno. Estos autores sugieren que uno de los posibles mecanismos de acción del cuminaldehído sería la inhibición de la enzima acetilcolinesterasa (AChE), esencial para la transmisión sináptica en insectos. Esta inhibición provoca disfunciones neuromusculares que pueden derivar en la muerte del insecto. Estas observaciones refuerzan la hipótesis de que el AE de comino, y en particular su compuesto mayoritario, podría actuar como unneurotóxico natural.

La diferenciación de la toxicidad según el sexo de los individuos también fue abordada por Yeom et al. (2012), quienes reportaron que las hembras adultas de *Blattella germanica* fueron menos susceptibles que los machos al AE de comino. Frente a una dosis fumigante de 10 mg/papel, se observó una mortalidad del 100 % en machos, mientras que en hembras fue del 0 %. En contacto directo, a una dosis de 1 mg por individuo, los machos también presentaron 100 % de mortalidad, frente a un 64 % en hembras. Este enfoque resulta relevante y se alinea con la metodología aplicada en nuestro estudio sobre la cucaracha argentina *Blaptica dubia*, donde también se analizaron posibles variaciones en la sensibilidad entre sexos.

La literatura confirma esta tendencia, indicando que las hembras adultas de *B. germanica* suelen ser menos susceptibles a ciertos aceites esenciales, un aspecto

crucial para evaluar la eficacia de estos compuestos como alternativas insecticidas. Por ejemplo, Phillips et al. (2010) evaluaron la toxicidad fumígena de 12 componentes de AE, encontrando que para el compuesto 1,8-cineol la CL_{50} fue de 6,8 mg/L aire (equivalente a 7,43 uL/L) en machos adultos, mientras que en hembras aumentó a 8,4 mg/L aire (equivalente a 9,18 uL/L). Por su parte, Yeom et al. (2015) observaron diferencias similares en la toxicidad por contacto de compuestos presentes en AEs de plantas de la familia Asteraceae. Con artemisia cetona, un compuesto presente en plantas del género *Artemisia*, la mortalidad a 1 mg/insecto fue del 74 % en machos y del 40 % en hembras. De manera comparable, con β -felandreno, la mortalidad fue del 56 % y 26 % para machos y hembras, respectivamente. Además, los AEs de varias especies de Asteraceae reflejaron este patrón diferencial. El AE de *Santolina* spp. provocó una mortalidad del 100 % en machos y del 70 % en hembras a 2 mg/adulto, y del 86 % y 32 % a 1 mg/adulto, respectivamente. Similarmente, *Helichrysum bracteiferum* Humbert. causó un 98 % de mortalidad en machos frente a un 30 % en hembras a la misma dosis. Estos resultados refuerzan la hipótesis de que las hembras adultas presentan menor susceptibilidad a los AEs, posiblemente debido a diferencias fisiológicas tales como variaciones en la cutícula, metabolismo, estado reproductivo o la presencia de hembras grávidas (Yeom et

al., 2015).

En relación con los distintos estadios de desarrollo, Gaire et al. (2017) evaluaron el efecto de compuestos botánicos como timol, trans-cinamaldehído, eugenol y p-cimeno sobre ninfas de la cucaracha de Turkestán (*Blatta lateralis*). El timol, por ejemplo, mostró una CL_{50} de 27,6 mg/L aire (equivalente a 30,16 μ L/L), inferior a las reportadas en adultos de otras especies, lo que sugiere una mayor susceptibilidad en los estadios juveniles. Esta mayor sensibilidad podría implicar un impacto indirecto sobre la población al eliminar individuos reproductores y reducir la descendencia, incrementando así la eficacia del control.

Los antecedentes mencionados respaldan el potencial insecticida del AE de comino y su componente activo, el cuminaldehído, como alternativa frente a especies resistentes a insecticidas sintéticos. Además, estudios previos han evidenciado la actividad insecticida del AE frente a plagas de granos almacenados como *Sitophilus zeamais*, así como su capacidad antifúngica contra *Fusarium verticillioides*, fitopatógeno de importancia en cultivos de maíz (Quiroga et al., 2023). Por otro lado, las cucarachas sinantrópicas representan un desafío constante en salud pública debido a su rol como vectores mecánicos de patógenos en entornos domésticos, hospitalarios y comerciales. Estos insectos transportan

microorganismos en su tegumento, patas y tracto digestivo, y contaminan superficies mediante regurgitaciones y excretas (Gutiérrez, 2015). Se ha documentado la presencia de hongos como *Aspergillus* spp., *Penicillium* spp., *Candida* spp. y bacterias como *Escherichia coli*, *Serratia marcescens* y *Staphylococcus aureus* en su microbiota asociada (Gutiérrez, 2015). Incluso, su infestación se ha vinculado con reacciones alérgicas y exacerbaciones del asma, lo cual amplifica su impacto sanitario.

Además de su impacto en la salud, estas especies también generan perjuicios materiales y económicos. Su presencia constante deteriora productos almacenados, papeles, textiles y aislantes eléctricos, afectando tanto a hogares como a industrias. Según el Centro de Investigación Económica y Empresarial (Cebr, 2015), las infestaciones por cucarachas en sectores comerciales pueden generar interrupciones operativas, sanciones legales y pérdidas económicas que, en países como Estados Unidos, superan los 12 mil millones de dólares anuales. Esta situación se ve agravada por la dificultad para su erradicación, motivada por su alta adaptabilidad y la resistencia creciente a insecticidas sintéticos como los piretroides (Gancedo, 2017), además del impacto ambiental de los biocidas convencionales (Leyva et al., 2007).

Frente a este panorama, los AEs, debido a su composición química compleja hacen

suponer que los insectos se ven impedidos para generar resistencia como lo hacen frente a los insecticidas convencionales. Además, por sus propiedades físicas y químicas, los AEs presentan bajo impacto ambiental que, sumado a su eficacia comprobada, hacen que emerjan como una alternativa para el control de estas plagas. Diversos estudios ensayaron por acción tópica la toxicidad de AEs de *Ocimum basilicum* L., *Citrus aurantium* L., *Piper aduncum* L. y *Eucalyptus globulus* Labill y evidenciaron actividad adulticida y repelente sobre *Blattella germanica*, con CL_{50} que oscilan entre 58,41 y 250,49 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$ según el extracto y el sexo del insecto (Leyva et al., 2022). Asimismo, AEs como los de *Tagetes minuta* L. han demostrado efectos repelentes comparables a compuestos sintéticos como la permetrina (Gancedo, 2017), posicionando a estos productos naturales como herramientas efectivas y sostenibles en el control integrado de cucarachas.

No obstante, pese al avance en la evaluación de los AEs sobre cucarachas de importancia sanitaria, existe un vacío de conocimiento sobre la toxicidad del AE de comino de Santa María, Catamarca frente a *Blaptica dubia*, una especie de interés creciente en bioensayos por su tamaño, longevidad y comportamiento, pero aún poco explorada en este tipo de estudios. Por otro lado, los AEs de una

misma especie botánica pueden diferir significativamente en sus composiciones químicas según la variedad botánica, la procedencia geográfica, las labores agrícolas, los métodos de extracción, entre otros factores. Estas diferencias en las composiciones químicas de los AEs seguramente impactan en sus propiedades biológicas, por lo que el estudio particular de la bioactividad del AE de comino de Santa María cobra especial valor. La presente investigación busca contribuir a esta línea, evaluando el efecto insecticida del AE de comino cultivado en Santa María, Catamarca, sobre individuos adultos de *B. dubia*.

Objetivos

Objetivo general

Evaluar la toxicidad del AE de *Cuminum cyminum* L de Santa María, Catamarca y del cuminaldehído puro frente a *Blaptica dubia* adulta, diferenciada por sexo a partir de las concentraciones letales para el 50% y 90% (CL_{50} y CL_{90}) de la población y su potencial como alternativa insecticida frente a productos comerciales sintéticos.

Objetivos específicos

- Evaluar la toxicidad del aceite esencial de *Cuminum cyminum* L. de Santa María, Catamarca, y del cuminaldehído puro, frente a individuos adultos de la cucaracha argentina *Blaptica dubia*.
- Determinar las concentraciones letales

(CL₅₀ y CL₉₀) del AE y del cuminaldehído a 24 h y 48 h de exposición.

- Determinar si existen diferencias en la actividad insecticida del AE y del cuminaldehído puro según el sexo de los insectos, a partir de la comparación de las concentraciones letales encontradas para machos y hembras de *B. dubia*.
- Establecer si el AE de comino y/o el cuminaldehído puro pueden considerarse alternativas bioinsecticidas para el control integrado de este insecto, frente a los insecticidas convencionales.

Hipótesis general

El AE de *Cuminum cyminum* L. de Santa María, Catamarca y el cuminaldehído puro, presentan toxicidad frente a *Blaptica dubia* adulta, por lo que pueden considerarse como alternativas para el control de este insecto. Las hembras de *B. dubia* son más resistentes a estos tóxicos que los machos.

Materiales y Métodos

Los frutos de *C. cyminum* L. utilizados para obtener el AE fueron recolectados de la cosecha del año 2015, del departamento Santa María, provincia de Catamarca, Argentina.

La extracción del AE se realizó por

hidrodestilación según la Norma ISO 6571:2008, adaptada por Quiroga et al. (2016). Para el proceso se empleó un equipo compuesto por una trampa de Clevenger acoplada a un balón de tres litros y un dedo frío para condensar los compuestos volátiles. Para la refrigeración y condensación de los vapores AE-agua, se utilizó un sistema ideado y descrito por Quiroga (2019), que consiste en un circuito cerrado de circulación de agua helada impulsada por una bomba de agua sumergida en un recipiente con agua y hielo, como se puede ver en la Figura 1.

La destilación se llevó a cabo durante 4 horas. Se destilaron 100 g de comino molido y se obtuvo un volumen final de 4 mL de AE.



Figura 1. Equipo de destilación utilizado para la obtención del aceite esencial de comino.

El aceite recogido se separó del agua por decantación y para eliminar el excedente de agua se utilizó sulfato de sodio anhidro. El AE de comino fue almacenado en frascos de vidrio color caramelo a -4 °C, hasta su uso. El rendimiento medio del AE de Santa María fue de $4,51 \pm 0,46$ ml de AE por cada 100 g

de comino molido, expresado en base seca. Esto permite clasificar al comino de Santa María dentro de la Categoría I de calidad, de acuerdo con los criterios establecidos por la normativa ISO 6465:2009.

La composición química del AE se determinó mediante cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas (GC-MS).

Además del AE, se utilizó cuminaldehído de grado estándar (Número de producto: 135178, Sigma-Aldrich, Missouri, EE.UU.), en estado líquido, el cual presentó una pureza certificada de 98%. El número CAS del compuesto es 122-03-2.

Para los bioensayos se utilizaron individuos adultos de la cucaracha *Blaptica dubia*, criados y mantenidos en cámaras de cría bajo condiciones controladas de temperatura (21–26 °C), humedad relativa (25–50 %) y fotoperíodo 9:15 h (L:O). Estas cámaras consisten en recipientes plásticos que contienen cajas de huevos como refugio (Figura 2). Las *B. dubia* se alimentaron con una dieta variada a base de piensos para conejo, perro, gato y cereales endulzados de maíz.



Figura 2. Cámara de cría para *B. dubia*.

Los bioensayos se realizaron según la metodología descrita por Gaire et al. (2017), adaptada al presente estudio. La actividad insecticida se evaluó por vía fumígena, utilizando frascos de vidrio de 240 mL como cámaras o viales de exposición. La parte interior de la tapa de cada frasco fue cubierta con papel aluminio, a los efectos de impedir que los compuestos volátiles del AE interactúen con los esmaltes y materiales de la tapa. Luego, sobre el papel de aluminio, se colocó un disco de papel de filtro del diámetro interno de la tapa. En este disco de papel se colocó la dosis de AE puro y/o cuminaldehído según la concentración que se requirió evaluar. Posteriormente al papel impregnado, se dispuso una micro red para evitar el contacto directo con los insectos (Figura 3). El AE y el cuminal constituyeron los estímulos experimentales. Las concentraciones evaluadas fueron: 20, 40, 80 y 100 $\mu\text{L}_{\text{AE}}/\text{L}_{\text{aire}}$ o partes por millón (ppm).



Figura 3. Viales con *B. dubia* para bioensayos.

En cada frasco para bioensayo se introdujeron cinco insectos adultos diferenciados por sexo (Figura 4).



Figura 4. Individuos adultos de *B. dubia*. Macho (izquierda) y hembra (derecha) empleados en los bioensayos.

Los frascos fueron cubiertos por papel/cartón madera para mantener la oscuridad en el interior de los viales (Figura 5) y colocados en un lugar oscuro durante la incubación.



Figura 5. Viales con *B. dubia* protegidos de la luz.

El bioensayo se mantuvo en oscuridad a 25 ± 3 °C y 30–50 % de humedad relativa. Se realizaron seis réplicas por tratamiento y control. La mortalidad fue registrada a las 24 y 48 horas posteriores a la exposición.

Las concentraciones letales al 50% (CL₅₀) y 90 % (CL₉₀) se calcularon mediante análisis de Regresión Probit con el soft estadístico Polo Plus versión 2.0. Los datos fueron considerados significativos a $P < 0,05$.

Resultados y Discusión

El perfil cromatográfico del AE de comino del departamento Santa María (Catamarca, Argentina) mostró una clara predominancia de compuestos monoterpénicos. Los componentes mayoritarios fueron γ -terpineno (23,81 %), cuminaldehído (19,69 %), p-cimeno (15,40 %) y β -pineno (14,04 %). La proporción relativa de estos compuestos define un quimiotipo característico γ -terpineno-cuminaldehído, en concordancia con perfiles químicos reportados para cominos de otras regiones productoras.

El aceite esencial de comino obtenido de los frutos cultivados en Santa María, presentó actividad insecticida significativa por acción fumígena frente a *Blaptica dubia*. Como se observa en la Tabla 1, a las 24 h de exposición el AE de comino presentó una CL₅₀ de 24,92 μ L/L aire para machos

y de 46,73 $\mu\text{L/L}$ aire para hembras. A las 48 h (Tabla 2), estas concentraciones disminuyeron a 18,29 $\mu\text{L/L}$ aire y 36,40 $\mu\text{L/L}$ aire respectivamente, indicando un incremento en la toxicidad con el tiempo de exposición al tóxico. El análisis global (sin diferenciación por sexo) mostró un patrón similar: una CL_{50} de 33,36 $\mu\text{L/L}$ aire a las 24 h, reducida a 24,52 $\mu\text{L/L}$ aire a las 48h. El mismo patrón se observó con el cuminaldehído puro (Tablas 3 y 4), donde la toxicidad aumentó significativamente con el tiempo de exposición. A las 24 h, la CL_{50} fue de 12,42 $\mu\text{L/L}$ aire para machos y 23,33 $\mu\text{L/L}$ aire para hembras; a las 48 h se redujo a 9,03 $\mu\text{L/L}$ aire y 21,67 $\mu\text{L/L}$ aire respectivamente. De forma global (Tabla 5), el cuminaldehído resultó considerablemente más tóxico que el AE. Esta mayor toxicidad a las 48 h puede atribuirse al efecto acumulativo del compuesto activo sobre los sistemas fisiológicos del insecto, como ya ha sido planteado por Quiroga et al. (2023), quienes demostraron que el cuminaldehído presenta una fuerte capacidad inhibidora de la enzima acetilcolinesterasa (AChE), un mecanismo clave en la toxicidad neuroactiva de diversos aceites esenciales, ya que interfiere con la transmisión sináptica normal del sistema nervioso de los insectos (Quiroga et al., 2023; Andrade-Ochoa et al., 2017).

En todos los casos se observó una mayor

susceptibilidad de los machos en comparación con las hembras, como se evidencia tanto en el AE como en el cuminaldehído puro (Tablas 1 a 5). Esta diferencia sexual también ha sido documentada en otros estudios (Leyva Silva et al., 2022), y podría relacionarse con factores fisiológicos y metabólicos propios de cada sexo, como la estructura de la cutícula o la eficiencia de los sistemas enzimáticos encargados de la detoxificación. Si bien los trabajos de Calleja Garcia (2018), Boné (2020) y Alzogaray et al. (2023) no comparan explícitamente la resistencia entre machos y hembras, sí aportan evidencia relevante sobre los mecanismos que pueden explicar una mayor tolerancia general en algunas poblaciones de cucarachas. En *Blattella germanica*, por ejemplo, se ha demostrado que la resistencia puede estar asociada a un incremento en la actividad de enzimas detoxificantes como monooxigenasas del citocromo P450, esterasas y glutatión S-transferasas, que aceleran el metabolismo de los insecticidas (Boné, 2020). A ello se suman diferencias morfológicas, como una cutícula más gruesa o menos permeable, que podrían dificultar la penetración del principio activo (Alzogaray et al., 2023). En *Periplaneta americana*, se ha documentado una mayor actividad de enzimas como la fenoloxidasas y lisozimas intestinales (Calleja Garcia., 2018), que podrían contribuir a una respuesta inmune más eficiente.

Por otro lado, el estado reproductivo también podría influir, ya que las hembras grávidas tienden a mostrar una menor susceptibilidad a ciertos compuestos, probablemente como mecanismo fisiológico de protección del embrión (Phillips et al., 2010). En conjunto, estos mecanismos podrían explicar, al menos en parte, la menor susceptibilidad observada en hembras adultas frente a AEs en diversos ensayos, como los presentados en este estudio.

Además, los valores obtenidos fueron significativamente más bajos que los reportados para otros AEs evaluados sobre *Blattella germanica*, como los de *Ocimum basilicum* L. ($CL_{50} = 58 \mu\text{g}/\mu\text{L}$) o *Piper aduncum* L. ($CL_{50} = 250 \mu\text{g}/\mu\text{L}$) (Leyva Silva et al., 2022). Esto indica una mayor eficacia de *Cuminum cyminum* L. y de su componente mayoritario sobre *B. dubia*.

Los hallazgos de este estudio coinciden con lo reportado por Quiroga et al. (2023), quienes identificaron al cuminaldehído como el principal responsable de la toxicidad del AE de comino frente a *Sitophilus zeamais*, y sugirieron que su acción insecticida está mediada por mecanismos neurotóxicos, incluyendo inhibición de AChE e interferencia en la señalización química olfativa.

En este sentido, Andrade-Ochoa et al. (2017) destacan que los AEs y sus componentes activos tienen múltiples

dianas moleculares, lo que reduce la probabilidad de desarrollo de resistencia en comparación con los insecticidas sintéticos de acción específica. Esta característica, junto con su baja persistencia ambiental y toxicidad reducida en mamíferos, hace que los AEs representen una alternativa promisorio para el manejo de plagas urbanas resistentes como las cucarachas (Gutiérrez, 2015; Galán Rodellar, 2021).

Dado que especies como *Blattella germanica* y *Blaptica dubia* han demostrado alta capacidad para desarrollar resistencia a insecticidas químicos y proteínas entomotóxicas de origen bacteriano (Galán Rodellar, 2021), el uso de productos naturales como el AE de *C. cyminum* y el cuminaldehído resulta especialmente relevante desde un enfoque de manejo integrado de plagas (Leyva et al., 2007; Gutiérrez, 2015).

Finalmente, estos resultados permiten confirmar el potencial bioinsecticida del AE de comino y del cuminaldehído frente a *B. dubia*, destacando su acción diferenciada por sexo y tiempo de exposición.

Tabla 1.

Concentraciones letales fumígenas de aceite esencial de Cuminum cyminum L. de Santa María, Catamarca, Argentina, frente a la cucaracha Blaptica dubia evaluada a las 24 h de exposición al estímulo y con diferenciación por sexo.

Individuos	CL ₅₀ (μL/L air)	IC; α = 0,05 (μL/L aire)	CL ₉₀ (μL/L air)	IC; α = 0,05 (μL/L aire)	(X ²) [§]	Pendiente ± E.E.
Adultos macho	24,922	21,006 -28,968	54,991	45,480 -72,728	3,145	3,729 ± 0,485
Adultos hembra	46,731	40,839 -52,578	84,389	72,278 – 108,146	1,110	4,993 ± 0,743
Total cucarachas	33,364	29,645 -37,246	78,313	67,157 – 96,156	2,801	3,458 ± 0,324

§ Valores de Chi cuadrado, significativos a nivel de $P < 0,05$. PoloPlus Versión 2.0

Tabla 2.

Concentraciones letales fumígenas de aceite esencial de Cuminum cyminum L. de Santa María, Catamarca, Argentina, frente a la cucaracha Blaptica dubia evaluada a las 48 h de exposición al estímulo y con diferenciación por sexo.

Individuos	CL ₅₀ (μL/L air)	IC; α = 0,05 (μL/L aire)	CL ₉₀ (μL/L air)	IC; α = 0,05 (μL/L aire)	(X ²) [§]	Pendiente ± E.E.
Adultos macho	18,289	14,637 – 21,745	43,886	35,786– 59,854	3,384	3,371± 0,492
Adultos hembra	36,400	31,754– 40,554	56,468	50,072– 67,610	0,722	6,720 ± 1,036
Total cucarachas	24,519	21,667– 27,402	54,080	47,073– 64,716	5,961	3,731 ± 0,344

§ Valores de Chi cuadrado, significativos a nivel de $P < 0,05$. PoloPlus Versión 2.0

Tabla 3.

Concentraciones letales fumígenas del cuminaldehído puro, frente a la cucaracha Blaptica dubia evaluada a las 24 h de exposición al estímulo y con diferenciación por sexo.

Individuos	IC; $\alpha = 0,05$ ($\mu\text{L/L}$ aire)	CL ₉₀ ($\mu\text{L/L}$ air)	IC; $\alpha = 0,05$ ($\mu\text{L/L}$ aire)	(X ²) [§]	Pendiente $\pm$ E.E.
Adultos macho	7,611 – 16,187	38,775	29,727 – 63,444	2,208	2,592 $\pm$ 0,538
Adultos hembra	18,946 – 27,953	41,503	33,609 – 62,137	4,092	5,124 $\pm$ 0,731
Total cucarachas	18,243 13,945 – 22,207	42,056	33,192– 64,050	5,498	3,533 $\pm$ 0,396

§ Valores de Chi cuadrado, significativos a nivel de $P < 0,05$. PoloPlus
Versión 2.0

Tabla 4.

Concentraciones letales fumígenas del cuminaldehído puro, frente a la cucaracha Blaptica dubia evaluada a las 48 h de exposición al estímulo y con diferenciación por sexo.

Individuos	CL ₅₀ ($\mu\text{L/L}$ air)	IC; $\alpha = 0,05$ ($\mu\text{L/L}$ aire)	CL ₉₀ ($\mu\text{L/L}$ air)	IC; $\alpha = 0,05$ ($\mu\text{L/L}$ aire)	(X ²) [§]	Pendiente $\pm$ E.E.
Adultos macho	9,031	5,583 – 11,417	18,351	14,844 – 26,036	1,184	4,162 $\pm$ 0,981
Adultos hembra	21,669	18,597 – 24,778	41,663	35,146 – 54,203	3,282	4,514 $\pm$ 0,646
Total cucarachas	14,618	12,234 – 16,755	34,208	29,386 – 42,290	3,815	3,471 $\pm$ 0,421

§ Valores de Chi cuadrado, significativos a nivel de $P < 0,05$. PoloPlus
Versión 2.0

Tabla 5.

Comparativo de concentraciones letales fumígenas del AE de comino y del cuminaldehído puro, frente a la cucaracha Blaptica dubia evaluadas a las 24h y a las 48 h de exposición al estímulo con diferenciación por sexo.

Aceite esencial de comino				
		24 h		48 h
Individuos	CL ₅₀ (µL/L air)	CL ₉₀ (µL/L air)	CL ₅₀ (µL/L air)	CL ₉₀ (µL/L air)
Adultos macho	24,922	54,991	18,289	43,886
Adultos hembra	46,731	84,389	36,400	56,468
Total cucarachas	33,364	78,313	24,519	54,080

Cuminaldehído			
24 h		48 h	
CL ₅₀ (µL/L air)	CL ₉₀ (µL/L air)	CL ₅₀ (µL/L air)	CL ₉₀ (µL/L air)
12,419	38,775	9,031	18,351
23,333	41,503	21,669	41,663
18,243	42,056	14,618	34,208

Conclusiones

Los resultados obtenidos permiten concluir que tanto el aceite esencial de *Cuminum cyminum* L. cultivado en Santa María (Catamarca) como su componente mayoritario, el cuminaldehído, presentan alta toxicidad por acción fumígena frente a adultos de *Blaptica dubia*. Se determinaron con precisión las concentraciones letales (CL₅₀ y CL₉₀) a 24 y 48 horas de exposición, evidenciando mayor eficacia a tiempos prolongados y una mayor susceptibilidad en los machos respecto de las hembras.

Estas diferencias sugieren la existencia de una respuesta diferencial por sexo ante los tratamientos evaluados. Asimismo, los valores más bajos obtenidos para el cuminaldehído puro en comparación con el AE refuerzan su rol como principal agente insecticida.

Este trabajo contribuye a ampliar el conocimiento sobre el potencial bioinsecticida del comino argentino, especialmente en especies peridomésticas poco exploradas como *B. dubia*, y refuerza la viabilidad del uso de aceites esenciales como alternativas sostenibles en estrategias de control integrado de plagas.

Referencias Bibliográficas

- Alzogaray, R. A., Cáceres, M., González, P. V., Harburguer, L. V.,

Reynoso, M. M. N., et al. (2023). *Estudios de resistencia a insecticidas en insectos de importancia sanitaria realizados en el CIPEIN*. En *Asociación Argentina para el Progreso de las Ciencias* (pp. 165–198).

- Andrade-Ochoa, S., Sánchez- Torres, L. E., Nevárez-Moorillón, G. V., Camacho, A. D., y Noguera- Torres, B. (2017). *Aceites esenciales y sus componentes como una alternativa en el control de mosquitos vectores de enfermedades*. *Biomédica*, 37, 224–243.
- Arias, J., Silva, G., Figueroa, I., Fischer, S., Robles-Bermúdez, A., Rodríguez-Maciel, J. C., y Lagunes-Tejeda, A. (2017). *Actividad insecticida, repelente y antialimentaria del polvo y aceite esencial de frutos de Schinus molle L. para el control de Sitophilus zeamais (Motschulsky)*. *Chilean Journal of Agricultural & Animal Sciences*, 33(2), 93–104.
- Bandoni, A. L., Juárez, M. A., y Mizrahi, I. (1993). *Contribución al estudio de las esencias de comino (Cuminum cyminum L.)*. *Anales de SAIPA - Sociedad Argentina para la Investigación de Productos Aromáticos*, XI, 53–59. Trabajo presentado en el V Congreso Nacional de Recursos Naturales Aromáticos y Medicinales, Salta, 1989.
- Bertoni, A. O. (2017). *Insecticida natural para el control de Musca*

doméstica en base a aceites esenciales y sus componentes (Tesis doctoral).

Universidad Católica de Córdoba.

Recuperado de

<https://bibdigital.uccor.edu.ar/index.php/method/article/download/1291/pdf>

- Boné, E. (2020). *Modificaciones en la quimiorrepción de Blattella germanica resistentes a piretroides por la exposición a concentraciones subletales de estos insecticidas: costo biológico de la resistencia e implicancias para el control* (Tesis doctoral). Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales.
- Calleja García, P. M. (2018). *Efecto de Beauveria bassiana (Bals.) Villemin sobre parámetros inmunológicos de la cucaracha Periplaneta americana L* (Tesis doctoral). Universidad Autónoma de Nuevo León.
- Carmona Guachamín, L. E., y Alvarado Martínez, E. L. (2023). *Evaluación de la eficacia antibacteriana del aceite esencial de comino (Cuminum cyminum L.) frente a Escherichia coli en la elaboración de embutidos frescos de cerdo* (Tesis de licenciatura). Universidad Politécnica Salesiana.
- Centre for Economics and Business Research. (2015). *The business and economic impacts of pest infestation*. Recuperado de <https://www.rentokil.com/assets/co>

[ntent/files/rentokil-cebr-report-the-business-and-economic-impact-of-pest-infestation-2015.pdf](https://www.rentokil.com/assets/co)

- Di Giulio, A., González, G., y Valera, M. L. (2016). *Desarrollo de la denominación de origen como estrategia comercial para el pimentón y el comino de los Valles Calchaquíes y en especial, para Santa María, provincia de Catamarca, Argentina. Apuntes Agroeconómicos*, 10(13), 12.
- Echeverría, J. (2011). *Efecto insecticida del aceite esencial de Mentha pulegium asilvestrada en Chile, en Blatta orientalis L.* (Tesis de licenciatura). Universidad de Santiago de Chile
- Gaire, S., O'Connell, M., Holguin, F. O., Amatya, A., Bundy, S., y Romero, A. (2017). *Propiedades insecticidas de los aceites esenciales y algunos de sus componentes en la cucaracha de Turkestán (Blattodea: Blattidae)*. *Revista de Entomología Económica*, 110(2), 584–592.
- Galán Rodellar, J. J. (2021). *Susceptibilidad de Blattella germanica (L.) (Dictyoptera, Blattellidae) y Blaptica dubia (Blattodea, Blaberidae) a proteínas de Bacillus thuringiensis (Berliner)* (Tesis de maestría). Universidad Pública de Navarra.
- Gancedo, J. M. (2017). *Efecto de repelentes sintéticos y naturales en el comportamiento de la cucaracha alemana Blattella germanica*

- (Dictyoptera: Blattellidae) (Tesis de licenciatura). Universidad de Buenos Aires. Recuperado de https://bibliotecadigital.exactas.uba.ar/download/seminario/seminario_nBIO001607_Gancedo.pdf.
- Gutiérrez, A. C. (2015). *Estudio y evaluación de los patógenos de cucarachas (Insecta: Blattodea) urbanas en la provincia de Buenos Aires, como potenciales agentes de control* (Tesis doctoral). Universidad Nacional de La Plata. <https://doi.org/10.35537/10915/49958>.
 - Jaime Liscano, L. A. (2025). *Desarrollo de protocolos para el mantenimiento, cuidado y crianza eficiente de los artrópodos en el Bioparque Monarca* (Tesis de licenciatura). Universidad El Bosque, Bogotá, Colombia.
 - Leyva, M., Marquetti, M. del C., Montada, D., Payroll, J., Scull, R., Morejón, G., y Pino, O. (2020). *Actividad insecticida de los aceites esenciales de Piper aduncum subsp. Ossanum y Ocimum basilicum sobre Aedes aegypti, Aedes albopictus y Culex quinquefasciatus*. *Novitates Caribaea*, (16), 122–132. <https://doi.org/10.33800/nc.vi16.231>.
 - Leyva, M., Tacoronte, J. E., y Marquetti, M. del C. (2007). *Composición química y efecto letal del aceite esencial de Pimenta racemosa (Myrtales: Myrtaceae) sobre Blattella germanica (Dictyoptera: Blattellidae)*. *Revista Cubana de Medicina Tropical*, 59(2), 154–158.
 - Leyva Silva, M. I., Marquetti Fernández, M. del C., Montada Dorta, D., Scull, R., Díaz, Y. M., Chico Morejón, R., & Pino Pérez, O. (2022). *Actividad insecticida de aceites esenciales sobre Blattella germanica (Linnaeus, 1767) (Dictyoptera: Blattellidae)*. *Revista Cubana de Medicina Tropical*, 74(2), e765.
 - Muñoz, J. A., Stashenko, E., y Castaño, B. O. D. (2014). *Actividad insecticida de aceites esenciales de plantas nativas contra Aedes aegypti (Diptera: Culicidae)*. *Revista Colombiana de Entomología*, 40(2), 198–202. Recuperado de <http://www.scielo.org.co/pdf/rcen/v40n2/v40n2a12.pdf>
 - Murua Carrizo, F. (2013). *Efecto de la época y densidad de siembra de comino (Cuminum cyminum L.) sobre el rendimiento, sus componentes y la calidad de semilla*. *Horticultura Argentina*, 30, 9–17.
 - Phillips, A. K., Appel, A. G., & Sims, S. R. (2010). *Topical toxicity of essential oils to the German cockroach (Dictyoptera: Blattellidae)*. *Journal of Economic Entomology*, 103(2), 448–459.
 - Quiroga, V. del V., Pizzolitto, R. P., Zunino, M. P., Dambolena, J. S.,

Herrera, J. M., y Zygadlo, J. A. (2023). *Effect of cumin seed (Cuminum cyminum L.) essential oil from Catamarca, Argentina, on the stored maize pests Sitophilus zeamais and Fusarium verticillioides*. *Agriscientia*, 40(1), 29–39.

<https://doi.org/10.31047/1668.298x.v1.n40.38788>.

- Quiroga, V. V. (2019). *Los aceites esenciales de comino (Cuminum cyminum L.) de Catamarca como fuente de compuestos bioactivos con propiedades antiinsecto, antifúngicas y antimicotoxigénicas* (Tesis doctoral). Universidad Nacional de Catamarca. Recuperado de <http://www.editorial.unca.edu.ar/Publicacione%20on%20line/DIGITESI/S/Viviana%20Quiroga/Tesis%20Doctoral%20Viviana%20Quiroga.pdf>.
- Quiroga, V., Uñates, J., Soriano, E., Fiad, S. y Falagüerra, T. (2016). *Robustez de la técnica de hidrodestilación y condiciones óptimas para la determinación del contenido en aceite esencial de comino*. En VI Congreso Internacional de Ciencia y Tecnología de los Alimentos. Análisis físico-químicos y sensoriales (pp. 369–378). Córdoba, Argentina.
- Rea Varela, V. G. (2012). *Evaluación de la actividad antimicrobiana del aceite esencial de comino (Cuminum cyminum) como potencial*

bioconservador en la carne de trucha (Tesis de licenciatura). Escuela Superior Politécnica de Chimborazo.

- Ticona, Y., y Yolanda, N. (2015). *Evaluación del aceite esencial de comino (Cuminum cyminum L.) en la vida útil de la carne fresca de res y la concentración inhibitoria de Escherichia coli*. (Tesis de licenciatura). Universidad Nacional del Altiplano. Recuperado de <http://repositorio.unap.edu.pe/handle/UNAP/3366>.
- Yeom, H. J., Jung, C. S., Kang, J., Kim, J., Lee, J. H., Kim, D. S. y Park, I. K. (2015). *Insecticidal and acetylcholine esterase inhibition activity of Asteraceae plant essential oils and their constituents against adults of the German cockroach (Blattella germanica)*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 63(8), 2241–2248.
- Yeom, H. J., Kang, J. S., Kim, G. H., & Park, I. K. (2012). *Insecticidal and acetylcholine esterase inhibition activity of Apiaceae plant essential oils and their constituents against adults of German cockroach (Blattella germanica)*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60(29), 7194–7203.

Agradecimientos

Se agradece especialmente a la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la UNCA por facilitar los espacios adecuados

para el desarrollo de este estudio, a la profesora orientadora del trabajo por sus enseñanzas y constante acompañamiento y a la Beca EVC-CIN recibida que, sin duda, es un valioso estímulo para continuar investigando.

Financiamiento

Este estudio se pudo realizar gracias al subsidio financiero otorgado por la Secretaría de Investigación y Posgrado de la Universidad Nacional de Catamarca al proyecto 02/Q249: “Toxicidad y efectos en el comportamiento, (atracción-repelencia) del aceite esencial de comino (*Cuminum cyminum* L.) de Catamarca, Argentina frente a especies de cucarachas (Orden Blattodea)”, del cual se desprende este trabajo.

ESTRATEGIAS DE INGENIERÍA TISULAR EN LA REGENERACIÓN ÓSEA GUIADA PARA LA RECONSTRUCCIÓN ALVEOLAR

Autor: Lezcano; Marcelo osvaldolezcano18@gmail.com

Co-autor(es): Arce, Tania.

Orientador/a: Carola; Galeano E. @dra.carolagaleanodoldan

Universidad de origen / Facultad, Centro o Instituto

Resumen

La ingeniería tisular es un área científica multidisciplinaria la cual tiene como finalidad terapéutica restaurar, sustituir o incrementar las actividades funcionales de los tejidos orgánicos. En los últimos años ha experimentado un creciente interés en las ciencias de la salud lo que ha llevado a un gran número de investigaciones. Su utilización terapéutica, tiene como finalidad restaurar, sustituir o incrementar las actividades funcionales de los tejidos orgánicos. Esto requiere aislar y cultivar células en el laboratorio o disponer de biomateriales capaces de sustituir las matrices extracelulares, los cuales deberían presentar un comportamiento similar a los tejidos que sustituirán. (1)

Dentro de las causas de los defectos óseos de los maxilares una reacción inflamatoria que ocurre debido a una agresión endodóntica a largo plazo que evoluciona a quiste periapical. Es más frecuente en el varón caucásico, durante la segunda y tercera década de la vida, en la porción anterior del maxilar. Son comúnmente hallazgos radiográficos, debido a su aspecto asintomático (1).

El quiste radicular es un hallazgo accidental que se observa en asociación con dientes cariados o tratados endodónticamente. Clínicamente, estas lesiones se asocian con dientes no vitales. Radiográficamente, la lesión puede ser una radiolucidez unilocular bien definida (>2 cm de diámetro) en la región periapical, el contenido puede ser líquido o semisólido. Sin embargo, el estudio histopatológico se considera el estándar de oro para confirmar el diagnóstico final de quiste radicular. (2)

En algunas ocasiones, el defecto óseo resultante puede ser tan grande que afecta la estabilidad de los dientes vecinos, compromete la integridad del hueso o produce una cicatrización retardada que puede incluso impedir la regeneración ósea completa, por la cual, la regeneración ósea guiada es una alternativa quirúrgica válida para corregir defectos

óseos post enucleación de quistes en la región de maxilares. ⁽⁴⁾

El propósito este reporte de caso es la descripción acerca de un quiste periapical y la regeneración ósea guiada en la región anterior correspondiente a los dientes 21, 22 y 23, que se trató mediante la descompresión por medio de la Punción Aspirativa con Aguja Fina y la enucleación, relleno de la cavidad del quiste con injerto óseo xenogénico Corti-Oss, aplicación de plasma rico en factores de crecimiento y membrana de Fibrina Rica en Plaquetas. Las observaciones después de tres meses mostraron una buena y rápida regeneración ósea, con conservación de la salud periodontal y periapical de los dientes involucrados.

