

INNOTEC ISSN 1688-6593 [en línea]

es una revista científica arbitrada editada por el Laboratorio Tecnológico del Uruguay.

EQUIPO EDITORIAL

Dirección

Dr. Jorge Silveira

Laboratorio Tecnológico del Uruguay (LATU), Uruguay

CONSEJO EDITORIAL

Dra. Sofía Barrios

Universidad de la República (Udelar),
Facultad de Ingeniería,
Instituto de Ingeniería Química, Uruguay

MBA. Ing. Mariela De Giuda

Gerente de Tecnología y Gestión,
Laboratorio Tecnológico del Uruguay (LATU), Uruguay

Dr. Andrés Dieste

Universidad de la República (Udelar), Facultad de Ingeniería,
Instituto de Ingeniería Química, Uruguay

Dr. Gustavo Domínguez

Gerente de Latitud - Fundación LATU, Uruguay

Dra. Gabriela Eguren

Universidad de la República (Udelar), Facultad de Ciencias,
Instituto de Ecología y Ciencias Ambientales, Uruguay

PhD. Federico Harte

Profesor adjunto de Food Science, Penn State University,
Estados Unidos

MSc. Rosa Márquez

Latitud - Fundación LATU, Uruguay

Dr. Eduardo Méndez

Universidad de la República (Udelar), Facultad de Ciencias,
Instituto de Química Biológica, Uruguay

PhD. Laura Moya Silva

Universidad ORT Uruguay, Facultad de Arquitectura,
Uruguay

Dr. Daniel Vázquez

INIA La Estanzuela, Plataforma de Agroalimentos, Uruguay

MSc. Daniel Volpe

Gerente de Análisis, Ensayo y Metrología, Laboratorio
Tecnológico del Uruguay (LATU), Uruguay

EDICIÓN

Carla Rizzotto

Edición revista INNOTEC, Centro de Información Técnica,
Laboratorio Tecnológico del Uruguay-LATU, Uruguay

ADMINISTRACIÓN DE OJS Y GESTIÓN DE INFORMACIÓN

Lic. Lorena Fiori

Centro de Información Técnica. Laboratorio
Tecnológico del Uruguay-LATU, Uruguay

IMPLEMENTACIÓN, HOSTING Y SOPORTE DE OJS

Luis Ramírez Caldas

Bibliolatino

ACERCA DE INNOTEC

INNOTEC es una publicación arbitrada en modalidad doble ciego por un comité independiente de revisores externos a su entidad editora, el Laboratorio Tecnológico del Uruguay (LATU).

Editada en Montevideo (Uruguay), bajo la modalidad de publicación continua, contiene artículos originales inéditos y su periodicidad es semestral (enero-junio y julio-diciembre).

El objetivo de la revista es la divulgación y transferencia del conocimiento en las áreas de Forestales, Medio Ambiente, Metrología y Tecnología Alimentaria. INNOTEC está dirigida a académicos, investigadores y técnicos de la comunidad científica uruguaya e internacional.

INNOTEC se encuentra indexada en las siguientes bases de datos: DOAJ, EBSCOhost Academica Premier, Latindex, Redalyc y REDIB.



Somos miembros de:

Asociación Uruguaya de Revistas Académicas AURA



La colección completa se puede consultar en línea en:
<http://ojs.latu.org.uy/index.php/INNOTEC/index>

Esta obra está bajo una licencia de Creative Commons Reconocimiento-NoComercial 4.0 Internacional.

Los conceptos y opiniones vertidas en los artículos aquí publicados, así como el uso que otros puedan hacer de ellos, son de responsabilidad exclusiva de los autores y no reflejan el punto de vista del Laboratorio Tecnológico del Uruguay.

INNOTEC - NÚMERO 23

Enero-junio de 2022

ISSN electrónico: 1688-6593

Título clave: INNOTEC (En línea)

Título clave abreviado: Innotec (En línea)

Centro de Información Técnica, LATU

Av. Italia 6201. Tel. (598) 2601 3724,

internos 1314 y 1350

innotec@latu.org.uy

<http://www.latu.org.uy>

<http://ojs.latu.org.uy>

DISEÑO Y ARMADO

Manosanta desarrollo editorial

<https://manosanta.com.uy/>

SUMARIO

Artículos

- e597 **Bocaditos saludables con bajo contenido de azúcar**
Healthy low-sugar snacks
Nora Alejandra Comelli, María Magdalena Costazo, Juan Manuel Quiroga, Darío Mora
- e615 **Revalorizando un subproducto de cervecería.**
Desarrollo de un snack pronto para consumir obtenido por extrusión
Revaluing a brewery by-product.
Development of a snack ready to consume obtained by extrusion
Luciana Talmón, María Arburúa, Sonia Cozzano, Patricia Arcia
- e607 **Estudio del envejecimiento acelerado del aroma, el color y los parámetros fisicoquímicos de vinos Tannat**
Study of the accelerated aging on aroma, color and physicochemical parameters of Tannat wines
Bruno Galeazzi, Eduardo Boido, Santiago Jorcin, Tomás López, Eduardo Dellacassa, Laura Fariña Iriarte
- e598 **Caracterización y valorización de mieles de un área protegida de Uruguay**
Characterization and valorization of honeys from a protected area in Uruguay
Gabriela Tamaño, Selva Cora
- e584 **Antocianinas de la pitanga como fotosensibilizadores de celdas DSSC**
Pitanga anthocyanins as sensitizers for DSSC
Micaela González Steffano, Erika Álvarez, Paola Sosa, Camila Vázquez, María Fernanda Cerdá Bresciano
- e582 **Implementación de la técnica de medición y primer registro de gases de efecto invernadero (CO₂, CH₄ y N₂O) en la interfase sedimento-agua en el embalse Rincón del Bonete, Uruguay**
Measuring technique implementation and first recording of greenhouse gases (CO₂, CH₄ and N₂O) at the sediment-water interface in the Rincón del Bonete reservoir, Uruguay
Corina Sidagis Galli, Donato Seiji Abe, Mauricio González-Piana, Sol De Giacomi Juri, Andrea Piccardo, Julieta Cuevas, Guillermo Chalar Marquiza
- e593 **Evaluación de la fragmentación del paisaje en la cuenca de la laguna costera Garzón, Uruguay**
Landscape fragmentation assessment in the Garzón coastal lagoon, Uruguay
Germán Taveira, Rodolfo Reboulaz, Maira Ramos, Ximena Lagos, Leandro Bergamino, Hugo Inda

Revisiones

- e563 **Estrategias de control de mejillones invasores: una revisión**
Strategies to control invasive mussels: a review
Mikael Luiz Morales Pereira, Ivna Maria Bastos Vasconcelos, Alexandre José Macedo, Erik Muxagata, Grasiela Leães Lopes Pinho, Vanessa Ochi Agostini

POLÍTICA EDITORIAL DEL LATU

La actividad editorial del Laboratorio Tecnológico del Uruguay (LATU) tiene como finalidad la difusión en la comunidad académica y profesional uruguaya de las investigaciones que apoyen el desarrollo de tecnologías y modelos de gestión que aporten valor a los procesos de innovación.

Misión

Nuestra misión es la publicación de trabajos originales, con un enfoque de rigor y calidad teórica y metodológica, que contribuyan a la producción sistemática de nuevo conocimiento científico tecnológico y al fortalecimiento de la presencia uruguaya en redes regionales e internacionales.

Es de interés del LATU consolidar el campo de la documentación científica a nivel local mediante la creación e innovación de productos editoriales.

Los objetivos específicos son:

- Promover la publicación de investigaciones de excelencia en las áreas de conocimiento estratégicas del LATU, alineadas a su misión como impulsor del desarrollo sustentable del país y su inserción internacional a través de la innovación.
- Posicionar a los autores, técnicos y colaboradores en las plataformas electrónicas internacionales, estimulando su participación en el marco de un proceso de edición arbitrado por especialistas.
- Contribuir al desarrollo y transferencia de tecnologías de innovación orientadas a la mejora de procesos industriales, empresariales y sociales.
- Aportar y divulgar conocimiento científico de calidad a los técnicos, académicos, investigadores y a la sociedad en su conjunto, tanto para la efectiva transmisión de las experiencias como para el crecimiento profesional.
- Facilitar el intercambio y la creación de nuevo conocimiento entre instituciones.

Invitamos a los autores interesados en publicar en INNOTEC a ingresar a nuestra página en la plataforma Open Journal Systems (<http://ojs.latu.org.uy>) o a contactarse con el Centro de Información Técnica del LATU a través del correo electrónico innotec@latu.org.uy para recibir instrucciones para el envío de artículos a nuestro proyecto editorial.

CÓDIGO ÉTICO DE INNOTEC

La revista INNOTEC adhiere a los principios publicados por COPE (Committee on Publication Ethics) en <https://publicationethics.org/resources/code-conduct> y promueve así la conducta ética de todos los participantes del proceso editorial: autores, revisores y equipo editorial.

Los autores se comprometen a:

- Enviar artículos originales, de su autoría y que no infrinjan derechos de propiedad intelectual y/o derecho de imagen y/o de datos personales de terceros, e inéditos, que no hayan sido presentados simultáneamente a otra publicación.
- Asegurar la veracidad de los datos presentados en su investigación.
- Asegurar la integridad de su investigación, evitando la publicación de resultados parciales.
- Consignar a los autores en base al nivel de responsabilidad intelectual que han tenido en la elaboración del artículo, en orden decreciente, sin que medien otros criterios jerárquicos.
- Designar un autor de correspondencia, que asume la responsabilidad de difundir entre todos los autores los avances y resultados del proceso editorial.
- Identificar debidamente las fuentes originales de los trabajos que cita en su artículo.
- Revisar los antecedentes de otras investigaciones del ámbito teórico inmediato de su trabajo para dar cuenta de la información más actualizada y relevante.
- Reconocer los apoyos académicos, financieros y logísticos que hicieron posible la investigación y/o la elaboración del artículo.

Los revisores se comprometen a:

- Declarar que no existe conflictos de interés para la evaluación de un artículo.
- Realizar su evaluación respondiendo a criterios objetivos y respetando su independencia académica.
- Asegurar la confidencialidad tanto del contenido del artículo como del resultado de su evaluación.
- Preservar el anonimato en todo el proceso, apelando al editor como intermediario de cualquier comunicación con los autores.
- Respetar los tiempos acordados con los editores de la revista para la realización de su trabajo.

El equipo editorial se compromete a:

- Asegurar la honestidad y transparencia de todo el proceso editorial, desde la presentación del artículo, evaluación por pares y publicación en las condiciones pautadas.
- Seleccionar los revisores idóneos para cada trabajo.
- Garantizar la independencia de criterio de los revisores en el ejercicio de su rol.
- Asegurar el anonimato de todas las partes involucradas en el proceso de arbitraje por pares.
- Mediar en posibles conflictos de interés con el apoyo del consejo editorial.
- Velar por el cumplimiento de los plazos acordados en cada fase del proceso.
- Difundir los números publicados en las redes académicas y bases bibliográficas de su entorno local y regional.
- Controlar el cumplimiento de los requisitos por parte de los autores y la actuación acorde de los árbitros.
- Identificar casos de incumplimiento de los compromisos éticos enumerados en este código y penalizar a sus responsables con sanciones que van de la suspensión del infractor en su rol en el proceso editorial a la difusión de una rectificación pública y la remoción del artículo.

INSTRUCCIONES A LOS AUTORES PARA PUBLICAR EN INNOTEC

Ámbito de los artículos y proceso de revisión

INNOTEC publica artículos originales inéditos en español e inglés. Los campos temáticos que aborda responden a las áreas estratégicas de investigación del LATU: Forestales, Medio Ambiente, Metrología y Tecnología Alimentaria.

Esta publicación semestral arbitrada por un comité de revisores externos recopila las investigaciones realizadas en el marco de distintos proyectos y procesos de transferencia de conocimiento para el desarrollo de sistemas innovadores, productivos y de investigación.

Las publicaciones editadas por el Centro de Información Técnica son gestionadas en Open Journal Systems, software para la gestión del proceso editorial, desarrollado, soportado y libremente distribuido por el Public Knowledge Project bajo licencia pública general GNU.

INNOTEC no cobra cargos de ningún tipo por el envío de originales ni por su procesamiento.

El tiempo estimado para los procesos de evaluación y publicación es de 6 meses.

El proceso de envío de artículos para la revista incluye los siguientes pasos:

- (a) Ingreso por parte del autor del artículo completo en el sistema utilizado por el Centro de Información Técnica para la edición de sus publicaciones en la web: <http://ojs.latu.org.uy>.
- (b) Por medio del sistema se notifica al autor la recepción del artículo y su eventual publicación. En este paso se considera la originalidad del trabajo y se priorizan aquellos de áreas estratégicas y temáticas nacionales.
- (c) Una vez aprobado por el Consejo editorial de la revista, el artículo es enviado a proceso de arbitraje.
- (d) Se asignan los árbitros, independientes y externos, quienes evaluarán el desarrollo específico del manuscrito, tanto en sus aspectos temáticos como metodológicos.
- (e) Devuelto el informe de arbitraje, el editor se comunica con el/los autor/es en respuesta de los comentarios que hace el evaluador del artículo. En caso de ser necesario habrá otras rondas de evaluación.
- (f) Se edita el artículo aplicando en el texto las normas del Manual de estilo del LATU y se envía la última versión diseñada al/los autor/es para su aprobación final.

Para poder incluir artículos completos, se debe considerar que estos no tengan derechos de autor otorgados a terceros a la fecha de envío y que no se hayan presentado a otras publicaciones simultáneamente. Los artículos son publicados en OJS y se distribuyen bajo la modalidad de acceso abierto. Esta obra está bajo una licencia de Creative Commons Reconocimiento-NoComercial 4.0 Internacional. Al ingresar al sistema <https://ojs.latu.org.uy/inicio/> los autores deberán aceptar la nota de copyright en la que se asumen los términos de responsabilidad, se reconoce la licencia CC y se establece el compromiso a realizar la cita completa de la edición institucional de esta primera publicación del artículo en sus siguientes publicaciones –completas o parciales– efectuadas en cualquier otro medio de divulgación, impreso o electrónico.

Los autores están autorizados a realizar una publicación simultánea en sistemas de autoarchivo o repositorios institucionales.

Los conceptos y opiniones vertidos en los artículos publicados y el uso que otros puedan hacer de ellos son de responsabilidad de sus autores. Esta responsabilidad se asume con la sola publicación del artículo enviado. El LATU se reserva el derecho de publicar aquellos artículos que responden a las áreas estratégicas fijadas por la organización para cada edición y de realizar modificaciones que considere favorables a la óptima presentación de los contenidos en la revista.

PROCESO DE REVISIÓN

El arbitraje de esta revista se realiza por pares y bajo modalidad doble ciego, por lo que autores y árbitros permanecen anónimos a lo largo de todo el proceso. El arbitraje es el proceso de evaluación crítica especializada de un manuscrito por parte de pares idóneos que operan en el área temática que dicho texto desarrolla. Cada artículo es revisado por un mínimo de dos árbitros. Los comentarios y recomendaciones de los evaluadores son un insumo determinante para la aceptación o rechazo de un manuscrito en el proceso editorial de publicaciones técnicas del LATU; no obstante, el equipo editor es responsable de la decisión final de publicación o rechazo de un artículo y de la notificación al autor de contacto.

El comité técnico de arbitraje de INNOTEC es un cuerpo de especialistas técnicos seleccionados por su grado de especialización, prestigio académico y experiencia profesional y editorial. Nuestros árbitros cumplen la vital función de evaluar el desarrollo específico del contenido de las publicaciones, tanto en sus aspectos temáticos como metodológicos, guiados por un formulario de revisión que una vez completo es presentado a los autores del artículo.

Los autores cuentan con un plazo de siete días para la devolución del artículo corregido según las recomendaciones de los árbitros.

NORMAS DE PRESENTACIÓN Y ENVÍO DE LOS TEXTOS

Para que el artículo sea considerado para su publicación, debe cumplir con las siguientes normas de presentación. Ante cualquier consulta diríjase al correo electrónico de referencia innotec@latu.org.uy.

Para el correcto envío de su artículo, siga las instrucciones que se indican en OJS. Recuerde completar todos los datos del artículo, entre ellos: título, autores, filiación, resumen y palabras clave.

Nota: Los nombres completos de los autores deberán ser incluidos en los metadatos en la forma en la que se solicitan en OJS, pero omitidos en el documento Word del artículo, primera medida para asegurar la integridad de la revisión ciega.

DEFINICIONES:

Autor. Persona o colectividad responsable del contenido intelectual del documento.

Título. Refleja el contenido del texto con precisión, es neutro e informativo.

Resumen. Provee información específica. Sintetiza, anuncia y jerarquiza contenidos.

Introducción. Incluye antecedentes concretos y datos del proceso, enumeración de objetivos e importancia del tema.

Materiales y métodos. Relato de los métodos y procedimientos que permitieron obtener los resultados presentados. Obtención del material, condiciones y metodología. Análisis estadísticos, programas.

Resultados. Presentación y expresión de los hallazgos en tablas, gráficos y/o figuras.

Discusión y conclusiones. Síntesis de los avances y las contribuciones más relevantes de la investigación. En esta sección se discuten los resultados en el orden en el que fueron presentados. Asimismo, se define y diferencia claramente el aporte del trabajo con respecto al conocimiento previo. Si procede, se mencionan posibles líneas futuras de investigación y de aplicación de los resultados.

Agradecimientos. Breve agradecimiento a quienes colaboraron en la producción del artículo y/o que permitieron el desarrollo de la investigación.

Referencias. Referencias al material bibliográfico consultado para la elaboración del artículo.

LOS ARTÍCULOS DEBEN PRESENTAR:

Título del artículo en mayúsculas y minúsculas, en inglés, español y portugués.

Nombre completo de todos los autores (solo en metadatos de OJS), ingresados en orden decreciente según el grado de responsabilidad en el desarrollo del artículo, sin que medien jerarquías funcionales. Indicar la sección o departamento al que pertenecen y empresa de la que forman parte. Se debe señalar además el autor de contacto para las comunicaciones electrónicas subsiguientes. Los autores deberán contar con un número de registro en ORCID, que se consigna en OJS al ingresar los autores en metadatos. Para más información sobre ORCID y su relevancia para los autores puede consultar esta página: <https://orcid.org/>.

Resumen en inglés, español y portugués, de 200 palabras máximo en su versión castellana.

Palabras clave, en inglés, español y portugués, de dos a cinco, las cuales no deben repetir los términos ya utilizados en el título.

Texto de tres (3) a veinticinco (25) páginas de desarrollo (introducción, métodos, descripción de equipos, descripción de programas, desarrollo de teorías, resultados y discusión, conclusiones, referencias, tablas, figuras e imágenes, (ver sección Estilo y formato de citas y referencias en este documento). El texto deberá ser presentado en fuente Arial 11, a espacio doble y con numeración de líneas, con títulos en mayúsculas y minúsculas y en formato.doc, de cualquier versión de Microsoft Word.

Secciones. Los títulos de sección (que señalan Introducción, Materiales y Métodos, Discusión, etc.) deben ser escritos en mayúscula y minúsculas, estilo de fuente bold y centrados en el texto. Los subtítulos serán justificados a la izquierda, escritos en mayúscula y minúsculas, también en bold. Tanto la primera letra del título y la primera letra de los nombres propios deben ser escritas en mayúscula. Se debe dejar un espacio entre líneas antes y después de cada subtítulo.

Fórmulas, figuras, tablas e imágenes. Las figuras deben numerarse correlativamente en orden de aparición en el texto, y deben incluir un breve título explicativo en el margen inferior a las mismas. Si es necesario incluir fotos o imágenes, éstas se deben designar como figuras. Las fotos deben ser nítidas y enviadas en formato jpg (mínimo 300 px aseguran una buena calidad de impresión). Las tablas deben ser numeradas correlativamente y en forma independiente de las figuras, y cada entrada debe ocupar su propia celda. Se deben numerar según el orden de aparición en el texto, incluyendo un título explicativo en la parte superior de la tabla. Evitar utilizar líneas verticales y en la medida de lo posible no incluir más de dos tablas por carilla, no dividir tablas en más de un folio o en forma perpendicular al texto. El texto presenta las tablas, no desarrolla su contenido, éstas deben

explicarse en sí mismas. Además de estar insertadas en el artículo, cada figura y tabla debe ser remitida en su propio archivo como fichero complementario en OJS, con la referencia numérica correspondiente. Los números y símbolos empleados no deben ser menores al tamaño usado en el resto del texto (Arial 11).

Evite las notas al pie en el desarrollo del artículo.

Denominaciones en latín: deben ir en cursiva.

ESTILO DE CITAS Y REFERENCIAS SEGÚN EL SISTEMA HARVARD

Si el texto está en inglés utilizar «and» en lugar de «y», «In:» en lugar de «En:», «[Accessed: day month year]» en lugar de «[Consulta: día mes año]» y «Available at:» en lugar de «Disponible en:»

Ejemplos usuales de citas

Registro de citas textuales

(López, 1985, p.93)

(González y Rubio, 1990, pp.110-111)

(Johnson, et al., 1970, pp.25-26)

Para más de una obra del mismo autor y año en citas textuales

(Alonso, 1988a, pp.126-128)

(Alonso, 1988b, p.84)

Registro de cita ideológica o paráfrasis

Amor (2000) analiza los motivos para comenzar un negocio en línea...

Si el motivo para comenzar un negocio en línea es sólo para imitar a la competencia, se puede considerar que dicha razón no es la estrategia adecuada (Amor, 2000).

(Pérez y González, 2005)

(Rodríguez, et al., 2011)

(Pérez, 2014a)

(Pérez, 2014b)

Ejemplos usuales de referencias monografías (libros)

Apellido(s), Nombre o Inicial, año de edición. *Título del libro en cursiva*. N.º de edición.

Lugar de edición: editorial. (Serie; N.º). ISBN (Este último si se posee) DOI (siempre que el libro lo posea)

Bobbio, Norberto, 1958. *Autobiografía*. Madrid: Taurus. ISBN: 84-306-0267-4.

Newman, R., Walter, C., 2008. *Barley for food and health: science, technology, and products*.

Nueva York: John Wiley & Sons.

Revistas como un todo

Título de la publicación en cursiva. Responsabilidad. Edición. Identificación del fascículo.

Lugar de edición: editorial, fecha del primer volumen-fecha del último volumen. ISSN.

Boletín Económico. Banco de España. 1998, (1). Madrid: Banco de España, Servicio de Publicaciones, 1979- .

ISSN: 0210-3737.

Artículos de revistas

Apellido(s), Nombre o Inicial, año. Título del artículo. En: *Título de la publicación seriada*, Volumen (Número), páginas. DOI (siempre que el artículo lo posea).

Llosa, J., Smith, M., Moore, A. y Cave, K., 1998. Modulo scheduling with reduced register pressure.

En: *IEEE Transactions on computers*, 47(6), pp.625-638. DOI: <https://doi.org/10.1109/12.689643>

Álvarez, Begoña, Ballina, F. Javier de la y Vázquez, Rodolfo, 2000. La reacción del consumidor ante las promociones. En: *MK Marketing + Ventas*, (143), pp.33-37.

Normas

Entidad responsable de la norma (País de la entidad), año de publicación. N.º o código de la norma: *Título*.

Lugar de publicación: editorial abreviada.

Asociación Española de Normalización y Certificación (España), 2010. UNE 166000 EX, UNE 166001 EX,

UNE 166002 EX: *Gestión de la I+D+I*. Madrid: AENOR.

Instituto Uruguayo de Normas Técnicas (Uruguay), 2000. UNIT-ISO 9001: *Sistemas de gestión de calidad - requisitos*.

Montevideo: UNIT.

Textos electrónicos, bases de datos y programas informáticos

Responsabilidad principal, año. *Título* [tipo de soporte]. Edición. Lugar de publicación: editor,

[fecha de consulta]. Descripción física. (Colección). Notas. Disponibilidad y acceso. Número normalizado.

DOI (siempre que el material lo posea).

Rapp, A. O., Augusta, U. y Peek, R. D., 2001. *Facts and ideas of testing wood durability above ground* [En línea]. Hamburgo: BFH. [Consulta: 25 de setiembre de 2008].
Disponible en: <http://www.bfah.de/inst4/43/pdf/3doublay.pdf>

Patentes

Mención de responsabilidad principal, Año de publicación del documento. *Denominación del elemento patentado*. Identificador del documento (país u oficina que lo registra). Clase internacional de documento de patente. Número.

Green, Daniel R., 2008. *Cereal flake with topical pieces*. United State Patent. 0101. D572,427.

Crosa, M. J., Harispe, R., Repiso, L., Silvera, C. y Wurtz, P, 2009. *Sistema que acelera el ingreso de solutos en alimentos porosos*. Uruguay. Dirección Nacional de la Propiedad Industrial. 31620.

Bocaditos saludables con bajo contenido de azúcar

Healthy low-sugar snacks

Lanches saudáveis com baixo açúcar

ORCID **NORA ALEJANDRA COMELLI** (1)(2)

ORCID **MARÍA MAGDALENA COSTAZO** (1)(2)

ORCID **JUAN MANUEL QUIROGA** (2)

ORCID **DARÍO MORA** (1)

(1) Facultad de Ingeniería y Ciencias Agropecuarias (FICA), Universidad Nacional de San Luis. Villa Mercedes, San Luis, Argentina.

(2) Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (INTEQUI)-CONICET. Villa Mercedes, San Luis, Argentina.

RECIBIDO: 18/10/2021 → APROBADO: 16/5/2022 ✉ noracomelli65@gmail.com

RESUMEN

Recientemente en Argentina han incrementado de manera considerable los casos de diabetes mellitus (tipo 2) en adultos debido al sobrepeso, la obesidad y el sedentarismo. Esto ha generado un mayor interés por los alimentos funcionales que brindan beneficios a la salud debido a su aporte de pre y probióticos, antioxidantes, fibras y grasas saludables, entre otros. En este trabajo se elaboró un bocadito saludable con tubérculos, cereales y semillas que aportan fibras solubles y no solubles, inulina que actúa como antigluceante, fenoles que son antioxidantes y una mezcla de fructosa, glucosa y colágeno como ligante de todos los ingredientes. La composición óptima del aglutinante se determinó mediante un diseño experimental de mezcla con restricciones (Design Expert), manteniendo el resto de los componentes constantes. Se restringió el contenido máximo y mínimo de glucosa y fructosa a efectos de obtener la mayor proporción de colágeno manteniendo una masticabilidad aceptable. Se prepararon los bocaditos y se optimizó su formulación mediante análisis de textura. En base a las respuestas obtenidas surgieron tres posibles formulaciones, se elaboraron los bocaditos y se realizó un análisis sensorial. Se detectó uno de mayor aceptabilidad y se procedió a su análisis químico.

Palabras clave: topinambur, Índice Glicémico, Carga Glicémica, diabetes.

ABSTRACT

Recently in Argentina the cases of diabetes mellitus (type 2) in adults have increased considerably due to overweight, obesity and a sedentary lifestyle. This has generated a greater interest in functional foods, which provide health benefits due to their contribution of pre

and probiotics, antioxidants, fibers, healthy fats, among others. In this work a healthy snack was prepared containing tubers, cereals, seeds that could provide soluble and non-soluble fibers, inulin that acts as an antiglycemic agent, phenols that are antioxidants and a mixture of fructose, glucose and collagen as a binder agent. The optimal composition of the binder was determined by an experimental design of mixture with restrictions (Design Expert), to determine the amount of glucose, fructose and collagen keeping the rest of the components constant. The maximum and minimum glucose and fructose content was restricted in order to obtain the highest proportion of collagen, while maintaining acceptable chewiness. The snacks were prepared and the formulation was optimized through texture profile analysis. Based on the obtained responses, 3 possible formulations emerged, the snacks were prepared and a sensory analysis was carried out. Chemical analysis was carried out for the formulation that emerged as the most accepted one.

Keywords: topinambur, Glycemic Index, Glycemic Load, diabetes.

RESUMO

Recentemente na Argentina os casos de diabetes mellitus (tipo 2) em adultos aumentaron consideravelmente debido ao excesso de peso, obesidade e sedentarismo. Isto tem gerado um maior interesse pelos alimentos funcionais, que proporcionam benefícios à saúde devido à sua contribuição de pré e probióticos, antioxidantes, fibras, gorduras saudáveis, entre outros. Neste trabalho elaborou-se um sanduíche saudável com tubérculos, cereais, sementes que pudessem fornecer fibras solúveis e não solúveis, inulina que age como antiglicemiante, fenóis que são antioxidantes e uma mistura de frutose, glicose e colagénio como ligante de todos os ingredientes. A composição ideal do aglutinante foi determinada por um projeto experimental de mistura com restrições (Design Expert), mantendo o resto dos componentes constante. O teor máximo e mínimo de glicose e frutose foi limitado para obter a maior proporção de colagénio, mantendo uma mastigabilidade aceitável. Os petiscos foram preparados e a sua formulação otimizada por análise de textura. Com base nas respostas obtidas, surgiram 3 possíveis formulações, foram elaborados os aperitivos e realizou-se uma análise sensorial. Detectou-se um de maior aceitabilidade e procedeu-se à sua análise química.

Palavras-chave: topinambur, Índice Glicêmico, Carga Glicêmica, diabetes.

INTRODUCCIÓN

En Argentina se estima que para el año próximo la diabetes puede afectar a 4 millones de personas. Además, se observa un progresivo incremento de la obesidad, fundamentalmente en los niños, lo cual es atribuible al sedentarismo y a una alimentación poco saludable con elevados consumos de azúcares y grasas inadecuadas. Una de las formas de evaluar la aptitud de un alimento para ser consumido por personas con diabetes es determinando el Índice Glucémico (IG) y la Carga Glucémica (CG). El IG se usa para clasificar los alimentos según su efecto glucémico (aumento de la glucosa en sangre después del consumo de un alimento) y la CG tiene en cuenta el IG del alimento y la cantidad de hidratos de carbono de una porción. Es posible clasificar los alimentos en alto, medio o bajo, de acuerdo a los

valores de IG y CG. Si el IG es <55, 56-69, ≥ 70 se consideran bajo, medio o alto respectivamente, y si CG es <10, 11-19, ≥ 20 se consideran bajo, medio o alto respectivamente (Murillo, 2012).

Las dietas de alto IG están asociadas con aumento de peso, deficiencia de insulina, aumento de glucosa en sangre y aumento de los niveles de obesidad (Köseoğlu, 2019). Si bien el consumo de carbohidratos no es aconsejable ya que por lo general se asocia con alimentos de alto valor calórico, hay diversos carbohidratos que resultan beneficiosos para la salud. Los carbohidratos de los alimentos se pueden dividir en potencialmente digeribles por enzimas presentes en la saliva, el estómago y el intestino, y en no digeribles. Dentro de los digeribles se encuentran la sacarosa, los oligosacáridos de la leche humana y los almidones de algunas verduras o cereales como papa, maíz y arvejas, entre otros. Dentro de los no digeribles están las fibras contenidas en varios cereales, verduras y frutas, y los fructooligosacáridos —como la inulina— presentes en ciertas verduras y tubérculos como topinambur, achicoria y diente de león. Los carbohidratos que no son digeridos y llegan al colon sufren fermentación bacteriana y se transforman en gases y ácidos grasos de cadena corta (AGCC), como ocurre con el butirato, que son absorbidos de manera eficiente en el colon y son capaces de alterar la composición de la microflora colónica (efectos prebióticos).

Los estudios epidemiológicos muestran que los alimentos con alto IG y bajos en fibra están asociados con una mayor incidencia de diabetes tipo 2. Por lo tanto, el consumo de carbohidratos de baja digestibilidad como la inulina podría considerarse beneficioso ya que presenta un efecto hipoglucémico (Liu, et al., 2019). El IG y la CG se correlacionan con la calidad de los carbohidratos ingeridos, fibra dietética total, fibra de cereales y con los riesgos de diabetes tipo 2, enfermedad coronaria, accidente cerebrovascular y mortalidad (Kaczmarczyk, et al., 2012; Hardy, et al., 2020). La inulina es un carbohidrato de polisacárido tipo fructano, obtenido principalmente de la raíz de la achicoria y que también lo contiene en alto porcentaje -entre el 50% y 70%-, expresado en base seca, el topinambur (*Helianthus tuberosus*). Es una fibra dietética soluble en agua y ha sido aprobada recientemente por la Administración de Medicamentos y Alimentos de los Estados Unidos (FDA) para mejorar los valores nutricionales de los productos alimenticios; no se digiere ni se fermenta en la porción inicial del sistema digestivo humano y llega directamente al colon, donde es degradada. Tiene la capacidad selectiva de estimular el crecimiento de un grupo de bacterias benéficas en el colon (bifidobacterias y lactobacilos), con la consecuente disminución de otras especies que pueden ser perjudiciales (por ejemplo: *E. coli* y bacterias de la especie *Clostridium* spp.), de modo que es un prebiótico (Gupta, et al., 2019; Guess, et al., 2015).

Si bien un importante número de personas padece diabetes, obesidad e hipercolesterolemia, se observa una escasa oferta de productos que se adecuen a sus necesidades. A nivel mundial hay un creciente interés por los “alimentos funcionales”, aquellos con agregado de antioxidantes, probióticos, fibras/prebióticos o fitoesteroles. Es por eso que para la elaboración de los bocaditos saludables seleccionamos cereales, frutos o raíces que contengan este tipo de compuestos, topinambur, maní y papa del aire.

El topinambur (*Helianthus tuberosus*), también conocido como alcachofa de Jerusalén, desarrolla un tubérculo que acumula su energía como inulina, al contrario de otros tubérculos que la almacenan bajo la forma de almidón. Se lo considera un alimento funcional debido a su alto contenido de inulina (Srinameb, et al., 2015; Temkov, et al., 2015; Rubel, 2015). La propiedad de la inulina como prebiótico fue estudiada por Kays y Nottingham (2008), Tiengtam y otros (2015), Samal y otros (2015), y Rubel y otros (2014), encontrándose muy

buenos resultados en todos los estudios. Judprasong y otros (2017) determinaron los nutrientes y contaminantes químicos en el tubérculo, y los resultados permitieron determinar *a priori* que este tubérculo puede consumirse como alimento con seguridad. Radovanovic y otros (2015) estudiaron un extrusado obtenido a partir de sarraceno y topinambur, y midieron el IG y la CG de sus productos. Analizaron las propiedades nutricionales y realizaron un estudio clínico en diez voluntarios para determinar el IG y la CG, y encontraron que el topinambur aumentó los niveles de fibra dietaria total e inulina mientras que disminuyó los carbohidratos, los lípidos y las proteínas. Díaz y otros (2019) obtuvieron harina de alcafofa de Jerusalén (JA) que según los análisis realizados resultó ser una fuente de inulina y compuestos fenólicos, y con ella prepararon galletitas —también con harina de trigo y amaranto—, las cuales presentaron una buena aceptación.

El maní (*Arachis hypogaea*) es una legumbre de la familia de las Fabáceas cuyos frutos de vaina se asocian por su morfología a los frutos secos y contienen semillas apreciadas en la gastronomía. En Argentina se producen principalmente variedades de maní alto oleico, que contiene entre 75 y 80 g de ácido oleico en su aceite, mientras que la variedad *Runner* contiene entre 40 y 50 g por cada 100 g. Dada esta diferencia en su composición, se espera una mayor estabilidad y resistencia a procesos de deterioro oxidativo en un maní alto oleico. A pesar de su alto contenido de lípidos, posee una composición nutricional muy adecuada. Los ácidos grasos que contiene son insaturados del tipo omega 9; en particular el maní alto oleico tiene un 75-80% de ácido oleico y el resto mayoritariamente es ácido linoleico. Se trata de una fuente importante de proteína (26%) y de fibras, vitaminas y ácido fólico, encontrándose este último en concentraciones de hasta 240 microgramos/100 g. Esto ayuda a disminuir la arterosclerosis y aporta minerales, principalmente magnesio, potasio, calcio, selenio, cobre y zinc, todos ellos necesarios para el mantenimiento del esqueleto, el sistema nervioso y el sistema cardiovascular. Estudios epidemiológicos muestran que la ingesta de maní conlleva a una menor incidencia en el riesgo de contraer enfermedades cardiovasculares (Kraus, et al., 2000; Albert, et al., 2010). El ácido oleico es antioxidante ya que reduce el estrés oxidativo. Juega un papel importante como inhibidor de la proliferación de células tumorales y es efectivo para revertir el efecto inhibitor en la producción de insulina, resultando beneficioso en la obesidad y la diabetes mellitus tipo 2 (Vassiliou, et al., 2009). Al maní se lo considera apto para diabéticos debido al bajo contenido de carbohidratos, al aporte de proteínas y fibra dietética, con un IG 23 y una CG de 2 —ambos bajos— y a que la mayor parte de sus calorías proviene de grasas saludables mono y poliinsaturadas (Noriega, 2004).

La papa del aire (*Sechium edule*) —o chayote— es un fruto que comenzó a cultivarse hace unos años en Argentina y tiene un alto contenido de antioxidantes. Las frutas, las hojas jóvenes, los brotes, los tallos y las raíces tuberosas de la planta son comestibles. Los beneficios de la papa del aire para la salud están relacionados con su composición fenólica (Díaz-de-Cerio, et al., 2019). Los autores trabajaron sobre la identificación de los diferentes fenoles en los extractos hidroalcohólicos del fruto. El chayote es rico en flavonas, que representan un 60,6% del total de compuestos cuantificados, y el compuesto principal es la diosmetina 7-O-rutinósido (23,8%). Las raíces tuberosas constituyen una valiosa fuente adicional de almidón y fibra de calidad (Shiga, et al., 2015). Vieira y otros (2019) presentaron una revisión donde examinaron y describieron los hallazgos actuales sobre las propiedades nutricionales de la papa del aire como ingrediente funcional en la industria alimenticia.

Si bien existen muchas personas —incluyendo niños y adolescentes— con enfermedades crónicas no transmisibles como la diabetes, el sobrepeso, la obesidad y la hipercolesterolemia, no se encuentra una oferta adecuada de productos que sirvan como colaciones, bocaditos dulces o salados, que se tornen útiles para mantener el nivel de azúcar en sangre sin que se produzcan picos de hipo o hiperglucemia.

Con el fin de obtener un bocadito saludable en este trabajo se usó avena, quinua inflada, zanahorias y remolachas desecadas, chips de topinambur, papa del aire y maní (por sus aportes de inulina, omega 9 y antioxidantes, respectivamente), frutas desecadas ricas en minerales y vitaminas, y semillas de chía como fuente de α -linolénico, una grasa omega-3 (antioxidante) que representa aproximadamente el 65% del contenido de aceite. Con el fin de reducir el contenido de azúcares simples se disminuyó el nivel de glucosa y fructosa, y se usó colágeno.

El objetivo del presente trabajo fue formular bocaditos saludables con medio o bajo índice glicémico y/o carga glicémica usando un aglutinante con el menor contenido de carbohidratos de digestión rápida.

MATERIALES Y MÉTODOS

Ingredientes

Para la obtención de los chips se usaron tubérculos de topinambur de piel blanca cultivados en una parcela sembrada en la Facultad de Ingeniería y Ciencias Agropecuarias (FICA) de la Universidad Nacional de San Luis (UNSL), ubicada en Villa Mercedes. La siembra se realizó a mediados de septiembre de 2020 y una parte del material se cosechó a mediados de abril de 2021. Los tubérculos se lavaron en una lavadora con cepillos que giran a alta velocidad, luego se rallaron en una multiprocesadora semi industrial, se distribuyeron en bandejas de aluminio perforado y se secaron en un horno con recirculación de aire. El horno se reguló de tal modo que el material se mantuviera a 70 °C durante todo el proceso hasta lograr un peso constante. El material se enfrió y se guardó en bolsas selladas hasta su uso. Del mismo modo se operó con los tubérculos de zanahoria y remolacha que se adquirieron en el mercado mayorista. Un procedimiento muy similar se usó para la obtención de los chips de papa del aire. Las frutas usadas —ciruelas y duraznos— se compraron a un proveedor de Villa Mercedes, luego se pelaron, se le sacaron las semillas, se secaron y se rallaron. El maní fue provisto por la Empresa Niza S.A. y se trituró en una multiprocesadora. El resto de los ingredientes se adquirieron en negocios de la ciudad.

Formulación de los bocaditos saludables

Los bocaditos se prepararon usando una premezcla seca (PS) que contiene copos de avena, quinua inflada, papa del aire, zanahoria, remolacha, ciruela y durazno desecados, y un aglutinante (AG) compuesto por sorbitol, agua, aceite de girasol alto oleico, glucosa, fructosa y colágeno. La composición óptima del aglutinante se obtuvo mediante un diseño experimental de mezcla con restricciones para determinar las cantidades de glucosa, fructosa y colágeno manteniendo constante el resto de los componentes. Se colocaron restricciones del contenido máximo y mínimo de glucosa y fructosa a los efectos de obtener la mayor

proporción de colágeno manteniendo una masticabilidad aceptable. De este modo se pretendió lograr un aglutinante con bajo contenido de carbohidratos disponibles.

Los resultados del diseño experimental se expresarán mediante la sigla $G_gF_bC_c$, correspondiendo cada letra a glucosa, fructosa y colágeno, respectivamente, y los subíndices a los valores encontrados desde la respuesta del diseño experimental.

Diseño experimental

El diseño se preparó modificando la cantidad de glucosa, fructosa y colágeno —y manteniendo constante el resto de los ingredientes— mediante el software Design Expert 7.0.0 (State-Ease Inc., 1988). El sistema operó con las siguientes restricciones: glucosa 0,05-0,03; fructosa 0,05-0,033 y colágeno 0,37-0,9. Se obtuvieron como respuesta 14 formulaciones (cinco fueron repeticiones) con diferentes cantidades de cada componente, las que se indican a continuación:

TABLA 1. Formulación de los bocaditos para el diseño experimental.

Formulación	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Glucosa	30	8	9	30	5	19	28	18	7	30	30	9	8	5
Fructosa	5	5	33	33	18	19	23	8	25	5	33	33	5	18
Colágeno	65	87	58	37	77	62	49	74	67	65	37	58	87	77

Se prepararon 14 bocaditos, los cuales fueron sometidos a un análisis de textura TPA (Texture Profile Analysis) mediante un texturómetro BROOKFIELD TEXTURE PRO CT, utilizando una sonda cilíndrica de 5,08 cm de diámetro y 2 cm de espesor (TA25/1000), y una base TA-RT-KIT. La velocidad del test fue de 0,5 mm/s, con dos ciclos de compresión al 20% de deformación. Se determinó el parámetro textural de masticabilidad de las muestras, producto de la dureza, cohesividad y elasticidad. La dureza es la fuerza máxima del primer pico de compresión, la cohesividad es el cociente entre el área de pico de la segunda compresión y el área de la primera compresión, mientras que la elasticidad es el cociente entre la distancia recorrida hasta alcanzar el máximo en la segunda compresión y la misma distancia para la primera compresión (Sciammaro, 2015). Los resultados informados corresponden a un promedio de al menos tres determinaciones.

Mediante los resultados obtenidos se construyeron las superficies de respuesta del diseño experimental con el software Design Expert 7.0.0 (State-Ease Inc., 1988) y se realizó una optimización de los parámetros, donde se seleccionaron 3 formulaciones según sus propiedades texturales. Las mismas fueron sometidas a un análisis sensorial para encontrar la que resultara más aceptada y sobre ella se realizaron los análisis químicos de caracterización.

Caracterización del bocadito saludable

El contenido de humedad y cenizas se determinó utilizando los métodos de referencia (AOAC International, 1990a y 1990b). Para la determinación del contenido de lípidos la muestra

previamente secada a 105 °C se colocó en el balón y se realizaron ciclos de extracción sucesiva (al menos 8) utilizando n-hexano como solvente en un equipo Soxhlet. Se pesaron los balones al inicio y al final de la operación, determinando gravimétricamente el contenido de materia grasa total. El contenido de proteína total se evaluó por el método Kjeldahl, cuantificando el contenido de nitrógeno total proveniente de las proteínas y otras fuentes de nitrógeno no proteico. Se partió de una muestra previamente secada a 105 °C. Mediante el factor de conversión 6,25 se estimó la cantidad de proteínas totales (proteína bruta) presentes en la muestra. Los resultados finales de humedad, cenizas, contenido graso y proteínas se expresaron como porcentaje (%) en relación al peso inicial de la muestra seca (Díaz, et al., 2019). La fibra dietaria total se determinó usando el Método Enzimático-Gravimétrico con amilasas, proteasas y amilogucosidasa KIT MEGAZYME, método 991.43 (AOAC International, 1990c) (Rubel, 2015). La actividad acuosa se midió a 25 °C con un medidor de actividad de agua Aqualab serie 3. Una solución de K₂SO₄ saturado se usó como patrón de calibración. Se informó el promedio de tres determinaciones. Los polifenoles se determinaron por duplicado por el método de Folin-Ciocalteu y se expresaron como equivalentes de ácido gálico (Meera, et al., 2019). La inulina se determinó usando la metodología indicada en Díaz y otros (2019).

Determinación de los parámetros texturales y análisis sensorial

Los parámetros de textura de los bocaditos se midieron en un texturómetro BROOKFIELD TEXTURE PRO CT, y las mediciones se realizaron por triplicado. Para el análisis sensorial se usó un panel de 37 individuos no entrenados, de ambos sexos y diferentes edades.

Análisis estadístico

Los valores informados para la composición química de las barras de cereal se realizaron al menos por duplicado. Los datos fueron sometidos al análisis de varianza (ANOVA) con un nivel de significación del 5% ($p < 0,05$). Para el análisis se utilizó el software estadístico R, versión R-3.6.1 (R Development Core Team, 1993).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Superficies de respuesta

A partir de las formulaciones obtenidas en el diseño experimental, en conjunto con los análisis texturales y las determinaciones de actividad acuosa, se obtuvieron las siguientes superficies de respuesta:

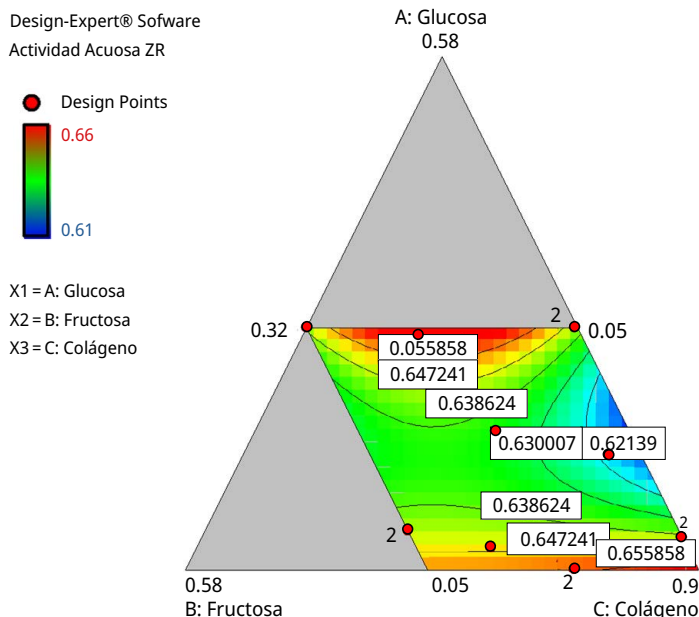


FIGURA 1. Actividad Acuosa.

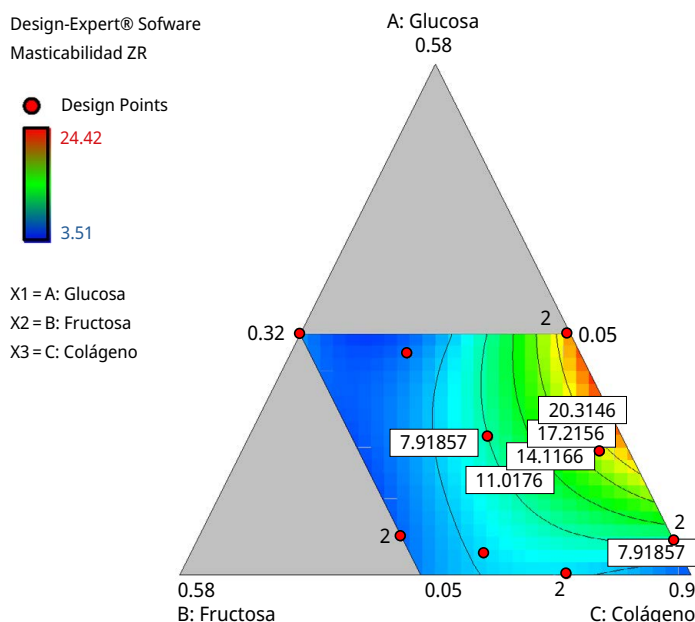


FIGURA 2. Masticabilidad (m).

En la Figura 1 se observa la variación de la actividad acuosa para las diferentes formulaciones, donde se representa con rojo el valor más elevado obtenido, de 0,66; y el menor de 0,61 en azul, indicando los valores intermedios en color amarillo y verde. Se detectan los mayores valores de actividad acuosa (0,66) para aquellas formulaciones con elevado porcentaje de colágeno (77,2%) y bajo porcentaje de glucosa (5%); no existe una clara correlación con respecto al porcentaje de fructosa.

En la Figura 2 se representa la variación del parámetro textural de masticabilidad con respecto a la composición del aglutinante. En rojo se muestra el valor más elevado para esta variable, de 24,42 mJ; en amarillo y verde se sitúan las formulaciones intermedias y en azul se encuentra el valor más bajo de masticabilidad, de 3,51 mJ. Las formulaciones de masticabilidad más alta corresponden a aquellas con elevado porcentaje de colágeno y glucosa, y bajo porcentaje de fructosa; mientras que el parámetro de masticabilidad tiende a alcanzar sus valores más bajos para los bocaditos con menor porcentaje de colágeno y mayor porcentaje de fructosa.

Optimización del modelo

Se realizó la optimización del modelo mediante el ajuste del parámetro textural de masticabilidad, buscando un valor intermedio (10,82 mJ) entre el máximo y el mínimo obtenidos en los ensayos de textura. Esto se debe a que esta variable aumenta con la dureza de la muestra (masticabilidad = dureza x cohesividad x elasticidad), por lo que no se busca su maximización sino que se mantenga dentro de valores intermedios.

Los resultados de la formulación se expresan como porcentaje de fructosa, glucosa y colágeno dentro del aglutinante, ya que el resto de los ingredientes permanecen constantes y se indican como $G_xF_yC_z$, donde G, F y C refieren a glucosa, fructosa y colágeno, respectivamente, y los subíndices a los porcentajes obtenidos a partir de la optimización del diseño. Surgieron 3 bocaditos: $G_8F_5C_{87}$, $G_6F_{27}C_{67}$ y $G_5F_{18}C_{77}$ (Tabla 2).

TABLA 2. Respuestas de optimización del diseño experimental expresadas en porcentaje y en g de cada ingrediente por 75 g de mezcla aglutinante total.

Respuesta	%			g/75 g		
	$G_8F_5C_{87}$	$G_6F_{27}C_{67}$	$G_5F_{18}C_{77}$	$G_8F_5C_{87}$	$G_5F_{18}C_{77}$	$G_5F_{18}C_{77}$
Glucosa	8,2	6	5	6,3	4,7	3,4
Fructosa	5,1	27	17,8	3,8	20,3	12,7
Colágeno	86,7	67	77,2	65	50	59

En la Tabla 3 se muestran los valores estimados por el software Design Expert 7.0.0 (Stat-Ease Inc., 1988) para masticabilidad y actividad acuosa de las muestras seleccionadas a partir de la optimización del diseño experimental.

Estas formulaciones fueron sometidas a análisis sensorial y la que resultó tener la mayor aceptabilidad general fue $G_6F_{27}C_{67}$. Sobre este bocadito se realizaron los análisis químicos que se muestran en Tabla 4.

TABLA 3. Valores de masticabilidad y actividad acuosa de las soluciones obtenidas en la optimización del diseño experimental.

Respuesta	%		
	G ₈ F ₅ C ₈₇	G ₆ F ₂₇ C ₆₇	G ₅ F ₁₈ C ₇₇
Masticabilidad (mj)	11,07 ± 1,72	18,9 ± 1,86	8,12 ± 1,57
Actividad acuosa	0,64 ± 8,43 × 10 ⁻³	0,65 ± 7 × 10 ⁻³	0,66 ± 7,71 × 10 ⁻³

TABLA 4. Análisis químico proximal del bocadito saludable, valor porcentual sobre base seca.

Composición química	Bocadito saludable
Proteína	8,67 ± 0,01 (g/100 g)
Ceniza	2,85 ± 0,02 (g/100 g)
Grasa	3,33 ± 0,04 (g/100 g)
Fibra	3,2 ± 0,2 (g/100 g)
Humedad	16,60 ± 1,2 (g/100 g)
Carbohidrato	65,3 (g/100 g)
Inulina	2,85 ± 0,16 (g/100 g)
Fenoles	187,7 ± 0,10 (mg/100 g)
Actividad (aw)	0,57 ± 0,02

El tubérculo de topinambur tiene una humedad de 73,1 ± 1,5/100 g (Díaz, et al., 2019). Cuando la materia prima es superior a 60 g/100 g, se asocia con un alto costo de transporte y cortos periodos de vida útil. Dado que es muy beneficioso por su alto contenido de inulina, resulta adecuado transformarlo en chip para luego ser usado en la elaboración de harina u otros alimentos. Uno de los factores importantes desde el punto de vista nutricional es su contenido proteico: el valor hallado en el análisis porcentual del bocadito fue semejante y en algunos casos superior al de otros productos similares. El contenido graso fue bajo a pesar de que se usó maní, el cual posee un alto contenido de grasa. En el bocadito, los chips de topinambur corresponden a un 7,4% del total de los ingredientes. En estudios anteriores hemos encontrado valores promedios de inulina en topinambur seco del orden del 50%, por lo que deberíamos haber obtenido teóricamente 3,7 g% y hemos obtenido 2,85 g%, de tal modo que se encontró un 77% del valor esperado. El contenido total de fenoles fue de 187,7 ± 0,1 mg, equivalentes de ácido gálico/100 g muestra en base seca, correspondiéndole 47 mg por cada bocadito. Para productos alimenticios una aw > 0,6 podría favorecer el crecimiento microbiano y afectar su estabilidad y conservación. La actividad de agua de las barras fue inferior a ese valor, lo cual es beneficioso ya que permite una conservación adecuada.

TABLA 5. Comparación de composición entre barras comerciales y el bocadito saludable elaborado en el laboratorio.

	Cal	Peso	Grasa /100 g	Carbohidrato /100 g	Proteína /100 g	Fibra /100 g
Comercial 1	118	22	17,30	86,40	7,72	----
Comercial 2	110	26	13,46	69,23	5,76	----
Bocadito saludable	84	25	3,20	64,00	8,80	12,80

En la Tabla 5 se presenta la comparación de dos barras comerciales y el bocadito saludable que surge del análisis sensorial en el laboratorio. El bocadito tiene menor contenido de grasa, más proteínas y fibras, mientras que el contenido calórico es sustancialmente inferior al de las barras comerciales.

El cálculo de los carbohidratos (CH) surge de la siguiente ecuación:

$$CH = 100 - (Humedad + Cenizas + Grasas + Proteína + Fibra)$$

De modo que para disminuir aún más el contenido de carbohidratos se debería incrementar el contenido de proteínas y fibra, dado que no es conveniente aumentar demasiado el contenido de las grasas. Con los ingredientes que se usan en la elaboración de este bocadito se podría lograr un menor contenido de carbohidratos incrementando los porcentajes de los siguientes ingredientes: de maní, 26% de proteína; avena, 16,9% de proteína y 10,6% de fibra; topinambur, 50% de fibra; y chía, 17% de proteína y 38% de fibra.

