

UNIVERSIDAD DE ALMERÍA

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA



TESIS DOCTORAL

“Sistema de deshidratador solar asistido por nanofluido con extracción de humedad por refrigeración, como alternativa tecnológica de desarrollo sostenible aplicado a la agroexportación de lúcuma deshidratada en el Perú”

Tesis Doctoral presentada para optar al Grado de Doctor por la Universidad de Almería.
Programa de Doctorado en Tec. Inv. e Ingeniería Industrial y Ambiental (RD99/11).

Doctorando:

David Angel Asmat Campos

Director/Tutor:

Angel Carreño Ortega

Noviembre, 2021

UNIVERSIDAD DE ALMERÍA

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA

TESIS DOCTORAL

“Sistema de deshidratador solar asistido por nanofluido con extracción de humedad por refrigeración, como alternativa tecnológica de desarrollo sostenible aplicado a la agroexportación de lúcuma deshidratada en el Perú”

Nanofluid-assisted solar dehydrator system with moisture extraction by refrigeration, as a technological alternative for sustainable development applied to the agro-export of dehydrated lucuma in Peru

Doctorando:

David Angel Asmat Campos

Director/Tutor:

Angel Carreño Ortega

Doctorado en Tecnología de Invernaderos e Ingeniería Industrial y Ambiental
(RD99/11)

AGRADECIMIENTOS

A Dios, sobre todo, puesto que en las condiciones actuales de la pandemia que vivimos la humanidad, me ha permitido culminar la presente tesis doctoral.

A mi familia, en especial a mis padres Walter y Violeta que sobre todas las cosas siempre me acompañan en todos mis ideales propuestos a corto y largo plazo. Mi eterna gratitud.

A mi hermano Rolando, porque directa o indirectamente ha contribuido al cumplimiento de mis más importantes metas.

A las personas que han contribuido al desarrollo, análisis y procesamiento; en especial a Fátima, que gracias a tus enseñanzas y aportes se lograron objetivos los cuales en parte están enmarcados en este trabajo.

A los profesores Manuel Romero Cano e Ignacio Fernández de las Nieves, catedráticos de la Universidad de Almería (Física – Química), muchas gracias por brindarme su amistad, y en especial por las enseñanzas impartidas.

Debo expresar mi gratitud a mis colegas Luisa J. y Daniel D. del departamento de Ciencias UPN en Perú, por todos los momentos compartidos, por esa amistad y su apoyo, con quienes he compartido largos pasajes en este mundo de la nanotecnología.

Finalmente, mi eterna gratitud y especial agradecimiento a mi director de tesis Ángel Carreño Ortega, quien ha motivado constantemente con esfuerzo y dedicación el llevar a cabo la culminación de esta tesis.

A todos, gracias.

DEDICATORIA

A mis padres Walter y Violeta
Por darme la vida y forjar en mí los valores de
responsabilidad, trabajo y superación.

Porque a ustedes les debo todo en la vida.

In Memoriam

A mi abuelita Mercedes.

A mis tías, Jesús y Adela.

Son un ejemplo de vida, gracias por todo.

ÍNDICE GENERAL

| | |
|--|-----------|
| DEDICATORIA..... | 3 |
| RESUMEN..... | 11 |
| SUMMARY | 12 |
| CAPÍTULO 1..... | 14 |
| INTRODUCCIÓN, OBJETIVOS E HIPÓTESIS..... | 14 |
| 1.1. INTRODUCCIÓN..... | 14 |
| 1.2. OBJETIVOS | 17 |
| 1.2.1. Objetivo general..... | 17 |
| 1.2.2. Objetivos específicos..... | 17 |
| 1.3. HIPÓTESIS | 17 |
| CAPÍTULO 2..... | 19 |
| ESTADO DEL ARTE..... | 19 |
| CAPÍTULO 3..... | 26 |
| MATERIALES Y MÉTODOS | 26 |
| 3.1. TRIÁNGULO RECUPERACIÓN-INNOVACIÓN-EXPORTACIÓN COMO MOTOR DE DESARROLLO SOSTENIBLE. PROPUESTA PARA UN DESARROLLO AGROEXPORTADOR EN PERÚ..... | 26 |
| 3.1.1. Técnicas y Herramientas..... | 27 |
| 3.1.2. Método de Análisis Multicriterio TEFASAL | 28 |
| 3.1.3. Método de Análisis de Sensibilidad | 29 |
| 3.2. SÍNTESIS SOSTENIBLE DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA: BIOMOLÉCULAS ACTIVAS RESPONSABLES DEL PROCESO DE REDUCCIÓN MEDIANTE METABOLÓMICA POR RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR..... | 31 |
| 3.2.1. Materiales | 31 |
| 3.2.2. Preparación del extracto de <i>V. corymbosum</i> | 31 |
| 3.2.3. Síntesis verde de nanopartículas de plata (NP Ag)..... | 32 |
| 3.2.4. Caracterización | 33 |
| 3.2.5. Estudio Metabólico basado en ¹ H NMR | 34 |