Palabras clave: Regeneración, Tisular, Quiste

INTRODUCCIÓN

El término ingeniería tisular fue introducido en 1987 por Fung, siendo un área científica interdisciplinaria que se dedica a la construcción de tejidos biológicos artificiales y su utilización terapéutica con la finalidad de restaurar, sustituir o incrementar las actividades funcionales de los tejidos orgánicos. Se basa en el empleo de células vivas, la manipulación del entorno extracelular, creando sustitutos biológicos que, finalmente se implantará en el organismo. Dentro de esta área, es imprescindible la participación de tres componentes fundamentales: células madre, andamios, que son sustratos insolubles, y factores de crecimiento, que producen la señal osteoinductora

para la neoformación ósea. ⁽¹⁾

Las células madre son células con capacidad de dividirse de manera continua, así como de producir células progenitoras capaces de dar lugar a células especializadas. Podemos clasificar a las células madre según su momento de origen y su potencial para formar células especializadas. Así como también, pueden dividirse según su potencialidad, siendo la potencia celular la capacidad que tiene la célula de diferenciarse.

Los factores de crecimiento, es el elemento necesario para desencadenar una terapia de ingeniería tisular; son proteínas que se unen a receptores de la célula e inducen proliferación celular y/o cito diferenciación. Estos son utilizados para controlar la actividad de las

células madre, aumentando la tasa de proliferación, induciendo la diferenciación de las células en otro tipo de tejido, estimulando las células madre para sintetizar y secretar matriz mineralizada y, para inducir la regeneración de tejidos lesionados. Aunque en muchas ocasiones se utilizan indistintamente los términos Plasma Rico en Plaquetas y Factores de Crecimiento, realmente no son sinónimos con lo que no tienen estrictamente el mismo significado y repercusión biológica los términos Factores de Crecimiento y Plasma Rico en Plaquetas. Es una tecnología biomédica dirigida a estimular la regeneración tisular mediante la concentración y aplicación de los factores de crecimiento y otras proteínas presentes en el plasma sanguíneo. Su uso ayuda a reducir la inflamación como el riesgo a infección o complicaciones postquirúrgicas, reduciendo el dolor. ⁽²⁾

El Plasma Rico en Fibrina representa la segunda generación de concentrados plaquetarios, superando las limitaciones del Plasma Rico en Plaquetas (PRP) tradicional. Fundamentalmente, el PRF es un coágulo de fibrina autólogo que

contiene plaquetas, leucocitos y factores de crecimiento en su matriz tridimensional natural. La composición del PRF incluye una red de fibrina densa que actúa como andamio biológico, plaquetas concentradas que liberan factores de crecimiento de manera sostenida, leucocitos que proporcionan propiedades antimicrobianas e inmunomoduladoras, y citoquinas que regulan la inflamación y promueven la cicatrización. ⁽³⁾

El xenoinjerto es un sustituto óseo procedente de especies distintas al receptor, bien de animales o minerales semejantes al hueso. Son biocompatibles y presentan propiedades osteoconductoras, soportando el crecimiento vascular, la migración y diferenciación celular y la consecuente formación de hueso siempre en un medio osteogénico propicio. Con el tiempo se observa que los espacios interparticulares se rellenan con hueso nuevo. Los xenoinjertos presentan una fácil disponibilidad y están íntegramente libres de peligro de transmisión de enfermedades, siempre y cuando se cumplan los protocolos de procesamiento de esterilización. Los

xenoinjertos más empleados en la práctica diaria son, los derivados de hueso bovino, porcino y equino. ⁽⁴⁾

La regeneración ósea guiada es una técnica bien documentada para la rehabilitación de deficiencias óseas horizontales y verticales, por lo tanto, es un procedimiento quirúrgico que consiste en el aumento del volumen óseo. ⁽⁵⁾

En los últimos años, se ha demostrado una variedad de sustitutos óseos y membranas para el tratamiento de regeneraciones en defectos alveolares. Estos sustitutos óseos se clasifican en autólogos, aloinjerto, xenoinjerto y aloplástico que sirven para inducir la actividad osteoblástica que proporcionarían como un andamio que acelere el proceso de la regeneración ósea. Recientemente se ha estudiado el plasma rico en plaqueta mezclados con sustitutos óseos para mejorar la función celular en el aumento óseo. ⁽⁶⁾ El plasma rico en plaquetas contiene factores de crecimiento, plaquetas y células inflamatorias que tienen un papel importante en la reparación y regeneración tisular. ⁽⁷⁾

El objetivo de este relato de caso clínico es describir la enucleación de

un quiste periapical, el uso de plasma rico en plaquetas con hueso de origen bovino xenoinjerto para regeneración del sector antero superior.

OBJETIVOS

- Describir los principios y procesos fundamentales de la ingeniería tisular aplicadas a la regeneración ósea guiada, enfatizando el papel de las células madre, los biomateriales y los factores biológicos en la formación de nuevo tejido óseo funcional, así como las estrategias para optimizar la integración y cicatrización en defectos óseos.
- Describir la utilización de Plasma Rico en Plaquetas y Plasma Rico en Fibrina con hueso de origen bovino xenoinjerto para regeneración de defecto óseo en el maxilar.

MATERIAL Y METODO

Esta es una revisión cualitativa transversal en la que se realizó una revisión de alcance en el periodo comprendido entre octubre del 2024 y febrero del 2025. Se evaluaron revistas de impacto de Web of Sciences (20

revistas). Se consultaron las bases de datos de sistemas referativos como PubMed y Scielo con la utilización de descriptores como "regenerative medicine dentistry", "stem cells", "tissue engineering" y su contraparte en español. Se incluyeron artículos en idioma inglés y español y publicaciones de los últimos diez años.

REPORTE DE CASO

Paciente masculino, 25 años, ASA I. En la anamnesis no presenta ninguna enfermedad crónica, niega consumir algún fármaco. En el examen clínico presenta molestias por una tumefacción en la región anterior del maxilar superior a nivel de la línea media, indolora con un canal sinuoso de drenaje (fistula), con secreción

espontanea de líquido amarillo sanguinolento, las piezas dentarias involucradas no presentaban movilidad dental, la pieza 2.2 presenta una coloración oscura en relación a las piezas dentarias vecinas. En el examen radiográfico se observó una lesión radiolúcida, unilocular bien definida, a nivel del 2.1, 2.2 (F.D.I) (imagen 1). En la TAC se observa una amplia destrucción de la cortical alveolar en la región vestibular, así también en la región palatina (imagen 2-3) y posible comunicación con la cavidad nasal. De acuerdo con el examen clínico y radiográfico, se propuso como hipótesis diagnóstica un Quiste Periapical, y como diagnóstico diferencial, Proceso Periapical Crónico.

Imagen 1: Radiografía Periapical Inicial.



Imagen 2: TAC Corte Sagital – Corte Coronal.

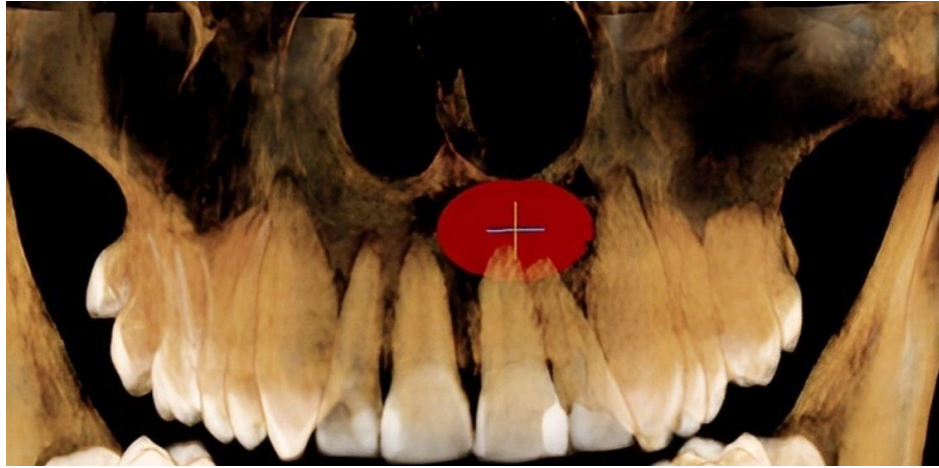
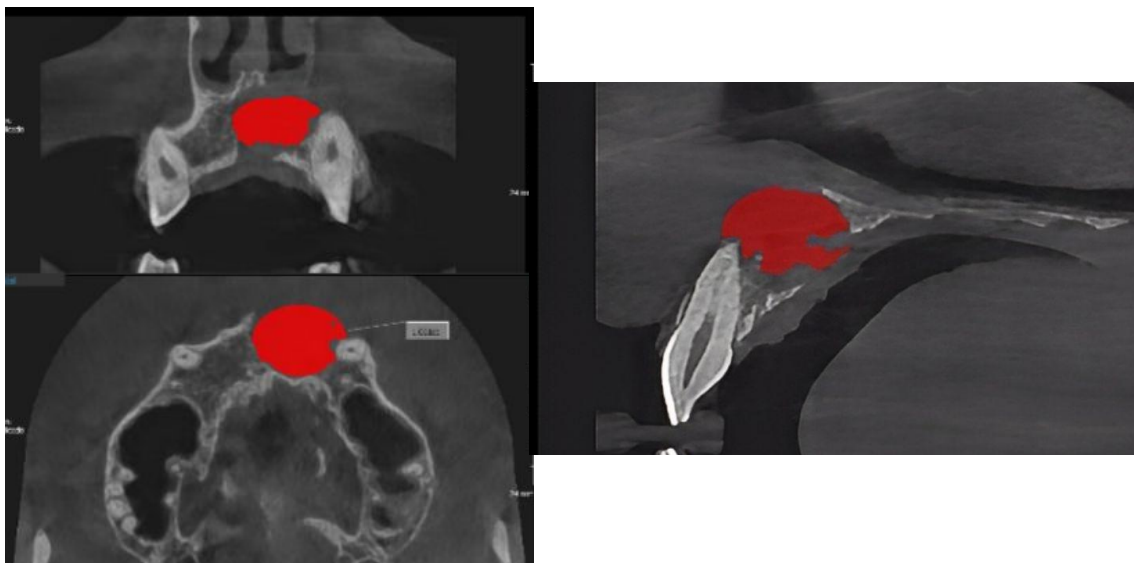


Imagen 3: TAC Corte Coronal – Corte Axial.



El Plan Quirúrgico consiste en la descompresión de la lesión con Punción Aspirativa con Aguja Fina (PAAF), enucleación de la lesión,

curetaje del desbridamiento, colocación de injerto óseo de origen bovino, aplicación de plasma rico en factores de crecimiento (PRP) y colocación de membranas de Plasma

Rica en Fibrina (PRF). Enviar la cápsula y el contenido líquido al laboratorio de patología para análisis histopatológico en formol al 10 %.

En el preoperatorio, se indicó interconsulta con especialistas en el área de Endodoncia; la cual indicó realizar el tratamiento de conducto de la pieza 2.1 el cual dio negativo al test de vitalidad pulpar, la interconsulta con el Otorrinolaringólogo; el cual autorizó la realización de la cirugía. Los exámenes de laboratorio no evidenciaron comorbilidades. Una hora antes de la cirugía, se administraron dos comprimidos de dexametasona de 4mg y dos comprimidos de amoxicilina 1g. Anestesia regional para bloqueo, infiltrativa terminal y subperióstica en paladar con articaína al 4% con epinefrina 1:100.000.

Durante la fase operatoria se realizó un colgajo mucoperióstico mediante incisión lineal en mucosa sobre los dientes 1.2 a 2.3, con dos descargas lineales, una mesial y otra distal, levantamiento del colgajo mucoperióstico con cureta de molt n°2 con el fin de exponer la lesión quística. Posterior a la incisión y levantamiento del colgajo se realizó la descompresión del quiste con punción

aspirativa con aguja fina con el fin de reducir la presión del contenido líquido en la cavidad, pudiendo recolectar 3ml de líquido sanguinolento. Posterior a la descompresión mediante la técnica PAAF, se realizó la enucleación desprendiéndolo del hueso con una cureta de Lucas (Imagen 4). Realizada la enucleación total de la lesión observamos la comunicación con el piso de las fosas nasales y la fenestración del paladar que se observaban en la TAC. Se procedió a realizar la limpieza del lecho quirúrgico con suero fisiológico, posterior a la limpieza e irrigación se procedió a humectar el injerto óseo xenogénico Corti-Oss con el propio plasma rico en factores de crecimiento del paciente. Se procedió llenar el lecho quirúrgico con el injerto óseo y aplicación de factor de crecimiento en la periferia del lecho quirúrgico con el fin de estimular células madre y mejorar la cicatrización, posterior a la colocación del injerto óseo el lecho quirúrgico se utilizó Fibrina Rica en Plaquetas (PRF) como cobertura del injerto y con el objetivo de acelerar y mejorar la cicatrización. Para finalizar la fase quirúrgica se realizaron varios puntos de suturas simples. El retiro de los

puntos se realizó a los 8 días postquirúrgico, así también una radiografía periapical de control (Imagen 4-A), el segundo control radiográfico se realizó a los 46 días (Imagen 4-B). El análisis del relleno óseo mediante radiografía reveló el desarrollo progresivo de nuevo tejido óseo y máxima recuperación ósea.

El informe histopatológico describió la presencia de tejido fibroso capsular con tejido de granulación e inflamación aguda purulenta y crónica rica en plasmocitos, hemorragia antigua y reciente.



Imagen 4: Procedimiento Clínico. A: Contenido líquido sanguinolento recolectado por la técnica PAAF. B: Enucleación total del tejido periapical

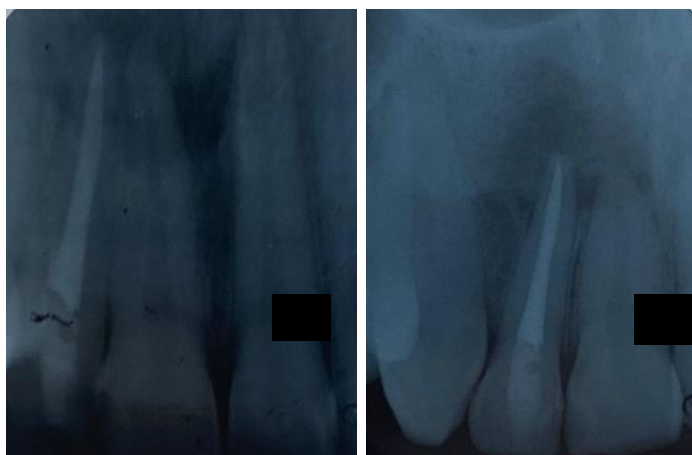


Imagen 5: Procedimiento Clínico. A: Radiografía Periapical de control a los 8 días post quirúrgicos. B: Radiografía Periapical de control a los 46 días posquirúrgicos.

CONCLUSIÓN

La Ingeniería Tisular propone nuevas terapias innovadoras y revolucionarias que implican la regeneración o reemplazo de tejidos u órganos a través de constructos tridimensionales que devuelvan la forma y función. Estas pueden ser a partir de las propias células del paciente en conjunto con biomateriales y biomoléculas o a punto de partida de estructuras exógenas.

Los biomateriales son entonces, un punto fundamental dentro de la regeneración ósea ya que serán los encargados de propiciar y regular un microambiente favorable para desencadenar el proceso de neoformación ósea. En el desarrollo de este trabajo han sido expuestos varios biomateriales capaces de adaptarse a este rol, siendo esencial su correcta manipulación, la conformación de una arquitectura adecuada y la sinergia de las diversas propiedades que estos presentan para así propiciar el proceso de formación de nuevo tejido.

El tratamiento indicado para la resolución del quiste periapical resulta ser controversial, por lo que aún no

hay consenso respecto a la mejor intervención. Por ello, la literatura respalda el uso de múltiples técnicas según su presentación clínica y radiográfica, entre las que se incluye la exéresis quirúrgica como tratamiento más radical y la descompresión, enucleación, marsupialización y el uso de terapias adyuvantes posterior a la enucleación como métodos conservadores.

El caso clínico presentado ilustra la complejidad y el enfoque multidisciplinario requerido para el manejo del Quiste Periapical. La combinación de técnicas quirúrgicas como la implementación la punción aspirativa con aguja fina para la descompresión previo a la enucleación demuestra la importancia de un abordaje integral para lograr resultados óptimos, reducir las tasas de recurrencia de esta lesión potencialmente agresiva y mantener una mirada conservadora en beneficio del paciente.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Curbelo Sofía, Meneses Romina, Pereira-Prado Vanesa, Tapia Gabriel. Regeneración ósea como ejemplo de ingeniería de tejidos en odontología, con énfasis en el desarrollo de andamios. *Odontología* [Internet]. 2020 [citado el 11 de agosto de 2025]; 22(36): 74-86. Disponible en: http://www.scielo.edu.uy/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1688-93392020000300074&lng=es. Publicación electrónica: 1 de diciembre de 2020. <https://doi.org/10.22592/ode2020n36a9>.
2. Martínez Álvarez O, Barone A, Covani U, Fernández Ruíz A, Jiménez Guerra A, Monsalve Guil L et al . Injertos óseos y biomateriales en implantología oral. *Av Odontoestomatol* [Internet]. 2018 Jun [citado 2025 Ago 12] ; 34(3): 111-119. Disponible en: http://scielo.isciii.es/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0213-12852018000300002&lng=es.
3. Corica M. Materiali per la rigenerazione tissutale guidata in implantologia. *Revisione della letteratura [Materials for guided tissue regeneration in implantology. A review of the literature]*. *Minerva Stomatol*. 1998 Sep;47(9):417-24. Italian. PMID: 9835749.
4. García Isabella Medeiros, Arashiro Fabio Nakao, Jardim Ellen Cristina Gaetti, Silva Júlio César Leite da. Enucleación de Quiste Odontogénico con Injerto Óseo. *Internacional J. Odontostomato*. [Internet]. Diciembre de 2019 [consultado el 26 de noviembre de 2024]; 13(4): 433-436. Disponible en: http://www.scielo.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0718381X2019000400433&lng=es. <http://dx.doi.org/10.4067/S0718-381X2019000400433>.
5. Bane SP, Rath NV, Thosar NR, Deulkar PV. Surgical enucleation of radicular cyst in endodontically treated primary mandibular molar. *BMJ Case Rep*. 2022 Mar 24;15(3):e248376. doi: 10.1136/bcr-2021-248376. PMID: 35332010; PMCID: PMC8948376.
6. Bernardi L, Visioli F, Nör C, Rados PV. Radicular Cyst: An Update of the Biological Factors Related to Lining Epithelium. *J Endod*. 2015 Dec;41(12):1951-61. doi: 10.1016/j.joen.2015.08.036. Epub 2015 Oct 24. PMID: 26603778.
7. Cofré-Leiva Camila, Figueroa-Colarte Liberto, López-Nilo Felipe, Pineda-Taladriz Edgardo. Injertos óseos en quistes de mandíbula. Un informe de caso. *Internacional J. Odontostomato*. [Internet]. marzo de 2024 [consultado el 26 de noviembre de 2024]; 18(1): 66-70. Disponible en: http://www.scielo.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0718381X2024000100066&lng=es. <http://dx.doi.org/10.4067/S0718-381X2024000100066>.
8. Romo L, Betancourt Contreras L, Diaz V, Guzmán A. Queratoquiste Odontogénico, revisión de la literatura y serie de casos. : *Odontogenic keratocyst, literature review, and cases series*. *ARS med* [Internet]. 5 de septiembre de 2024 [citado 17 de marzo de 2025];49(3):56-61. Disponible en: <https://www.arsmedica.cl/index.php/MED/article/view/2084>
9. Vega Llauradó A, Ayuso Montero R, Teixidor Olmo I, Salas Enric J, Marí Roig A, & López López J. (2013). Opciones terapéuticas en quistes odontogénicos: Revisión. *Avances en*

- Odontoestomatología 29(2), 81-93.
10. Icaza Latorre G Javier, Chauca Bajaña L, Carpio Cevallos C, Naranjo Gómez AK, Orellana Guerrero D, Suárez Palacios JC et al . Regeneracion osea guiada con plasma rico en plaquetas y xenoinjerto en el sector anterosuperior, a proposito de un caso clinico. Av Odontoestomatol [Internet]. 2024 Set [citado 2024 Nov 27] ; 40(3): 153-157. Disponible em: http://scielo.isciii.es/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0213-12852024000400002&Ing=pt. Epub 11-Nov-2024.
 11. Brancher G Q B, Cavalieri-Pereira L, Pedroso-Oliveira G, Macedo C J O, Altafin L, & Cavalieri-Pereira S. (2020). Removal of Odontogenic Keratocyst in Maxilla Through the Le Fort I Osteotomy. International journal of odontostomatology 14(2), 249-256.
 12. De-Santana-Oliveira I T, Andrade-Pinho J N, Alves-da-Mota-Santana L, Hora-Santos T R, Costa-Gonçalo R I, Napier-de-Souza L, & de-Almeida-Souza L M. (2024). Decompression Associated with Irrigation with Elixir Sanativo® Before Enucleation of Odontogenic Keratocysts: Report of Two Cases. International journal of odontostomatology 18(2), 129-134.
 13. Forteza-López A, Sáez-Alcaide LM, Molinero-Mourelle P, Helm A, de Paz-Hermoso V, Blanco-Jerez L, & López-Quiles J. (2019). Tratamiento del tumor odontogénico queratoquístico: revisión sistemática. Revista Española de Cirugía Oral y Maxilofacial 41(1), 26-32.
 14. Kaczmarzyk, T, Mojsa I, & Stypulkowska J. (2012). A systematic review of the recurrence rate for keratocystic odontogenic tumour in relation to treatment modalities. International journal of oral and maxillofacial surgery, 41(6), 756–767.
-

29 - Matemática aplicada

Puntos racionales de variedades simétricas definidas sobre cuerpos finitos

Autor: Palacios, Miguel Ángel; miguel_anpal@hotmail.com

Orientadoras :Mariana, Pérez; mariana.perez@unahur.edu.ar

Melina, Privitelli; melina.privitelli@unahur.edu.ar

Universidad Nacional de Hurlingham/ Laboratorio de investigación de Geometría y Álgebra
(LIGA)

Resumen

Sea $\overline{\mathbb{F}}_q$ el cuerpo finito de q elementos y $\underline{F}_q$ su clausura algebraica. Dado un sistema de polinomios $f_1, \dots, f_n \in \overline{\mathbb{F}}_q[X_1, \dots, X_r]$, consideramos la variedad afín

$$V := \{x \in \underline{F}_q^r : f_1(x) = \dots = f_n(x) = 0\}.$$

En este trabajo nos enfocamos en variedades afines por polinomios simétricos: sumas de potencias. Nuestro objetivo principal es estudiar propiedades geométricas de dichas variedades ya que esto resulta fundamental para estimar la cantidad de puntos racionales (con coordenadas en $\mathbb{F}_q$) de las mismas.

Nuestro interés en este tipo de puntos radica en sus diversas aplicaciones a problemas de diferentes áreas de la matemática, como por ejemplo, la clasificación de *deep holes* en el código de *Reed Solomon*, el estudio de las *Almost Perfect Nonlinear Functions* en criptografía y problemas combinatorios sobre cuerpos finitos.

Palabras clave: Cuerpos Finitos, Puntos Racionales, Variedades algebraicas, Polinomios Sumas de Potencias.

Introducción

La búsqueda de soluciones racionales de sistemas de ecuaciones polinomiales

sobre cuerpos finitos es un problema clásico, con importantes aplicaciones en criptografía, combinatoria, teoría de códigos, entre otras. Una dificultad con la búsqueda de este tipo de soluciones es que no puede realizarse de manera eficiente, dado que se trata de un problema NP-completo. Como consecuencia, resulta indispensable disponer de estimaciones y

resultados que garanticen la existencia de este tipo de soluciones.

Diversos problemas de teoría de códigos, criptografía y combinatoria requieren el estudio del conjunto de puntos racionales de variedades definidas sobre el cuerpo finito $\bar{F}_q$ sobre el cual actúa el grupo simétrico de permutaciones de las coordenadas. En teoría de códigos, por ejemplo, los *deep holes* en el código Reed–Solomon estándar sobre $\bar{F}_q$ pueden expresarse en términos del conjunto de ceros, con coeficientes en $\bar{F}_q$, de ciertos polinomios simétricos asociados al código. En criptografía, la caracterización de monomios que definen un polinomio casi perfectamente no lineal o un mapeo diferencialmente uniforme puede reducirse a estimar el número de ceros racionales de algunos polinomios simétricos. En combinatoria sobre

cuerpos finitos, problemas tales como estimar el promedio de los cardinales de los conjuntos de valores de polinomios univariados o estudiar la distribución de patrones de factorización de familias de polinomios univariados con coeficientes en $\bar{F}_q$, pueden expresarse en términos del número de soluciones racionales de polinomios simétricos definidos sobre $\bar{F}_q$. Sea $F_q[X_1, \dots, X_n]$ el anillo de polinomios en las indeterminadas $X_1, \dots, X_n$. Existen

tres clases destacadas de polinomios simétricos.

- **Polinomios simétricos suma de potencias:** para $k=0, \dots, n$, definimos $p_k \in F_q[X_1, \dots, X_n]$ el k -ésimo polinomio simétrico suma de potencias es:

$$p_k(X_1, X_2, \dots, X_n) = X_1^k + X_2^k + \dots + X_n^k.$$

Con $k \geq 1$, $p_0 = 1$.

Ejemplos

- Si $k=2$ y $n=3$, obtenemos:

$$p_2(X_1, X_2, X_3) = X_1^2 + X_2^2 + X_3^2.$$

- Si $k=3$ y $n=4$, obtenemos:

$$p_3(X_1, X_2, X_3, X_4) = X_1^3 + X_2^3 + X_3^3 + X_4^3.$$

- **Polinomios simétricos**

elementales: para $k=0, \dots, n$, definimos $e_k \in F_q[X_1, \dots, X_n]$, el k -ésimo polinomio simétrico elemental:

$$e_k(X_1, X_2, \dots, X_n) = \sum_{1 \leq i_1 < \dots < i_k \leq n} X_{i_1} \dots X_{i_k},$$

Con $k \geq 1$, y la convención $e_0 = 1$.

Ejemplos

- Si $k=2$ y $n=3$, obtenemos

$$e_2(X_1, X_2, X_3) = X_1 X_2 + X_2 X_3 + X_1 X_3.$$

- Si $k=2$ y $n=4$, obtenemos

$$e_2(X_1, X_2, X_3, X_4) = X_1 X_2 + X_1 X_3 + X_1 X_4 + X_2 X_3 + X_2 X_4 + X_3 X_4.$$

- **Polinomios simétricos completos homogéneos:** para $k=0, \dots, n$, definimos $h_k \in F_q[X_1, \dots, X_n]$, el Sea

$F_q[X_1, \dots, X_n]$ el anillo de polinomios en las indeterminadas $X_1, \dots, X_n$. Existen tres

clases destacadas de polinomios simétricos.

• **Polinomios simétricos suma de potencias:** para $k=0, \dots, n$, definimos $p_k \in F_q[X_1, \dots, X_n]$ el k -ésimo polinomio simétrico suma de potencias es:

$$p_k(X_1, X_2, \dots, X_n) = X_1^k + X_2^k + \dots + X_n^k.$$

Con $k \geq 1$, $p_0 = 1$.

Ejemplos

- Si $k=2$ y $n=3$, obtenemos:

$$p_2(X_1, X_2, X_3) = X_1^2 + X_2^2 + X_3^2.$$

- Si $k=3$ y $n=4$, obtenemos:

$$p_3(X_1, X_2, X_3, X_4) = X_1^3 + X_2^3 + X_3^3 + X_4^3.$$

- **Polinomios simétricos**

elementales: para $k=0, \dots, n$, definimos $e_k \in F_q[X_1, \dots, X_n]$,

el k -ésimo polinomio simétrico elemental:

$$e_k(X_1, X_2, \dots, X_n) = \sum_{1 \leq i_1 < \dots < i_k \leq n} X_{i_1} \dots X_{i_k},$$

Con $k \geq 1$, y la convención $e_0 = 1$.

Ejemplos

- Si $k=2$ y $n=3$, obtenemos

$$e_2(X_1, X_2, X_3) = X_1 X_2 + X_2 X_3 + X_1 X_3.$$

- Si $k=2$ y $n=4$, obtenemos

$$e_2(X_1, X_2, X_3, X_4) = X_1 X_2 + X_1 X_3 + X_1 X_4 + X_2 X_3 + X_2 X_4 + X_3 X_4.$$

- **Polinomios simétricos completos homogéneos:** para $k=0, \dots, n$, definimos $h_k \in F_q[X_1, \dots, X_n]$, el k -ésimo polinomio simétrico completo homogéneo:

$$h_k(X_1, X_2, \dots, X_n) = \sum_{1 \leq i_1 \leq \dots \leq i_k \leq n} X_{i_1} \dots X_{i_k}$$

Con $k \geq 1$ y $h_0 = 1$.

Ejemplo

- Si $k=2$ y $n=3$, obtenemos

$$h_2(X_1, X_2, X_3) = X_1^2 + X_2^2 + X_3^2 + X_1 X_2 + X_1 X_3 + X_2 X_3$$

La primera clase ha sido extensamente estudiada en diversos trabajos [1], [2], [3],

[4], [5] o [6]. En cambio, se conocen pocos resultados en relación con la segunda y la tercera clase.

En este trabajo estudiaremos propiedades geométricas de las variedades sumas de potencias. Este estudio resulta clave para poder estimar la cantidad de puntos racionales de las mismas.

Objetivos

Dada V , una variedad definida por polinomios sumas de potencias, nuestros objetivos son probar las siguientes propiedades:

- V es una intersección completa.
- V es una variedad normal.
- Obtener una cota óptima para la dimensión del lugar singular de dicha variedad.

Materiales y Métodos

El desarrollo de este trabajo se inició con un análisis exhaustivo de la literatura especializada, que incluyó artículos científicos, tesis doctorales y textos de referencia en geometría algebraica, teoría de cuerpos finitos y polinomios simétricos. Durante varios meses, se llevaron a cabo reuniones periódicas con el equipo de investigación LIGA (Laboratorio de Investigación en Geometría Algebraica), en las cuales se discutieron conceptos, se revisaron resultados previos y se

analizaron con detalle problemas abiertos relacionados a este tipo de variedades.

En esta etapa preliminar se realizaron simulaciones computacionales en cuerpos finitos de tamaño pequeño para explorar patrones y formular conjeturas iniciales, lo que permitió orientar las demostraciones formales. Para ello, se emplearon herramientas de software libre como SageMath y GeoGebra, que facilitaron tanto la verificación de casos particulares como la visualización de configuraciones relacionadas con los sistemas estudiados. Con estas bases, se avanzó en la formulación de conjeturas y en la construcción de las pruebas matemáticas que se presentarán en este trabajo

Resultados y Discusión

Definiciones preliminares

En este apartado, recopilamos los conceptos básicos de la geometría algebraica necesarios para nuestro estudio (por ver ejemplo [10]).

Sea K un cuerpo. Denotamos por A_K^n al espacio afín de dimensión n definido sobre K . Este resulta ser un espacio topológico con la topología de Zariski

sobre K , según la cual los cerrados son los conjuntos de ceros comunes de polinomios en $K[X_1, \dots, X_n]$. Vamos a notar

como A^n al espacio afín definido sobre $\underline{K}$, la clausura algebraica sobre K .

Definición 1

Un subconjunto $V \subset A^n$ es una K -variedad afín si es el conjunto de

ceros comunes en A^n de una familia de polinomios $f_1, \dots, f_m \in K[X_1, \dots, X_n]$.

Sea V una K -variedad en A^n . Denotamos por $I(V)$ al ideal de la variedad, es decir, el conjunto de polinomios en $K[X_1, \dots, X_n]$ que se anulan en todos los puntos de V . Se tiene que $I(V)$ es un ideal radical.

Definición 2

Sea K un cuerpo, $\underline{K}$ su clausura algebraica y V una K -variedad. Entonces:

I) V se dice irreducible si no puede escribirse como unión de K -variedades propias.

II) V se dice absolutamente irreducible si es irreducible como $\underline{K}$ -variedad.

Sea $V \subset A^n$ una K -variedad afín, sea $I(V) \subset K[X_1, \dots, X_n]$ el ideal de V y $x \in V$. La *dimensión* $\dim_x V$ de V en x es el máximo de la dimensión de las componentes K -irreducibles de V que contienen a x . Si $I(V) = (f_1, \dots, f_r)$,

entonces el *espacio tangente* $T_x V$ de V en x se define como el núcleo de la matriz Jacobiana $\left(\frac{\partial f_i}{\partial X_j} \right)_{1 \leq i \leq r, 1 \leq j \leq n} (x)$ de $f_1, \dots, f_r$ con respecto a las variables $X_1, \dots, X_n$ en x . Se tiene la desigualdad:

$$\dim_x V \leq \dim T_x V$$

Un punto x se dice regular si $\dim_x V = \dim T_x V$. En caso que $\dim_x V < \dim T_x V$, decimos que x es un punto singular de V . El conjunto de puntos singulares de V se denomina lugar singular de V y lo notamos Σ ; se tiene que Σ es una K -subvariedad cerrada de V . Una K -variedad se dice no singular si el conjunto de puntos singulares es vacío.

Definición 3

Sea V una K -variedad de dimensión r .

I) Decimos que V es una intersección completa conjuntista si V es la intersección de $n-r$ -hipersuperficies.

II) Decimos que V es una intersección completa si $I(V)$ puede ser generado por $n-r$ polinomios en $K[X_1, \dots, X_n]$.

Cada intersección completa resulta definida por polinomios que forman una sucesión regular.

Definición 4

Sean $f_1, \dots, f_r \in K[X_1, \dots, X_n]$. Decimos que $f_1, \dots, f_r$ forman una sucesión regular si f_1 no es el polinomio cero y cada f_i no es divisor de cero en el anillo $K[X_1, \dots, X_n]$ para $2 \leq i \leq r$.

Sea V una K -variedad irreducible. Se define el grado $\deg(V)$ de V como el número máximo de puntos en la intersección de V con una variedad lineal L de codimensión $\dim V$ para la cual dicha intersección es finita. Más generalmente, si $V = V_1 \cup V_2 \cup \dots \cup V_r$ es la descomposición de V en K -irreducibles, definimos el grado de V como

$$\deg V = \sum_{i=1}^r \deg V_i.$$

Variedades simétricas sumas de potencia

Sean $k, m, d_1, \dots, d_m$ enteros positivos tales que $2 \leq m \leq k$ y $1 \leq d_1 < d_2 < \dots < d_m$. Suponemos que $\text{char}(\bar{F}_q) = p$ no divide a d_i para $1 \leq i \leq m$.

Sea $\bar{F}_q$ el cuerpo finito de q elementos. Consideramos las variables $X_1, X_2, \dots, X_k$ y el anillo de polinomios $\bar{F}_q[X_1, X_2, \dots, X_k]$. Definimos los polinomios: $f_j = X_1^{d_j} + X_2^{d_j} + \dots + X_k^{d_j}$, $1 \leq j \leq m$, y la variedad afín sobre $\bar{F}_q$ dada por $V = V(f_1, \dots, f_m) \subset A^k$. A estas variedades las denominamos variedades suma de potencias.

En este trabajo se discutirá únicamente el caso en el que los exponentes son consecutivos salvo por uno, es decir, toda diferencia $d_{j+1} - d_j = 1$ excepto para un valor de j donde dicha diferencia será igual a dos. Más concretamente asumimos que los polinomios son $p_{d_1}, \dots, p_{d_{l-1}}, p_{d_{l+1}}, \dots, p_{d_m}$, con $l = 1, \dots, m$.

Para estudiar la dimensión del lugar singular de V , necesitamos considerar el siguiente conjunto:

$$J = \{x \in V / \text{rank}\left(\frac{\partial f}{\partial X}\right)_{\check{x}} < m\} \quad (1)$$

Donde $\frac{\partial f}{\partial X}$ es la matriz Jacobiana de $m \times k$ de $f_1, f_2, \dots, f_m$ respecto a $X_1, X_2, \dots, X_k$.

Utilizaremos el siguiente resultado clásico sobre el determinante de las matrices de Vandermonde Generalizadas (ver, [7]).

Sea A una matriz de $n \times n$:

$$A = \begin{pmatrix} 1 & 1 & \dots & 1 \\ x_1 & x_2 & \dots & x_n \\ x_1^2 & x_2^2 & \dots & x_n^2 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ x_1^{s-1} & x_2^{s-1} & \dots & x_n^{s-1} \\ x_1^{s+1} & x_2^{s+1} & \dots & x_n^{s+1} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ x_1^n & x_2^n & \dots & x_n^n \end{pmatrix}$$

$$\det(A) = e_{n-s}(x_1, \dots, x_n) \text{VDM}(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (2)$$

Teorema 1

Sea J definido en (1). Tomamos $x \in J$ con i coordenadas nulas. Si $k - i \geq m + 1$ entonces cualquier selección de $m + 1$ coordenadas no nulas contiene al menos dos coordenadas iguales.

Demostración

Sea $x \in J$ con i coordenadas nulas. Sin pérdida de generalidad, asumimos que $x_k = \dots = x_{k-i+1} = 0$. Escogemos un

subconjunto de $m+1$ elementos del conjunto $\{x_1, \dots, x_{k-i}\}$, es decir, $\{x_{\alpha_1}, \dots, x_{\alpha_{m+1}}\} \subset \{x_1, \dots, x_{k-i}\}$. Asumimos que todos los elementos de $\{x_{\alpha_1}, \dots, x_{\alpha_{m+1}}\}$ son distintos.