Análisis sensorial

Los bocaditos con distintos porcentajes de glucosa, fructosa y colágeno fueron evaluados por un panel de personas no entrenadas (n = 37) para determinar su aceptabilidad, utilizando una escala hedónica de 9 puntos (1 = “no me gusta extremadamente”; 9 = “me gusta extremadamente”). Mientras tanto, para la evaluación de color, aroma, textura y sabor se aplicó la escala de punto ideal de JAR, que va desde “demasiado suave” pasando por “ideal” hasta finalizar en “demasiado intenso”. Los bocaditos se prepararon el día antes de la prueba sensorial. Los panelistas recibieron muestras de aproximadamente 6 g de los 3 bocaditos: cada muestra estaba codificada con números de 3 dígitos y el orden de presentación de la muestra fue aleatorio. Se utilizaron gráficos y el software R para interpretar las respuestas de aceptabilidad y evaluar la respuesta de los distintos atributos evaluados por los panelistas.

Comparando los valores ideales que están representados por el color naranja en la Figura 3, observamos que el bocadito G₆F₂₇C₆₇ presentó valores mayores a los de las otras formulaciones en color, aroma y textura. Mientras que en sabor presentó valores semejantes a los de G₈F₅C₈₇ y mayores que G₅F₁₇C₇₈. A partir de estos resultados es posible inferir que el bocadito G₆F₂₇C₆₇ fue el que presentó la mejor performance, fundamentalmente por la puntuación que ha recibido en cuanto a textura.

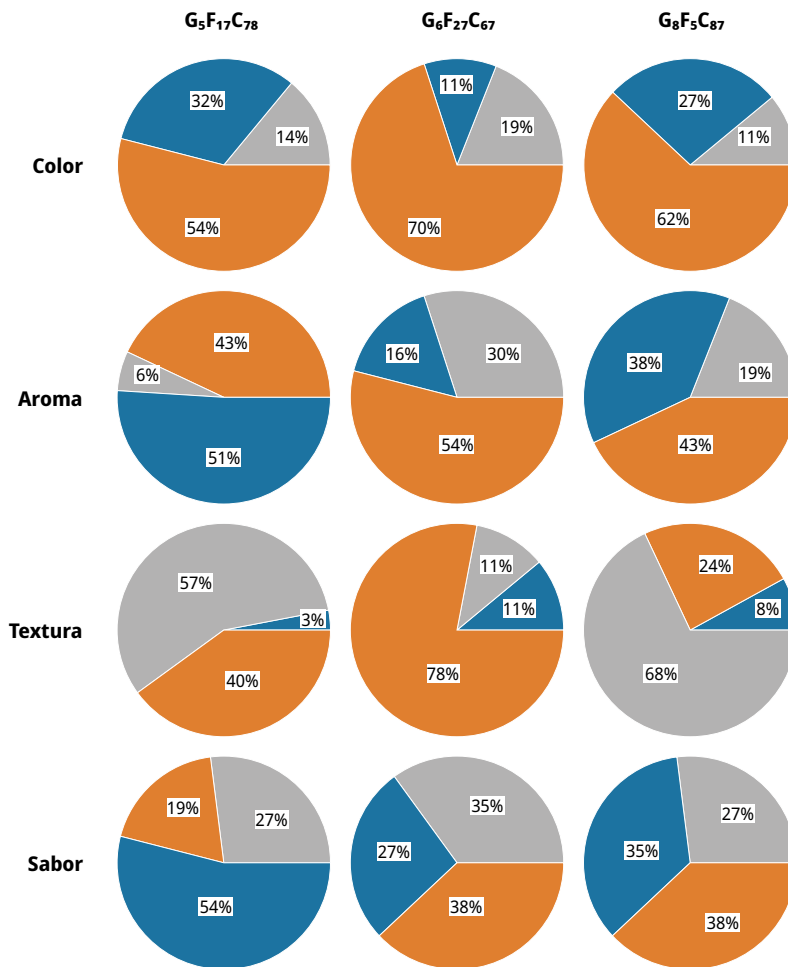


FIGURA 3. Puntuaciones obtenidas en el análisis sensorial expresadas en porcentajes. En celeste: “demasiado suave”, en naranja: “ideal” y en gris: “demasiado intenso”.

En Figura 4 se muestra el histograma de aceptabilidad usando una escala hedónica de 1 a 9, donde 1 significa “no me gusta extremadamente” y 9 “me gusta extremadamente”. Para graficar, los números se suman de modo de obtener tres tercios representados en este caso por los números 1, 2 y 3 en el eje de las x. De modo que el número 1 corresponde a la sumatoria de las puntuaciones obtenidas entre 1 y 3, el número 2 a la sumatoria entre 4 y 6, y el número 3 a la sumatoria entre 7 y 9. De los resultados obtenidos podemos concluir que el bocadito G₆F₂₇C₆₇ fue el que logró la mayor aceptabilidad.

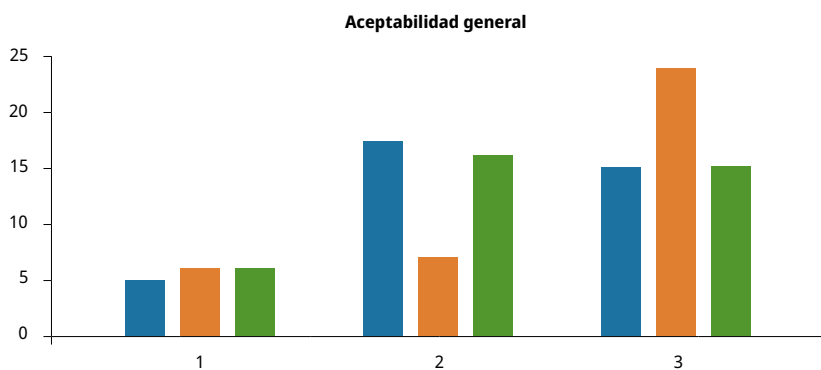


FIGURA 4. Histograma de aceptación general de los bocaditos G₅F₁₇C₇₈ (celeste), G₆F₂₇C₆₇ (naranja) y G₈F₅C₈₇ (verde).

Imágenes de trozos de los bocaditos saludables se presentan en la Figura 5. Se puede observar que los bocaditos G₅F₁₇C₇₈ y G₈F₅C₈₇ resultaron más claros que el G₆F₂₇C₆₇, lo que puede responder a que contienen mayor cantidad de colágeno, el cual una vez humedecido con agua forma una pasta de color crema claro, y además a que la superficie parece laqueada.



FIGURA 5. Imágenes de bocaditos saludables de 3 formulaciones.

CONCLUSIONES

Se preparó un bocadito saludable que resultó con una aceptabilidad general del 66%, un 78% en textura, un 70% en color, un 54% en aroma y un 38% en sabor. Ingredientes como la avena, el topinambur, la quinua, la remolacha y la zanahoria aportaron fibra y fibra soluble. El maní y las semillas de chía aportaron proteínas y ácidos grasos que resultan beneficiosos para la salud. Los antioxidantes, minerales y vitaminas fueron aportados principalmente por la papa del aire y la remolacha y en menor medida por los otros tubérculos usados. En los bocaditos producidos se logró una disminución de azúcares por el uso de colágeno. El análisis nutricional mostró valores interesantes en proteínas, fenoles, inulina y fibra.

La optimización de este tipo de productos puede resultar de interés para las personas que padecen diabetes o presentan la predisposición a padecerla en un futuro. Si bien existen otros sustitutos del azúcar y el objetivo de este estudio fue obtener un producto apto para ser consumido por individuos que padecen diabetes, se optó por trabajar con las mínimas cantidades de azúcar y no con un sustituto a fin de lograr un bocadito medianamente aceptable, ya que el ingrediente topinambur presenta un gusto, un aroma y un color particular y totalmente nuevo para los consumidores.

REFERENCIAS

- Albert, C., Gaziano, J., Willett, W. y Manson, J., 2002. Nut consumption and decreased risk of sudden cardiac death in the physicians health study. En: *Archives of Internal Medicine*, 162, 12, pp.382-387. DOI: [10.1001/archinte.162.12.1382](https://doi.org/10.1001/archinte.162.12.1382)
- AOAC International, 1990a. *Official Methods of Analysis of AOAC International*. 15a ed. Gaithersburg: AOAC. Official Method 945.15
- AOAC International, 1990b. *Official Methods of Analysis of AOAC International*. 15a ed. Gaithersburg: AOAC. Official Method 942.05.
- AOAC International, 1990c. *Official Methods of Analysis of AOAC International*. 15a ed. Gaithersburg: AOAC. Official Method 991.43.
- Díaz, A., Bomben, R., Dini, C., Viña, S., García, M.A., Ponzi, M. y Comelli, N., 2019. Jerusalem artichoke tuber flour as a wheat flour substitute for biscuit elaboration. En: *LWT Food Science and Technology*, 108, pp.361-369. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2019.03.082>
- Díaz-de-Cerio, E., Verardo, V., Fernández-Gutiérrez, A. y Gómez-Caravaca, A., 2019. New insight into phenolic composition of chayote (*Sechium edule* (Jacq.) Sw.). En: *Food Chemistry*, 295, pp.514-519. DOI: [10.1016/j.foodchem.2019.05.146](https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.05.146)
- Guess, N., Dornhorst, A., Oliver, N., Bell, J., Thomas, L. y Frost, G., 2015. A randomized controlled trial: the effect of inulin on weight management and ectopic fat in subjects with prediabetes. En: *Nutrition & Metabolism*, 12, 36. DOI: <https://doi.org/10.1186/s12986-015-0033-2>
- Gupta, N., Kumar, Jangid A., Pooja, D. y Kulhari, H., 2019. Inulin: a novel and stretchy polysaccharide tool for biomedical and nutritional applications. En: *International Journal of Biological Macromolecules*, 132, pp.852-863. DOI: [10.1016/j.ijbiomac.2019.03.188](https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.03.188)
- Hardy, D., Garvin, J., Xu, H., 2020. Carbohydrate quality, glycemic index, glycemic load and cardiometabolic risks in the US, Europe and Asia: a dose-response meta-analysis. En: *Systematic Reviews and Meta-Analyses*, 30(6), pp.853-871. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.numecd.2019.12.050>
- Judprasong, K., Archeepsudcharit, N., Chantapiriyapoon, K., Tanaviyutpakdee, P. y Temviriyankul, P., 2018. Nutrients and natural toxic substances in commonly consumed Jerusalem artichoke (*Helianthus tuberosus* L.) tuber. En: *Food Chemistry*, 238, pp.173-179. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.09.116>
- Kaczmarczyk, M., Miller, M. y Freund, G., 2012. The health benefits of dietary fiber: beyond the usual suspects of type 2 diabetes, cardiovascular disease and colon cancer. En: *Metabolism*, 61(8), pp.1058-1066. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.metabol.2012.01.017>
- Kays, S.J. y Nottingham, S.F., 2008. *Biology and chemistry of Jerusalem Artichoke: Helianthus tuberosus*. Boca Ratón: CRC Press.
- Kraus, R., Eckel, R., Howard, B., 2000. AHA Dietary guidelines a statement for Health care professionals from the nutrition committee of the American Heart association. En: *Circulation*, 102(18), pp.2296-2311. DOI: <https://doi.org/10.1161/01.cir.102.18.2284>
- Köseoğlu, S., 2019. A comparison of blood glucose and insulin responses in subjects with non-insulin dependent diabetes mellitus consuming potato alone, and potato with sunflower oil. En: *European J. Sci. Tech.*, 15, pp.440-449. DOI: [10.31590/ejosat.497012](https://doi.org/10.31590/ejosat.497012)

- Liu, Y., Li, Y., Zhanga, W., Suna, M. y Zhanga, Z., 2019. Hypoglycemic effect of inulin combined with ganoderma lucidum polysaccharides in T2DM rats. En: *Journal of Functional Foods*, 55, pp.381–390. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jff.2019.02.036>
- Meera, K., Smita, M., Sundaramoorthy, Haripriya y Soumya, Sen, 2019. Varietal influence on antioxidant properties and glycemic index of pigmented and non-pigmented rice. En: *Journal of Cereal Science*, 87, pp.202-208. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2019.03.005>
- Murillo, S., 2012. *¿Qué es el índice glucémico?* [En línea]. Madrid: Fundación para la Diabetes Novo Nordisk. [Consulta: 8 de marzo de 2022]. Disponible en: <https://www.fundaciondiabetes.org/general/articulo/47/el-indice-glucemico-de-los-alimentos>
- Noriega, E., 2004. El índice glucémico (I). En: *Cuadernos de Nutrición*, 27(3), pp.117-124.
- R Development Core Team, 1993. *R: A language and environment for statistical computing* [En línea]. Versión R-3.6.1. Viena: R FoundationforStatistical Computing. [Consulta: 8 de marzo de 2022]. Disponible en: <http://www.r-project.org/index.html>
- Radovanovic, A., Stojceska, V., Plunkett, A., Jankovic, S., Milovanovic, D. y Cupara, S., 2015. The use of dry Jerusalem artichoke as a functional nutrient in developing extruded food with low glycemic index. En: *Food Chem.*, 177, 81-88. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.12.096>
- Rubel, I.A., 2015. *Estudio de las propiedades físico-químicas, organolépticas y nutricionales de productos panificados desarrollados utilizando ingredientes no tradicionales con propiedades funcionales*. Bahía Blanca: UNS. (Tesis Doctoral).
- Rubel, I.A., Pérez, E.E., Genovese, D.B. y Manrique, G.D., 2014. In vitro prebiotic activity of inulin-rich carbohydrates extracted from Jerusalem artichoke (*Helianthus tuberosus* L.) tubers at different storage times by *Lactobacillus paracasei*. En: *Food Res. Interna*, 62, pp.59-65. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2014.02.024>
- Samal, L., Chaturvedi, V.B., Saikumar, G., Somvanshi, R. yPattanaik, A.K., 2015. Prebiotic potential of Jerusalem artichoke (*Helianthus tuberosus* L.) in Wistar rats: effects of levels of supplementation on hindgut fermentation, intestinal morphology, blood metabolites and immune response. En: *J Sci Food Agric.*, 95(8), pp.1689-1696. DOI: <https://doi.org/10.1002/jsfa.6873>
- Sciammaro, L., Ferrero, C. yPuppo, M.C., 2015. Adding value to algarrobo fruit. Study of chemical and nutritional composition for its application in sweets snacks. En: *Revista de la Facultad de Agronomía-La Plata*, 114(1), pp.115–123.
- Shiga, T.M., Peroni-Okita, F.H.G., Carpita, N.C., Lajolo, F.M. y Cordenunsi, B.R., 2015. Polysaccharide composition of raw and cooked chayote (*Sechium edule* Sw.) fruits and tuberous roots. En: *Carbohydrate Polymers*, 130, pp.155–165. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.04.055>
- Srinameb, B., Nuchadomrong, S., Jogloy, S., Patanothai, A. y Srijaranai, S., 2015. Preparation of inulin powder from Jerusalem Artichoke (*Helianthus tuberosus* L.) Tuber. En: *Plant Foods Hum. Nutr.*, 70(2), pp.221-226. DOI: [10.1007/s11130-015-0480-y](https://doi.org/10.1007/s11130-015-0480-y)
- Stat-Ease Inc., 1988. *Design expert* [En línea]. Versión 7.0.0. Minnesota: Stat-Ease Inc. [11 de mayo de 2022]. Disponible en: <https://www.statease.com/software/se360/>
- Temkov, M., Petkova, N., Denev, P. y Krastanov, A., 2015. Characterization of inulin from *Helianthus tuberosus* L. obtained by different extraction methods – Comparative study. En: University of Food Technology. *Conference Food Science, Engeneering and*

- Technology* 2015. V.62. Plovdiv: University of Food Technologies. DOI: <http://dx.doi.org/10.13140/RG.2.1.4093.7040>
- Tiengtam, N., Khempaka, S. y Paengkoum, P., 2015. Effects of inulin and Jerusalem artichoke (*Helianthus tuberosus*) as prebiotic ingredients in the diet of juvenile Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*). En: *Animal Feed Science and Technology*, 207, 120-129. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.anifeedsci.2015.05.008>
- Vassiliou, E.K., González, A., García, C., Tadros, J.H., Chakraborty, G. y Toney, J.H., 2009. Oleic acid and peanut oil high in oleic acid reverse the inhibitory effect of insulin production of the inflammatory cytokine TNF-alpha both in vitro and in vivo systems. En: *Lipids Health Dis.*, 8, 25. DOI: <https://doi.org/10.1186/1476-511X-8-25>
- Vieira, E., Pinho, O., Ferreira, L., Cristina y Delerue-Matos, C., 2019. Chayote (*Sechium edule*): a review of nutritional composition, bioactivities and potential applications. En: *Food Chemistry*, 275, pp.557-568. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.09.146>

Revalorizando un subproducto de cervecería. Desarrollo de un snack pronto para consumir obtenido por extrusión

Revaluing a brewery by-product. Development of a snack ready to consume obtained by extrusion

Reavaliação de um subproduto da cervejaria. Desenvolvimento de um snack pronto a consumir obtido por extrusão

 **LUCIANA TALMÓN** (1)

 **MARÍA ARBURÚA** (1)

 **SONIA COZZANO** (1)

 **PATRICIA ARCIA** (1)(2)

(1) Área de Ciencia y Tecnología de los Alimentos, Departamento de Ingeniería, Facultad de Ingeniería y Tecnologías, Universidad Católica del Uruguay (UCU). Montevideo, Uruguay.

(2) Latitud - Fundación LATU. Montevideo, Uruguay.

RECIBIDO: 29/12/2021 → APROBADO: 3/6/2022 ✉ parcia@latitud.org.uy

RESUMEN

El objetivo de este trabajo fue revalorizar y encontrarle un uso para consumo humano a un subproducto del proceso de elaboración de cerveza industrial, contribuyendo así al desarrollo de la economía circular. El polvo de grano es un subproducto obtenido durante la elaboración industrial de cerveza, y consiste en una mezcla de maíz y cebada en una proporción no definida. Se realizó la caracterización proximal del polvo de grano seguido del desarrollo de un producto mediante la tecnología de extrusión. Respecto a la caracterización proximal se destacó su alto contenido de fibra. El desarrollo de productos (snacks) se realizó teniendo en cuenta el contenido de fibra para alcanzar los claims “fuente de fibra” y “alto en fibra” en su etiquetado, según el reglamento del MERCOSUR. Se utilizó un extrusor simple tornillo (velocidad constante de 150 rpm, temperatura constante de 130 °C), variando la humedad de la mezcla y la proporción de ingredientes adicionales para lograr la mayor aceptabilidad de los consumidores. El snack extruido de mayor aceptabilidad se comparó con dos cereales del mercado. Se logró obtener un producto listo para consumir utilizando un subproducto del proceso de elaboración de cerveza como ingrediente funcional, con valor nutritivo y fibra, la cual es beneficiosa para la prevención de enfermedades no transmisibles.

Palabras clave: aceptabilidad, fibra alimentaria, ingrediente funcional.

ABSTRACT

The aim of this work was to re-evaluate and find a use for human consumption of a by-product of the industrial brewing process, that contributes to the development of the circular economy. Grain powder is a by-product, obtained during the industrial brewing of beer and consists of a mixture of corn and barley, in an undefined proportion. Proximal characterization of the grain powder was performed followed by product development applying extrusion technology. Regarding the proximal characterization (humidity, proteins, ashes, fats and fiber), its high fiber content was highlighted. The development of products (snacks) was carried out taking into account the fiber content to obtain products with the claims "source of fiber" and "high in fiber" on their labeling according to the MERCOSUR regulation. A single screw extruder was used (constant speed of 150 rpm constant, temperature of 130 °C) varying the humidity of the mixture, and the proportion of ingredients to achieve the highest consumer acceptability. The extruded snack with the highest acceptability was compared with two cereals from the market. It was possible to obtain a product ready-to-consume (product) using a by-product of the brewing process as a functional ingredient, with nutritional value, such as fiber content, beneficial for the prevention of non-communicable diseases.

Keywords: acceptability, dietary fiber, functional ingredient.

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi reavaliar e encontrar um uso para consumo humano de um subproduto do processo industrial de fabricação de cerveja para contribuir ao desenvolvimento da economia circular. O pó de grão é um subproduto, obtido durante a fermentação industrial da cerveja, e consiste na mistura de milho e cevada, em proporção indefinida. A caracterização proximal do pó de grão foi realizada seguida do desenvolvimento do produto usando a tecnologia de extrusão. Em relação à caracterização proximal (umidade, proteínas, cinzas, gordura e fibra), destacou-se seu alto teor de fibra. O desenvolvimento dos produtos (snacks) foi realizado levando-se em consideração o teor de fibra para a obtenção de produtos com a menção "fonte de fibra" e "alto teor de fibra" em sua rotulagem conforme ao regulamento do MERCOSUL. Foi utilizada uma extrusora de rosca única (velocidade constante de 150 rpm, temperatura constante de 130 °C), variando a umidade da mistura e ingredientes adicionais para atingir a maior aceitabilidade do consumidor. O snack extrusado com maior aceitabilidade foi comparado com dois cereais existentes no mercado. Foi possível obter um produto pronto para consumo utilizando um subproduto do processo de fermentação como ingrediente funcional, com valor nutricional, como teor de fibra, benéfico para a prevenção de doenças não transmissíveis.

Palavras-chave: aceitabilidade, fibra alimentar, ingrediente funcional.

INTRODUCCIÓN

En los procesos productivos de la industria cervecera se generan diversos desechos y subproductos, los cuales deben tratarse de manera tal que su disposición final no afecte al medio ambiente. Entre ellos los más importantes son el BSG (brewer's spent grain), conocido localmente como bagazo, y la levadura (Manolikaki y Diamadopulos, 2020; Mussatto,

et al., 2006). El bagazo es el subproducto más abundante generado por el proceso de elaboración de cerveza, representando aproximadamente el 85% del total de los subproductos obtenidos (Lynch, et al., 2016). La levadura, que en el proceso se regenera sucesivas veces, es el segundo subproducto más importante después del bagazo (Ferreira, et al., 2010). Además, las empresas pueden presentar un tercer subproducto denominado localmente como polvo de grano. Este subproducto se genera durante el transporte de la cebada malteada y los adjuntos ya molidos hacia la etapa de maceración. Dicho material es removido del proceso y destinado en la actualidad para alimentación animal (com. per. FNC).

El polvo de grano, al provenir básicamente de granos de cebada malteada (molidos) y maíz molido, representa un material con valor nutricional de interés principalmente como fuente de fibra, por lo cual merece especial atención investigar y evaluar su factibilidad como ingrediente para el desarrollo de alimentos funcionales.

El consumo de fibra dietética está inversamente relacionado con las enfermedades no transmisibles como la obesidad, la diabetes tipo 2, el cáncer y las enfermedades cardiovasculares (Lattimer y Haub, 2010). La fibra insoluble evita el estreñimiento, mientras que la fibra soluble está asociada a la disminución de la absorción del colesterol y la glucosa a nivel intestinal (Selani, et al., 2014). Existe una relación entre el aumento del consumo de fibra y la disminución de la respuesta glucémica en los diabéticos (Chau, et al., 2004).

De acuerdo con el último Informe Global de Diabetes de la Organización Mundial de la Salud, la prevalencia de la diabetes a nivel mundial casi se duplicó entre 1980 y 2014, pasando del 4,7% (108 millones de personas) al 8,5% (422 millones de personas) en la población adulta (Organización Mundial de la Salud, 2016). Esto se correlaciona con el aumento de factores de riesgo como el sobrepeso y la obesidad. Según el Ministerio de Salud Pública (Uruguay. Ministerio de Salud Pública, 2016), en Uruguay cuatro de cada diez adultos entre 25 y 64 años presentan sobrepeso y tres, obesidad; además de una prevalencia de diabetes del 11,1% (Organización Mundial de la Salud, 2016).

Respecto al procesamiento de granos o derivados para su transformación en un alimento funcional, se plantea la extrusión como una tecnología factible, la cual consiste en un procesamiento térmico que supone la aplicación de altas temperaturas, altas presiones y fuerzas de corte (Zhang, et al., 2011). La elevada temperatura y el corto tiempo, junto con la presión y los efectos de cizallamiento, pueden causar numerosas modificaciones físicas y químicas en el alimento extruido. Por lo tanto, la extrusión permite una transformación fisicoquímica o alteración conformacional de los componentes alimentarios para lograr atributos deseables en las matrices alimentarias (Arora, et al., 2020). Es una tecnología que resulta interesante para desarrollar alimentos expandidos listos para consumir (Höglund, et al., 2018), por lo que ha sido ampliamente utilizada en la elaboración de productos como cereales (Robin, et al., 2012; Mensa-Wilmot, et al., 2001), tortas (Hosseini y Haghghi, 2018), snacks de maíz (Peksa, et al., 2016; Dzyuba, et al., 2019) y productos sin gluten (Kręcisz y Wójtowicz, 2017), entre otros. Mediante un método de alta productividad, versatilidad y bajo costo se logra obtener una textura y un sabor aceptados por los consumidores (Mazotto, et al., 2017).

En este contexto, se establece como objetivo la revalorización del polvo de grano de la industria cervecera como nuevo ingrediente funcional mediante el desarrollo de un snack extruido listo para el consumo.

MATERIALES Y MÉTODOS

Obtención de la materia prima: polvo de grano

El polvo de grano fue provisto por la empresa FNC (Fábricas Nacionales de Cerveza, Planta de Minas, Uruguay) y mantenido en refrigeración (4 °C) dentro bolsas de polietileno de baja densidad selladas para mantener la humedad hasta el momento de su análisis.

Composición nutricional

El polvo de grano fue caracterizado fisicoquímicamente. El contenido de humedad se determinó por análisis gravimétrico en un horno de convección a 105 °C hasta peso constante. El contenido de proteína fue determinado por el método de Kjeldahl AOAC 984.13 (AOAC International, 2012a) y el de fibra dietética total por el método AOAC 985.29 (AOAC International, 2012b). Siguiendo el procedimiento ISO 6492 (International Organization for Standardization, 1999) se determinó el contenido de lípidos, y el análisis de cenizas se realizó en un horno de mufla siguiendo el ISO 5984 (International Organization for Standardization, 2002). Los carbohidratos totales fueron obtenidos por diferencia entre el peso total y la suma de los gramos de proteína, grasa, fibra, humedad y cenizas, contenidos en 100 gramos de muestra. Los análisis se realizaron por triplicado. Se presenta la media de cada dato junto con su desviación estándar.

Desarrollo de productos

Para el desarrollo de los productos se consideraron los siguientes ingredientes: polvo de grano, harina de arroz, edulcorante (sucralosa), esencia de vainilla y agua. Se tomaron como variables la humedad de la preparación (humedad de la mezcla de ingredientes, ajustada a través del agregado de agua a la mezcla) y la proporción de polvo de grano:harina de arroz. La humedad de la mezcla se varió en dos niveles: 17% y sin ajustar (humedad propia de la mezcla). La proporción de polvo de grano:harina de arroz se varió a dos niveles de manera de alcanzar productos con el claim "alto en fibra" y "fuente de fibra". En total se formularon 4 productos (Tabla 1).

La elección de la harina de arroz como ingrediente, así como el ajuste de la humedad de la mezcla, fue definida en base a pruebas preliminares. En dichas pruebas se realizaron ensayos con harina de arroz, harina de trigo y harina de maíz. Se evaluó el efecto de estos ingredientes en las características sensoriales del producto final, resultando el producto con harina de arroz el más aceptado por los consumidores. Respecto al ajuste de la humedad de la mezcla, se realizaron ensayos a una humedad alta (25%), a una humedad media (17%), y a la humedad propia de la mezcla, resultando los productos de estos dos últimos puntos adecuados en cuanto a su textura. La humedad del 25% resultó en productos con consistencia blanda, no aceptables sensorialmente. Los productos "alto en fibra" y "fuente de fibra" se formularon de acuerdo con lo siguiente:

Producto "alto en fibra": el polvo de grano fue mezclado con harina de arroz en una proporción 60:40 (polvo de grano:harina de arroz). Con esta relación de ingredientes es posible obtener un producto en cuya etiqueta pueda incluirse el alegato a la salud de "alto en fibra", es decir, un producto con un contenido de fibra mayor o igual a 5 g por porción,

según el reglamento MERCOSUR Resolución N°01/12 (MERCOSUR, 2012). Para este snack se consideran 30 g como porción.

Producto “fuente de fibra”: el polvo de grano fue mezclado con harina de arroz en una proporción 30:70 (polvo de grano:harina de arroz) de manera de lograr el claim “fuente de fibra”, es decir, un producto con un contenido de fibra mayor o igual a 2,5 g por porción, según el reglamento MERCOSUR Resolución N°01/12 (MERCOSUR, 2012).

Preparación de mezclas

Se realizaron dos formulaciones para “alto en fibra” y para “fuente de fibra”. Una de ellas se preparó con un contenido de humedad del 17%, que es el valor medio entre los valores extremos propuestos en los ensayos preliminares (humedad propia de la mezcla y 25% de humedad), y la otra preparación sin ajustar (humedad propia de la mezcla). En el caso de la mezcla donde se ajustó la humedad al 25%, se calculó la cantidad de agua necesaria para alcanzar dicho valor en la mezcla, se añadió mediante un pulverizador, y se mezcló hasta que la muestra fuera homogénea. Las mezclas se mantuvieron en bolsas cerradas y en refrigeración por 24 horas hasta el momento de ser extruidas.

Se incorporaron como ingredientes adicionales 1,5% de edulcorante en polvo (Splenda®) y 1% de vainilla líquida de la marca Monte Cudine para lograr una mayor aceptabilidad del snack.

TABLA 1. Diseño experimental.

Formulación	Humedad (%)	Composición	Código
Alto en fibra	17	60% polvo de grano, 40% harina de arroz	AF 17
Alto en fibra	8	60% polvo de grano, 40% harina de arroz	AF 8
Fuente de fibra	17	30% polvo de grano, 70% harina de arroz	FF 17
Fuente de fibra	10	30% polvo de grano, 70% harina de arroz	FF 10

Extrusión

Para la cocción por extrusión se utilizó un Extrusor Brabender E330, de tornillo simple. Su velocidad se mantuvo constante a 150 rpm, al igual que el diámetro de la boquilla (0,4 cm). Los experimentos se realizaron a temperatura fija de 130 °C. Los productos extruidos, cortados en trozos de 1,5 cm aproximadamente, fueron colectados en bolsas y mantenidos a temperatura ambiente hasta el momento de su análisis.

Propiedades físicas

Los 4 productos formulados (Tabla 1) fueron analizados de acuerdo con su densidad, color, dureza instrumental y capacidad de retención de agua.

Densidad

La densidad de las muestras fue calculada utilizando la siguiente ecuación (Höglund, et al., 2018):

$$\rho_b = \frac{4 \times m_e}{\pi \times (D_e)^2 \times L_e}; \text{ Kg} \times \text{m}^{-3}$$

En donde:

ρ_b : densidad aparente, $\text{Kg} \times \text{m}^{-3}$

m_e : masa de la muestra, Kg

L_e : largo de los extruidos, m^3

D_e : diámetro de los extruidos, m

Se tomaron 20 muestras, se midieron sus largos utilizando un calibrador vernier y el promedio de estas medidas fue el L_e . Para hallar el D_e se promedió la medida del diámetro en tres puntos del extruido (medidos también con un calibrador).

Determinación de color

El color del producto se determinó mediante el equipo LabScan XE, HunterLab. La muestra previamente triturada fue colocada cubriendo toda la superficie de la placa de vidrio, sobre la cual incide el haz de luz. La medida se realizó en tres puntos de cada muestra y por triplicado. Se indicó para cada producto el valor de L^* , y se calculó el croma y la tonalidad. El croma se calculó utilizando la ecuación: $\sqrt{a^2 + b^2}$ y la tonalidad se calculó a partir del $\arccotan(b/a)$.

Determinación de dureza instrumental

La dureza del producto se determinó mediante el análisis con texturómetro (TA.Xtplus, USA), con una sonda cilíndrica de aluminio de 25 mm, a una velocidad de bajada de la sonda de 2,0 mm/s y a una compresión del 90%. La dureza, expresada como fuerza de compresión, se midió utilizando muestras de snack, de 1 cm de largo, colocadas de forma horizontal. La energía necesaria para cortar la muestra se obtuvo calculando el área de pico de la curva fuerza-tiempo. Las mediciones se basaron en 10 repeticiones (Zheng, et al., 2020).

Capacidad de retención de agua

La capacidad de retención de agua de los cereales fue determinada añadiendo 10 mL de agua destilada a 1 g de la muestra (producto extruido). La suspensión se homogeneizó en un vórtice durante 1 min y se dejó a temperatura ambiente durante 24 h. Luego de este tiempo se centrifugó a 1006 g durante 10 minutos, se eliminó el sobrenadante y se pesó el residuo. La capacidad de retención se expresó como gramos de agua retenidos por 1 g de muestra seca (Huang y Ma, 2016).

Evaluación sensorial

Evaluación preliminar

Para estudiar la aceptabilidad de los snacks elaborados se llevó a cabo una evaluación sensorial con un grupo reducido de consumidores ($n = 40$), donde a cada consumidor se le proporcionaron bolsas individuales y selladas de 1 g de producto (numeradas con un número aleatorio de tres dígitos) junto con un recipiente de 10 g de yogur natural comercial.

Para evaluar la aceptabilidad de los cereales extruidos se utilizó en la boleta de evaluación una escala hedónica estructurada de 9 puntos, donde el 1 representa el “me disgusta muchísimo” y el 9 “me gusta muchísimo”.

Evaluación de la aceptabilidad del snack desarrollado: comparación con productos del mercado

Con el objetivo de comparar el snack extruido -seleccionado previamente- con los cereales del mercado que contuvieran el claim “alto en fibra” o “fuente de fibra”, se llevó a cabo una evaluación sensorial que consistió en una única sesión. El snack experimental elegido en ensayos preliminares fue servido junto con dos cereales comerciales, uno con forma de copos (cereal 1, “fuente de fibra”) y otro con forma de palitos (cereal 2, “alto en fibra”). La información nutricional de los cereales evaluados se puede observar en la Tabla 2. La información nutricional de los cereales comerciales fue obtenida de la etiqueta de los productos, mientras que en el caso del cereal experimental se determinó por cálculo teórico.

TABLA 2. Información nutricional de los cereales evaluados.

	Cereal 1	Cereal 2	Cereal experimental
Valor energético (kcal)	319	275	319
Carbohidratos (g)	67	37	69
Proteínas (g)	8,7	10	8,3
Grasas totales (g)	1,8	3,3	0,4
Grasas saturadas (g)	0,3	0	0
Grasas trans (g)	0	0	0
Fibra (g)	15	43	10
Sodio (mg)	195	173	6,2*

Resultados expresados como contenido en 100 g de muestra.

*Contenido de sodio expresado en mg/kg, basado en Anunciação y otros (2017).

La evaluación fue realizada por 80 personas, de las cuales el 57% eran mujeres y el 43% eran hombres, y cuyas edades estaban comprendidas entre 12 y 66 años.

Las muestras fueron servidas a cada consumidor en bolsas individuales y selladas de 1 g de producto (numeradas con un número aleatorio de tres dígitos) junto con un recipiente con 10 g de yogur integral natural Conaprole.

Para evaluar la aceptabilidad de los cereales extruidos se utilizó en la boleta de evaluación una escala hedónica estructurada de 9 puntos, donde el 1 representa el “me disgusta muchísimo” y el 9 “me gusta muchísimo”. El dulzor se evaluó mediante escalas de adecuación JAR (Just About Right). Además, cada boleta incluía 16 descriptores relacionados con las características sensoriales de los extruidos para ser marcados por los consumidores bajo la consigna de check-all-that-applies (CATA). Los atributos incluidos fueron los siguientes: rico, sabor extraño, tostado, crocante, duro, saludable, amargo, feo, blando, ácido, insípido, saciante, natural, retrogusto, quemado y fibroso.

Análisis estadístico

Todos los resultados fueron expresados como la media \pm la desviación estándar. Para analizar los resultados de las evaluaciones sensoriales se realizó un análisis de varianza (ANOVA) con el fin de comparar la aceptabilidad de las muestras, y se utilizó la prueba de Tukey para hallar diferencias significativas entre las medias ($p = 0,05$). Para cada muestra fueron calculadas las frecuencias de “poco dulce”, “muy dulce” y “lo justo” en la pregunta JAR de dulzor. Respecto a los términos de la pregunta CATA, se determinó la frecuencia de mención de cada uno de ellos. Los análisis fueron realizados utilizando el programa InfoStat Versión 2014 (Di Rienzo, et al., 2014).

La frecuencia de mención de cada uno de los términos de la pregunta CATA fue determinada y se utilizó la prueba Q de Cochran para determinar diferencias significativas entre las muestras para cada término. Por otro lado, se utilizó el Análisis de Componentes Principales (PCA) para relacionar la aceptabilidad de las muestras con los términos de la pregunta CATA. Los análisis fueron realizados utilizando el programa XLSTAT (Addinsoft, 2020).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Composición proximal

Los resultados obtenidos para la composición fisicoquímica del polvo de grano se observan en la Tabla 3. La muestra presentó un bajo contenido de humedad (5,75%), lo que le confiere ventajas en cuanto a su almacenamiento y vida útil. En este aspecto, el polvo de grano podría utilizarse como materia prima sin ningún tipo de tratamiento previo (como secado, o acondicionamiento en congelación o refrigeración).

El contenido de proteínas en el polvo de grano resultó del orden del valor reportado por El-Hadary y otros (2018) para la malta de cebada (11,9%) y por Gutiérrez-Coronado y otros (2009) para el grano de maíz (entre 10,66% y 13,34%).

Se observó un contenido de carbohidratos similar al reportado por El-Hadary y otros (2018) para la malta de cebada (49,97%), pero menor al reportado por Gutiérrez-Coronado y otros (2009) para el grano de maíz (entre 76,82% y 83,52%). Respecto al contenido de lípidos, fue menor al reportado por El-Hadary y otros (2018) para la malta de cebada (3,1%) y al reportado por Gutiérrez-Coronado y otros (2009) para el grano de maíz (entre 3,58% y 6,49%).

El valor del contenido de fibra para el polvo de grano fue superior al reportado por El-Hadary y otros (2018) para la malta de cebada (23,7%) pero inferior al reportado por Arcia y otros (2018) (48,2%) para el bagazo de cervecería. El contenido de fibra del polvo de grano

también resultó significativamente mayor al contenido de fibra del grano de maíz, reportado con un porcentaje entre 7,1% y 13,1% (Méndez-Montealvo, et al., 2005).

Este resultado muestra el potencial que tendría el polvo de grano como un ingrediente fuente de fibra, y así surge el interés por evaluar su uso para formular alimentos para consumo humano que podrían contener el claim “alto en fibra” o “fuente de fibra” en su etiquetado, según el reglamento MERCOSUR Resolución N°01/12 (MERCOSUR, 2012).

TABLA 3. Composición fisicoquímica del polvo de grano (en base seca).

Componente	Cantidad en polvo de grano (%)
Proteínas	13,55 ± 0,04
Lípidos	1,39 ± 0,10
Fibra	32,85 ± 1,34
Cenizas	5,01 ± 0,00
Carbohidratos	47,19*

*Contenido de carbohidratos determinado por diferencia.

Desarrollo de productos

La Figura 1 muestra imágenes de los cuatro cereales extruidos que se obtuvieron a partir de las cuatro formulaciones desarrolladas.

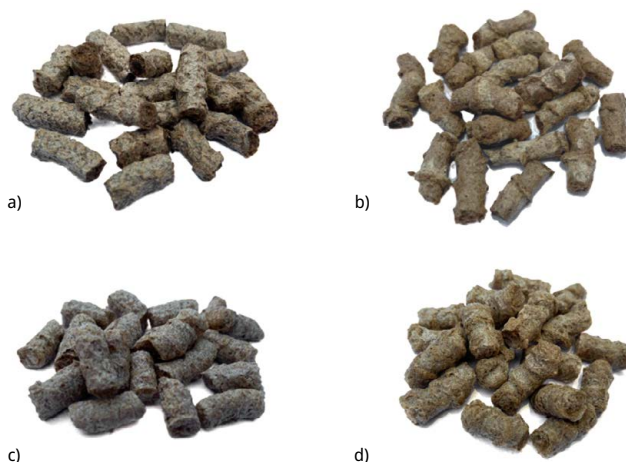


FIGURA 1. Fotografía de los productos evaluados: a) 60% polvo de grano, 40% harina de arroz con 17% de humedad (AF 17); b) 60% polvo de grano, 40% harina de arroz sin ajustar la humedad (AF 8); c) 30% polvo de grano, 70% harina de arroz con 17% de humedad (FF 17); d) 30% polvo de grano, 70% harina de arroz sin ajustar la humedad (FF 10).

En la Tabla 4 se compara la densidad, el color, la textura y la capacidad de retención de agua entre los snacks extruidos con distinta composición.

TABLA 4. Propiedades físicas de los snacks extruidos.

Propiedades físicas		AF 17	AF 8	FF 17	FF 10
Densidad (kg.m ³)		0,46 ± 0,13 ^c	0,32 ± 0,12 ^b	0,19 ± 0,034 ^a	0,18 ± 0,03 ^a
Color	L*	53,51 ± 1,75 ^b	48,68 ± 1,13 ^a	58,51 ± 1,29 ^c	58,35 ± 1,72 ^c
	h*	70,77 ± 1,05 ^{bc}	67,87 ± 0,53 ^a	71,92 ± 0,07 ^c	71,77 ± 0,79 ^b
	C*	24,00 ± 0,31 ^a	26,41 ± 0,47 ^c	25,49 ± 1,11 ^b	24,88 ± 0,69 ^{ab}
Dureza instrumental (kg.sec)		35,22 ± 2,87 ^c	10,16 ± 0,79 ^{ab}	12,39 ± 0,97 ^b	8,89 ± 0,35 ^a
Capacidad de retención de agua (g agua retenida/g muestra seca)		5,30 ± 0,10 ^b	5,40 ± 0,17 ^b	4,86 ± 0,31 ^b	4,08 ± 0,02 ^a

Para cada fila, superíndices diferentes en los valores promedio implican que hay diferencia significativa entre las muestras para un nivel de confianza del 95%.

La densidad de los productos AF 17 y AF 8 fue significativamente ($p < 0,05$) mayor que la de los productos FF 17 y FF 10. Este resultado puede atribuirse a su elevado contenido de fibra alimentaria, lo que provoca una expansión limitada y una alta densidad de los snacks (Ferreira, et al., 2014). Concuere también con lo estudiado por Chassagne-Berces y otros (2011), donde la adición de fibras disminuyó la expansión de los cereales extruidos (elaborados a base de almidón de trigo y trigo integral con la adición de salvado de avena y salvado de trigo).

El color es un atributo importante de los productos alimenticios y hay varias reacciones que ocurren durante la extrusión que pueden afectar esta característica; entre ellas, las más comunes son las reacciones de pardeamiento no enzimáticas (reacción de Maillard y caramelización) y la degradación de los pigmentos. Las condiciones de procesamiento utilizadas en la extrusión (alta temperatura y baja humedad) favorecen la reacción entre azúcares reductores y aminoácidos, lo que da como resultado la formación de compuestos coloreados y la reducción del aminoácido lisina. Si el dorado es demasiado intenso, pueden aparecer colores y sabores indeseables (Ferreira, et al., 2011). Los productos con mayor luminosidad (L*) fueron FF 17 y FF 10, y se encontraron diferencias significativas ($p < 0,05$) con los otros dos productos. Esto se corresponde con el contenido de harina de arroz en su composición; a mayor contenido de la misma se da un aumento de la luminosidad. También se observa que en el caso de los productos extruidos “alto en fibra” el valor de L* se incrementó al aumentar la humedad de la premezcla. Esto coincide con lo observado por Ferreira y otros (2021) para extruidos a base de maíz con el agregado de salvado de trigo.

Respecto a la tonalidad (h*), el producto AF 8 fue el que presentó valores significativamente ($p < 0,05$) menores que el resto. Sin embargo, el valor de h* de los cuatro extruidos se encontró dentro del rango de 70° y 100°, lo que indica un color amarillo, que es deseable para cereales de desayuno de acuerdo con lo estudiado por Ferreira y otros (2021).

Mientras que en cuanto al croma (C^*) el producto AF 8 es el que obtuvo valores significativamente ($p < 0,05$) mayores que el resto.

En relación con la dureza de los snacks, de acuerdo con los datos obtenidos, los productos con menor contenido de humedad fueron los que necesitaron menor energía para romperse, resultado que concuerda con lo reportado por Zheng y otros (2020). También se observa que la mayor dureza la obtuvo el producto AF 17, el cual posee el mayor contenido de fibra. Los autores Yanniotis y otros (2007) observaron un comportamiento similar: el contenido de fibra aumentó la dureza y disminuyó la porosidad del producto extruido. Cuanto menos porosa es la matriz que producen las fibras, más gruesas son las paredes celulares y más duro es el producto.

La capacidad de retención de agua e hinchazón proporciona una visión general de la hidratación de la fibra, en particular el volumen de sus poros del sustrato. Ayuda a comprender el comportamiento de la fibra en los alimentos ya que el proceso de cocción por extrusión modifica las propiedades físicas de la matriz de la fibra y también afecta las propiedades de hidratación (Dhingra, et al., 2012). En los resultados obtenidos se observa que el valor más alto de retención de agua fue el correspondiente al producto AF 8, producto "alto en fibra" sin ajuste de humedad. Esto concuerda con lo reportado por Zheng y otros (2020), donde el aumento del contenido de humedad en productos extruidos resulta en una disminución de la capacidad de retención de agua.

Selección del producto

Los cuatro productos desarrollados fueron evaluados sensorialmente por un grupo reducido de consumidores. Los resultados para la aceptabilidad de los snacks extruidos a partir de las premezclas se muestran en la Tabla 5.

Entre los productos AF 17 y AF 8, ambos "alto en fibra" con sustitución parcial de 40% del polvo de grano por harina de arroz, no se encontraron diferencias significativas ($p = 0,05\%$). Tampoco se encontraron diferencias significativas entre FF 17 y FF 10, que son productos "fuente de fibra" con sustitución parcial de 70% del polvo de grano por harina de arroz ($p = 0,05\%$). En cambio, sí se encontraron diferencias significativas entre ambos pares ($p = 0,05\%$).

De acuerdo con lo expresado por Muñoz y otros (1992), quienes consideran un puntaje de 6.0 en una escala hedónica de 9 puntos como un límite comercial o de calidad, solo la formulación FF 10 alcanzó el valor aceptable en la escala seleccionada. Oliveira y otros (2018) obtuvieron puntajes similares -entre 5,03 y 5,74- para cereales extruidos a base de maíz enriquecidos con harina de trigo integral y/o polvo de cáscara de jabuticaba. Para los cereales extruidos de sorgo (elaborados con harina de sorgo integral, harina de maíz amarillo, sacarosa y cloruro de sodio), estudiados por Mkandawire y otros (2015), se obtuvieron puntajes de aceptabilidad general entre 5,8 y 6,5.

Se decide continuar con el producto "fuente de fibra" y 10% de humedad (FF 10) para realizar la evaluación sensorial y comparación con productos del mercado.

TABLA 5. Aceptabilidad de los snacks extruidos.

Producto	Formulación	Humedad (%)	Composición	Aceptabilidad
AF 17	Alto en fibra	17	60% polvo de grano, 40% harina de arroz	2,73 ± 1,63 ^a
AF 8	Alto en fibra	8	60% polvo de grano, 40% harina de arroz	3,10 ± 1,96 ^a
FF 17	Fuente de fibra	17	30% polvo de grano, 70% harina de arroz	5,23 ± 2,21 ^b
FF 10	Fuente de fibra	10	30% polvo de grano, 70% harina de arroz	6,10 ± 1,86 ^b

Superíndices diferentes en los valores promedio implican que hay diferencia significativa entre las muestras para un nivel de confianza del 95%.

Evaluación de la aceptabilidad del snack desarrollado: comparación con productos del mercado

El cereal experimental seleccionado fue comparado en evaluación sensorial con dos productos del mercado: cereal 1 y cereal 2. La Figura 2 muestra una fotografía de los productos involucrados. A simple vista, se puede observar que el cereal 1 tiene forma de copo, mientras que el cereal 2 y el cereal experimental tienen forma similar a un palito.



FIGURA 2. Fotografía de los productos comparados: a) Cereal 1; b) Cereal 2; c) Cereal experimental.

Los resultados de aceptabilidad obtenidos para cada muestra pueden observarse en la Tabla 6. No se encontraron diferencias significativas entre el cereal 1 y 2, ni entre el cereal 2 y el experimental. Pero sí se encontraron diferencias significativas entre el cereal 1 y el cereal experimental ($p = 0,05\%$).

La aceptabilidad del cereal experimental no alcanzó el límite comercial establecido por Muñoz y otros (1992), y fue menor que la obtenida en la evaluación realizada en los ensayos preliminares. Esto puede atribuirse a que en esta oportunidad fue evaluado con cereales que contienen azúcar en su formulación, lo cual está relacionado con una mayor aceptabilidad (Kistler, et al., 2021). Sin embargo, el cereal experimental no presentó diferencias significativas con uno de los cereales comerciales, lo que permite considerar que existe una oportunidad en el mercado para este producto.

A su vez, los valores fueron obtenidos a partir de evaluaciones en ciego, lo que podría afectar la aceptabilidad ya que los consumidores no tienen en cuenta el valor agregado que

brinda la información nutricional del producto. Estudios han demostrado que la evaluación de los consumidores sobre el gusto por la comida está influenciada, por ejemplo, por su empaque y sus etiquetas (claims, marcas, etcétera) (Pennanen, et al., 2020). Según de Alcantara y otros (2020), la inclusión de claims en el frente del paquete que contienen información sobre el contenido de azúcar incita a los consumidores a seleccionar el producto con menor contenido de azúcar, lo cual presentaría una ventaja para el cereal experimental.

TABLA 6. Aceptabilidad del cereal experimental y los cereales comerciales.

Producto	Formulación	Aceptabilidad
Cereal 1	Fuente de fibra	6,44 ± 1,78 ^b
Cereal 2	Alto en fibra	5,78 ± 1,71 ^{ab}
Cereal experimental	Fuente de fibra	5,16 ± 2,44 ^a

Superíndices diferentes en los valores promedio implican que hay diferencia significativa entre las muestras para un nivel de confianza del 95%.

Las frecuencias calculadas para cada sección en la pregunta JAR se muestran en la Figura 3. El dulzor del cereal experimental fue mayoritariamente calificado como “poco dulce”, mientras que en el cereal 1 predominaron las calificaciones “muy dulce” y “lo justo”, y el cereal 2 fue igualmente calificado como “poco dulce” y “lo justo”. Estos resultados concuerdan con el contenido de azúcar de cada formulación, considerando que el cereal experimental no contiene azúcar sino edulcorante. Por lo que se podría considerar ajustar el contenido de edulcorante para próximas evaluaciones del producto experimental.

Por otro lado, al ser comparado con productos que sí contienen azúcar en sus formulaciones, se esperaba que el snack experimental fuera percibido como menos dulce respecto a cuando fue evaluado con otros productos sin azúcar en sus formulaciones, instancia en la cual su dulzor fue calificado como “lo justo”.

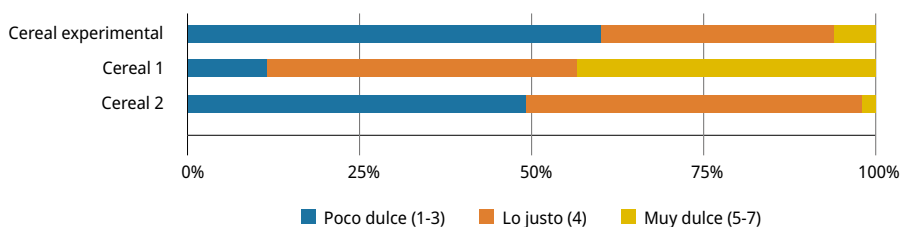


FIGURA 3. Frecuencia acumulada para cada franja en la pregunta JAR.

El porcentaje de la frecuencia de uso de los términos que los consumidores hallaron adecuados para describir cada formulación se muestra en la Tabla 7. De los 16 términos incluidos en la pregunta, 9 mostraron diferencias significativas entre las muestras, particularmente para los atributos rico, sabor extraño, tostado, crocante, amargo, feo, retrogusto y quemado entre el cereal 1 y el cereal experimental. Este resultado indica que los consumidores encontraron diferencias en las características sensoriales principalmente entre dos de los productos evaluados.

Por otra parte, el Análisis de Componentes Principales (PCA) permitió identificar que las muestras evaluadas pueden dividirse en tres grupos distintos (Figura 4). Uno de los grupos compuesto por el cereal 1, representado por los atributos rico y saciante, el segundo grupo compuesto por el cereal 2, representado por los atributos insípido y blando, y el último grupo compuesto por el cereal experimental, representado por los atributos amargo, tostado y quemado.

La temperatura de extrusión pudo ser el factor por el cual el cereal experimental fuera descrito con los términos tostado y quemado, características que provocaron que los consumidores rechazaran el producto al compararlo con los cereales comerciales. Por lo que se debe considerar bajar la temperatura de extrusión en futuras pruebas.

El agregado de edulcorante en la formulación del cereal experimental pudo influir en la elección del término amargo por los consumidores. Estudios han demostrado que, aunque los edulcorantes son útiles para reducir el contenido de azúcar, carbohidratos y calorías, pueden contener sabores desagradables como amargos o metálicos (Parker, et al., 2018). A su vez, la estructura de los alimentos -específicamente la textura- tiene un efecto significativo en el disfrute del consumidor, y la sustitución del azúcar puede resultar difícil ya que la sacarosa es un ingrediente clave para proporcionar textura (Keefer, et al., 2020).

TABLA 7. Frecuencia de uso (%) de los términos sensoriales incluidos en la pregunta CATA para las premezclas desarrolladas.

Descriptor	Cereal experimental	Cereal 1	Cereal 2
Rico	26 ^a	56 ^b	34 ^a
Sabor extraño	33 ^b	10 ^a	21 ^{ab}
Tostado	49 ^b	19 ^a	21 ^a
Crocante	54 ^a	75 ^b	73 ^b
Duro	1 ^a	0 ^a	1 ^a
Saludable	41 ^a	43 ^a	50 ^a
Amargo	30 ^b	0 ^a	4 ^a
Feo	15 ^b	3 ^a	8 ^{ab}
Blando	8 ^a	8 ^a	10 ^a
Ácido	5 ^a	3 ^a	4 ^a
Insípido	9 ^a	10 ^a	29 ^b
Saciantes	5 ^a	10 ^a	6 ^a
Natural	35 ^a	34 ^a	45 ^a
Retrogusto	30 ^b	14 ^a	19 ^{ab}
Quemado	30 ^b	0 ^a	1 ^a
Fibroso	19 ^a	24 ^a	29 ^a

Para cada fila (atributo), superíndices diferentes implican que hay diferencia significativa entre las muestras para un nivel de confianza del 95%.

Otro aspecto para tener en cuenta es la crocancia: al comparar el cereal experimental con los productos del mercado se percibe como menos crocante. Según Chassagne-Berces y otros (2011), esto puede deberse a que el agregado de fibra en el proceso de extrusión aumenta la dureza y disminuye la crocancia del producto.