| | |
|--|-----------|
| 3.3. USO DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA BIOSÍNTETIZADAS EN DESHIDRATACIÓN SOLAR DE FLUJO CERRADO CON PROCESO DE EXTRACCIÓN DE HUMEDAD POR REFRIGERACIÓN: APLICACIÓN EN LA PRODUCCIÓN DE HARINA DE POUTERIA LUCUMA. | 36 |
| 3.3.1. Preparación de muestras | 36 |
| 3.3.2. Diseño y construcción de un innovador deshidratador solar de flujo cerrado..... | 37 |
| 3.3.3. Influencia del tipo de fluido caloportador | 40 |
| 3.3.4. Evaluación de calidad del deshidratado..... | 41 |
| | |
| CAPÍTULO 4. | 44 |
| | |
| RESULTADOS Y DISCUSIÓN..... | 44 |
| | |
| 4.1. PROPUESTA PARA UN DESARROLLO AGROEXPORTADOR EN PERÚ: LA RECUPERACIÓN, INNOVACIÓN Y EXPORTACIÓN COMO MOTOR DEL DESARROLLO SOSTENIBLE | 44 |
| 4.1.1. Recuperación del cultivo tradicional de lúcuma..... | 44 |
| 4.1.2. INNOVACIÓN: Deshidratación solar de lúcuma..... | 48 |
| 4.1.3. Análisis de viabilidad: Exportación de harina de lúcuma..... | 50 |
| | |
| 4.2. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA MEDIADO POR RUTA VERDE, Y EVALUACIÓN DEL MECANISMO DE REDUCCIÓN POR METABOLÓMICA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR..... | 54 |
| 4.2.1. Influencia de la variación del pH en la síntesis de NP Ag..... | 54 |
| 4.2.2. Caracterización por difracción de rayos X (DRX) | 56 |
| 4.2.3. Caracterización por espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) | 58 |
| 4.2.4. Caracterización por microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (SEM-EDX)..... | 60 |
| 4.2.5. Caracterización por microscopía electrónica de transmisión (MET) | 62 |
| 4.2.6. Caracterización por dispersión de luz dinámica (DLS) y análisis de Zeta potencial | 63 |
| 4.2.7. Estudio metabolómico basado en ¹ H RMN..... | 63 |
| | |
| 4.3. EVALUACIÓN EXPERIMENTAL DEL SISTEMA INNOVADOR DE DESHIDRATACIÓN SOLAR MEDIADO POR NANOFUJIDO Y SISTEMA DE EXTRACCIÓN DE HUMEDAD POR REFRIGERACIÓN: APLICACIÓN EN LA PRODUCCIÓN DE HARINA DE LÚCUMA DE ALTA CALIDAD. | 77 |
| 4.3.1. Evaluación de la influencia del tipo de fluido caloportador | 78 |
| 4.3.2. Evaluación de la variación de humedad y temperatura en la cámara deshidratado | 80 |
| 4.3.3. Deshidratado del fruto de lúcuma..... | 83 |
| 4.3.4. Análisis fisicoquímico..... | 86 |
| 4.3.5. Evaluación organoléptica del producto final | 88 |
| | |
| CAPÍTULO 5. | 91 |
| | |
| CONCLUSIÓN GENERAL | 91 |
| | |
| CAPÍTULO 6. | 93 |