Como $x \in J$, todos los menores de tamaño de $m \times m$ de $\left(\frac{\partial f}{\partial X}\right) \dot{c}_x$ es cero. En particular tenemos que:

$$M(x_{\alpha_1}, \dots, x_{\alpha_m}) = \begin{vmatrix} d_1 x_{\alpha_1}^{d_1-1} & \dots & d_1 x_{\alpha_m}^{d_1-1} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ (d_1 + l) x_{\alpha_1}^{d_1+l-1} & \dots & (d_1 + l) x_{\alpha_m}^{d_1+l-1} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ (d_1 + m) x_{\alpha_1}^{d_1+m-1} & \dots & (d_1 + m) x_{\alpha_m}^{d_1+m-1} \end{vmatrix} = 0$$

Aplicando propiedades de los determinantes, podemos expresar a $M(x_{\alpha_1}, \dots, x_{\alpha_m})$ de la siguiente manera:

Como todas los exponentes y coordenadas que están multiplicando al determinante son no nulos, necesariamente el determinante debe ser cero. Aplicando el (2), obtenemos:

$$VDM(x_{\alpha_1}, \dots, x_{\alpha_m}) e_{m-l}(x_{\alpha_1}, \dots, x_{\alpha_m}) = 0$$

Como, $VDM(x_{\alpha_1}, \dots, x_{\alpha_m}) \neq 0$. Entonces $e_{m-l}(x_{\alpha_1}, \dots, x_{\alpha_m}) = 0$.

Por otro lado tenemos que $M(x_{\alpha_1}, \dots, x_{\alpha_{m-1}}, x_{\alpha_{m+1}}) = 0$ y haciendo un razonamiento análogo al caso anterior, se obtiene que $e_{m-l}(x_{\alpha_1}, \dots, x_{\alpha_{m+1}}) = 0$. Ambos polinomios simétricos elementales pueden ser expresados de la siguiente forma:

$$e_{m-l}(x_{\alpha_1}, \dots, x_{\alpha_m}) = e_{m-l}(x_{\alpha_1}, \dots, x_{\alpha_{m-1}}) + x_{\alpha_m} e_{m-l-1}(x_{\alpha_1}, \dots, x_{\alpha_{m-1}})$$

$$e_{m-l}(x_{\alpha_1}, \dots, x_{\alpha_{m-1}}, x_{\alpha_{m+1}}) = e_{m-l}(x_{\alpha_1}, \dots, x_{\alpha_{m-1}}) + x_{\alpha_{m+1}} e_{m-l-1}(x_{\alpha_1}, \dots, x_{\alpha_{m-1}})$$

Restando ambas expresiones, se obtiene:

$$0 = (x_{\alpha_m} - x_{\alpha_{m+1}}) e_{m-l-1}(x_{\alpha_1}, \dots, x_{\alpha_{m-1}})$$

Como partimos de la suposición de que $\{x_{\alpha_1}, \dots, x_{\alpha_{m+1}}\}$ tiene elementos distintos entre sí, entonces $x_{\alpha_m} - x_{\alpha_{m+1}} \neq 0$. Así, $e_{m-l-1}(x_{\alpha_1}, \dots, x_{\alpha_{m-1}}) = 0$. Observemos que de ser así, reemplazando en la igualdad (A) obtenemos que:

$$e_{m-l}(x_{\alpha_1}, \dots, x_{\alpha_{m-1}}) = 0 \quad (3)$$

Podemos plantear el mismo razonamiento con los siguientes menores, $M(x_{\alpha_1}, \dots, x_{\alpha_{m-2}}, x_{\alpha}, x_{\alpha_{m+1}})$ y

$M(x_{\alpha_1}, \dots, x_{\alpha_{m-2}}, x_{\alpha}, x_{\alpha_{m-1}})$. Haciendo un planteo similar al caso anterior, llegamos a que:

$$M(x_{\alpha_1}, \dots, x_{\alpha_{m-2}}, x_{\alpha}, x_{\alpha_{m+1}}) = 0 \Rightarrow e_{m-l}(x_{\alpha_1}, \dots, x_{\alpha_{m-2}}, x_{\alpha}, x_{\alpha_{m+1}}) = 0 \quad (4)$$

$$M(x_{\alpha_1}, \dots, x_{\alpha_{m-2}}, x_{\alpha}, x_{\alpha_{m-1}}) = 0 \Rightarrow e_{m-l}(x_{\alpha_1}, \dots, x_{\alpha_{m-2}}, x_{\alpha}, x_{\alpha_{m-1}}) = 0 \quad (5)$$

Restando (5) con (4) y haciendo el mismo procedimiento anterior, tenemos que:

$$e_{m-l}(x_{\alpha_1}, \dots, x_{\alpha_{m-2}}, x_{\alpha}) = 0 \quad (6)$$

De (3) y (6), tenemos que:

$$e_{m-l}(x_{\alpha_1}, \dots, x_{\alpha_{m-1}}) = e_{m-l}(x_{\alpha_1}, \dots, x_{\alpha_{m-2}}) + x_{\alpha_{m-1}} e_{m-l-1}(x_{\alpha_1}, \dots, x_{\alpha_{m-2}}) = 0$$

$$e_{m-l}(x_{\alpha_1}, \dots, x_{\alpha_{m-2}}, x_{\alpha_m}) = e_{m-l}(x_{\alpha_1}, \dots, x_{\alpha_{m-2}}) + x_{\alpha_m} e_{m-l-1}(x_{\alpha_1}, \dots, x_{\alpha_{m-2}}) = 0$$

Restando y usando el mismo razonamiento anterior tenemos que $e_{m-l}(x_{\alpha_1}, \dots, x_{\alpha_{m-2}}) = 0$. Siguiendo este mismo procedimiento de

manera inductiva, tenemos que $e_{m-1}(x_{\alpha_1}, \dots, x_{m-1}) = x_{\alpha_1} \cdots x_{m-1} = 0$. Lo cual es absurdo, ya que todas las coordenadas son distintas de cero. Este absurdo proviene de suponer que las coordenadas son todas distintas entre sí. Por lo tanto, podemos decir que al menos habrá dos coordenadas iguales.

Teorema 2

La dimensión del conjunto J es a lo sumo $m-1$.

Demostración

Recordemos que:

$J = \{x \in V / \text{rank}(\frac{\partial f}{\partial X})_x < m\} = \bigcup_{i=0}^m C_i$, donde C_i es el conjunto de los puntos de J tales que tienen i coordenadas nulas.

Sea $x \in C_i$, supongamos que tiene i coordenadas nulas. Sin pérdida de generalidad, asumimos que:

$$x_k = \cdots = x_{k-i+1} = 0$$

Si $k-i > m+1$, por el teorema 1, tenemos que al menos dos coordenadas del conjunto $\{x_1, \dots, x_{m+1}\}$ son iguales. Sean

$$x_{\alpha_1} = x_{\alpha_2}, \quad \text{con} \quad \alpha_1 \neq \alpha_2 \quad \text{y} \quad x_{\alpha_1}, x_{\alpha_2} \in \{x_1, \dots, x_{m+1}\}.$$

Ahora consideremos el conjunto $\{x_1, \dots, x_{m+2}\} \setminus \{x_{\alpha_1}\}$. Por el mismo argumento anterior, podemos decir que

$$\text{existen } x_{\alpha_3} = x_{\alpha_4}, \quad \text{con} \quad \alpha_3 \neq \alpha_4 \quad \text{y} \quad x_{\alpha_3}, x_{\alpha_4} \in \{x_1, \dots, x_{m+2}\}.$$

Iterando este razonamiento, obtenemos que

$$x_{\alpha_{2(k-i-m)-1}} = x_{\alpha_{2(k-i-m)}}, \quad \text{con} \quad \alpha_{2(k-i-m)-1} \neq \alpha_{2(k-i-m)}$$

$$\text{y} \quad x_{\alpha_{2(k-i-m)-1}}, x_{\alpha_{2(k-i-m)}} \in \{x_1, \dots, x_{k-i}\} \setminus \{x_{\alpha_1}, x_{\alpha_2}, \dots, x_{\alpha_{2(k-i-m)-1}}\}.$$

Así, cada C_i está contenido en una unión finita de variedades lineales afín definidas por $V_{\alpha_1, \dots, \alpha_{k-m}}$ definidas por i ecuaciones de la forma $X_{\alpha_j} = 0$ con $k-i+1 \leq j \leq k$ y $k-i-m$ ecuaciones que corresponden a igualadas entre sí. Eligiendo un orden monomial para el cual

$$X_l > X_{\alpha_{k-m}} > \cdots > X_{\alpha_1}, \quad \text{con}$$

$l \notin \{\alpha_1, \dots, \alpha_{k-m}\}$, con este orden monomial las ecuaciones mencionadas anteriormente junto con una ecuación cualquiera del sistema forman una sucesión regular. Por lo tanto la variedad V_i está definida por $i + (k-i-m) + 1 = k - m + 1$ ecuaciones cuyos monomios principales son coprimos dos a dos. Por lo tanto cada V_i tiene dimensión a lo sumo $m-1$.

Si $k-i \geq m-1$, entonces C_i está contenido en una unión de variedades lineales dadas por las ecuaciones $X_{i-k+1} = \cdots = X_K = 0$, así deducimos que C_i que tiene dimensión a lo sumo $m-1$.

Si pedimos que $3 \leq m \leq \frac{k}{2}$ y aplicamos el

Teorema 18.15 de Eisenbud [9], podemos probar que:

- Codimensión del lugar singular de V es al menos 2.
- El ideal definido por los polinomios $p_{d_1}, \dots, p_{d_{i-1}}, p_{d_{i+1}}, \dots, p_{d_m}$ es radical.
- De estas dos propiedades se puede deducir que V es una intersección completa normal de dimensión $k - m$.

Conclusiones

En este trabajo se ha abordado el estudio de un caso particular de variedades

definidas por polinomios suma de potencias sobre cuerpos finitos, bajo condiciones específicas sobre los exponentes. Aunque el alcance estuvo limitado a una configuración muy concreta, exponentes consecutivos con un sólo “salto”, el análisis permitió desarrollar y afinar técnicas que resultan potencialmente aplicables a contextos más generales.

El proceso de trabajo, que combinó resultados conocidos de geometría algebraica con estrategias específicas para estimar la dimensión del lugar singular, ha servido como banco de pruebas para métodos que podrían extenderse a

sistemas con más ecuaciones, diferentes patrones de exponentes o condiciones menos restrictivas.

En este sentido, los resultados obtenidos constituyen un primer paso hacia una comprensión más amplia de la interacción entre la estructura simétrica de estos sistemas y la distribución de sus puntos racionales, abriendo la puerta a futuras investigaciones que busquen generalizar los teoremas presentados a versiones más completas del *Subset Sum Problem*.

Referencias Bibliográficas

- [1] Cafure, A., Matera, G., & Privitelli, M. (2012). Singularities of symmetric hypersurfaces and Reed-Solomon codes. *Advances in Mathematics of Communications*, 6(1), 69–94.
- [2] Cesaratto, E., Matera, G., & Pérez, M. (2017). The distribution of factorization patterns on linear families of polynomials over a finite field. *Combinatorica*, 37(5), 805–836.
- [3] Cesaratto, E., Matera, G., Pérez, M., & Privitelli, M. (2014). On the value set of small families of polynomials over a finite field. I. *Journal of Combinatorial Theory, Series A*, 124, 203–227.
- [4] Gimenez, N., Matera, M., Pérez, M., &

Privitelli, M. (2023). Smooth symmetric systems over a finite field and applications. arXiv. <https://arxiv.org/abs/2312.09477>

[5]Matera, G., Pérez, M., & Privitelli, M. (2014). On the value set of small families of polynomials over a finite field. II. Acta Arithmetica, 165(2), 141–179.

[6]Matera, G., Pérez, M., & Privitelli, M. (2020). Factorization patterns on nonlinear families of univariate polynomials over a finite field. Journal of Algebraic Combinatorics, 1–51.

[7]Faddieev, D., & Sominski, I. (1971). Problemas de álgebra superior. Moscú: Editorial MIR.

[8]Cox, D., Little, J., & O'Shea, D. (2015).

Ideals, varieties, and algorithms (4.^a ed.). Springer.

conocimientos. A Francisco, por ser un compañero de estudio siempre dispuesto a una tarde de trabajo conjunto.

[9]Eisenbud, D. (1995). *Commutative algebra with a view toward algebraic geometry* (Vol. 150). New York, NY: Springer.

[10]Shafarevich, I. R. (1994). *Basic algebraic geometry: Varieties in projective space*. Berlin, Heidelberg, New York: Springer.

Agradecimientos

Quiero agradecer a la Universidad Nacional de Hurlingham por brindarme la oportunidad de formarme como profesional y continuar acompañándome

en mi labor como docente. A los miembros del LIGA, y en especial a Mariana y Melina, por su infinita paciencia y generosidad al compartir sus.

ESTUDIO Y EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LA TEMPERATURA DE ENVEJECIDO DE PIEZAS PARA LA INDUSTRIA SANITARIA FABRICADAS MEDIANTE SELECTIVE LASER MELTING EN ACERO MARAGING C300

Autora: Chiogna, Daniela; daniela.chiogna@unahur.edu.ar

Orientadora: Duran, Mercedes; mercedes.duran@unahur.edu.ar

Universidad Nacional de Hurlingham / Instituto de tecnología e ingeniería

Resumen

La fabricación aditiva (MA) ha crecido significativamente en componentes metálicos. La fusión selectiva por láser (SLM) es una técnica clave que funde polvo capa por capa. El proceso fue aplicado en la industria de la grifería para conectores de mangueras siendo de gran interés metalúrgico. El objetivo es caracterizar piezas de Acero Maraging C300 (MA-300) fabricadas por SLM, determinando la influencia de la temperatura de envejecimiento en su dureza y analizando la porosidad y morfología de los poros.

Los MA-300 son vitales para aplicaciones críticas por su soldabilidad, tenacidad y ultra alta resistencia. Envejecen a 480/490 °C por 6 horas, generando compuestos intermetálicos como Ni₃Mo y Ni₃Ti, que les otorgan su resistencia. Comprender la influencia de los parámetros de impresión en la formación y morfología de poros es crucial para optimizar el proceso y mejorar propiedades.

Se utilizó polvo EOS MaragingSteel MS1 en una máquina EOS M400-4. Las muestras se analizaron con micrografía óptica, SEM, rugosidad (RA y RZ) y dureza Vickers (HV). Los tratamientos de envejecimiento fueron a 480 °C, 520 °C, 560 °C (3 horas) y 490 °C (6 horas). Las piezas "As Built" mostraron 330 HV y microdefectos. Post-tratamiento, hubo un aumento significativo de dureza (552.7 HV a 490 °C, 6h), atribuido a la precipitación de fases (Ni₃Mo, Ni₃Ti, Fe₂Mo) y formación de austenita revertida. Temperaturas muy altas (560 °C) redujeron la dureza por excesiva austenita. La microestructura analizada es martensita y granos columnares.

Esta investigación avanza el conocimiento de SLM y el material, siendo una inversión estratégica para industrias de alta calidad. Abre camino a la adopción de la tecnología en sectores como aeronáutica, automoción, energía y medicina.

Palabras clave: Fabricación aditiva, Fusión selectiva por láser, Acero Maraging.

Introducción

La fabricación tradicional se basa en dos métodos: formativa (transformación de material) y sustractiva (eliminación de material). Actualmente, vivimos una Industria 4.0 con avances tecnológicos (TICs, automatización, procesamiento de datos, láser, pulvimetalurgia, modelado 3D) que impulsan un salto cualitativo.[1]

Este proceso de producción que crea objetos 3D mediante la superposición de capas se denomina fabricación aditiva (MA). Un aspecto crítico en MA es el ciclo de calentamiento y enfriamiento rápido, que puede generar fases metaestables, suprimidas o sobresaturadas, microestructuras intrincadas y tensiones residuales, afectando las propiedades mecánicas finales. [1-3]

La ASTM F 2792 [4] estandariza la MA, describiendo siete categorías de procesos: inyección de aglomerante, extrusión de material, inyección de material, fusión de cama de polvo (PBF), deposición directa de energía (DED), fotopolimerización y laminación de hojas. Dentro de PBF, la fusión selectiva por láser (SLM) y la sinterización directa de metales por láser (DMLS) son técnicas prominentes para metales.

Aunque comparten similitudes, SLM funde completamente el polvo metálico a mayor temperatura, resultando en piezas de mayor densidad y mejores propiedades mecánicas. DMLS, en contraste, solo sinteriza las partículas, usando aleaciones. SLM es también más eficiente en el consumo de material y permite trabajar económicamente con metales preciosos, algo inviable con DMLS.[5]

Objetivos

Partiendo de la premisa de que la tecnología de fusión selectiva por láser (SLM) —por sus siglas en inglés: Selective Laser Melting— es de gran interés para la industria metalúrgica, tanto en el estudio y análisis del comportamiento de piezas a nivel de laboratorio como en servicio, así como en la producción industrial de componentes metálicos, este trabajo se propone profundizar en el estudio del proceso y en la caracterización de piezas de Acero Maraging fabricadas mediante SLM. Adicionalmente, se busca determinar la influencia de la temperatura en la dureza del material y si existe un efecto de la temperatura de envejecido en la porosidad.

Materiales y métodos

Las muestras, solicitadas por una empresa de Griferías en Argentina a Prodintec (centro tecnológico de Asturias, España), se obtuvieron mediante una máquina de sinterización láser EOS M400-4. El proceso utilizó polvo EOS Maraging Steel MS1 en posición vertical, con un diámetro de 10mm y 55mm de longitud (Fig.1) en atmósfera de nitrógeno. Se empleó el software EOSPRINT v. 1.6 y editores de parámetros MS1.[6]



Figura 1: Fotografía de probeta EOS MS1

La composición química nominal del polvo (Fig 1) es de porcentaje en peso de: Al (0.05 - 0.15) C ($\leq$ 0.03) Cr, Cu ($\leq$ 0.5) Co (8.5 - 9.5) Fe (balanceado) Mn, Si ($\leq$ 0.1) Ni (17 - 19) Mo (4.5 - 5.2) P, S ($\leq$ 0.01) Ti (0.6 - 0.8). El polvo tiene un tamaño de partícula mayor a 63 μ m (medido según norma ASTM B214) y una forma aproximadamente esférica

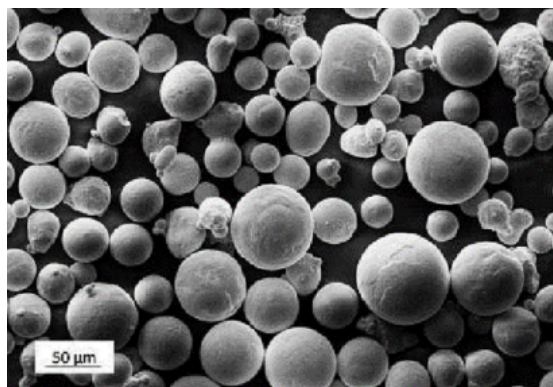


Figura 2: Morfología de polvo MS 1

La probeta se preparó realizando varios cortes con sierra metalúrgica para obtener secciones transversales y longitudinales. Luego, se incluyeron los cortes de la muestra en baquelita (Fig.3). Después, se llevó a cabo un pulido grueso y fino hasta alcanzar una terminación superficial de 5 μ m con alúmina.

Para revelar la microestructura, se aplicó un ataque químico con la solución "Fry's modificado", específica para aceros (compuesta por 50 ml de HCl, 1g de CuCl₂, 25 ml de HNO₃ y 150 ml de agua destilada).

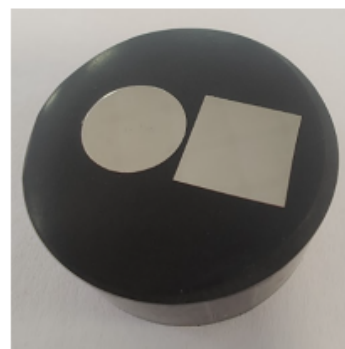


Figura 3: Probeta incluida con corte transversal y longitudinal

La observación de la microestructura se realizó con un microscopio óptico IMS-300 y para una caracterización más profunda, se utilizó un microscopio electrónico de barrido (SEM por sus siglas en inglés de scanning electron microscope).

Para comprender y especificar la calidad de una superficie en aplicaciones de fabricación y diseño se consideraron la medición de la rugosidad media aritmética (RA), y la rugosidad total (RZ).

La dureza Vickers (HV 1) fue realizada en referencia a lo indicado en la norma ASTM E384 e ISO 6507, con equipos del laboratorio de metalurgia de UNAHUR, bajo los parámetros de: Una fuerza de 1 kgf, y un tiempo de carga de 10 segundos, con microdurómetro Vickers MHVD1000AP.

Los tratamientos térmicos se llevaron a cabo en el laboratorio de metalurgia de UNAHUR con un horno eléctrico tipo mufla Tecnodalvo TDH M2. La cámara del horno está recubierta con placas refractarias de alta alúmina y con aislamiento de mantas cerámicas.

Los diferentes tratamientos térmicos se implementan con el objetivo de mejorar u optimizar el comportamiento de la pieza en servicio. Estos tratamientos buscan generar una estructura martensítica y aumentar la dureza mediante la precipitación de elementos intermetálicos.

Si bien el tratamiento de endurecimiento por envejecimiento a 480/490 °C durante 6 horas es el más utilizado, es de interés conocer la ventana de temperaturas en la que se produce el aumento de dureza y su límite[7]. En este trabajo, se optó por analizar la ventana de temperaturas entre 480 °C, 520 °C y 560 °C durante 3 horas. Esta reducción del tiempo de tratamiento es un factor importante para la optimización del proceso.

Resultados y discusiones

Resultados y discusiones de pieza sin tratamiento térmico

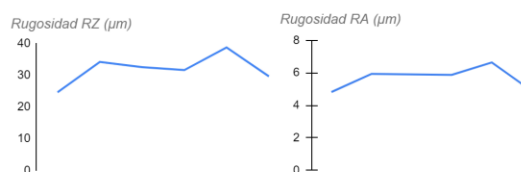


Gráfico 1: Mediciones de Rugosidad en μm

En el gráfico 1 se observa las medidas de rugosidad superficial tomando 6 medidas distribuidas a lo largo de la probeta (longitudinal) las cuales como se muestran dejan un promedio de RA: $5 (\pm 0.5)$ y de RZ: $31 (\pm 0.5)$

En la macrografía de la Fig. 3 se puede apreciar la morfología característica de los cordones generados por la impresión del polvo sin la presencia de defectos macroscópicos.

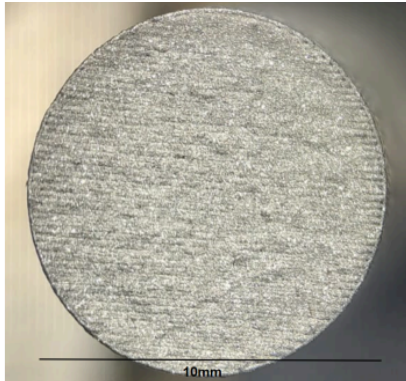


Figura 4: Macrografía de pieza realizada con SLM

En cuanto a las micrografías de las Fig. 4-6 se observan diferentes zonas de depósito de material con distintas orientaciones, morfologías y tamaños de grano. Diferenciándose la microestructura formada por martensita fina.

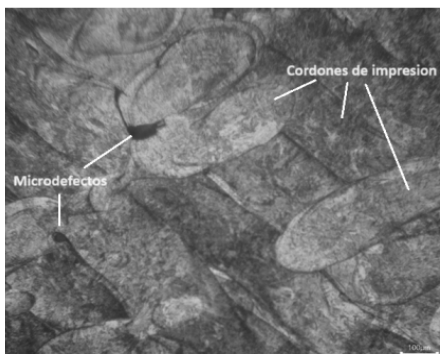


Figura 5: Micrografía Longitudinal x200 con observación de microdefectos (porosidad)

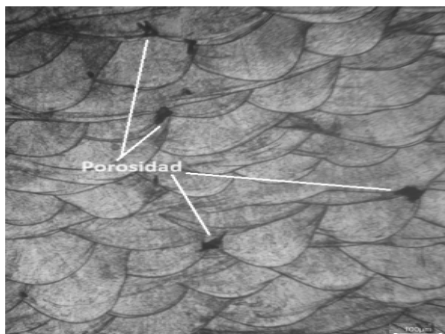


Figura 6: Micrografía transversal x200 con observación de microdefectos (porosidad)

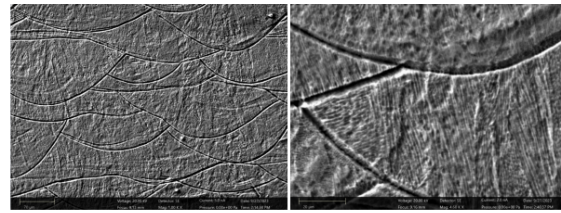


Figura 7: Micrografía transversal - SEM a 70 y 20 µm

En la Fig. 5 se observa en forma alargada los cordones de impresión, estos últimos aparecen principalmente como resultado de la alta velocidad de enfriamiento durante la formación del baño de fusión.

La Fig.6 muestra algunos microdefectos en la matriz metálica (porosidad) que suelen ser el resultado de fusión incompleta del polvo y burbujas de gas atrapadas en la masa fundida.

En la Fig. 7 se puede diferenciar la morfología de los cordones y una solidificación celular. Los granos celulares se forman dentro de granos columnares.

El gráfico 2 muestra la variación de dureza de la probeta sin tratamiento térmico con un promedio de 330 HV (± 0.2).

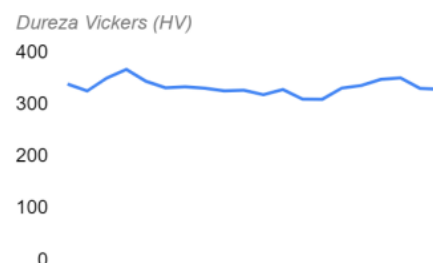


Gráfico 2: Mediciones de dureza Vickers

Resultados y discusiones de piezas con tratamiento térmico

En las muestras analizadas con tratamiento térmico, las micrografías revelaron la presencia de dos componentes principales: martensita y austenita revertida (Fig 8-11).

La austenita revertida se encontró específicamente en las áreas con microsegregaciones.

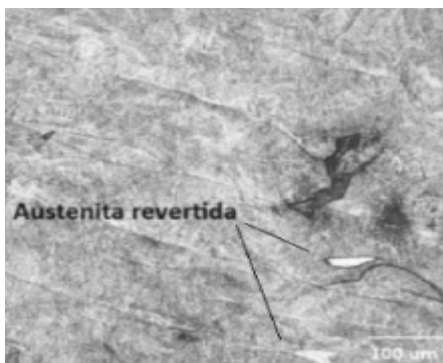


Figura 8: Micrografía longitudinal y transversal del t.t a 480°C/3 hs

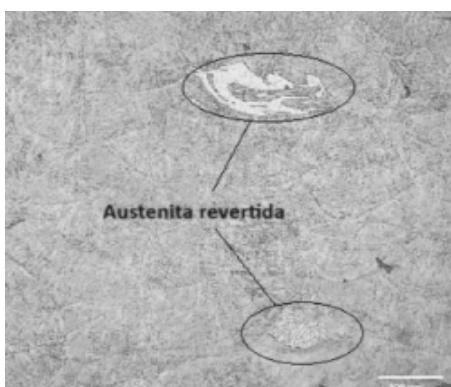


Figura 9: Micrografía longitudinal y transversal del t.t a 520°C/3 hs

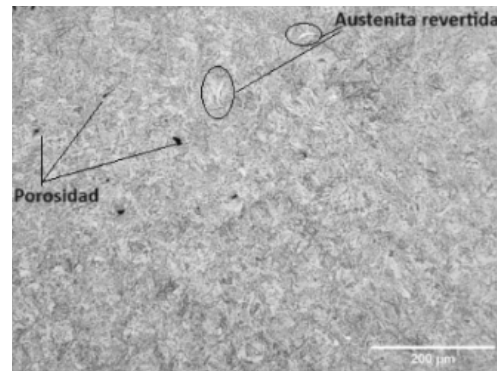


Figura 10: Micrografía longitudinal y transversal del t.t a 560°C/3 hs



Figura 11: Micrografía longitudinal y transversal del t.t a 490°C/6 hs

Además, se observó la presencia de granos columnares y finos equiaxiales. También se apreció una microestructura homogénea de tamaño de grano fino, compuesta por martensita, y una zona oscurecida de martensita envejecida. A medida que la temperatura alcanza 560°C la martensita de listones comienza a desaparecer y aumenta la formación de austenita revertida.

En las micrografías iniciales y post-tratamiento térmico, se observó la presencia de microdefectos. Tanto en imágenes longitudinales como en las transversales revelan diferentes tipos de defectos en el material (Fig.12)

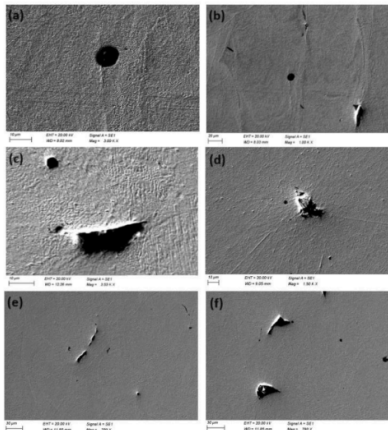


Figura 12: Imagen de porosidades y posibles tipos. (a y b) presencia de porosidad por gas. (c) posible tipo cerradura (Keyhole pore) y polvo sin fundir (d y f): Polvo sin fundir (Unmelted powder). (e): Falta de fusión (LOF)

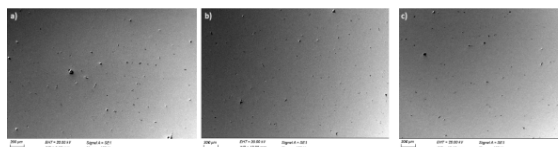


Figura 13: comparativa de imágenes micrográficas representativas: (a): sin tratamiento térmico (b):T.T 480 °C / 3 hs (c): T.T. 520 °C / 3 hs

Mediante estas observaciones, se determinó que el tratamiento térmico puede influir en la distribución de los poros dentro del material (Fig. 13)

El gráfico 5 muestra los perfiles de microdureza obtenidos para las diferentes condiciones de tratamiento térmico

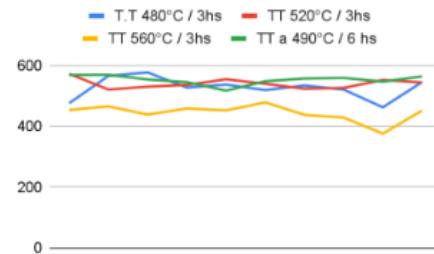


Gráfico 5: Mediciones de dureza Vickers luego de los tratamientos térmicos.

En el envejecimiento recomendado (490°C, 6 horas) se obtuvo una dureza de 552.7 HV (± 0.2), que representa la mayor dureza entre las condiciones analizadas.

En cuanto a la optimización del tiempo de tratamiento (480-560°C, 3 horas) se observa como la dureza varía según la temperatura de envejecimiento, obteniéndose para:

- 480°C: 526.31 HV (± 0.2)
- 520°C: 539.78 HV (± 0.2)
- 560°C: 461.1 HV (± 0.2)

El gráfico 6 muestra como la temperatura y el tiempo de envejecimiento son variables importantes que afectan la microdureza del material

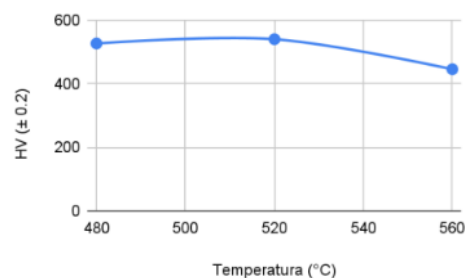


Gráfico 6: Mediciones de dureza Vickers vs temperatur

Conclusiones

La microestructura del acero Maraging 300 (MA-300), fabricado mediante fusión selectiva por láser (SLM), se compone principalmente de martensita y granos columnares con una subestructura celular.

Los parámetros de postratamiento térmico aplicados, específicamente el envejecimiento, inducen cambios microestructurales significativos, promoviendo la formación de precipitados que endurecen el material.

Mientras que la microdureza inicial de la pieza sin tratar es de 330 HV (± 0.2), el envejecimiento recomendado a 490 °C durante 6 horas la incrementa notablemente a 552.7 HV (± 0.2). Es relevante destacar que la optimización del tiempo de tratamiento térmico a 3 horas (tanto a 480 °C como a 520 °C) arroja durezas de 525.31 HV y 539.78 HV (± 0.2) respectivamente, valores muy cercanos a los recomendados por la bibliografía.

Se observó que estos tratamientos térmicos producen una estructura de martensita envejecida, lo que resulta en un aumento relativamente uniforme de la dureza en toda la pieza, alcanzando valores de alrededor del 50.45 %.

A medida que el tiempo de envejecimiento aumenta, la formación de austenita revertida se intensifica, lo cual, tras un aumento de la temperatura a 560 °C, puede llevar a una disminución gradual de la dureza después de su incremento inicial.

Las precipitaciones son, por tanto, los principales mecanismos de endurecimiento, y tanto la temperatura como el tiempo de envejecimiento son variables críticas que afectan directamente la microdureza del material.

Para maximizar las propiedades mecánicas del acero Maraging, se recomienda la realización de post-procesos de tratamiento térmico de envejecimiento y un mecanizado final para la terminación superficial.

Bibliografía

- [1] 3D Systems. (n.d.). 3D printers, software, manufacturing & digital healthcare.
- [2] Additive manufacturing: Applications and innovations. (2021). CRC Press.
- [3] Additive manufacturing: Innovations, advances, and applications. (2020). CRC Press. <https://amfg.ai/>
- [4] ISO/ASTM International. (2016). Standard terminology for additive manufacturing – general principles – terminology (ISO/ASTM 52900:2016). <https://www.iso.org/standard/69669.html>
- [5] "Selective Laser Melting of Maraging Steel: A Review." Materials, 12(10).

- [6] EOS. (n.d.). Professional 3D printing solutions. <https://www.eos.info>
- [7] Effect of Heat Treatment on the Microstructure and Mechanical Properties of Selective Laser Melted Maraging Steel. *Materials Science and Engineering: A*, 704. (2017).
- [8] Herderick, E. (2011, October). Additive manufacturing of metals: A review. *Materials, Science and Technology*. <http://www.asminternational.org/documents/10192/23826899/cp2011mstp1413.pdf/04f142d0-f1ca-44d4-8a10-891992e5529a>
- [9] Fabricación aditiva de herramientas en INCONEL 718 para soldadura por FSW mediante tecnología de deposición por láser LM. Congreso Iberoamericano de Ingeniería Mecánica-CIBIM 2022. <http://dx.doi.org/10.5944/bicim2022.220>
- [10] Floreen, S. (1968). The physical metallurgy of maraging steels. *Metallurgical Reviews*, 13(1), 115–128.
- [11] Boizas, G. M. (2018). Introducción a la manufactura aditiva. <http://fabricacionaditiva.online/FA.pdf>
- [12] Gupta, K., & Davim, J. P. (2021). *Advanced welding and deforming*. Elsevier.
- [13] Hunkel, M., Surm, H., & Steinbacher, M. (2018). Chapter 3 - Dilatometry. In S. Vyazovkin, N. Koga, & C. Schick (Eds.), *Handbook of thermal analysis and calorimetry, Volume 6* (pp. 103–129). Elsevier Science B.V.
- [14] Cervantes Ca, J. J., Ruiz Ha, L., Balderas Pa, A., Hernández Ra, R., Martínez Va, F., Sánchez Ga, A., Rodríguez Ca, J., & Espinoza R.a, J. L. (2018). Desarrollo de un proceso de manufactura aditiva (AM) de metal y determinación de propiedades de las piezas obtenidas.
- [15] Karayel, E., & Bozkurt, Y. (2020). Additive manufacturing method and different welding applications. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(5), 11424–11438. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.08.039>
- [16] Kempen, K., Yasa, E., Thijs, L., Kruth, J.-P., & Van Humbeeck, J. (2011). Microstructure and mechanical properties of selective laser melted 18Ni-300 steel. *Physics Procedia*, 12, 255–263. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2011.03.03>
- [17] Kwak, Y. K., Lehmann, T., Tavakoli, M., & Qureshi, A. Sensor-Based In-situ Process Control of Robotic Wire Arc Additive Manufacturing Integrated with Reinforcement Learning.
- [18] (2023). Influence of post-treatment on microstructure and mechanical properties of additively manufactured C300 maraging steel. *Materials Characterization*, 202, 112980.
- [19] Microstructure and Mechanical Properties of Maraging Steel Processed by Selective Laser Melting. (2018). *Journal of Materials Engineering and Performance*, 27(5), 2444–2455.

- [20] Mutua, J., Nakata, S., Onda, T., & Chen, Z.-C. (2018). Optimization of selective laser melting parameters and influence of post heat treatment on microstructure and mechanical properties of maraging steel. *Materials & Design*, 139, 486–497. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.11.0>
- [21] Nikon SLM Solutions. (n.d.). SLM Solutions. <https://www.slm-solutions.com/>
- [22] Lashgari, H. R., Kong, C., Adabifiroozjaei, E., & Li, S. (2020). Microstructure, post thermal treatment response, and tribological properties of 3D printed 17-4 PH stainless steel. *Wear*, 456-457, 203367. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2020.203367>
- [23] Leach, R., & Carmignato, S. (2020). Precision metal additive manufacturing. CRC Press.
- [24] ASTM International. (n.d.). Standard test method for sieve analysis of metal powders (ASTM B0214-22). Retrieved December 2, 2023, from <https://www.astm.org/b0214-22.html>
- [25] Ramírez, O., Nicolini, J., Braidot, N., Fernández, M., & Abrevaya, C. (2016). Tecnologías de fabricación aditiva más utilizadas en Argentina y su impacto en empresas de manufactura.
- [26] Nyrhilä, O., Kotila, J., Latikka, M., Hänninen, J., & Syvänen, T. (n.d.). DMLS and Manufacturing. EOS Finland. (This looks like an internal report or white paper. "DMLS" is typically "Direct Metal Laser Sintering").
- [27] Shamsaei, N., & Seifi, M. (2020). Structural integrity of additive manufactured materials and parts. ASTM International.
- [28] Syvänen, T. (1996). Direct Laser Sintering of Metals – Material and Process Development
- [29] Williams, S. W., Martina, F., Addison, A. C., Ding, J., Pardal, G., & Colegrove, P. (2015). Wire + Arc Additive Manufacturing. *Materials Science and Technology*, 2019.
- [30] Oates, W. (1996). Welding handbook: Materials and applications. American Welding Society.
- [31] Ding, Z., Li, B., & Liang, S. Y. (2015). Phase transformation and residual stress of Maraging steel during grinding. *Materials Letters*, 154, 37–39. [41] Zhao, Z., Dong, C., Kong, D., Wang, L., Ni, X., Zhang, L., Wu, W., Zhu, L., & Li, X. (2021).
- [32] Influence of pore defects on the mechanical property and corrosion behavior of SLM 18Ni300 maraging steel. *Materials Characterization*, 182, 111514.
- [33] Zhu, F., Yin, Y. F., & Faulkner, R. G. (2011). Microstructural control of maraging steel C300. *Materials Science and Technology*, 27(1), 395–405.