De acuerdo con los resultados del ANOVA (Tabla 5), el cereal 1 fue el que obtuvo el mayor puntaje de aceptabilidad general, por lo que los términos rico y saciante pueden ser considerados como atributos que tienen un impacto positivo en la aceptabilidad, mientras que sabor extraño y ácido tienen un impacto negativo en cereales.

Todos los cereales fueron caracterizados por los términos natural y saludable, lo que concuerda con lo reportado por Bimbo y otros (2017), quienes explican que los consumidores muestran una percepción positiva sobre la salud en alimentos con ingredientes seleccionados como la fibra.

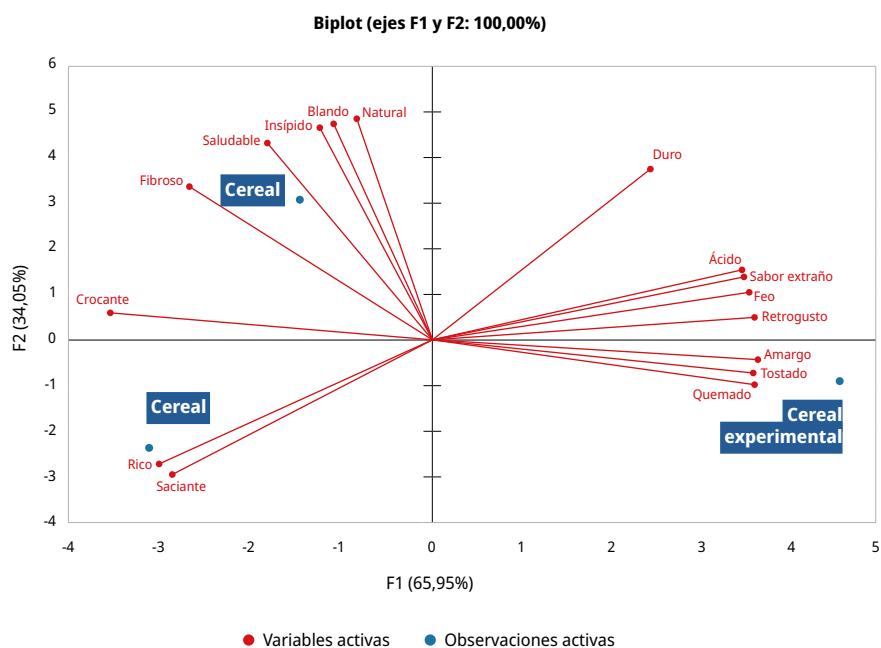


FIGURA 4. Análisis de Componentes Principales (PCA) de la matriz formada por muestras como filas y términos de la pregunta CATA como columnas.

Desde el punto de vista nutricional, el producto desarrollado posee un contenido de fibra y carbohidratos similar a uno de los que existen actualmente en el mercado, y posee un menor contenido de grasas que ambos productos comerciales. Sin embargo, tiene una menor aceptabilidad general al ser comparado en ciego. Se deberían llevar a cabo estudios posteriores con información nutricional para evaluar si existe un mercado potencial que priorice los beneficios del producto para la salud frente a su aceptabilidad. Por ejemplo, se podría evaluar el efecto de la información en cuanto al uso de un ingrediente que es sub-producto de un proceso industrial, fuente de fibra y sin agregado de azúcar.

CONCLUSIONES

En cuanto a su valor nutricional, el polvo de grano presenta un alto contenido de fibra, lo que lo hace interesante para considerar su utilización como ingrediente para el desarrollo de alimentos funcionales que puedan ser denominados como “fuente de fibra” o “alto en fibra”.

Se lograron obtener cuatro distintos snacks extruidos a partir del polvo de grano con sustitución parcial por harina de arroz, pudiendo ser catalogados como alimentos funcionales por su contenido de fibra. Dos de ellos podrían contener el claim “fuente de fibra”, mientras que los otros dos “alto en fibra” en su etiquetado.

El producto “fuente de fibra”, a 10% de humedad de mezcla, fue el que se eligió para su comparación con productos del mercado. Aunque la aceptabilidad del producto desarrollado no alcanzó el límite comercial establecido, cabe destacar que no presentó diferencias significativas con uno de los productos comerciales, lo que deja en evidencia que existe una oportunidad para este producto en el mercado. Cabe mencionar que las evaluaciones sensoriales fueron realizadas sin proveer información nutricional a los consumidores, lo que podría provocar un impacto positivo en la aceptabilidad o el interés de compra, ya que el producto desarrollado es fuente de fibra y sin azúcar agregado, a diferencia del resto de productos comerciales que contienen azúcar.

El rechazo del cereal experimental podría deberse a las características negativas que provocó la alta temperatura del extrusor y la humedad de la premezcla, como la percepción a quemado. El contenido de fibra combinado con el proceso de extrusión provoca una textura más dura y menos crocante; y los sabores no agradables percibidos por los consumidores debido al contenido de edulcorante.

Por último, el aprovechamiento de subproductos de la industria cervecera es importante no solo para revalorizar un material que actualmente es removido del proceso, sino también para elaborar alimentos que ayuden a prevenir enfermedades no transmisibles asociadas a una mala alimentación.

AGRADECIMIENTOS

A FNC (Planta de Minas, Uruguay) por proporcionarnos el polvo de grano extraído del proceso industrial de elaboración de cerveza, material con el cual hicimos todas las pruebas y los desarrollos.

REFERENCIAS

- Addinsoft, 2020. *XLSTAT Statistical and data analysis solution* [En línea]. Versión 2020.3.1. New York: Addinsoft. <https://www.xlstat.com/es/>
- Anunciação, P.C., Cardoso, L.M., Gomes, J.V.P., Della Lucia, C.M., Carvalho, C.W.P., Galdeano, M.C., Queiroz, V.A.V., Alfenas, R.C.G., Martino, H.S.D., Pinheiro-Sant’Ana, H.M., 2017. Comparing sorghum and wheat whole grain breakfast cereals: sensorial acceptance and bioactive compound content. En: *Food Chem.*, 221, 984-989.
DOI: 10.1016/j.foodchem.2016.11.065.
- AOAC International, 2012a. *Official Methods of Analysis of AOAC International*. 19a ed. Gaithersburg: AOAC. Official Method 984.13, first action 1984-final action 1994.

- AOAC International, 2012b. *Official Methods of Analysis of AOAC International*. 19a ed. Gaithersburg: AOAC. Official Method 985.29, first action 1985-final action 1986.
- Arcia, P., Curutchet, A., Cozzano, S. y Rodríguez, S., 2018. Bagazo de cervecería como ingrediente en el desarrollo de panificados. Impacto del rotulado en la intención de compra y aceptabilidad. En: *INNOTEC*, 16, pp.40-46. DOI: 10.26461/16.02
- Arora, B., Yoon, A., Sriram, M., Singha, P. y Rizvi, S.S.H., 2020. Reactive extrusion: a review of the physicochemical changes in food systems. En: *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 64. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2020.102429>
- Bimbo, F., Bonanno, A., Nocella, G., Viscecchia, R., Nardone, G., De Devitiis, B. y Carlucci, D., 2017. Consumers' acceptance and preferences for nutrition-modified and functional dairy products: A systematic review. En: *Appetite*, 113, pp.141-154. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.appet.2017.02.031>
- Chassagne-Berces, S., Leitner, M., Melado, A., Barreiro, P., Correa, E.C., Blank, I., Gumy, J.C. y Chanvrier, H., 2011. Effect of fibers and whole grain content on quality attributes of extruded cereals. En: *Procedia Food Science*, 1, pp.17-23. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.profoo.2011.09.004>
- Chau, C., Chen, C. y Lin, C., 2004. Insoluble fiber-rich fractions derived from Averrhoa carambola: hypoglycemic effects determined by in vitro methods. En: *Food Science and Technology*, 37(3), pp.331-335. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2003.10.001>
- de Alcantara, M., Ares, G., Paes Leme de Castro, I. y Deliza, R., 2020. Gain vs. loss-framing for reducing sugar consumption: Insights from a choice experiment with six product categories. En: *Food Research International*, 136, 109458. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.109458>
- Dhingra, D., Michael, M., Rajput, H. y Patil, R., 2012. Dietary fibre in foods: a review. En: *J Food Sci Technol*, 49(3), pp.255-266. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13197-011-0365-5>
- Di Rienzo, J.A., Balzarini, Mónica, González, Laura, Casanoves, Fernando, Tablada, Margot y Robledo, Carlos, 2014. *InfoStat versión 2014* [En línea]. Córdoba: Universidad Nacional de Córdoba. Disponible en: <http://www.infostat.com.ar>
- Dzyuba, N., Bunyak, E., Sots, S. y Bilenka, I., 2019. Development of the formulation for extruded products based sugar corn grain and determining their quality indicators. En: *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 3, pp.60-69. DOI: 10.15587/1729-4061.2019.170461
- El-Hadary, M., El-Arby, G., Abdel-Hady, M. y Abo-Elmaaty, S., 2018. Utilization of barley malt as a partial replacement of wheat flour in biscuits industries. En: *Zagazig Journal of Agricultural Research*, 45, pp.239-249. DOI:10.21608/zjar.2018.49839
- Ferreira, R., Chang, Y. y Steel, C. 2011. Influence of wheat bran addition and of thermoplastic extrusion process parameters on physical properties of corn-based expanded extruded snacks. En: *Alimentos e Nutrição*, 22, pp.507-520.
- Ferreira, F., Palmiro, D. y Wanderlei, C., 2014. Propiedades reológicas y de adsorción de agua de harina extruida de arroz y bagazo de cebada. En: *Revista Ceres*, 61(3), pp.313-322. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0034-737X2014000300003>
- Ferreira, S., Capriles, V. y Conti-Silva, A., 2021. Breakfast cereals with inulin obtained through thermoplastic extrusion: Chemical characteristics and physical and technological properties. En: *LWT*, 137. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.110390>

- Ferreira, I., Pinho, O., Vieira, E. y Tavela, J.G., 2010. Brewer's *Saccharomyces* yeast biomass: characteristics and potential applications. En: *Trends in Food Science & Technology*, 21, pp.77-84. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2009.10.008>
- Gutiérrez-Coronado, M.L., Coronado-Amaya, E., Vázquez-Ortíz, F.A., López-Franco, Y.L. y Ortega-Corona, A., 2009. Caracterización física y química de maíz de calidad proteínica mejorada. En: *CyTA - Journal of Food*, 7(2), pp.111-118.
DOI: <https://doi.org/10.1080/19476330902940416>
- Höglund, E., Eliasson, L., Oliveira, G., Almlí, Valé.L., Sozer, N. y Alminger, M., 2018. Effect of drying and extrusion processing on physical and nutritional characteristics of bilberry press cake extrudates. En: *Journal of the Institute of Brewing*, 92, pp.422-428.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2018.02.042>
- Hossein, M. y Haghighi, S., 2018. Integrated extrusion-enzymatic treatment of corn bran for production of functional cake. En: *Food Science and Nutrition*, 6(2), pp.1870-1878.
DOI: <https://doi.org/10.1002/fsn3.738>.
- Huang, Y. y Ma, Y., 2016. The effect of extrusion processing on the physiochemical properties of extruded orange pomace. En: *Food Chemistry*, 192, pp.363-369.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.07.039>
- International Organization for Standardization, 1999. ISO 6492: *Animal feeding stuffs – Determination of fat content*. Ginebra: ISO.
- International Organization for Standardization, 2002. ISO 5984: *Animal feeding stuffs – Determination of crude ash*. Ginebra: ISO.
- Keefer, H.R.M., Nishku, S., Gerard, P.D. y Drake, M.A., 2020. Role of sweeteners on temporality and bar hardening of protein bars. En: *Journal of Dairy Science*, 103, pp.6032-6053. DOI: <https://doi.org/10.3168/jds.2019-17995>
- Kistler, T., Pridal, A., Bourcet, C. y Denkel, C., 2021. Modulation of sweetness perception in confectionary applications. En: *Food Quality and Preference*, 88, 104087.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodqual.2020.104087>
- Kręcis, M. y Wójtowicz, A., 2017. Evaluation of selected properties of gluten-free instant gruels processed under various extrusion-cooking conditions. En: *Acta Scientiarum Polonorum. Technologia Alimentaria*, 16(2), pp.135-147.
DOI: <https://doi.org/10.17306/J.AFS.2017.0459>
- Lattimer, J.M. y Haub, M.D., 2010. Effects of dietary fiber and its components on metabolic health. En: *Nutrients*, 2, pp.1266-1289. DOI: [10.3390/nu2121266](https://doi.org/10.3390/nu2121266)
- Lynch, K.M., Steffen, E.J. y Arendt, E.K., 2016. Brewers' spent grain: a review with an emphasis on food and health. En: *Journal of the Institute of Brewing*, 122(4), pp.553-568.
DOI: [10.1002/jib.363](https://doi.org/10.1002/jib.363)
- Manolikaki, I. y Diamadopoulos, E., 2020. Agronomic potential of biochar prepared from brewery byproducts. En: *Journal of Environmental Management*, 255.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109856>
- Mazotto, A.M., Ramírez, J.L., de Oliveira, R.L., Triches, M.C., Couri, S. y Vermelho, A.B., 2017. Production of feather protein hydrolyzed by *B. subtilis* AMR and its application in a blend with cornmeal by extrusion. En: *LWT - Food Science and Technology*, 84, pp.701-709. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2017.05.077>

- Méndez-Montealvo, G., Solorza-Feria, J., Valle, M., Montiel, N., Paredes-López, O y Bello-Pérez, L., 2005. Composición química y caracterización calorimétrica de híbridos y variedades de maíz cultivadas en México. En: *Agrociencia*, 39, pp.267-274.
- Mensa-Wilmot, Y., Dixon, P.R. y Sefa-Dedeh, S., 2001. Acceptability of extrusion cooked cereal/legume weaning food supplements to Ghanaian mothers. En: *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 52, pp.83-90. DOI: [10.1080/09637480020027000](https://doi.org/10.1080/09637480020027000)
- MERCOSUR, 2012. *Reglamento Técnico MERCOSUR sobre Información Nutricional Complementaria (Declaraciones de Propiedades Nutricionales)*. MERCOSUR/GMC/RES. N°01/12 [En línea]. Buenos Aires: MERCOSUR [Consulta: 22 de agosto de 2019]. Disponible en: http://www.puntofocal.gov.ar/notific_otros_miembros/pry33a1_t.pdf
- Mkandawire, N., Weier, S., Weller, C., Jackson, D. y Rose, D., 2015. Composition, in vitro digestibility, and sensory evaluation of extruded whole grain sorghum breakfast cereals. En: *LWT - Food Science and Technology*, 62, pp.662-667. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2014.12.051>
- Muñoz, A.M., Cville, G.V. y Carr, B.T., 1992. *Sensory Evaluation in Quality Control*. Nueva York: Springer.
- Mussatto, S.I., Dragone, G. y Roberto, I.C., 2006. Brewers' spent grain: generation, characteristics and potential applications. En: *Journal of Cereal Science*, 43, pp.1-14. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2005.06.001>
- Oliveira, L., Alencar, N. y Steel, C., 2018. Improvement of sensorial and technological characteristics of extruded breakfast cereals enriched with whole grain wheat flour and jabuticaba (*Myrciaria cauliflora*) peel. En: *LWT*, 90, pp.207-214. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2017.12.017>
- Organización Mundial de la Salud, 2016. *Informe mundial sobre la diabetes* [En línea]. Ginebra: OMS. [Consulta: de junio, 2022]. Disponible en: <https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/254649/9789243565255-spa.pdf;jsessionid=2E11B18CBCE287AC4812F3D1B3470A71?sequence=1>
- Parker, M.N., Lopetcharat, K. y Drake, M.A., 2018. Consumer acceptance of natural sweeteners in protein beverages. En: *Journal of Dairy Science*, 101, pp.8875-8889. DOI: <https://doi.org/10.3168/jds.2018-14707>
- Peksa, A., Kita, A., Carbonell-Barrachina, A.A., Miedzianka, J., Kolniak-Ostek, J., Tajner-Czopek, A., Rytel, E., Siwek, A., Miarka, D. y Drozd, W., 2016. Sensory attributes and physicochemical features of corn snacks as affected by different flour types and extrusion conditions. En: *LWT - Food Science and Technology*, 72, pp.26-36. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2016.04.034>
- Pennanen, K., Närväinen, J., Vanhatalo, S., Raisamo, R. y Sozer, N., 2020. Effect of virtual eating environment on consumers' evaluations of healthy and unhealthy snacks. En: *Food Quality and Preference*, 82, 103871. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodqual.2020.103871>
- Robin, F., Schuchmann, H.P. y Palzer, S., 2012. Dietary fiber in extruded cereals: Limitations and opportunities. En: *Trends in Food Science & Technology*, 28(1), pp.23-32. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2012.06.008>
- Selani, M.M., Canniatti, S.G., dos Santos Dias, C.T., Ratnayake, W.S., Flores, R.A. y Bianchini, A., 2014. Characterisation and potential application of pineapple pomace in an

- extruded product for fibre enhancement. En: *Food Chemistry*, 163, pp.23-30.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.04.076>
- Uruguay. Ministerio de Salud Pública, 2016. *Guía alimentaria para la población Uruguaya* [En línea]. Montevideo: MSP. [Consulta: 2 de junio de 2022]. Disponible en: <http://www.msp.gub.uy/publicaci%C3%B3n/gu%C3%ADa-alimentaria-para-la-poblaci%C3%B3n-uruguaya>
- Yanniotis, S., Petraki, A. y Soumpasi, E., 2007. Effect of pectin and wheat fibers on quality attributes of extruded cornstarch. En: *Journal of Food Engineering*, 80, pp.594-599.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2006.06.018>
- Zhang, M., Bai, X. y Zhang, Z., 2011. Extrusion process improves the functionality of soluble dietary fiber in oat bran. En: *Journal of Cereal Science*, 54(1), pp.98-103,
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2011.04.001>.
- Zheng, H., Yan, G., Lee, Y., Alcaraz, C., Marquez, S. y González de Mejía, E., 2020. Effect of the extrusion process on allergen reduction and the texture change of soybean protein isolate-corn and soybean flour-corn mixtures. En: *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 64, pp.102421. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2020.102421>

Estudio del envejecimiento acelerado del aroma, el color y los parámetros fisicoquímicos de vinos Tannat

Study of the accelerated aging on aroma, color and physicochemical parameters of Tannat wines

Estudo do envelhecimento acelerado no aroma, cor e parâmetros físico-químicos de vinhos Tannat

 **BRUNO GALEAZZI** (1)

 **EDUARDO BOIDO** (1)

 **SANTIAGO JORCIN** (2)

 **TOMÁS LÓPEZ** (2)

 **EDUARDO DELLACASSA** (3)

 **LAURA FARIÑA** (1)

(1) Área de Enología y Biotecnología de las Fermentaciones, Facultad de Química, Universidad de la República, Montevideo, Uruguay.

(2) Departamento de Ciencia y Tecnología de los Alimentos, Facultad de Química, Universidad de la República, Montevideo, Uruguay.

(3) Laboratorio de Biotecnología de Aromas, Facultad de Química, Universidad de la República, Montevideo, Uruguay.

RECIBIDO: 16/11/2021 → APROBADO: 23/5/2022 ✉ Ifarina@fq.edu.uy

RESUMEN

En este trabajo se evaluaron diferentes técnicas para lograr un envejecimiento acelerado del vino: ultrasonido (US), radiaciones gamma (RG) y altas presiones (AP). Las condiciones experimentales para cada tratamiento fueron: US, se aplicaron secuencias de 30 y 60 minutos a 20 kHz; RG, se analizaron tres dosis (1, 3 y 6 kGy); AP, se sometieron las muestras a una presión constante de 650 MPa variando el tiempo de aplicación (15, 30, 60 y 120 minutos). Los vinos fueron caracterizados por sus parámetros fisicoquímicos básicos, su perfil volátil (GC-MS) y el análisis de color (CIELAB). Se utilizó como testigo el mismo vino sin tratar. Los resultados mostraron que el tratamiento de US no produjo diferencias significativas respecto al control en ninguna de las condiciones ensayadas. Aplicando AP se obtuvieron diferencias significativas respecto al control en el color (disminución de todos los parámetros cromáticos) y en el contenido de compuestos volátiles (aumento del contenido de terpenos y ésteres). El tratamiento GR produjo los mayores cambios respecto al vino control, con un incremento

de todos los parámetros cromáticos al aumentar la dosis de radiación. Mientras que en el perfil volátil se observó un aumento del contenido de 3-oxo- α -ionol, ho-diol y lactato de etilo, todos cambios deseables durante el envejecimiento natural.

Palabras clave: *Vitis vinifera*, añejamiento, ultrasonido, radiación gamma, altas presiones.

ABSTRACT

In this work, different techniques were evaluated to achieve accelerated aging of the wine: ultrasound (US), gamma irradiation (RG) and high pressure (AP). The experimental conditions for each treatment were as follows: US, sequences of 30 and 60 minutes at 20 kHz; RG, three doses were analyzed (1, 3 and 6 kGy); for AP a constant pressure of 650 MPa was applied varying the application time (15, 30, 60 and 120 minutes). The wines were characterized by their basic physicochemical characteristics, their volatile profile (GC-MS) and color analysis (CIELAB). The same wine but without any treatment was used as a control. The results obtained showed that US treatment did not produce significant differences with respect to the control for all the conditions tested. For AP, significant differences were obtained with respect to the control in color (decrease in all the chromatic parameters) and content of volatile compounds (increase in the terpenes and esters contents). The GR treatment produced the greatest changes with respect to the control wine, with an increase in all the chromatic parameters with increasing radiation dose. The volatile profile showed an increase in 3-oxo- α -ionol, ho-diol and ethyl lactate content, all desirable changes during natural ageing.

Keywords: *Vitis vinifera*, maturation, ultrasound, gamma irradiation, high pressure.

RESUMO

Neste trabalho, foram avaliadas diferentes técnicas para conseguir um envelhecimento acelerado do vinho: ultra-som (US), radiação gama (GR) e alta pressão (HP). As condições experimentais para cada tratamento foram: US, sequências de 30 e 60 minutos a 20 kHz; RG, foram analisadas três doses (1, 3 e 6 kGy); para AP, foi aplicada uma pressão constante de 650 MPa variando o tempo de aplicação (15, 30, 60 e 120 minutos). Os vinhos caracterizavam-se por características físicoquímicas básicas, perfil volátil (GC-MS) e análise de cor (CIELAB). O mesmo vinho não tratado foi utilizado como controlo. Os resultados mostraram que o tratamento dos EUA não produziu diferenças significativas no que diz respeito ao controlo em nenhuma das condições testadas. Quando o AP foi aplicado, foram obtidas diferenças significativas em relação ao controlo em cor (diminuição em todos os parâmetros de cor) e conteúdo de compostos voláteis (aumento em terpenos e ésteres). O tratamento GR produziu as maiores alterações em relação ao vinho de controlo, com um aumento de todos os parâmetros cromáticos, uma vez que a dose de radiação foi aumentada. Enquanto no perfil volátil, foi observado um aumento no teor de 3-oxo- α -ionol, ho-diol e lactato de etilo; todas alterações desejáveis durante o envelhecimento natural.

Palavras-chave: *Vitis vinifera*, maturação, ultra-som, radiação gama e alta pressão.

INTRODUCCIÓN

La vitivinicultura uruguaya realizó una transformación en la década de 1990, enfocando la producción hacia vinos finos de la variedad *Vitis vinifera* cv Tannat. Aunque es originaria de Francia, actualmente no es cultivada en gran proporción en Europa. Sin embargo, en Uruguay su cultivo ocupa casi el 25% de la superficie total de viñedos (Fariña, et al., 2021a; de Frutos y Beretta, 1999). Con esta variedad se elaboran vinos que en general se destinan a su envejecimiento. El proceso de envejecimiento de un vino comprende una combinación de etapas que comienza con la maduración en barricas de roble y termina en la botella. Durante este proceso se producen muchos cambios en la composición del vino que se ven reflejados en el desarrollo del color, aroma y sabor. La evolución del color, especialmente en los vinos tintos, representa un papel clave durante el proceso de envejecimiento (Boido, et al., 2006).

Aunque es un proceso muy variable dependiendo del estilo del vino y de quien lo elabora, en algunos casos se realiza la fermentación maloláctica en barricas de roble y se continúa en este recipiente un tiempo prolongado, mientras que en otras ocasiones solo se somete a un proceso de envejecimiento en la botella (sin maduración previa en barricas de roble) (Fariña, et al., 2021a).

La principal desventaja del envejecimiento del vino es el tiempo que requiere. Se trata de un proceso de largo plazo, y alto costo, que a veces es incompatible con los requisitos de los consumidores. En los últimos años se ha popularizado el uso de nuevas técnicas para el envejecimiento de bebidas fermentadas y el vino como una alternativa al envejecimiento natural (García Martín y Sun, 2013). Se han aplicado diferentes tecnologías físicas como ultrasonido (Lukić, et al., 2020), radiación gamma (Chang, 2003) y alta presión (Tao, et al., 2014) para acelerar el proceso de envejecimiento y acortar el ciclo de producción del vino.

Ultrasonido

El ultrasonido es una herramienta bien conocida y probada para la extracción de material vegetal intracelular y compuestos aromáticos (Martínez Lapuente, 2021; Raichel, 2000; Mason, 1998). El efecto mecánico del ultrasonido consiste en facilitar la difusión de solventes en los tejidos. A medida que el ultrasonido rompe la pared celular por acción de las fuerzas de cizallamiento de la cavitación facilita la transferencia de la célula al solvente. La reducción del tamaño de partícula por la cavitación ultrasónica aumenta el área de la superficie en contacto entre la fase sólida y la líquida.

De este modo, la aplicación de ultrasonido está asociada a los fenómenos complejos de cavitación gaseosa que explican la generación y evolución de microburbujas en un medio líquido. La cavitación se produce en una región de un líquido que se encuentra sometida a presiones de alta amplitud que alternan rápidamente. Durante la mitad negativa del ciclo de presión el líquido se encuentra sometido a un esfuerzo tensional y durante la mitad positiva del ciclo experimenta una compresión (Pérez-Porras, et al., 2021). El resultado es la formación ininterrumpida de microburbujas cuyo tamaño aumenta miles de veces en la alternancia de los ciclos de presión. Las microburbujas que alcanzan un tamaño crítico implosionan o colapsan violentamente. La implosión supone la liberación de toda la energía acumulada, ocasionando incrementos de temperatura instantáneos y focales que se disipan sin que supongan una elevación sustancial de la temperatura del líquido tratado. Sin embargo,

la energía liberada y el choque mecánico asociado al fenómeno de implosión afectan la estructura de las células situadas en el microentorno. Se considera que, dependiendo de la frecuencia empleada y la longitud de las ondas de sonido, se pueden generar diferentes cambios físicos, químicos y bioquímicos (Pérez-Porras, et al., 2021).

El proceso de envejecimiento de los vinos mediante la técnica de ultrasonido es un ejemplo de microextracción en el cual se registra un aumento de velocidad en las reacciones de oxidación. Debido a la cinética de formación y al colapso de microburbujas, la temperatura y la presión se pueden incrementar. Sin embargo, controlando las ondas ultrasónicas se pueden afectar positivamente las reacciones químicas en el vino (Sánchez-Córdoba, et al., 2021).

Radiación gamma

La radiación gamma es uno de los tres tipos de radiactividad natural junto a las radiaciones alfa y beta. Los rayos gamma son la forma más energética de radiación electromagnética, con una longitud de onda muy corta de menos de una décima parte de nanómetro. Este tipo de tratamiento puede producir un efecto primario derivado de la ruptura y pérdida de estabilidad de los átomos y/o moléculas que conduce a la formación de iones y radicales libres, y un efecto secundario derivado de la combinación y dimerización de los iones y radicales libres formados para dar lugar a nuevas moléculas o compuestos (Tao, et al., 2014). El efecto conjunto se denomina radiólisis y los nuevos compuestos resultantes, productos radiolíticos. La radiólisis produce alteraciones del ADN y formación de radicales a partir de las moléculas de agua con elevado potencial reductor y oxidante. Estos dos hechos son fundamentales para explicar el efecto conservador de este tratamiento y la afectación sensorial del alimento.

La utilización de la técnica de radiación gamma en muestras de vinos busca acelerar los procesos naturales de oxidación y alteraciones sensoriales irradiándolos a dosis seguras y controlables (Tao, et al., 2014).

Altas presiones

Actualmente existen dos procedimientos que aplican altas presiones: la presión dinámica (todavía no utilizada a nivel industrial) y la presión estática, que hoy tiene aplicación práctica.

La aplicación de alta presión estática se basa en someter un producto a elevados niveles de presión hidrostática (100-1000 MPa) de forma continua durante un determinado tiempo. A esta tecnología se la denomina comúnmente altas presiones hidrostáticas (Heinz y Knorr, 2000).

Aunque en un inicio la aplicación de altas presiones hidrostáticas se realizó fundamentalmente con fines de conservación, diversas investigaciones han puesto en evidencia su enorme potencial de transformación en la elaboración de diversos productos.

Además, se ha demostrado que estos tratamientos de presión tienen un impacto en las características fisicoquímicas y sensoriales del vino tinto, siendo similares a las de la crianza. A saber: un color más rojo anaranjado, menor astringencia, mayor intensidad de aroma de fruta cocida y menor intensidad de notas afrutadas (Santos, et al., 2013; Sun, et al., 2015). La mayoría de estas modificaciones de AP del vino tinto se relacionan con una disminución del contenido de antocianinas monoméricas, ácidos fenólicos y flavanoles debido a la ocurrencia de reacciones de polimerización y escisión de proantocianidinas (Santos, et al., 2016).

MATERIALES Y MÉTODOS

Muestras de vino

Se utilizaron muestras de vino de la variedad *Vitis vinifera* cv Tannat pertenecientes a la vendimia 2016 (Bodega Bouza), obtenidas directamente de las instalaciones de la bodega, para el tratamiento de altas presiones (el tratamiento y sus análisis se realizaron el mismo año). Para los tratamientos de ultrasonido y radiación gamma se utilizó un vino Tannat de la vendimia 2017 producido por la misma bodega y obtenido de igual forma (los tratamientos y análisis se realizaron el mismo año). El proceso de vinificación utilizado por la bodega —desde el viñedo, la cosecha, la selección de la uva, la vinificación y el embotellado— se corresponde con las prácticas tecnológicas utilizadas para la producción de vinos tintos.

Tratamiento con ultrasonido

Se utilizó una sonda modelo CV334 (Sonics & Materials, Bélgica) que proporciona ondas ultrasónicas de 20 kHz y 500 W de potencia. Se programaron secuencias de 30 y 60 minutos, con un sistema de pulsos durante el cual se ejerce un segundo de ondas ultrasónicas y un segundo de relajación (el tiempo efectivo es de 15 y 30 minutos respectivamente). Durante todo el tratamiento se controló la temperatura en aproximadamente 18 °C utilizando un baño de agua/hielo.

Tratamiento con altas presiones

Para el tratamiento de altas presiones se utilizó un equipo S-IL-100-250-09-W HP (Food Processor, Stansted Fluid Power, Essex, UK). La presión proporcionada fue de 650 MPa. Las muestras fueron colocadas en bolsas Stomacher de 60 mL. Se ensayaron distintos tiempos de exposición: 15, 30, 60 y 120 minutos.

Tratamiento con radiación gamma

Para el proceso de irradiación el vino se colocó en frascos PET de 100 mL utilizando una dosis de 2 kGy mediante una fuente de radiación de cobalto 60 (Modular Equipment EMI-9, dry shield, Argentina).

Extracción de compuestos volátiles

Se realizó según el protocolo propuesto por Boido y otros (2003) mediante cartuchos SPE Isolute ENV+. Se tomaron 50 mL de la muestra de vino, se adicionó 0,1 mL de 2-octanol y n-heptanol (estándares internos) y se llevó a 100 mL con agua destilada. Se acondicionó un cartucho de extracción SPE (Isolute ENV), se realizó la elución de los 100 mL de la muestra con los estándares internos y se lavó el cartucho con 20 mL de agua destilada adicionales. Los compuestos volátiles libres se eluyeron con 30 mL de diclorometano, se recogieron en un frasco de vidrio color ámbar, y el extracto se secó con sulfato de sodio anhidro y se filtró por lana de vidrio. Se trasvasó la muestra a un balón de 100 mL y se concentró en un baño de agua a 45 °C utilizando una columna Vigeraux hasta un volumen aproximado de 4 mL. Por último, se llevó a un volumen final de 200 µL concentrando la muestra con corriente de nitrógeno.

Determinación de compuestos volátiles

Se utilizó un cromatógrafo de gases Shimadzu GC 2010 Plus acoplado a un espectrómetro de masa Shimadzu QP 2020, equipado con un inyector automático Shimadzu AOC 20i. Se utilizó una columna capilar DB-WAX (Agilent J&W, USA) (30 m x 0.25 mm d.i. x 0,25 μ m de espesor). Las condiciones cromatográficas y de identificación se realizaron según Fariña y otros (2015).

Determinación de parámetros fisicoquímicos por Wine Scan

Para la determinación de los parámetros fisicoquímicos por FT-IR se utilizó un equipo Wine Scan (FOSS, modelo FT-120, FOSS Analytical A/S, Denmark) donde se midieron el etanol, la acidez total, el pH y la acidez volátil directamente sobre el vino.

Determinación de color en espacio CIELAB

Para la determinación de color se utilizó el espacio CIELAB mediante un colorímetro Konica Minolta CM-600D (Konica Minolta Sensing Americas, Inc.), con un área de medición de 8 mm, ángulo del observador de 10°, iluminante D65. Las mediciones se hicieron directamente sobre el vino utilizando el Software SpectraMagic NX para determinar los valores de coordenadas L*, a*, b*. La celda utilizada fue de vidrio blanco adaptada para el instrumento de medición.

Análisis estadístico

El tratamiento estadístico de los resultados se realizó utilizando el programa STATISTICA versión 7.0 (StatSoft Inc., 2004).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Efecto en los parámetros fisicoquímicos del vino Tannat tratado con US, RG y AP

Se evaluó el efecto de los distintos tratamientos —US, RG y AP— con el fin de simular condiciones de envejecimiento acelerado. El efecto de estos tratamientos se comparó con vinos testigo no sometidos a tratamientos. En una primera instancia se analizó el efecto sobre los parámetros fisicoquímicos que tradicionalmente se determinan en el vino como indicadores de calidad y se utilizan para caracterizarlo (etanol, acidez total, acidez volátil y pH).

Es esperable que durante el envejecimiento natural los valores de estos parámetros no sufran mayores alteraciones, a excepción de la acidez volátil, de la cual se espera un aumento pausado durante períodos prolongados de guarda debido a la formación de ácido acético (abiótica), sin llegar a valores superiores a 1 g/L en ningún caso. Un aumento brusco del pH y/o la acidez volátil durante el período de conservación es indicativo de un posible crecimiento microbiológico, lo cual no es deseable durante la conservación del vino (Ribereau-Gayón, et al., 2008).

En el caso de los vinos sometidos a distintos tiempos de ultrasonido (Tabla 1), el único parámetro que presentó una variación significativa fue el pH, que disminuyó una centésima de unidad. No se registró una variación en el resto de los parámetros fisicoquímicos, lo cual

concuera con lo previamente reportado para vinos de arroz, maíz, uvas blancas y tintas sometidos a ultrasonido en iguales condiciones que las utilizadas en este trabajo (Chang, 2004; Chang y Chen, 2002; Cui, et al., 2012; García Martín y Sun, 2013).

TABLA 1. Parámetros fisicoquímicos en el vino testigo y en el tratado por ultrasonido.

Muestra	Testigo Promedio ± D.M.	15 min Promedio ± D.M.	30 min Promedio ± D.M.	p
Etanol	14,09 ± 0,03	13,92 ± 0,02	13,87 ± 0,08	
Acidez total	2,90 ± 0,01	2,89 ± 0,01	2,91 ± 0,02	
Acidez volátil	0,71 ± 0,01	0,68 ± 0,00	0,69 ± 0,01	
pH	4,11 ± 0,00b	4,10 ± 0,00a	4,10 ± 0,00a	**

D.M.: Desviación estándar de la media; (*) Valor de confianza de 99,9% para test de Fisher; (**) Valor de confianza de 99% para test de Fisher; (***) Valor de confianza de 95% para test de Fisher.

Los efectos del tratamiento de RG sobre vinos Tannat se observan en la Tabla 2. Para la mayoría de los resultados se encontraron diferencias significativas ($p < 0,05$) en los distintos parámetros. El etanol presentó un máximo de 1kGy, mientras que para acidez total y pH —a esa misma dosis de tratamiento— se obtuvieron los valores mínimos hallados en este estudio. En el caso del contenido de etanol, los resultados difieren de lo reportado por Harder y otros (2013), quienes no encontraron variaciones en este parámetro al utilizar las mismas condiciones experimentales. Los resultados de pH coinciden con los obtenidos por Harder y otros (2013) para dosis de 1KGy, donde se observa una disminución del pH al aumentar la dosis de radiación gamma. Sin embargo, en el trabajo de Harder y otros (2013) la disminución de pH fue constante con el aumento de la dosis, mientras que en nuestras condiciones el pH presentó oscilaciones al aumentar la dosis (Tabla 1).

TABLA 2. Parámetros fisicoquímicos en el vino testigo y en el tratado por radiación gamma.

Muestra	Testigo Promedio ± D.M.	1 kGy Promedio ± D.M.	3 kGy Promedio ± D.M.	6 kGy Promedio ± D.M.	p
Etanol	12,58 ± 0,01b	14,24 ± 0,07d	12,25 ± 0,05a	13,10 ± 0,01c	***
Acidez total	3,43 ± 0,01d	2,98 ± 0,01a	3,39 ± 0,01c	3,14 ± 0,01b	***
Acidez volátil	0,93 ± 0,05b	0,72 ± 0,02a	0,92 ± 0,01b	0,74 ± 0,01a	**
pH	4,67 ± 0,00c	4,10 ± 0,03a	4,68 ± 0,00c	4,43 ± 0,00b	***

D.M.: Desviación estándar de la media; (*) Valor de confianza de 99,9% para test de Fisher; (**) Valor de confianza de 99% para test de Fisher; (***) Valor de confianza de 95% para test de Fisher.

TABLA 3. Parámetros fisicoquímicos en el vino testigo y en el tratado por altas presiones.

Parámetro	Testigo Promedio ± D.M.	15 min Promedio ± D.M.	30 min Promedio ± D.M.	60 min Promedio ± D.M.	120 min Promedio ± D.M.	p
Etanol	14,71 ± 0,01a	14,95 ± 0,01c	14,90 ± 0,00b	14,99 ± 0,01c	14,98 ± 0,02c	***
Acidez total	3,51 ± 0,00	3,50 ± 0,00	3,51 ± 0,00	3,50 ± 0,00	3,49 ± 0,01	
Acidez volátil	0,47 ± 0,00	0,48 ± 0,01	0,47 ± 0,00	0,47 ± 0,01	0,50 ± 0,04	
pH	3,77 ± 0,00	3,76 ± 0,00	3,76 ± 0,01	3,75 ± 0,00	3,76 ± 0,00	

D.M.: Desviación estándar de la media; (*) Valor de confianza de 99,9% para test de Fisher; (**) Valor de confianza de 99% para test de Fisher; (***) Valor de confianza de 95% para test de Fisher.

En la Tabla 3 se muestran los resultados para altas presiones, donde no se observaron diferencias significativas ($p < 0,05$) en cada uno de los tiempos de aplicación estudiados para cada uno de los parámetros fisicoquímicos.

Efecto en la composición volátil del vino Tannat tratado con US, RG y AP

La evolución del aroma durante el envejecimiento es un fenómeno complejo que involucra a un gran número de componentes y mecanismos de reacción. Esta evolución se produce como consecuencia de un equilibrio entre los procesos de oxidación y reducción que ocurre en el vino. Este equilibrio es único para cada vino según la opción seleccionada, la composición, el perfil sensorial y su capacidad para evolucionar durante largos periodos de tiempo.

Así, la crianza reductiva (con la menor oxidación posible) protege el potencial antioxidante natural y permite *a priori* un envejecimiento más prolongado. Sin embargo, se debe evitar someter el vino a condiciones excesivamente reductivas ya que pueden aparecer olores típicos (no deseados) y es posible que no se desarrollen de forma adecuada los fenómenos de estabilización del color (en vinos tintos).

En contraste, los cambios oxidativos del aroma son poco o nada reversibles. Las transformaciones inducidas por los radicales oxidantes alteran profundamente la naturaleza de los compuestos con interés organoléptico del vino, comunicando un perfil definitivamente diferente. De este modo, los vinos producidos con un efecto oxidativo pronunciado son a menudo productos con un potencial de crianza importante, aunque también depende del tipo de vino elaborado.

En este trabajo se analizó el efecto de los distintos tratamientos estudiados en la composición volátil de los vinos. En la Tabla 4 se presentan los 62 compuestos volátiles analizados, los cuales se clasificaron según su grupo funcional en alcoholes, ácidos, lactonas, terpenos, norisoprenoides, fenoles volátiles y misceláneos.

TABLA 4. Compuestos volátiles encontrados en el vino Tannat.

	Compuesto		Compuesto	
Ácidos	ácido isobutanoico	Fenoles	guaiacol	
	ácido butanoico		4-vinil guaiacol	
	ácido isovalérico		2,6-dimetoxifenol	
	ácido hexanoico		eugenol	
	ácido octanoico		zingerona	
	ácido decanoico		3-metoxifenol	
	ácido α -hidroxiglutarico		p-hidroxibenzaldehído	
	ácido glutámico		tirosol	
Alcoholes	isobutanol	Ésteres	hexanoato de etilo	
	n-butanol		lactato de etilo	
	isopentanol		octanoato de etilo	
	3-metil-3-buten-1-ol		3-hidroxi-butarato de etilo	
	n-pentanol		succinato de dietilo	
	3-metil-pentanol		diacetato de 1,3 propanediol	
	1-hexanol		acetato de β -feniletanol	
	3-etoxi-1-propanol		4-hidroxi-butarato de etilo	
	3-hexen-1-ol		malato de dietilo	
	2-butoxi-etanol		2-hidroxiglutarato de dietilo	
	2,3-butanodiol		succinato de etilo	
	3-metil-1-propanol		Terpenos	sabineno
	alcohol bencílico			limoneno
	alcohol β feniletílico			α -terpineol
Lactonas	γ -butirolactona	nero		
	pantolactona	geraniol		
	4-carboetoxi- γ -butirolactona	ho-diol		
Otros	2,3-pentanediona	<i>trans</i> -8-hidroxi-linalol		
	etil isopropil éter	<i>cis</i> -8-hidroxi-linalol		
	isopropil propil éter	geraniol geraniol		
		Norisoprenoides	3-oxo- α -ionol	
			3-hidroxi- β damascenona	

A continuación, se discuten los valores determinados en la cuantificación de los compuestos volátiles por cromatografía gaseosa acoplada a un espectrómetro de masas para cada una de las técnicas de envejecimiento y su respectiva muestra testigo (sin tratar).

Efecto del tratamiento con ultrasonido en la composición volátil del vino

Para el caso del envejecimiento acelerado por ultrasonido se analizaron la muestra testigo (sin tratamiento), una muestra sometida a 15 minutos de ultrasonido con una frecuencia de 20 kHz por triplicado, y una muestra sometida a 30 minutos de ultrasonido con la misma frecuencia y también por triplicado.

En la Tabla 5 se puede observar cómo el tratamiento de ultrasonido afectó a las muestras, generando nuevos compuestos que no fueron detectados inicialmente en la muestra testigo. El compuesto 3-hexen-1-ol y el p-hidroxibenzaldehído fueron generados durante los tratamientos de US. El 3-hexen-1-ol es un compuesto que, cuando se detecta en los vinos, se origina durante los tratamientos prefermentativos a partir de los ácidos grasos de la película de la uva. En el vino testigo no se detectó la presencia del 3-hexen-1-ol, por lo que se puede haber generado a partir de la oxidación de ácidos grasos presentes en el vino durante el tratamiento con ultrasonido. El p-hidroxibenzaldehído es otro compuesto producto de la oxidación pero en este caso se origina a partir de un precursor de origen fenólico. El isobutanol, en tanto, disminuyó al aumentar el tiempo de exposición a ultrasonido, acompañado por un aumento en la formación del acetato respectivo, el cual no es significativo.

En la Figura 1 se muestra la suma de componentes durante el ensayo donde fue sometido el vino a distintos tiempos de ultrasonido. Allí se observa una disminución del contenido de alcoholes al aumentar el tiempo en que el vino fue sometido a ultrasonido. El contenido total de ésteres no disminuyó al ser sometido durante 15 minutos, pero sí se observó una disminución clara cuando fue sometido a un tiempo mayor. Los ésteres etílicos son compuestos característicos del aroma de vinos jóvenes. En el vino estudiado se encontraron hexanoato de etilo y octanoato de etilo, los cuales disminuyeron marcadamente en los dos tratamientos de ultrasonido. En el caso de los compuestos C6 (prefermentativos), su contenido aumentó durante el ensayo, lo cual no es algo buscado en vinos envejecidos ya que estos compuestos se relacionan con aromas herbáceos. En el caso de los terpenos se observó un aumento al ser sometidos durante 15 minutos de ultrasonido (debido al geranil geraniol), pero no se detectaron terpenos en el ensayo de 30 minutos. El incremento en la concentración de terpenos es buscado durante el envejecimiento del vino por los aromas característicos que aportan (Boido, et al., 2013). La hidrólisis de terpenos glicosidados (provenientes de las uvas) puede explicar el aumento que se observó a los 15 minutos de tratamiento.

TABLA 5. Compuestos volátiles cuya concentración cambió en forma significativa durante el tratamiento con ultrasonido en comparación con el testigo.

Compuesto	Testigo (µg/L) ± D.M.	15 min (µg/L) ± D.M.	30 min (µg/L) ± D.M.	p
isobutanol	27629 ± 885b	23937 ± 3008b	16937 ± 1265	*
3-hexen-1-ol	n.d. a	n.d. a	79 ± 4b	***
p-hidroxibenzaldehído	n.d. a	17 ± 6b	10 ± 3b	*

n.d.: No detectado; D.M.: Desviación estándar de la media; (*) Valor de confianza de 99,9% para test de Fisher; (**) Valor de confianza de 99% para test de Fisher; (***) Valor de confianza de 95% para test de Fisher.

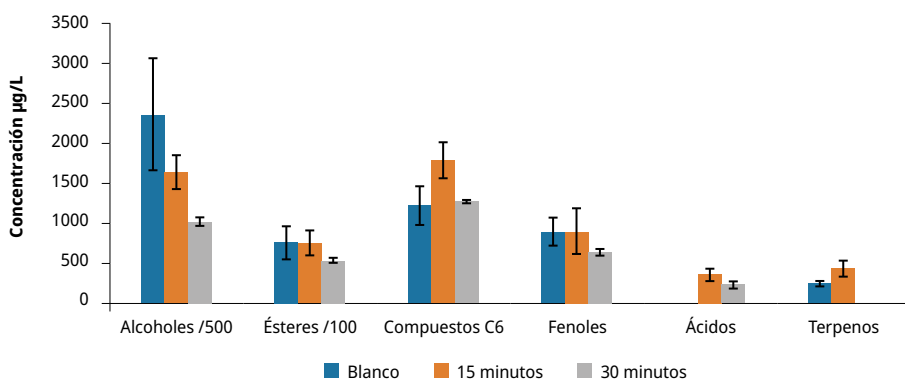


FIGURA 1. Efecto del tratamiento de ultrasonido en las familias de compuestos analizadas.

Efecto del tratamiento con altas presiones en la composición volátil del vino

El comportamiento de los compuestos volátiles del vino Tannat tratado con distintos tiempos de AP fue variable, con algunas tendencias marcadas para algunas familias de compuestos. Existen componentes cuya concentración disminuyó en forma significativa al aumentar el tiempo al que fueron sometidos al tratamiento con AP: hexanoato de etilo, 2,3-butanodiol, succinato de dietilo, diacetato de 1,3-propanediol, acetato de β -feniletilo, alcohol bencílico, 4-vinil guaiacol, 2,6-dimetoxi-fenol y zingerona. Tanto el hexanoato de etilo como el acetato de β -feniletilo son componentes que durante el envejecimiento del vino se van hidrolizando en forma natural. Por el contrario, otro grupo importante de componentes incrementó su concentración cuando aumentó el tiempo del tratamiento de AP hasta los 30 minutos y luego volvió a concentraciones iniciales o menores a las registradas en el testigo. Ejemplos de este comportamiento fueron: 2,3 pentanodiona, etil isopropiléter, acetato de isoamilo, 1-hexanol, γ -butirolactona, succinato de etilo y tirosol.

Una tercera tendencia encontrada fue la registrada por los compuestos isobutanol, sabineno, n-butanol, isopentanol y 4-hidroxi-butirato de etilo, cuyas concentraciones aumentaron hasta los tiempos más prolongados del tratamiento de AP. A su vez, algunos de estos compuestos no se encontraban presentes en el vino testigo y, por lo tanto, se obtuvieron como consecuencia de este tratamiento.

En la Figura 2 se muestra el comportamiento de los compuestos agrupados por familia: en el tratamiento de 30 minutos, alcoholes, ésteres y compuestos C6 aumentaron su concentración. Pero en otros casos fue evidente la degradación de componentes en cualquier tiempo de tratamiento con AP. El aumento de norisoprenoides a los 30 minutos se puede explicar por la presencia de 3 hidroxi- β -damascenona que fue determinada solo en ese tiempo de tratamiento de AP.

El comportamiento de los terpenos se justifica porque algunos (sabineno, *cis*- y *trans*-8-hidroxilinalol) aparecieron como consecuencia del tratamiento, mientras que otros como nerol y limoneno disminuyeron su concentración en los tiempos intermedios del tratamiento y volvieron a aumentar hacia el final.

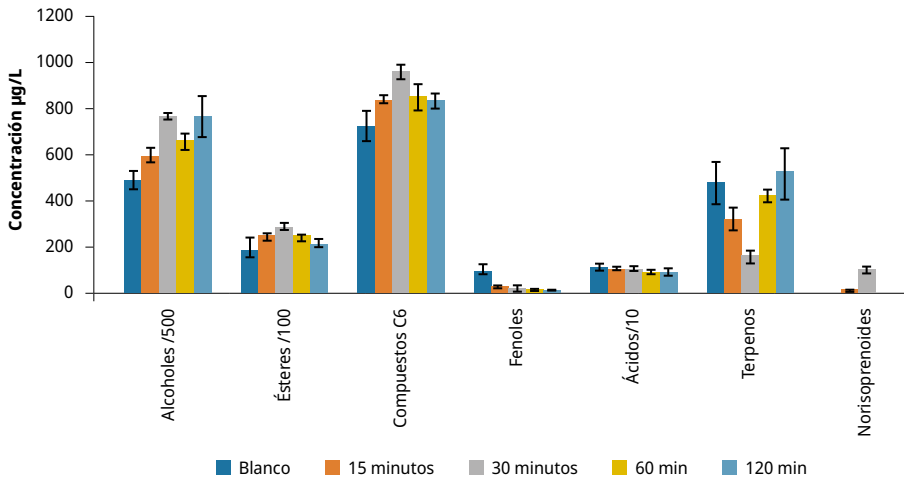


FIGURA 2. Efecto en la suma de componentes volátiles agrupados por familias en vinos Tannat sometidos a altas presiones.

TABLA 6. Compuestos volátiles cuya concentración cambió en forma significativa durante los tratamientos de altas presiones en comparación con el vino testigo.

Compuesto	Testigo (µg/l) ± D.M.	15 min (µg/L) ± D.M.	30 min (µg/L) ± D.M.	60 min (µg/L) ± D.M.	120 min (µg/L) ± D.M.	p		
2,3-pentanediona	107 ± 15a,b	160 ± 1b	193 ± 6b	43 ± 3a	52 ± 5a	***		
isobutanol	5103 ± 1352a	10916 ± 397b,c	12840 ± 433c	8882 ± 938b	11717 ± 751c	***		
sabineno	n.d.	a	n.d.	a	48 ± 1b	39 ± 6b	**	
acetato de isoamilo	1566 ± 1222a,b	2760 ± 281b,c	3524 ± 211c	1024 ± 284a	1278 ± 104a	***		
n-butanol	268 ± 95a	436 ± 27b,c	464 ± 26c	322 ± 29a,b	397 ± 35a,b,c	***		
limoneno	321 ± 45b	n.d.	a	n.d.	a	296 ± 8b	263 ± 44b	***
isopentanol	167793 ± 12005a	216993 ± 12771a,b	286870 ± 5444b,c	245915 ± 16405a,b,c	298204 ± 35854c	***		
hexanoato de etilo	287 ± 59b	130 ± 30a	105 ± 12a	137 ± 23a	106 ± 29a	***		
lactato de etilo	3611 ± 484a	5219 ± 267b,c	6156 ± 184c	4708 ± 445a,b	4963 ± 400a,b,c	***		
1-hexanol	725 ± 64a	841 ± 21a,b	956 ± 33b	847 ± 59a,b	832 ± 33a,b	***		
3-etoxi-1-propanol	n.d.	a	57 ± 6b	n.d.	a	29 ± 5a	**	
2,3-butanodiol	664 ± 56c,d	769 ± 24d	533 ± 55b,c	415 ± 36a,b	367 ± 45a	***		
β-butirolactona	491 ± 46a	581 ± 34a,b	751 ± 36b	578 ± 39a	492 ± 69a	***		
succinato de dietilo	380 ± 8c	239 ± 5b	249 ± 9b	193 ± 8a	197 ± 27a	***		
3-metil-1-propanol	360 ± 25a,b	350 ± 23a,b	397 ± 30b	314 ± 20a,b	283 ± 26a	***		
diacetato de 1,3 propanediol	278 ± 7c	237 ± 23b,c	224 ± 18a,b,c	181 ± 8a,b	173 ± 18a	***		
nerol	61 ± 11b	40 ± 4a	40 ± 1a	39 ± 6a	52 ± 6a,b	***		
acetato de β-fenil etilo	2348 ± 297b	184 ± 6a	175 ± 10a	137 ± 6a	111 ± 10a	***		
4-hidroxi butirato de etilo	n.d.	a	1283 ± 22c	1228 ± 53c	1021 ± 22b	1036 ± 121b	***	
alcohol bencílico	66 ± 9b	29 ± 3a	23 ± 4a	17 ± 2a	15 ± 2a	***		
4-vinil guaiacol	22 ± 10b	4 ± 1a	2 ± 1a	2 ± 1a	n.d.	a	**	
2,6-dimetoxi fenol	45 ± 5b	19 ± 2b	10 ± 1a	8 ± 2a	5 ± 1a	**		
succinato de etilo	11048 ± 2190a	15137 ± 1294a,b	18068 ± 1164b	17367 ± 671b	14482 ± 1155a,b	***		
zingerona	15 ± 3b	3 ± 2a	n.d.	a	2 ± 1a	n.d.	a	***
tirosol	9128 ± 1481a	10141 ± 466a	13023 ± 1038b	10375 ± 760a,b	10649 ± 332a,b	***		

n.d.: No detectado; D.M.: Desviación estándar de la media; (*) Valor de confianza de 99,9% para test de Fisher; (**) Valor de confianza de 99% para test de Fisher; (***) Valor de confianza de 95% para test de Fisher.