| | |
|--|-----|
| FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN | 93 |
| REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 100 |
| ANEXO 01: Patente de Invención | 112 |
| ANEXO 02: Publicaciones científicas y participación en congresos | 119 |
| PUBLICACIONES CIENTÍFICAS Y PARTICIPACIÓN EN CONGRESOS | 120 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1. Representación esquemática del método de síntesis verde empleando extracto de <i>V. corymbosum</i> L. | 32 |
| Figura 2. Vista isométrica del equipo de deshidratador solar | 38 |
| Figura 3. Proceso de transferencia de calor a través del intercambiador de calor hacia las bandejas que contienen las rebanadas de lúcuma a deshidratarse..... | 39 |
| Figura 4. Proceso de transferencia de calor aportado por el Muro Trombe..... | 40 |
| Figura 6. Variación de la producción mensual de harina de lúcuma (kg.) versus la variación porcentual del salario mínimo vital (% SMV), calculado para una familia. | 53 |
| Figura 7. (a) Cantidad mínima de siembra de árboles de lúcuma para lograr un valor mínimo positivo de ganancia respecto al SMV y el porcentaje de linderos usados y disponibles en los 17 departamentos. (b): Cantidad máxima de siembra de árboles para lograr un 66.6% de ganancia por encima del SMV y el porcentaje de lindero usado y disponible. | 53 |
| Figura 8. Espectrofotometría UV-vis de NP Ag sintetizadas con diferentes valores de pH para la muestra NP1 (1 mL) de extracto etanólico de <i>V. corymbosum</i> L..... | 55 |
| Figura 9. Espectrofotometría UV-vis de NP Ag sintetizadas con diferentes valores de pH para la muestra NP2.5 (2.5 mL) de extracto etanólico de <i>V. corymbosum</i> L..... | 56 |
| Figura 10. Patrón DRX de las nanopartículas de plata sintetizadas a partir de extractos etanólicos de <i>V. corymbosum</i> L. correspondiente a la muestra NP1 (1 mL extracto). | 57 |
| Figura 11. Patrón DRX de las nanopartículas de plata sintetizadas a partir de extractos etanólicos de <i>V. corymbosum</i> L. correspondiente a la muestra NP2.5 (2.5 mL extracto). | 57 |
| Figura 12. Representación esquemática de una estructura de cristal de plata. La base de datos cristalográfica abierta se tomó como referencia para analizar los resultados de DRX de las NP Ag. | 58 |

| | |
|--|----|
| Figura 13. Estudio XPS de las NP Ag sintetizados..... | 59 |
| Figura 14. Estudio XPS de alta resolución de los niveles de núcleo de Ag 3d, incluida la deconvolución máxima. | 59 |
| Figura 15. Imágenes SEM de nanopartículas de plata usando extracto etanólico de <i>V. corymbosum L.</i> (a) 1.0 mL (NP1) y (b) 2.5 MI (NP2.5)..... | 60 |
| Figura 16. Análisis de espectros EDX y composición elemental de ocho áreas diferentes para muestras preparadas con 1 mL (a) y 2.5 mL (b). | 61 |
| Figura 17. Imagen MET y distribución del tamaño de partícula de las NP Ag sintetizados usando (a) 1.0 mL y (b) 2.5 mL de extracto de <i>V. corymbosum L.</i> | 62 |
| Figura 18. Gráficos de puntuaciones PLS-DA (a) y cargas (b) obtenidos a partir de los datos de ¹ H RMN del extracto etanólico de <i>V. corymbosum L.</i> (1 mL) con (NP1) y sin (B1) formación de nanopartículas. La escala se hizo a la unidad de varianza. R ² X = 0,922; Q ² = 0,995..... | 64 |
| Figura 19. Los gráficos de contribución con cargas con VIP > 1 contienen señales de metabolitos que disminuyen y aumentan tras la formación de NP Ag. Los metabolitos que disminuyen con la formación de NP Ag se asignaron al ácido clorogénico (ácido 5-cafeoilquinico, 5-CQA: cargas 7,62, 7,18, 7,10, 7,06, 6,90, 6,42, 5,34, 3,82, 2,14, 2,06, 2,02, 1,94 y 1,86 ppm), otros dos isómeros del ácido clorogénico (cargas 7,70, 7,66, 7,14 y 6. 38), quercetina (cargas 7,74, 7,58, 6,98, 6,46 y 6,26), arbutina-glicósido (cargas 7,02 y 6,82), ácido gálico (carga 7,30), ácido cítrico (cargas 2. 66 y 2,50), ácido málico (cargas 4,30, 2,66 y 2,34), ácidos grasos (cargas 0,86, 1,26, 1,34, 1,38, 1,54, 1,58, 1,62, 2,34 y 5,34). Las asignaciones de estos compuestos se describen en la Tabla 4. Los principales metabolitos que aumentaron con la formación de NP Ag se asignaron al ácido fórmico (carga 8,5) y al 5-hidroximetilfurfural (HMF, cargas 9,50, 7,54. y 6,66). El escalado se hizo a la unidad de varianza. R ² X = 0,764; Q ² = 0,995..... | 65 |
| Figura 20. Moléculas activas implicadas en la síntesis y estabilización de NP Ag; CQA: ácido cafeoilquinico (ácido clorogénico), GA: ácido gálico, Arb: arbutina-glucósido, Querc: quercetina, CA: ácido cítrico y MA: ácido málico. | 68 |
| Figura 21. Mapa de calor que muestra los cubos discriminatorios del extracto etanólico de <i>V. corymbosum L.</i> y los correspondientes metabolitos asignados que cambiaron durante la síntesis de NP Ag. Los metabolitos implicados en la síntesis de NP Ag (así consumidos) fueron 5-CQA: ácido 5-cafeoilquinico (ácido clorogénico), CQA: otros isómeros del ácido clorogénico, GA: ácido gálico, arb: arbutina-glicósido, querc: quercetina, FA: ácidos grasos, y ácidos cítrico y málico. Los metabolitos que aumentaron tras la síntesis de NP Ag fueron el ácido fórmico y el HMF, 5- | |