27.- Ciencia, tecnología e innovación

Desarrollo de un sistema de monitoreo mecatrónico integrado con metodología *Six Sigma* para reducir mermas en la producción de paneles termoaislantes

Autores: Azcurra, Rodrigo; Email: razcurra@fiuna.edu.py; Maidana, Fabio; Email: femaidana@fiuna.edu.py

Orientadores: Arévalos, Ana; Email: aarevalos@fiuna.edu.py; Insfran-Rivarola, Andrea, Email: andrea.insfran@ing.una.py; Stalder, Diego; Email: dstalder@ing.una.py

Facultad de Ingeniería – Universidad Nacional de Asunción

Resumen

La fabricación de paneles tipo sándwich con núcleo de poliisocianurato (PIR) es estratégica por su amplio uso en construcciones que requieren aislamiento térmico y eficiencia energética, donde las mermas generadas por defectos estructurales derivados de la variabilidad del tiempo de toque son significativas. En una planta industrial ubicada en Luque, Paraguay, se identificó una variabilidad en la medición manual de este parámetro crítico durante el proceso continuo de espumado. En respuesta, se diseñó e implementó un sistema automatizado basado en un sensor LiDAR combinado con un mecanismo de escaneo angular por servomotor. Esta solución fue integrada con la metodología *Six Sigma* bajo el ciclo DMAIC y validada mediante un estudio Gage R&R que confirmó las limitaciones del método manual previo. Los ensayos experimentales del nuevo sistema demostraron niveles adecuados de precisión, estabilidad y repetibilidad. Se proyectó que su implementación permitiría disminuir las mermas del 9% actual a menos del 4 %, logrando un índice de capacidad de proceso mayor a 1.33. Estos resultados destacan la viabilidad técnica y el alto potencial de implementación del sistema desarrollado en líneas productivas industriales reales.

Palabras clave: LiDAR, *Six Sigma*, DMAIC

Introducción

La fabricación industrial de paneles tipo sándwich con núcleo de poliisocianurato (PIR) constituye una actividad estratégica debido a su amplio uso en construcciones con alta eficiencia energética. Estos paneles, formados por dos chapas metálicas que contienen una espuma termoestable expandida en su interior, destacan por ofrecer un equilibrio óptimo entre resistencia mecánica y aislamiento térmico. Su producción exige un control riguroso de diversas variables operativas, principalmente para garantizar la correcta expansión y adhesión de la espuma, evitando defectos estructurales y reduciendo pérdidas por mermas.

En una planta industrial ubicada en Luque, Paraguay, especializada en la producción continua de paneles PIR, se identificó un problema crítico relacionado con la variabilidad del “tiempo de toque” durante la etapa de espumado. Este parámetro representa el intervalo desde la inyección del material hasta su primer contacto con la chapa superior, siendo determinante para la calidad final del producto. Actualmente, esta medición se realiza mediante cronometraje manual, método propenso a errores humanos como desfases visuales e imprecisiones temporales, causando defectos como adhesión inadecuada, deformaciones o alteraciones geométricas. Frente a estas limitaciones, surge la necesidad de implementar un sistema

automatizado que permita monitorear en tiempo real esta variable crítica, aumentando así la precisión y reduciendo significativamente los errores asociados a la intervención humana.

Diversos estudios han explorado enfoques similares para optimizar procesos industriales, combinando tecnologías digitales con herramientas estadísticas. Por ejemplo, Adrita et al. (2021) propusieron una metodología híbrida, integrando LSS (*Lean Six Sigma*) y CRISP-DM (*Cross-Industry Standard Process for Data Mining*), para identificar oportunidades de automatización mediante análisis de datos digitalizados en un proceso de fresado médico. Este estudio logró reducir significativamente los defectos causados por máquinas CNC, enfatizando la importancia del análisis basado en datos digitalizados

Adrita y cols. (2021). Por otra parte, Castaño et al. (2019) implementaron un sistema inteligente de inspección mediante sensores láser 3D y visión artificial en paneles PIR, obteniendo mejoras importantes en tiempos de corte y precisión dimensional Castaño y cols. (2019). Asimismo, Marín Calderón et al. Aplicaron *Lean Six Sigma* en una planta de paneles modulares, reduciendo el índice de defectos por millón de oportunidades (DPMO) en un 66% y elevando el nivel sigma de 3.66 a 4.05 mediante estudios Gage R&R y diseño de experimentos,

alcanzando un modelo predictivo con 90.45% de precisión Marín Calderón y cols. (2023).

En este contexto, el presente trabajo propone desarrollar y validar un sistema automatizado para el monitoreo del tiempo de toque en paneles PIR. La solución integra tecnología LiDAR (Light Detection and Ranging) con control angular mediante servomecanismos y se implementa bajo el enfoque DMAIC (Definir-Medir-Analizar-Mejorar-Controlar) de la metodología *Six Sigma*. La iniciativa busca reducir la variabilidad de este parámetro crítico, disminuir las mermas relacionadas con defectos de adherencia y establecer un marco técnico replicable en procesos similares. Esta investigación surge de la colaboración estratégica entre la academia y la industria, lo que posibilita validar experimentalmente el sistema bajo condiciones reales de operación.

Objetivos

Objetivo General

El objetivo principal es desarrollar un sistema de monitoreo mecatrónico integrado con metodología *Six Sigma* para reducir mermas en la producción de paneles termoaislantes.

Objetivos Específicos

- Evaluar la precisión del método manual mediante un estudio Gage R&R.

- Diseñar un sistema de medición automatizado con LiDAR y un servomecanismo.
- Determinar las condiciones óptimas de operación del sensor LiDAR.
- Validar la resolución y repetibilidad del sistema de escaneo angular.
- Evaluar el prototipo mediante pruebas controladas en el laboratorio.

Materiales y Métodos

Descripción del proceso

El proceso industrial estudiado en este proyecto consiste en la fabricación continua de paneles PIR, adherido entre dos láminas metálicas. Dicho proceso está compuesto por diversas etapas secuenciales.

El procedimiento comienza con la recepción y preparación de las láminas metálicas, que son desenrolladas desde bobinas de acero, perfiladas para mejorar su rigidez, sometidas a tratamientos superficiales que favorecen la adherencia, precalentadas para facilitar la reacción química posterior. Simultáneamente, se prepara una mezcla química precisa de polioles e isocianatos, cuya combinación genera una reacción rápida, exotérmica y sensible a variables operativas como la temperatura ambiente y las proporciones exactas de los componentes. Esta mezcla reactiva produce una espuma termoestable expansible que formará el núcleo del panel.

La mezcla es inyectada mediante un cabezal mezclador sobre la lámina inferior, previamente cubierta con adhesivo específico. En este punto se identifican dos momentos críticos del proceso:

- **Tiempo de hilo:** corresponde al momento en que la mezcla química adquiere suficiente viscosidad para formar filamentos al contacto. Este parámetro, determinado actualmente mediante métodos manuales y observación visual, depende del tipo y espesor requerido del panel, según especificaciones del fabricante.
- **Tiempo de toque:** indica el momento preciso en que la espuma en expansión debe contactar la lámina metálica superior para asegurar una correcta adherencia. Este tiempo depende directamente del tiempo de hilo y se utiliza para ajustar las condiciones operativas necesarias. Su adecuada determinación previene defectos tales como sobrellenado o áreas sin contacto efectivo.

Tras este contacto inicial, el conjunto lámina-espuma avanza hacia una prensa continua de doble correa, que regula el espesor final y asegura una expansión uniforme de la espuma. Finalmente, los paneles son cortados según las dimensiones especificadas,

inspeccionados visualmente para verificar su calidad, y embalados para su despacho. Actualmente, la sincronización del tiempo de toque se controla de forma manual, mediante observación visual y cronometraje, lo que genera variabilidad en las mediciones y, consecuentemente, paneles defectuosos (como los de la Figura 1) debido a una sincronización incorrecta.

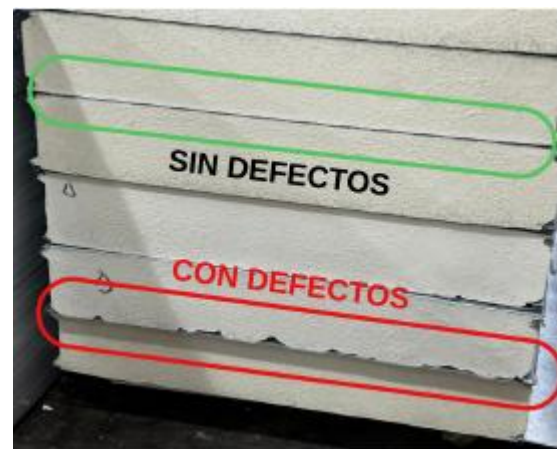


Fig. 1: Paneles defectuosos

El diagnóstico realizado estableció dos grupos principales de requerimientos alineados a los objetivos del proyecto. Desde el enfoque metodológico *Six Sigma*, el proceso debe mantener el tiempo de toque dentro de márgenes definidos y consistentes, lo cual es requisito para realizar análisis de capacidad (C_p , C_{pk}) y reducir defectos asociados a variaciones en la adhesión del núcleo aislante. Paralelamente, el sistema de monitoreo automatizado requiere una medición precisa y estable de la distancia de contacto, escaneo angular mediante servomecanismo para localizar la posición

óptima de espumado, y autonomía respecto al sistema de control existente.

Enfoque Six Sigma

El presente estudio fue desarrollado bajo un enfoque cuantitativo, orientado a caracterizar y reducir la variabilidad existente en los tiempos críticos del proceso de fabricación de paneles tipo sándwich con núcleo PIR, particularmente en las variables denominadas “tiempo de hilo” y “tiempo de toque”. Como marco metodológico se adoptó *Six Sigma*, dado su enfoque estructurado para el análisis de procesos complejos mediante técnicas estadísticas basadas en datos. El enfoque cuantitativo permitió representar con objetividad los fenómenos observados, recurriendo a instrumentos estandarizados y herramientas estadísticas validadas. El análisis contempló en primer término la evaluación del sistema de medición convencional actualmente utilizado en planta.

- **Población y muestra:** La población estuvo constituida por la totalidad de las unidades producidas bajo condiciones normales de operación en la línea de fabricación de paneles PIR. La muestra comprendió los registros y mediciones recopiladas entre los meses de enero y septiembre de 2024, correspondientes a las variables críticas del proceso.

- **Instrumentos de medición:** En la etapa inicial se utilizó un cronómetro digital con resolución en segundos enteros para registrar los tiempos de hilo y de toque. La confiabilidad y precisión de este sistema de medición fueron evaluadas mediante un estudio de repetibilidad y reproducibilidad (Gage R&R), conforme a la metodología descrita por Pyzdek y Keller (2014). En una etapa posterior, se implementó un sistema automatizado compuesto por un sensor LiDAR y un mecanismo de posicionamiento angular, destinado a registrar en tiempo real el comportamiento de expansión de la espuma durante la etapa de espumado.

Procedimiento DMAIC

La metodología Six Sigma se implementó siguiendo el ciclo estructurado DMAIC, compuesto por cinco fases secuenciales adaptadas al contexto específico del proceso de fabricación de paneles PIR.

- **Definir:** Se identificó como problema principal la variabilidad en los tiempos críticos del proceso de espumado, particularmente el tiempo de toque. Se delimitaron los objetivos del proyecto en función de la reducción de dicha variabilidad y la mejora del sistema de medición. Se establecieron los Requisitos

Críticos de Calidad (CTQs) a partir de la Voz del Cliente (VoC), considerando los estándares internos de calidad exigidos para los productos fabricados. En esta fase se conformó el equipo de trabajo interdisciplinario, se elaboró el Project Charter y se definió el alcance del proyecto. También se realizó un mapeo de procesos a nivel macro con el propósito de identificar las etapas críticas del proceso de producción de paneles PIR relacionadas con los CTQs definidos.

- **Medir:** Se recolectaron datos del proceso bajo condiciones operativas reales utilizando el sistema de medición convencional basado en cronometría manual. Se evaluaron los tiempos de hilo (t_{hilo}) y de toque (t_{toque}), y el desfase entre estos ($\Delta T = t_{\text{toque}} - t_{\text{hilo}}$), y se estimaron los niveles de variabilidad asociados a dichos parámetros. Para determinar la confiabilidad del método manual, se realizó un estudio de repetibilidad y reproducibilidad (Gage R&R) considerando tanto el efecto del instrumento como del operario. Además, se analizaron los datos obtenidos mediante diagramas de Pareto, listas de chequeo y estudios de capacidad inicial del proceso.

Estas actividades permitieron establecer una línea base de desempeño y caracterizar el estado actual del sistema.

- **Analizar:** Se aplicaron técnicas estadísticas para determinar las causas raíz de la variabilidad observada en el proceso. Se evaluaron hipótesis relacionadas con factores operativos y errores sistemáticos derivados del método de medición manual. Para ello, se recurrió al análisis de capacidad, correlaciones, pruebas de hipótesis y, en casos específicos, a diseños experimentales (DOE). Se compararon los resultados obtenidos con el sistema LiDAR respecto al método convencional, a fin de identificar diferencias en precisión y consistencia. Esta comparación sirvió para validar la conveniencia técnica del sistema propuesto.
- **Mejorar:** Se implementó el sistema automatizado de medición basado en tecnología LiDAR y control angular por servomecanismo. Se desarrollaron pruebas piloto en planta y se capacitó al personal encargado de operar el sistema. Se establecieron criterios de evaluación y se ejecutó un experimento comparativo entre ambos métodos de medición bajo

condiciones controladas. Se analizaron los resultados obtenidos para verificar si la implementación del nuevo sistema permitía reducir la variabilidad del parámetro crítico y mejorar la precisión en el momento de contacto entre la espuma y la lámina superior.

- **Controlar:** Se documentaron procedimientos estandarizados para el uso del sistema LiDAR y se integraron al sistema de gestión de calidad. Se diseñaron gráficos de control para el monitoreo continuo del proceso y se planificaron auditorías técnicas periódicas para verificar el desempeño sostenido del sistema de medición. Se incluyó la actualización de instructivos y la capacitación continua del personal en las nuevas prácticas de registro y control del tiempo de toque. Estos mecanismos fueron implementados con el fin de asegurar la estabilidad y sostenibilidad de las mejoras alcanzadas.

Finalmente, como parte del ciclo metodológico, se aplicaron herramientas de inferencia estadística con el fin de validar cuantitativamente los hallazgos obtenidos. Las técnicas incluyeron regresión lineal, análisis de varianza (ANOVA), pruebas t pareadas y pruebas F, todas ellas aplicadas para comparar la precisión y consistencia entre el sistema de

medición manual y el sistema automatizado LiDAR, con un nivel de confianza del 95 %. Estas herramientas permitieron sustentar la evidencia estadística de mejora en la repetibilidad y reducción de la variabilidad del proceso.

Diseño del sistema de monitoreo

El sistema propuesto se desarrolló como una solución modular independiente, orientada a complementar el monitoreo del proceso industrial sin necesidad de integrarse directamente al PLC (*Programmable Logic Controller*) principal, cuyo acceso y manejo están restringidos al fabricante. Esta decisión permitió evitar alteraciones en la lógica de control existente y prevenir interferencias que pudieran comprometer la operación de la planta. El objetivo fue mejorar la precisión y la frecuencia de las mediciones de distancia en tiempo real, superando el intervalo actualmente empleado durante la producción (alrededor de cinco minutos).

Los componentes principales del sistema desarrollado y sus especificaciones técnicas se detallan a continuación, conforme a la información técnica provista por los fabricantes Lossner (2020); Foundation (2024); DSPower (s.f.); Waveshare (s.f.-b,-a):

- **Sensor de distancia (SEN0366):**
Permite realizar mediciones directas con un rango de 0.05 a 50 m en interiores (hasta 80 m en exteriores), con una precisión de

- ± 1.0 mm y una frecuencia configurable entre 1 y 20 Hz. Opera con voltajes de 3.3 a 5 V DC y en un rango térmico de -10°C a $+60^{\circ}\text{C}$.
- **Microcontrolador (Raspberry Pi Zero 2W):** Coordina el funcionamiento del sistema. Posee una CPU de cuatro núcleos a 1GHz, 512MB de memoria LPDDR2, y ofrece interfaces WiFi, Bluetooth, GPIO, HDMI e I2C.
- **Servomotor (DS-S020B-C):** Proporciona el movimiento angular del sensor. Posee un torque de 22kgf·cm, corriente de bloqueo de 3.0A, rango PWM (*Pulse-width modulation*) de 500 a 2500 μs , precisión angular de $\pm 1^{\circ}$ y engranajes metálicos.
- **Driver para servomotor (PCA9685):** Controlador con interfaz I2C y resolución de 12 bits. Permite una salida máxima de 5V/3A y genera señales PWM con pasos mínimos de 50 μs .
- **Pantalla táctil (MPI3508, 3.5"):** Interfaz HMI resistiva integrada, con resolución nativa de 480×320 (soporta hasta 1920×1080 por software), conexión HDMI + GPIO y panel IPS adecuado para ambientes industriales.

El sensor LiDAR seleccionado permite realizar mediciones directas de distancia con una precisión adecuada para

monitorear la expansión de la espuma PIR. El microcontrolador coordina el funcionamiento de los distintos dispositivos, mientras que el servomotor, junto con su controlador, proporciona el barrido angular necesario para cubrir el área crítica de interés. La pantalla táctil permite al operario observar en tiempo real los valores registrados y facilita el control local del sistema.

Además, para el montaje de todo el sistema, se diseñó y se implementó la estructura física vista en la Figura 2.

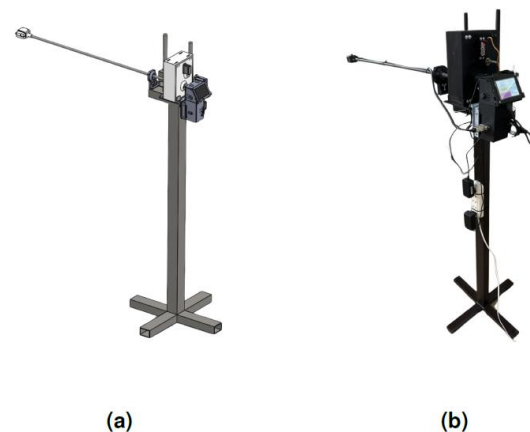


Fig. 2: (a) Diseño conceptual de la estructura. (b) Estructura física implementada.

Dicha estructura fue diseñada tomando en cuenta las dimensiones disponibles en el entorno de la línea de producción y la necesidad de realizar un barrido angular efectivo sobre la zona de espumado. Para ello, se definieron restricciones geométricas, condiciones de montaje y protección mecánica compatibles con el ambiente industrial. La misma fue posicionada en un punto próximo al panel

de control del PLC para facilitar su supervisión operativa y minimizar interferencias con otras operaciones de planta.

Resultados y discusión

Resultados preliminares del ciclo DMAIC

A continuación, se presentan los resultados de las fases del ciclo DMAIC.

a) Fase Definir

Se identificó como problema principal la variabilidad en los tiempos críticos del proceso de espumado. Esta variabilidad está asociada a procedimientos empíricos que dependen del juicio del operario, como se evidencia en la Figura 3, donde se muestra la metodología visual utilizada para determinar el tiempo de hilo.



Fig. 3: Determinación empírica del tiempo de hilo.

De manera análoga, la Figura 4 presenta la secuencia fotográfica correspondiente al instante de contacto de la espuma con la

lámina superior, para la medición del tiempo de toque.

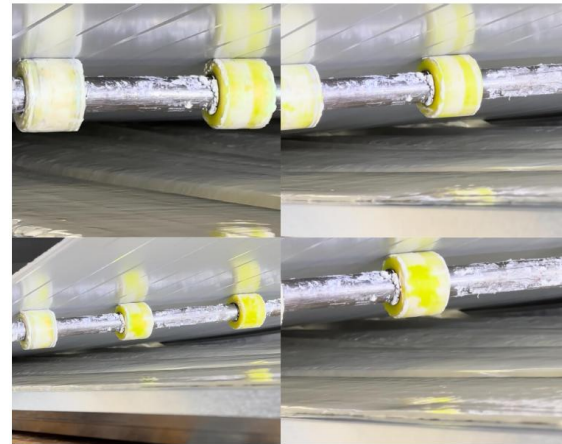


Fig. 4: Secuencia fotográfica del momento de toque de la espuma PIR con la lámina superior.

Se delimitaron los objetivos del proyecto en función de la reducción de dicha variabilidad y la mejora del sistema de medición, definiéndose metas cuantificables para variables como el desfase ΔT , la distancia de toque y la frecuencia de ajustes correctivos. Estos objetivos fueron consolidados en el *Project Charter*, ilustrado en la Figura 5.

ACTA DEL PROYECTO				
Nombre del proyecto: Reducción de Merma en Paneles PIR – Fase Espumado				
Periodo: 6 meses				
Preparado por: Tesista – Ingeniería Industrial (Green Belt)				
Aprobado por: Champion – Jefe de Planta				
Antecedentes		Definición del problema		
Entre enero y septiembre de 2024, la merma generó un costo acumulado de USD 34.500, con un promedio mensual de USD 3.800 (rango: USD 1.100 a 11.900). Los principales defectos detectados fueron provocados por desviaciones en: - El desfase ΔT entre el tiempo de hilo y el tiempo de toque - La posición del punto de toque Ambas variables eran medidas manualmente. Los paneles defectuosos se descartan completamente: las chapas se reutilizan, pero la espuma y el adhesivo se convierten en residuos no recuperables.		El método empírico de medición genera errores en el ΔT y en la ubicación del toque, causando defectos visibles como panzas, vacíos o falta de expansión, lo que eleva la merma al 9 % de los m² producidos.		
Definición de defecto		Muestra de deformación (panza/depresión) y/o falta de adherencia del núcleo. Nota: un panel defectuoso es irreparable y pasa íntegro a merma.		
Objetivo		Alcance del proyecto		
Reducir la merma a ≤ 4 % de los m ² producidos en 6 meses.		Dentro del alcance		
Indicadores a alcanzar		• Línea PIR continua (espumado y adherencia) • Análisis de parámetros del proceso y condiciones ambientales • Implementación de LIDAR y control estadístico (SPC) • Procedimiento de arranque para minimizar scrap inicial		
• CpK ≥ 1.33 para ΔT con límites de 4 ± 0.5 s ($\sigma \leq 0.125$ s) • ≥ 97 % de paneles dentro de ± 120 mm del toque teórico • ≤ 6 ajustes manuales de receta por hora		Fuera del alcance		
Ahorros / beneficios esperados				
Concepto	Estimación	• Cambios en diseño estructural o propiedades ignífugas • Modificación de formulaciones químicas • Cuantificación del reciclaje de chapa • Otras líneas de producto		
Costo actual de merma	USD 3.800 / mes	Limitaciones clave • Restricción de modificar recetas por requisitos normativos		
Meta (≤ 4 %)	Ahorro de USD 1.800 - 2.300 / mes			
Reciclaje de chapa	Sin impacto cuantificable			
Residuo PIR + adhesivo	Disminuye proporcionalmente			
Equipo		Cronograma		
Área o Persona	Rol en Six Sigma	Fase	Duración estimada	Entregables clave
Jefatura de Planta	Champion	Definir	2 semanas	SIPOC, VOC-CTQ, acta de proyecto
Tesista (Ing. Industrial)	Líder – Green Belt	Medir	4 semanas	Plan de medición, estudio Gauge R&R
Tesista (Ing. Mecatrónica)	Responsable LIDAR y datos	Analizar	4 semanas	Análisis de capacidad, Pareto de causas
Inspección de Calidad	SME en Calidad	Mejorar	10 semanas	Implementación del LIDAR, DOE, reducción de variabilidad
Finanzas	Análisis de costos	Controlar	4 semanas	Plan de control, tablero SPC, entrega a planta

Fig. 5: Acta del Proyecto: Reducción de Merma en Paneles PIR – Fase Espumado. Los Requisitos Críticos de Calidad (CTQs) se establecieron a partir de la Voz del Cliente (VOC), recogida mediante reuniones con personal técnico y operarios. La Tabla 1 sintetiza la relación entre los requerimientos expresados y los parámetros definidos para su control.

Tabla 1: Relación entre la Voz del Cliente (VOC), impulsores de calidad y parámetros críticos de calidad (CTQ).

VOC (Cliente interno)	Impulsores de Calidad	CTQ (Medición)
Queremos reducir la cantidad de paneles defectuosos	Cumplimiento preciso del tiempo recomendado entre toque e hilo	Desfase entre tiempo de hilo y tiempo de toque: 4 ± 0.5 segundos
Queremos que el proceso no requiera tantos ajustes manuales	Automatización y control estable del proceso de espumado	Reducción de ajustes correctivos al menos en un 25 %
Queremos producir paneles bien llenos y con acabado uniforme	Posicionamiento correcto del punto de toque en relación a la distancia esperada	Distancia de toque real igual a la teórica con tolerancia de ± 130 mm
Queremos minimizar el impacto ambiental y aprovechar los paneles defectuosos	Implementar un sistema de reciclaje de PIR	≥ 80 % de paneles NOK destinados a reciclaje

Por último, se realizó un mapeo del proceso en su estado inicial mediante un diagrama SIPOC (*Suppliers-Inputs-Process-Outputs-Customers*), en el que se identificaron los puntos críticos de variabilidad y desperdicio, especialmente en las etapas de medición manual del tiempo de hilo y toque (Figura 6).

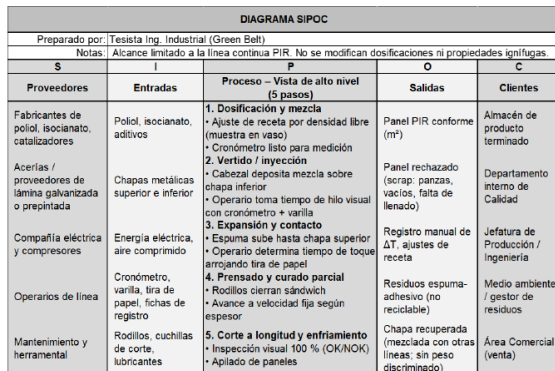


Fig. 6: Diagrama SIPOC del proceso de espumado de paneles PIR.

b) Fase Medir

Con el propósito de caracterizar cuantitativamente el estado actual del proceso, se recolectaron datos de producción bajo condiciones reales utilizando el sistema de medición manual vigente. El diagrama tiempo–posición (Figura 7) expone la relación entre el tiempo de toque y el tiempo de hilo, cuyo desfase ΔT determina la calidad del panel espumado. El mapa de procesos de la Figura 8 sintetiza las operaciones y recursos implicados.

La Tabla 2 resume el plan de medición manual empleado, especificando variables registradas, método, frecuencia y responsable.

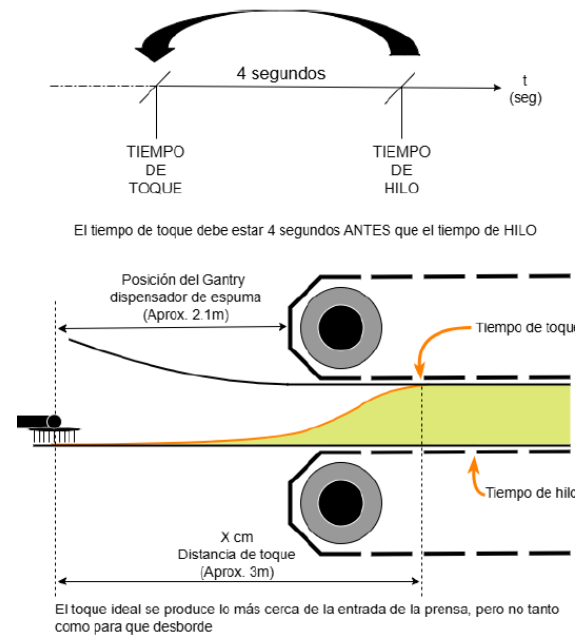


Fig. 7: Diagrama tiempo–posición: sincronización entre toque y formación de hilo.

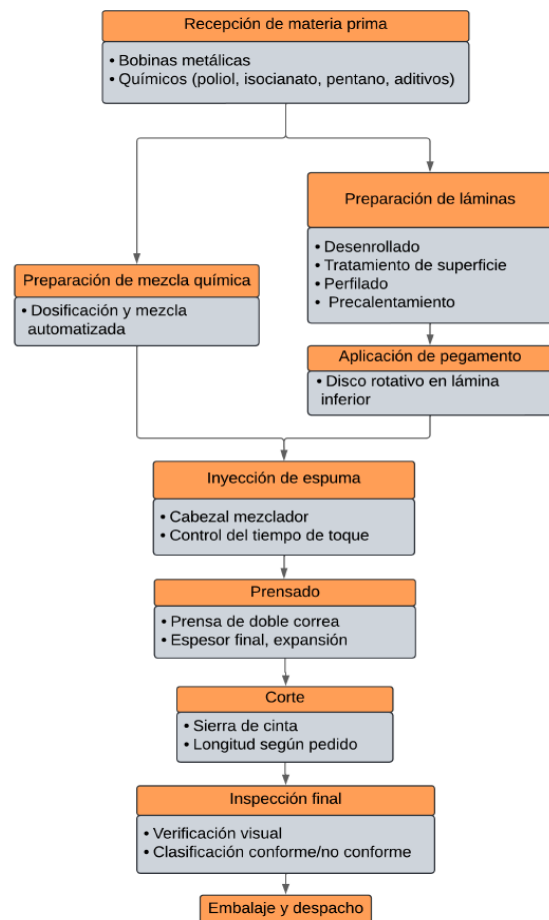


Fig. 8: Mapa de procesos de la línea PIR.

Tabla 2: Plan de medición manual (situación actual)

Variable	Método / Instrumento	Responsable	Frecuencia
Fecha	Anotación única al abrir la orden	Supervisor	Una vez por orden
Hora	Reloj de pared / HMI	Supervisor	Inicio y en cada ajuste
Tiempo de hilo (s)	Cronómetro + vaso con varilla	Operario	Cada 5 min
Tiempo de toque (s)	Cronómetro + tira de papel	Operario	Cada 5 min
ΔT (hilo-toque)	Cálculo posterior ($t_{\text{hilo}} - t_{\text{toque}}$)	Tesista	Post-digitalización
Caudal de mezcla (g/min)	Lectura del caudalímetro	Supervisor	Inicio de orden y tras ajuste
Velocidad de línea (m/min)	Tacómetro manual	Supervisor	Inicio de orden y tras ajuste
Aire (l/min)	Manómetro de la línea	Operario	Inicio de orden y tras ajuste
ISO, POLY, PENT, CATAL, ADITIVO	Valores de receta en HMI	Supervisor	Inicio y tras ajuste
Espesor, Tipo de panel	Plan de producción	Supervisor	Una vez por orden
Temperatura ambiente (°C)	Termómetro mural	Operario	Solo al inicio
Densidad libre (kg/m³)	Prueba de copa libre	Laboratorio	Solo al inicio
Merma (m²) y Merma %	Parte diaria de scrap	Inspector de Calidad	Al cierre del turno
Observaciones cualitativas	Campo libre en la hoja de control	Operario / Supervisor	En el momento

La evaluación de la confiabilidad del sistema de medición se llevó a cabo mediante estudios Gage R&R bajo diseño cruzado. El cronometraje del tiempo de hilo presentó una variabilidad aceptable, con %GRR total de 6,1% y %VE de 24,7 %, como se muestra en las Tablas 3 y 4. En contraste, el tiempo de toque arrojó un %VE de 32,05 %, superando levemente el límite AIAG (Tablas 5 y 6).

Tabla 3: Componentes de la varianza para t_{hilo}

Fuente	CompVar	% Contribución
Gage R&R total	0,01079	6,10 %
Repetibilidad	0,00783	4,43 %
Reproducibilidad	0,00296	1,67 %
Parte a parte	0,16612	93,90 %
Variación total	0,17691	100,00 %
Categorías distintas	5	

Tabla 4: Evaluación del sistema de medición para t_{hilo}

Fuente	σ [s]	%VarEstudio
Gage R&R total	0,1039	24,7 %
Repetibilidad	0,0885	21,0 %
Reproducibilidad	0,0544	12,9 %
Parte a parte	0,4076	96,9 %

Tabla 5: Componentes de la varianza para t_{toque}

Fuente	CompVar	% Contribución
Gage R&R total	0,011059	10,27 %
Repetibilidad	0,009737	9,04 %
Reproducibilidad	0,001321	1,23 %
Parte a parte	0,096616	89,73 %
Variación total	0,107675	100,00 %
Categorías distintas	4	

Tabla 6: Evaluación del sistema de medición para t_{toque}

Fuente	σ [s]	%VarEstudio
Gage R&R total	0,10516	32,05 %
Repetibilidad	0,09868	30,07 %
Reproducibilidad	0,03635	11,08 %
Parte a parte	0,31083	94,73 %

La variable crítica ΔT acumuló la mayor variabilidad (66,35 %), siendo dominada por la repetibilidad. Los resultados completos se presentan en las Tablas 7 y 8.

Tabla 7: Componentes de la varianza para ΔT

Fuente	CompVar	% Contribución
Gage R&R total	0,01747	66,35 %
Repetibilidad	0,01448	55,00 %
Reproducibilidad	0,00299	11,36 %
Parte a parte	0,00886	33,65 %
Variación total	0,02634	100,00 %
Categorías distintas	1	

Tabla 8: Evaluación del sistema para ΔT en dos escenarios de tolerancia

Fuente	Desv. Est. (DE)	6 x DE	%VE	%VE / Tolerancia $\pm 2 s$	%VE / Tolerancia $\pm 1 s$
Gage R&R total	0,132191	0,793146	81,46 %	19,83 %	39,66 %
Repetibilidad	0,120349	0,722094	74,16 %	18,05 %	36,10 %
Reproducibilidad	0,054686	0,328116	33,70 %	8,20 %	16,41 %
Parte a parte	0,094135	0,564809	58,01 %	14,12 %	28,24 %
Variación total	0,162283	0,973699	100,00 %	24,34 %	48,68 %

En cuanto al desempeño histórico del proceso, la Figura 9 muestra la relación entre tamaño de orden y merma porcentual, mientras que los diagramas de Pareto (Figuras 10 y 11) identifican las combinaciones tipo–espesor con mayor pérdida económica y mayor tasa de desperdicio.

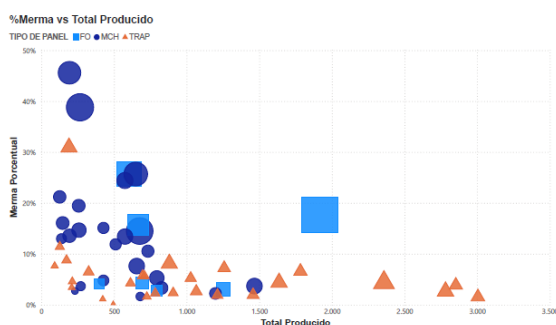


Fig. 9: Merma porcentual vs. volumen de orden.

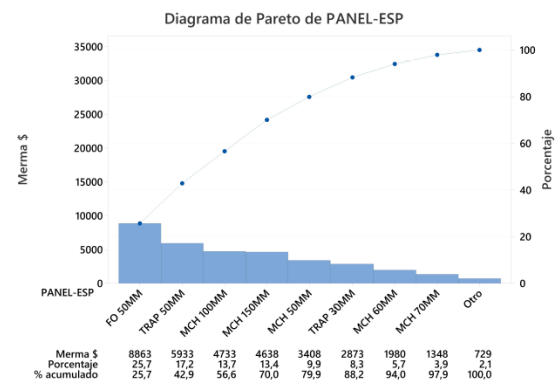


Fig. 10: Pareto de costo de merma por tipo de panel y espesor.

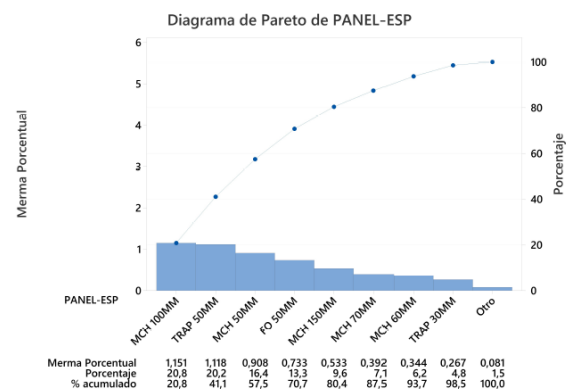


Fig. 11: Pareto de merma porcentual por tipo de panel y espesor.

La Figura 12 evidencia que la dispersión de merma crece con el espesor, siendo crítica en paneles MCH de 100 y 150 mm.