Efecto del tratamiento con radiación gamma en la composición volátil del vino

En la Tabla 6 se puede observar el efecto de los tratamientos de RG en vinos Tannat. En función de su comportamiento, los compuestos se pueden agrupar en componentes que aumentaron significativamente su concentración o que disminuyeron su concentración luego de ser expuestos al tratamiento de RG. Los alcoholes (isobutanol, isopentanol, 1-hexanol, alcohol β -feniletílico), ésteres (acetato de isoamilo, hexanoato de etilo, lactato de etilo, succinato de dietilo, acetato de β -feniletilo, succinato de etilo) y otros componentes como γ -butirolactona, *trans*-8-hidroxi-linalol, 3-oxo-alfa-ionol y p-hidroxibenzaldehído aumentaron su concentración en forma proporcional a la dosis utilizada.

Mientras que los ácidos grasos de cadena corta (ácido isobutanoico, ácido hexanoico ácido octanoico y ácido decanoico) y fenoles volátiles (guaiacol, 4-vinil guaiacol, 2,6-dimetoxifenol, eugenol) disminuyeron significativamente su concentración al aumentar la dosis de RG aplicada.

Tal como se puede observar en la Tabla 6, el tratamiento de mayor dosis logró degradar totalmente muchos compuestos (se ve reflejado en la suma de componentes en la Figura 3), pero bajo estas mismas condiciones aumentaron de forma muy significativa otros compuestos (se ve reflejado en la sumatoria de alcoholes, ésteres, compuestos C6, lactonas y norisoprenoides) (Figura 3).

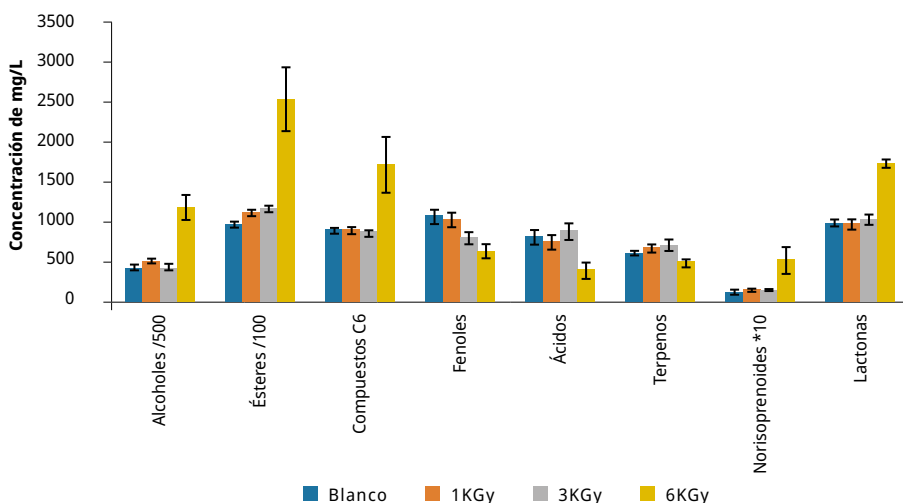


FIGURA 3. Efecto en la suma de componentes volátiles agrupados por familias en vinos Tannat irradiados con RG.

TABLA 7. Compuestos volátiles cuya concentración cambió en forma significativa durante los tratamientos de radiación gama en comparación con el vino testigo.

Nombre	Testigo (µg/L) ± D.M	1KGy (µg/L) ± D.M	3kGy (µg/L) ± D.M	6KGy (µg/L) ± D.M	p
Isobutanol	7276 ± 372a	9005 ± 430a	9045 ± 131a	19878 ± 3818b	*
acetato de isoamilo	1738 ± 91a	1942 ± 34a	2027 ± 9a	4079 ± 1001b	*
Isopentanol	150904 ± 11085a	186515 ± 7125a	192989 ± 3565a	431424 ± 59491b	**
hexanoato de etilo	264 ± 17a	280 ± 10a	292 ± 4a	552 ± 112b	*
3-metil-3-buten-1-ol	55 ± 3c	38 ± 5b	42 ± 4b	n.d. a	***
3-hidroxi-2-butanona	57 ± 5b	67 ± 4b	72 ± 13b	n.d. a	**
4-metil-1-pentanol	34 ± 3b,c	33 ± 2b	39 ± 8c	n.d. a	***
Pentanol	86 ± 1b	86 ± 2b	91 ± 11b	n.d. a	***
lactato de etilo	18489 ± 580a	22086 ± 1395a	22255 ± 657a	41501 ± 5763b	**
1-hexanol	900 ± 21a	911 ± 38a	877 ± 13a	1747 ± 342b	*
ácido isobutanoico	303 ± 46b,c	269 ± 67b	425 ± 80c	n.d. a	**
γ-butilolactona	575 ± 8a	612 ± 43a	648 ± 30a	1404 ± 103b	***
succinato de dietilo	4567 ± 111a	4486 ± 175a	4371 ± 126a	5311 ± 321b	*
3-metil-1-propanol	606 ± 11a,b	691 ± 26b,c	720 ± 52c	596 ± 27a	*
diacetato de 1,3-propanodiol	569 ± 3b	588 ± 24b	592 ± 47b	411 ± 31a	*
acetato de β-feniletilo	2249 ± 48a	2246 ± 50a	2214 ± 66a	3942 ± 150b	***
guaiaacol	180 ± 31b	171 ± 18b	177 ± 32b	58 ± 5a	*
alcohol bencílico	156 ± 8a	170 ± 4a,b	189 ± 10b	172 ± 23a,b	*
alcohol β-feniletílico	46752 ± 2008a	52373 ± 1732a	54591 ± 1265a	110814 ± 10210b	***
ho diol i	7 ± 0,4a	12 ± 2a,b	9 ± 1a	15 ± 2b	*
pantolactona	41 ± 3b	47 ± 9b	59 ± 3c	n.d. a	***
malato de dietilo	44 ± 2c	37 ± 7b	45 ± 8c	n.d. a	***
ácido octanoico	316 ± 40b	296 ± 18b	265 ± 21b	n.d. a	***
4-vinil guaiaacol	187 ± 10b	155 ± 15b	148 ± 9b	93 ± 23a	**
2-hidroxiglutarato de dietilo	934 ± 38b	884 ± 35b	908 ± 67b	643 ± 85a	*
2,6-dimetoxi fenol	623 ± 32b	606 ± 46b	342 ± 15a	294 ± 32a	***
succinato de etilo	69467 ± 2249a	80093 ± 1701a	86075 ± 3227a	200880 ± 32173b	**
ácido glutámico	176 ± 5a	173 ± 1a	184 ± 4a	405 ± 95b	*
3-oxo-α-ionol	14 ± 3a	15 ± 1a	16 ± 1a	54 ± 16b	**
eugenol	43 ± 3b	42 ± 3b	46 ± 3b	n.d. a	***
p-hidroxibenzaldehído	45 ± 3a	65 ± 13a,b	97 ± 12b	172 ± 17c	**
tirosol	15181 ± 1294a	15526 ± 417a	17229 ± 836a	37012 ± 8501b	*

n.d.: No detectado; D.M.: Desviación estándar de la media; (*) Valor de confianza de 99,9% para test de Fisher; (**) Valor de confianza de 99% para test de Fisher; (***) Valor de confianza de 95% para test de Fisher.

Se observó un incremento marcado de la 3-oxo-α-ionona, el único norisoprenoide detectado. Se trata de un compuesto cuyo aroma característico es buscado en vinos (Fariña, et al., 2015). Su formación puede darse mediante dos posibles vías: directamente por degradación de β-caroteno (Slaghenaufi y Ugliano, 2018) o por hidrólisis de compuestos glicosidados presentes en el vino (Fariña, et al., 2021b). Este comportamiento es razonable si se piensa

que los tratamientos con radiación gamma se utilizan en alimentos como la nuez moscada para inducir la hidrólisis de glicósidos (Ananthakumar, et al., 2006).

Efecto del envejecimiento en el color del vino

El color del vino es una de las primeras características que perciben los consumidores: influye tanto en la aceptación del vino como en su valoración ya que es un reflejo de su edad y de las condiciones en las cuales fue almacenado. Los antocianos son los pigmentos responsables del color de la uva que se extraen al mosto durante la elaboración del vino, proporcionando el característico tono rojo púrpura de los vinos tintos jóvenes. Una vez extraídos los antocianos de las uvas y a partir del final de la fermentación, su concentración comienza a disminuir debido a varias razones: la adsorción por las levaduras, las reacciones de condensación, la polimerización, la oxidación y la precipitación (Boido, et al., 2006). Algunas de estas reacciones implican la degradación de los antocianos mientras que otras dan lugar a nuevos productos que pueden proporcionar diferentes matices al vino. Como resultado, a medida que el vino envejece el color evoluciona hacia tonalidades anaranjadas y naranja-ladrillo (Boido, et al., 2006, Kunsági-Máté, et al., 2006; Zhang, et al., 2016).

Durante el envejecimiento natural del vino existe una disminución de la intensidad del color y se registra el pardeamiento que se refleja en una disminución de la densidad óptica y un desplazamiento del espectro de absorción hacia el azul (Jackson, 1994). En cuanto a los parámetros del CIELAB, en el envejecimiento natural se produce un aumento de la coordenada b^* (amarillo) y una ligera disminución de la coordenada a^* . Como resultado, el matiz (H^*) debería aumentar con el tiempo ya que se calcula a partir de a^* y b^* (International Organisation of Vine and Wine, 2021). Además, se suele observar un aumento de la claridad (L^*) y del croma o color (C^*) durante el envejecimiento (Iñiguez, 2000).

Efecto del tratamiento con ultrasonido en los parámetros de color del vino

En el caso del tratamiento de US aplicado al Tannat no se observaron diferencias significativas respecto al vino testigo (Tabla 8). Se observó una disminución en los parámetros L^* , a^* y b^* sin ser significativa en ninguno de los casos. Experiencias previas de uso del tratamiento de US en vinos jóvenes de la variedad Cabernet Sauvignon (Zhang y Wang, 2017) mostraron un aumento en la densidad de color del vino y las características visuales, sugiriendo que un tratamiento adecuado de US (baja frecuencia y potencia, y tiempo de exposición adecuado) podría ser una tecnología novedosa, factible y prometedora para que las bodegas produzcan vinos tintos con color similar al del vino envejecido tradicionalmente en un tiempo más corto. En el caso de nuestro estudio solo se evaluó el efecto luego del tratamiento y no se continuó en el tiempo, lo que podría explicar por qué no se encontraron diferencias significativas en los parámetros responsables del color.

TABLA 8. Valores de los parámetros de color de las muestras del vino testigo y el sometido a ultrasonido.

Muestra	Testigo Promedio ± D.M.	15 min Promedio ± D.M.	30 min Promedio ± D.M.
L*(D65)	2,147 ± 0,012	2,051 ± 0,046	1,991 ± 0,120
a*(D65)	14,776 ± 0,088	14,111 ± 0,315	13,695 ± 0,808
b*(D65)	3,703 ± 0,022	3,538 ± 0,079	3,433 ± 0,206

D.M.: Desviación estándar de la media

Efecto del tratamiento con altas presiones en los parámetros de color del vino

Para el tratamiento de altas presiones, solo los valores a los 30 minutos presentaron una disminución significativa respecto a los otros tiempos de tratamiento en todos los parámetros de color (Tabla 9). Durante un envejecimiento convencional se esperaría un aumento del parámetro b* (hacia amarillo) y del parámetro L*, lo cual no sucedió en las muestras tratadas con ultrasonido.

TABLA 9. Valores de los parámetros de color de las muestras del vino testigo y el sometido a altas presiones.

Muestra	Testigo Promedio ± D.M.	15 min Promedio ± D.M.	30 min Promedio ± D.M.	60 min Promedio ± D.M.	120 min Promedio ± D.M.	p
L*(D65)	0,770 ± 0,012b	0,791 ± 0,010b	0,682 ± 0,008a	0,804 ± 0,017b	0,783 ± 0,011b	*
a*(D65)	5,450 ± 0,075b	5,596 ± 0,067b	4,792 ± 0,071a	5,644 ± 0,088b	5,490 ± 0,035b	*
b*(D65)	1,327 ± 0,020b,c	1,363 ± 0,016c	1,120 ± 0,043a	1,349 ± 0,014b,c	1,263 ± 0,052b	*

D.M.: Desviación estándar de la media; (*) Valor de confianza de 99,9% para test de Fisher; (**) Valor de confianza de 99% para test de Fisher; (***) Valor de confianza de 95% para test de Fisher.

Efecto del tratamiento con radiación gamma en los parámetros de color del vino

En la técnica de radiación gamma se observaron diferencias significativas en todos los niveles de radiación aplicados (Tabla 10). Se puede ver cómo a mayor dosis de radiación los parámetros de color L*, a* y b* aumentaron en forma progresiva y significativa, lo que no sería esperado durante un envejecimiento convencional para los parámetros L* y a*. Una posible razón para el aumento de a* y b* podría ser la formación de derivados de antocianos, pero sería necesario realizar esta determinación específica para poder confirmarlo.

TABLA 10. Valores de los parámetros de color de las muestras del vino testigo y el sometido a radiación gamma.

Muestra	Testigo Promedio ± D.M.	1 kGy Promedio ± D.M.	3 kGy Promedio ± D.M.	6 kGy Promedio ± D.M.	p
L*(D65)	2,197 ± 0,011a	2,554 ± 0,024b	3,142 ± 0,032c	4,736 ± 0,022d	***
a*(D65)	15,057 ± 0,074a	17,362 ± 0,153b	20,979 ± 0,183c	28,290 ± 0,066d	***
b*(D65)	3,786 ± 0,017a	4,404 ± 0,041b	5,422 ± 0,054c	8,164 ± 0,036d	***

D.M.: Desviación estándar de la media; (*) Valor de confianza de 99,9% para test de Fisher; (**) Valor de confianza de 99% para test de Fisher; (***) Valor de confianza de 95% para test de Fisher.

CONCLUSIONES

En el tratamiento de US, para los tiempos de aplicación empleados, no se obtuvieron diferencias significativas en el color ni en los parámetros fisicoquímicos, pero sí en el aroma. El aumento de terpenos en los vinos es un cambio deseable por las notas aromáticas agradables que aportan, pero en el tratamiento con US estuvo acompañado de un incremento de compuestos C6, caracterizados por poseer aromas herbáceos no buscados en vinos con crianza. Sería necesario realizar más ensayos con tiempos menores a 15 minutos para evaluar si estos dos efectos se desacoplan.

Para el tratamiento de AP no se generaron cambios significativos a nivel de color ni en los parámetros fisicoquímicos. Pero en el aroma se destacó el aumento de la 3-hidroxi-β-damascenona a los 30 minutos de tratamiento, así como el aumento de terpenos en tratamientos de mayor duración. Aunque se necesita un mayor número de ensayos, es posible que estos cambios sean consecuencia de un efecto sobre los precursores glicosidados, el cual sería deseable durante el envejecimiento de los vinos.

De todas las técnicas utilizadas, el tratamiento con RG fue el que presentó mayores cambios respecto al vino testigo, ya sea en lo referente a cambios de color como fisicoquímicos y en la composición aromática. Para los ensayos de color, se observaron cambios en todos los niveles de radiación aplicados con un aumento significativo de todos los parámetros cromáticos. Los mejores resultados se obtuvieron a la dosis más baja aplicada (1 kGy), por lo que sería interesante realizar nuevos ensayos.

AGRADECIMIENTOS

Queremos agradecer a Mariela Pistón del Área de Química Analítica (DEC, Facultad de Química) por facilitarnos el uso de la sonda de ultrasonido, así como a Alejandra Soria, de la Unidad de Irradiación del LATU, donde se realizaron los ensayos para este trabajo; y finalmente a Patricia Lema y Sofía Barrios por facilitarnos el uso del colorímetro.

REFERENCIAS

- Ananthakumar, A., Variyar, P.S. y Sharma, A., 2006. Estimation of aroma glycosides of nutmeg and their changes during radiation processing. En: *Journal of Chromatography A*, 1108(2), pp.252-257. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.01.009>
- Boido, E., Lloret, A., Medina, K., Fariña, L., Carrau, F., Versini, G. y Dellacassa, E., 2003. Aroma composition of *Vitis vinifera* cv Tannat, the typical red wine from Uruguay. En: *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 51(18), pp.5408-5413. DOI: <https://doi.org/10.1021/jf030087i>
- Boido, E., Alcalde-Eon, C., Carrau, F., Dellacassa, E. y Rivas-Gonzalo, J., 2006. Aging effect on the pigment composition and color of *Vitis vinifera* L. Cv. tannat wines. Contribution of the main pigment families to wine color. En: *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 54(18), pp.6692-6704. DOI: <https://doi.org/10.1021/jf061240m>
- Boido, E., Fariña, L., Carrau, F., Dellacassa, E. y Cozzolino, D., 2013. Characterization of glycosylated aroma compounds in Tannat grapes and feasibility of the Near Infrared Spectroscopy application for their prediction. En: *Food Analytical Methods*, 6(1), pp.100-111. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12161-012-9423-5>
- Chang, A.C., 2004. The effects of different accelerating techniques on maizewine maturation. En: *Food Chemistry*, 86(1), pp.61-68, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2003.08.010>
- Chang, A., 2003. The effects of gamma irradiation on rice wine maturation, En: *Food Chemistry*, 83(3), pp.323-327. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(03\)00050-5](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(03)00050-5)
- Chang, C.A. y Chen, C., 2002. The application of 20 kHz ultrasonic waves to accelerate the aging of different wines. En: *Food Chemistry*, 79(4), pp.501-506. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(02\)00226-1](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(02)00226-1)
- Cui, Y., Lu, W., Liu, J.F. y Wang, B., 2012. Effect of different ending fermentation technologies on microbial stability of Italian Riesling low alcohol sweet white wine. En: *Advances in Material Research.*, 393-395, pp.1165-1168. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.393-395.1165>
- de Frutos, E. y Beretta, A., 1999. *Un siglo de tradición: primera historia de uvas y vinos del Uruguay*. Montevideo: Ediciones Aguilar, 1999. ISBN: 9974653665.
- Fariña, L., Medina, K., Martín, V., Carrau, F., Dellacassa, E. y Boido, E., 2021a. Tannat wine: Characteristics and key stages in its production. En: Machado de Castilhos, Maurício Bonatto, Del Bianchi, Vanildo Luiz, Manfro, Vitor, eds. *Fermented and distilled alcoholic beverages: a technological, chemical and sensory overview. Red wines*. pp.163-196. Nueva York: Nova Science Publishers, Inc. ISBN 978-153619052-6.
- Fariña, L., Carrau, F., Moser, S., Dellacassa, E., Boido, E., 2021b. Aromatic composition of wine. En: Joshi, V.K., ed. *Concise Encyclopedia of Science and Technology of Wine*. London: Taylor and Francis Ltd, CRC Press. ISSN/ISBN: 9781138071506.
- Fariña, L., Villar, V., Áres, G., Carrau, F., Dellacassa, E. y Boido, E., 2015. Volatile composition and aroma profile of Uruguayan Tannat wines. En: *Food Research International.*, 69, pp.244-255. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2014.12.029>
- García Martín, J.M. y Sun, D.W., 2013. Ultrasound and electrical fields as novel techniques for assisting the wine ageing process: the state of the art research. En: *Food Science and Technology*, 33(1), pp.40-53. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2013.06.005>

- Harder, M., Silva, L., Pires, J., Scanholato, M. y Arthur, W., 2013. Physical-chemical evaluation of wines subjected to gamma irradiation for aging. En: *Food Science and Technology*, 1(3), pp.62-65. DOI: <https://doi.org/10.13189/fst.2013.010304>
- Heinz, V. y Knorr, D., 2000. Effect of pH, ethanol addition and high hydrostatic pressure on the inactivation of *Bacillus subtilis* by pulsed electric fields. En: *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 1(2), pp.151-159. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1466-8564\(00\)00013-8](https://doi.org/10.1016/S1466-8564(00)00013-8)
- International Organisation of Vine and Wine, 2021. *Compendium of international methods of wine and must analysis* [En línea]. Paris: OIV. OIV-MA-AS2-11 [Consulta: 23 de diciembre de 2021]. Disponible en: <https://www.oiv.int/public/medias/7907/oiv-vol1-compendium-of-international-methods-of-analysis.pdf>
- Iñiguez, M., 2000. Color y envejecimiento en vinos tintos de Rioja. En: *Acenología*, (2). ISSN: 1697-4123
- Jackson, R.S., 1994. *Wine science. Principles and applications*. San Diego: Academic Press.
- Kunsági-Máté, S., Szabó, K., Nikfardjam, M.P. y Kollár, L., 2006. Determination of the thermodynamic parameters of the complex formation between malvidin-3-O-glucoside and polyphenols. Copigmentation effect in red wines. En: *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*, 69(1-2), pp.113-119. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jbbm.2006.03.014>
- Lukić, K., Brnčić, M., Čurko, N., Tomašević, M., Jurinjak Tušek, A. y Kovačević Ganić, K., 2020. Quality characteristics of white wine: the short- and long-term impact of high power ultrasound processing. En: *Ultrason Sonochem.*, 68. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105194>
- Martínez Lapuente, L., Guadalupe, Z., Ayestarán, B., Pérez-Porras, P., Bautista-Ortín, A.B. y Gómez-Plaza, E., 2021. Ultrasound treatment of crushed grapes: effect on the must and red wine polysaccharide composition. En: *Food Chemistry*, 356(10). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.129669>
- Mason, T.J., 1998. Power ultrasound in food processing. The way forward. En: Povey J.J.W. y Mason T., eds. *Ultrasound in food processing*. Londres: Blakie Academic and Professional. pp.17-29.
- Pérez-Porras, P., Bautista-Ortín, A.B., Jurado, R. y Plaza, E., 2021. Using high-power ultrasounds in red winemaking: effect of operating conditions on wine physico-chemical and chromatic characteristics. En: *LWT*, 138, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.110645>
- Raichel, D.R., 2000. *The science and applications of acoustics*. New York: Springer-Verlag. ISBN 13:9780387260624.
- Ribereau-Gayón, P., Dubourdieu, D., Doneche, B., Lonvaud, A., Glories, Y. y Maugean, A., 2008. *Tratado de enología de Ribereau-Gayón*. Montevideo: Hemisferio Sur. ISBN: 978950504571.
- Sánchez-Córdoba, C., Durán-Guerrero, E. y Castro, R., 2021. Olfactometric and sensory evaluation of red wines subjected to ultrasound or microwaves during their maceration or ageing stages. En: *LWT*, 144. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2021.111228>
- Santos, M.C., Nunes, C., Cappelle, J., Gonçalves, F.J., Rodrigues, A., Saraiva, J.A. y Coimbra, M.A., 2013. Effect of high pressure treatments on the physicochemical properties of a

- sulphur dioxide-free red wine. En: *Food Chemistry*, 141(3), pp.2558-2566, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.05.022>
- Santos, M.C., Nunes, C., Jourdes, M., Teissedre, P.L., Rodrigues, A., Amado, O., Saraiva, J.A. y Coimbra, M.A., 2016. Evaluation of the potential of high pressure technology as an enological practice for red wines. En: *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 33, pp.76-83. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2015.11.018>
- Slaghenaufi, D. y Ugliano, M., 2018. Norisoprenoids, sesquiterpenes and terpenoids content of valpolicella wines during aging: investigating aroma potential in relationship to evolution of tobacco and balsamic aroma in aged wine. En: *Frontiers in Chemistry*, 6, pp.66. DOI: [10.3389/fchem.2018.00066](https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00066)
- StatSoft Inc., 2004. *Electronic statistics textbook*. V.7. Tulsa: StatSoft.
- Sun, X., Li, L., Ma, T., Zhao, F., Yu, D., Huang, W. y Zhan, J., 2015. High hydrostatic pressure treatment: an artificial accelerating aging method which did not change the region and variety non-colored phenolic characteristic of red wine. En: *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 33, pp.123-134. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2015.10.017>
- Tao, Y., Garcia, J.F. y Sun, D.W., 2014. Advances in wine aging technologies for enhancing wine quality and accelerating wine aging process. En: *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 54(6), pp.817-835. DOI: <https://doi.org/10.1080/10408398.2011.609949>
- Zhang, Q. y Wang, T.T., 2017. Effect of ultrasound irradiation on the evolution of color properties and major phenolic compounds in wine during storage. En: *Food Chemistry*, 234, pp.372-380. DOI: [1 https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.05.022](https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.05.022)
- Zhang, B., He, F., Zhou, P. P., Liu, Y. y Duan, C.Q., 2016. The color expression of copigmentation between malvidin-3-O-glucoside and three phenolic aldehydes in model solutions: The effects of pH and molar ratio. En: *Food Chemistry*, 199, pp.220-228. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.12.008>

Caracterización y valorización de mieles de un área protegida de Uruguay

Characterization and valorization of honeys from a protected area in Uruguay

Caracterização e avaliação de méis de uma zona protegida de Uruguai

 **GABRIELA TAMAÑO** (1)

 **SELVA CORA** (1)

(1) ApiUTEC–Laboratorio de Tecnología de la Miel y Productos Apícolas, LAA–ITRSO, Universidad Tecnológica, Paysandú, Uruguay.

RECIBIDO: 18/10/2021 → APROBADO: 30/3/2022 ✉ gabriela.tamano@utec.edu.uy

RESUMEN

La miel es un alimento complejo que elaboran las abejas a partir de néctar y mielatos, incorporando sustancias propias. Su composición varía según el origen floral, la zona y las condiciones climáticas. El área protegida Estero de Farrapos, en Uruguay, tiene condiciones naturales que atraen a los apicultores a producir mieles, las cuales comercializan a granel. Caracterizar estas mieles y diferenciarlas por su origen geográfico y botánico constituye una oportunidad de valorización comercial. Se estudiaron 30 muestras de mieles de apiarios de esta región, evaluándose características fisicoquímicas (color, humedad, hidroximetilfurfural, conductividad eléctrica, acidez libre, pH) y melisopalinológicas. Los resultados para humedad (17,3%), hidroximetilfurfural (6,16 mg/Kg) y acidez libre (30,2 meq/Kg) permiten confirmar su calidad bromatológica y el uso de buenas prácticas de manipulación en los procesos productivos y de extracción. Los parámetros de color (90,5 mm Pfund) y conductividad eléctrica (0,5854 mS/cm) podrían utilizarse para caracterizar estas mieles, contribuyendo a diferenciarlas por su origen botánico y geográfico. Las mieles resultaron de una riqueza polínica alta, y los espectros polínicos permiten asociarlas a la región de producción. Muchas resultaron ser monoflorales de las especies nativas *Scutia buxifolia* (coronilla) y *Blepharocalyx salicifolius* (arrayán), y varias están muy cerca de serlo. Un protocolo productivo adecuado podría optimizar esta característica en toda su potencialidad.

Palabras clave: origen botánico, origen geográfico, diferenciación, flora nativa.

ABSTRACT

Honey is a complex food that bees make from nectar and honeydew, incorporating their own substances. Its composition varies according to floral origin, area and weather conditions. The protected area Estero de Farrapos in Uruguay has natural conditions that attract beekeepers to produce honey, which they sell in bulk. Characterizing these honeys and differentiating them by geographical and botanical origin constitutes an opportunity for commercial valorization. Thirty samples of honeys from apiaries from this region were studied, evaluating physicochemical characteristics (color, humidity, hydroxymethylfurfural, electrical conductivity, free acidity, pH) and melisopalynological characteristics. The results for humidity (17.3%), Hydroxymethylfurfural (6.16 mg/Kg) and free acidity (30.2 meq/Kg) allow to confirm its bromatological quality and the use of good handling practices in production and processing processes extraction. The parameters color (90.5 mm Pfund) and electrical conductivity (0.5854 mS/cm) could be used to characterize these honeys, helping to differentiate them by botanical and geographical origin. The honeys studied have a high pollen richness with the pollen spectra that allow them to be associated with the production region. Many turned out to be monoflorals of the native species *Scutia buxifolia* and *Blepharocalyx salicifolius* and several are very close to being so. An adequate production protocol could optimize this characteristic to its full potential.

Keywords: botanical origin, geographical origin, differentiation, native flora.

RESUMO

O mel é um alimento complexo que as abelhas fazem a partir do néctar e da melada, incorporando suas próprias substâncias. Sua composição varia de acordo com a origem floral, área e condições climáticas. A área protegida Estero de Farrapos no Uruguai possui condições naturais que atraem os apicultores para a produção de mel, que vendem a granel. Caracterizar esses méis e diferenciá-los pela origem geográfica e botânica constitui uma oportunidade de valorização comercial. Foram estudadas 30 amostras de mel de apiários dessa região, avaliando características físico-químicas (cor, umidade, hidroximetilfurfural, condutividade elétrica, acidez livre, pH) e características melisopalinológicas. Os resultados para umidade (17,3%), Hidroximetilfurfural (6,16 mg/Kg) e acidez livre (30,2 meq/Kg) permitem comprovar sua qualidade bromatológica e a utilização de boas práticas de manejo nos processos produtivos e de processamento. Os parâmetros cor (90,5 mm Pfund) e condutividade elétrica (0,5854 mS/cm) poderiam ser usados para caracterizar esses méis, ajudando a diferenciá-los pela origem botânica e geográfica. Os méis resultaram de uma elevada riqueza em pólen e os espectros polínicos permitem que sejam associados à região de produção. Muitos acabaram sendo monoflorais das espécies nativas *Scutia buxifolia* e *Blepharocalyx salicifolius* e vários estão muito próximos de sê-lo. Um protocolo de produção adequado poderia otimizar essa característica em todo o seu potencial.

Palavras-chave: origem botânica, origem geográfica, diferenciação, flora nativa.

INTRODUCCIÓN

Uruguay es un país productor de mieles, las cuales se destinan en su mayor parte a la exportación. De las 12.000 toneladas que produce, entre el 85% y el 90% se exporta a granel, y sin diferenciación (Uruguay. Ministerio de Ganadería, Agricultura y Pesca, 2019).

La miel es un alimento complejo que elaboran las abejas a partir de néctar y mielatos, a los que incorporan sustancias propias. En consecuencia, su composición puede variar debido a su origen floral, la zona de recolección y las condiciones climáticas. Cada miel es única en base al número y a la combinación de varios componentes que le otorgan características particulares específicas y, a menudo, un sabor y un aroma característico (Dustmann, 1993).

El Parque Nacional Estero de Farrapos e Islas del Río Uruguay constituye un sistema de humedales fluviales, islas e islotes que se inundan en forma permanente o temporaria debido a las crecidas del río Uruguay. En este territorio conviven varios ecosistemas: bañados, pantanos, campo natural, el monte y matorral ribereño, y el monte de parque abierto con algarrobales y blanqueales asociados, dando cabida a una importante variedad de especies de aves (Uruguay. Ministerio de Ambiente, 2021). Esta área protegida se desarrolla entre dos centros poblados de Uruguay: uno de ellos es Nuevo Berlín, donde la producción de una exquisita miel es un fuerte rasgo de identidad local. Los apicultores la desarrollan de un modo distintivo para ajustarse a las condiciones inundables del área, ubicando las colmenas en las islas e implementando sistemas de flotación que se adaptan a las variaciones del río (Uruguay. Ministerio de Turismo, 2020). Actualmente, venden sus mieles a granel, sin diferenciarlas. El precio de la miel en el mercado es determinado por su origen botánico y/o geográfico. Por lo tanto, la correcta discriminación no solo es importante para los consumidores que buscan un producto con características particulares, sino también para los productores (Patrigani, et al., 2018). Todo lo mencionado evidencia claramente que la región cuenta con condiciones naturales para producir y comercializar mieles de gran calidad diferenciadas por su origen botánico y geográfico, e incluso por sus protocolos de producción. Caracterizar estas mieles y diferenciarlas por origen geográfico y botánico constituye una oportunidad de valorización comercial dada la tendencia actual de los mercados hacia productos naturales y diferenciados.

MATERIALES Y MÉTODOS

Muestreo

Con el objetivo de contribuir a valorizar las mieles de Estero de Farrapos e Islas del Río Uruguay (Figura 1) de Nuevo Berlín, se desarrollaron reuniones en el marco del proyecto "Puesta en Valor de la Producción de Miel Isleña", que lleva adelante la Comisión de Turismo de Nuevo Berlín, y que incluye el apoyo a apicultores para promover las mieles locales.

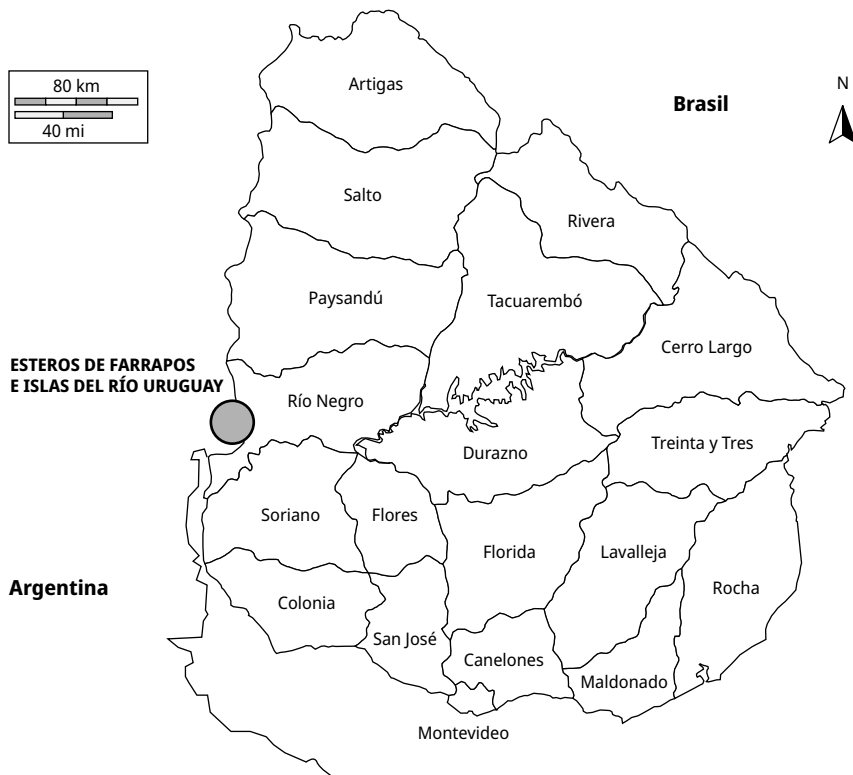


FIGURA 1. Localización del área de estudio y toma de muestras.

Se estudiaron 30 muestras de mieles provenientes de apiarios de Estero de Farrapos e Islas del Río Uruguay. Las mismas corresponden a la cosecha de verano (diciembre) de 2019, y fueron tomadas por los apicultores siguiendo un protocolo con criterios preestablecidos especialmente, donde los panales cosechados fueron extraídos en salas de extracción habilitadas por el Ministerio de Ganadería, Agricultura y Pesca (MGAP), evitando la mezcla con mieles provenientes de otras locaciones.

Evaluación de los parámetros fisicoquímicos

Las muestras fueron analizadas para determinar los siguientes parámetros fisicoquímicos: pH, contenido de agua (humedad), hidroximetilfurfural (HMF), acidez libre, conductividad eléctrica y color.

Los métodos analíticos empleados para las determinaciones de pH, contenido de agua (humedad), hidroximetilfurfural (HMF), acidez libre y conductividad eléctrica fueron los establecidos por la Association of Official Analytical Chemist, adoptados por la normativa internacional para mieles.

Se midió el pH con pH-metro, marca TOA (HM-30 V), de una solución que contenía 10 g de miel en 75 ml de agua destilada libre de anhídrido carbónico (AOAC International, 1990a). Se determinó la humedad con un refractómetro, marca KYOWA (70-635), a 20 °C, usando la tabla Wedmore para expresar el resultado como porcentaje (%) (AOAC International, 1990b).

Para determinar el hidroximetilfurfural (HMF), se trató la muestra con reactivos Carrez y adición de bisulfito de sodio, midiendo luego la absorbancia a 284 nm y 336 nm en un espectrofotómetro, marca METROLAB (325 BD UV/Visible), y expresando los resultados en mg/Kg (AOAC International, 1990c). Se determinó la acidez libre por titulación potenciométrica (AOAC International, 1990d). Para la medición de la conductividad eléctrica, se preparó una solución de miel al 20% (base seca) en agua desionizada libre de anhídrido carbónico, y se midió a 20 °C en un conductímetro, marca Oakton, expresado en $\mu\text{S cm}^{-1}$ (International Honey Commission, 2009).

Para la determinación del color de las mieles se utilizó un colorímetro digital HANNA Honey Color 221 (Woonsocket, USA), con lectura directa en mm Pfund. Para la lectura, se colocaron las mieles en estado líquido a temperatura ambiente y sin burbujas en la cubeta del equipo. La calibración del colorímetro se realizó con glicerina y las lecturas de color se realizaron por duplicado.

Análisis melisopalinológicos

Para el estudio del contenido de polen, se utilizaron las técnicas convencionales de procesamiento melisopalinológico con acetólisis, descritas por Loveaux y otros (1978) y aceptadas internacionalmente. Se realizaron dos láminas microscópicas por cada muestra, que fueron montadas en gelatina-glicerina y selladas con parafina. Los porcentajes de los espectros polínicos correspondientes y la denominación botánica de origen se establecieron sobre la base del conteo de por lo menos 1200 granos de polen, identificados por muestra o hasta la estabilización de la curva de aparición de especies.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Tabla 1 muestra los valores promedio y rangos de referencia obtenidos para los diferentes parámetros fisicoquímicos estudiados.

El contenido de humedad de la miel depende de las condiciones de cosecha, la maduración y las condiciones climáticas, y puede variar año a año (Finola, et al., 2007). Este parámetro brinda además información del rango típico de humedad. En las determinaciones realizadas, se observó que las muestras de miel presentaron valores de contenido de humedad entre un mínimo de 16,7% y un máximo de 18,8%. El valor promedio encontrado fue de 17,3%. Los valores obtenidos indican que se trata de mieles maduras, las cuales encuadran en lo establecido por las normas internacionales (MERCOSUR, 1999) para garantizar su adecuada conservación sin riesgo de fermentación.

TABLA 1. Parámetros fisicoquímicos de las muestras de mieles.

PARÁMETRO FISICOQUÍMICO	PROMEDIO	RANGO	REFERENCIA (*)
Color (mm Pfund)	90,5	48,0 – 107,0	
Conductividad (mS/cm)	0,585	0,353 – 1,027	
Humedad (%)	17,3	16,8 – 18,7	≤20
HMF (mg/Kg)	6,16	3,90 – 12,17	≤60
pH	3,80	3,37 – 4,42	
Acidez Libre (meq/Kg)	30,2	8,6 – 46,3	≤50

(*) Reglamento Técnico Mercosur Identidad y Calidad de la Miel (MERCOSUR, 1999)

El hidroximetilfurfural (HMF) es un compuesto furánico formado por degradación de los azúcares mediante reacciones de deshidratación de hexosas en medio ácido y, en menor medida, como intermedio en las reacciones de Maillard (Fallico, et al., 2006). La importancia de este parámetro radica en que es uno de los indicadores del grado de frescura de la miel, permitiendo juzgar las condiciones de procesado y almacenamiento. Asimismo, muestra una cierta variabilidad según el origen botánico de la miel. Por otra parte, la cuantificación de los valores característicos de hidroximetilfurfural (HMF) posibilita establecer límites para detectar mieles sometidas a procesos de industrialización con calor excesivo. El valor promedio obtenido para las muestras estudiadas fue de 6,16 mg/Kg, encontrándose muy por debajo del límite máximo establecido por la normativa (MERCOSUR, 1999), y tratándose, por lo tanto, de mieles muy frescas. El rango de valores de contenido de hidroximetilfurfural (HMF) obtenido para las mieles estudiadas se ubicó entre un mínimo de 3,90 mg/Kg y un máximo de 12,17 mg/Kg.

El pH es un índice de la acidez de la miel que contribuye a dar estabilidad a este alimento frente a los ataques microbianos. Es un parámetro de gran importancia durante la extracción y el almacenamiento, que influye en la textura, la estabilidad y la conservación (Terrab, et al., 2004). Los valores de pH encontrados se corresponden con valores normales para mieles de *Apis mellifera*. Todas las mieles estudiadas presentaron un pH ácido. El valor promedio de pH fue de 3,94. El rango de pH tuvo un mínimo de 3,37 y un máximo de 4,42, valores en que el desarrollo microbiano no se ve favorecido.

Los valores de acidez varían con el origen de la miel. Además de conformar el sabor, los ácidos contribuyen a la estabilidad del producto frente a los microorganismos que se encuentran presentes de una manera natural. La determinación de este parámetro permite obtener el rango de acidez característico y determinar si se encuentra dentro de los valores establecidos por la legislación. La acidez libre es un importante parámetro relacionado con la frescura: valores altos de acidez libre pueden ser un índice de fermentación de los azúcares con formación de ácidos orgánicos (Karabagias, et al., 2017). Los resultados obtenidos estuvieron dentro de los límites establecidos por las normativas internacionales, asegurándose la calidad de las mieles estudiadas. El valor mínimo resultó de 8,6 meq/Kg y el máximo de 46,3 meq/Kg, siendo el promedio de 30,2 meq/Kg. Solo un pequeño porcentaje presentó valores altos, aunque igualmente se encontraron por debajo del máximo establecido por la normativa internacional.

Los valores de acidez libre y pH (3,94) determinados para estas mieles están directamente relacionados con la composición en ácidos orgánicos propios de los néctares originales, por lo que se pueden considerar característicos.

La conductividad eléctrica de la miel es producto de minerales, oligoelementos, pequeñas cantidades de proteínas o cualquier otra molécula cargada y liberada en forma acuosa de una solución de miel (Karabagias, et al., 2018). Varía según el origen floral y geográfico, por lo tanto, brinda un índice para diferenciar entre mieles con distintos orígenes, lo cual se correlaciona con el estudio melisopalinológico. Los valores de conductividad de las muestras estudiadas se mantuvieron en los rangos normales para mieles, denotando genuinidad. Asimismo, presentaron valores de conductividad eléctrica elevados, con un valor promedio de 0,585 mS/cm, que se podría asociar a un alto contenido de minerales.

El color de la miel está ligado a su origen botánico, por lo que es un importante parámetro para su caracterización. Es fácil observar visualmente los contrastes de color en las mieles, lo que resulta muy significativo desde el punto de vista comercial para su diferenciación y valorización. El valor promedio para color de las mieles estudiadas resultó de 90,5 mm Pfund, lo que permitió clasificarlas como ámbar en la escala de Pfund (el rango de valores es de 84-114 mm Pfund) (Figura 2).

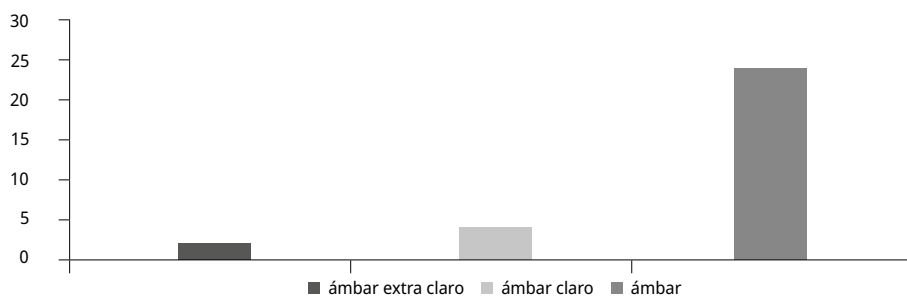


FIGURA 2. Número de muestras por categoría de color en la Escala Pfund.

Los parámetros de color y conductividad eléctrica se asocian al contenido de minerales presentes en las mieles. En la Figura 3 se observa una relación lineal positiva entre ambos, con un coeficiente de correlación R^2 de 0,65.

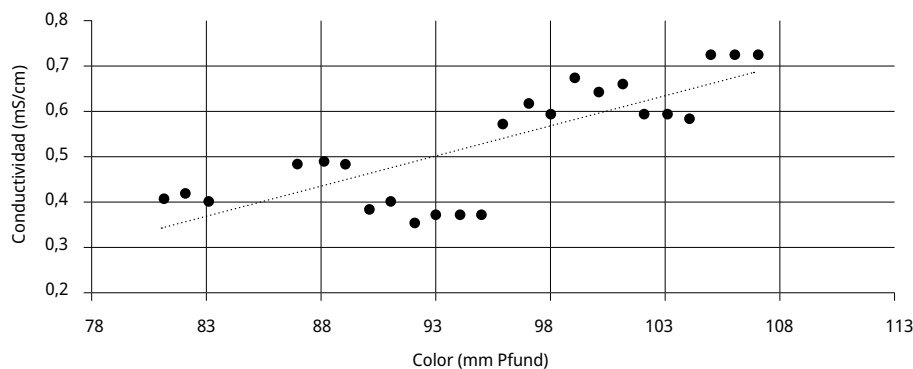


FIGURA 3. Regresión lineal entre color y conductividad eléctrica de las mieles estudiadas.

Los análisis melisopalinológicos, realizados para determinar el origen botánico de las muestras, tienen como base fundamental el reconocimiento de los gránulos de polen presentes naturalmente en una miel. El conocimiento del origen botánico de las mieles es muy importante desde el punto de vista del productor. Si bien puede significar un trabajo extra en el manejo de la producción, abre una nueva posibilidad comercial ya que le otorga un valor agregado al producto para la venta. Como resultado de los estudios llevados a cabo, se pudo observar que las mieles presentaron un espectro polínico generalmente variado; con un número de tipos polínicos identificados que varió entre 23 y 40, teniendo en general una alta proporción de especies autóctonas (Figura 4). Es importante subrayar que estas mieles se caracterizaron por una riqueza polínica alta. Un 60% de las muestras resultaron ser monoflorales de las especies nativas *Blepharocalyx salicifolius* y *Scutia buxifolia*, y varias más estuvieron muy cerca de serlo (Tabla 2), lo cual podría alcanzarse con un protocolo de producción adecuado. El grupo de mieles analizadas presentaron en general una alta proporción de mirtáceas nativas, que en conjunto alcanzaron valores entre el 20% y 60% del total de granos de polen del espectro. Las plantas nativas en general estuvieron representadas en valores mayores al 72% en el espectro polínico. El uso de montes nativos para la producción de miel es de especial interés ya que, además de las características particulares de la flora, se trata de lugares libres de pesticidas (Daners y Tellería, 1998). En las áreas ubicadas alrededor del bosque ribereño es posible producir mieles monoflorales de *Scutia buxifolia* (Daners y Campá, 1996) y *Blepharocalyx salicifolius*.

TABLA 2. Origen botánico de las muestras.

Muestras	Total
Monofloral <i>Scutia Buxifolia</i>	9
Monofloral <i>Blepharocalyx Salicifolius</i>	9
Poliflorales	12
Totales	30

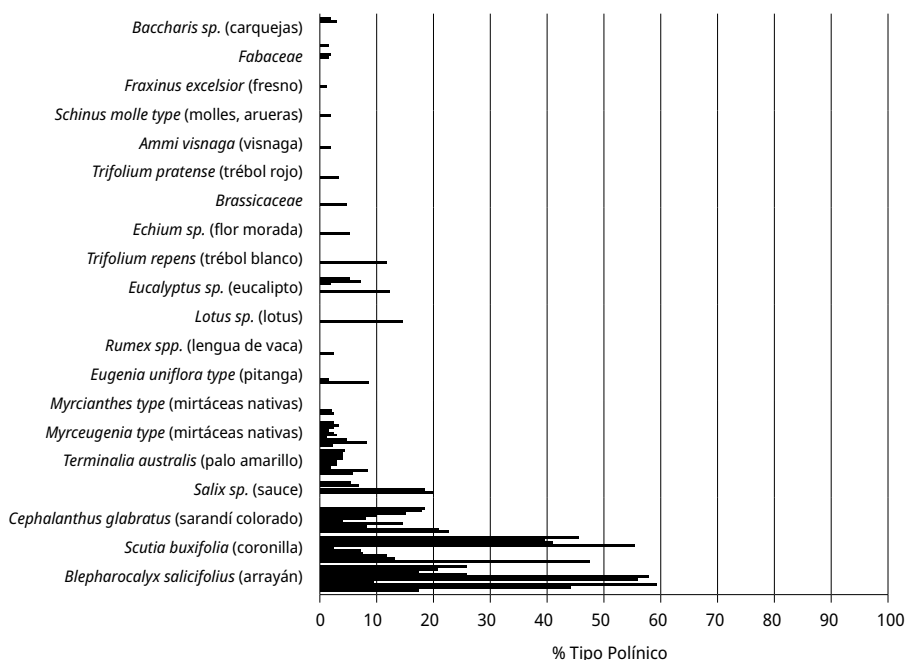


FIGURA 4. Ocurrencia de los tipos polínicos presentes en las mieles estudiadas.

CONCLUSIÓN

Los resultados obtenidos para los parámetros de humedad, hidroximetilfurfural (HMF) y acidez libre corresponden a valores normales para mieles, y permiten confirmar la calidad bromatológica de las muestras y el uso de buenas prácticas de manipulación en los procesos productivos y de extracción, de acuerdo con las normativas vigentes.

De la evaluación de los parámetros de color y conductividad eléctrica surge que podrían ser utilizados para caracterizar la miel de la región, y así contribuir a la diferenciación por su origen botánico y geográfico. Esto podría profundizarse con un estudio de contenido de minerales.

En cuanto a los parámetros de acidez libre y pH, se han determinado los rangos característicos para las mieles estudiadas, los cuales están directamente relacionados con la composición en ácidos orgánicos propios de los néctares originales.

Los espectros polínicos de las mieles estudiadas permiten asociarlas a la región de producción. En este estudio, un importante número de muestras resultaron ser monoflorales de especies nativas y las restantes están muy cerca de serlo. Esto evidencia que en la región se producen mieles monoflorales de flora nativa sin la implementación de ninguna estrategia específica; por lo tanto, mediante un adecuado manejo de la producción es posible influir en esta característica y optimizar su potencialidad.

Se considera importante avanzar en la definición de un protocolo que delimite geográficamente la región productiva, que plasme las prácticas productivas utilizadas en la región, y que permita documentar las buenas prácticas que se evidencian en las observaciones de este estudio. Por otra parte, este protocolo rescataría las metodologías que desarrollan los productores de la región adaptadas a las características del territorio. En el mismo sentido, se demuestra que es posible producir mieles monoflorales de especies nativas ajustando y

poniendo en práctica un protocolo sobre el manejo adecuado, tomando los recaudos para un óptimo aprovechamiento de las floraciones específicas y cosechando oportunamente para evitar la mezcla de néctares.

REFERENCIAS

- AOAC International, 1990a. *Official Methods of Analysis of AOAC International*. 15a ed. Gaithersburg: AOAC. Official Method 962.19, first action 1962 final action 1977
- AOAC International, 1990b. *Official Methods of Analysis of AOAC International*. 15a ed. Gaithersburg: AOAC. Official Method 969.38, first action 1969 final action
- AOAC International, 1990c. *Official Methods of Analysis of AOAC International*. 15a ed. Gaithersburg: AOAC. Official Method 980.23, first action 1980 final action 1983
- AOAC International, 1990d. *Official Methods of Analysis of AOAC International*. 15a ed. Gaithersburg: AOAC. Official Method 920.18, first action 1920 final action
- Daners, G. y Campá, P., 1996. Evidencia palinológica de miel monofloral de coronilla (*Scutia buxifolia*) en Uruguay. En: *Actas del V Congreso Ibero Latinoamericano de Apicultura, Mercedes, Uruguay*. Mercedes: [s.n.]. pp.171-173
- Daners, G. y Tellería, C., 1998. Native vs. introduced bee flora: a palynological survey of honeys from Uruguay. En: *Journal of Apicultural Research*, (37), pp.221-229
- Dustmann, J.H., 1993. Honey, quality and its control. En: *American Bee Journal*, 133(9), pp.648-651.
- Fallico, B., Arena, E., Verzera, A. y Zappalà, M., 2006. The European food legislation and its impact on honey sector. En: *Accreditation and Quality Assurance*, 11, pp.49-54. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00769-006-0128-6>
- Finola, M.S., Lasagno, M.C. y Marioli, J.M., 2007. Microbiological and chemical characterization of honeys from Central Argentina. En: *Food Chemistry*, 100(4), pp.1649-1653. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.12.046>
- International Honey Commission, 2009. *Harmonised methods of the International Honey Commission*. [s.l.]: IHC. Method 2, 2009.
- Karabagias, I.K., Louppis, A.P., Karaboumioto, S., Kontakos, S., Papastephanou, C. y Kontominas, M., 2017. Characterization and geographical discrimination of commercial Citrus spp. Honeys produced in different Mediterranean countries based on minerals, volatile compounds and physicochemical parameters, using chemometrics. En: *Food Chemistry*, (217), pp.445-455. DOI: [10.1016/j.foodchem.2016.08.124](https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.08.124)
- Karabagias, I.K., Maia, M., Karabagias, V.K., Gatzias, I. y Badeka, A.V., 2018. Characterization of Eucalyptus, chestnut and heather honeys from Portugal using multi-parameter analysis and chemo-calculus. En: *Foods* 7(12), 194. DOI: <https://doi.org/10.3390/foods7120194>
- Loveaux, J., Maurizio, A. y Vorwohl, G., 1978. Methods of melissopalynology. En: *Bee World*, (59), pp.139-157
- MERCOSUR, 1999. *MERCOSUR/GMC/RES N° 89/99: Reglamento Técnico MERCOSUR de Identidad y Calidad de la Miel*. XXXVI GMC - Montevideo, 18/XI/99 [En línea]. Montevideo: IMPO. [Consulta: 12 de octubre de 2021]. Disponible en: <https://www.imo.com.uy/bases/decretos-internacional/105-2001>

- Patrignani, M., Fagundez, G. A., Tananaki, Ch., Thrasylvoulou, A., Lupano C.E., 2018. Volatile compounds of Argentinean honeys: Correlation with floral and geographical origin. En: *Food Chemistry*, (246), pp.32-40. DOI: [10.1016/j.foodchem.2017.11.010](https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.11.010)
- Terrab, A., Recamales, A.F., Hernanz, D. y Heredia, F.J., 2004. Characterisation of Spanish thyme honey by their physicochemical characteristics and mineral contents. En: *Food Chemistry*, 88(4), pp.537-542. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2004.01.068>
- Uruguay. Ministerio de Ambiente, 2021. *Parque Nacional Esteros de Farrapos e Islas del Río Uruguay (Río Negro)* [En línea]. Montevideo: Ministerio de Ambiente. [Consulta: 12 de octubre de 2021]. Disponible en: <https://www.gub.uy/ministerio-ambiente/politicas-y-gestion/parque-nacional-esteros-farrapos-islas-del-rio-uruguay-rio-negro>
- Uruguay. Ministerio de Ganadería, Agricultura y Pesca, Miel Michele Merlet, Pajuelo Consultores Apícolas, Programa de Bienes Públicos Sectoriales para la Competitividad - ANDE y Comisión Honoraria para el Desarrollo Apícola, 2019. *Fortalecimiento de la capacidad exportadora del sector apícola del Uruguay a través del aseguramiento de la inocuidad y la incorporación de tecnología* [En línea]. Montevideo: MGAP. [Consulta: 12 de octubre de 2021]. Disponible en: http://portales.mgap.gub.uy/sites/default/files/191121_mieles_informe_de_mercado_g_pajuelo.pdf
- Uruguay. Ministerio de Turismo, 2020. *Descubrir los secretos de la exquisita miel berlinesa* [En línea]. Montevideo: Ministerio de Turismo. [Consulta: 12 de octubre de 2021]. Disponible en: <https://turismo.gub.uy/index.php/lugares-para-ir/region-litoral/pueblos/nuevo-berlin/item/858-recorrer-el-sendero-turistico-por-la-yeguada>

Antocianinas de la pitanga como fotosensibilizadores de celdas DSSC

Pitanga anthocyanins as sensitizers for DSSC

Antocianinas da pitanga como fotossensibilizadores de células DSSC

 **MICAELA GONZÁLEZ STEFFANO** (1)

 **ERIKA ÁLVAREZ** (1)

 **PAOLA SOSA** (1)

 **CAMILA VÁZQUEZ** (1)

 **MARÍA FERNANDA CERDÁ** (2)

(1) Laboratorio de Biomateriales, Instituto de Química Biológica, Facultad de Ciencias, Universidad de la República, Uruguay (julio-diciembre 2020).