hidroximetilfurfural. La construcción del mapa de calor se basa en las distancias euclidianas y la agrupación de Ward. El eje X representa la media de seis (para B1 y NP1) y ocho (para B2.5 y NP2.5) réplicas biológicas. El esquema de colores representa la variación del contenido metabólico entre los cuatro grupos en una escala que va desde el azul oscuro (menor contenido) hasta el rojo oscuro (mayor contenido).....72

Figura 22. Ampliación del espectro de ^1H RMN (de δ_{H} 6,2 a 7,9 ppm) del extracto etanólico de *V. corymbosum* L. en blanco (a) y después de la síntesis de NP Ag (b). Con números se identifican algunos de los compuestos cuyo contenido disminuyó (1 - 5-CQA, 2 y 3 - isómeros de CQA; 4 - quercetina, 5 - arbutina-glicósido, 6 - ácido gálico, 8 - ácido cítrico y 9 - ácido málico) y aumentó (7 - HMF, 10 - ácido fórmico) durante la síntesis de las nanopartículas. El espectro completo se muestra en la Figura 23.73

Figura 23. Ampliación del espectro de ^1H RMN (500 MHz, de δ_{H} 2,2 a 8,6 ppm) del extracto etanólico de *V. corymbosum* L. en blanco (A) y después de la síntesis de NP Ag (B). Con números se identifican algunos de los compuestos cuyo contenido disminuyó (1-5-CQA, 2, 3- isómeros de CQA; 4 - quercetina, 5 - arbutina-glicósido, 6 - ácido gálico, 8 - ácido cítrico, 9 - ácido málico) y aumentó (7 - HMF, 10 - ácido fórmico) durante la síntesis de las nanopartículas.....74

Figura 24. Equipo experimental de deshidratador solar construido.....77

Figura 25. (a) Evaluación de la razón de gradiente de temperatura promedio para cada fluido caloportador. (b) Incremento de temperatura para cada fluido caloportador. Ambos resultados corresponden a una evaluación directa en el fluido.78

Figura 26. Gráfica de la evaluación preliminar de la variación de la temperatura obtenido por transferencia de calor evaluado para cada fluido caloportador.80

Figura 27. Gráfica del proceso de variación de temperatura de la cámara de deshidratación en base a cada tipo de fluido caloportador.82

Figura 28. Gráfica del proceso de variación de la humedad de la cámara de deshidratación en función a cada tipo de fluido caloportador.....83

Figura 29. (a) Gráfica masa del producto vs. Tiempo. (b) Gráfica humedad base húmeda vs. Tiempo, ambos para cada tipo de fluido caloportador.84

Figura 30. (a) Gráfica Humedad base seca vs. Tiempo. (b) Gráfica Velocidad de secado vs. Tiempo, ambos en función a los tres tipos de fluidos caloportadores evaluados.....85