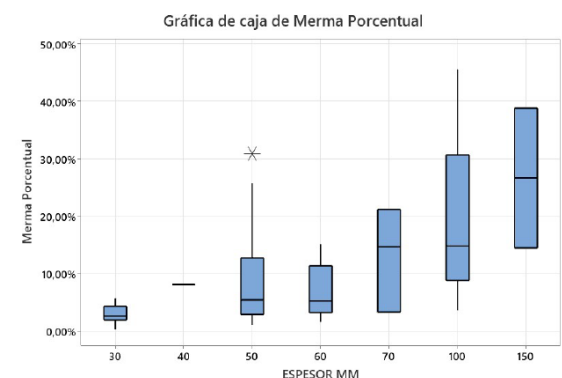


Fig. 12: Merma porcentual por espesor. El análisis de capacidad del proceso reveló

un rendimiento a corto plazo adecuado ($C_{pk} = 1,04$), pero deficiente a largo plazo ($P_{pk} = 0,57$), como se muestra en la Figura 13.

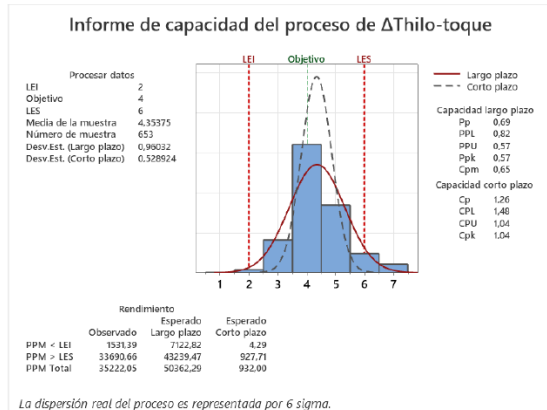


Fig. 13: Capacidad global del proceso para Δ T.

La Tabla 9 resume los índices de capacidad por familia, destacando a MCH 150 mm como el mayor limitante.

Tabla 9: Índices de capacidad por familia de panel

Panel-Espesor	Largo plazo			Corto plazo		
	Pp	Ppk	PPL/PPU	Cp	Cpk	CPL/CPU
FO 50 mm	0.78	0.59	0.96 / 0.59	1.54	1.18	1.90 / 1.18
MCH 100 mm	0.64	0.42	0.86 / 0.42	0.88	0.57	1.19 / 0.57
MCH 150 mm	0.45	0.31	0.60 / 0.31	0.69	0.47	0.91 / 0.47
MCH 50 mm	0.67	0.59	0.75 / 0.59	1.25	1.10	1.41 / 1.10
MCH 60 mm	0.73	0.73	0.73 / 0.73	1.70	1.70	1.70 / 1.70
MCH 70 mm	0.53	0.45	0.62 / 0.45	1.35	1.14	1.57 / 1.14
TRAP 30 mm	0.74	0.66	0.82 / 0.66	1.45	1.29	1.60 / 1.29
TRAP 40 mm	0.89	0.81	0.96 / 0.81	1.25	1.15	1.36 / 1.15
TRAP 50 mm	0.79	0.66	0.93 / 0.66	1.43	1.18	1.68 / 1.18

Para visualizar la distribución completa de Δ T por familia, se utilizaron histogramas (Figura 14) y diagramas de caja (Figura 15).

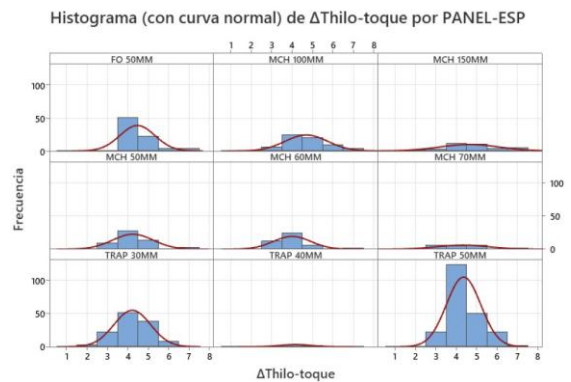


Fig. 14: Histogramas de Δ T por familia de panel.

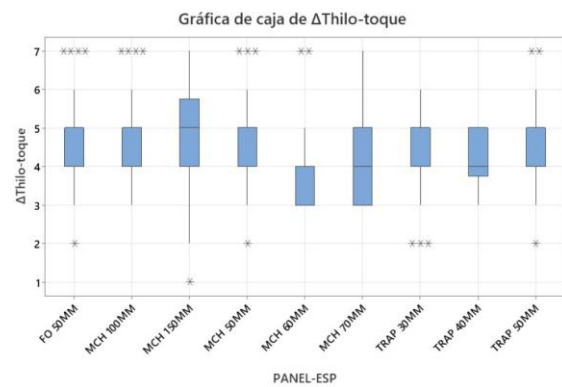


Fig. 15: Distribución de Δ T por tipo-espesor.

Finalmente, la Tabla 10 sintetiza los rangos operativos actuales observados, los cuales servirán de referencia para las fases siguientes del ciclo DMAIC.

Tabla 10: Rangos típicos de variables clave (enero–septiembre 2024).

Variable	Rango observado
Velocidad de línea	3,5–8,0 m/min
Caudal total de mezcla (ISO + POLY)	10,8–20,8 kg/min
Pentano (PENT)	12,0–18,5 % p/p
Catalizador	2,2–3,1 % p/p
Aditivo	2,7–4,5 % p/p
Aire de nucleación	0,54–1,04 L/min
Espesores procesados	30–150 mm
t_{hilo} ideal	23–32 s
t_{toque} ideal	19–28 s

c) Fases pendientes

Las fases Analizar, Mejorar y Controlar están proyectadas para su implementación en una etapa posterior. Su ejecución estará basada en los datos generados por el sistema LiDAR y se orientará a identificar causas raíz, validar intervenciones y establecer mecanismos de control sostenido sobre la variable crítica.

Validación del sensor LiDAR

La validación del desempeño del sensor LiDAR se realizó mediante ensayos controlados en laboratorio, con el objetivo de caracterizar la precisión, estabilidad y repetibilidad en distintas configuraciones. Se evaluaron dos niveles de resolución (0.1 mm y 1 mm), tres frecuencias de muestreo (5 Hz, 10 Hz, 20 Hz) y dos alcances máximos (5 m y 10 m), totalizando doce configuraciones experimentales. Cada configuración implicó realizar 250 mediciones consecutivas a una distancia fija de referencia medida utilizando una regla extensible de precisión.

Los resultados se analizaron mediante el cálculo de la media, desviación estándar, error absoluto medio respecto a la referencia y coeficiente de variación para cada configuración.

Dichas pruebas demostraron que el sensor LiDAR presentó estabilidad y precisión superiores a menores frecuencias (5 y 10 Hz) y en rangos cortos (hasta 5 m). Frecuencias más altas (20 Hz) aumentaron

sustancialmente el ruido y redujeron la precisión. Estos hallazgos permiten establecer parámetros de configuración recomendados al utilizar el sensor LiDAR en el sistema de monitoreo industrial desarrollado.

La Figura 16 muestra la distancia media medida y la desviación estándar asociada para cada configuración evaluada del sensor LiDAR, abarcando las distintas combinaciones de resolución, frecuencia y rango. La distancia objetivo para todas las pruebas fue de aproximadamente 3.24 m, indicada mediante la línea horizontal de referencia.

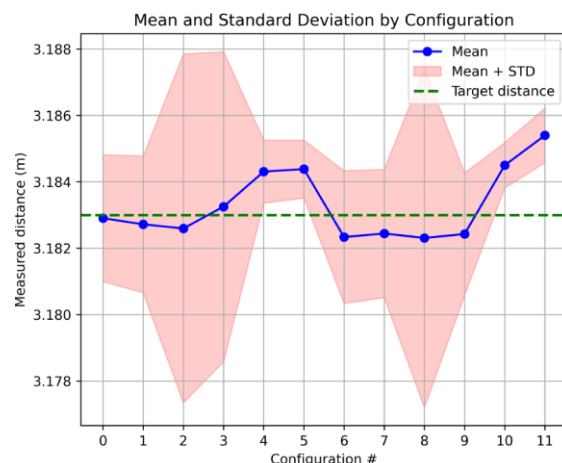


Fig. 16: Distancia media medida y desviación estándar para cada configuración del láser.

Calibración del mecanismo de escaneo angular

La validación del mecanismo angular se realizó mediante ensayos experimentales del servomecanismo asociado al sensor LiDAR, controlado variando el ancho de pulso PWM de 500 a 2500 μ s. Se efectuaron barridos completos (ida y

vuelta), utilizando incrementos discretos de 50, 100 y 200 μ s, ejecutando 50 ciclos para cada configuración.

La determinación del desplazamiento angular se efectuó empleando un método geométrico indirecto, midiendo manualmente sobre una hoja milimetrada la posición vertical del haz proyectado en cada paso PWM y calculando luego los saltos angulares mediante relaciones trigonométricas.

Se identificó una leve asimetría (histéresis) entre movimientos de ida y vuelta, atribuible a factores mecánicos como fricción e inercia; no obstante, la repetibilidad resultó suficiente para las necesidades de la aplicación.

Los resultados finales, visibles en la Figura 17, mostraron para incrementos de 50 μ s una resolución angular efectiva promedio de 0.219° (ida) y 0.224° (vuelta), con desviaciones estándar globales de 0.126° y 0.154° , respectivamente. Estos valores son adecuados para la precisión requerida en el monitoreo del proceso de espumado, lo que respalda la idoneidad del sistema para su uso en producción.

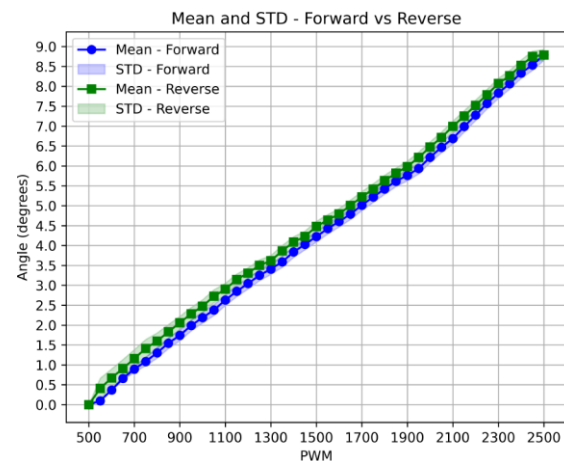


Fig. 17: Media y desviación estándar de la relación PWM-ángulo del mecanismo

Conclusiones

Como resultado del trabajo desarrollado, se abordó la problemática relacionada con la variabilidad del tiempo de toque en el proceso de espumado de paneles termoaislantes, identificada como causa significativa de defectos y mermas. En respuesta, se planteó un sistema de monitoreo automatizado basado en tecnología LiDAR y escaneo angular, bajo un enfoque metodológico *Six Sigma*, con el propósito de mejorar la precisión en el registro de esta variable crítica sin intervenir en el sistema de control existente.

Durante el proyecto se cumplieron los objetivos específicos establecidos. El estudio Gage R&R confirmó la limitada confiabilidad del método manual actual, justificando técnicamente la necesidad de automatización. El sistema propuesto, compuesto por un sensor LiDAR montado en un servomecanismo angular y

gestionado mediante una unidad de procesamiento autónoma, fue diseñado e implementado con éxito. Las pruebas experimentales del sensor validaron su funcionamiento estable y preciso en condiciones definidas, mientras que el sistema de escaneo demostró adecuada resolución angular y alta repetibilidad. La integración de estos componentes permitió registrar con precisión el comportamiento de expansión de la espuma en la etapa crítica del proceso.

Finalmente, se proyecta que la implementación del sistema completo en producción logre mantener el tiempo de toque dentro del intervalo objetivo de $4 \pm 0,5$ segundos, alcanzando un índice de capacidad de proceso $C_{pk} \geq 1,33$. Según registros históricos, esta mejora permitiría reducir la tasa de mermas del 9% actual a valores inferiores al 4 %. Estos resultados respaldan la viabilidad técnica y operativa del sistema desarrollado, así como su potencial para ser integrado eficazmente en el proceso industrial.

Trabajos futuros

Como línea de continuidad, se encuentra pendiente la implementación sostenida del sistema de monitoreo en la línea de producción bajo condiciones reales de operación. Esta etapa permitirá evaluar su desempeño en escenarios variables, validar su estabilidad a largo plazo y

analizar posibles ajustes en función de su comportamiento durante el uso continuo.

Asimismo, se plantea completar la aplicación de las fases restantes de la metodología DMAIC —Analizar, Mejorar y Controlar— con base en los datos recolectados por el sistema automatizado. La fase Analizar permitirá identificar causas raíz con mayor precisión; la fase Mejorar posibilitará validar intervenciones operativas con apoyo de datos objetivos; y la fase Controlar facilitará la estandarización mediante técnicas de control estadístico.

Finalmente, se proyecta la integración del sistema LiDAR con plataformas de control estadístico de procesos para implementar monitoreos automatizados en tiempo real y generar alertas ante desviaciones significativas.

Bibliografía

Adrita, M. M., Brem, A., O'Sullivan, D., Allen, E., y Bruton, K. (2021). Methodology for Data-Informed Process Improvement to Enable Automated Manufacturing in Current Manual Processes. *Applied Sciences*, 11(9), 3889. Descargado 2025-06-19, de <https://www.mdpi.com/2076-3417/11/9/3889> (Number: 9 Publisher: Multidisciplinary Digital Publishing Institute) doi: 10.3390/app11093889

- Castañó, F., Villalonga, A., y Haber, R. (2019). Sistema inteligente de inspección y referenciado para operaciones de perfilado de paneles termoaislantes. Un caso real de aplicación.
- DSPower. (s.f.). Dspower 20kg high torque digital servo - product page. <https://www.dspowerservo.com/dspower-20kg-high-torque-digital-servo-full-metal-gear-waterproof-for-rc-model-diy-ds3218mgcontrol-angle-180-product/>. (Accessed: 2025-06-07)
- Foundation, R. P. (2024). Raspberry pi zero 2 w product brief. <https://datasheets.raspberrypi.com/rpizero2/raspberry-pi-zero-2-w-product-brief.pdf>. (Accessed: 2025-06-07)
- Lossner, M. (2020). Infrared laser distance sensor 50m 80m sku sen0366. (Available at: https://wiki.dfrobot.com/Infrared_Laser_Distance_Sensor_50m_80m_SKU_SEN0366)
- Marín Calderón, A. V., Valenzuela Galván, M., Cuamea Cruz, G., y Brau Ávila, A. (2023). Aplicación de la metodología Lean Six Sigma para disminuir desperdicios en una unidad de fabricación de paneles modulares de poliestireno. iit, 24(1), 1–12. Descargado 2025-06-19, de <http://www.revistaingenieria.unam.mx/numeros/v24n1-07.php> doi: 10.22201/fi.25940732e.2023.24.1.007
- Pyzdek, T., y Keller, P. A. (2014). The six sigma handbook (4.a ed.). New York: McGraw-Hill Education.
- Waveshare. (s.f.-a). 3.5inch hdmi lcd - waveshare wiki. https://www.waveshare.com/wiki/3.5inch_HDMI_LCD. (Accessed: 2025-06-07)
- Waveshare. (s.f.-b). Servo driver hat - waveshare wiki. https://www.waveshare.com/wiki/Servo_Driver_HAT. (Accessed: 2025-06-07)

27.- Ciencia, tecnología e investigación

TRANSFORMANDO LOS RESIDUOS EN SUSTRATOS COMPLEJOS (TALLOS DE QUINUA Y SALMUERA) PARA LA PRODUCCIÓN DE EXOPOLISACARIDOS UTILIZANDO UNA CEPA NATIVA (SU3A) DEL SALAR DE UYUNI

Autor: Garcia, Mayra; mayragarciacopa@gmail.com

Co-autor(es): Carrasco, Cristhian, cristhian.carrasco@umsa.bo; Miranda, Diego, miranda.diego.a@gmail.com; Romero, Soto, lars.biotec@gmail.com

Orientador/a: Carrasco, Cristhian; ccarrasco@umsa.bo; Romero, Soto, lars.biotec@gmail.com

Universidad Mayor de San Andrés/ Facultad de Ingeniería/ Ingeniería Química, Instituto de Investigación y Desarrollo de Procesos Químicos

Resumen

El estudio evalúa la cepa nativa SU3A del Salar de Uyuni para la producción de biopolímeros exopolisacáridos (EPS), utilizando el medio de cultivo base HM-1, utilizando salmuera del Salar de Uyuni y residuos de tallos de quinoa como alternativas. Además, el microorganismo es identificada como *Bacillus Subtilis* mediante espectrofotometría de masa MALDI-TOF con un 98% de similitud. En Bolivia, los residuos agropecuarios como los tallos de quinoa son desechados o quemados, contribuyendo a la contaminación ambiental. Este estudio busca darle un valor agregado a este tipo de residuos y utilizarlo como alternativa para la producción de exopolisacáridos. Por otro lado, la salmuera del Salar de Uyuni, a demostrando ser económica frente al cloruro de sodio sintético, además de su contenido mineral, que favorece a al crecimiento microbiano y la producción de exopolisacáridos. Los biopolímeros tienen diversas aplicaciones, pero se pretende orientar su aplicación en el área de agricultura, para combatir la sequía en nuestro país, gracias a su alta capacidad de retención de agua. Los estudios demostraron un buen crecimiento microbiano con salmuera a 30 y 40 g/L, donde el consumo de la fuente de carbono es el doble en comparación con la sal sintética. Además, se encontró que el hidrolizado de tallos de quinoa a 15 g/L, junto con la salmuera a 40 g/L, ofrece las mejores condiciones para el crecimiento microbiano y mayor producción de EPS.

Palabras clave: Biopolímeros, Bacterias, Exopolisacáridos.

Introducción

Ante la situación actual del medio ambiente y el cambio climático, se han dirigido las investigaciones hacia la búsqueda de nuevas alternativas, como en este caso el estudio de los biopolímeros. Los biopolímeros son macromoléculas naturales cuyas propiedades físicas y químicas dependen de sus propiedades estructurales.

Estos polímeros pueden ser obtenidos a partir de fuentes animales, vegetales o microorganismos. En este sentido los biopolímeros al proceder en su mayoría por recursos renovables, se convierte en una interesante alternativa a los plásticos. Durante las últimas décadas del siglo XX, los polímeros se basaron principalmente en compuestos sintéticos de origen petroquímico (Sran et al., 2019), la Organización de Naciones Unidas advirtió, que cada año se producen más de 400 millones de toneladas de plástico a nivel mundial y solo el 9% de los desperdicios producidos son reciclados (José et al., 2021). Actualmente, el problema con los plásticos no solo se limita a su acumulación, sino también a la generación de microplásticos, que tienen un impacto aún mayor en el medio ambiente.

En los años del 2013 al 2017, se llevaron a cabo exploraciones en diversas regiones con altos niveles de salinidad, como el Salar de Uyuni, el Salar de Coipasa y la Laguna Colorada. Durante estas exploraciones se aislaron una variedad de microorganismos

como ser: SU4M, SU3A, SC2A, SU3M, SU4A, (Miranda, 2021). de los cuales pocos han sido estudiados. Entre ellos se encuentra la cepa SU3A, aislada del lodo superficial del Salar de Uyuni, que ha demostrado un gran potencial para la producción de biopolímeros.

En la actualidad, los biopolímeros de origen bacteriano han avanzado significativamente en términos de investigación, ya que es una alternativa amigable con el medio ambiente y una solución sostenible con aplicaciones biotecnológicas. Los biopolímeros EPS, en particular, tiene una amplia gama de aplicaciones en medicina (como hidrogeles para administración de fármacos, alimentos (como agente espesante), agricultura (para ayudar el crecimiento de las plantas) (Moscovici, 2015), en esta investigación se pretende orientar su uso principalmente hacia la agricultura, para mitigar la sequía en el país, gracias a su alta capacidad de retención de agua, estos biopolímeros son altamente eficaces para mejorar la gestión hídrica del suelo. Sin embargo, su alto costo de producción sigue siendo un problema en comparación con los plásticos convencionales. Para abordar esta limitación, se busca encontrar soluciones que permitan reemplazar los sustratos sintéticos por residuos agrícolas y agroindustriales.

Los rendimientos y la calidad de exopolisacáridos dependen de varios factores relacionados con las condiciones de fermentación, como el tipo de fuentes de

carbono. Los carbohidratos presentes en los EPS son muy importantes, ya que debido a que la estructura química compleja de los mismos se encuentra formada por homopolisacáridos lineales y heteropolisacáridos ramificados. La configuración de estos componentes determina propiedades físicas clave, como elasticidad, pseudoplasticidad y viscosidad. Esta variabilidad en la composición química y estructural de los EPS les confiere una amplia versatilidad, permitiendo una amplia gama de aplicaciones biotecnológicas (Durán Sosa Alina Dianela et al., 2022).

La mayor parte de los costos relacionados a la producción de EPS se debe a la composición de los medios de cultivo, los azúcares son los sustratos comunes que se utilizan durante la fermentación de los exopolisacáridos utilizando fuentes de carbono más baratos (Berekaa & Ezzeldin, 2018), como en este caso desechos agrícolas como los tallos de quinua.

En Bolivia, la actividad agrícola es muy diversa, lo que permite aprovechar los residuos agropecuarios generados, como los tallos de quinua, que, debido a la presencia de saponinas, no se incluyen en la dieta animal y, por lo tanto, se desechan. La acumulación de residuos orgánicos derivados de la producción de la quinua tiene un impacto ambiental significativo, incluyendo la contaminación, el desperdicio de recursos y la necesidad de espacios para su disposición final (Quiroga

Cortez, 2007). Cuando estos residuos se acumulan o se abandonan de forma incontrolada, crean problemas ambientales evidentes al contaminar el aire, los suelos y las aguas. Además, representan un problema social y económico que requiere soluciones urgentes para mitigar su impacto negativo. Una alternativa viable es utilizar estos residuos como fuente de carbono para la producción de exopolisacáridos EPS.

El Salar de Uyuni, es el mayor desierto de sal continuo y alto del mundo, con una superficie de 10582 km² que está situado a unos 3650 m.s.n.m. en el suroeste de Bolivia. Esta salmuera contiene litio, boro, potasio, magnesio, carbonatos y sulfatos de sodio, según la Agencia Boliviana de Información (2022) Bolivia alberga la mayor reserva mundial de litio con más de 21 millones de toneladas métricas, sin embargo la alta concentración de magnesio complica su extracción (Quiroga Cortez, 2007). No obstante, la salmuera del Salar de Uyuni es una excelente alternativa para la producción de EPS, ya que sus minerales actúan como activadores o coenzimas en el medio de cultivo, facilitando el crecimiento microbiano y la producción de EPS durante la fermentación (Puerta, 2020).

La purificación de la salmuera se llevó a cabo en la planta piloto del Instituto de Investigaciones de Procesos Químicos (IIDEPROQ), La materia prima empleada en estos estudios consistió en halita (salmuera

con alto contenido en NaCl, de la primera piscina de evaporación de la planta de LLIPI, cantidad de 1 tonelada), proporcionada por la Gerencia Nacional de Recursos Evaporíticos (GNRE) con una pureza del 92,34% de cloruro de sodio, misma que será utilizada para la producción de EPS.

El objetivo de este estudio es evaluar los tallos de quinua y salmuera como alternativas a los sustratos sintéticos en el medio de cultivo para la producción de exopolisacáridos amigables con el medio ambiente. Para ello, se estudiarán las variaciones en las concentraciones de sal y fuentes de carbono, dado que estas variables afectan significativamente en el crecimiento microbiano y en la producción de EPS, la utilización de diferente azúcar o fuentes de carbono no solo afecta a la producción de EPS, sino también a sus propiedades físicas (Wu et al., 2008). Los resultados obtenidos permitirán evaluar la reducción de costos de producción, que hasta el día de hoy es una limitante para la producción de EPS, por otro lado, aplicar estos biopolímeros en el área de agricultura en nuestro país.

Objetivos

– Objetivo General

Diseñar y mejorar las condiciones del medio de cultivo como sal y fuentes de carbono, para la producción de biopolímeros utilizando un microorganismo nativo SU3A.

– Objetivo Especifico

- Estudiar y evaluar como alternativa el cloruro de sodio (salmuera de Uyuni), como base de requerimiento salino y estrés de la bacteria.
- Evaluar el crecimiento microbiano utilizando residuos agrícolas de tallos de quinua como fuente de carbono.
- Obtener los exopolisacáridos utilizando el medio complejo seleccionado con base a sus mejores parámetros de producción a escala laboratorio.

Materiales y Métodos

Lugar de Ejecución del Proyecto.

Los experimentos fueron realizados en las instalaciones del Instituto de Investigación y Desarrollo de Procesos Químicos (IIDEPROQ), pertenecientes a la carrera de Ingeniería Química de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Mayor de San Andrés UMSA, en el departamento de La Paz, Bolivia. Estos estudios se llevaron a cabo en colaboración con el Instituto de Investigaciones Fármaco Bioquímicas (IIFB) de la Facultad de Bioquímica UMSA, el Instituto de Investigaciones Químicas (IIQ) de la Facultad de Ciencias Puras y Naturales, así como con el Departamento de Químicas de la Universidad de Umea en Suecia.

Características de la Cepa Microbiana SU3A

Este microorganismo, pertenece a la recolección de microorganismos recolectados del Salar de Uyuni bajo las siguientes coordenadas W: 67°20'16.406" S20°04'35,180". La SU3A, recibió esta designación en función del área geográfica donde fue recolectada, que corresponde a una muestra de lodo superficial obtenida de un suelo hipersalino. Los estudios preliminares realizados revelaron que este microorganismo tiene un gran potencial para la producción de EPS (exopolisacárido), mismo que fue preservado en medio HM-1 con la siguiente composición, NaCl 25g, MgSO₄·7H₂O 0,09g, NH₄Cl 0,25g, KCl 0,5g, K₂HPO₄ 2,5g, CaCl₂·2H₂O 0,09g, NaBr 0,06g, KH₂PO₄ 1,5g, Extracto de levadura 2g, Glucosa 20g (Romero Soto et al., 2021).

Para iniciar con los ensayos en el laboratorio y el estudio de la variación de los parámetros mencionados, primeramente, se realizó una reactivación de la cepa SU3A en TSA (Tryptic Soy Agar) con la siguiente composición: Peptona de Caseína 15 g/L, Peptona de Soja 5 g/L, NaCl 5 g/L. Para la preparación de los pre inóculos TSB (Tryptone Soy Broth) con la siguiente composición: Peptona de caseína 17 g/L, Peptona de Soja 3 g/L, NaCl 5 g/L, K₂HPO₄ 2,5 g/L, Glucosa 2,5 g/L. Todas las soluciones fueron esterilizadas en autoclave, por vapor a una temperatura de 121°C durante un periodo de 20 minutos (Chambi et al., 2021).

Estudio del crecimiento microbiano con

variación de ciertos parámetros.

Para llevar a cabo los diferentes estudios de crecimiento de la bacteria según sus requerimientos y producción de biopolímero, como alternativas en medio sintético, salmuera y tallos de quinua. Posteriormente, se realizaron las variaciones de concentración, basándose en un medio de cultivo denominado HM-1 (Miranda, 2021) y Report Of Bacteria Recollected Of Quinoa Routhof Bolivian Plateau IIDEPROQ UMSA 2017, con la siguiente composición: NaCl 50 g/L, MgSO₄·7H₂O 0,25 g/L, CaCl₂·2H₂O 0,09 g/L, KCl 0,5 g/L, NaBr 0,06 g/L, Soy Peptona 10 g/L, Extracto de Levadura 10 g/L, Glucosa 10 g/L.

Fuente de Sal:

Se evaluaron el cloruro de sodio sintético grado PA y la salmuera del Salar de Uyuni (con una pureza del 92,34% en base al cloruro de sodio) en el medio de cultivo base HM-1, en concentraciones de 30, 40, 50 y 60 g/L (Miranda, 2021). Esta comparación busca explorar la salmuera como alternativa más económica al cloruro de sodio sintético. La salmuera fue analizada en el laboratorio privado SGLAB (Laboratorio Integrado Medio Ambiente, Minería, Alimentos y Microbiología), cuyos resultados detallan en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición de la salmuera

SALMUERA-UYUNI		
ELEMENTOS	METODO	CANTIDAD (mg/kg)
Litio	Absorción Atómica	0,10
Sodio	Absorción Atómica	358376,32
Calcio	Complexometro	4043,10
Potasio	Absorción Atómica	195,01
Magnesio	Absorción Atómica	80,90
Hierro	Absorción Atómica	16,01
Carbontos	Volumétrica	39,49
Sulfatos	Gravimétrico	9839,76
Cloruros	Volumétrica	588466,52

Para utilizar la salmuera en el medio de cultivo, se realizó un balance de materia y un ajuste según los requerimientos de la bacteria, basándose en el medio de cultivo HM-1. En el medio de cultivo modificado, se observa un exceso del 99% de Ca^{+2} , 52% K^{+1} , 89% Mg^{+2} y 99% de $SO_4^{=}$

Fuentes de carbono:

Se evaluó la variación de la fuente de carbono con base al medio de cultivo HM-1, usando glucosa sintética de grado PA (grado analítico) e hidrolizados de tallos de quinua con las características detalladas en la Tabla 2, en concentraciones de glucosa de 10, 15 y 20 g/L.

Se utilizó como alternativa el licor o hidrolizado de tallos de quinua, como material lignocelulósico y fuente de carbono en el medio de cultivo base. Los tallos de quinoa se trituran y luego se someten a un

pretratamiento térmico con agua caliente para solubilizar parcialmente la hemicelulosa y la lignina (Miranda, 2021), posteriormente pasan por un proceso enzimático (Marin Machicado & Gabriela Mishel, 2022). Se incuban en una solución tampón (ácido cítrico 0,1M y citrato de sodio, pH 5) a 45°C y 180rpm durante 1 hora, luego se añade un coctel enzimático y se incuba a 45°C y 180rpm por 72 horas. Finalmente, se realiza una filtración al vacío y el licor obtenido se caracteriza mediante HPLC (Cromatografía Líquida de Alta Resolución) con la columna HPX-87P, los resultados obtenidos se detallan en la tabla 2.

Tabla 2. Composición del licor resultante de la hidrólisis de los tallos de quinua, medición realizada en HPL

Sustancia	Concentración (g/L)
Glucosa	79,20
Xilosa	9,50
Ac. Acético	3,09
Ac. Levulinico	2,62

Resultados y Discusión

En todos los estudios de crecimiento microbiano y producción de EPS, en medio sintético y complejo, donde las muestras tomadas durante la fermentación, fueron analizadas por absorbancia, a longitudes de onda de 600nm y 340nm. A 600nm se observó el crecimiento microbiano, mientras que a 340nm se evaluó la producción de EPS, además se determinó el consumo de la fuente de carbono en cada experimento. Los

resultados obtenidos fueron los siguientes:

A) Estudio de la variación de la fuente de sal.

- Con sal sintética

Se evaluó el crecimiento microbiano variando la sal sintética, observándose en la Fig. 1, un buen crecimiento a una concentración de 40g/L misma que alcanza una mayor densidad óptica a 600nm, como también a 60 g/L tiene una similar tendencia, esto nos indica que el microorganismo SU3A es una bacteria halotolerante, es decir que tiene la capacidad de tolerar concentraciones altas de sal.

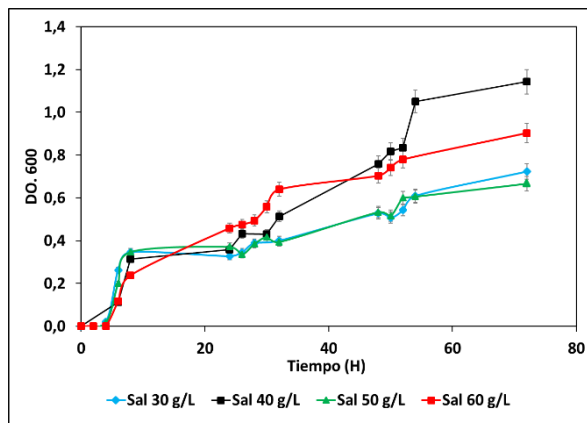


Figura 1. Crecimiento microbiano con variación de fuente de sal sintética

Por otro lado, también se evaluó la producción de EPS durante la fermentación, como se ilustra en la Fig. 2. Los datos revelaron un patrón de producción de EPS similar a la curva de crecimiento microbiano de 40 y 60 g/L. Sin embargo, a una concentración de 60 g/L, se observó que, entre las 30 y 52 horas de fermentación, la

producción de EPS no mostro un incremento significativo, Este fenómeno podría estar asociado al estrés excesivo en la bacteria debido a la alta concentración de sal, lo cual podría resultar en un consumo de EPS acumulado en lugar de una producción continuo (Miranda, 2021).

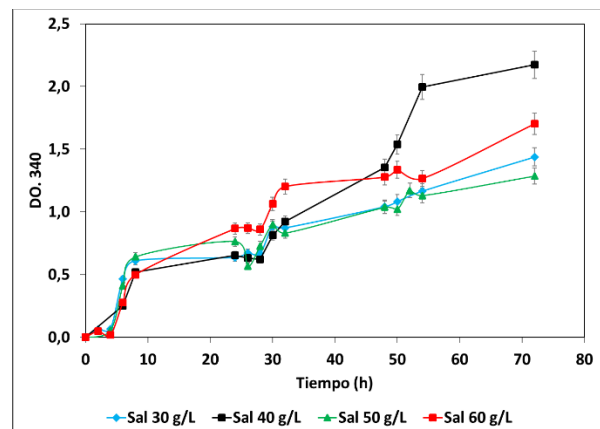


Figura 2. Producción de EPS con variación de fuente de sal sintética

En la Fig. 3, se observa mayor consumo de la fuente de carbono (xilosa), alcanzando un 35 % a una concentración de sal sintética de 40 g/l, lo cual nos indica que los microorganismos están utilizando una cantidad significativa de fuente de carbono para producir EPS.

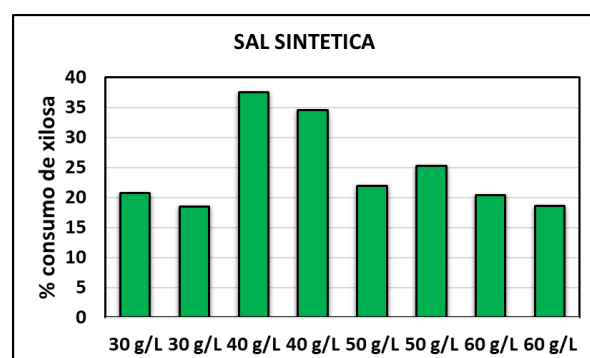


Figura 3. Consumo de la fuente de carbono, durante la fermentación con sal sintética.

- Con salmuera (sal Uyuni-IIDEPROQ)

En los resultados obtenidos por espectrofotometría, se evidencia en la Fig. 4, que existe un buen crecimiento microbiano a concentraciones de salmuera de 30 y a 40 g/L, ambas curvas tienen una similar tendencia hasta las 52 horas de fermentación; sin embargo, pasado este periodo se observa que a 40 g/L de salmuera entra a la fase estacionaria. Por estudios en HPLC, como se observa en la Fig. 6. El consumo de la xilosa es mucho mayor a una concentración de 40g/L de salmuera con un consumo del 48% de la fuente de carbono.

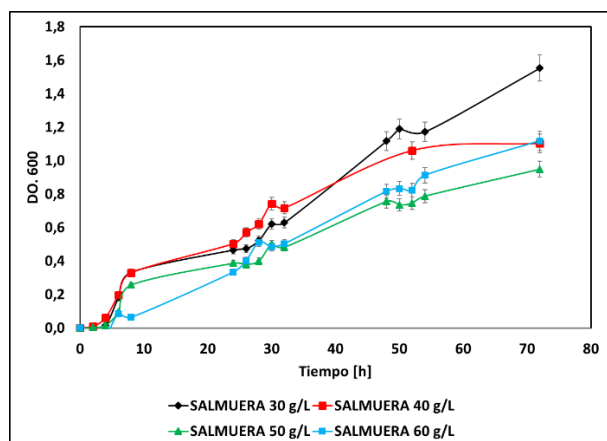


Figura 4. Crecimiento microbiano con variación de fuente de salmuera

En cuanto a la producción de EPS, se observa según los resultados de la Fig. 5, que hay una significativa producción de EPS a 30 g/L salmuera, llegando a una densidad óptica de 3; pero realizando una comparación con la

sal sintética a 30 g/L, este llega a una DO de 2,2, se observa notoriamente, que los minerales que contienen en exceso en la salmuera coadyuvan en el crecimiento y producción de EPS.

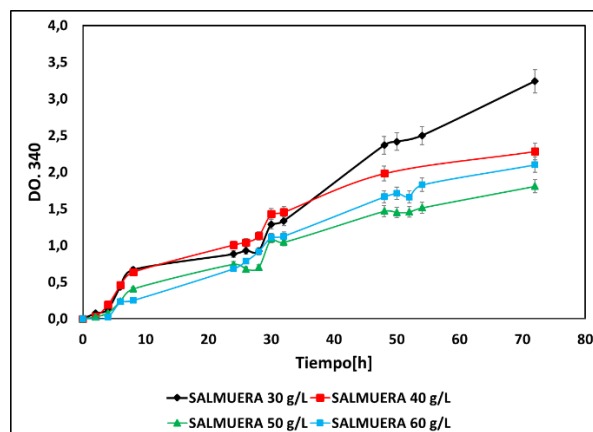


Figura 5. Producción de EPS con variación de fuente de salmuera.

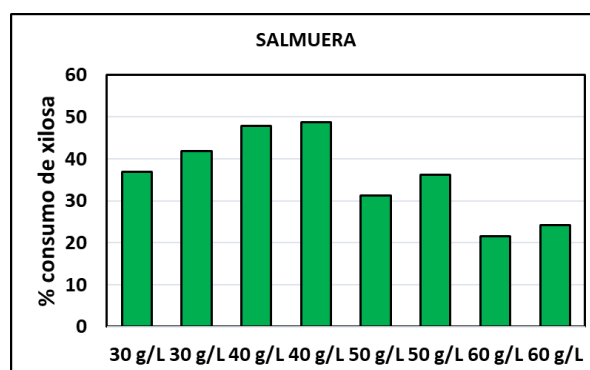


Figura 6. Consumo de la fuente de carbono, durante la fermentación con salmuera.