(2) Laboratorio de Biomateriales, Instituto de Química Biológica, Facultad de Ciencias, Universidad de la República, Uruguay.

RECIBIDO: 31/5/2021 → APROBADO: 14/12/2021 ✉ fcierda@fcien.edu.uy

RESUMEN

Los pigmentos de origen natural siguen siendo de interés para su aplicación como sensibilizadores en celdas de tipo DSSC. En particular, los pigmentos provenientes de frutos o plantas autóctonas son interesantes si se considera su asequibilidad. En este trabajo, extractos purificados de antocianinas fueron obtenidos de frutos de la pitanga (*Eugenia Uniflora L.*) y caracterizados por espectroscopia visible y FTIR. Su estabilidad con la temperatura fue evaluada hasta los 85 °C. Estas antocianinas fueron mezcladas con distintas cantidades de Mg^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} a distintos pH de trabajo, encontrándose la relación óptima de complejación para cada sistema. Los sistemas fueron caracterizados también por medidas redox, obteniéndose un potencial de oxidación cercano a 1 V para todos los casos, lo cual confirma las características promisorias de los compuestos evaluados para su uso en celdas DSSC. La unión de las antocianinas y los complejos metálicos a TiO_2 fue confirmada por FTIR. Las celdas DSSC evaluadas mostraron valores máximos de eficiencia de conversión de un 0.24% para el caso de los complejos con cromo.

Palabras clave: plantas autóctonas, fotovoltaica, metales, electroquímica.

ABSTRACT

Pigments of natural origin continue to be of interest for their application as sensitizers in cells of the DSSC type. In particular, dyes from native fruits or plants are interesting considering their affordability. In this work, purified anthocyanin extracts were obtained from pitanga fruits (*Eugenia Uniflora L.*) and characterized by visible spectroscopy and FTIR, and the stability up to 85 °C evaluated. These anthocyanins were mixed with different amounts of Mg^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} at different working pH, finding the optimal complexation ratio for each system. The systems were also characterized by redox measurements, obtaining an oxidation potential close to 1 V for all cases, confirming the favorable characteristics of the compounds evaluated for their use in DSSC cells. FTIR confirmed the binding of anthocyanins and metal complexes to TiO_2 . The DSSC cells evaluated showed maximum conversion efficiency values of 0.24% in complexes with chromium.

Keywords: native plants, photovoltaic, metals, electrochemistry.

RESUMO

Os pigmentos de origem natural continuam sendo de interesse para sua aplicação como sensibilizador em células do tipo DSSC. Em particular, os pigmentos de frutas ou plantas nativas são interessantes considerando sua acessibilidade. Neste trabalho, extratos de antocianinas purificadas foram obtidos de frutos de pitanga (*Eugenia Uniflora L.*) e caracterizados por espectroscopia de visível e FTIR. Sua estabilidade com a temperatura foi avaliada até 85 °C. Essas antocianinas foram misturadas com diferentes quantidades de Mg^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} em diferentes pHs de trabalho, encontrando a razão de complexação ideal para cada sistema. Os sistemas também foram caracterizados por medidas redox, obtendo um potencial de oxidação próximo a 1 V para todos os casos, o que confirma as características promissoras dos compostos avaliados para seu uso em células DSSC. A ligação de antocianinas e complexos metálicos ao TiO_2 foi confirmada por FTIR. As células DSSC avaliadas apresentaram valores máximos de eficiência de conversão de 0,24% no caso dos complexos com cromo.

Palavras-chave: plantas nativas, fotovoltaico, metais, eletroquímica.

INTRODUCCIÓN

Desde sus primeros reportes en los años noventa, las celdas sensibilizadas con pigmentos (DSSC, por su sigla en inglés) han recibido un enorme interés. Miles de reportes en la literatura, sumados a su aplicación en edificios, han provocado su permanencia en el ámbito tanto académico como empresarial (O'Regan, et al., 1991; Bisquert, et al., 2004; Gao, et al., 2008; Chen, et al., 2009; Yella, et al., 2011; Yum, et al., 2012; Grätzel y Zakeeruddin, 2013; Devadiga, et al., 2021; Muñoz-García, et al., 2021). Sus eficiencias de conversión de energía han ido en aumento, alcanzando en la actualidad valores del 34% bajo condiciones de radiación ambiente de 1000 lux (Zhang, et al., 2021).

En ese contexto, el uso de pigmentos de origen natural no ha perdido interés. Ligado a su bajo costo y facilidad de obtención, la exploración de recursos naturales para su uso como sensibilizantes sigue siendo reportada (Golshan, et al., 2021; Orona-Navar, et al., 2021; Sowmya, et al., 2021; Yahya, et al., 2021).

Una celda DSSC basa su funcionamiento en una correcta sincronización energética entre sus componentes (O'Regan, et al., 1991). El pigmento depositado en el fotoánodo cumple un rol fundamental ya que es el responsable de la captación de la luz solar para convertirla en flujo de electrones. Al incidir la luz sobre la celda, el pigmento genera electrones que son transferidos al semiconductor de TiO_2 sobre el que está depositado, alcanzando luego el vidrio conductor (de FTO, *fluorine doped tin oxide*) que soporta el fotoánodo. Estos electrones se dirigen luego al cátodo de platino también depositado sobre una placa de vidrio FTO. Entre ambos electrodos se coloca un electrolito con una cupla redox, en general la de I^-/I_3^- , que cumple la función de regenerar el pigmento que ha perdido electrones. De esta manera, el pigmento vuelve a estar en condiciones de comenzar el ciclo nuevamente al incidir luz. Por esta razón, el potencial redox del pigmento debe ser tal que permita entregar sus electrones al TiO_2 , y luego recibirlos de la cupla redox para ser regenerado.

Muchos compuestos disponibles en la naturaleza han sido evaluados para su uso en DSSC, siendo las antocianinas las que permiten mejores rendimientos de conversión (Zhou, 2011; Narayan, 2012). Las antocianinas tienen las características necesarias para ser usadas como sensibilizantes ya que: i) pueden establecer enlaces con el TiO_2 a través de sus grupos $-\text{OH}$, ii) su potencial redox es adecuado, iii) tienen altos valores de absorptividad en el rango visible del espectro, iv) presentan muy bajos valores de fluorescencia y v) tienen buena estabilidad con la temperatura (Yañuk, et al., 2020; Marizcurrena, et al., 2021).

En trabajos previos hemos explorado la aplicación de las antocianinas de la flor del ceibo, alcanzando eficiencias del 0.7% en las mejores condiciones para su aplicación, o sea, bajo condiciones estándar de iluminación (1 sun o 100 mW cm^{-2} , 1.5 AM). En esta flor, el compuesto mayoritario es la cianidina-3-glucósido, que presenta dos grupos $-\text{OH}$ disponibles en el anillo B (en las posiciones R1 y R2), los cuales posibilitan la unión al semiconductor (Cerdá, et al., 2014; Enciso, et al., 2017).

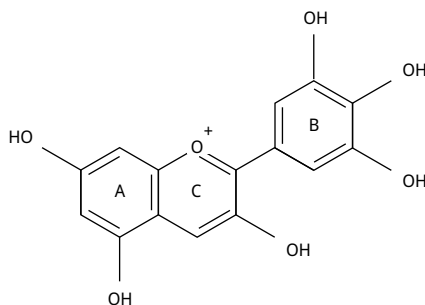


FIGURA 1. Estructura química de la delfinidina.

En el presente trabajo se reporta una completa evaluación de las antocianinas provenientes del fruto de la pitanga para su posible uso en celdas DSSC. En estos frutos, el compuesto mayoritario contiene delfinidina-3-glucósido, con tres sustituyentes $-\text{OH}$ en el anillo B, como se muestra en la Figura 1 (Einbond, et al., 2004; Schmidt, et al., 2019). Las antocianinas de la pitanga tienen entonces suficientes grupos capaces de coordinarse al semiconductor y al mismo tiempo a otros metales. Se explora además la posibilidad de unión a metales como Mg^{2+} , Cu^{2+} y Cr^{3+} para evaluar su comportamiento como posibles sensibilizantes en celdas DSSC, y como forma de contribuir a una mayor estabilidad de las antocianinas frente a su degradación.

MATERIALES Y MÉTODOS

Extracción y purificación de los pigmentos

La extracción de las antocianinas se hizo a partir de frutos congelados del pitanguero. Para esto se ensayaron dos opciones: agregado de nitrógeno líquido para obtención de un sólido pulverizado en mortero, y trabajo a partir del fruto descongelado. En ambos casos se probó la extracción con etanol o con agua. Los residuos sólidos fueron eliminados por centrifugación.

En el caso de la extracción con etanol, el sobrenadante fue purificado con cromatografía en columna C18 (Sep-Pak®, tamaño partícula 55-105 μm), usando una mezcla de metanol y acetonitrilo como fase móvil (proporción 70/30).

Caracterización por espectroscopia visible y medidas de estabilidad con la temperatura

Los espectros fueron realizados usando un equipo Jena Specord 200 Plus, en el rango 350 a 700 nm.

La concentración de antocianinas, tomando la delfinidina-3-glucósido como mayoritaria, pudo calcularse usando el coeficiente de absorción molar reportado de 23700 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ para medio etanol acidificado, o de 26900 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ en medio metanol acidificado (De Araújo, et al., 2014; Mozetic, et al., 2002; Giusti, et al., 1999).

Las muestras purificadas fueron evaluadas en el rango de temperatura entre 30 y 85 °C siguiendo el valor de absorbancia de su máximo.

Complejación con metales

La solución de antocianinas obtenida por purificación con columna C18, de concentración conocida, fue mezclada con distintas relaciones molares de metales (Mg^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+}). El rango de fracciones molares evaluado varió entre la relación 0.6 a 1 y la relación 12 a 1 (metal a antocianinas). Se usaron sales con calidad ppa ($\text{CrCl}_3 \times 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \times 5 \text{H}_2\text{O}$, MgCl_2).

Se estudiaron además los sistemas a tres pH diferentes: 2, 4 y 7. Para cada sistema metal-antocianina y pH, se encontró la relación óptima de complejación por espectrofotometría visible.

Caracterización por FTIR

Los estudios de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) se hicieron utilizando un equipo Shimadzu IRPrestige 21, con pastillas de KBr al 1%.

Se analizaron las señales de las antocianinas puras y de los complejos metálicos preparados con los datos óptimos de la sección anterior, tanto libres como luego de unirse al TiO_2 . Para permitir el establecimiento de enlaces con el semiconductor, la solución de pigmentos fue colocada sobre el semiconductor, dejando el sistema en reposo durante un día. De esta forma, siguiendo el mismo procedimiento que el usado para sensibilizar el electrodo de la celda DSSC, se buscó verificar la unión entre el pigmento y el TiO_2 a través de cambios en sus señales características. El espectro del TiO_2 desnudo fue evaluado también.

Caracterización redox

El comportamiento redox de las antocianinas purificadas y los metales formados fue evaluado por medidas de voltamperometría cíclica, usando un equipo DropSens μ Stat400. El electrodo de trabajo fue de Au-pc, al igual que el auxiliar, con un electrodo de pseudo referencia de Ag ($E = 0.008 \text{ V vs ENH}$). El ENH (electrodo normal de hidrógeno) representa el 0 de la escala de potenciales, y está compuesto por un alambre de Pt inmerso en una solución 1 M en H^+ y que contiene $\text{H}_2(\text{g})$ a presión de 1 atm.

La velocidad de barrido de potenciales estuvo en el rango 0.01 a 0.5 Vs^{-1} . Las medidas se realizaron usando una mezcla 50:50 en etanol y NaClO_4 0.1 M en agua MilliQ.

Armado y evaluación de celdas DSSC

Por último, se armaron celdas usando las antocianinas extraídas como sensibilizadores, usando electrodos de FTO/ TiO_2 (DYESOL, $0,7 \text{ cm}^2$) y FTO/Pt (SOLARONIX) con electrolito 50 mM yoduro/tri yoduro en acetonitrilo (SOLARONIX). Las curvas I-V fueron medidas con un equipo CHI 604E, en condiciones de oscuridad y bajo irradiación, usando un simulador solar ABET (1 sun o 100 mW cm^{-2} , 1.5 AM).

También se armaron celdas en idénticas condiciones, usando complejos de Cr (III) formados en medio etanol, usando una relación molar 8 a 1 con respecto a la concentración de antocianinas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Espectroscopia visible

Los extractos realizados con etanol mostraron un mejor rendimiento de extracción en comparación a los hechos usando agua. Ambos extractos mostraban la presencia de clorofila, por lo que se procedió a su eliminación usando columnas descartables de fase reversa C18.

En este caso, y como se muestra en la Figura 2, la ausencia de clorofila luego del pasaje por la columna se verificó por la desaparición del pico de absorbancia en aproximadamente 450 nm. Luego de esto, el espectro visible del compuesto puro mostró un único pico en los 537 nm.

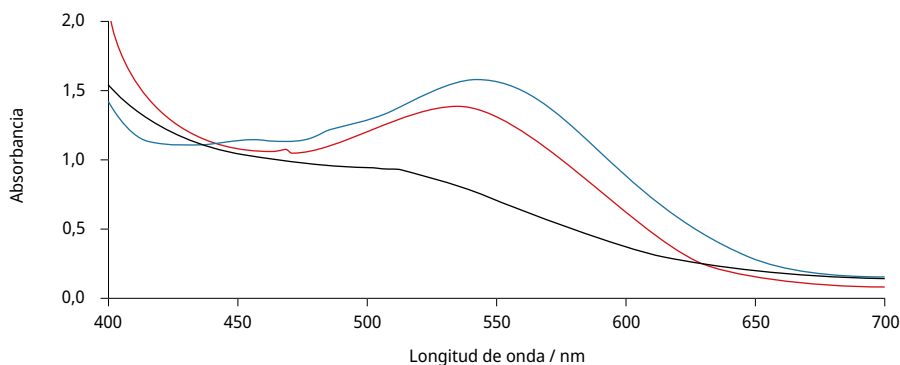


FIGURA 2. Espectros de absorción para extractos del fruto de la pitanga en agua (línea negra) y para extracto en etanol luego de purificación usando columna C18 (línea roja).

Una vez obtenido el extracto puro, se procedió a la evaluación de su estabilidad térmica estudiando el comportamiento de su máximo de absorbancia en el rango entre 30 y 85 °C. Dentro de una oscilación atribuible a variaciones en las medidas experimentales, se obtuvieron valores de absorbancia similares a las temperaturas extremas del rango de medida. Los resultados experimentales no mostraron una disminución en el valor de la absorbancia a 537 nm, mostrando una excelente estabilidad respecto a su degradación por efecto de la temperatura, requisito fundamental para su aplicación en celdas solares.

Mezclas antocianinas-metales

Para encontrar la relación óptima, se siguió la evolución de los valores de los máximos de absorbancia de los espectros registrados a un valor de pH determinado. A la solución de antocianinas de concentración conocida se le agregaron distintas relaciones molares de metal. Luego de mezclarse, se observaron los cambios en el espectro visible. Por efecto de la complejación, se vio por un lado una disminución del valor de absorbancia en el máximo para la antocianina libre, acompañado de la aparición de un nuevo pico a absorbancias diferentes (en algunos sistemas mayores a 600 nm) correspondiente al complejo metálico formado. Por último, cuando la cantidad de metal estaba en exceso respecto a la necesaria estequiométricamente para formar el complejo, y en el caso de provenir de sales coloreadas como para Cu^{2+} y el Cr^{3+} , pudo verse la aparición de un tercer pico de absorbancia. Por esta razón, el análisis de las componentes espectrales se llevó adelante por deconvolución gráfica, utilizando Origin Pro, como se muestra en el ejemplo de la Figura 3. El ajuste seguido fue el de multi-picos Gaussianos.

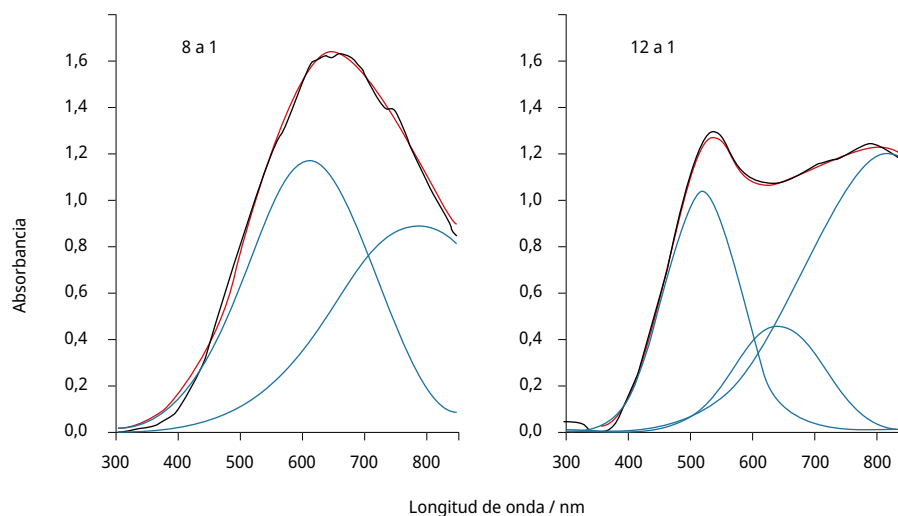


FIGURA 3. Análisis por deconvolución gráfica (línea roja, suma de las componentes) de los espectros de absorbancia obtenidos (línea negra) para el sistema Cu^{2+} /antocianinas, pH = 7, para una relación molar metal a antocianinas 8 a 1 (izquierda) y 12 a 1 (derecha). Se observan tres componentes (color azul): a 550 (antocianinas libres), 650 (complejo Cu-antocianinas) y 800 nm (ion Cu^{++} libre).

Las distintas especies presentaron los siguientes valores máximos de absorbancia en el visible a pH = 7:

Para el sistema Cu/AT: 550 nm (AT libres), 650 nm (complejo), 800 nm (Cu²⁺ libre).

Para el sistema Mg/AT: 550 nm (AT libres), 540 nm (complejo).

Para el sistema Cr/AT: 550 nm (AT libres), 670 nm (complejo), 820 nm (Cr³⁺ libre).

Como puede observarse, la forma del espectro y la posición e intensidad de los máximos de absorbancia registrados cambiaron de acuerdo con la cantidad relativa de las especies presentes en la solución para esa relación molar metal a antocianinas (AT).

Con respecto a las tres especies detectadas por deconvolución, solo los valores de absorbancia del pico correspondiente al complejo Metal-AT siguieron una tendencia. En la mayoría de los casos analizados se alcanzó un valor máximo en el punto óptimo de relaciones molares (siguiendo el comportamiento del pico de absorbancia para los complejos metálicos), para luego disminuir la absorbancia en presencia de un exceso de metal agregado. En algunos sistemas ese valor de absorbancia aumentó hasta alcanzar un valor constante, coincidiendo con el punto en que la cantidad relativa de metal a antocianinas fue el óptimo para la formación del complejo metálico.

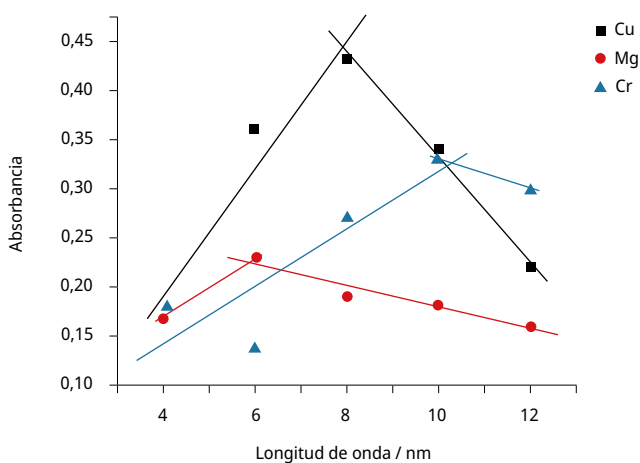


FIGURA 4. Gráfico de los valores máximos de absorbancia correspondientes a las especies complejas formadas a partir del agregado de distintas proporciones molares metal a ligando obtenidos por deconvolución gráfica, a pH = 7, para los sistemas de los tres metales evaluados.

La Figura 4 muestra un ejemplo de los análisis realizados, en este caso para los sistemas metal-antocianinas a pH = 7. Los datos graficados son los correspondientes a los máximos de los complejos formados (540, 650 y 670 nm, según el caso), provenientes de los valores obtenidos a partir de la deconvolución gráfica de los diferentes espectros registrados. Como puede verse, las tendencias claramente indican una relación molar óptima de complejación, dato que fue utilizado para las medidas de caracterización realizados por las demás técnicas presentadas en este trabajo. Si bien las condiciones de trabajo no son estrictamente las necesarias para aplicar el método de Job, nuestro análisis se basó en esta metodología (Renny, et al., 2013). Las relaciones molares óptimas de complejación encontradas se muestran en la Tabla 1.

TABLA 1. Relaciones molares óptimas de complejación encontradas a partir de la aplicación del método de Job a los diversos sistemas. Datos obtenidos por método gráfico a partir de la deconvolución (ver además figuras 2 y 3).

metal	Relación molar óptima	pH
Cr ³⁺	6:1	2
	8:1	4
	10:1	7
Cu ²⁺	4:1	2
	12:1	4
	8:1	7
Mg ²⁺	4:1	2
	6:1	4
	6:1	7

Análisis por FTIR

Con esta técnica se analizaron distintas muestras: por una parte, se evaluaron tanto las antocianinas libres como el semiconductor de TiO₂ puro con la finalidad de conocer sus señales aisladas. Luego, las señales para los compuestos unidos al TiO₂, como forma de verificar el fijado (por establecimiento de enlaces estables) a este sustrato fundamental del electrodo en una DSSC. También se evaluaron las señales de los complejos metálicos con antocianinas unidos al TiO₂. En este caso, se prepararon solo las especies mediante el agregado de metal a antocianinas en su relación óptima a pH = 4 (Figuras 5 y 6).

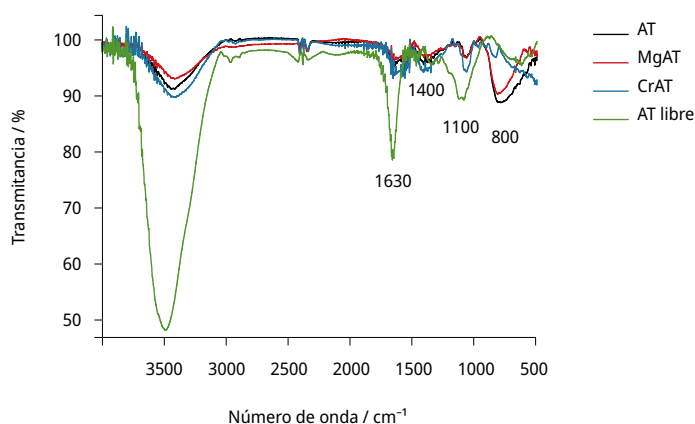


FIGURA 5. Espectros FTIRs obtenidos para pastillas de KBr al 1% preparadas con: antocianinas (AT) libres (línea verde), antocianinas luego de su unión al TiO₂ (línea negra), y con los complejos antocianina-metal depositados sobre TiO₂ (línea roja para el caso del

complejo formado a la proporción óptima de Mg^{2+} ; línea azul para el complejo formado a la proporción óptima de Cr^{3+}).

Para las antocianinas libres en solución, se verificó la presencia de señales provenientes de sus principales grupos funcionales: alcoholes y fenoles, con bandas en la región de los $3350-3500\text{ cm}^{-1}$ y grupos aromáticos en la región de los $1500-1650\text{ cm}^{-1}$ (Pavia, et al., 2001).

Por otra parte, en el caso de las antocianinas unidas al TiO_2 , se registró la presencia de nuevas señales alrededor de los 800 cm^{-1} con respecto a las presentes en las antocianinas libres en solución, y se modificaron las señales en la región de los $1500-1650\text{ cm}^{-1}$. En particular, la señal única en 1630 cm^{-1} , presente para las AT libres provenientes de una solución llevada a sequedad, se separó en dos señales en 1640 y 1550 cm^{-1} , mostrando que la formación de enlaces tanto con los metales como con el TiO_2 afectó la resonancia de los enlaces en los grupos aromáticos. Se observó también un notorio cambio en la relación entre las intensidades de las bandas a 1065 cm^{-1} y 1400 cm^{-1} al unirse las AT al semiconductor o a los metales utilizados.

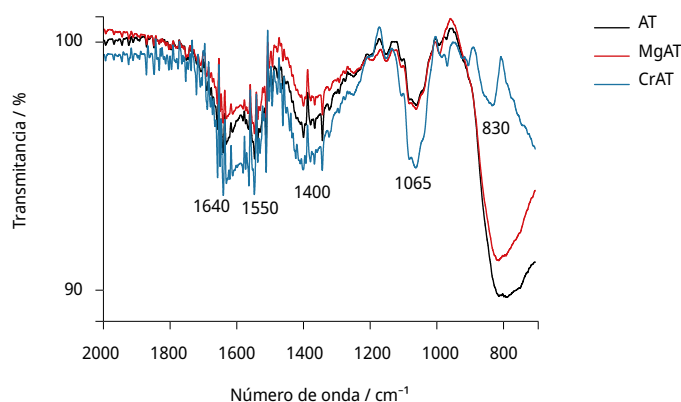


FIGURA 6. Ampliación de la zona donde ocurrieron los cambios más importantes en los espectros FTIRs obtenidos para pastillas de KBr al 1% preparadas con: antocianinas luego de su unión al TiO_2 (línea negra), y con los complejos antocianina-metal depositados sobre TiO_2 (línea roja para el caso del complejo formado a la proporción óptima de Mg^{2+} ; línea azul para el complejo formado a la proporción óptima de Cr^{3+}).

En cuanto a los sistemas Cr-antocianina y Mg-antocianina, en ambos casos se confirmó la formación del complejo y la unión del mismo al TiO_2 . El análisis de las muestras, luego de ser depositadas sobre el semiconductor, mostró la presencia de las bandas características de las antocianinas y de los complejos, confirmando el establecimiento de enlaces de los complejos metálicos con el mismo (Figura 6). Por otra parte, y como se discutiera para el caso de la figura 5, las señales en la zona de los 800 cm^{-1} aparecieron solo para el caso de las especies unidas al TiO_2 , estando ausentes en las registradas a partir de las AT provenientes de la solución. Pero, además, algunas bandas mostraron diferencias entre las presentes en el caso de las antocianinas y en el de los complejos unidos al TiO_2 . En el caso de los complejos, los cambios fueron mayores para los compuestos que contienen cromo. Si se comparan

los sistemas conteniendo metales con las medidas de las antocianinas enlazadas al TiO_2 , se observó un notorio cambio en la relación de la banda en el rango $800\text{-}830\text{ cm}^{-1}$ con la de 1065 cm^{-1} . Este cambio fue especialmente evidente para el caso del complejo con cromo, donde la relación de intensidades se invirtió comparada con la del sistema AT-TiO_2 y del complejo con magnesio depositado sobre TiO_2 . Además, la señal de 800 cm^{-1} se corrió a 830 cm^{-1} para el complejo de cromo y a 810 cm^{-1} en el caso del complejo de magnesio.

Análisis del comportamiento redox

Por último, se procedió a la caracterización electroquímica por voltamperometría cíclica, usando electrodos serigrafiados de oro. Se estudiaron las señales tanto para antocianinas libres como para las unidas a los metales en sus condiciones óptimas.

Las medidas se realizaron a diferentes velocidades de barrido de potencial v , de forma de evaluar si los procesos de intercambio de electrones implican adsorción o difusión sobre el electrodo.

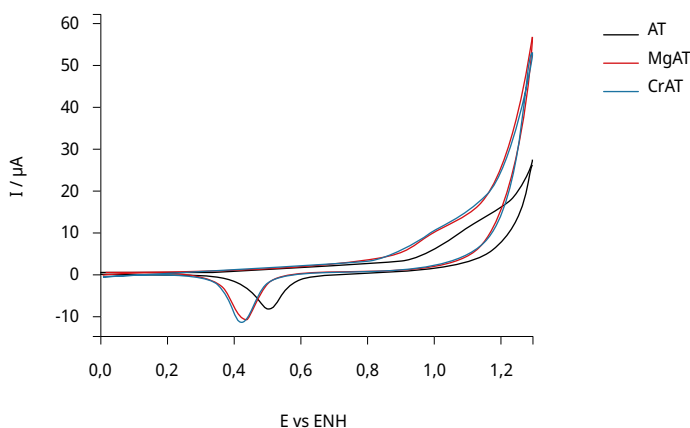


FIGURA 7. Perfiles voltamperométricos para electrodo serigrafiado de Au-pc en soluciones de soporte 50:50 de etanol en NaClO_4 0.1 M en agua, conteniendo antocianinas libres (línea negra), complejos cromo-antocianinas (línea azul) y complejos magnesio-antocianinas (línea rosa), a $v = 10\text{ mV/s}$.

Como se observa en la Figura 7, el perfil obtenido para el caso de antocianinas libres muestra la presencia de un pico catódico bien definido en $E = 0.50\text{ V}$, mientras que el anódico (a 1.15 V) es más difícil de determinar, especialmente a velocidades altas. Ambas contribuciones se desplazan hacia valores más negativos de potencial y alcanzan valores mayores de intensidad a velocidades mayores de barrido. Tanto para el pico catódico como para el anódico, el comportamiento es lineal entre la intensidad y la $v^{1/2}$, indicando la existencia de procesos que involucran difusión de las especies electroactivas desde o hacia la superficie del electrodo de oro (Cerdá, et al., 2002).

En el caso de los complejos de Cr^{3+} y Mg^{2+} , el comportamiento observado es muy similar. Ambos compuestos muestran valores de potenciales de oxidación levemente inferiores al caso

de las antocianinas libres, con un Eanódico de 1.08 V. El pico catódico también se desplaza a E menores, presentándose en ambos casos a 0.43 V. Estos cambios en el comportamiento redox son muy pequeños, por lo que no se prevé que puedan afectar el funcionamiento de la celda DSSC.

Siguiendo un análisis más profundo, para el caso de los complejos de Mg^{2+} se observa un comportamiento similar al de las antocianinas, donde las especies formadas difunden desde o hacia la superficie electródica para intercambiar electrones. Para los complejos de Cr^{3+} se observa un comportamiento de adsorción en ambos procesos redox, sugerido por un ajuste de las intensidades de picos anódicos y catódicos con la velocidad de barrido de potenciales.

Evaluación de las celdas armadas

Las celdas sensibilizadas con antocianinas puras, así como del complejo formado con cromo en medio etanol, fueron evaluadas usando simulador solar. Para ello se utilizó una concentración conocida de la solución de antocianinas de $1.8E-4$ M determinada a partir de su espectro de absorbancia, y una de Cr^{3+} ocho veces mayor (Figura 8). Para el armado de las celdas, se eligió realizar la complejación en medio alcohólico —y no en uno de los buffers acuosos— para permitir una mejor comparación con las celdas armadas en idénticas condiciones.

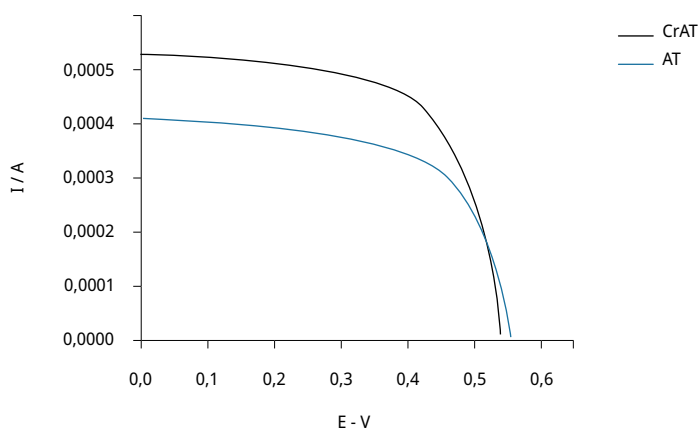


FIGURA 8. Perfiles de intensidad de corriente vs potencial para celdas sensibilizadas con antocianinas purificadas en concentración $1.8E-4$ M (línea roja) y para el complejo formado a partir de la mezcla de Cr (III) y antocianinas en relación molar 8 a 1 en medio etanol (línea negra). Medidas bajo radiación de 100 mW cm^{-2} , tamaño de la celda 0.7 cm^2 .

Se eligió trabajar exclusivamente con el sistema Cr-antocianinas por ser el que mostró los cambios más notorios al ser evaluado espectroscópicamente, y donde las interacciones entre el complejo y el TiO_2 pudieron ser más claramente determinadas. Por otra parte, y desde el punto de vista redox, es equivalente al sistema con Mg.

Los parámetros más importantes medidos se muestran en la Tabla 2.

TABLA 2. Principales parámetros determinados para celda DSSC a partir de su evaluación mediante las curvas de I vs E.

	Antocianinas libres	Cr/antocianinas
Voc (voltaje en circuito abierto)	0.55 V	0.535 V
Vmax (voltaje en el punto de máxima potencia)	0.45 V	0.45 V
Isc (intensidad de cortocircuito)	4 E-4 A	5 E-4 A
Imax (intensidad en el punto de máxima potencia)	3.0 E-4 A	3.8 E-4 A
FF (factor de llenado)	0.61	0.64
η (eficiencia)	0.19%	0.24%

Las celdas muestran un adecuado voltaje en circuito abierto, con valores del orden de los reportados para antocianinas en esas condiciones. Los valores de FF y de eficiencia también están en línea con los reportados para antocianinas (Zhou, et al., 2011; Enciso, et al., 2017).

El aumento de la eficiencia medida para el caso de los complejos con cromo muestra la posibilidad del uso de sistemas basados en estos compuestos, donde las antocianinas podrían además ver afectada su estabilidad por la unión al metal. El aumento de la eficiencia podría explicarse por una combinación de varios factores, como ser un aumento en el coeficiente de absorptividad molar para el caso del complejo metálico, una mejor capacidad de interacción con la superficie del electrodo de dióxido de titanio debido a cambios conformacionales en los anillos del ion flavilio luego de la unión al metal, y cambios en los potenciales redox que permiten una mejor transferencia de electrones con las otras especies presentes en una celda DSSC: el propio TiO₂ y la cupla yoduro/tri yoduro.

Las antocianinas participan de equilibrios que involucran al catión O⁺ oxonio, sobre el que puede ubicarse una carga positiva a consecuencia de equilibrios de ruptura y formación de enlaces. La complejación con metales tiene consecuencias directas sobre esto, impidiendo la aparición de estas estructuras resonantes en equilibrio (Takeda, 2006; Sinela, et al., 2017; Tarone, et al., 2020).

En resumen, la interacción entre las antocianinas evaluadas y los metales implica la formación de especies que provocan un aumento de la eficiencia de conversión energética al ser usada como sensibilizantes, muy probablemente ligado a una mejor capacidad de absorción de la luz incidente, entre otros factores. Pero, además, estas especies complejas implican un aumento de la estabilidad respecto a las antocianinas aisladas, con implicancias interesantes a evaluar en su uso en celdas DSSC.

CONCLUSIONES

Las antocianinas provenientes del fruto de la pitanga (en su mayoría del finidina-3-glucósido) pueden ser extraídas fácilmente con etanol y purificadas por columna C18. Muestran además una adecuada estabilidad térmica hasta los 85 °C. Pueden complejarse con metales como cobre, magnesio y cromo, en proporciones molares que dependen del pH de trabajo. Desde el punto de vista redox, tanto las antocianinas libres como las unidas al metal muestran un

potencial de oxidación cercano a 1 V. La unión al TiO₂ es demostrada por la aparición de enlaces entre las antocianinas y el semiconductor, detectables por FTIR. Por esta técnica se confirma además la complejación con los metales, y la unión de dichos complejos al semiconductor, con señales más claras en el caso de los compuestos con cromo, en línea con la mayor cantidad relativa de este metal necesaria para la formación de especies estables con el ligando antocianina.

Todas estas características las confirman en su potencial uso como sensibilizantes para celdas fotovoltaicas del tipo DSSC. Este comportamiento fue confirmado por el armado de celdas que mostraron una eficiencia de conversión cercana al 0.2%.

AGRADECIMIENTOS

Las autoras desean agradecer al Programa PAIE-CSIC por el apoyo financiero recibido. MFC es investigadora del PEDECIBA y de la ANII.

REFERENCIAS

- Bisquert, J., Cahen, D., Hodes, G., Rühle, S. y Zaban, A., 2004. Physical chemical principles of photovoltaic conversion with nanoparticulate mesoporous dye-sensitized solar cells. En: *J. Phys. Chem. B.*, 108(24), pp.8106-8118. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp0359283>
- Cerdá, M.F. y Enciso, P., 2014. Caracterización de las antocianinas de la flor de ceibo como sensibilizadores naturales para su uso en celdas fotovoltaicas. En: *INNOTECH*, 9, pp.91-96. DOI: <https://doi.org/10.26461/09.12>
- Cerdá, M.F., Méndez, E., Malacrida, L., Zinola, C.F., Melián, C., Martins, M.E., Castro Luna, A.M. y Kremer, C., 2002. Redox behavior of Re(V)-amino acid containing complexes. En: *J. Colloid Interf. Sci.*, 249(2), pp.366-371. DOI: <https://doi.org/10.1006/jcis.2002.8228>
- Chen, C.Y., Wang, M.K., Li, J.Y., Pootrakulchote, N., Alibabaei, L., Ngoc-le, C.H., Decoppet, J.D., Tsai, J.H., Grätzel, C., Wu, C.G., Zakeeruddin, S.M. y Grätzel, M., 2009. Highly efficient light-harvesting Ruthenium sensitizer for thin-film dye-sensitized solar cells. En: *ACS Nano*, 3(10), pp.3103-3109. DOI: <https://doi.org/10.1021/nn900756s>
- De Araújo Santiago, MC.P., Senna Gouvêa, AC.M., de Oliveira Godoy, R.L., Galhardo Borguini, R., Pacheco, S., Nogueira R.I., de Mattos do Nascimento, L. y Pereira Freitas, S., 2014. Analytical standards production for the analysis of pomegranate anthocyanins by HPLC. En: *Braz. J. Food Technol.*, 17(1), pp.51-57. DOI: <https://doi.org/10.1590/bjft.2014.008>
- Devadiga, D., Selvakumar, M., Shetty, P. y Santosh, M.S., 2021. Dye-sensitized solar cell for indoor applications: a mini-review. En: *J. Elec. Materi.*, 50, pp.3187-3206. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11664-021-08854-3>
- Einbond, L.S., Reynertson, K.A., DongLuo, X., Basile, M.J. y Knelly, E.J., 2004. Anthocyanin antioxidants from edible fruits. En: *Food Chemistry*, 84(1), pp.23-28. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(03\)00162-6](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(03)00162-6)
- Enciso, P., Decoppet, J.D., Grätzel, M., Wörner, M., Cabrerizo, F.M., Cerdá, M.F., 2017. A cockspur for the DSS cells: Erythrina crista-galli sensitizers. En: *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectros.*, 176, pp.91-98. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.01.002>

- Gao, F., Wang, Y., Shi, D., Zhang, J., Wang, M.K., Jing, X.Y., Humphry-Baker, R., Wang, P., Zakeeruddin, S.M. y Grätzel, M., 2008. Enhance the optical absorptivity of nanocrystalline TiO₂ film with high molar extinction coefficient Ruthenium sensitizers for high performance dye-sensitized solar cells. En: *J. Am. Chem. Soc.*, 130(32), pp.10720-10728. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja801942j>
- Giusti, M.M., Rodríguez-Saona, L.E. y Wrolstad, R.E., 1999. Molar absorptivity and color characteristics of acylated and non-acylated pelargonidin-based anthocyanins. En: *J Agric Food Chem.*, 47(11), pp.4631-7. DOI: <https://doi.org/10.1021/jf981271k>
- Grätzel, C. y Zakeeruddin, S.M., 2013. Recent trends in mesoscopic solar cells based on molecular and nanopigment light harvesters. En: *Mater. Today.*, 16(1-2), pp.11-18. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2013.01.020>
- Golshan, M., Osfouri, S., Azin, R., Jalali, T. y Moheimani, N.R., 2021. Co-sensitization of natural and low-cost dyes for efficient panchromatic light-harvesting using dye-sensitized solar cells. En: *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 417, 113345. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2021.113345>
- Marizcurrena, J.J., Castro-Sowinski, S. y Cerdá M.F., 2021. Improving the performance of dye-sensitized solar cells using nanoparticles and a dye produced by an Antarctic bacterium. En: *Environmental Sustainability*, 4, pp.711-721. DOI: <https://doi.org/10.1007/s42398-021-00168-8>
- Mozetic, B., Trebse, P. y Hribar, J., 2002. Determination and Quantitation of Anthocyanins and Hydroxycinnamic Acids in Different Cultivars of Sweet Cherries (*Prunus avium* L.) from Nova Gorica Region (Slovenia). En: *Food Technol. Biotechnol.*, 40(3), pp.207-212.
- Muñoz-García, A.B., Benesperí, I., Boschloo, G., Concepcion, J.J., Delcamp, J.H., Gibson, E.A., Meyer, G.J., Pavone, M., Pettersson, H., Hagfeldt, A. y Freitag, M., 2021. Dye-sensitized solar cells strike back. En: *Chem. Soc. Rev.*, 50, pp.12450-12550. DOI: <https://doi.org/10.1039/D0CS01336F>
- Narayan, M.R., 2012. Review: dye sensitized solar cells based on natural photosensitizers. En: *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 16(1), pp.208-215. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.07.148>
- O'Regan, B. y Grätzel, M., 1991. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. En: *Nature*, 353, pp.737-740. DOI: <https://doi.org/10.1038/353737a0>
- Orona-Navar, A., Aguilar-Hernández, I., Nigam, K.D.P., Cerdán-Pasarán, A. y Ornelas-Soto, N., 2021. Alternative sources of natural pigments for dye-sensitized solar cells: algae, cyanobacteria, bacteria, archaea and fungi. En: *J. Biotechnol.*, 332, pp.29-53. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2021.03.013>
- Pavia, D.L., Lampman, G.M., y Kriz, G.S., eds., 2001. *Introduction to spectroscopy*. Boston: Thomson Learning Inc. ISBN: 0-03-031961-7.
- Renny, J.S., Tomasevich, L.L., Tallmadge, E.H. y Collum, D.B., 2013. Method of continuous variations: applications of job plots to the study of molecular associations in organometallic chemistry. En: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 52(46), pp.11998-12013. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.201304157>
- Schmidt, H.O., Rockett, F.C., Pagno, C.H., Possa, J., Assis, R.Q., de Oliveira, V.R., da Silva, V.L., Flôres, S.H. y Rios, A.O., 2019. Vitamin and bioactive compound diversity of seven fruit species from south Brazil. En: *J. Sci. Food Agric.*, 99(7), pp.3307-3317. DOI: [10.1002/jsfa.9544](https://doi.org/10.1002/jsfa.9544)

- Sinela, A., Rawat, N., Mertz, C., Achir, N., Fulcrand, H. y Dornier, M., 2017. Anthocyanins degradation during storage of Hibiscus sabdariffa extract and evolution of its degradation products. En: *Food Chem.*, 214, pp.234-241.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.07.071>
- Sowmya, S., Prakash, P., Ruba, N., Prabu, A.N., Janarthanan, B., Reddy, V.R.M. y Hegazy, H.H., 2021. Fabrication of natural dye-sensitized solar cells with bulk TiO₂ instead of nano-sized. En: *Optik.*, 242, 166205. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.166205>
- Takeda, K., 2006. Blue metal complex pigments involved in blue flower color. En: *Proc. Jpn. Acad. Ser. B Phys. Biol.*, 82(4), pp.142-54. DOI: 10.2183/pjab.82.142
- Tarone, A.G., Cazarin, C.B.B. y Marostica Junior, M.R., 2020. Anthocyanins: new techniques and challenges in microencapsulation. En: *Food Research Int.*, 133, 109092.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.109092>
- Yahya, M., Bouziani, A., Ocak, C., Seferoğlu, Z. y Sillanpää, M., 2021. Organic/metal-organic photosensitizers for dye-sensitized solar cells (DSSC): Recent developments, new trends, and future perceptions. En: *Dyes and Pigments*, 192, 109227.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2021.109227>
- Yaňuk, J.G., Cabrerizo, F.M., Dellatorre, F.G. y Cerdá, M F, 2020. Photosensitizing role of R-phycoerythrin red protein and b-carboline alkaloids in Dye Sensitized Solar Cell. Electrochemical and spectroscopic characterization. En: *Energy Reports*, 6(4), pp.25-36.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2019.10.045>
- Yella, A., Lee, H.W., Tsao, H.N., Yi, Ch., Chandiran, A.K., Nazeeruddin, M.K., Diao, E.W., Yeh, Ch.Y., Zakeeruddin, S.M. y Grätzel, M., 2011. Porphyrin-sensitized solar cells with Cobalt (II/III)-based redox electrolyte exceed 12 percent efficiency. En: *Science*, 334, pp.629-634. DOI: 10.1126/science.1209688
- Yum, J.H., Moon, S.J., Karthikeyan, C.S., Wietasch, H., Thelakkat, M., Zakeeruddin, S.M., Nazeeruddin, Md.K. y Grätzel, M., 2012. Heteroleptic ruthenium complex containing substituted triphenylamine hole-transport unit as sensitizer for stable dye-sensitized solar cell. En: *Nano Energy*, 1(1), pp.6-12.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2011.08.004>
- Zhang, D., Stojanovic, M., Ren, Y., Cao, Y., Eickemeyer, F.T., Socie, E., Vlachopoulos, N., Moser, J.E., Zakeeruddin, S.M., Hagfeldt, A. y Grätzel, M., 2021. A molecular photosensitizer achieves a Voc of 1.24 V enabling highly efficient and stable dye-sensitized solar cells with copper(II/I)-based electrolyte. En: *Nat Commun.*, 12, p. 1777.
DOI: <https://doi.org/10.1038/s41467-021-21945-3>
- Zhou, H., Wu, L., Gao, Y. y Ma, T., 2011. Dye-sensitized solar cells using 20 natural dyes as sensitizers. En: *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 219(2-3), pp.188-19.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2011.02.008>

Implementación de la técnica de medición y primer registro de gases de efecto invernadero (CO₂, CH₄ y N₂O) en la interfase sedimento-agua en el embalse Rincón del Bonete, Uruguay

Measuring technique implementation and first recording of greenhouse gases (CO₂, CH₄ and N₂O) at the sediment-water interface in the Rincón del Bonete reservoir, Uruguay

Implementação da técnica de medição e primeiro registro de gases de efeito estufa (CO₂, CH₄ e N₂O) na interface sedimento-água no reservatório Rincón del Bonete, Uruguai

- ✉ SIDAGIS GALLI, CORINA (1)
- ✉ SEIJI ABE, DONATO (1)
- ✉ GONZÁLEZ-PIANA, MAURICIO (2)
- ✉ DE GIACOMI, SOL (2)
- ✉ PICCARDO, ANDREA (2)
- ✉ CUEVAS, JULIETA (2)
- ✉ CHALAR, GUILLERMO (2)

(1) Associação Instituto Internacional de Ecologia e Gerenciamento Ambiental-AIIEGA, São Carlos-SP, Brasil.

(2) Sección Limnología, Facultad de Ciencias, Universidad de la República, Uruguay.

RECIBIDO: 13/4/2021 → APROBADO: 21/1/2022 ✉ corina.mvd@gmail.com

RESUMEN

Este trabajo representa el primer reporte que se realiza en Uruguay sobre la implementación de la técnica para cuantificar gases de efecto invernadero (GEI) y sus flujos difusivos a través de la interfase sedimento-agua. El estudio fue realizado en el embalse Rincón del Bonete, ubicado sobre el Río Negro. La técnica aplicada permitió determinar las concentraciones de GEI (CH₄, CO₂ y N₂O) en los sedimentos. El CO₂ y el CH₄ fueron los gases con mayor concentración por m² de sedimento. En lo referente a sus flujos difusivos, el CO₂ (máx. = 1,198 mg/m²/d) fue superior al CH₄ (máx. = 0,194 mg/m²/d) y al N₂O (máx. = 0,02 mg/m²/d). Si bien los valores

determinados fueron bajos comparados con otros sistemas, se necesitaría profundizar en los estudios temporales y espaciales para valorar mejor la magnitud de los flujos de GEI. Debido al aumento de la intensidad de las actividades humanas y a los efectos del cambio climático, los cuales promoverían el aumento de floraciones algales, sería de esperar que —tras su descomposición— se incrementara la liberación de GEI en el embalse en un futuro. **Palabras clave:** efecto invernadero, embalse, metanogénesis, desnitrificación, materia orgánica.

ABSTRACT

This work represents the first report carried out in Uruguay on the implementation of the technique to quantify greenhouse gases (GHG) and their diffusive fluxes through the sediment-water interface. The study was carry out in the Rincón del Bonete reservoir, located on the Río Negro. The applied technique made it possible to determine the GHG (CH₄, CO₂ and N₂O) concentrations in the sediments. The CO₂ and CH₄ were the gases with the highest concentration per m² of sediment. Regarding its diffusive fluxes, CO₂ (max. = 1.198 mg/m²/d) was higher than CH₄ (max. = 0.194 mg/m²/d) and N₂O (max. = 0.02 mg/m²/ d). Although the values determined are low if compared to other systems, it would be necessary to deepen the temporal and spatial studies to better assess the magnitude of the GHG flows. Due to the increase in the intensity of human activities and the effects of climate change that would promote the increase and intensity of algal blooms, it expected that, after their decomposition, the release of GHG in the reservoir would increase in the future.

Keywords: greenhouse effect, reservoir, methanogenesis, denitrification, organic matter.

RESUMO

Este trabalho representa o primeiro relatório realizado no Uruguai sobre a implementação da técnica de quantificação de gases de efeito estufa (GEE) e seus fluxos difusivos através da interface sedimento-água. O estudo foi realizado no reservatório Rincón del Bonete, localizado no Rio Negro. A técnica aplicada permitiu determinar as concentrações de GEE (CH₄, CO₂ e N₂O) nos sedimentos. CO₂ e CH₄ foram os gases com maior concentração por m² de sedimento. Em relação aos seus fluxos difusivos, CO₂ (máx. = 1,198 mg/m²/d) foi maior que CH₄ (máx. = 0,194 mg/m²/d) e N₂O (máx. = 0,02 mg/m²/d). Embora os valores apurados sejam baixos em comparação com outros sistemas, seria necessário aprofundar os estudos temporais e espaciais para melhor avaliar a magnitude dos fluxos de GEE. Devido ao aumento da intensidade das atividades humanas e dos efeitos das mudanças climáticas que promovem o aumento e a intensidade das florações de algas, seria de se esperar que, após sua decomposição, a liberação de GEE no reservatório aumentasse no futuro.

Palavras-chave: efeito estufa, reservatório, metanogênese, desnitrificação, matéria orgânica.

INTRODUCCIÓN

Los estudios sobre emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) desde represas hidroeléctricas han mostrado que esta fuente de energía no es tan limpia y “verde” como se pensaba

primariamente (Fearnside, 2005). Los sistemas acuáticos continentales emiten naturalmente carbono hacia la atmósfera: los lagos y ríos juegan un rol importante en el ciclo global del carbono (Cole, et al., 2007; Ciais y Sabine, 2013). Los embalses hidroeléctricos producen y emiten carbono en mayor cantidad que los sistemas naturales, principalmente en los primeros veinte años posteriores a la inundación (Galy-Lacaux, et al., 1999; Barros, et al., 2011). Estudios realizados sobre emisiones de GEI desde embalses hidroeléctricos han mostrado que estos pueden emitir hasta 3,6 veces más que los generados por los combustibles fósiles (Fearnside, 2005). Esto es debido al mayor tiempo de residencia de los embalses comparado con los ríos, que —junto con la entrada de nutrientes inorgánicos— favorece la descomposición de la materia orgánica y una mayor producción de estos gases.

La acumulación de sedimentos en el fondo de los cuerpos de agua en los sistemas léncticos constituye un importante compartimiento de producción de GEI. El material orgánico o inorgánico que compone los sedimentos puede provenir de forma alóctona, como por ejemplo de la erosión de los suelos y arrastre de restos vegetales depositados en los suelos de la cuenca; o bien autóctona, como por ejemplo de la producción orgánica generada *in situ* mediante procesos locales. En este sentido, la creciente eutrofización de los cuerpos de agua ha promovido el desarrollo de floraciones a nivel mundial, principalmente de cianobacterias (Chorus y Bartram, 1999; Paerl y Otten, 2013), incrementando así la producción primaria. Esta alta producción de biomasa que se genera durante los eventos de floraciones constituye un importante aporte de materia orgánica al sistema, el cual puede alcanzar los sedimentos tras la muerte celular (Chalar, et al., 2014). Gran parte de esa materia orgánica queda retenida, pudiendo ser utilizada por microorganismos en diferentes procesos metabólicos aerobios, anaerobios y fermentativos (Liikanen, et al., 2002). Esto resulta en la producción y acumulación de un amplio espectro de sustancias tales como óxido nitroso (N_2O), metano (CH_4), dióxido de carbono (CO_2), las cuales constituyen importantes GEI tras ser liberadas a la atmósfera. Estos gases pueden ser emitidos a través de diferentes vías, tales como: i) difusión molecular a través de la interfase sedimento-agua, ii) difusión en la columna de agua suprayacente, iii) a través de la interfase agua-aire, iv) advección turbulenta durante condiciones de viento, v) inversión de las masas de agua (Melack, 1996) y vi) formación de burbujas de CH_4 y N_2O en los sedimentos porosos con su ebullición directa en la atmósfera (Adams, 1999).

La mayoría de las rutas de producción y consumo de CO_2 , CH_4 y N_2O es controlada por el metabolismo microbiano. Mientras que la degradación orgánica de la materia (respiración aeróbica) produce CO_2 , las vías metabólicas anaeróbicas que lo consumen promueven la metanogénesis. Esto genera altas concentraciones de CH_4 en el fondo de los cuerpos de agua, que posteriormente son liberadas a la atmósfera (Maeck, et al., 2013). Si bien la anaeróbica es la principal vía de producción de CH_4 , existen también vías aeróbicas alternativas, las cuales últimamente tienen suscitado interés científico (Donis, et al., 2017; Peeters, et al., 2019; Günthel, et al., 2019). Por otro lado, a menudo, parte del CH_4 producido es oxidado por la acción de bacterias metanotróficas, pudiendo ser emitido hacia la atmósfera como CO_2 (Guérin y Abril, 2007). En el caso de N_2O , es un producto intermedio producido durante los procesos de nitrificación y desnitrificación, que son llevados a cabo por bacterias y archaeas (Casciotti y Buchwald, 2012). En la nitrificación, la oxidación completa del NH_4 es un proceso aeróbico, pero cuando la provisión de oxígeno O_2 es limitada se acumula como subproducto N_2O (Smith, et al., 2003). Por otra parte, en la desnitrificación, el N_2O es un producto intermedio de la reducción del óxido nítrico (NO) a niveles bajos de O_2 , por lo que puede darse

acumulación de N_2O si su reducción a N_2 se inhibe por la presencia de O_2 (desnitrificación parcial) (Castro-González y Torres-Valdez, 2015) o por la presencia de desnitrificantes incompletos que carecen de óxido nitroso reductasa.

Debido a que la mayoría de los gases de carbono se encuentran retenidos en los depósitos del fondo, la cuantificación de los flujos difusivos de los gases de los sedimentos hacia las aguas debería ser un prerrequisito para realizar una estimativa de balance de carbono (Sidagis-Galli, et al., 2009). En nuestro país, las altas biomásas de cianobacterias que se registran en los embalses, principalmente en el Río Negro (González-Piana, et al., 2011, 2017, 2018; Chalar, et al., 2014), representarían una importante fuente de materia orgánica que, al descomponerse, generarían emisiones de GEI. De esta forma, se torna fundamental el estudio de estas emisiones ya que el territorio uruguayo es vasto en cuerpos de agua y actualmente sufre problemas de eutrofización en la mayoría de ellos (Bonilla, et al., 2015). En Uruguay no hay registro de la estimación de emisiones de GEI en embalses. En este trabajo se implementa por primera vez la técnica para la cuantificación de la acumulación de los gases CH_4 , CO_2 y N_2O en los sedimentos de un embalse y el cálculo de los flujos difusivos a través de la interfase sedimento-agua.

MATERIALES Y MÉTODOS

El embalse Rincón del Bonete se ubica sobre el Río Negro, el cual es el mayor afluente del Río Uruguay. El embalse tiene un volumen total de 8.800 hm^3 y una superficie de 1.070 km^2 , está a 80 m sobre el nivel del mar y su cuenca es de 39.700 km^2 .

La colecta de los sedimentos se realizó en un único muestreo en marzo de 2019, en una zona próxima a la represa ($32^\circ 46' S$, $56^\circ 22' O$), a 17,5 m de profundidad. Los sedimentos fueron colectados por triplicado mediante un colector tipo Kajak-Brinkhurst (UWITEC, Austria), para tubos de PVC cristal de 60 mm de diámetro interno y 60 cm de largo. En los testigos colectados se midió, *in situ*, la temperatura del agua y la concentración de oxígeno disuelto a 0,5 y 5 cm sobre la interfase sedimento-agua, utilizando un sensor Horiba D-25. Con una jeringa acoplada a un tubo de silicona fueron colectadas muestras de agua a 0,5 cm encima de la interfase sedimento-agua. Esas muestras fueron rápidamente transferidas para frascos de vidrio, con septos de silicona y tapas de rosca. Fueron fijadas con 0,5 mL de formaldehído y conservadas a $4^\circ C$ hasta su análisis en laboratorio por cromatografía gaseosa, donde se cuantificaron los gases CH_4 , CO_2 y N_2O .

Los testigos de sedimento fueron cortados en secciones de 2 cm de espesura hasta los 16 cm de profundidad. Cada sección fue colocada en un recipiente individual, homogenizada, conservada a $4^\circ C$ y posteriormente analizada en laboratorio, donde fue cuantificado el nitrógeno total del sedimento por el método de Valderrama (1981), y el fósforo total, según Andersen (1976). La materia orgánica y el contenido de agua fueron cuantificados por método termo gravimétrico. Conjuntamente, testigos de sedimento fueron colectados con un colector tipo Kajak-Brinkhurst —adaptado para tubos de PVC cristal de 30 mm de diámetro interno y 60 cm de largo—, que fueron destinados al análisis de gases en el agua intersticial. Dichos testigos fueron cortados *in situ* en 8 secciones de sedimento de 1 cm de espesor, con un dispositivo hermético diseñado específicamente para acoplarse en la parte superior del tubo y permitir la transferencia del sedimento a frascos herméticos con el mínimo contacto con el aire. Este procedimiento se realizó a bordo de la embarcación

inmediatamente después de la colecta del testigo de sedimento. Como control se colectó una muestra del aire atmosférico en el barco para descontar posibles contaminaciones. Las muestras de sedimento colectadas fueron mantenidas refrigeradas en una caja térmica con hielo hasta ser procesadas para el análisis cromatográfico.

En el laboratorio de campo, las muestras de sedimento colectadas en frascos herméticos fueron homogeneizadas y equalizadas. Fue retirado un volumen de 10 mL de headspace con una jeringa y transferido a frascos de vidrio con septos de silicona y tapas a rosca llenos de agua destilada, con volumen conocido, para formar un nuevo headspace con la muestra a ser analizada por cromatografía gaseosa. Estas muestras fueron conservadas con 0,5 mL de formaldehído y a 4 °C hasta su análisis. La cuantificación de los gases CH₄, CO₂ y N₂O en los headspace de los frascos con las muestras colectadas del agua sobre la interfase e intersticial del sedimento fue realizada en un cromatógrafo gaseoso. El mismo pertenece a la Facultad de Agronomía, es marca Agilent, modelo 7890B modificado para detección de GEI. Cuenta con un detector FID (CH₄ y CO₂) y un detector microcaptura electrónica para N₂O, columnas en serie HaesEPq 80-100 mesh, de 3,6 m y 1,8 m; se utilizó N₂ como gas carrier. Las muestras control del aire atmosférico pasaron por los mismos procedimientos y los resultados obtenidos fueron sustraídos de las concentraciones de gas cuantificadas en las muestras. Los cálculos de las concentraciones de gases en el agua sobre la interfase y el agua intersticial fueron realizados utilizando los coeficientes de difusión de cada gas, temperatura y presión del local en estudio, y el cálculo de los flujos difusivos de los gases CH₄, CO₂ y N₂O a través de la interfase sedimento-agua fue realizado según el método de capa límite utilizando la primera ley de Fick, según descripto en Adams (1999).

Paralelamente, se tomaron muestras para análisis de calidad de agua. Las muestras de agua fueron colectadas a 0, 4 y 16 m de profundidad con una botella muestreadora Ruttner de 1L. Se determinaron: nitrógeno total (NT) y fósforo total (PT) (American Public Health Association, American Water Works Association y Water Environment Federation, 2005a), fósforo reactivo soluble (PRS) (American Public Health Association, American Water Works Association y Water Environment Federation, 2005b), nitrato (NO₃) (American Public Health Association, American Water Works Association y Water Environment Federation, 2005c), amonio (NH₄) (American Public Health Association, American Water Works Association y Water Environment Federation, 2005d), sólidos suspendidos totales (SST) (American Public Health Association, American Water Works Association y Water Environment Federation, 2005e), materia orgánica (MO) (American Public Health Association, American Water Works Association y Water Environment Federation, 2005f) y clorofila *a* (International Organization for Standardization, 1992). *In situ* se midieron: temperatura, pH, conductividad y oxígeno disuelto con una sonda multiparamétrica Horiba (serie U51) y profundidad de disco de Secchi (m). Las diferencias de CH₄, N₂O y CO₂ entre los 0,5 y 5 cm de profundidad de los sedimentos se testearon mediante test Anova de 1 vía, en el caso del CO₂ los datos no presentaron normalidad, por lo que fueron normalizados mediante una transformación (log10).

RESULTADOS

El día del muestreo, el embalse se presentó mezclado, con una diferencia de temperatura superficie-fondo de 0,08 °C. La profundidad del disco de Secchi fue de 1,4 m, el pH se situó en 8,4, el O₂ disuelto alcanzó un máximo de 8,7 mg/L en la superficie y un mínimo de

7,9 mg/L en el fondo, mientras que la conductividad estuvo entre 67-68 $\mu\text{S}/\text{cm}$. La mayor concentración de SST se registró a los 4 m con 3,3 mg/L, mientras que en la superficie y el fondo fue de 2,9 y 3,1 mg/L, respectivamente. El porcentaje de materia orgánica varió entre 51,7% y 63,6%. La distribución de los nutrientes en la columna de agua fue variable, la mayor concentración de NH_4 , y NT se registró en el epilimnion, con un descenso hacia las capas más profundas, alcanzando los mínimos a los 4 m de profundidad. En el caso del PT, se registraron similares concentraciones tanto en el epilimnion como en el hipolimnion, con una leve disminución en su concentración a los 4 m. El NO_3 y el PRS presentaron una distribución en gradiente con un incremento de concentración hacia el hipolimnion. La clorofila *a* tuvo su máxima concentración en el epilimnion (Tabla 1). En lo referente a los sedimentos, fueron homogéneos en contenido de agua, materia orgánica y PT a lo largo del perfil vertical, mientras que el NT presentó mayor variabilidad vertical y su concentración fue mayor que la del PT (Figura 1).

TABLA 1. Características físicoquímicas del agua del embalse Rincón del Bonete.

Z (m)	T (°C)	NH_4 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	NO_3 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	NT ($\mu\text{g}/\text{L}$)	PT ($\mu\text{g}/\text{L}$)	PRS ($\mu\text{g}/\text{L}$)	NT/PT	NO_3/PRS	Cloa ($\mu\text{g}/\text{L}$)
>0,5	23,33	14,7	112,3	481,4	66,6	33,6	7,2	3,4	3,7
4	23,35	2,2	117,1	366,6	60,3	34,9	6,1	3,4	3,0
16	23,25	7,4	151,1	416,8	66,6	36,4	6,3	4,1	1,2

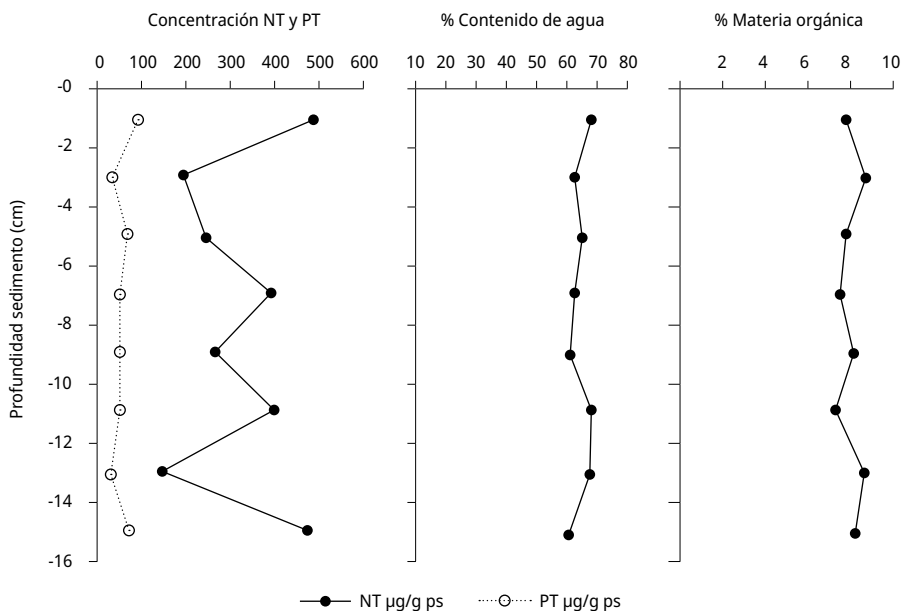


FIGURA 1. Concentración de la muestra integrada de los 3 sedimentos de NT, PT, % contenido de agua en los sedimentos de 0 a 16 cm de profundidad y % de materia orgánica.

Dentro de la interfase sedimento-agua (5-0,5 cm), el gas que presentó las mayores concentraciones fue el CO₂, seguido por el N₂O y el CH₄. No se registraron diferencias significativas en las concentraciones de ningún GEI entre 5 y 0,5 cm por encima del sedimento, N₂O anova (F= 0,110, p= 0,756), CH₄ anova (F= 1,127, p= 0,348), CO₂ anova (F= 1,947, p= 0,235). En ningún momento se registró anoxia en el agua del fondo del embalse (Tabla 2).

TABLA 2. Datos de temperatura (°C) y concentraciones (mg/L) de O₂, CH₄, CO₂ y N₂O en el agua sobre la interfase sedimento-agua en los puntos próximos a la represa. Promedio de 3 testigos.

Prof. (cm)	Temp.	O ₂	CH ₄	CO ₂	N ₂ O
5	22	7,43	0,0019 ± 0,0004	1,759 ± 0,115	0,0027 ± 0,001
0,5	22	7,36	0,0015 ± 0,0005	3,141 ± 1,650	0,0033 ± 0,002

En la Figura 2 están representados los datos de concentración de CH₄, CO₂ y N₂O en el agua intersticial de los sedimentos. Se observaron variaciones en las concentraciones de los gases del agua intersticial de los testigos (sedimentos) colectados. Las mayores concentraciones de CO₂ (máx = 5,9 mg/L) y N₂O (máx = 0,007 mg/L) se registraron en los primeros centímetros del sedimento y disminuyeron con la profundidad. Por su parte, el CH₄ presentó un amplio rango de concentración entre los testigos, sin una clara distribución en el sedimento. Su concentración en la superficie de los sedimentos estuvo comprendida entre (0,006 - 0,185 mg/L).

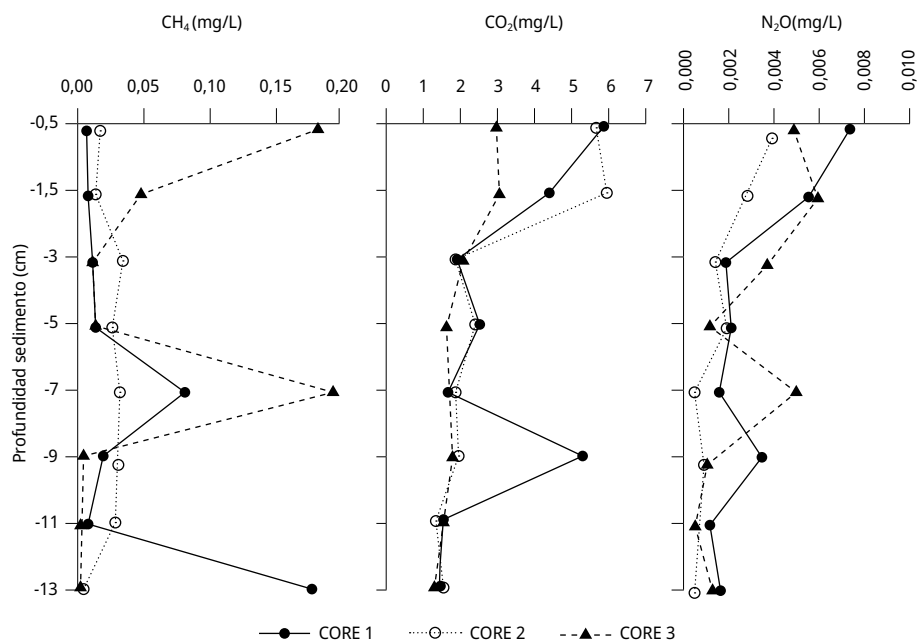


FIGURA 2. Concentraciones de CH₄, CO₂ y N₂O (mg/L) en el agua intersticial de los sedimentos en las muestras de sedimento colectadas en el embalse Rincón del Bonete.

Las concentraciones de los GEI (mmol/m^2) de los sedimentos integrados de (0-4 cm) y sus flujos difusivos a través de la interfase sedimento-agua son mostradas en la Tabla 3. El CO_2 y el CH_4 fueron los gases con mayor concentración por m^2 de sedimento. En lo referente a sus flujos difusivos, el CO_2 (máx. = $1,198 \text{ mg/m}^2/\text{d}$) fue superior al CH_4 (máx. = $0,194 \text{ mg/m}^2/\text{d}$) y al N_2O (máx. = $0,02 \text{ mg/m}^2/\text{d}$), donde este último presentó flujo negativo en uno de los testigos colectados.

TABLA 3. (A) Concentraciones mmol/m^2 de CH_4 , CO_2 y N_2O en el sedimento (valores integrados de 0-4 cm). (B) Flujo difusivo ($\text{mg/m}^2/\text{d}$) de CH_4 , CO_2 y N_2O a través de la interfase sedimento-agua de las muestras de sedimento.

Muestra	(A) Concentraciones (mmol/m^2)			(B) Flujos difusivos ($\text{mg/m}^2/\text{d}$)		
	CH_4	CO_2	N_2O	CH_4	CO_2	N_2O
Testigo 1	0,0296	4,4138	0,0052	0,005	1,198	0,020
Testigo 2	0,0773	5,3090	0,0028	0,016	0,375	-0,001
Testigo 3	0,1538	3,2758	0,0061	0,194	0,639	0,001

DISCUSIÓN

Este trabajo constituyó una puesta a punto de la técnica de cuantificación de gases de efecto invernadero y sus flujos difusivos a través de la interfase sedimento-agua, y su aplicación en un embalse para su estudio. De acuerdo con Abril y otros (2005), en embalses antiguos (como Rincón del Bonete, 1945), la producción primaria *in situ* junto con los aportes de afluentes son las principales fuentes de materia orgánica que alcanzan los sedimentos. El embalse de Bonete, al ser mesotrófico —de acuerdo con los valores de PT— (Salas y Martino, 1990), promueve el desarrollo de floraciones de cianobacterias en verano (Chalar, et al., 2010, 2015; González-Piana, et al., 2011, 2017, 2018). De esta forma, la acumulación sucesiva de elevadas biomásas de cianobacterias sobre los sedimentos constituiría la principal fuente de materia orgánica disponible a ser biodegradada en el embalse, contribuyendo con la producción de gases de efecto invernadero, principalmente en zonas anóxicas.

En este estudio, el embalse se presentó mezclado en la totalidad de la columna de agua, determinando que elevadas concentraciones de O_2 alcanzaran el hipolimnion. Esto causó que en dicha zona predominara un metabolismo aeróbico, el cual explicaría que el CO_2 haya sido el GEI más abundante. Esta característica es típica de lagos oligotróficos a mesotróficos, donde el hipolimnion se mantiene en condiciones óxicas en toda la columna de agua, todo el año (Brasil. Ministério de Minas e Energia, 2012). Bajo estas condiciones, la metanogénesis estaría inhibida y la producción de CH_4 se restringiría a las capas más profundas de los sedimentos (Lovley y Klug, 1983; Kuivila, et al., 1988). En función de esto, las bajas concentraciones obtenidas en este trabajo serían producto de la difusión del gas desde los sedimentos a través de un gradiente de concentración y de su eventual consumo por bacterias metanotróficas (Panhniban, et al., 1979; Sweerts, et al., 1996; Utsumi, et al., 1998). De acuerdo con algunos autores, hasta un 90% del

CH₄ es consumido por metanótrofos en la interfase sedimento-agua (Kuivila, et al., 1988, Kiene, 1991; Liikanen, et al., 2002).

Por otro lado, también sería importante considerar la producción aeróbica de CH₄ mediante la metabolización bacteriana de compuestos como el metilfosfonato (Yao, et al., 2016, Wang, et al., 2017), o bien a partir del metabolismo algal (Lenhart, et al., 2016; Klintzsch, et al., 2019, Bižić, et al., 2020; León-Palmero, et al., 2020). La vía del metilfosfonato puede ser muy relevante en ambientes oligotróficos, en los que la baja disponibilidad de fósforo soluble fuerza la utilización del fósforo integrante de moléculas orgánicas como el metilfosfonato, promoviendo la formación de CH₄ bajo condiciones aeróbicas. En el caso de N₂O, la mayor fuente biogénica en la interfase sedimento-agua es la desnitrificación. Esta ocurre en condiciones deficientes de O₂ disuelto, con concentraciones inferiores a 1 mg/L, las cuales son muy inferiores a las registradas en este trabajo. Es probable que las condiciones óxicas observadas sobre la interfase sedimento-agua hayan inhibido parte de este proceso, el cual se vio favorecido por la mayor presencia de formas nitrogenadas en el agua y el sedimento (Liikanen, et al., 2002).

A nivel de sedimentos, nuestros resultados muestran que Rincón del Bonete presentó concentraciones de GEI superiores a las detectadas en la interfase sedimento-agua. Tal como reportara Huttunen y otros (2006), en otros sistemas, el CH₄ presentó variaciones de concentraciones en los sedimentos. De acuerdo con Kiene (1991), esto sería reflejo de la interacción entre los diferentes factores implicados en su producción, tanto biológicos (metabolismo microbiano) como físicoquímicos (tipo y cantidad de materia orgánica disponible, disponibilidad de aceptores de electrones, pH, temperatura, y procesos de mezcla en la interfase sedimento-agua). Las concentraciones de GEI en los sedimentos de Rincón del Bonete fueron inferiores a las registradas, por ejemplo, en embalses de Brasil (Tabla 4). Esta baja concentración de GEI se debería a la falta de condiciones anóxicas en el sedimento que generaría escaso poder reductor, el cual no fue medido en este trabajo.

TABLA 4. Concentraciones de GEI (mmol/m²) en el sedimento de los embalses de Rincón de Bonete (UY), Ibitinga, Promissão y Barra Bonita (BR).

Embalses	CH ₄	CO ₂	N ₂ O	Referencia
Rincón del Bonete (mesotrófico)	0,029-0,15	3,28-5,31	0,003-0,005	Este trabajo
Ibitinga (eutrófico)	15,16-69,64	18,01-55,01	0,00-0,82	Abe, et al., 2009
Promissão (oligo-mesotrófico)	12,37-78,47	14,93-83,23	0,00-0,65	Abe, et al., 2009
Barra Bonita (eutro-hipereutrotrófico)	20-23-95,17	32,59-83,23	0,30-1,49	Abe, et al., 2009

La baja concentración de GEI en los sedimentos determinó que los flujos difusivos de CH₄, CO₂ y N₂O a través de la interfase sedimento-agua fueran muy inferiores a los valores observados en otros sistemas, por ejemplo, represas eutróficas tropicales, sistemas con abundante reserva de materia orgánica en sus sedimentos y embalses templados o boreales (Adams, et al., 2000; Abe, et al., 2005; Huttunen, et al., 2006; Brasil. Ministério de Minas e Energia, 2012) (Tabla 5). Somos conscientes de las limitantes que tuvo este trabajo, ya que por

tratarse de una primera implementación de la técnica para medir GEI en sistemas lénticos, contó con un bajo número de muestras, así como de poca variabilidad espacial y temporal. Los resultados son alentadores para poder seguir profundizando en el estudio de GEI en embalses hidroeléctricos del país y comprender cuáles son los factores que determinan su producción.

TABLA 5. Flujos difusivos en la interfase sedimento-agua de diferentes embalses y lagos extraídos de la literatura.

Embalses	Flujo de CH ₄ (mg/m ² /d)	Flujo de CO ₂ (mg/m ² /d)	Flujo de N ₂ O (mg/m ² /d)	Referencia
Rincón del Bonete	0,005-0,0194	0,375-1,198	-0,001-0,02	Este trabajo
Solina (Polonia)	-	66,44-67,61	-	Gruca-Roksz, et al., 2010
Rzeszow (Polonia)	0,16-2,27	50,16-99,88	-	Gruca-Roksz, et al., 2010
Wilcza Wola (Polonia)	0-3,84	50,16-99,88	-	Gruca-Roksz, et al., 2010
Müggelsee (Alemania)	1,7	-	-	Rolletschek, 1997
Lake Orta (Italy)	3,1-119	-	-	Adams y Baudo, 2001
Plußsee (Germany)	37-111	-	-	Adams y Naguib, 1999
La Paloma (Chile)	20,9-401	-	-	Adams, et al., 2000

AGRADECIMIENTOS

La AIIEGA agradece a la Sección Limnología de la Facultad de Ciencias de la Universidad de la República en la persona del Profesor Dr. Guillermo Chalar por la invitación para realizar este estudio piloto en el embalse Rincón del Bonete. Los investigadores Donato Seiji Abe y Corina Sidagis Galli agradecen por la ayuda financiera de PEDECIBA Geociencias. La Sección Limnología de la Facultad de Ciencias agradece a Corina Sidagis Galli y Donato Seiji Abe, investigadores de AIIEGA, por su colaboración para la realización de este estudio.

REFERENCIAS

- Abe, D., Adams, D., Sidagis-Galli, C., Cimpleris, A. y Brum, P., 2005. Trophic classifications between temperate and tropical aquatic ecosystem: is such terminology unrealistic for sedimentary carbon cycling? En: University of Nairobi. *11th World Lakes Conference-Nairobi, Kenya. Management of Lake Basins for their Sustainable Use: Global Experience and African Issues. Abstracts volume*. Nairobi: PASS, University of Nairobi. pp.105.
- Abe, D. S.; Sidagis Galli, C.; Tundisi, T. M.; Tundisi, J. E. M.; Grimberg, D. E.; Medeiros, G. R.; Teixeira-Silva, V.; Tundisi, J. G., 2009. The effect of eutrophication on greenhouse gas emissions in three reservoirs of the Middle Tietê River, southeastern Brazil. En: *Proceedings of the International Association of Theoretical and Applied Limnology*, 30, pp.822-825.

- Abril, G., Guerin, F., Richard, S., Delmas, R., Galy-Lacaux, C., Gosse, P., Tremblay, A., Varfalvy, L., Dos Santos, M. y Matvienko, B., 2005. Carbon dioxide and methane emissions and the carbon budget of a 10-year old tropical reservoir (Petit Saut, French Guiana). En: *Global Biogeochemical Cycles*, 19, GB4007.
DOI: <https://doi.org/10.1029/2005GB002457>
- Adams, D., 1999. Methane, carbon dioxide and nitrogen gases in the superficial sediments of two Chilean reservoirs: diffusive fluxes at the sediment water interface. En: Rosa, L.P. y Dos Santos, M.A., eds., 1999. *Dams and climate change*. Rio de Janeiro: COPPE. pp.50-77.
- Adams, D. y Baudo R., 2001. Gases (NH₄, CO₂ and N₂) and pore water chemistry in the surface sediments of Lake Orta, Italy, acidification effects on C and N gas cycling. En: *Journal of Limnology*, 60(1), pp.79-90. DOI: <http://dx.doi.org/10.4081/jlimnol.2001.79>
- Adams, D. y Naguib, N., 1999. Carbon gas cycling in the sediments of Plußsee, a northern German eutrophic lake and 16 nearby water bodies of Schleswig-Holstein. En: *Archiv fur Hydrobiologie. Spec. Issues*, 54, pp.91-104. DOI: <https://doi.org/10.1080/05384680.1996.11904069>
- Adams, D., Vila, I., Pizzarro, J. y Salazar C., 2000. Gases in the sediments of two eutrophic Chilean reservoirs: Potential sediment oxygen demand and sediment-water flux of CH₄ and CO₂ before and after an El Niño event. En: *Verhandlungen des Internationalen Verein Limnologie* 27(3), pp.1376-1381. DOI: <https://doi.org/10.1080/03680770.1998.11901461>
- Andersen, J., 1976. An ignition method for determination of total phosphorus in lake sediments. En: *Water Research*, 10(4), pp.329-331. DOI: [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(76\)90175-5](https://doi.org/10.1016/0043-1354(76)90175-5)
- American Public Health Association, American Water Works Association y Water Environment Federation, 2005a. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 21a ed. Washington: APHA. Standard Method 4500-PT-E, Approved 1997-Rev. 2011.
- American Public Health Association, American Water Works Association y Water Environment Federation, 2005b. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 21a ed. Washington: APHA. Standard Method 4500-P-E, Approved 1997-Rev. 2011.
- American Public Health Association, American Water Works Association y Water Environment Federation, 2005c. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 21a ed. Washington: APHA. Standard Method 4500-NO3-E, Approved 1997-Rev. 2011.
- American Public Health Association, American Water Works Association y Water Environment Federation, 2005d. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 21a ed. Washington: APHA. Standard Method 4500-NH4-F, Approved 1997-Rev. 2011.
- American Public Health Association, American Water Works Association y Water Environment Federation, 2005e. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 21a ed. Washington: APHA. Standard Method 2540-D, Approved 1997-Rev. 2011.
- American Public Health Association, American Water Works Association y Water Environment Federation, 2005f. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 21a ed. Washington: APHA. Standard Method 2540-E, Approved 1997-Rev. 2011.

- Barros, N., Cole, J., Tranvik, L., Prairie, Y., Bastviken, D., Huszar, V., Del Giorgio, P. y Roland F., 2011. Carbon emission from hydroelectric reservoirs linked to reservoir age and latitude. En: *Nature Geoscience*, 4(9), pp.593-596. DOI: <https://doi.org/10.1038/ngeo1211>
- Bonilla, S., Haakonsson, S., Somma, A., Gravier, A., Britos, A., Vidal, L., De León, L., Brena, B., Pérez, M., Piccini, C., Martínez de la Escalera, G., Chalar, G., González-Piana, M., Martigani, F. y Aubriot, L., 2015. Cianobacterias y cianotoxinas en ecosistemas límnicos de Uruguay. En: *INNOTEC 10*, pp.9-22. DOI: <https://doi.org/10.26461/10.01>
- Bižić, M. (Bizic), Klintzsch, T., Ionescu, D., Hindiyeh, M.Y., Günthel, M., Muro-Pastor, A.M., Eckert, W., Urich, T., Keppler, F. y Grossart, H., 2020. Aquatic and terrestrial cyanobacteria produce methane. En: *Science Advisor*, 6(3), eaax5343. DOI: <https://doi.org/10.1126/sciadv.aax5343>
- Brasil. Ministério de Minas e Energia, 2012. *Estado da arte em ciclo do carbono em reservatórios – Revisão bibliográfica*. Rio de Janeiro: MME. 237p.
- Casciotti, K.L. y Buchwald, C., 2012. Insights on the marine microbial nitrogen cycle from isotopic approaches to nitrification. En: *Frontiers in Microbiology*, 3, pp.1-14. DOI: <https://doi.org/10.3389/fmicb.2012.00356>
- Castro-González, M. y Torres-Valdés, V., 2015. Gases invernadero en aguas con bajo oxígeno en el reservorio eutrófico de Prado (Colombia). En: *Revista Académica Colombiana de Ciencias Exactas Físicas y Naturales*, 39(152), pp.399-407. DOI: <https://doi.org/10.18257/raccefyn.228>
- Ciais, P. y Sabine, C., 2013. The physical science basis. Contribution of working group I to the fifth assessment report of the intergovernmental panel on climate change. En: Stocker, T.F., Qin, D., Plattner, G.K., Tignor, M., Allen, S.K., Boschung, J., Nauels, A., Xia, Y., Bex, V. y Midgley, P.M., eds., 2013. *Climate Change 2013*. Cap. 6. Cambridge: Cambridge University Press.
- Chalar, G., Fabián, D., González-Piana, M. y Delbene, L., 2010. *Limnología de los embalses del Río Negro: Noviembre 2000-Marzo 2009* [En línea]. Montevideo: Sección Limnología, Facultad de Ciencias, Udelar. [Consulta: 12 de enero 2022]. Disponible en: <http://limno.fcien.edu.uy/pactuales/Rio%20Negro%20Informe%202000-2009.pdf>
- Chalar, G., Gerhard, M., González-Piana, M. y Fabián, D., 2014., Hidroquímica y eutrofización en tres embalses subtropicales en cadena. En: Marcovecchio, J.E., Botté, S.E. y Freije, R.H., eds., 2014. *Procesos geoquímicos superficiales en Sudamérica*. Salamanca: Nueva Graficesa. pp.121-148.
- Chalar, G., Fabián, D., González-Piana, M. y Piccardo, A., 2015. *Informe interanual. Estado y evolución de la calidad de agua de los tres embalses del Río Negro: Convenio UTE- Facultad de Ciencias. Período setiembre 2011-Marzo 2015*. Montevideo: Sección Limnología, Facultad de Ciencias, Udelar. [Consulta: 12 de enero 2022]. Disponible en: <http://limno.fcien.edu.uy/pactuales/EUTROFIZACION-Y-CALIDAD-DE-AGUA-DE-LOS-EMBALSES-DEL-RIO-NEGRO-2011-2015.pdf>
- Chorus, I., Bartram, J., 1999. *Toxic cyanobacteria in water: a guide to their public health consequences monitoring and management*. Londres: E. & FN Spon.

- Cole, J., Prairie, Y., Caraco, N., McDowell, W., Tranvik, L., Striegl, R., Duarte, C., Kortelainen, P., Downing, J., Middelburg, J. y Melack, J., 2007. Plumbing the global carbon cycle: Integrating inland waters into the terrestrial carbon budget. En: *Ecosystems*, 10(1), pp.171-184.
- Donis, D., Flury, S., Stöckli, A., Spangenberg, J., Vachon, D. y McGinnis, D., 2017. Full-scale evaluation of methane production under oxic conditions in a mesotrophic lake. En: *Nature Communications*, 8, pp.1661. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41467-017-01648-4>
- Fearnside, P., 2005. Do hydroelectric dams mitigate global warming? The case of Brazil's Curuá-Una dam. En: *Mitigation and Adaptation Strategies to Global Change*, 10, pp.675-691. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11027-005-7303-7>
- Galy-Lacaux, C., Delmas, R., Kouadio, G., Richard, S. y Gosse, P., 1999. Long-term greenhouse gas emissions from hydroelectric reservoirs in tropical forest regions. En: *Global Biogeochemicals Cycles*, 13(2), pp.503-517. DOI: <https://doi.org/10.1029/1998GB900015>
- González-Piana, M., Fabián, D., Delbene, L. y Chalar, G., 2011. Toxics blooms of *Microcystis aeruginosa* in three Rio Negro reservoirs, Uruguay. En: *Harmful Algae News*, 43, pp.16-17.
- González-Piana, M., Fabián, D., Piccardo, A. y Chalar, G., 2017. Dynamics of total microcystin LR concentration in three subtropical hydroelectric generation reservoirs in Uruguay, South America. En: *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 99(4), pp.488-492. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00128-017-2158-7>
- González-Piana, M., Piccardo, A., Ferrer, C., Brena, B., Pirez, M., Fabián, D. y Chalar, G., 2018. Effects of wind mixing in a stratified water column on toxic cyanobacteria and Microcystin-LR distribution in a subtropical reservoir. En: *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 101(5), pp.611-616. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00128-018-2446-x>
- Guérin, F. y Abril, G., 2007. Significance of pelagic aerobic methane oxidation in the methane and carbon budget of a tropical reservoir. En: *Journal of Geophysical Research-Biogeosciences*, 112(G03006). DOI: <https://doi.org/10.1029/2006JG000393>
- Günthel, M., Donis, D., Kirillin, G., Ionescu, D., Bizic, M., McGinnis, D.F., Grossart, H. y Tang, K., 2019. Contribution of oxic methane production to surface methane emission in lakes and its global importance. En: *Nature Communication*, 10, pp.5497. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41467-019-13320-0>
- Gruca-Roksz, R., Tomaszek, A., Koszelnik, P. y Czerwieniec, E., 2010. Methane and carbon dioxide fluxes at the sediments-water interface in reservoirs En: *Polish Journal of Environmental Study*, 20, pp.81-86.
- Huttunen, J., Väisänen, T., Hellsten, S. y Martikainen, P., 2006. Methane fluxes at the sediment-water interface in some boreal lakes and reservoirs. En: *Boreal Environmental Research*, 11, pp.7-34.
- International Organization for Standardization, 1992. 10260: *Water quality. Measurement of biochemical parameters. Spectrometric determination of the chlorophyll-a concentration*. Geneva: ISO.
- Kiene, N.P. 1991. Production and consumption of methane in aquatic systems. En: Rogers, J.E. y Whitmann, W.B., ed. *Microbial production and consumption of greenhouse gases: methane, nitrogen oxide and halomethanes*. Washington: American Society for Microbiology. pp.111-146.

- Klitzsch, T., Langer, G., Nehrke, G., Wieland, A., Lenhart, K. y Keppler, F., 2019. Methane production by three widespread marine phytoplankton species: release rates, precursor compounds, and potential relevance for the environment. En: *Biogeosciences*, 16, pp.4129-4144. DOI: <https://doi.org/10.5194/bg-16-4129-2019>
- Kuivila, K., Murray, J., Devol, A., Lidstrom, M. y Reimers C., 1988. Methane cycling in the sediments of lake Washington. En: *Limnology Oceanography*, 33(4), pp.571-581. DOI: <https://doi.org/10.4319/lo.1988.33.4.0571>
- Liikanen, A., Huttunen, J., Valli, K. y Martikainen, P., 2002. Methane cycling in the sediment and water column of mid-boreal hyper-eutrophic Lake Kevätön Finland. En: *Archiv für Hydrobiologische*, 154(4), pp.585-603. DOI: [10.1127/archiv-hydrobiol/154/2002/585](https://doi.org/10.1127/archiv-hydrobiol/154/2002/585)
- León-Palmero, E., Contreras-Ruiz, A., Sierra, A., Morales-Baquero, R. y Reche, I., 2020. Dissolved CH₄ coupled to photosynthetic picoeukaryotes in oxic waters and cumulative chlorophyll-a in anoxic waters of reservoirs. En: *Biogeoscience*, 17(12), pp.3223-3245. DOI: <http://dx.doi.org/10.5194/bg-17-3223-2020>
- Lenhart, K., Klitzsch, T., Langer, G., Nehrke, G., Bunge, M., Schnell, S. y Keppler, F., 2016. Evidence for methane production by the marine algae *Emiliania huxleyi*. En: *Biogeosciences*, 13(10), pp.3163-3174. DOI: <https://doi.org/10.5194/bg-13-3163-2016>
- Lovley, D. y Klug, M., 1983. Sulfate reducers can outcompete methanogens at freshwater sulfate concentration. En: *Applied Environmental Microbiology*, 45(1), pp.187-192.
- Maack, A., Del Sontro, T., Mc Ginnis, D., Fischer, H., Flury, S., Schmidt, M., Fietzek, P. y Lorke, A. 2013. Sediment trapping by dams creates methane emission hot spots. En: *Environmental Science & Technology*, 47, pp.8130-8137. DOI: <https://doi.org/10.1021/es4003907>
- Melack, J.M., 1996. Recent developments in tropical limnology. En: *Verhandlungen des Internationalen Verein Limnologie*, 26, pp.211-217. DOI: <https://doi.org/10.1080/03680770.1995.11900704>
- Paerl, H. y Otten, T., 2013. Harmful cyanobacterial blooms: causes, consequences and functions. En: *Microbial Ecology* 65(4), pp.995-1010. DOI: [10.1007/s00248-012-0159-y](https://doi.org/10.1007/s00248-012-0159-y)
- Panhniban, A., Patt T., Hart, W. y Hanson, R., 1979. Oxidation of methane in the absence of oxygen in lake water samples. En: *Applied Environmental Microbiology*, 66, pp.1126-1132. DOI: [10.1128/aem.37.2.303-309.1979](https://doi.org/10.1128/aem.37.2.303-309.1979)
- Peeters, F., Encinas Fernandez, J. y Hofmann, H., 2019. Sediment fluxes rather than oxic methanogenesis explain diffusive CH₄ emissions from lakes and reservoirs. En: *Scientific Reports*, 9, p 243. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-018-36530-w>
- Rolletschek, H., 1997. Temporal and spatial variations in methane cycling in Lake Müggelsee. En: *Archiv für Hydrobiologie*, 140(2), pp.195-206. DOI: <https://doi.org/10.1127/archiv-hydrobiol/140/1997/195>
- Salas, H. y Martino P., 1990. *Metodologías simplificadas para la evaluación de la eutrofización en lagos cálidos tropicales*. Lima: CEPIS/HPE/OPS.
- Sidagis Galli, C., Abe, D., Tundisi, J., Texiera-Silva, V., Medeiros, G., Brum, P. y Cimblaris, A., 2009. Greenhouse gas concentrations and diffusive flux at the sediment-water interface from two reservoirs in Brazil. En: *Verhandlungen des Internationalen Verein Limnologie* 30, pp.830-833. DOI: <https://doi.org/10.1080/03680770.2009.11902250>

- Sweerts, J., Rudd, J. y Kelly, C., 1996. Metabolic activities in flocculent surface sediments and underlying sandy littoral sediments. En: *Limnology Oceanography*, 31(2), pp.330-338. DOI: <https://doi.org/10.4319/lo.1986.31.2.0330>
- Smith, K., Ball, T., Conen, F., Dobbie, K., Massheder, J. y Rey, A., 2003. Exchange of greenhouse gases between soil and atmosphere: Interactionsof soil physical factors and biological processes. En: *European Journal of Soil Science*, 54, pp.779-791. DOI: <https://doi.org/10.1111/ejss.12538>
- Utsumi, M., Noriji, Y., Nakamura T., Nozawa T., Otsuki A., Takamura N., Watanabe M. y Seki, H., 1998. Dynamics of dissolved methane and methane oxidation in dimictic lake Nojiri during winter. En: *Limnology Oceanography*, 43(1), pp.10-17. DOI: <https://doi.org/10.4319/lo.1998.43.1.0010>
- Valderrama, J., 1981. The simultaneous analysis of total nitrogen and total phosphorus in natural waters. En: *Marine Chemistry*, 10(2), pp.109-122. DOI: [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(81\)90027-X](https://doi.org/10.1016/0304-4203(81)90027-X)
- Wang, Q., Dore, J. y McDermott, T., 2017. Methylphosphonate metabolism by *Pseudomonas* sp. populations contributes to the methane oversaturation paradox in an oxic freshwater lake: Methylphosphonate and aquatic CH₄ oversaturation. En: *Environmental Microbiology*, 19, pp.2366-2378. DOI: <https://doi.org/10.1111/1462-2920.13747>
- Yao, M., Henny, C. y Maresca, J., 2016. Freshwater bacteria release methane as a by-product of phosphorus acquisition. En: *Applied Environmental Microbiology*, 82, pp.6994-7003. DOI: <https://doi.org/10.1128/AEM.02399-16>

Evaluación de la fragmentación del paisaje en la cuenca de la laguna costera Garzón, Uruguay

Landscape fragmentation assessment in the Garzón coastal lagoon, Uruguay

Fragmentação do habitat da lagoa costeira Garzón, Uruguai

 GERMÁN TAVEIRA (1)

 RODOLFO REBOULAZ (1)

 MAIRA RAMOS (1)

 XIMENA LAGOS (1)

 LEANDRO BERGAMINO (1)

 HUGO INDA (1)

(1) Centro Universitario Regional del Este (CURE), Universidad de la República, Rocha, Uruguay.

RECIBIDO: 15/10/2021 → APROBADO: 25/4/2022 ✉ german.taveira@cure.edu.uy

RESUMEN

En este trabajo se caracterizaron y cuantificaron los efectos de los usos del suelo y las actividades antrópicas sobre la configuración del paisaje de la cuenca de la laguna Garzón (Uruguay) durante el período 2000-2015. Para este fin se utilizaron cuatro capas de cobertura del suelo oficiales creadas en base a teledetección y se analizaron en sistemas de información geográfica. Asimismo, se estimaron métricas del paisaje seleccionadas en base a la literatura para cuantificar procesos de fragmentación. Durante el período de estudio de 15 años, los resultados mostraron que las actividades antrópicas como la plantación forestal y el área cultivada aumentaron en superficie, mientras que se detectó una disminución de la superficie de las categorías herbáceo natural y monte nativo. Los cambios de cobertura evidenciados se observan sobre todo al sur de la cuenca, alrededor del cuerpo de agua de la laguna Garzón, donde se han concentrado las actividades agrícolas desde el año 2008. Las métricas estimadas muestran una tendencia de aumento en la fragmentación del área de los sistemas naturales con un incremento en el número de parches mayor para las categorías de áreas antrópicas, sugiriendo una mayor presión hacia las áreas naturales.

Palabras clave: usos del suelo, configuración del paisaje, análisis de SIG, áreas protegidas.

ABSTRACT

This investigation characterized and quantified the effects of land uses and anthropic activities on a landscape configuration over a period of 15 years from 2000 thru 2015 within the catchment area of Laguna Garzón in Uruguay. For this end, four official data layers of land uses based on remote sensing techniques were used based on a Geographic Information System approach. In addition, landscape metrics were computed in order to evaluate the landscape fragmentation process. The results showed that in the last 15 years those anthropic classes, including afforestation and cultivated areas, experienced surface size growth, while natural areas experienced a reduction. Furthermore, a high quantity of changes from anthropic activities took place in the southern region of the watershed, particularly cultivated areas that have been concentrated there since 2008. Landscape metrics revealed that the landscape within the protected area of Laguna Garzón experienced habitat fragmentation during the 15 years period.

Keywords: land use, landscape configuration, GIS analysis, protected areas.

RESUMO

Este trabalho caracterizou e quantificou os efeitos do uso do solo e das atividades antrópicas na configuração da paisagem da área de captação da lagoa Garzón (Uruguai) durante o período 2000-2015. Com esse objetivo, quatro camadas de coberturas oficiais criadas com base em sensoriamento remoto foram utilizadas e analisadas em sistemas de informação geográfica. Da mesma forma, métricas selecionadas da paisagem foram estimadas com base na literatura para quantificar os processos de fragmentação. Durante o período de estudo de 15 anos, os resultados mostraram que as atividades antrópicas, como plantios florestais e área cultivada, aumentaram de área enquanto foi detectada uma diminuição na área das categorias herbácea natural e floresta nativa. As mudanças de cobertura evidenciadas são observadas principalmente no sul da bacia em torno do corpo d'água da lagoa Garzón, onde se concentram as atividades agrícolas desde 2008. As métricas estimadas mostram uma tendência crescente na fragmentação da área em direção aos sistemas naturais.

Palavras-chave: uso da terra, configuração da paisagem, análise GIS, áreas protegidas.

INTRODUCCIÓN

Los ecosistemas costeros tienen un papel fundamental en la provisión de servicios como áreas de recreación, amortiguación de inundaciones, hábitats de cría, alimentación y reproducción de numerosas especies (Estevés, et al., 2008; de Groot, et al., 2012). Sin embargo, las áreas costeras son vulnerables ante procesos naturales y antrópicos, los cuales presentan una tendencia de aumento en su intensidad en el futuro cercano (Nicholls, et al., 2007; Estevés, et al., 2008). En particular, las actividades antrópicas, incluyendo la agricultura extensiva, representan un importante factor de modificación de patrones espaciales de diversas áreas naturales con un alto valor ambiental como las lagunas costeras (García-Ayllón, 2015; García-Ayllón y Miralles, 2015; Rodríguez-Gallego, et al., 2017). Asimismo, la abundancia y distribución de las especies son afectadas por la composición y configuración del paisaje, incluyendo el grado de fragmentación (Uuemaa, et al., 2013). Frecuentemente, la fragmentación y la pérdida

de hábitats naturales ocurren juntos, resultando en una disminución del tamaño de las poblaciones residentes, lo cual aumenta el grado de vulnerabilidad de las especies (Long, et al., 2010). En este sentido, las actividades humanas que promueven la fragmentación del hábitat en sistemas costeros son una de las amenazas más importantes ya que reducen los ecosistemas naturales y afectan el grado de conectividad (Olf y Ritchie, 2002; Austrich, et al., 2020). En este contexto, se vuelven fundamentales los estudios retrospectivos con el propósito de evaluar las causas y consecuencias de las actividades humanas sobre los ecosistemas naturales a largo plazo (Salvati, et al., 2012).

Particularmente, las actividades agrícolas y la urbanización se caracterizan por generar cambios en los usos del suelo que movilizan elementos de carbono y nitrógeno. Esto modifica características químicas de los cuerpos de agua adyacentes y, por lo tanto, el hábitat de su diversidad asociada (Valiela y Bartholomew, 2014). Asimismo, las actividades humanas relacionadas a la agricultura extensiva y sus dimensiones están significativamente correlacionadas con la contaminación del agua debido a la aplicación de fertilizantes y plaguicidas que entran en las aguas superficiales a través de la escorrentía (Shi, et al., 2017; Eekhout, et al., 2020; Terradas-Cobas, et al., 2022). Todos los cambios en la configuración del paisaje suelen traducirse en una variación de las condiciones ecológicas e hidrológicas y, por tanto, alteran la cantidad de contaminantes que llegan a los lagos, arroyos y ríos (Wu y Hobbs, 2002; Shi, et al., 2017). Comprender la relación entre las características del paisaje y los efectos de las actividades humanas proporciona información importante para poder modificar y corregir prácticas que afectan a diversos servicios ecosistémicos y, en última instancia, al bienestar de las poblaciones que se benefician de ellos (Giacomazzo, et al., 2020; Lamy, et al., 2016). En consecuencia, existe un interés creciente en desarrollar estrategias integradas de manejo costero en la cuenca (Newton, et al., 2014).

Una de las aproximaciones frecuentemente utilizadas para el estudio de los cambios ambientales a nivel del paisaje es mediante la integración de técnicas de teledetección y sistemas de información geográfica (SIG) (Wang, et al., 2010; Frazier y Kedron, 2017). El campo de la ecología del paisaje se basa en el reconocimiento del fuerte vínculo entre la estructura del paisaje y sus procesos ecológicos, tal como lo han demostrado varios trabajos que incluyen impactos en las poblaciones de vida silvestre y sus interacciones con el paisaje (Nagendra, et al., 2004). Además, el uso combinado del abordaje desde la ecología del paisaje y las técnicas de teledetección permite cuantificar la estructura del paisaje y sus efectos sobre la distribución de las especies y el uso del hábitat (Lechner, et al., 2020). En este sentido, varias investigaciones han evaluado cambios en la configuración del paisaje por medio de la aplicación de diversas métricas mediante el estudio de información geográfica (Tomaselli, et al., 2012; Kumar, et al., 2018; Hesselbarth, et al., 2019). Esta metodología ha sido usada exitosamente en el campo del análisis espacial mediante el estudio de usos del suelo al permitir una evaluación de procesos multidisciplinares como lo es el impacto del turismo en regiones costeras (García-Ayllón, 2018a).

El objetivo de este trabajo fue caracterizar y cuantificar los usos del suelo y la composición de las actividades humanas e identificar métricas útiles para la evaluación de la fragmentación del hábitat en la laguna costera Garzón, en Uruguay.

Esta laguna pertenece a un sistema que posee un particular interés de conservación debido a su alta productividad y al sustento de pesquerías artesanales y actividades ecoturísticas (Uruguay. Ministerio de Ambiente, 2020; Conde, et al., 2015). En este sentido, dada la alta dinámica que

existe en la configuración y composición de los usos del suelo y su relación con la biodiversidad, para el correcto desarrollo de planes de manejo es necesario poder contar con una caracterización de los patrones espaciales de usos del suelo y su evolución, permitiendo identificar procesos ecológicos responsables de los cambios (Marcucci, 2000; Malvasi, et al., 2014).

MATERIALES Y MÉTODOS

Área de estudio

El área de estudio está centrada en la laguna Garzón y su cuenca asociada, ubicada en el límite de los departamentos de Maldonado y Rocha, en Uruguay (34°46'00"S 54°33'00"O) (Figura 1). Se caracteriza por ser una laguna que se conecta con el océano Atlántico de forma intermitente y con dos afluentes importantes, el Arroyo Garzón y Arroyo de la Cruz. La población de habitantes permanentes en el área es relativamente baja, los principales usos de esta laguna y su cuenca incluyen la ganadería, forestación, agricultura y urbanización para actividades turísticas, y no se registran actividades industriales (Rodríguez-Gallego, et al., 2017).

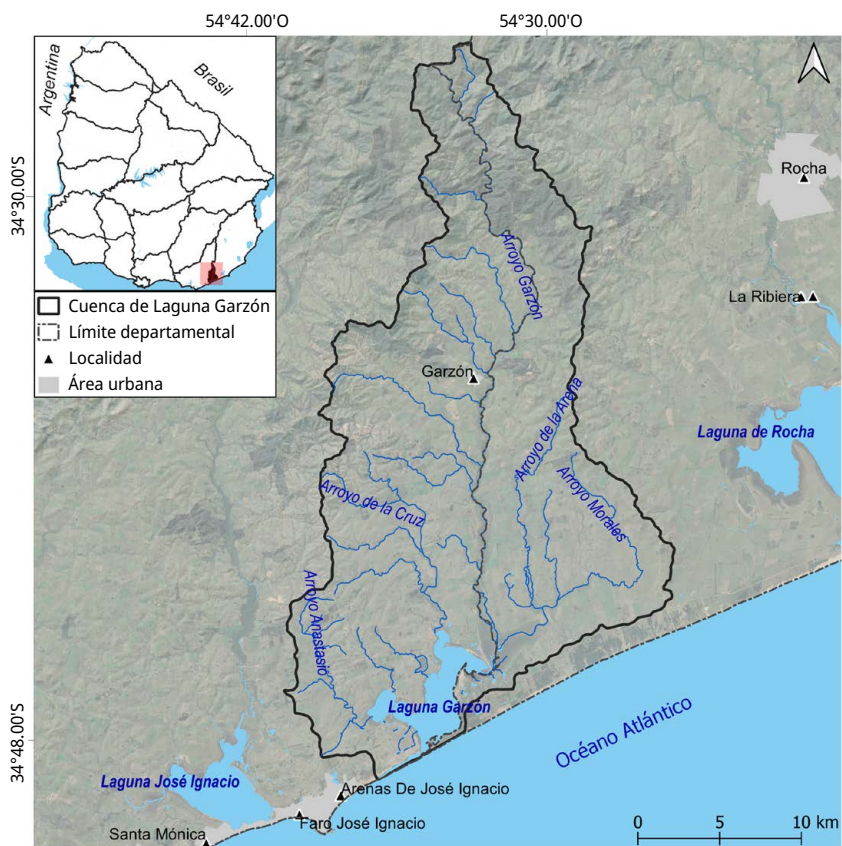


FIGURA 1. Mapa de ubicación geográfica de la cuenca de la laguna Garzón.

La cuenca de la laguna Garzón ocupa una superficie de unas 55.658 hectáreas y presenta un mosaico de ambientes singulares de elevado valor paisajístico, natural y patrimonial a nivel

nacional e internacional. A su vez, es un Área de Importancia para las Aves (AIA) reconocida mundialmente (Uruguay. Ministerio de Vivienda Ordenamiento Territorial y Medio Ambiente. Dirección Nacional de Medio Ambiente, 2019). La flora del lugar cuenta con especies propias de llanuras y bañados, incluidas las especies endémicas de las dunas de Maldonado como *Porophyllum brevifolium*. Al mismo tiempo, se destaca la vegetación emergente con gran riqueza asociada a los pequeños humedales y las zonas inundables. El pastizal costero es un ambiente fundamental por ser frecuentado por especies de aves amenazadas. Está compuesto por vegetación dominada por gramíneas y herbáceas de porte pequeño, y se encuentra formando un anillo que rodea la totalidad de la laguna (Soutullo, et al., 2013). Dada esta relevancia ambiental, la laguna Garzón y su entorno se incorporaron en 2014 al Sistema Nacional de Áreas Protegidas (SNAP) bajo la categoría de Área de Manejo de Hábitats y/o Especies, según el Decreto N° 341/014 (Uruguay, 2014). En este marco, en 2019 se conformó la Comisión Asesora Específica (CAE) de la laguna Garzón, la cual actualmente prepara un plan de manejo del área.

La ocupación del territorio siguió las modalidades del resto de la ocupación costera en el este del país, donde se impulsan urbanizaciones en base a un mercado turístico de sol y playa, que de forma paulatina van reemplazando al suelo rural por fraccionamientos balnearios (Goyos, et al., 2011). Este proceso en la zona fue tardío respecto a otras de la costa de Maldonado y Rocha debido a la lejanía con atractivos turísticos tradicionales como Punta del Este. Sin embargo, a partir de la construcción del puente de la Ruta 10, en 2015, se intensificó la actividad turística hacia lugares más remotos del departamento de Maldonado, y se creó un vínculo más dinámico con el departamento de Rocha a través de la costa, lo que supuso un uso intensificado del territorio (Leicht, 2012; Uruguay. Ministerio de Ordenamiento Territorial y Medio Ambiente y Uruguay. Intendencia de Rocha, 2016).