El estudio comparativo de sal sintética y salmuera, se observa que el crecimiento microbiano es un 10% mejor a 40g/L con salmuera y en 30% con 30g/L. Esto se debe a que la salmuera, es rica en iones metálicos, que favorece a las reacciones durante la fermentación. Estos minerales actúan como coenzimas o activadores (Puerta, 2020),

facilitando a los microorganismos aprovechen el sustrato de manera más eficientemente, este efecto se refleja en el consumo de la fuente de carbono, que es aproximadamente el doble en comparación con la sal sintética, a 30 g/L de salmuera hay un consumo de 38% de xilosa y a 40 g/L de salmuera hay un consumo de 48 % xilosa, lo que nos indica que hay un mejor aprovechamiento del sustrato para la producción de EPS a 40 g/L de salmuera.

B) Estudio de la variación de la fuente de carbono:

- *Con glucosa*

El efecto de la fuente de carbono sobre el crecimiento microbiano se muestra en la Fig. 7, obtenida para 600nm, el microorganismo SU3A, registra un mayor crecimiento con una concentración de Glucosa de 10 y 15 g/L, a una concentración de 40 g/L de sal, con un consumo de glucosa 70% y 55% respectivamente. En comparación con estudios previos donde se utilizó xilosa como fuente de carbono, los resultados evidencian que los microorganismos tienen una clara preferencia metabólica por la glucosa, ya que este se refleja en el mayor consumo de la fuente de carbono (glucosa).

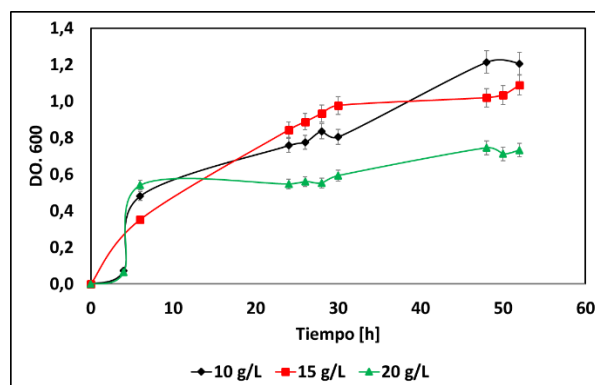


Figura 7. Crecimiento microbiano con variación de fuente de carbono.

Para evaluar la producción de EPS a 340 nm, al igual que con el crecimiento microbiano, en la Fig.8, se reporta una mayor producción en concentraciones de glucosa de 10 y 15 g/L.

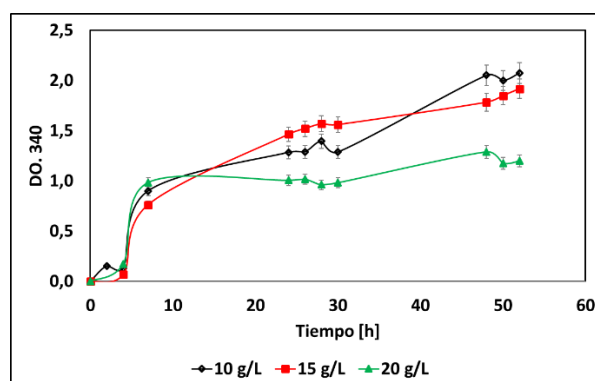


Figura 8. Producción de EPS con variación de fuente de carbono.

C) Efecto de sal sintética y glucosa

Debido a los resultados previos anteriores, mostraron una tendencia similar en la curva de crecimiento para concentraciones de glucosa de 10 y 15 g/L, se realizó un análisis adicional para evaluar el efecto de la sal sintética y glucosa. En este análisis, se consideraron concentraciones de sal sintética de 40 y 60 g/L, junto con glucosa en

concentraciones de 10 y 15 g/L. Para ello, se diseñó un experimento con un diseño factorial 2^2 , que permitió evaluar el efecto combinado de las diferentes concentraciones de sal sintética (40 y 60 g/L) y glucosa (10 y 15 g/L).

Los resultados obtenidos a 600nm, se observan en la Fig. 9, en el cual existe un buen crecimiento microbiano con 60 g/L de sal sintética y 10 g/L de glucosa, y la curva más próxima a esta es de sal a 40 g/L y glucosa de 15 g/L, por lo cual se realizó un análisis adicional por HPLC (cromatografía líquida de alta resolución), para ver el consumo de azúcares durante la fermentación, los resultados obtenidos son: en el primer caso, los microorganismos aprovechan el 87% de azúcares, en el segundo caso los microorganismos consumen en un 73%, se observó que estos dos parámetros afectan en el medio de cultivo de manera inversamente proporcional.

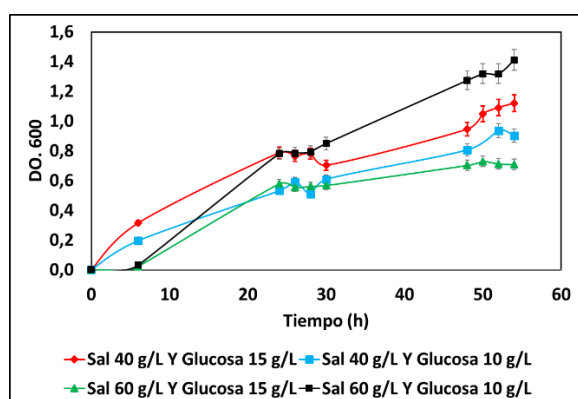


Figura 9. Crecimiento microbiano, efecto sal y glucosa

Al evaluar la producción de EPS a 340nm, en

la Fig. 10, al igual que en el crecimiento microbiano, se reporta mayor producción de EPS para sal sintética 60g/L y glucosa 10g/L, seguido de la curva de sal sintética a 40 g/L y glucosa de 15 g/L.

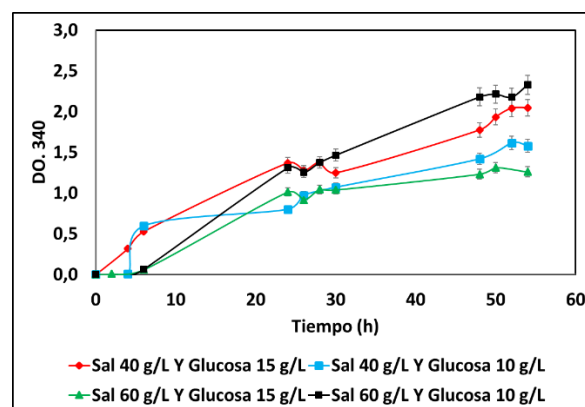


Figura 10. Producción de EPS, efecto de sal y glucosa

Como se muestra en la Tabla 3, la comparación entre la sal sintética y la salmuera, indica que la salmuera favorece un mayor crecimiento microbiano, en relación a la absorbancia a 600nm.

Tabla 3. Comparación de las absorbancias alcanzadas durante la fermentación a 600nm

DISEÑO	ABSORBANCIA A 600nm
EFFECTO SAL SINTETICA (SS) Y GLUCOSA (G)	
40 g/L SS Y 15 g/L G	1,1200
40 g/L SS Y 10 g/L G	0,9355
60 g/L SS Y 15 g/L G	0,7120
60 g/L SS Y 10 g/L G	1,3190
EFFECTO SALMUERA (S) Y GLUCOSA (G)	
40 g/L S Y 15 g/L G	1,2062
40 g/L S Y 10 g/L G	1,1255
60 g/L S Y 15 g/L G	0,8770
60 g/L S Y 10 g/L G	0,9455

- Con hidrolizados de tallos de quinua (enzimático)

Se realizó una caracterización parcial de los tallos de quinua, para determinar los azúcares presentes y sus concentraciones mediante el método de HPLC. Los resultados obtenidos fueron los siguientes: glucosa 79,19 g/L, xilosa 9,50 g/L.

Los resultados registrados durante la fermentación, indican que existe un buen crecimiento microbiano a una concentración de sal de 40g/L e hidrolizado de 15 g/L. Este efecto indica que, a pesar de la preferencia metabólica del microorganismo SU3A por la glucosa, la presencia de xilosa en el medio de cultivo tiene un efecto positivo en el crecimiento microbiano.

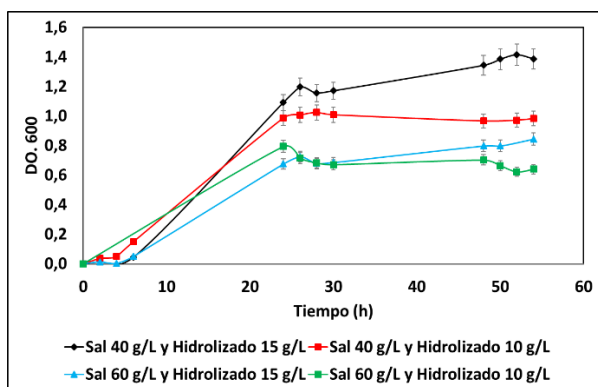


Figura 11. Crecimiento microbiano, como fuente de carbono hidrolizado de tallos de quinua.

De manera similar, al evaluar la producción de EPS a 340nm, se registra mayores valores de absorbancia a 40g/L de sal sintética e hidrolizado de 15 g/L.

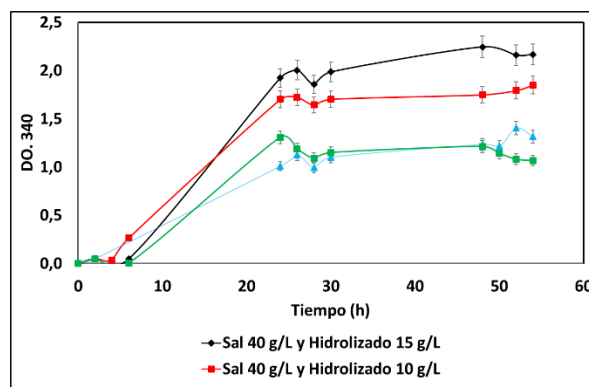


Figura 12. Producción de EPS, como fuente de carbono hidrolizado de tallos de quinua.

Al estudiar el crecimiento microbiano, reemplazando la glucosa por hidrolizados de tallos de quinua y tras adaptar previamente el microorganismo, se observó un buen crecimiento y producción de EPS a una concentración de 15g/L de hidrolizado enzimático con 40 g/L de sal. Esto es debido a que el hidrolizado contiene trazas de ácido acético, que estresa a la bacteria y fomenta al consumo de su fuente de carbono, así como también la presencia de otras fuentes de carbono como la xilosa coadyuva a un mejor crecimiento microbiano.

Conclusiones

Se realizó el estudio y evaluación de la salmuera del Salar de Uyuni, donde mostro mayor crecimiento microbiano en comparación con el cloruro de sodio sintético, a una concentración de 40 g/L, además de que existe un consumo de la fuente de carbono en un 48% de xilosa, aproximadamente el doble que en el medio sintético, esto indica que la salmuera es una

alternativa eficiente y económica para la producción de EPS, esto debido a sus componentes que favorecen el crecimiento del microorganismo.

Se evaluó el crecimiento microbiano en medio sintético de glucosa e hidrolizado de tallos de quinua. Los resultados mostraron que, a una concentración 40 g/L de sal y 15 g/L de hidrolizado de quinua (en base a la glucosa), el crecimiento microbiano fue superior en un 15 %, en comparación con el medio sintético que contenía 40 g/L de sal y 15 g/L de glucosa.

Los mejores parámetros obtenidos para el crecimiento microbiano y producción de EPS, es la siguiente formulación del medio de cultivo complejo: NaCl (salmuera) 40 g/L, MgSO₄*7H₂O 0,25 g/L, CaCl₂*2H₂O 0,09 g/L, KCl 0,5 g/L, NaBr 0,06 g/L, Soy Peptona 10 g/L, Extracto de Levadura 10 g/L, Glucosa (hidrolizado enzimático) 15 g/L. Se observó que la bacteria SU3A es capaz de adaptarse a diversos medios de cultivos complejos.

Referencias Bibliográficas

- Berekaa, M. M., & Ezzeldin, M. F. (2018). Exopolysaccharide from bacillus mojavensis DAS10-1; production and characterization. *Journal of Pure and Applied Microbiology*, 12(2), 633–640. <https://doi.org/10.22207/JPAM.12.2.21>
- Chambi, D., Romero-Soto, L., Villca, R., Orozco-Gutiérrez, F., Vega-Baudrit, J., Quillaguamán, J., Hatti-Kaul, R., Martín, C., & Carrasco, C. (2021). Exopolysaccharides production by cultivating a bacterial isolate from the hypersaline environment of salar de uyuni (Bolivia) in pretreatment liquids of steam-exploded quinoa stalks and enzymatic hydrolysates of Curupaú sawdust. *Fermentation*, 7(1). <https://doi.org/10.3390/fermentation7010033>
- Durán Sosa Alina Dianela, Noel Sánchez González, M., & González-Burgos, A. (2022). *Caracterización Química de Exopolisacáridos Sintetizados por un Consorcio Nativo Chemical Characterization of Exopolysaccharides Synthesized by a Native Consortium*. 26(1).
- José, M., Linares, I., Francisco, J., & Reina, I. (2021). “ *Productos biodegradables y compostables a base de almidón de maíz* ” *Estudio de Factibilidad Profesores Guía : Tribunal Evaluador :*
- Marin Machicado, & Gabriela Mishel. (2022). *Estudio del efecto de la saponina de quinua en la hidrólisis enzimática de tallos de quinua pre-tratados utilizando enzimas Cellic Ctec2 para la producción de glucosa.*
- Miranda, D. (2021). *Obtención de biopolímeros producidos por bacterias*

halófilas aisladas en la localidad de Uyuni-Bolivia utilizando residuos agroindustriales: tallos de quinua y melaza de caña de azúcar. 155.

Moscovici, M. (2015). Present and future medical applications of microbial exopolysaccharides. *Frontiers in Microbiology*, 6(SEP). <https://doi.org/10.3389/fmicb.2015.01012>

Puerta, G. (2020). Fundamentos del proceso de fermentación. *Federación Nacional de Cafeteros En Colombia*, 12. <https://www.cenicafe.org/es/publications/avt0402.pdf>

Quiroga Cortez. (2007). Universidad Mayor De San. *Estadística* 1, 5(48), 01–75.

Sran, K. S., Bisht, B., Mayilraj, S., & Choudhury, A. R. (2019). *Machine Translated by Google Revista internacional de macromoléculas biológicas Caracterización estructural y potencial antioxidante de un nuevo aniónico exopolisacárido producido por Microbacterium marino aurantiacum FSW-25 Machine Translated by Google.* 131(115), 343–352.

Wu, C. Y., Liang, Z. C., Lu, C. P., & Wu, S. H. (2008). Effect of carbon and nitrogen sources on the production and carbohydrate composition of exopolysaccharide by submerged culture of *pleurotus citrinopileatus*. *Journal of Food and Drug Analysis*, 16(2), 61–67. <https://doi.org/10.38212/2224-6614.2364>

Financiamiento

Investigación financiada dentro de los Sub-programa: “Biocontrol de hongos patógenos del café. Tratamiento microbiano para el crecimiento de la quinua” y sub-programa: “Investigación sobre producción de biopolímeros a partir de residuos de quinua, utilizando aislados bacterianos halotolerantes del Altiplano Boliviano” de la Cooperación Sueca ASDI-UMSA; y desarrollada en la unidad de Biotecnología Microbiana del Instituto de Investigaciones Fármaco Bioquímicas (IIFB), Facultad Farmacéutica y Bioquímica, y la unidad de Biotecnología y Bioprocesos del Instituto de Investigación y Desarrollo de Procesos Químicos (IIDEPROQ), Facultad de Ingeniería.

30. Produtos naturais bioativos e suas aplicações

Resíduos agroindustriais funcionalizados com bromelina como bioissorventes para remoção de cobre em águas e efluentes

Autor: Carvalho, Mayara de Almeida Ribeiro; mayara.ufscar@outlook.com

Co-autor(es): Botero, Wander Gustavo; wanderbotero@gmail.com; Carvalho, Cleoni dos Santos; san-cleo@ufscar.br; Fernandes, Isabela Ferreira; fernandes.isabelaf@gmail.com;

Goveia, Danielle; danielle.goveia@unesp.br

Orientador/a: Oliveira, Luciana Camargo; lcamargo@ufscar.br

Universidade Federal de São Carlos, Centro de Ciências e Tecnologias para a Sustentabilidade

Resumo

A adsorção de íons metálicos utilizando resíduos agroindustriais é uma alternativa sustentável para o tratamento de águas contaminadas. Com o intuito de aumentar a capacidade adsorviva, esses resíduos são frequentemente funcionalizados por meio do uso de agentes químicos, os quais podem gerar resíduos perigosos. Uma alternativa promissora é a utilização de compostos naturais para a funcionalização, como a bromelina, um conjunto de enzimas proteolíticas presentes nas plantas da família Bromeliaceae. Possui excelente capacidade de ligação a metais devido à presença de grupos sulfidríla em seu sítio ativo, surgindo como alternativa ambientalmente segura para funcionalização. Assim, o objetivo deste estudo foi avaliar a adsorção de íons cobre (Cu^{2+}) por folhas de cana-de-açúcar e milho *in natura* e funcionalizadas com bromelina, avaliando o desempenho após a modificação. A proteína foi extraída do talo do abacaxi por precipitação a frio com etanol a 80% (v/v) e a concentração do extrato foi determinada pelo método de Bradford. As amostras foram caracterizadas por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e análise termogravimétrica com calorimetria exploratória diferencial (TG-DSC). A cinética de adsorção foi avaliada com solução de Cu^{2+} (10 mg L^{-1} , pH 4), em tempos de 5 a 1440 minutos. Os resultados indicaram concentração de $2,77 \text{ mg mL}^{-1}$ de proteínas no extrato. A análise FTIR indicou novos grupos funcionais e a TG-DSC sugeriu maior estabilidade térmica após funcionalização. A adsorção aumentou de $0,845$ para $1,68 \text{ mg g}^{-1}$ (folha de cana-de-açúcar) e de $1,40 \text{ mg g}^{-1}$ para $2,28 \text{ mg g}^{-1}$ (folha de milho). Assim, a bromelina demonstrou ser uma alternativa eficiente e sustentável para a funcionalização de bioissorventes.

Palavras-chave: adsorção, funcionalização, química verde.

Introdução

A contaminação de ambientes aquáticos por elementos potencialmente tóxicos (EPTs) constitui um problema ambiental e de saúde pública de grande relevância global, devido à persistência, toxicidade e capacidade de bioacumulação desses elementos (Carvalho et al. 2022; Igiri et al., 2018; Jadoon et al., 2019). Entre eles, o cobre (Cu^{2+}) é amplamente utilizado em setores industriais como mineração, metalurgia, galvanoplastia, produção de equipamentos elétricos e, na agricultura, como fungicida. Também é empregado no tratamento de água como algicida, na preservação de materiais como madeira, couro e tecidos, e como aditivo alimentar (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, 2022; Silva et al., 2019; United States Geological Survey, 2024). Embora seja um micronutriente essencial para organismos vivos, o excesso de cobre pode alterar características organolépticas da água, como cor e sabor, além de causar problemas gastrointestinais, danos ao fígado e rins, efeitos neurológicos e aumentar o risco de condições como a Doença de Wilson (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, 2017; National Institute of Health, 2022).

Dessa forma, a remoção eficiente do cobre presente em águas e efluentes é essencial para preservar o meio ambiente e garantir a saúde pública. No entanto, os métodos convencionais empregados para esse fim enfrentam desafios importantes,

como a geração de grandes volumes de lodo e o elevado consumo de reagentes químicos (Lima Júnior & Abreu, 2018). Em resposta a essas limitações, cresce o interesse por alternativas que aliem baixo custo e potencial de reaproveitamento dos materiais. Nesse contexto, a adsorção utilizando resíduos agroindustriais tem se destacado como uma estratégia promissora, oferecendo uma abordagem eficiente, sustentável e econômica para a remoção de íons metálicos (Raut; Thakur; Chaudhari, 2021; Renu et al., 2017).

A funcionalização desses materiais pode ampliar sua capacidade adsorptiva e seletividade. Tradicionalmente, essa modificação é realizada por meio de tratamentos ácidos e alcalinos (Carvalho et al., 2025), sendo comuns a ativação com ácidos fortes, como sulfúrico, nítrico e clorídrico, além do uso isolado ou combinado de hidróxido de sódio (Asim et al., 2020; Mahmood-ul-Hassan et al., 2018; Opeolu et al., 2010). Embora eficazes, esses processos envolvem reagentes corrosivos e geram resíduos químicos, o que pode limitar a sustentabilidade de sua aplicação em larga escala. Por esse motivo, a utilização de compostos naturais para a funcionalização de adsorventes surge como uma alternativa mais segura e ambientalmente sustentável.

A bromelina, um complexo de enzimas proteolíticas encontrado no talo, fruto, casca e folha das plantas da família *Bromeliaceae* – com o abacaxizeiro como o representante

mais conhecido - apresenta grande potencial para ligação a metais devido à presença de grupos sulfidril (-SH) em seu sítio ativo, que podem interagir com cátions metálicos (Masdor & Said, 2011; Santos et al., 2011; Shukor et al., 2008). A funcionalização de adsorventes com bromelina representa, portanto, uma abordagem inovadora e promissora para aumentar a eficiência de remoção de metais em águas e efluentes.

Dessa forma, este estudo propõe investigar o potencial de folhas de cana-de-açúcar e milho, *in natura* e funcionalizadas com bromelina, como adsorventes para remoção de íons Cu^{2+} , buscando contribuir para o desenvolvimento de soluções mais sustentáveis para o tratamento de águas e efluentes.

Objetivos

Avaliar a adsorção de íons Cu^{2+} por folhas de cana-de-açúcar e milho, *in natura* e funcionalizadas com bromelina, caracterizando as alterações físico-químicas decorrentes da modificação enzimática e analisando seu impacto na capacidade de adsorção e no comportamento cinético do processo.

Materiais e Métodos

Coleta e pré-tratamento dos adsorventes

As folhas de cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum* L., variedade RB855156) e de milho (*Zea mays*, híbrido P3898) foram coletadas em Itapetininga,

São Paulo, secas a 22 °C por 50 dias, trituradas e peneiradas a 0,5 mm. Em seguida, foram lavadas com água destilada para remoção de impurezas solúveis, secas em estufa a 120 °C por 24 horas. Os materiais obtidos foram denominados folha de cana-de-açúcar *in natura* (FCIN) e folha de milho *in natura* (FMIN).

Bromelina

Extração

A bromelina foi extraída do talo do abacaxi (variedade Pérola), um resíduo agroindustrial com alta concentração da enzima (Heinecke; Gortner, 1957; Novaes, 2013). Os abacaxis foram adquiridos em mercado local, lavados com água corrente e os talos foram separados do fruto. Para cada extração, 100 g de talos foram homogeneizados com 50 mL de água ultrapura. O extrato resultante foi filtrado, adicionado de tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ e ajustado para pH 6,0. Em seguida, a enzima foi precipitada com etanol 80% (v/v) a 0 °C e centrifugada a 4000 rpm por 20 minutos. O precipitado proteico foi redissolvido em água e tampão fosfato, totalizando 30 mL de extrato, armazenado em freezer para quantificação de proteínas e posterior funcionalização dos adsorventes (Cesar, 2005; England & Seifter, 1990).

Quantificação de proteínas totais

A quantificação das proteínas totais do

extrato de bromelina foi realizada pelo método de Bradford, utilizando albumina de soro bovino (BSA) como padrão (Bradford, 1976). Para isso, 10 μL do extrato foram reagidos com 300 μL do reagente de Bradford em microplacas, com brancos de água ultrapura e tampão fosfato 0,1 mol L^{-1} . A curva analítica foi construída com soluções padrão de BSA (0 a 3 mg L^{-1}) e a absorbância foi medida a 595 nm em espectrofotômetro de microplacas (Synergy).

Funcionalização dos adsorventes

A funcionalização das folhas de cana-de-açúcar e milho foi realizada na proporção de 1:10 (m/v), combinando uma parte de biomassa *in natura* com dez partes de extrato de bromelina. As amostras permaneceram sob agitação a 250 rpm por 24 horas à temperatura ambiente. Em seguida, os materiais foram secos à temperatura ambiente até a evaporação completa do solvente. Os adsorventes resultantes foram denominados folha de cana-de-açúcar funcionalizada com bromelina (FCB) e folha de milho funcionalizada com bromelina (FMB).

Caraterização dos adsorventes

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia superficial das amostras foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando o microscópio

Inspect F50 (FEI Company), disponível no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano/CNPEM, Campinas - SP, Brasil). As amostras foram depositadas sobre fitas condutoras de carbono fixadas em suportes metálicos (*stubs*) e recobertas com uma fina camada de carbono por *sputtering*, visando melhorar a condutividade elétrica e a definição das imagens. As micrografias foram obtidas em diferentes ampliações, com tensão de aceleração ajustada para preservar as características morfológicas das superfícies analisadas.

Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A análise por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi realizada utilizando o equipamento Shimadzu, aplicando-se a técnica de refletância total atenuada (ATR). As amostras foram analisadas sem tratamento prévio, sendo colocadas diretamente no porta-amostras. Os dados espectrais foram processados no software OriginPro 2024b, com correção da linha de base utilizando segunda derivada e interpolação BSpline, seguida de suavização dos picos pelo método Savitzky-Golay, com janela de 50 pontos.

Análise termogravimétrica com calorimetria exploratória diferencial (TG-DSC)

A análise termogravimétrica combinada

com calorimetria exploratória diferencial (TG-DSC) foi realizada utilizando um analisador térmico (TA Instruments SDT 650), em atmosfera inerte de nitrogênio, com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ no intervalo de 25 a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$. As amostras, com aproximadamente 3 mg, foram analisadas em cadinhos de alumina de 90 μL . Os dados foram processados no software OriginPro 2024b. Para a análise TG, a curva de variação de massa em função da temperatura foi plotada e sua primeira derivada (DTG) calculada para identificar as temperaturas de máxima taxa de perda de massa, com suavização pelo método Loess (intervalo 0,1). As curvas TG e DTG foram apresentadas conjuntamente, permitindo determinar os principais eventos de decomposição e a porcentagem de massa perdida. Na análise DSC, o fluxo de calor foi plotado em função da temperatura, seguido do cálculo da primeira derivada (DDSC) e aplicação de suavização pelo método Loess (intervalo 0,1). As curvas DSC e DDSC foram apresentadas conjuntamente, permitindo a identificação das transições térmicas.

Estudo cinético da adsorção de íons Cu^{2+}

Os ensaios de cinética foram conduzidos em tubos Falcon contendo 50 mg de adsorvente e 15 mL de solução de Cu^{2+} (10 mg L^{-1} , pH 4,0), obtida por diluições sucessivas de uma solução

padrão (SpecSol, 1000 mg L^{-1}) até uma solução intermediária de 100 mg L^{-1} , seguida da diluição final. O pH foi ajustado com NaOH $0,1\text{ mol L}^{-1}$ antes da diluição. As amostras foram agitadas orbitalmente (250 rpm) por 5, 10, 15, 20, 30, 60, 120, 180, 240 e 1440 minutos. Ensaios controle, sem adsorvente, foram realizados nas mesmas condições para cálculo da remoção. Ao final de cada tempo, as suspensões foram filtradas a vácuo com membranas de acetato de celulose ($0,45\text{ }\mu\text{m}$) e as concentrações remanescentes de Cu^{2+} foram determinadas por espectrometria de emissão atômica com plasma de micro-ondas (MP-AES).

Determinação de Cu^{2+} por espectrometria de emissão atômica com plasma de micro-ondas (MP-AES)

A quantificação dos íons cobre nas amostras após a adsorção foi realizada utilizando o espectrômetro de emissão atômica com plasma de micro-ondas (Agilent modelo 4200 MP-AES) (APHA, 2000). A linha de emissão empregada para a quantificação foi a de 327,395 nm. Os limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) foram de $0,0003\text{ mg L}^{-1}$ e $0,0011\text{ mg L}^{-1}$, respectivamente, calculados de acordo com a IUPAC (Thompson; Ellison; Wood, 2002). A curva analítica incluiu as concentrações de 1,0; 2,5; 5,0; 7,5 e 10 mg L^{-1} , obtidas por diluições sucessivas da solução padrão de 1000 mg L^{-1} .

Modelos cinéticos

A capacidade de adsorção em função do tempo (q_t) foi calculada conforme a equação 1. Esses valores de q_t foram utilizados para a análise cinética.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (1)$$

Em que, q_t : capacidade de adsorção no tempo t (mg g^{-1}); C_0 : concentração inicial de Cu^{2+} (mg L^{-1}); C : concentração de Cu^{2+} no tempo t (mg L^{-1}); V : volume da solução (L); m : massa do adsorvente (g).

Os dados experimentais foram então ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula, utilizando o software OriginPro 2024b. A modelagem foi conduzida por regressão não linear (Nonlinear Curve Fit), com expressões definidas via LabTalk Expression. O tempo (t) foi adotado como variável independente e a quantidade adsorvida (q_t) como dependente, com ajuste dos parâmetros específicos de cada modelo. A seleção do modelo mais adequado para cada amostra foi baseada no coeficiente de determinação (R^2), na similaridade entre as capacidades de adsorção experimental ($q_{e \text{ exp}}$) e calculada ($q_{e \text{ calc}}$) e na coerência dos parâmetros obtidos.

Modelo de pseudo-primeira ordem

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem (PFO), proposto por Lagergren (1898), foi aplicado para descrever a dinâmica de adsorção com base na forma integrada apresentada na equação 2.

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2)$$

Em que, q_t : capacidade de adsorção no tempo t (mg g^{-1}); q_e : capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g^{-1}); k_1 : constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1}).

Modelo de pseudo-segunda ordem

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem (PSO), proposto por Ho & McKay (1999), foi aplicado com base na forma integrada expressa na equação 3.

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (3)$$

Em que, q_t : capacidade de adsorção no tempo t (mg g^{-1}); q_e : capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g^{-1}); k_2 : constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

Modelo de Elovich

O modelo cinético de Elovich, originalmente proposto por Elovich & Larionov (1962), foi aplicado utilizando a forma integrada apresentada na equação 4.

$$q_t = \frac{1}{b} \ln(1 + abt) \quad (4)$$

Em que, q_t : capacidade de adsorção no tempo t (mg g^{-1}); a : taxa inicial de adsorção ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$); b : constante relacionada à dessorção (mg g^{-1}).

Modelo de difusão intrapartícula

O modelo cinético de difusão intrapartícula, proposto por Weber & Morris (1963), foi aplicado com base na forma integrada expressa na equação 5.

$$q_t = k_d t^{1/2} + C \quad (5)$$

Em que, q_t : capacidade de adsorção no tempo t (mg g^{-1}); k_d : constante da taxa de difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1/2}$); C : constante relacionada à resistência à difusão (mg g^{-1}).

Resultados e Discussão

Proteínas totais do extrato de bromelina

A concentração de proteínas totais no extrato de bromelina foi de $2,77 \text{ mg mL}^{-1}$. Martins et al. (2014) realizaram a precipitação da bromelina utilizando o mesmo método aplicado neste estudo, obtendo uma concentração de proteína de $0,084 \text{ mg mL}^{-1}$, a partir de extratos da casca, caule e folhas do abacaxi. Já no estudo de Costa (2014), as concentrações de proteína no extrato do fruto variaram entre $0,067$ e $0,244 \text{ mg mL}^{-1}$, sendo a extração realizada com solução de H_2SO_4

e Na_2SO_4 a pH 4,5. As diferenças em relação aos valores observados neste trabalho podem ser atribuídas a fatores como tipo de extração, pH e parte da planta utilizada, bem como a variações naturais entre amostras. No presente estudo, a extração foi realizada exclusivamente no talo do abacaxi, parte reconhecida por apresentar maior teor de bromelina, o que provavelmente contribuiu para a maior concentração de proteínas obtida.

Caraterização dos adsorventes

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias obtidas por MEV das amostras antes e após a funcionalização com bromelina são apresentadas na Figura 1. Ambas exibem superfícies irregulares, com presença de poros e fragmentos característicos da estrutura lignocelulósica. Não foi possível observar diferenças morfológicas evidentes entre as amostras *in natura* e as funcionalizadas, possivelmente devido à resolução do método frente à escala de deposição da enzima, que provavelmente ocorre de forma não uniforme e em camadas muito finas. Ainda assim, a preservação da integridade estrutural após a funcionalização sugere que o processo não promove degradação ou danos relevantes à morfologia do material.

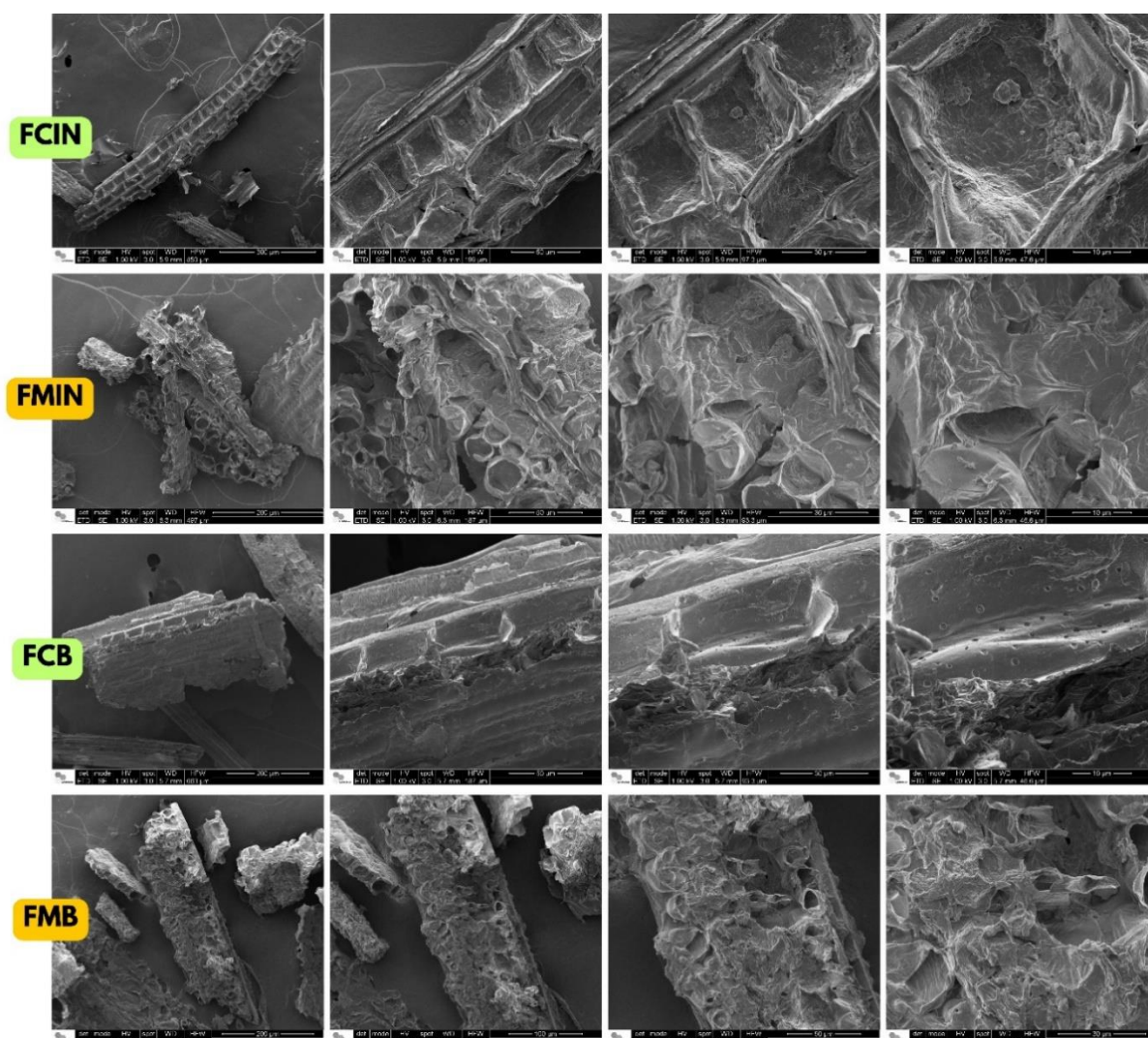


Figura 1. Micrografias obtidas por MEV das folhas de cana-de-açúcar e milho *in natura* (FCIN, FMIN) e funcionalizadas com bromelina (FCB, FMB)

Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR das folhas de cana-de-açúcar e milho *in natura* (FCIN, FMIN) e funcionalizadas com bromelina (FCB, FMB) são apresentados na Figura 2.

Os picos em $3870\text{-}3726\text{ cm}^{-1}$ (-OH) (Pavia et al., 2015) foram observados apenas na cana-de-açúcar *in natura* e no milho funcionalizado. As bandas em $2925\text{-}2928\text{ cm}^{-1}$ (C-H) (Gardare et al., 2015,

Wang et al., 2021) apresentaram maior intensidade no milho funcionalizado. O pico em $2340\text{-}2342\text{ cm}^{-1}$ (CO_2) (Schott et al., 2021) apresentou redução na intensidade da cana-de-açúcar *in natura* para a amostra funcionalizada, enquanto no milho houve aumento da intensidade após funcionalização. Os picos de carbonila em $1734\text{-}1736\text{ cm}^{-1}$ (Adigun et al., 2020; Yu et al., 2016) aumentaram do milho *in natura* para a amostra funcionalizada. As

deformações C-H em $1372\text{-}1375\text{ cm}^{-1}$ e o alongamento C-O em $1025\text{-}1042\text{ cm}^{-1}$ (Adigun et al., 2020; Bekiaris et al., 2020) também apresentaram maior intensidade nas amostras funcionalizadas,

especialmente no milho, indicando que a modificação com bromelina alterou a interação e a presença de grupos funcionais na biomassa.

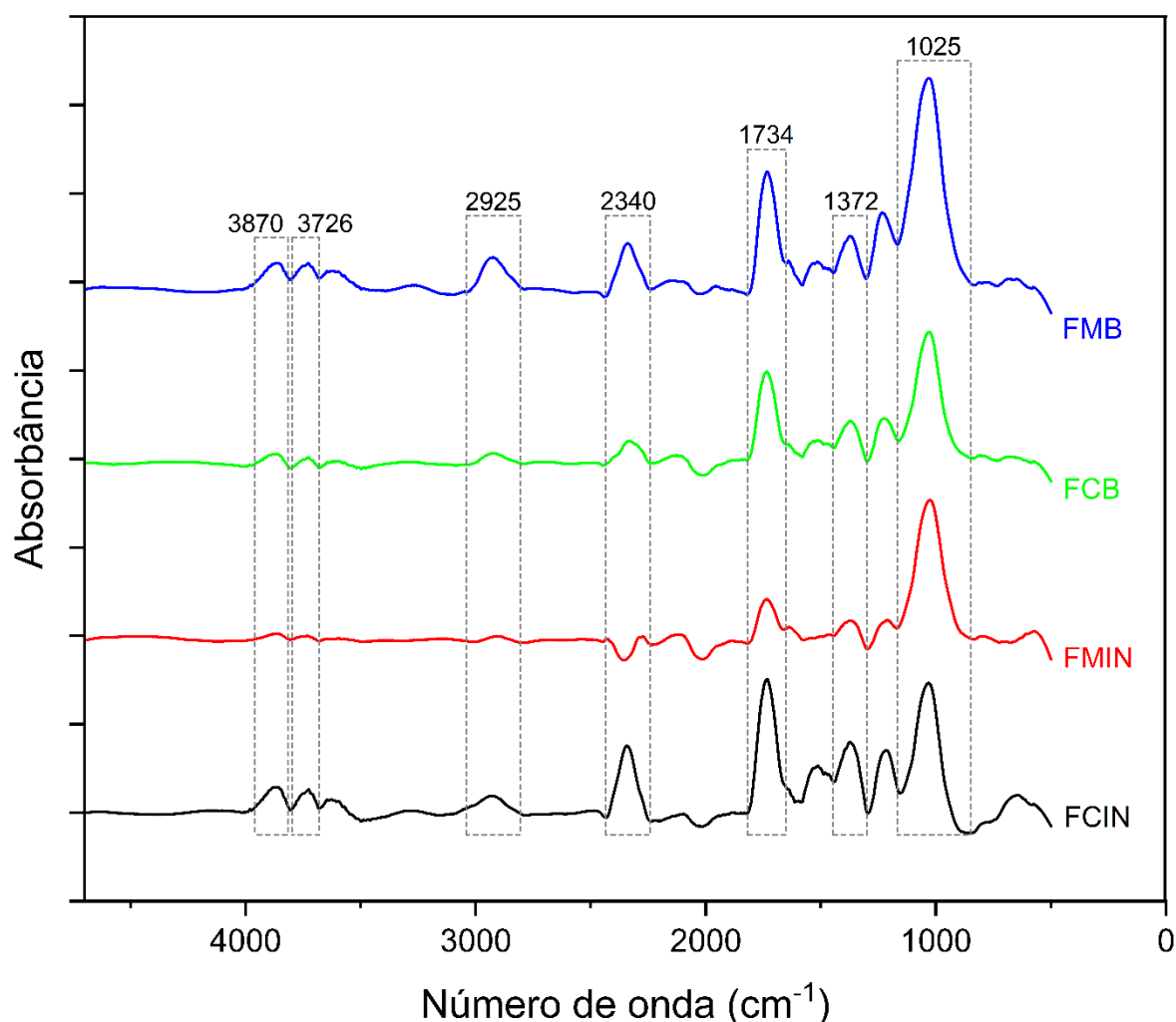


Figura 2. Espectros FTIR das folhas de cana-de-açúcar e milho *in natura* (FCIN, FMIN) e funcionalizadas com bromelina (FCB, FMB)

Análise termogravimétrica com calorimetria exploratória diferencial (TG-DSC)

As curvas termogravimétricas (TG) e suas derivadas (DTG) das folhas de cana-de-açúcar e milho *in natura* (FCIN, FMIN) e funcionalizadas com bromelina (FCB,

FMB) são apresentadas na Figura 3, enquanto as curvas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e suas derivadas (DDSC) são apresentadas na Figura 4.

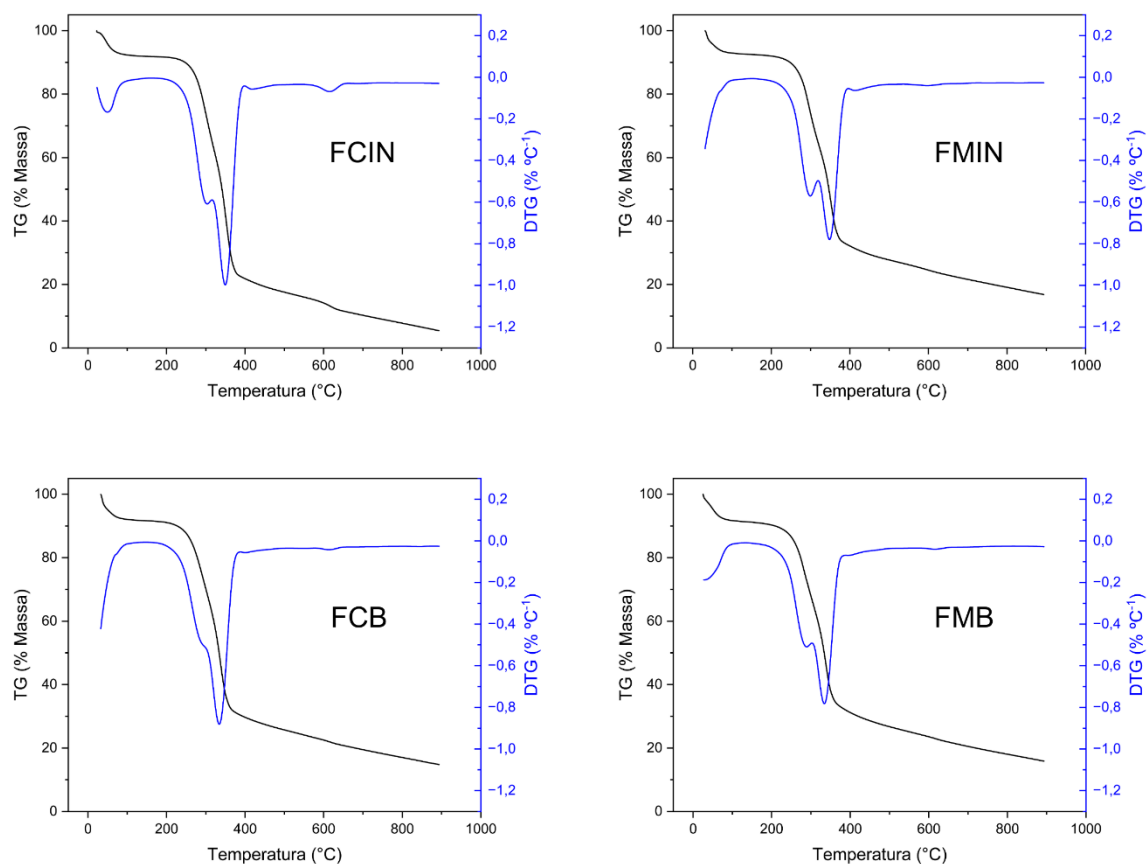


Figura 3. Curvas termogravimétricas (TG) e derivadas (DTG) das folhas de cana-de-açúcar e milho *in natura* (FCIN, FMIN) e funcionalizadas com bromelina (FCB, FMB)

Para o primeiro evento, relacionado a evaporação da água (Yang et al., 2006), a FCIN apresentou perda de massa de 7,36% entre 22,2 e 87,8 °C, com transição térmica em 81,2 °C. A FMIN perdeu 6,18% entre 31,6 e 70,5 °C, com transição em 78,4 °C. Após a funcionalização, observou-se transição intermediária para a FCB (79,7 °C) e FMB (70,9 °C), sugerindo que a modificação com bromelina alterou levemente o comportamento de retenção de umidade.

O segundo evento, correspondente à degradação dos componentes celulósicos

(Carrier et al., 2011), ocorreu entre 241 e 390 °C para a FCIN, com perda de massa de 68,1% e transição em 345 °C. Para FMIN, a faixa foi 234-388 °C, com 58,1% de perda e transição a 347 °C. Nas amostras funcionalizadas, a FCB apresentou perda de 57,8% entre 226 e 374 °C (transição em 334 °C) e a FMB, 56,2% entre 224 e 373 °C (transição em 335 °C). A ligeira redução da perda de massa e a diminuição da temperatura de máxima degradação sugerem que a funcionalização pode ter aumentado a estabilidade térmica da biomassa ou

introduzido novos grupos funcionais que

influenciam a degradação.

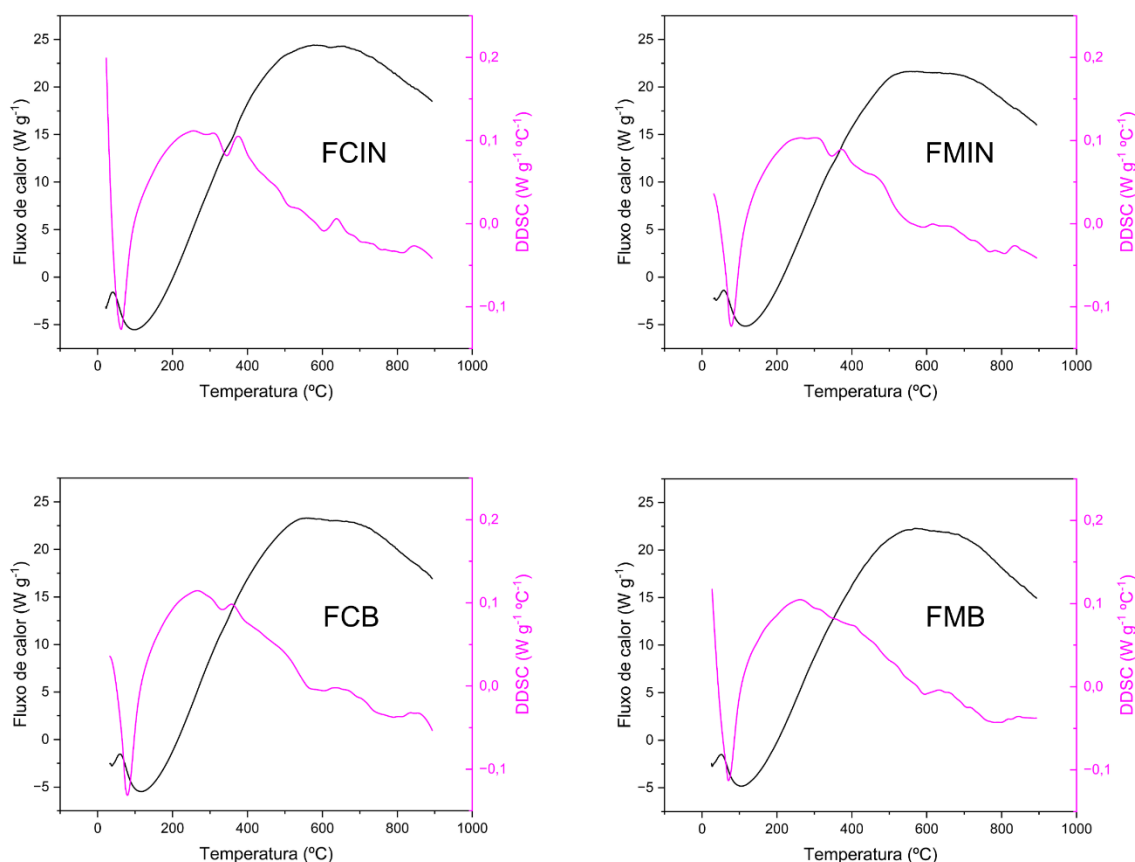


Figura 4. Curvas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e derivadas (DDSC) das folhas de cana-de-açúcar e milho *in natura* (FCIN, FMIN) e funcionalizadas com bromelina (FCB, FMB)

O terceiro evento, relacionado à degradação final da lignina e combustão dos resíduos carbonizados (Wang et al., 2011), foi menos pronunciado nas amostras funcionalizadas, com transições térmicas observadas em 604 °C (FCB) e 594 °C (FMB). A baixa perda de massa nesse estágio indica que a maior parte da biomassa já havia sido convertida nos eventos anteriores.

Estudo cinético da adsorção de íons Cu^{2+}

A análise da cinética de adsorção fornece informações fundamentais sobre a taxa e o mecanismo de remoção de contaminantes, além de permitir estimar o tempo necessário para que o sistema atinja o equilíbrio (Mei et al., 2025). Os resultados do estudo indicaram uma remoção rápida inicial de Cu^{2+} , seguida de uma etapa mais lenta até a estabilização do processo (Figura 5).

Nos primeiros 5 minutos, as capacidades de adsorção foram de 0,610 mg g⁻¹ e 1,09 mg g⁻¹ para as folhas de cana-de-açúcar (FCIN) e milho (FMIN) *in natura*, respectivamente. Nas amostras funcionalizadas com bromelina, os valores iniciais foram 1,19 mg g⁻¹ para a cana-de-açúcar (FCB) e 1,64 mg g⁻¹ para o milho (FMB). No equilíbrio (1440 min), as

capacidades de adsorção alcançaram 0,845 mg g⁻¹ para FCIN, 1,40 mg g⁻¹ para FMIN, 1,68 mg g⁻¹ para FCB e 2,28 mg g⁻¹ para FMB. Esses resultados demonstram que a funcionalização com bromelina promoveu aumento significativo na capacidade de adsorção, sendo as folhas de milho funcionalizadas o material com melhor desempenho entre os estudados.

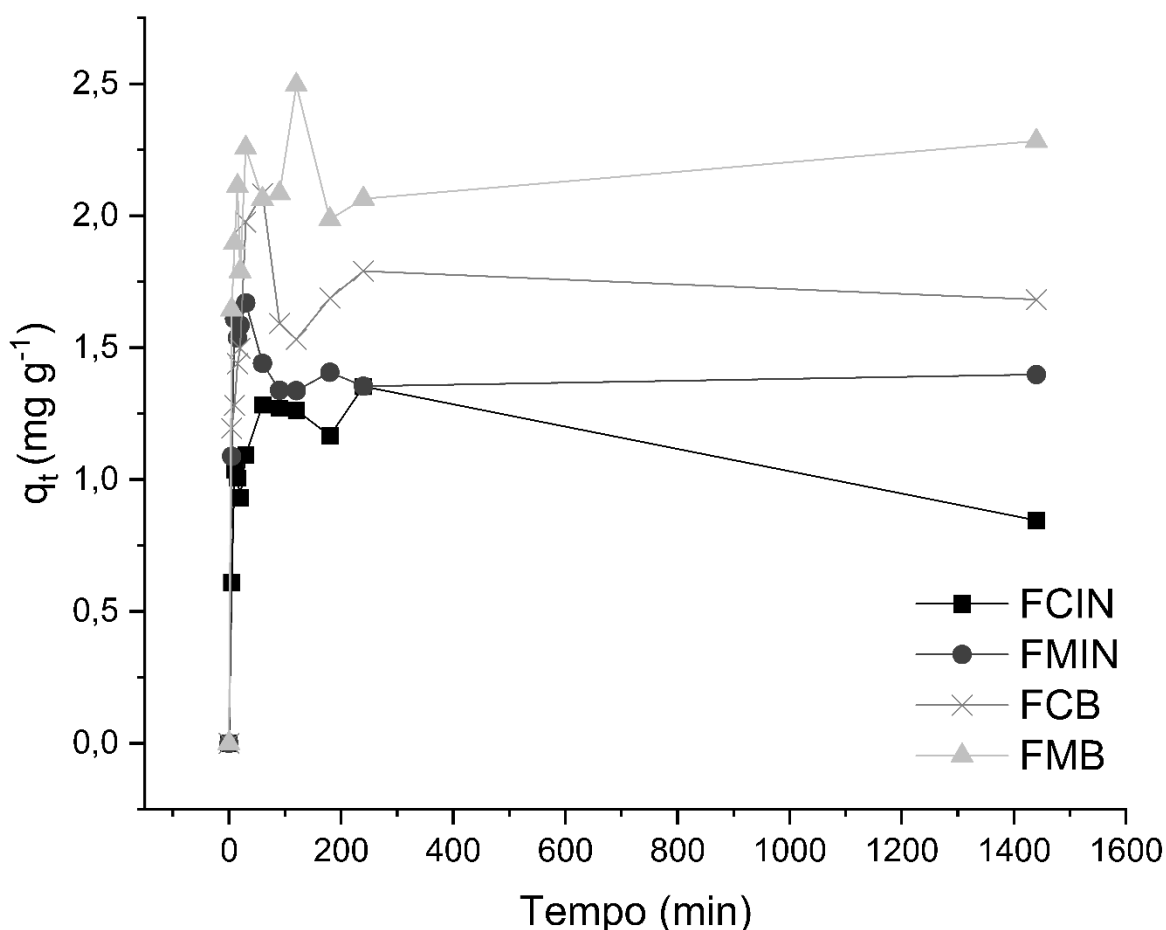


Figura 5. Efeito do tempo de contato (5-1440 min) na capacidade de adsorção de íons Cu²⁺ (mg g⁻¹) por folhas de cana-de-açúcar e milho *in natura* (FCIN, FMIN) e funcionalizadas com bromelina (FCB, FMB). Condições experimentais: Concentração inicial (Cu²⁺) = 10 mg L⁻¹; volume da solução = 15 mL; massa do adsorvente = 50 mg; pH = 4,0; agitação = 250 rpm; temperatura = 25 °C.

Modelos cinéticos

A cinética de adsorção foi modelada com o objetivo de identificar o modelo que melhor descreve o processo e elucidar os mecanismos envolvidos. Para a amostra FCIN (folha de cana-de-açúcar *in natura*), o modelo de pseudo-primeira ordem apresentou o melhor coeficiente de determinação ($R^2 = 0,856$), ligeiramente superior ao pseudo-primeira ordem ($R^2 = 0,849$) (Tabela 1). Contudo, em ambos os modelos, os valores cálculos de q_e (1,17 e 1,22 mg g⁻¹) não se aproximaram do experimental (0,84 mg g⁻¹), indicando que, embora ambos os modelos possam descrever o processo, há limitações na precisão os parâmetros estimados.

Para a amostra FMIN (folha de milho *in natura*), o modelo de pseudo-primeira ordem apresentou melhor desempenho ($R^2 = 0,923$) em comparação ao pseudo-segunda ordem ($R^2 = 0,886$). Ambos os modelos, fornecem valores de q_e calculado (1,47 mg g⁻¹) próximos ao experimental (1,40 mg g⁻¹), sendo o coeficiente de determinação o fator decisivo para indicar a adequação ao modelo de pseudo-primeira ordem.

No caso da amostra FCB (folha de cana-de-açúcar funcionalizada com bromelina), o modelo de pseudo-segunda ordem apresentou o melhor ajuste ($R^2 = 0,883$). Para FMB (folha de milho funcionalizada com bromelina), o pseudo-segunda ordem também foi o mais

adequado ($R^2 = 0,937$), com valores calculados de q_e (2,20 mg g⁻¹) próximos ao experimental (2,28 mg g⁻¹).

Dessa forma, as amostras funcionalizadas com bromelina mostraram melhor ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem, indicando que a taxa de adsorção nesses sistemas é proporcional à concentração do adsorvato nos sítios ativos, sugerindo a predominância da quimissorção como mecanismo principal (Huang et al., 2024). Por outro lado, as amostras *in natura* se ajustaram melhor ao modelo de pseudo-primeira ordem, sugerindo que a adsorção física é o mecanismo dominante, uma vez que a taxa de adsorção depende da concentração do adsorvente (Ma et al., 2024).

Por fim, embora o modelo de Elovich tenha apresentado valores relativamente altos de R^2 , a constante a , relacionada à taxa inicial de adsorção, exibiu um desvio significativo, indicando baixa confiabilidade dos parâmetros obtidos. O modelo de difusão intrapartícula apresentou coeficientes de determinação muito baixos para todas as amostras (0,0501 a 0,188), sugerindo que este não é o mecanismo limitante predominante nos sistemas estudados.

Tabela 1. Parâmetros cinéticos dos modelos aplicados à adsorção de Cu^{2+} em folhas de cana-de-açúcar e milho *in natura* (FCIN, FMIN) e funcionalizadas com bromelina (FCB, FMB)

Pseudo-primeira ordem				
Parâmetro	R^2	k_1 (min^{-1})	$q_{e \text{ exp}}$ (mg g^{-1})	$q_{e \text{ calc}}$ (mg g^{-1})
FCIN	0,856	$0,151 \pm 0,040$	0,845	$1,17 \pm 0,055$
FMIN	0,923	$0,326 \pm 0,090$	1,40	$1,47 \pm 0,043$
FCB	0,766	$4,82 \cdot 10^3 \pm 0$	1,68	$1,61 \pm 0,082$
FMB	0,874	$2,26 \cdot 10^3 \pm 0$	2,28	$2,06 \pm 0,071$
Pseudo-segunda ordem				
Parâmetro	R^2	k_2 ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	$q_{e \text{ exp}}$ (mg g^{-1})	$q_{e \text{ calc}}$ (mg g^{-1})
FCIN	0,849	$0,239 \pm 0,11$	0,845	$1,22 \pm 0,045$
FMIN	0,886	$1,27 \pm 1,61$	1,40	$1,47 \pm 0,062$
FCB	0,883	$0,213 \pm 0,096$	1,68	$1,78 \pm 0,082$
FMB	0,937	$0,278 \pm 0,11$	2,28	$2,20 \pm 0,070$
Elovich				
Parâmetro	R^2	a ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	b (mg g^{-1})	-
FCIN	0,730	$5,74 \cdot 10^5 \pm 8,3 \cdot 10^6$	$18,8 \pm 14$	-
FMIN	0,870	$5,04 \cdot 10^{43} \pm 2,8 \cdot 10^{45}$	$76,1 \pm 40$	-
FCB	0,825	$3,80 \cdot 10^5 \pm 3,8 \cdot 10^6$	$12,0 \pm 6,5$	-
FMB	0,921	$2,26 \cdot 10^7 \pm 2,1 \cdot 10^8$	$11,3 \pm 4,7$	-
Difusão intrapartícula				
Parâmetro	R^2	k_d ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$)	C (mg g^{-1})	-
FCIN	0,0601	$0,00915 \pm 0,011$	$0,901 \pm 0,16$	-
FMIN	0,0501	$0,00979 \pm 0,013$	$1,22 \pm 0,18$	-
FCB	0,151	$0,0205 \pm 0,015$	$1,28 \pm 0,21$	-
FMB	0,188	$0,0273 \pm 0,018$	$1,63 \pm 0,24$	-

q_e : capacidade de adsorção no equilíbrio; k_1 : taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem; k_2 : constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem; a : taxa inicial de adsorção; b : constante relacionada à dessorção; k_d : constante da taxa de difusão intrapartícula; C : constante relacionada à resistência à difusão.

Conclusões

O presente estudo demonstrou que folhas de cana-de-açúcar e milho, tanto *in natura* quanto funcionalizadas com bromelina, apresentam potencial significativo como adsorventes para a remoção de íons Cu^{2+} em soluções aquosas. A funcionalização com bromelina promoveu um aumento expressivo na

capacidade de adsorção, evidenciando-se principalmente nas folhas de milho funcionalizadas, que alcançaram os maiores valores de q_e entre os materiais estudados.

As caracterizações físico-químicas corroboraram as alterações promovidas pela funcionalização enzimática. A espectroscopia de infravermelho com

transformada de Fourier (FTIR) evidenciou modificações nos grupos funcionais presentes nas folhas, indicando a presença de sítios ativos capazes de interagir com os íons metálicos. Já a análise termogravimétrica combinada com calorimetria exploratória diferencial (TG-DSC) demonstrou alterações na estabilidade térmica das amostras, permitindo identificar eventos de decomposição e transições térmicas, confirmando as mudanças estruturais decorrentes da modificação com bromelina.

As análises cinéticas indicaram que as folhas *in natura* se ajustaram melhor ao modelo de pseudo-primeira ordem, sugerindo que a adsorção física é o mecanismo predominante. Por outro lado, as amostras funcionalizadas com bromelina apresentaram melhor ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem, indicando que a quimissorção, mediada pelas interações com os sítios ativos da bromelina, é o mecanismo principal. Modelos alternativos, como Elovich e difusão intrapartícula, apresentaram limitações na descrição dos sistemas estudados, reforçando que a taxa de adsorção depende principalmente das características do adsorvente.

Dessa forma, os resultados indicam que a utilização de resíduos agroindustriais funcionalizados com bromelina representa uma estratégia promissora, eficiente e

ambientalmente sustentável para a remoção de cobre e outros elementos potencialmente tóxicos em águas e efluentes.

Referências Bibliográficas

- Adigun, OA, Oninla, VO, Babarinde, NAA, Oyedotun, KO, & Manyala, N. (2020). Characterization of sugarcane leaf-biomass and investigation of its efficiency in removing Nickel(II), Chromium(III) and Cobalt(II) ions from polluted water. *Surfaces and Interfaces*, 20, 100621. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100621>
- Asim, N., Amin, MH, Samsudin, NA, Badiei, M., Razali, H., Akhtaruzzaman, M., ... Sopian, K. (2020). Development of effective and sustainable adsorbent biomaterial from an agricultural waste material: Cu(II) removal. *Materials Chemistry and Physics*, 249, 123128. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123128>
- Bekiaris, G., Peltre, C., Barsberg, ST, Bruun, S., Sorensen, KM, Engelsen, SB, ... Jensen, LS (2020). Comparison of three different FTIR sampling techniques (diffuse reflectance, photoacoustic and attenuated total reflectance) for the characterisation of bio-organic samples. *Journal of Environmental Quality*, 49, 1310–

21. <https://doi.org/10.1002/jeq2.20106>.
- Bradford, MM (1976). A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding. *Analytical Biochemistry*, 72, 248-254.
- Carrier, M., Loppinet-Serani, A., Denux, D., Lasnier, JM, Ham-Pichavant, F., Cansell, F., & Anymonier, C. (2011). Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass. *Biomass and Bioenergy*, 35(1), 298-307. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2010.08.067>
- Carvalho, MAR, Botero, WG, & Oliveira, LC (2022). Natural and anthropogenic sources of potentially toxic elements to aquatic environment: a systematic literature review. *Environmental Science and Pollution Research*, 29, 51318-51338. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-20980-x>
- Carvalho, MAR., Goveia, D., Botero, WG., & Oliveira, LC (2025). A systematic literature review on adsorption of potentially toxic elements from aquatic systems by sugarcane and corn residues. *Adsorption*, 31, 80. <https://doi.org/10.1007/s10450-025-00634-3>
- Cesar, ACW (2005). *Análise de viabilidade econômica de um processo de extração e purificação da bromelina do abacaxi* (Tese de Doutorado). Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.
- Companhia Ambiental do Estado de São Paulo - CETESB (2022). *Apêndice C: Significado ambiental e sanitário das variáveis de qualidade das águas e dos sedimentos e metodologias analíticas e de amostragem* (Série Relatórios). Disponível em <https://cetesb.sp.gov.br/aguas-interiores/publicacoes-e-relatorios/>
- Costa, HB (2014). *Desenvolvimento de processo para a purificação de bromelina a partir de resíduos de abacaxizeiro (Ananas comosus var. comosus) cv. Vitória* (Tese de Doutorado). Universidade Estadual do Espírito Santo.
- Companhia Ambiental do Estado de São Paulo - CETESB. (2017). *Apêndice D: Índices de qualidade das águas*. Disponível em <https://cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/12/2017/11/Apendice-D-Indices-de-Qualidade-das-Aguas.pdf>
- Elovich, L., & Larionov, V. (1962). Kinetics of the adsorption of gases on solids. *Journal of Physical Chemistry*, 66, 418-421.

- England, S., & Seifter, S. (1990). Precipitation techniques. *Methods in Enzymology*, 182, 285-300.
[https://doi.org/10.1016/0076-6879\(90\)82024-V](https://doi.org/10.1016/0076-6879(90)82024-V)
- Gardare, VN, Yadav, S., Avhad, DN, Rathod, VK (2015). Preparation of adsorbent using sugarcane bagasse by chemical treatment for the adsorption of methylene blue. *Desalination and Water Treatment*, 56, 2872-2878.
<http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2014.967727>
- Heinecke, RM, & Gortner, WA (1957). Stem bromelain, a new protease preparation from pineapple plants. *Economic Botany*, 11, 225-234.
<https://doi.org/10.1007/BF02860437>
- Ho, YS, & McKay, G. (1999). Pseudo-steady-state model for sorption of dye from aqueous solution. *Chemosphere*, 36(2), 239-250.
- Huang, WH, Chang, YJ, & Lee, DJ (2024). Layered double hydroxide loaded pinecone biochar as adsorbent for heavy metals and phosphate ion removal from water. *Bioresource Technology*, 391 (A), 129984.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.129984>
- Igiri, BE, Okoduwa, SIR, Idoko, GO, Akabuogu, EP, Adeyi, A., & Ejiogu, IK (2018). Toxicity and bioremediation of heavy metals contaminated ecosystem from tannery wastewater: A review. *Journal of Toxicology*, 2568038.
<https://doi.org/10.1155/2018/2568038>
- Jadoon, S., Hilal, Z., Ali, M., & Muhammad, S. (2019). Potentially toxic elements in drinking water and associated health risk assessment in Abbottabad city, northern Pakistan. *Desalination and Water Treatment*, 151, 392-402.
<https://doi.org/10.5004/dwt.2019.23909>
- Lagergren, S. (1898). About the theory of so-called adsorption of substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24, 1-39.
- Lima Júnior, RN, & Abreu, FOMS (2018). Produtos naturais utilizados como coagulantes e floculantes para tratamento de águas: Uma revisão sobre benefícios e potencialidades. *Revista Virtual de Química*, 10(3), 709-735.
<http://dx.doi.org/10.21577/1984-6835.20180052>
- Ma, W., Han, R., Zhang, W., Zhang, H., Chen, L., & Zhu, L. (2024). Magnetic biochar enhanced copper immobilization in agricultural lands: Insights from adsorption precipitation and redox. *Journal of Environmental Management*, 352, 120058.

- <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2024.120058>
- Mahmood-ul-Hassan, M., Suthar, V., Ahmad, R., & Yousra, M. (2018). Biosorption of metal ions on lignocellulosic materials: Batch and continuous-flow process studies. *Environmental Monitoring and Assessment*, 190, 287. <https://doi.org/10.1007/s10661-018-6674-7>
- Martins, BC, Rescolino, R., Coelho, DF, Zanchetta, B., Tambourgi, EB, & Silveira, E. (2014). Characterization of Bromelain from Ananas Comosus Agroindustrial Residues Purified by Ethanol Fractional Precipitation. *Chemical Engineering Transactions*, 37, 781-786. <https://doi.org/10.3303/CET1437131>
- Masdor, NA, & Said, NAM (2011). Partial purification of crude stem bromelain improves its sensitivity as a protease inhibitive assay for heavy metals. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, 5(10), 1295-1298.
- Mei, Y., Zhuang, S., & Wang, J. (2025). Adsorption of heavy metals by biochar in aqueous solution: A review. *Science of The Total Environment*, 968, 178898 (2025). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2025.178898>
- National Institute of Health – NIH (2022). *Copper*. Disponível em <https://ods.od.nih.gov/factsheets/Copper-HealthProfessional/>
- Novaes, LCL (2013). *Extração de bromelina dos resíduos de abacaxi (Ananas comosus) por sistemas de duas fases aquosas e sua aplicação em hidrogel polimérico* (Tese de Doutorado). Universidade de São Paulo, Faculdade de Ciências Farmacêuticas.
- Opeolu, BO, Bamgbose, O., & Fatoki, OS (2011). Zinc abatement from simulated and industrial wastewaters using sugarcane biomass. *Water SA*, 37(3), 313-320. <https://doi.org/10.4314/wsa.v37i3.68482>
- Raut, ER, Thakur, AB, & Chaudhari, AR (2021). Review on toxic metal ions removal by using activated carbon prepared from natural biomaterials. *Journal of Physics: Conference Series*, 1913, 012091. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1913/1/012091>
- Renu, MA, Singh, K., Upadhyaya, S., & Dohare, RK (2017). Removal of heavy metals from wastewater using modified agricultural adsorbents. *Materials Today: Proceedings*, 4(9), 10534-10538. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.06.415>

- Santos, AF, Alves, RS, Leite, NS, & Fernandes, RPM (2011). Estudos bioquímicos da enzima bromelina do *Ananas comosus* (abacaxi). *Scientia Plena*, 5(11). <https://www.scientiaplenua.org.br/sp/article/view/749>
- Schott, JA, Do-Thanh, CL, Shan, W., Puskar, NG, Dai, S., & Mahurin, SM (2021). FTIR investigation of the interfacial properties and mechanisms of CO₂ sorption in porous ionic liquids. *Green Chemical Engineering*, 2(4), 392-401. <https://doi.org/10.1016/j.gce.2021.09.003>
- Shukor, MY, Masdor, N., Baharom, NA, Jamal, JA, Abdullah, MPA, Shamaan, NA, & Syed, MA (2008). An inhibitive determination method for heavy metals using bromelain, a cysteine protease. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 144(3), 283-291. <https://doi.org/10.1007/s12010-007-8063-5>
- Silva, LA., Victor, MM, Lopes, WA, & Cunha, S. (2019). Cobre: Produção industrial e aplicações. *Química Nova*, 42(10). <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170439>
- Thompson, M., Ellison, SLR, & Wood, R. (2002). Harmonized guidelines for single laboratory validation of methods of analysis. *Pure and Applied Chemistry*, 74(5), 835-855. <https://publications.iupac.org/pac/2002/pdf/7405x0835.pdf>
- United States Geological Survey - USGS. (2024). *Copper statistics and information*. Disponível em <https://www.usgs.gov/centers/national-minerals-information-center/copper-statistics-and-information>
- Wang, J., Dai, L., Hu, S., Yin, H., Yang, M., Rehemann, A., Yan, G. (2021). Corn bracts loading copper sulfide for rapid adsorption of Hg(II) and sequential efficient reuse as a photocatalyst. *Water, Science & Technology*, 83(12), 2921-2930. <https://doi.org/10.2166/wst.2021.181>
- Wang, S., Guo, X., Wang, K., & Luo, Z. (2011). Influence of the interaction of components on the pyrolysis behavior of biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 91(1), 183-189. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.02.006>
- Weber, WJ, & Morris, JC (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 89, 31-59.
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, DH, & Zheng, C. (2006). Influence of mineral matter on pyrolysis of palm oil wastes. *Combustion and Flame*,

146(4), 605-611.

<https://doi.org/10.1016/j.combustflam.2006.07.006>

Yu, H., Pang, J., Ai, T., & Liu, L. (2016). Biosorption of Cu^{2+} , Co^{2+} and Ni^{2+} from aqueous solution by modified corn silk: Equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 62, 21-30.
<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.01.026>

Agradecimentos

Esta pesquisa utilizou instalações do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), uma Organização Social supervisionada pelo Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações (MCTI). A equipe da instalação (Microscopia Eletrônica) é reconhecida pela assistência durante os experimentos (proposta nº 20233285).

Gostaríamos também de agradecer à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP) pelo apoio institucional e à contribuição valiosa do técnico Juscelino de Jesus Pereira Melo, cuja assistência prática foi essencial para a condução das caracterizações dos materiais.

Financiamento

Este estudo foi financiado pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001 (processo nº 88887.668029/2022-72500) e pelo projeto pró-equipamento (proposta nº 189683/2014).

26.- Ciência e engenharia de materiais

Influência da Microestrutura Inicial e dos Parâmetros de Tratamento de Cementação sobre as Propriedades Mecânicas do Aço DIN 16MnCrS5

Autor: Adorno, Luciane Rodrigues; lucianerodriguesadorno@gmail.com

Orientador: Rocha, Márcio Roberto; marcio.rocha@ufsc.br

Universidade Federal de Santa Catarina

Resumo

A cementação é um processo termoquímico amplamente utilizado para aumentar a resistência ao desgaste de aços sem comprometer a tenacidade do núcleo. No aço DIN 16MnCrS5, os efeitos de diferentes ciclos de cementação permanecem pouco explorados, configurando uma lacuna relevante na literatura. Este estudo investigou sistematicamente a influência de tempo, temperatura e taxa de resfriamento sobre as propriedades mecânicas e microestruturais do material. Foram avaliados quatro ciclos de tratamento: o processo industrial atual e três variações, incluindo ajustes na difusão de carbono e alterações na perlização. A caracterização incluiu ensaios de dureza Rockwell e Vickers, microdureza para determinação da profundidade da região endurecida, microscopia óptica e eletrônica de varredura, e difração de raios X para quantificação da austenita retida e avaliação do tamanho de grão. Os resultados demonstraram que ajustes no tempo de difusão e na concentração de carbono reduziram significativamente a retenção de austenita e aumentaram a uniformidade da camada endurecida. As modificações nos parâmetros do ciclo permitiram reduzir o tempo de tratamento sem comprometer a dureza superficial, embora tenham influenciado a profundidade da região endurecida. Conclui-se que o controle rigoroso dos parâmetros de cementação é essencial para previsibilidade microestrutural e otimização do desempenho do aço DIN 16MnCrS5, demonstrando uma contribuição relevante ao avanço científico na área.

Palavras chave: cementação, aço DIN 16MnCrS5, propriedades mecânicas

Introdução

Os aços para cementação desempenham um papel crucial na fabricação de componentes mecânicos que exigem alta resistência ao desgaste e tenacidade no núcleo. Entre esses materiais, destaca-se o aço DIN 16MnCrS5, uma liga amplamente utilizada na indústria automotiva e metalúrgica para a fabricação de engrenagens, eixos e outros elementos submetidos a carregamentos dinâmicos. Esse aço apresenta composição química balanceada, contendo cromo e manganês, que conferem boa temperabilidade e permitem a aplicação de tratamentos térmicos para a obtenção de superfícies endurecidas e núcleos dúcteis [1].