A partir del índice CONEAT de capacidad productiva agropecuaria (Uruguay. Ministerio de Ganadería, Agricultura y Pesca, s.d.), se reconoce que en la mayor parte de la cuenca se encuentran suelos con buena capacidad productiva, con valores superiores a 80. En cuanto a los tipos de suelos y la geomorfología, al norte de la cuenca predominan las zonas de sierras no rocosas de relieve ondulado, con pendientes de entre 5% y 15%. Los suelos son Brunosoles Subéutricos Háplicos Típicos, superficiales y moderadamente profundos. En el centro de la cuenca se encuentran mayormente zonas de colinas con relieve fuertemente ondulado, con pendientes de entre 4% y 8%. Los suelos dominantes son Argisoles Subéutricos Ócricos Típicos o Abrúpticos. Al norte de la laguna, el relieve es ondulado suave a aplanado, con pendientes de entre 2% y 3%. Los suelos son Argisoles Subéutricos Ócricos Abrúpticos profundos. En el borde sur de la cuenca, el paisaje predominante son las lomadas costeras con relieve suavemente ondulado y pendientes de entre 2% y 3% en las laderas. Los suelos predominantes son Planosoles Dístricos Ócricos. Una pequeña parte de esta última zona está compuesta por áreas litorales marítimas cubiertas con espesores variables de arenas fijadas por vegetación psamófila (Uruguay. Ministerio de Ganadería, Agricultura y Pesca, s.d.).

Capas de cobertura

Para el estudio temporal de usos del suelo se utilizaron capas de cobertura del suelo de los años 2000, 2008, 2011 y 2015 del área total de la cuenca de la laguna Garzón, publicadas por el Sistema de Información Territorial del Ministerio de Vivienda y Ordenamiento Territorial en Uruguay (SIT-MVOT) (Uruguay. Ministerio de Vivienda y Ordenamiento Territorial, s.d.). Estas

corresponden a la clasificación de la cobertura de todo el territorio nacional a escala 1:100.000 en 17 clases, generadas a partir del procesamiento digital de imágenes del satélite LANDSAT 5 TM con el uso de la metodología Land Cover Classification System (LCCS) desarrollada por la Global Land Cover Network (GLCN), de la Organización de Naciones Unidas para la Agricultura y Alimentación (FAO) (Gregorio, et al., 2016). Las capas fueron elaboradas en distintas etapas por el Ministerio de Ganadería, Agricultura y Pesca (MGAP) y el Ministerio de Vivienda y Ordenamiento Territorial y Medio Ambiente (MVOTMA) (Álvarez, et al., 2015). Fueron validadas en campo por el MVOTMA, publicando valores de precisión de 92% en 2008 y 85% en 2011 para todo el territorio nacional (SIT-MVOT). La serie temporal generada por las mismas instituciones, manteniendo las metodologías, permite que dichos datos sean comparables entre años.

Análisis temporal de las coberturas de suelo en la cuenca

El cambio temporal en las coberturas de suelo a nivel de cuenca se realizó en base a las capas de cobertura del suelo publicadas por el SIT-MVOT (Uruguay. Ministerio de Vivienda y Ordenamiento Territorial, s.d.), correspondientes a los años 2000, 2008, 2011 y 2015. Para lograr clases comparables se unificaron las clases (Tabla 1). Los cambios temporales de uso del suelo se calcularon para las coberturas de mayor crecimiento en superficie a partir de geoprocursos en el software QGIS 3.16. A partir de la comparación de los mapas temáticos de distintos años se evaluaron los cambios temporales en las áreas y la distribución espacial de las clases de hábitats analizadas.

TABLA 1. Reclasificación de categorías de capas del SIT-MVOT (Uruguay. Ministerio de Vivienda y Ordenamiento Territorial, s.d.).

Categorías SIT-MVOT	Categorías utilizadas
Cultivos de secano > 4-5 has	Cultivos de secano
Plantación forestal	Plantación forestal
Frutales	Olivos
Canteras, areneras, minas	Áreas desnudas
Áreas desnudas	
Áreas naturales inundadas	Áreas naturales inundadas
Aguas artificiales	Aguas naturales
Aguas naturales	
Áreas urbanas dispersas	Edificaciones
Área urbana	
Equipamiento urbano	
Arbustos	Monte
Monte nativo	
Herbáceo natural	Herbáceo natural

Para ubicar espacialmente los principales cambios de la cuenca se realizó un mapa de cambio de usos del suelo con el dato de los años extremos (2000 y 2015). Primero se realizó una transformación de vectorial a ráster y luego se fueron sumando los valores correspondientes a cada clase en la Calculadora ráster (Spruce, et al., 2020). Se contrastaron los principales cambios de las coberturas/hábitats en las últimas dos décadas, así como también las zonas de la cuenca donde no se sucedieron cambios sustanciales.

Análisis de la configuración del paisaje

Para evaluar la estructura del paisaje y los cambios en la configuración por el impacto antrópico se seleccionaron métricas del paisaje que ayudaron en el análisis y la interpretación de los datos sobre los recursos naturales. Estas métricas fueron estimadas mediante el uso del software FRAGSTATS (McGarigal, 2015), el cual funciona en un entorno ráster. No todas estas métricas pueden utilizarse para un análisis del paisaje concreto porque la mayoría están correlacionadas entre sí y algunas son redundantes. Los criterios seguidos por Tang y otros (2020) para seleccionar las métricas del paisaje señalan que deben representar diferentes aspectos de las características del paisaje (por ejemplo, el borde, el tamaño, la forma, la conectividad y la diversidad). Por otro lado, no deben ser altamente redundantes y tienen que estar documentadas en estudios relacionados. En base a esto se seleccionaron las métricas: (1) Número de parches (NP), es la cantidad de parches de cada clase y representa una medida simple del grado de subdivisión o fragmentación del tipo de parche; (2) Índice del parche más grande (LPI), cuantifica el porcentaje del área total del paisaje que comprende el parche más grande. Es una medida simple de dominancia; (3) Densidad de borde (ED), calcula la longitud de los bordes por unidad de superficie, lo que facilita la comparación entre paisajes de distinto tamaño; (4) Índice de intersección y yuxtaposición (IJI), se basa en las adyacencias de los parches, aísla la intervención o la mezcla de tipos de parches; (5) Índice de forma del paisaje (LSI), proporciona una medida estandarizada del borde total o de la densidad del borde (longitud de los bordes por unidad de área) que se ajusta al tamaño del paisaje. En la Tabla 2 se indican las unidades, la definición y el rango de cada métrica utilizada. Estas métricas fueron calculadas en el software RStudio con el paquete *landscapemetrics* desarrollado por Hesselbarth y otros (2019).

TABLA 2. Descripción de métricas del paisaje seleccionadas y sus unidades (modificado de McGarigal, 2005).

Métrica	Unidades	Definición	Rango
Número de parches (NP)		NP es igual al número de parches del tipo de parche correspondiente (clase).	NP \geq 1, sin límite. NP = 1 cuando la clase consta de un solo parche.
Parche de mayor área (LPI)	Porcentaje	Igual a la superficie (m ²) de la parcela más grande del tipo de parcela correspondiente, dividida por la superficie total del paisaje (m ²), multiplicada por 100 (para convertirla en porcentaje).	0 < LPI \leq 100 El LPI se acerca a 0 cuando el parche más grande del tipo de parche correspondiente es cada vez más pequeño. LPI = 100 cuando todo el paisaje está formado por un solo parche del tipo de parche correspondiente.
Densidad de borde (ED)	Metros por hectárea	La suma de las longitudes (m) de todos los segmentos de borde que implican el tipo de parche correspondiente, dividida por la superficie total del paisaje (m ²), multiplicada por 10.000 (para convertirla en hectáreas).	ED > 0, sin límite. ED = 0 cuando no hay ningún borde de clase en el paisaje.
Índice de forma del paisaje (LSI)		LSI es igual a 0,25 por la suma de todo el límite del paisaje y todos los segmentos de borde (m) dentro del límite del paisaje que implican el tipo de parche correspondiente, dividido por la raíz cuadrada del área total del paisaje (m ²).	LSI = 1 cuando el paisaje está formado por un solo parche cuadrado del tipo correspondiente; LSI aumenta sin límite a medida que la forma del paisaje se vuelve más irregular.
Índice de intercalación y yuxtaposición (IJI)	Porcentaje	El IJI es igual a la suma de la longitud (m) de cada tipo de borde único que implique el tipo de parche correspondiente, dividida por la longitud total (m) de borde (m) que implique el mismo tipo, multiplicada por el logaritmo de la misma cantidad, sumada sobre cada tipo de borde único; dividida por el logaritmo del número de tipos de parches menos 1; multiplicada por 100 (para convertirla en porcentaje).	0 < IJI < 100 El IJI se aproxima a 0 cuando el tipo de parche correspondiente es adyacente a sólo otro tipo de parche y el número de tipos de parche aumenta. IJI = 100 cuando el tipo de parche correspondiente es igualmente adyacente a todos los demás tipos de parches (es decir, está intercalado al máximo y yuxtapuesto a otros tipos de parches).

RESULTADOS

Tendencias temporales de usos del suelo

La superficie de la laguna Garzón se caracteriza por contar con paisajes donde predominan coberturas de herbáceas naturales que llegan a ocupar el 53% del área e incluye una variedad de conformaciones de especies de herbáceas (Tabla 3). Asimismo, la evolución de la superficie de los usos del suelo entre los años 2000 y 2015 mostró como uno de los

principales cambios la disminución de la superficie de las categorías herbáceo natural y monte nativo, que incluye monte galería asociado a los cursos de agua y monte serrano de alta densidad (Uruguay. Ministerio de Ganadería, Agricultura y Pesca, s.d.) en un 22% y 25% respectivamente (Tabla 3). Dado que son las coberturas con mayor presencia en la zona, esta diferencia representa un cambio del 20% del tamaño total de la cuenca.

Las actividades antrópicas intensivas como la plantación forestal y el área cultivada crecieron en promedio 298 y 398 hectáreas al año respectivamente, alcanzando un crecimiento total del 272% y 1.998% para el período de 15 años de estudio respectivamente (Tabla 3). Además, la plantación de árboles frutales registró un crecimiento dentro de la cuenca del 55% en el período de 15 años (Tabla 3). Sin embargo, en años intermedios este crecimiento no ha sido relevado de manera sostenida evidenciando una disminución importante al inicio de la serie. El crecimiento que justifica el aumento para árboles frutales se da entre 2011 y 2015. El suelo urbano ha mantenido un crecimiento pequeño estable en superficie a lo largo del tiempo estudiado relacionado con la localidad de Garzón, ubicada al centro de la cuenca (Tabla 3).

TABLA 3. Superficie de usos del suelo en la cuenca entre el año 2000 y el 2015 (expresado en hectáreas) y cambio medio anual.

Cobertura de suelo	Superficie de cobertura (ha)				Porcentaje de cambio			
	2000	2008	2011	2015	2000 - 2008	2008 - 2011	2011 - 2015	Total
Cultivos	299	4.625	732	6.275	1.446%	-84%	758%	1.998%
Forestal	1.647	6.524	5.953	6.131	296%	-9%	3%	272%
Frutales	786	26	786	1.214	-97%	2.938%	55%	55%
Áreas desnudas	76	104	114	167	38%	9%	47%	121%
Área urbana	2.010	2.039	2.049	2.102	1%	0%	3%	5%
Agua	30	33	33	33	9%	0%	0%	9%
Áreas inundables	1.935	1.935	1.935	1.935	0%	0%	0%	0%
Monte	11.162	11.260	11.133	8.362	1%	-1%	-25%	-25%
Herbáceo natural	37.632	29.061	32.882	29.439	-23%	13%	-10%	-22%

Los cambios de cobertura de suelo entre los años 2000 y 2015 predominaron al sur de la cuenca con las sustituciones de la cobertura de herbáceas por cultivos, mientras que al norte de la cuenca se registró una sustitución de la cobertura de herbáceas por plantaciones forestales (Figura 2). Estos cambios representaron las mayores transformaciones relevadas, alcanzando porcentajes de 44% y 32% en el total de cambios de cobertura, respectivamente (Tabla 4). Asimismo, se evidenció un crecimiento de las plantaciones forestales, sobre todo en el norte de la cuenca con parches de gran tamaño, mientras que al sur estos fueron dispersos y en menor cantidad (Figura 2).

TABLA 4. Cambios de cobertura del suelo (%) entre los años 2000 y 2015.

Cambio de categoría	Área (ha)	% en total
De monte a frutales	147	1%
De monte a plantación forestal	274	2%
De monte a herbáceo natural	2.367	18%
De herbáceo natural a frutales	289	2%
De herbáceo natural a plantación forestal	4.236	32%
De herbáceo natural a cultivos	5.971	44%
Otros cambios sumados	159	1%
Área total de cambio	13.443	100%

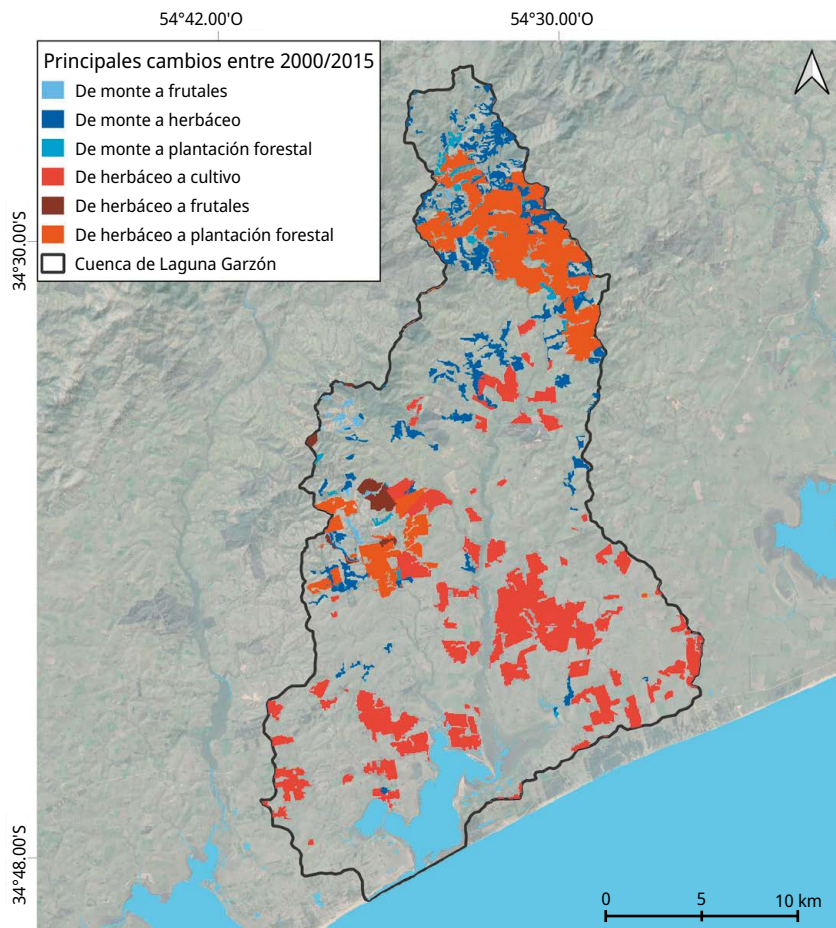


FIGURA 2. Sectores del área de estudio que muestran los principales cambios de cobertura del suelo entre los años 2000 y 2015.

Análisis de fragmentación

El análisis de la fragmentación del paisaje mostró cambios graduales en las coberturas asociadas con los hábitats naturales como los herbazales naturales y el monte. En cuanto al número de parches (NP), las mayores variaciones temporales se registraron en la cobertura de cultivos donde se observaron dos aumentos abruptos en la cantidad de parches entre los años 2000 y 2008, pasando de 2 a 75 NP, proceso que se repitió entre los años 2011 y 2015 con un cambio de 5 a 79 NP (Tabla 5). Seguido de los cultivos, la cobertura de monte fue la que aumentó en cantidad de parches, pasando de 74 NP en el año 2000 a 157 en 2015. El resto de las coberturas mantuvo un sostenido proceso continuo de aumento de la cantidad de sus parches, mostrando un rango de NP para plantación forestal entre 155 en el año 2000 y 195 en 2015, y para herbazales un NP que varió entre 109 y 128 (Tabla 5). El tamaño medio de los parches presentó las mayores variaciones en la cobertura de monte donde pasó de tener un promedio de superficie de 151 hectáreas a 53 hectáreas por parche entre los años 2000 y 2015. También disminuyó el tamaño medio de los parches de la cobertura de herbazales que pasó de ocupar unas 345 hectáreas en el 2000 a 230 hectáreas en el 2015. La forestación ganó tamaño medio de parches pasando de 11 hectáreas a 31 hectáreas en igual período (Tabla 5).

La densidad de borde en los casos donde disminuyó la presencia de la cobertura (el monte y los herbazales) tuvo respuestas distintas. Los herbazales aumentaron su densidad de borde de 24,8 a 27,4 entre 2000 y 2015, mientras que el monte mantuvo casi constante la métrica en igual período (Tabla 5). Esto puede ser explicado por la abrupta caída del tamaño medio de sus parches. A esta tendencia relevada en ambos casos se le suma la pérdida de dominancia indicada por la disminución del tamaño del parche de mayor tamaño de la clase (LPI), donde la cobertura de herbáceas se redujo más de la mitad, de 60 a 27, en esta métrica en el intervalo estudiado (Tabla 5).

Por su parte, el índice de forma del paisaje (LSI) también se incrementó en la categoría de herbáceo natural pasando de 19 a 23 entre los años 2000 y 2015 sugiriendo un aumento de la forma irregular del paisaje de esta clase. Al mismo tiempo, esta cobertura presentó un aumento en el índice de intercalación-yuxtaposición (IJI), que refiere a que sus parches son linderos con cada vez más coberturas, indicado también en el aumento de su densidad de borde (Tabla 5).

TABLA 5. Métricas del paisaje a nivel de clase para las coberturas con mayores cambios de superficie en los años 2000, 2008, 2011 y 2015. Número de parches (NP); Tamaño medio de parche, en hectáreas (TM); Densidad de borde (ED); Índice de forma del paisaje (LSI); Índice de intercalación y yuxtaposición (IJI); Parche de mayor área (LPI).

	NP	TM	ED	LSI	IJI	LPI
Cultivos						
2000	2,0	149,7	0,3	2,3	30,1	0,4
2008	74,0	62,5	6,5	13,7	42,7	0,6
2011	5,0	146,3	0,8	4,0	49,8	0,4
2015	79,0	79,4	7,7	13,9	49,7	2,7
Herbáceo natural						
2000	109,0	345,2	24,8	19,3	47,7	60,0
2008	139,0	209,1	26,3	22,9	59,9	29,7
2011	132,0	249,1	23,5	19,4	52,9	35,1
2015	128,0	230,0	27,1	23,4	64,7	27,0
Monte						
2000	74,0	150,8	19,5	26,5	23,3	8,9
2008	70,0	160,8	19,3	26,0	40,0	9,1
2011	74,0	150,4	19,5	26,5	40,7	8,8
2015	157,0	53,3	18,7	29,1	45,7	5,9
Plantación forestal						
2000	155,0	10,6	4,8	16,9	24,8	0,5
2008	191,0	34,1	9,9	17,7	56,1	5,0
2011	187,0	31,8	9,1	17,1	47,7	5,0
2015	195,0	31,4	9,5	17,7	60,3	6,0

DISCUSIÓN

En este trabajo se identificó, para un intervalo de 15 años (2000-2015), una dinámica en la configuración del paisaje de la cuenca que contiene al área protegida de la laguna Garzón. En particular, se identificaron cambios en cuatro coberturas predominantes, dos de estas asociadas a sistemas naturales como el herbazal natural y el monte, y otras dos categorías asociadas a actividades antrópicas como la plantación forestal y la de cultivos. Nuestros análisis revelaron un aumento gradual y sostenido de áreas de actividades antrópicas que resultó en la pérdida y fragmentación de hábitats naturales. Este estudio confirma la importancia

de conocer el comportamiento espacio-temporal del paisaje de forma de profundizar en el análisis y entendimiento de los procesos ambientales de origen antrópico y sus amenazas asociadas (García-Ayllón, 2018b).

El estudio se enfocó en la evaluación de los principales cambios territoriales a partir de datos históricos. Para lograr datos comparables fue necesario optar por información oficial generada de manera consistente y previamente validada por el MGAP y el MVOTMA. Dicha información no dispone de datos sobre el error sectorizado para el área y si bien la escala espacial de los datos no es la ideal para el tamaño del área de estudio, la escala de tiempo que abarca las capas de información utilizada permite relevar las grandes tendencias de transformación de usos del suelo para la zona. En este sentido, los resultados obtenidos ponen en relevancia la importancia de generar datos seriados, actualizados y comparables con escalas adaptadas a sitios de particular interés ecosistémico para posibilitar estudios más detallados en el futuro.

Trabajos anteriores han demostrado cómo el aumento de actividades antrópicas -incluyendo actividades agrícolas-, el desarrollo urbano y la plantación forestal han provocado la pérdida del hábitat natural y también un incremento de la fragmentación (Rhind, et al., 2001; Kumar, et al., 2018; Austrich, et al., 2020). Consistentemente, este trabajo mostró un aumento en actividades de origen antrópico como cultivos y plantaciones forestales, mientras que áreas naturales como el monte y los herbazales han disminuido su superficie hacia el año 2015. Esta tendencia de aumento de la antropización ha provocado una notoria fragmentación de estas áreas, sobre todo las de monte, así como una gran disminución de sus tamaños. Resultados similares han sido registrados para el área de estudio de la laguna Garzón, mostrando la forestación como la categoría de uso del suelo con mayor crecimiento en las cuencas de lagunas costeras uruguayas debido al aumento de la actividad industrial asociada a la madera en el país (Rodríguez-Gallego, et al., 2017). Desde la promulgación de la ley forestal en 1987 (Uruguay, 1987), el crecimiento de la actividad fue constante y se dio sobre suelos de aptitud agrícola. De esta forma, las zonas de fomento forestal incluyeron categorías de pastizal, convirtiendo a ésta en una de las pocas regiones del mundo en que la forestación se desarrolla sobre estos ecosistemas (Díaz, et al., 2008; Pérez Rocha, 2020). En este sentido, Brazeiro y otros (2018) advierten sobre los problemas ocasionados por la sustitución de pastizales por plantaciones forestales, los cuales generan impactos locales negativos asociados a la pérdida de hábitat y biodiversidad en ensamblajes de aves y mamíferos. Asimismo, la intensificación de la actividad ganadera ha llevado a la sustitución de áreas naturales por la agricultura (Rodríguez-Gallego, et al., 2017).

Una de las métricas importantes para la identificación de la fragmentación del hábitat es el aumento del índice de densidad de borde (Hargis, et al., 1998). Áreas con parches pequeños o de forma irregular tienen valores de densidad de borde mayores que áreas de mayor tamaño y parches de forma simple (Hargis, et al., 1998). En un análisis global, cuando se obtienen valores altos de densidad de borde y pequeños del índice de forma se puede considerar un alto grado de fragmentación. En el presente estudio, el índice de densidad de borde mostró los mayores valores en la categoría de herbáceo natural y monte (con escaso aumento) junto con altos valores de número de parches en el período 2000-2015, lo cual puede sugerir que estos ambientes presentaron mayor fragmentación en la zona de estudio de la laguna Garzón. Estas métricas de uso del hábitat han sido utilizadas de buena manera para cuantificar la fragmentación en otros sitios costeros mostrando su sensibilidad (Kumar,

et al., 2018). Asimismo, en la laguna Garzón entre los años 2000 y 2015 el número de parches aumentó en mayor medida para las categorías de áreas antrópicas, lo cual sugiere que las áreas naturales están recibiendo mayor presión por las diversas actividades humanas. Una de las posibles herramientas que pueden contribuir a proteger tanto las áreas naturales como los cuerpos de agua es la inclusión de áreas de amortiguación o buffer (Tomaselli, et al., 2012).

Los efectos de la fragmentación se correlacionan con una variedad de servicios ecosistémicos, incluyendo el efecto negativo sobre el movimiento de animales y de materia (Mitchell, et al., 2015). La entrada de agua dulce hacia la laguna Garzón con nuevos aportes de nutrientes representa una amenaza que potencialmente puede producir eventos severos de contaminación y cambios en la productividad primaria del sistema (Rodríguez-Gallego, et al., 2017). En este contexto, la protección y generación de áreas naturalizadas favorecerán la retención de suelos y consecuentemente los servicios relacionados a la purificación de aguas por captación de nutrientes y sedimentos (Xia, et al., 2021). Monitoreos continuos sobre la dinámica del paisaje y sus usos, en conjunto con evaluaciones de la calidad de agua del sistema y sus efluentes asociados, se tornan necesarios. Las imágenes satelitales pueden ser una primera fuente de información para este monitoreo de calidad del hábitat incluyendo medidas de conectividad, como lo demuestra este trabajo y otros (Tomaselli, et al., 2012; Austrich, et al., 2020).

CONCLUSIONES

Los resultados de este trabajo obtenidos mediante un análisis de información geográfica mostraron un aumento de las actividades urbanas ligadas a una disminución de las áreas naturales. Asimismo, el uso del paquete *landscapemetrics* en RStudio con métricas de FRAGSTATS permitió identificar un aumento en la fragmentación del área natural desde el año 2000 en la laguna Garzón, caracterizada por un aumento de la actividad humana. Estos cambios estuvieron asociados a la zona sur de la cuenca en la categoría de herbáceo natural hacia cultivos y forestación. La fragmentación del paisaje afecta a la cantidad de parches y puede llevar a una restricción de la movilidad de especies al desconectar áreas naturales, así como afectar servicios de purificación de aguas. Asimismo, la fragmentación del paisaje vuelve accesible para el ser humano nuevas zonas promoviendo la aparición de especies exóticas que hacen más vulnerable la cuenca de la laguna Garzón. De esta manera, prácticas de manejo en el área protegida de la Laguna Garzón y su cuenca asociada que no consideren la fragmentación del paisaje pueden significar una amenaza para los sistemas naturales, su biota asociada y de esta forma no estar en línea con prácticas sustentables en el área. Consecuentemente, es necesario profundizar en el conocimiento de los impactos de las actividades humanas sobre la configuración del paisaje y sus servicios ecosistémicos asociados con el fin de asegurar la utilización sustentable del ambiente natural disponible.

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo fue generado en el marco del programa de Vinculación Universidad-Sociedad y Producción, financiado por CSIC-UdelaR a través del proyecto VUSP 2019/N° 32.

REFERENCIAS

- Álvarez, A., Blum, A. y Gallego, F., 2015. *Atlas de cobertura del suelo del Uruguay: cobertura del suelo y detección de cambios 2000-2011*. Land cover classification System [En línea]. Montevideo: MVOTMA. ISBN 9789253087112. [Consulta: 10 de marzo de 2021]. Disponible en: <https://www.fao.org/3/i4372s/i4372s.pdf>
- Austrich, A., Mora, M.S., Mapelli, F.J., Fameli, A. y Kittlein, M.J., 2020. Influences of landscape characteristics and historical barriers on the population genetic structure in the endangered sand-dune subterranean rodent *Ctenomys australis*. En: *Genetica*, 148(3-4), pp.149-164. ISSN 1573-6857. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10709-020-00096-1>
- Brazeiro, A., Cravino, A., Fernández, P. y Haretche, F., 2018. Forestación en pastizales de Uruguay: efectos sobre la diversidad de aves y mamíferos a escala de rodal y del paisaje. En: *Ecosistemas*, 27(3), pp.48-59. [Consulta: 17 septiembre 2021]. ISSN 1697-2473. DOI: <https://doi.org/10.7818/ECOS.1508>
- Conde, D., Vitancurt, J., Rodríguez-Gallego, L., De Álava, D., Verrastro, N., Chreties, C., Solari, S., Teixeira, L., Lagos, X., Piñeiro, G., Seijo, L., Caymaris, H. y Panario, D., 2015. Solutions for sustainable coastal lagoon management: from conflict to the implementation of a consensual decision tree for artificial opening. Cap.13. En: Baztan, Juan, Chouinard, Omer, Jorgensen, Bethany, Tett, Paul, Vanderlinden, Jean-Paul, Vasseur, Liette. *Coastal Zones Solutions for the 21st Century*. Ámsterdam: Elsevier. pp.217-250. ISBN 9780128027592.
- De Groot, R., Brander, L., Van Der Ploeg, S., Costanza, R., Bernard, F., Braat, L., Christie, M., Crossman, N., Ghermandi, A., Hein, L., Hussain, S., Kumar, P., Mcvittie, A., Portela, R., Rodríguez, L.C., Ten Brink, P. y Van Beukering, P., 2012. Global estimates of the value of ecosystems and their services in monetary units. En: *Ecosystem Services*, 1(1), pp.50-61. ISSN 2212-0416. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ecoser.2012.07.005>
- Díaz, R., Jaurena, M. y Ayala, W., 2008. Impacto de la intensificación productiva sobre el campo natural en Uruguay. En: *Revista INIA*, (14), pp.16-21.
- Eekhout, J.P.C., Boix-Fayos, C., Pérez-Cutillas, P. y De Vente, J., 2020. The impact of reservoir construction and changes in land use and climate on ecosystem services in a large Mediterranean catchment. En: *Journal of Hydrology*, (590), pp.125-208. ISSN 00221694. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2020.125208>
- Estevés, Caliman, A., Santangelo, J.M., Guariento, R.D., Farjalla, V.F. y Bozelli, R.L., 2008. Neotropical coastal lagoons: An appraisal of their biodiversity, functioning, threats and conservation management. En: *Braz. J. Biol.*, 68(4), pp.967-981.
- Frazier, A.E. y Kedron, P., 2017. Landscape metrics: past progress and future directions. En: *Current Landscape Ecology Reports*, 2(3), pp.63-72. ISSN 2364-494X. DOI: <https://doi.org/10.1007/s40823-017-0026-0>
- García-Ayllón, S., 2015. La Manga case study: consequences from short-term urban planning in a tourism mass destiny of the Spanish Mediterranean coast. En: *Cities*, (43) pp.141-151. ISSN 0264-2751. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cities.2014.12.001>
- García-Ayllón, S., 2018a. GIS assessment of mass tourism anthropization in sensitive coastal environments: Application to a case study in the Mar Menor Area. En: *Sustainability*, 10(5), 1344. ISSN 20711050. DOI: <https://doi.org/10.3390/su10051344>.

- García-Ayllón, S., 2018b. Long-term GIS analysis of seaside impacts associated to infrastructures and urbanization and spatial correlation with coastal vulnerability in a mediterranean area. En: *Water*, 10(11), 1642. ISSN 20734441. DOI: <https://doi.org/10.3390/w10111642>
- García-Ayllón, S. y Miralles, J.L., 2015. New Strategies to Improve Governance in Territorial Management: evolving from "Smart Cities" to "Smart Territories". En: *Procedia Engineering*, (118), pp.3-11. ISSN 1877-7058. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.08.396>
- Giacomazzo, M., Bertolo, A., Brodeur, P., Massicotte, P., Goyette, J.O. y Magnan, P., 2020. Linking fisheries to land use: How anthropogenic inputs from the watershed shape fish habitat quality. En: *Science of The Total Environment*, (717), 135377. ISSN 0048-9697. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135377>
- Goyos, F., Lagos, X., Verrastro, N. y De Álava, D., 2011. Gobernanza para un sistema socioeconómico: construcción de agenda en MCI. En: Conde, D., (ed.), *Manejo costero integrado en Uruguay. Ocho ensayos interdisciplinarios*. Montevideo: Centro Interdisciplinario para el Manejo Costero Integrado del Cono Sur, UDELAR/CIDA, pp.215-248. ISBN 9789974007444.
- Gregorio, A. di, Henry, M., Donegan, E., Finegold, Y., Latham, J., Jonckheere, I. y Cumani, R., 2016. *Classification Concepts Land Cover Classification System Software version 3* [En línea]. Roma: FAO. ISBN: 9789251090176. [Consulta: 25 de noviembre de 2021]. Disponible en: <https://www.fao.org/geospatial/resources/detail/en/c/1024744/>
- Hargis, C.D., Bissonette, J.A. y David, J.L., 1998. The behavior of landscape metrics commonly used in the study of habitat fragmentation. En: *Landscape Ecology*, 13(3), pp.167-186. ISSN 1572-9761. DOI: 10.1023/A:1007965018633
- Hesselbarth, M.H.K., Sciaini, M., With, K.A., Wiegand, K. y Nowosad, J., 2019. *landscapemetrics*: an open-source R tool to calculate landscape metrics. En: *Ecography*, 42(10), pp.1648-1657. ISSN 16000587. DOI: <https://doi.org/10.1111/ecog.04617>
- Kumar, M., Denis, D.M., Singh, S.K., Szabó, S. y Suryavanshi, S., 2018. Landscape metrics for assessment of land cover change and fragmentation of a heterogeneous watershed. En: *Remote Sensing Applications: Society and Environment*, 10, pp.224-233. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rsase.2018.04.002>
- Lamy, T., Liss, K.N., Gonzalez, A. y Bennett, E.M., 2016. Landscape structure affects the provision of multiple ecosystem services. En: *Environmental Research Letters*, 11(12), 124017. ISSN 1748-9326. DOI: <https://doi.org/10.1088/1748-9326/11/12/124017>
- Lechner, A.M., Foody, G.M. y Boyd, D.S., 2020. Applications in remote sensing to forest ecology and management. En: *One Earth*, 2(5), pp.405-412. ISSN 2590-3322. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.oneear.2020.05.001>
- Leicht, E., 2012. El proyecto territorial del balneario uruguayo: modelos, paradigmas y utopías. En: *Identidades: Territorio, Proyecto, Patrimonio*, 3, pp.293-320. DOI: <https://doi.org/10.5821/IDENTIDADES.8799>
- Long, J.A., Nelson, T.A. y Wulder, M.A., 2010. Characterizing forest fragmentation: distinguishing change in composition from configuration. En: *Applied Geography*, 30(3), pp.426-435. ISSN 0143-6228. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apgeog.2009.12.002>

- Malavasi, M., Santoro, R., Cutini, M., Acosta, A.T.R. y Carranza, M.L., 2014. The impact of human pressure on landscape patterns and plant species richness in Mediterranean coastal dunes. En: *Official Journal of the Societa Botanica Italiana*, 150(1), pp.73-82. DOI: <https://doi.org/10.1080/11263504.2014.913730>
- Marcucci, D.J., 2000. Landscape history as a planning tool. En: *Landscape and Urban Planning*, 49(1-2), pp.67-81. ISSN 0169-2046. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0169-2046\(00\)00054-2](https://doi.org/10.1016/S0169-2046(00)00054-2)
- McGarigal, K., 2015. *FRAGSTATS*. Massachusetts: University of Massachusetts. v4.3. ISBN 0278-4807.
- Mitchell, M.G.E., Suarez-Castro, A.F., Martinez-Harms, M., Maron, M., McAlpine, C., Gaston, K.J., Johansen, K. y Rhodes, J.R., 2015. Reframing landscape fragmentation's effects on ecosystem services. En: *Trends in Ecology and Evolution*, 30, pp.190-198. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tree.2015.01.011>
- Nagendra, H., Munroe, D.K. y Southworth, J., 2004. From pattern to process: landscape fragmentation and the analysis of land use/land cover change. En: *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 101(2-3), pp.111-115. ISSN 0167-8809. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.agee.2003.09.003>
- Newton, A., Icelly, J., Cristina, S., Brito, A., Cardoso, A.C., Colijn, F., Riva, S.D., Gertz, F., Hansen, J.W., Holmer, M., Ivanova, K., Leppäkoski, E., Canu, D.M., Mocenni, C., Mudge, S., Murray, N., Pejrup, M., Razinkovas, A., Reizopoulou, S., Pérez-Ruzafa, A., Schernewski, G., Schubert, H., Carr, L., Solidoro, C., Viaroli, P. y Zaldívar, J.M., 2014. An overview of ecological status, vulnerability and future perspectives of European large shallow, semi-enclosed coastal systems, lagoons and transitional waters. En: *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, (140), pp.95-122. ISSN 0272-7714. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2013.05.023>
- Nicholls, R.J., Wong, P.P., Burkett, V., Codignotto, J., Hay, J., Mclean, R., Ragoonaden, S., Woodroffe, C.D., Abuodha, P.A.O. y Arblaster, J., 2007. *Coastal systems and low-lying areas* [En línea]. Wollongong: University of Wollongong. [Consulta: 8 septiembre 2021]. Disponible en: <https://ro.uow.edu.au/scipapers/164>
- Off, H. y Ritchie, M.E., 2002. Fragmented nature: consequences for biodiversity. En: *Landscape and Urban Planning*, 58(2-4), pp.83-92. ISSN 0169-2046. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0169-2046\(01\)00211-0](https://doi.org/10.1016/S0169-2046(01)00211-0)
- Pérez Rocha, J., 2020. *El estado del campo natural en el Uruguay* [En línea]. Montevideo: FAO. [Consulta: 2 de abril de 2022]. Disponible en: <https://www.fao.org/documents/card/es/c/cb0989es/>
- Rhind, P., Blackstock, T., Hardy, H., Jones, R. y Sandison, W., 2001. The evolution of Newborough Warren dune system with particular reference to the past four decades. En: J. Houston, S., Edmondson y Rooney, P., eds. *Coastal dune management: shared experience of European conservation practice: Proceedings of the European Symposium Coastal Dunes of the Atlantic Biogeographical Region Southport, northwest, England, September 1998*. Liverpool: Liverpool University Press. pp.346-379. ISBN 0-85323-854-5.
- Rodríguez-Gallego, L., Achkar, M., Defeo, O., Vidal, L., Meerhoff, E. y Conde, D., 2017. Effects of land use changes on eutrophication indicators in five coastal lagoons of the Southwestern Atlantic Ocean. En: *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, (188), pp.116-126. ISSN 0272-7714. DOI: [10.1016/j.ecss.2017.02.010](https://doi.org/10.1016/j.ecss.2017.02.010)

- Salvati, L., Gemmiti, R. y Perini, L., 2012. Land degradation in Mediterranean urban areas: an unexplored link with planning? En: *Area*, 44(3), pp.317-325. ISSN 1475-4762. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1475-4762.2012.01083.x>
- Shi, P., Zhang, Y., Li, Z., Li, P. y Xu, G., 2017. Influence of land use and land cover patterns on seasonal water quality at multi-spatial scales. En: *Catena*, (151), pp.182-190. ISSN 03418162. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.catena.2016.12.017>
- Soutullo, A., Clavijo, C. y Martínez-Lafranco, J.A., eds., 2013. *Especies prioritarias para la conservación en Uruguay. Vertebrados, moluscos continentales y plantas vasculares* [En línea]. Montevideo: SNAP, DINAMA, MVOTMA y DICYT, MEC. [Consulta: 25 de setiembre de 2021]. Disponible en: <https://www.gub.uy/ministerio-ambiente/politicas-y-gestion/especies-prioritarias-para-conservacion>
- Spruce, J., Bolten, J., Mohammed, I.N., Srinivasan, R. y Lakshmi, V., 2020. Mapping land use land cover change in the lower mekong basin from 1997 to 2010. En: *Frontiers in Environmental Science*, 8(21). DOI: <https://doi.org/10.3389/fenvs.2020.00021>
- Tang, J., Li, Y., Cui, S., Xu, L., Ding, S. y Nie, W., 2020. Linking land-use change, landscape patterns, and ecosystem services in a coastal watershed of southeastern China. En: *Global Ecology and Conservation*, (23). ISSN 23519894. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.gecco.2020.e01177>
- Terradas-Cobas, L., Bazzoni, B., Céspedes-Payret, C., Panario, D., 2022. Production of agrocommodities and consumption of agrochemicals in Uruguay: its repercussions for aquatic systems. En: *Brazilian Journal of Animal and Environmental Research*, 5(1), pp.649-665. DOI: <https://doi.org/10.34188/bjaerv5n1-050>.
- Tomaselli, V., Tenerelli, P. y Sciandrello, S., 2012. Mapping and quantifying habitat fragmentation in small coastal areas: a case study of three protected wetlands in Apulia (Italy). En: *Environmental Monitoring and Assessment*, 184(2), pp.693-713. ISSN 1573-2959. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10661-011-1995-9>
- Uruguay. Decreto 341/014, de 21 de noviembre de 2014. *Diario Oficial* [En línea], 27 de noviembre de 2014. [Consulta: 10 septiembre 2021]. Disponible en: <https://www.impo.com.uy/bases/decretos/341-2014>
- Uruguay. Ley 15939, de 28 de diciembre de 1987. *Diario Oficial* [En línea], 09 de febrero de 1988. [Consulta: 15 de setiembre de 2021]. Disponible en: <https://www.impo.com.uy/bases/leyes/15939-1987>
- Uruguay. Ministerio de Ambiente, 2020. *Área de manejo de hábitats y/o especies Laguna Garzón (Maldonado-Rocha)* [En línea]. Montevideo: Ministerio de Ambiente. [Consulta: 10 de octubre de 2021]. Disponible en: <https://www.gub.uy/ministerio-ambiente/politicas-y-gestion/area-manejo-habitats-yo-especies-laguna-garzon-maldonado-rocha>
- Uruguay. Ministerio de Ganadería, Agricultura y Pesca, s.d. *Consulta CONEAT*. [En línea]. Montevideo: MGAP. [Consulta: 2 abril 2022]. Disponible en: <https://www.gub.uy/ministerio-ganaderia-agricultura-pesca/tramites-y-servicios/servicios/consulta-coneat>
- Uruguay. Ministerio de Vivienda y Ordenamiento Territorial, s.d. *Sistema de información territorial* [En línea]. Montevideo: MVOT. [Consulta: 22 mayo 2021]. Disponible en: <https://sit.mvotma.gub.uy/sit/>
- Uruguay. Ministerio de Vivienda, Ordenamiento Territorial y Medio Ambiente y Uruguay. Intendencia de Rocha, 2016. *Plan de manejo paisaje protegido Laguna de Rocha: sistema nacional de áreas protegidas* [En línea]. Montevideo: DINAMA. pp.85. Consulta:

- 21 de agosto de 2021]. Disponible en: <https://www.gub.uy/ministerio-ambiente/comunicacion/publicaciones/plan-manejo-del-paisaje-prottegido-laguna-rocha>
- Uruguay. Ministerio de Vivienda, Ordenamiento Territorial y Medio Ambiente. Dirección Nacional de Medio Ambiente, OSE, Uruguay. Ministerio de Ganadería Agricultura y Pesca. Dirección Nacional de Recursos Acuáticos y IDR, 2019. *Monitoreo y evaluación ambiental de las lagunas costeras (Rocha, Castillos y Garzón) y de sus principales tributarios* [En línea]. Montevideo: MVOTMA. [Consulta: 22 de junio de 2021]. Disponible en: <https://www.gub.uy/ministerio-ambiente/comunicacion/publicaciones/monitoreo-evaluacion-ambiental-lagunas-costeras-rocha-castillos-garzon>
- Uuemaa, E., Mander, Ü. y Marja, R., 2013. Trends in the use of landscape spatial metrics as landscape indicators: a review. En: *Ecological Indicators*, (28), pp.100-106. ISSN 1470-160X. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2012.07.018>.
- Valiela, I. y Bartholomew, M., 2014. Land–Sea coupling and global-driven forcing: following some of scott nixon’s challenges. En: *Estuaries and Coasts*, 38(4), pp.1189-1201. ISSN 1559-2731. DOI: [10.1007/S12237-014-9808-3](https://doi.org/10.1007/S12237-014-9808-3)
- Wang, K., Franklin, S.E., Guo, X. y Cattet, M., 2010. Remote sensing of ecology, biodiversity and conservation: a review from the perspective of remote sensing specialists. En: *Sensors*, 10(11), pp.9647-9667. DOI: <https://doi.org/10.3390/s101109647>.
- Wu, J. y Hobbs, R., 2002. Key issues and research priorities in landscape ecology: an idiosyncratic synthesis. En: *Landscape Ecology*, 17(4), pp.355-365. ISSN 09212973. DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1020561630963>
- Xia, H.,Kong, W., Zhou G. y Sun, O.J., 2021. Impacts of landscape patterns on water-related ecosystem services under natural restoration in Liaohe River Reserve, China. En: *Science of the Total Environment*, 792, 148290. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148290>

Estrategias de control de mejillones invasores: una revisión

Strategies to control invasive mussels: a review

Estratégias de controle de mexilhões invasores: uma revisão

 **MIKAEL LUIZ MORALES PEREIRA** (1)

 **IVNA MARIA BASTOS VASCONCELOS** (2)

 **ALEXANDRE JOSÉ MACEDO** (3)

 **ERIK MUXAGATA** (2)

 **GRASIELA LEÃES LOPES PINHO** (1)

 **VANESSA OCHI AGOSTINI** (1)(4)

- (1) Laboratório de Microcontaminantes Orgânicos e Ecotoxicologia Aquática, Programa de Pós-Graduação em Oceanologia, Instituto de Oceanografia, Universidade Federal do Rio Grande. Rio Grande do Sul, Brasil.
- (2) Laboratório de Zooplâncton, Programa de Pós-Graduação em Oceanografia Biológica, Instituto de Oceanografia, Universidade Federal do Rio Grande. Rio Grande do Sul, Brasil.
- (3) Laboratório de Biofilmes e Diversidade Bacteriana, Centro de Biotecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Rio Grande do Sul, Brasil.
- (4) Regenera Moléculas do Mar. Rio Grande do Sul, Brasil.

RECIBIDO: 24/8/2020 → APROBADO: 20/10/2021  mikaelluiz@gmail.com

RESUMEN

El proceso de bioincrustación puede dañar varias estructuras construidas por el hombre y, junto con el agua de lastre, es el principal vector para la transferencia de especies invasoras en todo el mundo. El control de las especies invasoras, principalmente mejillones, se ha debatido durante mucho tiempo, pero las diferentes técnicas utilizadas aún tienen limitaciones. Por lo tanto, el propósito de esta revisión fue recopilar información sobre los avances en el control de la incrustación de mejillones invasores. Se utilizó la base de datos del portal de publicaciones Periódicos CAPES (Brasil), con la búsqueda de palabras clave: "(invasive mussel biofouling) AND control". Se analizaron 53 artículos publicados entre 1999 y 2020. Se identificó que se han realizado más estudios experimentales en agua dulce que en otros sistemas acuáticos. La mayoría se llevó a cabo en laboratorios, involucrando las fases del mejillón juvenil y adulto. El control químico fue el más discutido en la literatura analizada en comparación con los controles físicos y biológicos. Entre los tipos de controles químicos se destaca el uso de extractos naturales por ser efectivo y causar menos daño al ambiente. **Palabras clave:** antiincrustante, depredación, extractos naturales, luz ultravioleta, macroincrustación.

ABSTRACT

The biofouling process can damage various man-made structures, and together with ballast water are the main vectors for the transfer of organisms around the world. The control of invasive species, especially mussels, has been debated for a long time, but all techniques have limitations. Therefore, the purpose of this review was to collect information on the advances in research on invasive mussel control. The database Periódicos CAPES was used, searching for the keywords: "(invasive mussel biofouling) AND control". Fifty-three articles were analyzed from 1999 to 2020. It was identified that more experimental studies have been carried out in fresh water than in other systems. Most were performed in the laboratory compared to the field, involving the juvenile and adult phases of the mussel. The chemical control was the most discussed in the analyzed literature in comparison with the physical and biological controls. Among the types of chemical control, the use of natural extracts stands out, as it is effective and causes less damage to the environment.

Keywords: antifouling, predation, natural extracts, UV light, macrofouling.

RESUMO

O processo de bioincrustação pode danificar várias estruturas feitas pelo homem e, junto com a água de lastro, é o principal vetor de transferência de espécies invasoras em todo o mundo. O controle de espécies invasoras, principalmente mexilhões, é debatido há muito tempo, mas as diferentes técnicas utilizadas ainda apresentam limitações. Portanto, o objetivo desta revisão foi coletar informações sobre os avanços no controle de incrustação de mexilhões invasores. Foi utilizada a base de dados do portal de publicações Periódicos CAPES (Brasil), com a busca das palavras-chave: "(invasive mussel biofouling) AND control". Foram analisados 53 artigos publicados entre 1999 e 2020. Identificou-se que mais estudos experimentais foram realizados em água doce do que em outros sistemas. A maioria desses estudos foi realizada em laboratórios, envolvendo as fases juvenil e adulta do mexilhão. O controle químico foi o mais discutido na literatura analisada em relação aos controles físicos e biológicos. Dentre os tipos de controles químicos, o uso de extratos naturais destaca-se por ser eficaz e causar menos danos ao meio ambiente.

Palavras-chave: anti-incrustante, predação, extratos naturais, luz ultravioleta, macroincrustação.

INTRODUCCIÓN

En el ambiente acuático, la bioincrustación puede definirse como la acumulación no deseada de depósitos biológicos en superficies sumergidas (sustratos), ya sea en ambientes naturales o artificiales (Agostini, et al., 2018). Este es un proceso natural que se inicia con la adsorción de moléculas orgánicas en un sustrato sumergido y su posterior colonización por especies microbianas pioneras. Con la progresión de la sucesión ecológica ocurre el asentamiento de organismos macroscópicos, facilitado por los colonizadores pioneros (Agostini, et al., 2018).

La bioincrustación puede causar varios efectos: en los cascos de los barcos, la superficie se vuelve irregular, incrementando la resistencia y provocando un mayor consumo de combustible (Schultz, 2007). Además promueve la corrosión y aumenta el peso de las estructuras artificiales, modificando su formato original (Hertiani, et al., 2010) y causando

serios problemas al obstruir tuberías de conducción y otros componentes (Schaefer, et al., 2010). Esto supone un gasto global superior a los 340 mil millones de dólares por año para la industria acuática (Cuthbert, et al., 2021), que incluye el costo de la prevención de la bioincrustación, el mantenimiento de las estructuras dañadas y el aumento del consumo de combustible en barcos.

La bioincrustación, junto con el agua de lastre y sus sedimentos, es el vector más importante en la transferencia de organismos invasores marinos en todo el mundo. La colonización en los cascos de los barcos, plataformas, boyas y otras estructuras está directamente relacionada con la dispersión y propagación a nivel global de especies exóticas e invasoras en los ecosistemas marinos (Uliano-Silva, et al., 2018). Las especies exóticas invasoras colonizan hábitats diferentes al ambiente natural, reproduciéndose fácilmente y superando la densidad de las especies nativas, lo que causa daños en la biodiversidad, y en las relaciones sociales y económicas (Boltovskoy y Correa, 2015). Los mejillones son exitosos en la colonización de ambientes acuáticos, principalmente las especies de las familias Dreissenidae y Mytilidae (Boltovskoy y Correa, 2015). Estos organismos tienen características fisiológicas -como alta tasa de dispersión, plasticidad fenotípica, polifagia y alta variabilidad genética- que garantizan su establecimiento en diferentes ambientes (Lockwood y Somero, 2011). Controlar la propagación e invasión de especies exóticas, principalmente de mejillones, ha sido un desafío mundial durante las últimas décadas, incrementado especialmente con la invasión de *Limnoperna fortunei* en América del Sur y Norte, y de *Dreissena polymorpha* en Europa (Silva, et al., 2021).

Como estrategia para controlar la incrustación de dichos mejillones invasores, a lo largo de los años se han utilizado controles poblacionales que presentan diferentes metodologías (Boltovskoy y Correa, 2015). Estos controles se pueden dividir en tres: biológicos, físicos y químicos. El control biológico consiste en la utilización de un organismo para la depredación de las especies invasoras. Esta metodología puede implicar una amenaza para el ambiente, y existen controversias en torno a la selección de las especies utilizadas para la depredación de la especie objetivo (invasora) (Rosa, et al., 2019). El control físico implica el uso de cambios de temperatura y luces ultravioleta que pueden generar importantes consumos de energía eléctrica, lo que hace que el método sea costoso (Boltovskoy y Correa, 2015). El control químico implica el uso de productos químicos para controlar las incrustaciones, y a menudo es necesario desintoxicar el agua después de aplicar la metodología; además puede causar contaminación en el ambiente receptor (Boltovskoy y Correa, 2015; Rosa, et al., 2019). Para el control químico se destaca el uso de cloro, pinturas antiincrustantes, sustancias naturales con fines antiincrustantes y el control de pH (Davis, et al., 2015; Matsui, et al., 2018; Lepoutre, et al., 2018).

El propósito de esta revisión fue recopilar información sobre el progreso de la investigación en el control de la incrustación de mejillones, con enfoque en las siguientes preguntas: (i) ¿Ha aumentado el número de trabajos con los años?; (ii) ¿Qué países estudiaron el mayor número de alternativas de control?; (iii) ¿Qué tipo de ambiente acuático fue el más estudiado?; (iv) ¿Los trabajos se realizaron mayormente en el laboratorio o *in situ*?; (v) ¿El propósito de los trabajos fue controlar larvas, juveniles o adultos?; (vi) ¿Qué especie, orden y familia fueron los más estudiados?; (vii) ¿Cuál es el mejor método de control utilizado: biológico, físico o químico?

Se evaluaron los estudios publicados con el objetivo de resaltar la forma de control de mejillones invasores más eficiente y ambientalmente segura.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se desarrolló una revisión de artículos científicos considerando la base de datos del portal de publicaciones periódicas de la Coordinación de Perfeccionamiento del Personal de Educación Superior (CAPES), del Ministerio de Educación de Brasil, que incluye colecciones de Scopus, Web of Science y Science Direct Journals. La búsqueda fue realizada considerando el período entre 1990 y 2020 (junio). Se consideró la combinación de palabras en inglés: "(invasive mussel biofouling) AND control". Se identificó y cuantificó el número de publicaciones, y se seleccionaron los artículos de los temas de interés. Posteriormente se realizó el análisis de los datos en los diferentes artículos, considerando autor, año, país del autor, país de desarrollo de la investigación, revista, estudio de agua dulce (marina o estuarina), experimento de campo o laboratorio, especie considerada, tipo de control (biológico, químico o físico). No se consideró en esta revisión la literatura gris (tesis y disertaciones, resúmenes de congresos y artículos de revisión).

Para la determinación de los factores "control biológico, químico o físico" se tomaron en cuenta las siguientes reglas de clasificación: (i) control biológico, artículos que trataban de depredación o competencia por algún recurso alimenticio para control de los mejillones; (ii) control químico, artículos sobre la utilización de compuestos químicos aislados o brutos, o de factores abióticos (pH, oxígeno y salinidad); (iii) control físico, artículos sobre la utilización de barreras físicas como filtros, diferentes tipos de sustratos o distintos tipos de olas o temperaturas. Para la nomenclatura actual de especies marinas y dulceacuícola se utilizó el registro mundial de especies marinas WoRMS (WoRMS, 2020).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se encontró un total de 453 artículos, del cual se seleccionaron 53 para su análisis. Los resultados se presentan a continuación, de acuerdo con el orden de las preguntas planteadas en la presente revisión:

¿Ha aumentado el número de trabajos con los años?

De los 53 artículos seleccionados, el primero fue publicado en 1999 y el segundo en 2002 (Figura 1). Desde fines de la década de los noventa hasta la actualidad se han explorado alternativas para controlar los impactos de mejillones invasores, con una explosión máxima de generación de información sobre el tema a partir de 2009. Desde ese año se registró al menos una investigación anual (Figura 1).

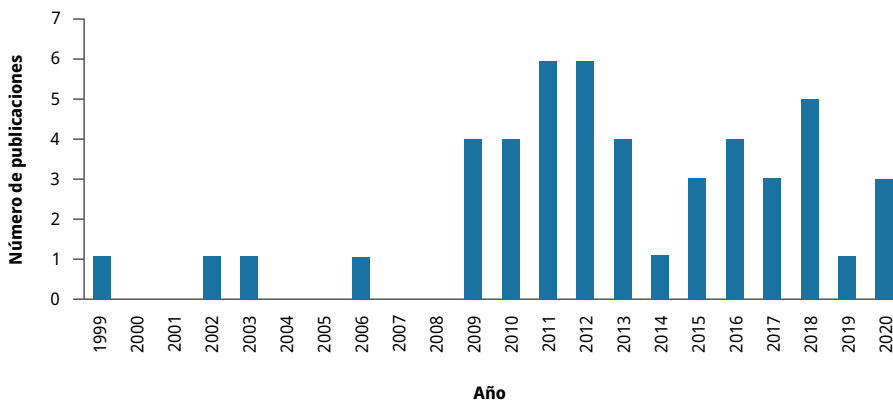


FIGURA 1. Número de trabajos desarrollados a lo largo de los años sobre estrategias de control de mejillones invasores (1999-2020).

También se analizaron los principales investigadores de las especies de mejillón estudiadas y el origen (continente) de los autores. Quienes se destacaron fueron: Perepelizin y Boltovskoy en América del Sur para la especie *L. fortunei*; Costa y Kobak en Europa para *D. polymorpha*; y Hicks y McMahon en América del Norte para *P. perna*.

¿Qué países estudiaron el mayor número de alternativas de control?

Los países en los que se identificó un mayor número de publicaciones referidas al control de mejillones invasores fueron Estados Unidos (20,8%); seguido de Argentina (11,3%); Brasil (9,4%); Holanda y Japón (7,5% cada uno); China, India, Polonia y Reino Unido (5,7% cada uno); Irlanda y Canadá (3,8% cada uno); Alemania, Australia, Francia, Corea, Nueva Zelanda, Portugal y Túnez (1,9% cada uno).

¿Qué tipo de ambiente acuático fue el más estudiado?

De los 53 artículos analizados, el 51% se ocupó de estudios sobre mejillones de agua dulce, seguido de agua marina (41%) y finalmente de agua salobre (estuario) (8%), dejando en evidencia que los mejillones pueden causar problemas en diferentes tipos de ambientes acuáticos. Según Schultz y otros (2011) y Ozkan y Berberoglu (2013), la bioincrustación puede causar daños a diferentes sustratos como plataformas marítimas y portuarias, tuberías, cables submarinos y cascos de barcos. En este sentido, a partir de los datos recopilados podemos observar que los trabajos en el entorno de agua dulce se realizaron en plantas hidroeléctricas, vías fluviales de construcción, plantas de tratamiento de agua, represas y fábricas (Nakano, et al., 2010; Schaefer, et al., 2010; Costa, et al., 2011; Matsui, et al., 2018). Los estudios en agua marina se realizaron en los sistemas de agua de lastre, acuicultura y enfriamiento de agua (Rajagopal, et al., 2006; Piola y Hopkins, 2012).

¿Los trabajos se realizaron mayormente en el laboratorio o *in situ*?

El 73% de los trabajos correspondió a experimentos de laboratorio y el 27% a trabajos realizados *in situ*. En tres de los estudios se realizaron tanto experimentos de laboratorio como *in situ* (Matsuo, et al., 2009; Piola y Hopkins, 2012; Comeau, et al., 2017). Específicamente, Comeau y otros (2017) observaron que el hidróxido de calcio causa un efecto agudo y un estrés conductual a corto plazo en *Mytilus edulis* (Linnaeus, 1758) tanto en un experimento en tanques acrílicos (laboratorio) como en barcos de pesca (campo). Por otro lado, Piola y Hopkins (2012) analizaron la mortalidad de *Perna canaliculus* (Gmelin, 1791) y *Mytilus galloprovincialis* (Lamarck, 1819) frente a la temperatura, y observaron que temperaturas entre 40 y 60 °C controlan estas especies de mejillones en el campo (en botes) y en el laboratorio (en tanques). Matsuo y otros (2009) utilizaron un sistema de fibra óptica llamado técnica de emisión acústica (AE) para analizar la incrustación por *M. galloprovincialis* en el laboratorio y en el campo (en las tuberías). En los tres estudios fue posible notar el potencial del control analizado tanto *in situ* como en el laboratorio. Por lo tanto, se demuestra que es importante realizar experimentos en ambos lugares ya que el laboratorio ofrece condiciones más controladas, mientras que el campo refleja las condiciones del ambiente con las diferentes variables que regulan la ocurrencia de mejillones, complejas de verificar en el laboratorio.

¿El propósito de los trabajos fue controlar larvas o mejillones juveniles y adultos?

De los estudios analizados, el 80% realizó bioensayos para el control de mejillones en su estado juvenil y adulto, mientras que el 20% analizó mejillones en su estado larvario. De acuerdo con Murray y otros (2011) y Crego-Prieto y otros (2015), las especies invasoras pueden transportarse en su fase larval en agua de lastre y en los cascos de los barcos en su fase juvenil o adulta. Por lo tanto, llevar a cabo una metodología para controlar estos organismos en diferentes etapas de la vida es de suma importancia. En seis estudios analizados se abordaron las diferentes etapas de vida de los mejillones (Folino-ROrem, et al., 2006; Matsuo, et al., 2009; Schaefer, et al., 2010; Sahu, et al., 2013; Yuan, et al., 2016).

¿Qué especie, orden y familia fueron los más estudiados?

Las especies más estudiadas fueron el mejillón cebra *Dreissena polymorpha* (Pallas, 1771) de la familia Dreissenidae (35%) y el mejillón dorado *Limnoperna fortunei* (Dunker, 1857) de la familia Mytilidae (65%). Estas especies se encuentran en hábitats de agua dulce y salobres, corroborando los resultados presentados previamente sobre el ambiente acuático más estudiado (Figura 2). Además, los órdenes más abundantes en los artículos fueron Mytiloidea (38%) y Mytilida (25%), de la familia Mytilidae; seguidos por Veneroidea (25%) y Myida (12%), de la familia Dreissenidae.

En algunos estudios se encontraron especies cuya clasificación taxonómica fue modificada con el paso del tiempo. La especie *Xenostrobus securis* (Lamarck, 1819) es actualmente sinónimo de *Limnoperna fortunei*. Del mismo modo, *Modiolus metcalfei* (Hanley, 1843) y *Perna indica* (Kuriakose y Nair, 1976) ahora se clasifican como *Modiolus moduloides* (Röding, 1798)

y *P. perna*, respectivamente. En este estudio se adoptó la nomenclatura actualizada en el WoRMS (WoRMS, 2020).

Las especies *D. polymorpha*, *D. bugensis*, *M. leucophaeata* y *M. sallei* -de la familia Dreissenidae- se describen en la literatura como invasoras (Schaefer, et al., 2010; Cai, et al., 2014; Gaag, et al., 2017). La especie *L. fortunei* es una de las especies invasoras más estudiadas (Xu, et al., 2015) en América del Sur (Schwindt y Bortolus, 2017). El género *Perna*, compuesto por las especies *P. perna* y *P. viridis* (Linnaeus, 1758), y el género *Modiolus*, compuesto por las especies *M. moduloides*, *M. modiolus* (Linnaeus, 1758), *M. philippinarum* (Hanley, 1843) y *M. edulis*, también se consideran mejillones invasores (WoRMS, 2020). Las especies *Mytella charruana* (d'Orbigny, 1842) y *M. galloprovincialis* se identifican en algunas regiones como no nativas (Yuan, et al., 2016; Olabarria, et al., 2016). La especie *P. canaliculus* (Gmelin, 1791) es endémica de Nueva Zelanda; sin embargo, se introdujo en Australia (WoRMS, 2020) y se encontró en artículos junto a *M. galloprovincialis*, discutiendo el control de la bioincrustación de ambas especies invasoras (Piola y Hopkins, 2012). Por lo tanto, consideramos que todas las especies en este estudio son invasoras.

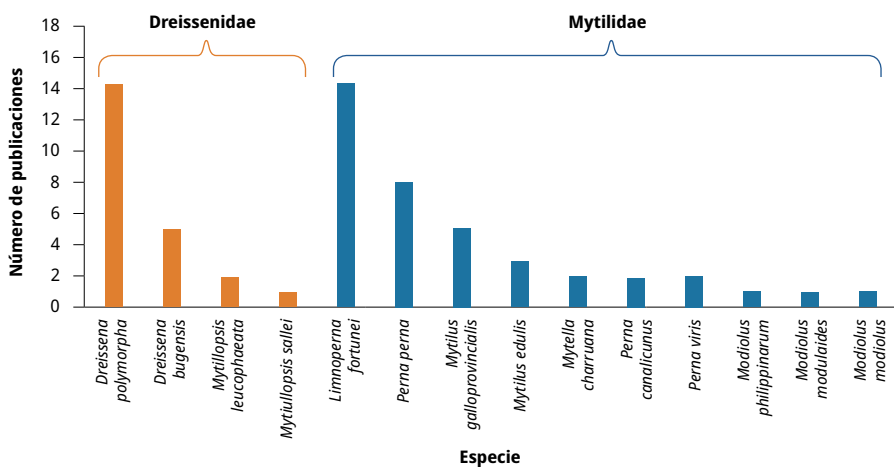


FIGURA 2. Número de publicaciones por especie de mejillones encontradas en los artículos analizados entre 1999 y 2020.

¿Cuál fue el tipo de control más utilizado?

De los artículos analizados, el 13% estudió el control biológico; del cual el 50% resultó efectivo para el control del mejillón. En tanto, el 20% analizó el control físico, del cual el 86% obtuvo resultados satisfactorios. El control químico presentó un mayor número de reportes (67%), del cual el 84% mostró efectividad en el control de mejillones (Figura 3). En el Anexo 1 se detallan los tipos de control de mejillones invasores encontrados que han demostrado ser satisfactorios.

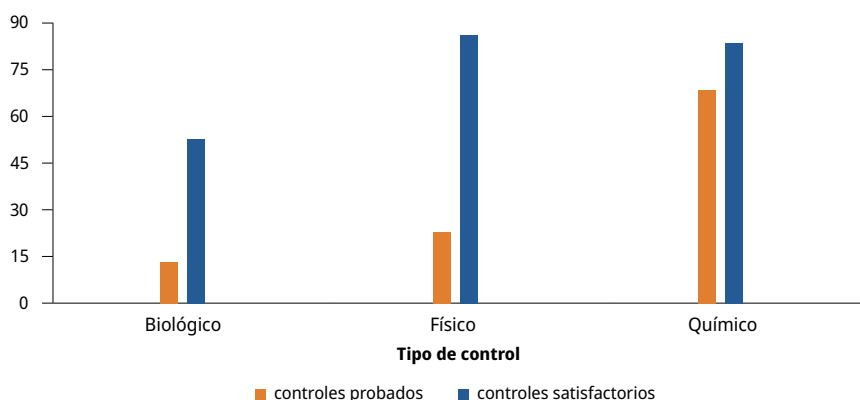


FIGURA 3. Número de publicaciones por tipo de control de mejillones testeadas en los artículos analizados entre 1999 y 2020.

¿Cuál fue el mejor control biológico?

El primer artículo donde se estudió el control biológico fue publicado en 2009, en el cual se comprobó la selectividad alimentaria del pez *Prochilodus lineatus* (Valenciennes, 1837) sobre larvas de *L. fortunei* (Paolucci, et al., 2009). Vieira y Lopes (2013) investigaron el contenido estomacal de *Pimelodus pintado* (Azpelicueta, Lundberg y Loureiro, 2008) para verificar la presencia de *L. fortunei* en su dieta, y encontraron una preferencia por los mejillones durante la primavera. En el 60% de los peces estudiados se comprobó la presencia del mejillón dorado en su contenido estomacal. Otro trabajo también evidenció la capacidad de los peces de consumir *L. fortunei*: de 81 especies de peces, 28 de ellas presentaron mejillón dorado en el estómago (González-Bergonzoni, et al., 2019). Estos peces podrían usarse como un posible depredador del mejillón *L. fortunei*; sin embargo, sería necesario realizar un mayor número de estudios sobre dicho potencial.

En tanto, Kobak y otros (2012) analizaron el potencial de depredación de los anfípodos *Dikerogam marusvillosus* (Sowinsky, 1894), *Pontogammarus robustoides* (Sars, 1894) y *Gammarus fossarum* (Koch, 1836) y de los peces *Corydoras paleatus* (Jenyns, 1842) sobre el mejillón *D. polymorpha*, no siendo exitosos en su depredación.

Otros estudios utilizaron la coexistencia de especies en el mismo hábitat para generar una competencia entre ellos (Olabarria, et al., 2016; Cai, et al., 2014). Estos estudios concluyeron que ambas especies de mejillones analizadas -*L. fortunei* y *Mytilopsis sallei* (Recluz, 1849)- son más resistentes a las variaciones ambientales y tienden a impactar especies que ya existen en el agua, pudiendo disminuir la existencia de especies nativas en el ambiente.

Los métodos biológicos se basan en el uso de organismos que actúan con depredación sobre el mejillón invasor. Sin embargo, de los trabajos que utilizaron esta metodología solo el 50% mostró efectividad (Figura 3). Esta alternativa para el control del mejillón es muy delicada cuando se utilizan especies no nativas como depredadores debido a que pueden afectar no solo a la especie objetivo, sino también a otras que habitan en el medio; sumado a su alto costo (Kobak, et al., 2012; Rosa, et al., 2019). No obstante, cuando se utilizan especies nativas como agente de control, el costo puede ser menor y el efecto ambiental puede disminuir, causando un menor riesgo para el ambiente acuático (Rosa, et al., 2019).

La solución más efectiva es el uso de peces que depreden mejillones. Sin embargo, debido a las consecuencias que puede ocasionar en los ecosistemas, este método debe ser estudiado en mayor profundidad para conocer sus interacciones con el medio en el que se aplica y evitar amenazas en el ecosistema receptor (Rosa, et al., 2019). Según los datos analizados sobre las consecuencias ambientales que puede ocasionar este tipo de control, se recomienda su uso en entornos industriales como empresas hidroeléctricas y plantas de energía. En estos lugares es posible tener un mayor control de las especies introducidas para actuar como depredadores y controlar los mejillones, y en consecuencia, causar un menor impacto al medio ambiente.

¿Cuál fue el mejor control físico?

Como una forma de inhibir el asentamiento se identificaron estudios que evaluaron el tipo de sustrato (material) y el formato del sustrato, la efectividad de la luminosidad y la gravedad, la luz ultravioleta, la presión para reducir la bioincrustación y los sensores de fibra óptica para detectar el mejillón en el agua. A excepción de la obra de Kobak y otros (2008), donde se evaluó la luminosidad y la gravedad en el laboratorio, las otras metodologías identificadas de control físico se realizaron *in situ*. Además, se llevaron a cabo estudios sobre el control del mejillón a través del uso de diferentes temperaturas del agua (Perepelizin y Boltvoskoy, 2011; Piola y Hopkins, 2012; Yuan, et al., 2016; Gaag, et al., 2018; Liu, et al., 2020). De hecho, la temperatura fue identificada entre los factores con mayor capacidad de control: las temperaturas superiores a 20 °C afectan la fijación del viso de los mejillones *Mytilopsis leucophaeata* (Conrad, 1831) (Gaag, et al., 2018) y *M. edulis* (Clements, et al., 2018), y las superiores a 35 °C pueden matar a *L. fortunei* (Liu, et al., 2020) y *M. galloprovincialis* (Piola y Hopkins, 2012). Sin embargo, otros estudios encontraron que *M. charruana*, *P. viridis* (Yuan, et al., 2016) y *L. fortunei* (Perepelizin y Boltvoskoy, 2011) son tolerantes a las variaciones de temperatura, y dependiendo de la localización geográfica de la especie y su abundancia en el medio ambiente, la temperatura no resulta eficaz para controlar estos mejillones.

Como forma de controlar la incrustación del mejillón cebra (*D. polymorpha*), un estudio analizó diferentes tipos y formas de sustratos utilizando *in situ* placas de policloruro de vinilo (PVC), con y sin filamentos de polipropileno (PP), durante seis semanas. Los resultados sugirieron que los filamentos artificiales facilitan el reclutamiento, principalmente al aumentar la superficie disponible para la fijación (Folino-Rorem, et al., 2006). Estos resultados corroboran lo encontrado por Nakano y otros (2010) al investigar la distribución de poslarvas de *L. fortunei*, donde las densidades de mejillones en las jaulas huecas con malla de 5 mm fueron mayores que en jaulas no huecas en todas las profundidades analizadas. En base a dichos estudios es posible señalar que un área de superficie más pequeña y poco filamentosa se vuelve más ventajosa para controlar la bioincrustación de esta especie. Con respecto al tipo de revestimiento de sustrato utilizado, se comparó el uso de hormigón, madera y piedra caliza como forma de repeler el asentamiento del mejillón. Entre estos sustratos, el concreto no presentó efectos que rechacen significativamente el asentamiento del mejillón dorado *L. fortunei* (Matsui, et al., 2018). Por lo tanto, las construcciones de hormigón en los ríos pueden ser el sustrato preferido para la colonización del mejillón dorado. Otro estudio mostró que el movimiento de fuerza de fijación del asentamiento del mejillón cebra *D. polymorpha* puede cambiar según los parámetros físicos de luminosidad y gravedad (Kobak, et al., 2008).

Pucherelli y otros (2018) instalaron durante dos años en sistemas de refrigeración un generador de luz ultravioleta hidróptica (HOD UV) para monitorear el impacto de HOD UV en el asentamiento del mejillón *Dreissena bugensis* (Andrusov, 1897). Al comparar los pesos secos de bioincrustación entre las placas expuestas al agua tratada con HOD UV y el control (sin usar HOD UV), se encontró una reducción significativa después de la exposición: el asentamiento de mejillones *D. bugensis* y la formación de biopelículas bacterianas se redujeron constantemente en las cámaras de prueba. Además, se confirmó que el mantenimiento del enfriador relacionado con la bioincrustación se redujo un 75% después del primer año de funcionamiento del HOD UV, eliminándose en el segundo y tercer año después de la implementación. Las pruebas de campo usando pulsos de presión (sistema *sparker*) mostraron un uso efectivo para el control de los mejillones cebrá (Schaefer, et al., 2010). Estos resultados indicaron que más pulsos de presión pueden erradicar los mejillones adultos existentes y evitar el establecimiento de estadios larvarios posteriores (Schaefer, et al., 2010). La detección temprana de la obstrucción por mejillones ha sido estudiada utilizando un sistema de fibra óptica llamado técnica de emisión acústica (AE) (Matsuo, et al., 2009). En este trabajo se desarrolló un sensor para la percepción de señales AE de ondas procedentes de mejillones, donde solo se pueden detectar conchas de mejillón con el tamaño de más de 11 mm. Esta metodología no es necesariamente una forma de control ya que no evita la inhibición del asentamiento de macroinvertebrados.

Entre las formas de control físico analizadas, los estudios reflejaron que los sustratos de madera y piedra caliza tienen resultados significativos en disminuir y/o impedir la bioincrustación de los mejillones. A su vez, la luz ultravioleta y los pulsos de presión mostraron un resultado prometedor. Para algunas especies, la temperatura fue un factor que afectó la fijación del viso y consecuentemente aumentó la mortalidad de los mejillones. Finalmente, como medida de prevención fue posible detectar la fijación de mejillones a través de un sistema de fibra óptica AE.

De los trabajos que utilizaron el control físico, el 86% fue eficaz para controlar los mejillones invasores. Sin embargo, este control se vuelve costoso ya que depende del uso de equipos. En ese sentido, el costo del sistema térmico alcanza los 300 mil dólares (Phillips, et al., 2005), y el sistema *sparker* tiene un costo promedio de 65 mil dólares (instalación, formación de profesionales, electricidad y mantenimiento de equipos). La lámpara ultravioleta tiene un costo más alto que el sistema *sparker* (Schaefer, et al., 2010) ya que el gasto de electricidad es mucho mayor: las lámparas UV funcionan continuamente, con un mayor consumo de correspondencias eléctricas. Además, las lámparas UV deben reemplazarse cada mil horas, y si se rompen agregan mercurio al agua, creando un riesgo para el suministro de agua (Schaefer, et al., 2010). Por lo tanto, al comparar estas diferentes tecnologías, el sistema *sparker* tiene mayor potencial ya que es menos costoso y posiblemente menos contaminante que otras tecnologías de control físico.

Para identificar el control físico a utilizar se deben considerar previamente el costo y el daño ambiental, el tiempo de residencia de los organismos en el sistema acuático y otros factores ambientales en el ecosistema. A través del tiempo de residencia del mejillón es posible estimar el período de reproducción del organismo, la abundancia y la dispersión, siendo un factor muy importante para mitigar los impactos que provocan los mejillones en las estructuras artificiales (Somma, et al., 2021).

¿Cuál fue el mejor control químico?

La mayoría de los estudios realizados con control químico fue efectivo para combatir la macroincrustación (84%). En este tipo de control se destacan las modificaciones de pH en el agua (Comeau, et al., 2017; Liu, et al., 2020), la salinidad (Barbosa y Melo, 2009; Yuan, et al., 2016) y el uso de diferentes tipos de reactivos químicos. Entre estos últimos se encuentran el cloro (Rajagopal, et al., 2006), el cloruro de sodio (Davis, et al., 2015), el óxido de cobre (Kojima, et al., 2016; Matsui, et al., 2018) y los compuestos extraídos de material biológico (Lepoutre, et al., 2018).

Yuan y otros (2016) analizaron diferentes temperaturas en conjunto con la influencia de la salinidad para el control de *M. charruana* y *P. viridis*. En este trabajo, la salinidad fue un factor tolerante para ambas especies, por lo que no mostró un control sobre los mejillones. Rice y otros (2016) señalaron que *M. charruana* se adapta a diferentes salinidades. Barbosa y Melo (2009) predijeron que *L. fortunei* podría sobrevivir a una salinidad de hasta 5 y que a medida que aumenta la salinidad la supervivencia disminuye. De esta manera, salinidades superiores a 5 podrían usarse para controlar el mejillón dorado, disminuyendo su supervivencia.

También se estudió la exposición del mejillón dorado a la variación de hipoclorito de sodio (NaClO), permanganato de potasio (KMnO₄) o peróxido de hidrógeno (H₂O₂) (Li, et al., 2019). Únicamente el NaClO debilitó la fijación de los filamentos del viso del mejillón, con baja mortalidad y alta tasa de apertura de la concha en estas condiciones (Li, et al., 2019). Además, de las tres especies reportadas previamente la fijación puede verse comprometida por la concentración de oxígeno disuelto por debajo de 1.4 µg/mL⁻¹, un pH por encima de 9.7, y puede causar la expulsión del sustrato con una iluminación fuerte y continua (Liu, et al., 2020). La exposición del mejillón al cloruro de sodio (NaCl) también fue un factor limitante para la mortalidad de la especie *D. polymorpha*: la mortalidad puede alcanzar el 100% a concentraciones de 10.000 y 30.000 µg/mL⁻¹ (Davis, et al., 2015).

Hicks y McMahon (2005) evaluaron en el mejillón *P. perna* los efectos de la presión parcial de O₂ (PO₂) en concentraciones de 0, 1, 2, 4 y 6 kPa, junto con la temperatura del agua. Encontraron que la especie tolera PO₂ en concentraciones de 4 y 6 kPa a temperaturas de 15 y 20 °C, mientras que expuesta a una temperatura de 25 °C presenta una mortalidad del 50%. Estos resultados confirmaron que la presión parcial de oxígeno (PO₂) presenta menores efectos sobre la supervivencia del mejillón que la temperatura (Hicks y McMahon, 2005).

Por otro lado, Clements y otros (2018) evaluaron la presión parcial de CO₂ (PCO₂), junto con la temperatura del agua, sobre la especie *M. edulis*. Dichos autores encontraron que la especie es tolerante a diferentes concentraciones de PCO₂; sin embargo, a altas temperaturas existe una disminución en la fijación del viso y, en consecuencia, un aumento de la mortalidad corporal. Los mencionados estudios que evaluaron oxígeno disuelto, pH, presión parcial de oxígeno y CO₂ no obtuvieron resultados positivos para el control de los mejillones analizados (Hicks y McMahon, 2005; Clements, et al., 2018).

Solo el trabajo realizado por Liu y otros (2020) sobre las variaciones en el oxígeno disuelto y el pH obtuvo resultados positivos para el control del mejillón, específicamente en su estudio con *L. fortunei*. Es necesario aclarar que estos factores se analizaron junto con la iluminación fuerte y continua del sustrato, lo que refleja la importancia de utilizar factores físicos y químicos para controlar el mejillón dorado. Aunque usar diferentes metodologías

sería un enfoque costoso de aplicar y mantener, lo que afectaría la elección de este método por parte de los usuarios.

En la presente revisión se encontraron trabajos que utilizaron productos antiincrustantes. Un experimento de inmersión de cuatro años de duración usó sustratos a base de cobre que demostraron tener un fuerte efecto repelente sobre la bioincrustación de *L. fortunei* (Matsui, et al., 2018). Y para *M. Galloprovincialis* tuvo su fijación en sustrato inhibido a medida que aumentó la concentración de la pintura en base de óxido de cobre (CuO) (Kojima, et al., 2016). Costa y otros (2011) administraron toxinas que contienen biocidas en partículas comestibles para *D. polymorpha*, encontrando una mortalidad del 90% en dicha especie en un tratamiento de 12 horas.

De los estudios realizados con control químico, el 84% demostró efectividad (Barbosa y Melo, 2009; Costa, et al., 2011; Davis, et al., 2015; Kojima, et al., 2016; Matsui, et al., 2018; Li, et al., 2019; Liu, et al., 2020), mientras que el 16% restante no presentó resultados satisfactorios (Hicks y McMahon, 2005; Yuan, et al., 2016; Clements, et al., 2018). Sin embargo, los estudios que mostraron efectividad utilizaron en su mayoría metodologías que implican altas concentraciones de productos químicos en el agua (Barbosa y Melo, 2009; Davis, et al., 2015; Kojima, et al., 2016; Matsui, et al., 2018; Li, et al., 2019).

En el ambiente acuático, el uso de sustancias químicas podría afectar no solo a las especies objetivo sino también a las especies no objetivo (Dafforn, et al., 2011; Turner, 2010), y tener un impacto en la calidad del agua (Soroldoni, et al., 2017), causando pérdidas de la biodiversidad y ocasionando un desequilibrio en los diferentes niveles tróficos del ecosistema. Además, el hipoclorito de sodio (NaClO) puede ser efectivo (Li, et al., 2019), pero se estima que el gasto por su uso alcanza los 100 mil dólares (entre instalación, operación y mantenimiento de la metodología) (Phillips, et al., 2005), lo que hace que el método sea costoso.

Entre las formas de control de bioincrustación, el control químico más utilizado corresponde a las pinturas antiincrustantes; sin embargo, puede causar efectos tóxicos a diferentes organismos que se encuentran en el medio acuático (Soroldoni, et al., 2017; Agostini, et al., 2021a). Además, los efectos de las pinturas antiincrustantes pueden prolongarse a largo plazo debido a su acumulación en el sedimento (Thomas, et al., 2003). Por eso se han desarrollado alternativas con productos naturales como forma de control de la bioincrustación, siendo más seguras para el ecosistema (Agostini, et al., 2021b).

En esta revisión se encontraron artículos sobre alternativas antiincrustantes naturales, en los que los autores utilizaron compuestos químicos extraídos de diferentes tipos de materiales biológicos con fines antiincrustantes. Mabrouk y otros (2020) observaron que los extractos de los tallos de la hierba marina *Halophila stipulacea* (Forsskal Ascherson, 1867), usando el diluyente de hexano en la concentración de $11.3 \mu\text{g/mL}^{-1}$ y metanol de las hojas con $17 \mu\text{g/mL}^{-1}$, mostraron un efecto inhibitorio de menos del 50% en el mejillón *M. galloprovincialis*.

El uso de extractos crudos de plantas naturales también se registró en otro trabajo, en el cual se evidenció la acción antiincrustante del extracto de *Streptomyces fradiae* (Waksman y Curtis, 1916; Waksman y Henrici, 1948) en el mejillón *P. indica*, consiguiendo un resultado satisfactorio para el mejillón estudiado (Prakash, et al., 2015). Los autores informan que la investigación se desarrolló en el laboratorio y para estudios posteriores se debe realizar un experimento *in situ*. El uso de extractos también fue analizado por Ribeiro y otros (2013), quienes utilizaron diferentes extractos elaborados a partir de doce especies de esponjas de Brasil contra la fijación de *P. perna*. Solo el extracto de dos de las especies inhibió significativamente

el asentamiento del mejillón en más del 10%: *Hymeniacion heliophila* (Wilson, 1911) y *Petromica citrina* (Muricy, Hajdu, Minervino, Madeira y Peixinho, 2001).

Otros autores utilizaron extractos de compuestos específicos extraídos de organismos naturales para verificar su potencial antiincrustante. Lepoutre y otros (2018) evaluaron el impacto de la neurotoxina ambiental en los hemocitos en relación con la mortalidad celular, fagocitosis e integridad del ADN de *D. polymorpha*. En el estudio se demostró que una concentración de $0.75 \mu\text{g}/\text{mL}^{-1}$ está contenida en la hemolinfa e induce daño transitorio al ADN, en consecuencia, conduce a la muerte celular y al daño de otras estructuras del mejillón. En esta línea, Siless y otros (2017) utilizaron cuatro compuestos naturales aislados del alga *Dictyota dichotoma* (Hudson, JVLamouroux, 1809), en los que los compuestos Paquidictyol A y Dictyoxide -en una concentración de $4.7 \mu\text{g}/\text{mL}^{-1}$ - llevaron a la supresión del viso para su fijación en el sustrato por *L. fortunei*.

En esta revisión, solo se encontraron cinco trabajos de control químico que utilizaron sustancias naturales como alternativa para el control de mejillones (Ribeiro, et al., 2013; Prakash, et al., 2015; Siless, et al., 2017; Lepoutre, et al., 2018; Mabrouk, et al., 2020), y todas han demostrado ser efectivas para controlar la bioincrustación ocasionada por estas especies. Por lo tanto, a la hora de buscar una alternativa eficaz y menos dañina para el ambiente la mejor opción de control químico sería el uso de sustancias naturales como los extractos crudos de organismos o compuestos específicos extraídos de los materiales biológicos, los cuales han mostrado resultados prometedores tanto para el control de la microincrustación como de la macroincrustación (Agostini, et al., 2021b).

CONCLUSIONES

El número de trabajos publicados sobre el control de mejillones invasores ha variado a lo largo de los años: a partir de 2009 oscila entre 1 y 6 estudios anuales. El país que investigó más alternativas de control fue Estados Unidos. El ambiente acuático más estudiado fue el agua dulce, y la mayoría de las investigaciones se llevó a cabo en el laboratorio -comparado con trabajos *in situ*-, centrándose en el control de mejillones en su fase juvenil y adulta. Las principales familias evaluadas fueron Mytilidae y Dreissenidae, con las especies *L. fortunei* y *D. polymorpha*, respectivamente.

El control químico fue el más utilizado y mostró una alta eficacia en el control de mejillones. Las metodologías efectivas fueron el uso de salinidad, hipoclorito de sodio, óxido de cobre, pinturas, oxígeno disuelto y extractos naturales. El control físico, a pesar de tener pocos trabajos publicados, también fue muy efectivo: tanto el uso de la luz UV como los pulsos de presión y alta temperatura lograron inhibir la incrustación del mejillón. Sin embargo, tienen un alto costo ya que depende del uso de equipos caros. El control biológico fue el menos ensayado hasta la fecha y también el menos efectivo. Además, este control solo se puede utilizar con el uso de peces como especie de depredación.

Dentro del control químico se identifica el problema de usar productos químicos como una forma de controlar los mejillones debido a su posible contaminación al ecosistema acuático y daño a las especies objetivo y no objetivo. Sin embargo, fue demostrado que el uso de extractos naturales tiene un gran potencial para el control de los mejillones, además de ser menos nocivo para el ecosistema. Por esta razón, se destaca el control químico mediante el uso de extractos naturales ya que es efectivo y genera menos daño al ambiente acuático.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a la Universidade Federal do Rio Grande (FURG), la Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), y la Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) por su apoyo financiero para la investigación de maestría del Programa de Pós-Graduação em Oceanografia Biológica (FURG), y doctorado y pos-doctorado del Programa de Pós-Graduação em Oceanologia (FURG).

REFERENCIAS

- Agostini, V.O., Macedo, A.J. y Muxagata, E., 2018. O papel do biofilme bacteriano no acoplamento bentopelágico, durante o processo de bioincrustação. En: *Revista Liberato*, 19(31), pp.1-134. DOI: [10.31514/rliberato.2018v19n31.p23](https://doi.org/10.31514/rliberato.2018v19n31.p23)
- Agostini, V.O., Muxagata, E., Pinho, G., Pessi, I. y Macedo, A. J., 2021a. Bacteria-invertebrate interactions as an asset in developing new antifouling coatings for man-made aquatic surfaces. En: *Environmental Pollution*, 271. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.116284>
- Agostini, V.O., Pinho, G., Muxagata, E., Macedo, A. J., Boccardi, L., Dabezies, M. J y Brugnoli, E., 2021b. Pinturas antiincrustantes derivados de plantas terrestres: una solución segura para el ambiente en el control de la bioincrustación. En: *Innotec*, 22, pp.559. DOI: <https://doi.org/10.26461/22.01>
- Barbosa, F. y Melo, A., 2009. Modelo preditivo de sobrevivência do Mexilhão Dourado (*Limnoperna fortunei*) em relação a variações de salinidade na Laguna dos Patos, RS, Brasil. En: *Biota Neotropica*, 9(3), pp.407-412. DOI: <https://doi.org/10.1590/S1676-06032009000300037>
- Boltovskoy, D. y Correa, C., 2015. Ecosystem impacts of the invasive bivalve *Limnoperna fortunei* (golden mussel) in South America. En: *Hydrobiologia*, 746, pp.81-95. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10750-014-1882-9>
- Cai, L.Z., Hwang, J.S., Dahms, H.U., Fu, S.J., Zhuo, Y. y Guo, T., 2014. Effect of the invasive bivalve *Mytilopsis salsali* on the macrofaunal fouling community and the environment of Yundang Lagoon, Xiamen, China. En: *Hydrobiologia*, 741, pp.101-111. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10750-014-2012-4>
- Clements, J.C., Hicks, C., Tremblay, R. y Comeau, L.A., 2018. Elevated seawater temperature, not pCO₂, negatively affects post-spawning adult mussels (*Mytilus edulis*) under food limitation. En: *Conservation Physiology*, 6(1). DOI: <https://doi.org/10.1093/conphys/cox078>
- Comeau, L.A., Sonie, R., Guyondet, T., Landry, T., Ramsay, A. y Davidson, J., 2017. Behavioural response of bivalve molluscs to calcium hydroxide. En: *Aquaculture*, 466, pp.78-85. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aquaculture.2016.09.045>
- Costa, R., Aldridge, D.C. y Moggridge, G.D., 2011. Preparation and evaluation of biocide-loaded particles to control the biofouling zebra mussel, *Dreissena polymorpha*. En: *Chemical Engineering Research and Design*, 89(11), pp.2322-2329. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2011.02.027>
- Crego-Prieto, V., Ardura, A., Juanes, F., Roca, A., Taylor, J.S. y Garcia- Vazquez, E., 2015. Aquaculture and the spread of introduced mussel genes in British Columbia. En: *Biological Invasions*, 17(7), pp.2011-2026. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10530-015-0853-z>

- Cuthbert, R.N., Pattison, Z., Taylor, N.G., Verbrugge, L., Diagne, C., Ahmed, D.A., Leroy, B., Angulo, E., Briski, E., Capinha, C., Catford, J.A., Dalu, T., Essl, F., Gozlan, R.E., Haubrock, P.J., Kourantidou, M., Kramer, A.M., Renault, D. y Courchamp, F., 2021. Global economic costs of aquatic invasive alien species. En: *Science of the total environment*, 775. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145238>
- Dafforn, K.A., Lewis, J.A., y Johnston, E.L., 2011. Antifouling strategies: history and regulation, ecological impacts and mitigation. En: *Marine Pollution Bulletin*, 62, pp.453-465. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.01.012>
- Davis, E.A., Wong, W.H. y Harman, W.N., 2015. Comparison of Three Sodium Chloride Chemical Treatments for Adult Zebra Mussel Decontamination. En: *Journal of Shellfish Research*, 34(3), pp.1029-1036. DOI: <https://doi.org/10.2983/035.034.0329>
- Folino-Rorem, N., Stoeckel, J., Thorn, E. y Page, L., 2006. Effects of Artificial Filamentous Substrate on Zebra Mussel (*Dreissena polymorpha*) Settlement. En: *Biological Invasions*, 8(1), pp.89-96. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10530-005-0330-1>
- Gaag, M.V.D., Velde, G.V.D., Collas, F.P.L. y Leuven, R.S.E.W., 2018. Growth, Survival, and Mortality of Juvenile and Adult Alien Conrad's False Mussel *Mytilopsis leucophaeata* (Conrad, 1831) (Mollusca, Bivalvia, Dreissenidae) in a Brackish Canal. En: *Journal of Shellfish Research*, 37(1), pp.139-147. DOI: <https://doi.org/10.2983/035.037.0112>
- Gaag, M.V.D., Velde, G.V.D. y Leuven, R.S.E.W., 2017. Settlement, Seasonal Size Distribution, and Growth of the Invasive Bivalve *Mytilopsis leucophaeata* (Conrad, 1831) (Dreissenidae) in Relation to Environmental Factors. En: *Journal of Shellfish Research*, 36(2), pp.417-426. DOI: <https://doi.org/10.2983/035.036.0214>
- González-Bergonzoni, I., D'Anatro, A., Vidal, N., Stebniki, S., Tesitore, G., Silva, I. y Teixeira de Mello, F., 2019. Origin of fish biomass in a diverse subtropical river: An allochthonic-supported biomass increase following flood pulses. En: *Ecosystems*, 22(8). DOI: <https://doi.org/10.1007/s10021-019-00370-0>
- Hertiani, T., Edrada-Ebel, R., Ortlepp, S., Soest, R.W.M., Voogd, N.J. y Wray, V., 2010. From anti-fouling to biofilm inhibition: new cytotoxic secondary metabolites from two Indonesian Agelas sponges. En: *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 18, pp.1297-1311. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2009.12.028>
- Hicks, D. y McMahon, R., 2005. Effects of temperature on chronic hypoxia tolerance in the non-indigenous brown mussel, *Perna perna* (bivalvia: mytilidae) from the Texas Gulf of Mexico. En: *Journal of Molluscan Studies*, 71(4). DOI: <https://doi.org/10.1093/mollus/eyi042>
- Kobak, J., Poznanska, M. y Kakareko, T., 2008. Effect of attachment status and aggregation on the behaviour of the zebra mussel *Dreissena polymorpha*. En: *Journal of Molluscan Studies*, 75, pp.109-117. DOI: <https://doi.org/10.1093/mollus/eyn046>
- Kobak, J., Poznanska, M. y Kakareko, T., 2012. Behavioural changes of zebra mussel *Dreissena polymorpha* (Bivalvia) induced by Ponto-Caspian gammarids. En: *Biological Invasions*, 14(9), pp.1851-1863. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10530-012-0197-x>
- Kojima, R., Kobayashi, S., Satuito, C.G.P., Katsuyama, I., Ando, H., Seki, Y. y Senda, T., 2016. A method for evaluating the efficacy of antifouling paints using *Mytilus galloprovincialis* in the laboratory in a flow-through system. En: *Plos one*, 11(12), e0168172. DOI: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0168172>

- Lepoutre, A., Milliote, N., Bonnard, M., Ladeiro, M.P., Rioult, D., Bonnard, I., Bastien, F., Faassen, E., Geffard, A. y Lance, E., 2018. Genotoxic and Cytotoxic Effects on the Immune Cells of the Freshwater Bivalve *Dreissena polymorpha* Exposed to the Environmental Neurotoxin BMAA. En: *Toxins*, 10(3). DOI: <https://doi.org/10.3390/toxins10030106>
- Li, S., Chen, Y., Gao, Y., Xia, Z. y Zhan, A., 2019. Chemical oxidants affect byssu adhesion in the highly invasive fouling mussel *Limnoperna fortunei*. En: *Science of the Total Environment*, 646, pp.1367-1375. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.434>
- Liu, W., Xu, M., Zhang, J. y Zhang, T., 2020. Survival and attachment of biofouling freshwater mussel (*Limnoperna fortunei*) to environmental conditions: potential implications in its invasion, infection, and biofouling control. En: *Limnology*, 21, pp.245-255. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10201-020-00607-1>
- Lockwood, B.L. y Somero, G.N., 2011. Invasive and native blue mussels (genus *Mytilus*) on the California coast: The role of physiology in a biological invasion. En: *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 400(1-2), pp.167-174. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jembe.2011.02.022>
- Mabrouk, S.B., Reis, M., Sousa, M.L., Ribeiro, T., Almeida, J.R., Pereira, S., Antunes, J., Rosa, F., Vasconcelos, V., Achour, L., Kacem, A. y Urbatzka, R., 2020. The Marine Seagrass *Halophila stipulacea* as a Source of Bioactive Metabolites against Obesity and Biofouling. En: *Marine Drugs*, 18(2), pp.88. DOI: <https://doi.org/10.3390/md18020088>
- Matsui, K., Fumoto, T. y Kawakami, H., 2018. Testing the repellent effects of construction materials on the attachment of the invasive golden mussel, *Limnoperna fortunei*, in a Japanese urban tidal river. En: *Limnology*, 20, pp.131-136. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10201-018-0559-x>
- Matsuo, T., Mizuno, Y. y Cho, H., 2009. Monitoring of pipe clogging by mussels utilizing an optical fiber AE system. En: *Journal of Acoustic Emission*, 27.
- Murray, C.C., Pakhomov, E.A. y Therriault, T.W., 2011. Recreational boating: a large unregulated vector transporting marine invasive species. En: *Diversity and Distributions*, 17(6), pp.1161-1172. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1472-4642.2011.00798.x>
- Nakano, D., Kobayashi, T. y Sakaguchi, I., 2010. Predation and depth effects on abundance and size distribution of an invasive bivalve, the golden mussel *Limnoperna fortunei*, in a dam reservoir. En: *Limnology*, 11(3), pp.259-266. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10201-010-0314-4>
- Olabarria, C., Gestoso, I., Lima, F.P., Vázquez, E., Comeau, L.A., Gomes, F., Seabra, R. y Babarro, J.M.F., 2016. Response of two mytilids to a heatwave: the complex interplay of physiology, behaviour and ecological interactions. En: *Plos One*, 11(10), e0164330. DOI: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0164330>
- Ozkan, A. y Berberoglu, H., 2013. Adhesion of algal cells to surfaces. En: *Biofouling*, 29(4), pp.469-482. DOI: <https://doi.org/10.1080/08927014.2013.782397>
- Paolucci, E., Cataldo, D. y Boltovskoy, D., 2009. Prey selection by larvae of *Prochilodus lineatus* (Pisces: Curimatidae): indigenous zooplankton versus veligers of the introduced bivalve *Limnoperna fortunei* (Bivalvia: Mitilidae). En: *Aquatic Ecology*, 44, pp.255-267. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10452-009-9263-6>

- Perepelizin, P.V. y Boltovskoy, D., 2011. Thermal tolerance of *Limnoperna fortunei* to gradual temperature increase and its applications for biofouling control in industrial and power plants. En: *Journal of Bioadhesion and Biofilm Research*, 27(6), pp.667-674. DOI: <https://doi.org/10.1080/08927014.2011.594504>
- Phillips, S., Darland, T. y Systema, M., 2005. *Potential economic impacts of Zebra Mussels on the hydropower facilities in the Columbia River basin: prepared for the Bonneville Power Admin.* Portland: Pacific States Marine Fisheries Commission.
- Piola, R.F. y Hopkins, G.A., 2012. Thermal treatment as a method to control transfers of invasive biofouling species via vessel sea chests. En: *Marine Pollution Bulletin*, 64(8), pp.1620-1630. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.05.028>
- Prakash, S., Ramasubburayan, R., Iyapparaj, P., Arthi, A.P.R., Ahila, N.K., Ramkumar, V.S., Immanuel, G. y Palavesam, A., 2015. Environmentally benign antifouling potentials of triterpene-glycosides from *Streptomyces fradiae*: a mangrove isolate. En: *RSC Advances*, 5, pp.29524 - 29534. DOI: [10.1039/C4RA15335A](https://doi.org/10.1039/C4RA15335A)
- Pucherelli, S.F., Claudi, R. y Prescott, T., 2018. Control of biofouling in hydropower cooling systems using HOD ultraviolet light. En: *Management of Biological Invasions*, 9(4), pp.451-461. DOI: <https://doi.org/10.3391/mbi.2018.9.4.08>
- Rajagopal, S., Venugopalan, V., Velde, G. y Jenner, H., 2006. Control of Modiolid Mussels in Cooling Water Systems by Continuous Chlorination. En: *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 51(2), pp.215-222. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00244-005-0257-7>
- Ribeiro, S.M., Rogers, R., Rubem, A.C., Gama, B.A.P., Muricy, G. y Pereira, R.C., 2013. Antifouling activity of twelve demosponges from Brazil. En: *Brazilian Journal of Biology*, 73(3), pp.501-506. DOI: <https://doi.org/10.1590/S1519-69842013000300006>
- Rice, M.A., Rawson, P.D., Salinas, A.D. y Rosario, W.R., 2016. Identification and salinity tolerance of the western hemisphere mussel *Mytella charruana* (d'orbigny, 1842) in the philippines. En: *Journal of Shellfish Research*, 35(4), pp.865-873. DOI: <https://doi.org/10.2983/035.035.0415>
- Rosa, D.M., Gaspar, M.R.C., Silva, F.A. y Pompeu, P.S., 2019. Impacts of predation by piapara *Megaleporinus obtusidens* (Valenciennes, 1837) on the population densities of the invasive golden mussel *Limnoperna fortunei* (Dunker, 1857). En: *Biological Control*, 129, pp.158-163. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biocontrol.2018.10.012>
- Sahu, G., Satpathy, K., Mohanty, A., Biswas, S., Achary, M. y Sarkar, S., 2013. Larval abundance and its relation to macrofouling settlement pattern in the coastal waters of Kalpakkam, southeastern part of India. En: *Environmental Monitoring and Assessment*, 185, pp.1951-1967. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10661-012-2679-9>
- Schaefer, R., Claudi, R. y Grapperhaus, M., 2010. Control of zebra mussels using sparker pressure pulses. En: *Journal American Water Works Association*, 102(4), pp.113-122. DOI: <https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.2010.tb10096.x>
- Schultz, M.P., 2007. Effects of coating roughness and biofouling on ship resistance and powering. En: *Biofouling*, 23(5), pp.331-341. DOI: <https://doi.org/10.1080/08927010701461974>
- Schultz, M.P., Bendick, J.A., Holm, E.R. y Hertel, W.M., 2011. Economic impact of biofouling on a naval surface ship. En: *Biofouling*, 27(1), pp.87-98. DOI: <https://doi.org/10.1080/08927014.2010.542809>

- Schwindt, E. y Bortolus, A., 2017. Aquatic invasion biology research in South America: Geographic patterns, advances and perspectives. En: *Aquatic Ecosystem Health & Management*, pp.322-333. DOI: <https://doi.org/10.1080/14634988.2017.1404413>
- Siless, G.E., Garcia, M., Perez, M., Blustein, G. y Palermo, J., 2017. Large-scale purification of pachydictyol A from the brown alga *Dictyota dichotoma* obtained from algal wash and evaluation of its antifouling activity against the freshwater mollusk *Limnoperna fortunei*. En: *Journal of Applied Phycology*, 30(1), pp.629-636. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10811-017-1261-9>
- Silva, I., Naya, D., Mello, F.T., D'Anatro, A., Tesitore, G., Clavijo, C. y Gonzáles-Bergonzoni, I., 2021. Fish vs. Aliens: predatory fish regulate populations of *Limnoperna fortunei* mitigating impacts on native macroinvertebrate communities. En: *Hydrobiologia*, 848, pp.2281-2301. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10750-020-04421-9>
- Somma, A., Nogueira, L., González-Madina, L. y Langone, J.A., 2021. Dinámica larval del mejillón dorado *Limnoperna fortunei* en el embalse de Aguas Corrientes, Río Santa Lucía, Uruguay. En: *INNOTEC*, 21, pp.132-152. DOI: <https://doi.org/10.26461/21.06>
- Soroldoni, S., Abreu, F., Castro, I.B., Duarte, F.A. y Pinho, G.L.L., 2017. Are antifouling paint particles a continuous source of toxic chemicals to the marine environment? En: *Journal of Hazardous Materials*, 15(330), pp.76-82. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.02.001>
- Thomas, K.V., McHugh, M., Hilton, M. y Waldock, M., 2003. Increased persistence of antifouling paint biocides when associated with paint particles. En: *Environmental Pollution*, 123, pp.153-161. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(02\)00343-3](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(02)00343-3)
- Turner, A., 2010. Marine pollution from antifouling paint particles. En: *Marine Pollution Bulletin*, 60, pp.159-171. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2009.12.004>
- Uliano-Silva, M., Dondero, F., Otto, T.D., Costa, I., Lima, N.C.B., Americo, J.A., Mazzoni, C.J., Prosdoci, F. y Rebelo, M.F., 2018. A hybrid-hierarchical genome assembly strategy to sequence the invasive golden mussel, *Limnoperna fortunei*. En: *Giga Science*, 7(2). DOI: <https://doi.org/10.1093/gigascience/gix128>
- Vieira, J. y Lopes, M., 2013. Size-selective predation of the catfish *Pimelodus pintado* (Siluriformes: Pimelodidae) on the golden mussel *Limnoperna fortunei* (Bivalvia: Mytilidae). En: *Zoologia*, 30(1), pp.43-48. DOI: <https://doi.org/10.1590/S1984-46702013000100005>
- WoRMS, 2020. *World Register of Marine Species*. [s.l.]: WoRMS. [Consulta: 28 de julio de 2020]. Disponible en: <http://www.marinespecies.org/>
- Xu, M.Z., Darrigran, G., Wang, Z.Y., Zhao, N., Lin, C.C. y Pan, B.Z., 2015. Experimental study on control of *Limnoperna fortunei* biofouling in water transfer tunnels. En: *Journal of Hydro-environment Research*, 9, pp.248-258. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jher.2014.06.006>
- Yuan, W.S., Walters, L.J., Brodsky, S.A., Schneider, K.R. y Hoffman, E.A., 2016. Synergistic Effects of Salinity and Temperature on the Survival of Two Nonnative Bivalve Molluscs, *Perna viridis* (Linnaeus 1758) and *Mytella charruana* (d'Orbigny 1846). En: *Journal of Marine Biology*, 2016(1), pp.1-14. DOI: <https://doi.org/10.1155/2016/9261309>

ANEXOS

ANEXO 1. Experimentos probados con resultados satisfactorios sobre el uso de métodos de control de mejillones invasores, según familia y especie de mejillón. La información bibliográfica completa se puede encontrar en el documento principal.

Familia	Especies	Control	Ambiente	Fase	Detalle de control	Efecto	Autor
Mytilidae	<i>L. fortunei</i>	Químico y físico	Agua dulce	Juvenil-adulto	Oxígeno disuelto menos de 1.4 µg/mL ⁻¹ ; pH superior a 9,7; Iluminación continua y fuerte; temperatura encima de 35 °C	Expulsión del sustrato y aumento de la mortalidad	Liu, et al., 2020
		Químico	Agua dulce	Juvenil-adulto	Hipoclorito de sodio (NaClO)	Disminución de la fijación; baja mortalidad	Li, et al., 2019
		Químico y físico	Agua dulce	Juvenil-adulto	Pintura a base de cobre (Cu)	Asentamiento inhibido	Matsui, et al., 2018
		Químico	Agua dulce	Juvenil-adulto	Uso de extracto de <i>Dictyola dichotoma</i>	Supresión de viso	Siless, et al., 2017
		Biológico	Agua dulce	Juvenil-adulto	Pez <i>Pinelodus pintado</i>	Durante la primavera	Vieira y Lopes, 2013
		Físico	Agua dulce	Juvenil-adulto	Relación área por superficie filamentosa	Superficie pequeña y menos filamentosa	Nakano, et al., 2010
		Químico	Agua dulce	Juvenil-adulto	Salinidad encima de 5 PSU	Disminuye la supervivencia	Barbosa y Melo, 2009
		Biológico	Agua dulce	Larva	Pez <i>Prochilodus lineatus</i>	Depredación de mejillones	Paolucci, et al., 2009
<i>M. galloprovincialis</i>		Químico	Agua dulce	Juvenil-adulto	Extracto de tallo en hexano (11.3 µg/mL ⁻¹) y metanol en hojas (17 µg/mL ⁻¹) en <i>Halophila stipulacea</i>	Efecto inhibitor inferior al 50%	Mabrouk, et al., 2020
		Químico	Agua marina	Juvenil-adulto	Sustratos de óxido de cobre (CuO)	A medida que aumenta la concentración de CuO aumenta la inhibición del asentamiento	Kojima, et al., 2016
		Físico	Agua marina	Juvenil-adulto	Temperatura superior a 35 °C	Causa la muerte	Piola y Hopkins, 2012
<i>M. edulis</i>		Físico	Agua marina	Juvenil-adulto	Temperatura superior a 20 °C	Afecta la fijación del viso	Clements, et al., 2018
<i>M. leucophaeata</i>		Físico	Agua de estuario	Juvenil-adulto	Temperatura superior a 20 °C	Afecta la fijación del viso	Gaag, et al., 2018

Familia	Especies	Control	Ambiente	Fase	Detalle de control	Efecto	Autor
	<i>P. indica</i>	Químico	Agua marina	Juvenil-adulto	Extracto de <i>Streptomyces fradiae</i>	Potencial antiincrustante y baja toxicidad	Prakash, et al., 2015
	<i>P. perna</i>	Químico	Agua marina	Juvenil-adulto	Extracto de <i>Hymeniacidon heliophila</i> y <i>Petromica citrina</i>	Asentamiento inhibido en más del 10%	Ribeiro, et al., 2013
		Físico	Agua marina	Juvenil-adulto	Temperatura 25 °C	50% de mortalidad	Hicks y McMahon, 2005
Dreissenidae	<i>D. bugensis</i>	Físico	Agua dulce	Juvenil-adulto	Sistema hidro-óptico ultravioleta (UV HOD)	Asentamiento reducido	Pucherelli, et al., 2018
	<i>D. polymorpha</i>	Químico	Agua dulce	Juvenil-adulto	Neurotoxina ambiental a una concentración de 0.75 µg/mL ⁻¹	Muerte celular, fagocitosis y daño al ADN	Lepoutre, et al., 2018
		Químico	Agua dulce	Juvenil-adulto	Cloruro de sodio (NaCl) en concentraciones de 10.000 y 30.000 µg/mL ⁻¹	Mortalidad del 100%	Davis, et al., 2015
		Químico	Agua dulce	Juvenil-adulto	Partículas comestibles con toxinas biocidas	90% de mortalidad	Costa, et al., 2011
		Físico	Agua dulce	Larva y Juvenil-adulto	Sistema de presión de sparker	Asentamiento reducido	Schaefer, et al., 2010