Diversos equipamentos mecânicos apresentam componentes que necessitam, para seu funcionamento, resistir ao desgaste e às altas tensões mecânicas aplicadas [2]. Dentre estes componentes, podem ser citadas as engrenagens, as quais devem apresentar mínimo desgaste superficial, como também tenacidade, já que estão sujeitas a variações de carregamento. Para o tratamento térmico destas peças, procede-se com o tratamento térmico de têmpera, o qual contribui para a obtenção de alta dureza. Porém, pode conduzir a um endurecimento também do núcleo da peça, reduzindo sua resistência aos choques. Neste tratamento,

são necessários aços com teores mais elevados de carbono e/ou elementos de liga, entretanto, isto prejudica o processo prévio de conformação das peças, já que reduz a sua tenacidade inicial [2 e 3].

A escolha do aço adequado e a definição de um ciclo de tratamento térmico eficiente são aspectos fundamentais para garantir o desempenho mecânico dos componentes produzidos. No caso do aço DIN 16MnCrS5, a cementação seguida de têmpera permite a obtenção de uma camada superficial endurecida, mantendo um núcleo tenaz. No entanto, o processo de tratamento térmico pode gerar variações dimensionais indesejadas, como empenamentos e distorções, que afetam a precisão geométrica das peças. Essas deformações podem comprometer a funcionalidade dos componentes, tornando necessário um controle rigoroso dos parâmetros térmicos empregados [2].

Embora o aço DIN 16MnCrS5 seja amplamente utilizado em componentes mecânicos, a influência de diferentes ciclos de tratamento térmico sobre suas propriedades mecânicas e microestruturais ainda demanda estudos aprofundados. O problema central desta pesquisa reside na necessidade de compreender como variações nos parâmetros de cementação e têmpera afetam a microestrutura e propriedades mecânicas finais das peças fabricadas com esse aço.

A crescente demanda por componentes mecânicos de alto desempenho exige materiais com propriedades otimizadas para resistir a condições severas de operação.

O aço DIN 16MnCrS5 destaca-se como uma alternativa viável devido à sua capacidade de endurecimento superficial e boa processabilidade. No entanto, a necessidade de otimizar os tratamentos térmicos, reduzindo custos operacionais, garantindo estabilidade dimensional e propriedades mecânicas, torna-se um desafio técnico relevante [3].

Estudos já investigaram o comportamento de aços de cementação submetidos a tratamentos térmicos, destacando os efeitos da cementação, têmpera e revenido nas propriedades mecânicas e microestruturais. Pesquisas recentes apontam que a otimização dos ciclos térmicos pode minimizar variações dimensionais e melhorar a resistência ao desgaste, sem comprometer a tenacidade do núcleo. No entanto, há uma carência de estudos específicos voltados para o DIN 16MnCrS5, especialmente no que diz respeito à relação entre diferentes tempos e temperaturas de tratamento térmico e suas consequências para o desempenho mecânico das peças [4 e 5]. Nesse contexto, a pesquisa pretende preencher lacunas na literatura sobre os efeitos de diferentes ciclos térmicos nesse aço, fornecendo dados experimentais que

possam ser utilizados no meio acadêmico e na indústria.

Este trabalho busca investigar três ciclos de tratamento termoquímico, tomando por referência o aço DIN 16MnCr5S, avaliando os impactos de variações nos tempos e temperaturas do processo sobre suas propriedades mecânicas finais. A caracterização detalhada dos materiais tratados permitirá correlacionar os efeitos do tratamento térmico com a microestrutura resultante, fornecendo subsídios para otimização do processo sem comprometer o desempenho das peças.

Objetivos

Objetivo geral:

Estudar e correlacionar o efeito da variação da temperatura, tempo e taxa de resfriamento utilizados no tratamento termoquímico de cementação do aço DIN 16MnCrS5 sobre as propriedades mecânicas finais deste material.

Objetivos Específicos:

- Avaliar a influência do tempo de tratamento na microestrutura e propriedades mecânicas;
- Determinar a profundidade efetiva da camada cementada e sua relação com os parâmetros do processo;
- Quantificar a austenita retida por meio de difração de raios X (DRX);

- Avaliar o tamanho de grão austenítico por microscopia óptica, utilizando técnicas de análise de imagem;
- Relacionar a microestrutura com as propriedades mecânicas do aço DIN 16MnCrS5.

Materiais e Métodos

Neste capítulo, serão apresentados os materiais, equipamentos e procedimentos empregados na realização dos testes de tratamento térmico, bem como as metodologias que serão utilizadas para a análise dos respectivos resultados.

Seleção de amostras: Para a realização dos testes de tratamento térmico, serão selecionadas amostras de engrenagens motoras usinadas fabricadas em aço DIN 16MnCrS5.

Execução dos testes: Serão avaliados três ciclos de tratamento termoquímico com o objetivo de mensurar as alterações provocadas pela mudança no ciclo de tratamento termoquímico, além da condição atual do processo. Os testes serão conduzidos para avaliar a influência da temperatura direta nos componentes. Nessas condições, o percentual de carbono na etapa de difusão, quando realizada, é reduzido de 0,95% para 0,50%, visando homogeneizar a quantidade de carbono nos componentes e, conseqüentemente, minimizar a retenção de austenita na camada endurecida. As amostras foram

submetidas à têmpera em óleo agitado, com temperatura de aproximadamente 60 °C, seguida pelo processo de revenido, que foi realizado por 2 horas a 180 °C, com resfriamento ao ar. Ressalta-se que os parâmetros das etapas de têmpera e revenido não foram alterados e que os testes foram conduzidos utilizando uma carga de sucatas de engrenagens com massa aproximada de 380 kg. As 15 amostras analisadas foram posicionadas conforme o esquema da Figura 1.

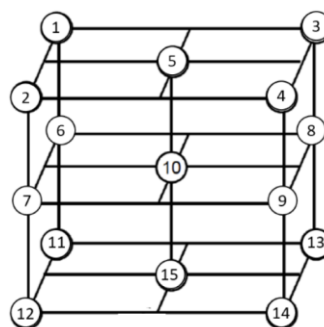


Figura 1. Desenho esquemático mostrando o posicionamento das amostras no forno. Fonte: Autora, 2025.

Teste 1- Condição atual com tratamento térmico com perlitização: Atualmente, o processo aplicado aos componentes inclui uma etapa de perlitização, que consiste no resfriamento controlado a partir da temperatura de enriquecimento até a faixa de formação da perlita. Essa etapa tem como principal objetivo homogeneizar a microestrutura do material para a fase subsequente. Além disso, devido à mudança de fase que ocorre durante o processo, há a possibilidade

de refinamento do tamanho de grão austenítico.

A Tabela 1 detalha as etapas e os parâmetros empregados no processo atualmente.

Tabela 1. Parâmetros utilizados no proceso de tratamento térmico com perlitização. Fonte: Autora, 2025.

Teste 1 - Processo Atual				
Etapa	Descrição	Valores nominais		Tempo de Execução [min]
		Temp [°C]	Cp [%]	
1	Transferência	-	-	20
2	Aquecimento Endo	820	0,7	10
3	Aquecimento Propano	960	0,7	45
4	Enriquecimento	960	0,95	555
5	Perlitização	800	0,5	90
6	Resfriamento	800	0,7	12
7	Austenitização	800	0,7	90
8	Transferência	800	0,7	1
9	Têmpera em óleo	-	-	32
10	Saída	-	-	3
Tempo total em minutos				858

Teste 2- Têmpera direta com eliminação da perlitização: A têmpera direta consiste no resfriamento rápido do aço diretamente da temperatura de enriquecimento para a de austenitização. Para avaliar a microestrutura formada e as propriedades mecânicas obtidas a partir desse processo, serão utilizados os parâmetros apresentados na Tabela 2. Neste teste, o tempo total de tratamento será reduzido devido à eliminação da etapa de perlitização.

Tabela 2. Parâmetros de processo de tratamento térmico com têmpera direta e eliminação de perlitização. Fonte: Autora, 2025.

Teste 2 - Eliminação da Perlitização				
Etapa	Descrição	Valores nominais		Tempo de Execução [min]
		Temp [°C]	Cp [%]	
1	Transferência	-	-	20
2	Aquecimento Endo	820	0,7	10
3	Aquecimento Propano	960	0,7	45
4	Enriquecimento	960	0,95	555
5	Perlitização	-	-	0
6	Resfriamento	800	0,7	12
7	Austenitização	800	0,7	90
8	Transferência	800	0,7	1
9	Têmpera em óleo	-	-	32
10	Saída	-	-	3
Tempo total em minutos				768

Teste 3- Têmpera direta com uma hora de difusão: No teste 3 foi realizado uma alteração substituindo a perlitização pela difusão por uma hora, com o objetivo de comparar os efeitos das propriedades obtidas na difusão por uma hora. A análise permitirá verificar se essa redução do tempo de difusão será suficiente para garantir uma distribuição adequada do carbono, minimizando potenciais efeitos adversos, como crescimento do tamanho de grão e retenção excessiva de austenita.

A Tabela 3 apresenta as etapas e parâmetros do processo.

Tabela 3: Parâmetros de processo de tratamento térmico com têmpera direta com uma hora de difusão. Fonte: Autora, 2025.

Teste 3 - Têmpera Direta (1 hora difusão)				
Etapa	Descrição	Valores nominais		Tempo de Execução [min]
		Temp [°C]	Cp [%]	
1	Transferência	-	-	20
2	Aquecimento Endo	820	0,7	10
3	Aquecimento Propano	960	0,7	45
4	Enriquecimento	960	0,95	555
5	Difusão	960	0,5	60
6	Resfriamento	800	0,7	12
7	Austenitização	800	0,7	90
8	Transferência	800	0,7	1
9	Têmpera em óleo	-	-	32
10	Saída	-	-	3
Tempo total em minutos				828

Teste 4- Têmpera direta com aumento do carbono para 1,00% e tempo de enriquecimento reduzido: O quarto ciclo de cementação foi desenvolvido com modificações estratégicas em relação ao processo padrão. As principais alterações consistiram no aumento da concentração de carbono durante a etapa de enriquecimento, de 0,95% para 1,00%, e na redução significativa do tempo dessa etapa, de 555 minutos para 331 minutos. Além disso, foi incluída uma etapa de difusão de 60 minutos a 960 °C, com potencial de carbono em 0,50%.

A lógica dessas modificações está relacionada à busca por maior eficiência do

processo, reduzindo o tempo total de execução sem comprometer a formação da camada endurecida. O enriquecimento em menor tempo, associado à difusão subsequente, favorece a homogeneidade na distribuição de carbono e possibilita um perfil de camada adequado, conciliando produtividade e propriedades mecânicas dentro das especificações técnicas. A Tabela 4 apresenta as etapas e parâmetros do processo do quarto ciclo de cementação.

Tabela 4: Parâmetros de processo de tratamento térmico com têmpera direta, 1,00% de carbono e redução do tempo de enriquecimento. Fonte: Autora, 2025.

Teste 4 - Têmpera direta (1,00% de C)				
Etapa	Descrição	Valores nominais		Tempo de Execução [min]
		Temp [°C]	Cp [%]	
1	Transferência	-	-	20
2	Aquecimento Endo	820	0,7	10
3	Aquecimento Propano	960	0,7	45
4	Enriquecimento	960	1	331
5	Difusão	960	0,5	60
6	Resfriamento	800	0,7	12
7	Austenitização	800	0,7	90
8	Transferência	800	0,7	1
9	Têmpera em óleo	-	-	32
10	Saída	-	-	3
Tempo total em minutos				604

ESPECIFICAÇÕES APÓS TRATAMENTO TÉRMICO:

Após serem submetidos ao processo de tratamento termoquímico de cementação, seguido de têmpera e revenido, os componentes deverão atender às especificações estabelecidas na Tabela 5.

Tabela 5: Especificações pós-tratamento térmico. Fonte: Autora, 2025.

Propriedade	Mínimo	Máximo
Dureza de Superfície (HRC)	60	64
Dureza de núcleo (HRC150)	25	38
EHT (mm)	1,05	1,55
Austenita retida (%)	-	15
Ferrita livre (%)	-	20

ANÁLISE DE DUREZA: Os ensaios de dureza foram conduzidos com o objetivo de avaliar as propriedades mecânicas das superfícies tratadas termicamente. As amostras selecionadas foram submetidas a um lixamento superficial, quando necessário, para a remoção de impurezas e para garantir a precisão das medições. Foram realizadas duas medições de dureza em cada amostra, sendo apresentada neste trabalho a média dos valores obtidos.

DUREZA ROCKWELL C: Os ensaios de dureza Rockwell C (HRC) foram realizados com um durômetro analógico modelo Wolpert, com o objetivo de avaliar, respectivamente, a dureza da superfície e

a dureza do núcleo das amostras. A análise de dureza da superfície foi realizada antes do seccionamento e da preparação das amostras, enquanto a dureza do núcleo foi determinada após esses procedimentos. Para ambas as medições, a aplicação da carga foi automatizada com um tempo de permanência de 11 segundos. A dureza HRC foi mensurada com uma carga de 150 kgf.

DUREZA VICKERS: A dureza Vickers (HV) foi mensurada para a caracterização da dureza de superfície das amostras, uma vez que esse método permite uma avaliação mais detalhada da variação de dureza ao longo da camada cementada.

Os ensaios foram realizados em um durômetro automático modelo KB Prüftechnik GmbH, empregando uma carga de 10 kg e um tempo de aplicação automatizado de 11 segundos.

ANÁLISE DA CAMADA CEMENTADA: A profundidade efetiva da camada cementada foi determinada por meio de ensaios de microdureza, utilizando um microdurômetro modelo Microtest. Os ensaios foram conduzidos de acordo com as diretrizes estabelecidas na norma ISO 18203 [3]. Conforme especificado pela norma, a camada cementada (Eht) ou Case Hardening Depth (CHD) é definida como a distância perpendicular entre a superfície da amostra e a região cuja

dureza atinge 550 HV. Os ensaios foram realizados com uma carga de 1 kgf e um tempo de aplicação automatizado de 11 segundos.

ANÁLISE DA MICROESTRUTURA: A caracterização microestrutural é uma etapa essencial na avaliação dos efeitos dos tratamentos térmicos sobre os materiais, pois permite a identificação das fases presentes e a análise da morfologia da camada cementada. Neste estudo, a microestrutura será investigada por meio de microscopia óptica (MO), técnica amplamente utilizada na caracterização de aços tratados termicamente.

Microscopia óptica (MO): A microscopia óptica foi empregada como uma ferramenta inicial para a observação das transformações microestruturais decorrentes das diferentes condições de tratamento térmico, onde será utilizado um microscópio Zeiss Axiola5 que oferece ampliação na faixa de 50 até 1000 vezes, garantindo a obtenção de imagens de alta resolução. As amostras foram previamente preparadas por meio de corte, embutimento, lixamento, polimento e ataque químico, utilizando reagentes adequados para evidenciar as estruturas metalográficas. O ataque com nital 5% (solução de ácido nítrico em etanol) foi utilizado para destacar os contornos de grão e as diferentes fases presentes no

material. A análise metalográfica possibilita a avaliação qualitativa da distribuição da camada cementada, permitindo verificar a uniformidade do enriquecimento de carbono, a presença de segregações e possíveis descontinuidades no material. Além disso, a microscopia óptica permitirá a verificação da granulação da austenita e a observação de potenciais regiões de austenita retida, que podem comprometer as propriedades mecânicas da peça tratada.

ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX): A difração de raios X (DRX) foi utilizada para a quantificação da fração volumétrica de austenita retida e para a identificação das fases presentes na microestrutura resultante dos diferentes tratamentos térmicos aplicados. A presença de austenita retida é um fator crítico na performance dos aços cementados, pois pode influenciar negativamente a resistência ao desgaste e a estabilidade dimensional das peças.

A técnica de DRX baseia-se na interação dos raios X com os planos cristalográficos do material, gerando um padrão de difração característico de cada fase presente. Para este estudo, foram utilizadas amostras previamente preparadas e analisadas em um difratômetro de raios X operando com radiação Cu-K α , varrendo um intervalo de ângulos de difração (2θ) adequado para a

identificação das fases típicas do aço cementado, como martensita, austenita retida, carbonetos e ferrita.

QUANTIFICAÇÃO DA AUSTENITA RETIDA: A fração volumétrica de austenita retida foi determinada utilizando o método de integração das intensidades dos picos de difração das fases presentes. A presença da austenita foi identificada por meio dos seus principais picos de difração, normalmente observados nos planos {111}, {200} e {220}. A quantificação foi realizada com o método de comparação das áreas dos picos correspondentes às fases martensítica e austenítica. A análise de DRX permite verificar se a inclusão ou exclusão de determinadas etapas do processo térmico influencia a estabilização da austenita retida, fornecendo uma base científica para otimizar o tratamento térmico visando a melhoria das propriedades mecânicas e tribológicas do material.

IDENTIFICAÇÃO DAS FASES PRESENTES: Além da quantificação da austenita retida, a difração de raios X possibilita a identificação de outras fases secundárias, como carbonetos precipitados na camada cementada. A presença de carbonetos do tipo Fe₃C(cementita) ou carbonetos de liga (M₂₃C₆, M₇C₃) pode impactar diretamente a dureza e a resistência ao desgaste do aço. Assim, a análise de DRX é fundamental para entender os mecanismos de endurecimento e as possíveis fragilizações associadas ao tratamento térmico.

TAMANHO DE GRÃO: A determinação do tamanho de grão austenítico foi conduzida conforme o método de comparação, esse procedimento possibilita a caracterização do tamanho de grão planar, ou seja, a avaliação é realizada a partir das seções transversais reveladas pelo plano de corte bidimensional das amostras.

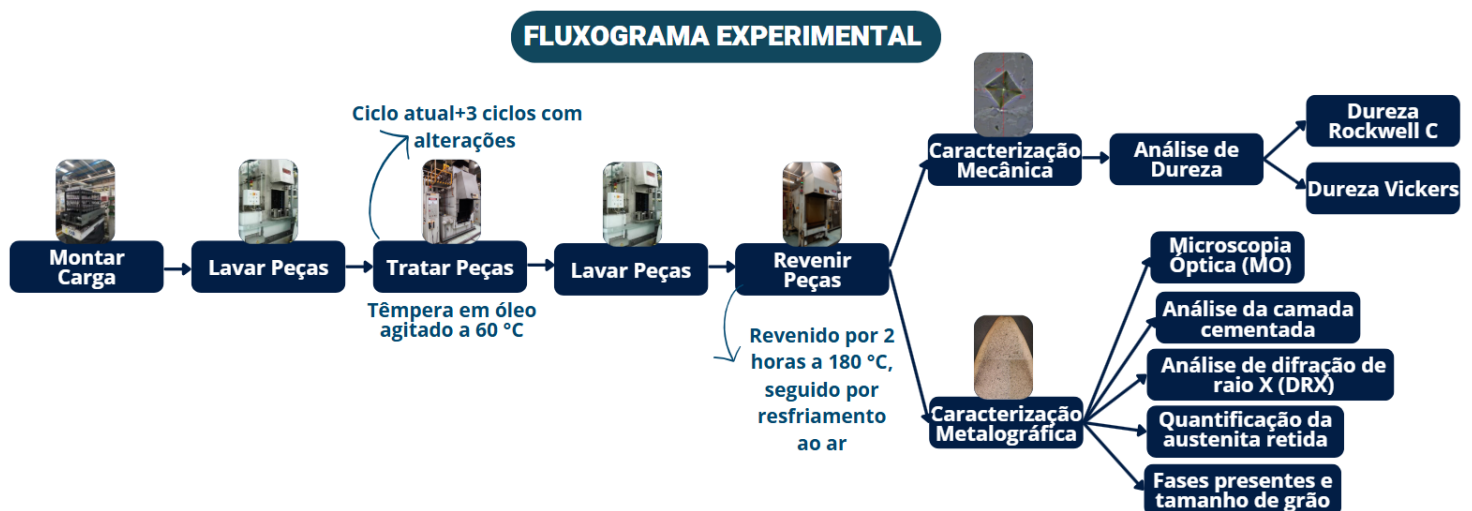


Figura 2: Fluxograma experimental. Fonte: Autora, 2025.

Resultados e discussões:

Os quatro ciclos de cementação avaliados permitiram compreender o efeito de diferentes modificações no processo sobre a microestrutura e as propriedades mecânicas do aço DIN 16MnCrS5. Os parâmetros de dureza superficial, profundidade da camada cementada, dureza de núcleo e aspectos microestruturais foram analisados comparativamente, possibilitando identificar vantagens e limitações de cada ciclo.

Processo Atual (Teste 1)

O ciclo atual apresentou dureza superficial média de 62 HRC, atendendo ao intervalo especificado (62 ± 2 HRC). A profundidade da camada cementada foi de 1,087 mm, valor dentro da faixa de 1,05 a 1,55 mm, e a dureza do núcleo ficou em 29 HRC, também conforme a faixa de 25 a 38 HRC. O tamanho de grão mensurado foi de $7,0 \pm 0,5$.

Tabela 6: Resultados pós-tratamento térmico (Teste 1). Fonte: Autora, 2025.

Processo Atual (Teste 1)	
Dureza Superficial (HRC)	62
Dureza de Núcleo (HRC)	29
EHT (mm)	1,087
Austenita retida (%)	9
Ferrita livre (%)	5
Tamanho de grão	$7,0 \pm 0,5$

A microestrutura evidenciou uma zona superficial martensítica, com carbonetos

distribuídos, seguida por região de transição com bainita e núcleo ferrítico-perlítico. O perfil de dureza indicou transição gradual da superfície até o núcleo, compatível com o desempenho esperado para este tipo de aço. Apesar de se tratar de um processo robusto e consolidado, o ciclo é relativamente longo, e não apresentou efeito claro da etapa de perlitação no refino de grão austenítico, aspecto frequentemente discutido na literatura.

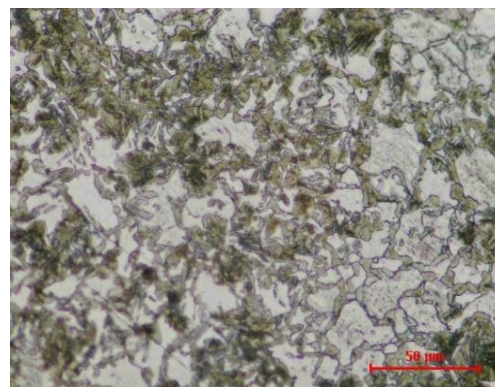


Figura 3: Micrografia do núcleo. Aumento de 1000x. Fonte: Autora, 2025.



Figura 4: Distribuição do tamanho de grão em matriz austenítica. Os pontos pretos são a carepa formada devido ao processo de aquecimento e resfriamento brusco da amostra. Ampliação: 100x. Fonte: Autora, 2025.

Eliminação da Perlitização (Teste 2)

Com a supressão da perlitização, a dureza superficial atingiu 64 HRC, valor superior ao do processo atual. A profundidade da camada cementada foi de 1,36 mm, evidenciando um incremento em relação ao ciclo padrão. A dureza do núcleo foi de 31 HRC, dentro do limite estabelecido. O tamanho de grão mensurado foi de $7,0 \pm 0,5$.

Tabela 7: Resultados pós-tratamento térmico (Teste 2). Fonte: Autora, 2025.

Eliminação da Perlitização (Teste 2)	
Dureza Superficial (HRC)	64
Dureza de Núcleo (HRC)	31
EHT (mm)	1,36
Austenita retida (%)	6
Ferrita livre (%)	2
Tamanho de grão	$7,0 \pm 0,5$

As micrografias revelaram aumento na espessura da região martensítica endurecida, com perfil de camada mais espesso e carbonetos distribuídos de forma contínua. Esse comportamento pode ser explicado pela difusão ininterrupta de carbono durante o aquecimento, em virtude da ausência da etapa de perlitização.

Embora esse mecanismo favoreça maior profundidade de camada, também pode intensificar tensões residuais, impactando a estabilidade dimensional do componente. Embora a austenita retida tenha diminuído para 6%, ainda pode ser otimizada.



Figura 5: Micrografia da região do núcleo da amostra. Aumento de 200x. Fonte: Autora, 2025.

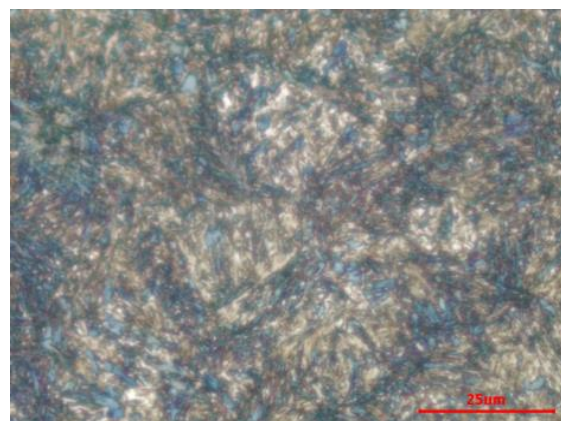


Figura 6: Micrografia da região próxima à 1,05 mm. Aumento de 1000x. Fonte: Autora, 2025.

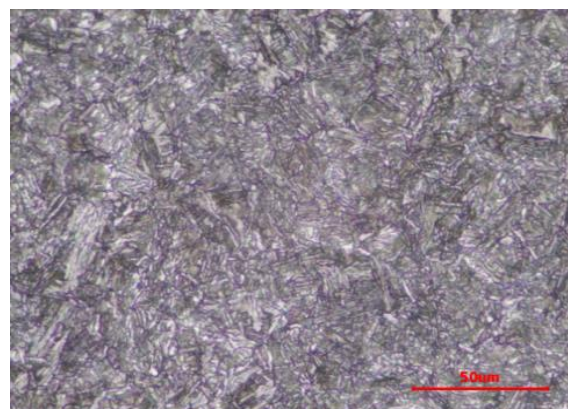


Figura 7: Micrografia da região do núcleo cementado. Aumento de 1000x. Fonte: Autora, 2025.

Inclusão da Difusão (Teste 3)

A substituição da perlitização por uma etapa de difusão a 960 °C durante 60 minutos resultou em dureza superficial de 64 HRC, profundidade da camada de 1,14 mm e dureza de núcleo de 28 HRC. O tamanho de grão mensurado foi de $7,0 \pm 0,5$.

Tabela 8: Resultados pós-tratamento térmico (Teste 3). Fonte: Autora, 2025.

Inclusão da Difusão (Teste 3)	
Dureza Superficial (HRC)	64
Dureza de Núcleo (HRC)	28
EHT (mm)	1,14
Austenita retida (%)	5
Ferrita livre (%)	3
Tamanho de grão	$7,0 \pm 0,5$

As análises microestruturais mostraram zona superficial martensítica mais homogênea, com menor retenção de austenita em comparação ao processo padrão. A difusão adicional promoveu redistribuição mais uniforme do carbono na austenita, favorecendo transição suave entre superfície e núcleo. Esse resultado corrobora a literatura, que aponta a etapa de difusão como eficiente para reduzir gradientes abruptos de carbono, minimizando variações microestruturais críticas.

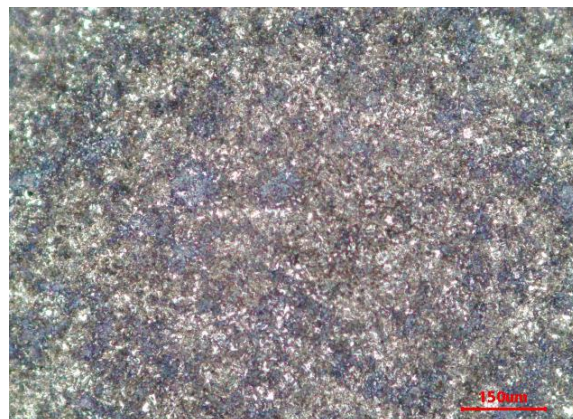


Figura 8: Micrografia da região do núcleo da amostra. Aumento 100x. Fonte: Autora, 2025.

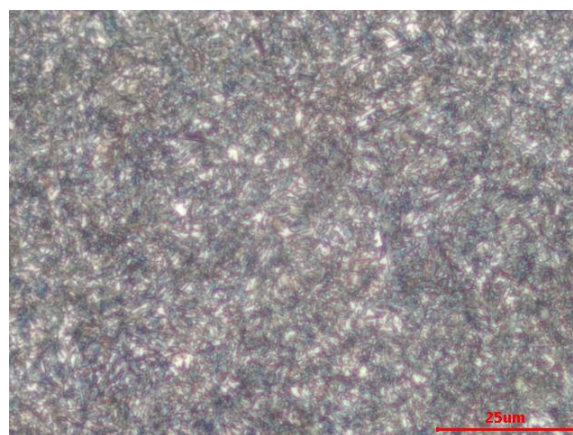


Figura 9: Micrografia da região da camada efetiva cementada. Aumento 1000x. Fonte: Autora, 2025.

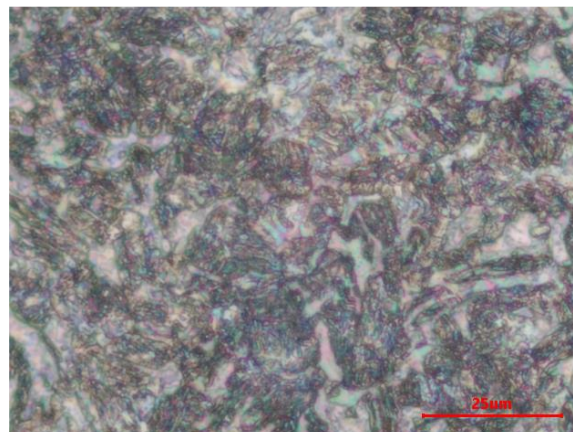


Figura 10: Micrografia da região do núcleo cementado. Aumento 1000x. Fonte: Autora, 2025.

Programa Difusional com 1,00% de carbono (Teste 4)

O ciclo com enriquecimento a 1,00% de carbono por 331 minutos seguido de difusão de 60 minutos, apresentou dureza superficial de 63 HRC, profundidade da camada de 1,077 mm e dureza de núcleo de 28 HRC. A reduzida porcentagem de ferrita livre observada no núcleo das amostras pode ser atribuída ao tempo insuficiente para difusão, o que favoreceu a nucleação dessa fase, mas não possibilitou seu crescimento significativo. O tamanho de grão mensurado foi de $7,0 \pm 0,5$.

Tabela 9: Resultados pós-tratamento térmico (Teste 4). Fonte: Autora, 2025.

Programa Difusional-1,00%C (Teste 4)	
Dureza Superficial (HRC)	63
Dureza de Núcleo (HRC)	28
EHT (mm)	1,077
Austenita retida (%)	4
Ferrita livre (%)	2
Tamanho de grão	$7,0 \pm 0,5$

As micrografias evidenciaram uma camada superficial martensítica com carbonetos distribuídos de forma homogênea e menor presença de austenita retida em relação ao processo padrão. A difusão controlada e a maior atividade de carbono favoreceram a obtenção de camada cementada uniforme, sem comprometer a dureza do núcleo. Esse resultado confirma que ajustes no

enriquecimento e na difusão são capazes de equilibrar eficiência do processo e qualidade microestrutural.



Figura 11: Micrografia da região mais externa até o núcleo. Aumento de 50x. Fonte: Autora, 2025.

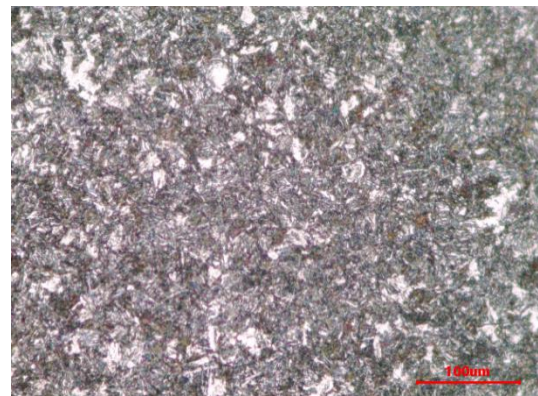


Figura 12: Micrografia da região do núcleo. Aumento de 200x. Fonte: Autora, 2025.

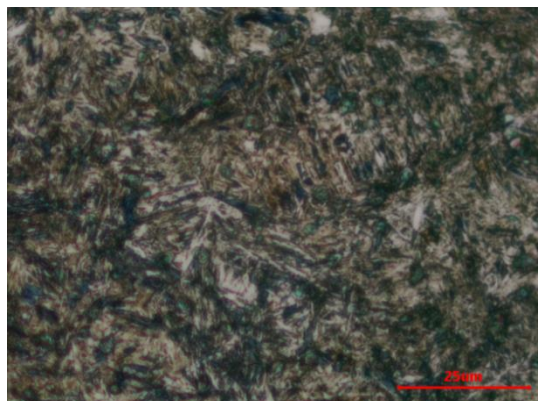


Figura 13: Micrografia da região da camada cementada. Aumento de 1000x. Fonte: Autora, 2025.

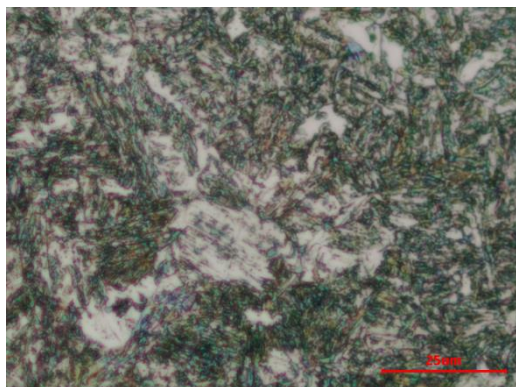


Figura 14: Micrografia da região do núcleo cementado. Aumento de 1000x. Fonte: Autora, 2025.

Conclusões

A comparação dos quatro ciclos permitiu estabelecer tendências claras:

O processo atual (Teste 1) embora estável e dentro das especificações de propriedades mecânicas, não demonstrou benefícios claros da etapa de perlitização em termos de refino de grão, além de apresentar um longo tempo de ciclo e alta austenita retida.

A eliminação da perlitização (Teste 2) resultou na maior profundidade de camada cementada (EHT) e dureza superficial, mas aumentou o risco de distorções dimensionais devido ao perfil de camada mais espesso e à difusão ininterrupta de carbono.

A inclusão de uma etapa de difusão (Teste 3) em substituição à perlitização, foi eficaz e reduziu a retenção de austenita e promoveu homogeneidade microestrutural, favorecendo estabilidade dimensional e previsibilidade do Tratamento.

O programa difusional com 1,00% de carbono e tempo de enriquecimento reduzido (Teste 4) demonstrou ser o ciclo mais eficiente, mantendo dureza superficial, profundidade de camada e dureza de núcleo dentro da faixa especificada, com uma microestrutura homogênea e a menor presença de austenita retida entre todos os ciclos. Este ciclo também representa um avanço significativo na redução do tempo de processo para a indústria.

Processos contínuos de austenitização (como no Teste 2, sem perlitização), favorecem maior profundidade de camada, mas podem aumentar o risco de distorções e variar a austenita retida. Por outro lado, a introdução de uma etapa de difusão (Teste 3 e 4) promove refinamento microestrutural, maior homogeneidade da camada e redução consistente da austenita retida, mesmo com tempos de processo significativamente reduzidos.

A otimização dos parâmetros de cementação, especialmente a combinação de teores de carbono e tempos de difusão, é essencial para equilibrar produtividade e qualidade em aplicações de alta demanda. Assim, a análise confirma que o balanço entre dureza superficial, profundidade da camada e homogeneidade da microestrutura é o fator determinante para o desempenho em serviço do aço DIN 16MnCrS5.

Bibliografía

[1] RITA, A.; CLARO, N. FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO **Estudo da resistência ao desgaste do aço 16MnCr5 cementado sujeito a tratamentos criogénicos.** [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<https://repositorioaberto.up.pt/bitstream/10216/63375/1/000150095.pdf>>. Acesso em: 11 fev. 2025.

[2] RADOMIR PIOTR ATRASZKIEWICZ; DYBOWSKI, K. **Minimizing Deformations in High-Temperature Vacuum Carburizing.** Materials, v. 16, n. 24, p. 7630–7630, 13 dez. 2023.

[3] TOBIE, T.; HIPPENSTIEL, F.; MOHRBACHER, H. **Optimizing Gear Performance by Alloy Modification of Carburizing Steels.** Metals, v. 7, n. 10, p. 415, 6 out. 2017.

[4] EL-HEBEARY, M.; EL-SAWY, E.; EL-BAHLOUL, A. **Effect of case hardening process parameters of alloy steels on their wear characteristics.** [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<https://stumejournals.com/journals/ms/2018/2/59.full.pdf>>. Acesso em: 11 fev. 2025.

[5] CELALETTIN BAYKARA; ATIK, E. **The effect of surface roughness and carburized depth on wear resistance in 16MnCr5 case hardening steel.** Industrial

Lubrication and Tribology, 18 nov. 2024.

[6] Saraç, Erdem, and Nursel Altan Özbek. **Effect of Tempering Temperature on Mechanical Properties and Microstructure of AISI 4140 and AISI 4340 Tempered Steels.** Materials Testing, vol. 64, no. 6, 1 Jun 2022, pp. 832–841. Disponível em: <https://doi.org/10.1515/mt-2021-2151>. Acesso em: 2 set. 2024.

Financiamento

Este estudo foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), por meio da concessão de bolsa, a qual possibilitou a realização deste trabalho.

Agradecimentos

Agradeço à minha mãe, meu pai, minha irmã e meu irmão, pelo amor, apoio e incentivo em todos os momentos, que me deram forças para seguir meus estudos e enfrentar os desafios do mestrado.

Sou grata ao meu orientador, Prof. Dr. Márcio Roberto da Rocha, pela orientação, paciência e valiosas contribuições, que foram essenciais para a realização deste trabalho. A todos que, direta ou indiretamente, colaboraram para a realização deste trabalho, meu sincero agradecimento.



Asociación de Universidades
GRUPO MONTEVIDEO



UNIVERSIDAD
NACIONAL ✦
DE TUCUMÁN