ÍNDICE DE TABLAS

| | |
|--|----|
| Tabla 1. Ponderaciones para el Análisis Multicriterio-TEFASAL (1)..... | 48 |
| Tabla 2. Ponderaciones para el análisis multicriterio-TEFASAL (2) | 50 |
| Tabla 3. Análisis de sensibilidad para la exportación de harina de lúcuma en el Perú. | 51 |
| Tabla 4. Asignación de los picos de los metabolitos del extracto etanólico de <i>V. corymbosum L.</i> identificados como implicados en la síntesis de NP Ag..... | 66 |
| Tabla 5. Cuantificación de los principales metabolitos que mostraron una reducción o un aumento durante la síntesis de NP Ag utilizando 2,5 mL de extracto etanólico de <i>V. corymbosum L.</i> La cuantificación se realizó utilizando la integral relativa de un pico seleccionado para cada compuesto en cada espectro de ¹ H RMN, con respecto a la integral de la señal de TSP..... | 69 |
| Tabla 6. Asignación de picos para el hidroximetilfurfural (HMF). | 76 |
| Tabla 7. Valores de calor específico de cada fluido caloportador en estudio. | 78 |
| Tabla 8. Componentes iniciales del fruto de lúcuma. | 86 |
| Tabla 9. Composición fisicoquímica de lúcuma deshidratada por diversos métodos..... | 88 |

RESUMEN

El siguiente trabajo de tesis describe el diseño, construcción e investigación de un sistema innovador de deshidratador solar de flujo cerrado asistido por nanofluido y extracción de humedad por refrigeración mediante procesos de cambio de fase por sublimación inversa – fusión. El equipo deshidratador cuenta con fuentes mixtas de aporte calorífico, tales como Colector Cilíndrico Parabólico, Muro Trombe y sistema de almacenamiento de calor por ‘Thermo Bank’. El nanofluido utilizado está elaborado a base de nanopartículas de plata (NP Ag) las mismas que han sido elaboradas mediante un método innovador de síntesis verde, para el cual también se reporta el mecanismo químico–orgánico implicado. Asimismo, esta tecnología se propone como alternativa de desarrollo sostenible para darle valor agregado a un fruto endógeno existente en Perú: la Lúcumia (*Pouteria lúcumia*), que en los últimos años ha mostrado tener gran expectativa en mercados internacionales, sin embargo, hay poca motivación por parte del sector agrícola implicado, motivando de esta forma generar una sinergia entre la tecnología y empresa, y dirigido a una mejora económica de los implicados. Se encontró que el uso de nanofluido tuvo mejor comportamiento respecto a otros fluidos caloportadores usados en este trabajo, esto debido a que optimizó el tiempo para lograr la temperatura de trabajo (50°C) en un 58.19 %, la humedad de la cámara de deshidratado en 36.36 % y la humedad final de la hojarasca de lúcumia en 94.29 %. La extracción de humedad por refrigeración tuvo un rol importante debido a que el equipo de deshidratado no tuvo que ser abierto, evitando la pérdida de compuestos volátiles del producto, es así como, los resultados de características organolépticas muestran un buen resultado para atributos de sabor, aroma y color en el producto final. Los resultados de la aplicación de análisis de sensibilidad en el impacto de un desarrollo agroexportador de este fruto con valor agregado en Perú fueron óptimos.

PALABRAS CLAVE: Deshidratado solar, nanofluido, fluido caloportador, *Pouteria lúcumia*, nanopartículas de plata.

SUMMARY

The following thesis work describes the design, construction, and research of an innovative system of closed flow solar dehydrator assisted by nanofluid and extraction of humidity by refrigeration by means of phase change processes by inverse sublimation - fusion. The dehydration equipment has mixed sources of calorific input, such as Parabolic Cylindrical Collector, Trombe Wall and a heat storage system by 'Thermo Bank'. The nanofluid used is made from silver nanoparticles (NP Ag), which have been made using an innovative green synthesis method, for which the chemical-organic mechanism involved is also reported. Likewise, this technology is proposed as an alternative for sustainable development to give added value to an endogenous fruit existing in Peru: The Lucuma (*Pouteria lúcuma*), which in recent years has shown great expectations in international markets, however, there is little motivation by the agricultural sector involved, thus motivating the generation of a synergy between technology and the company and aimed at an economic improvement of those involved. It was found that the use of nanofluid had better performance compared to other heat transfer fluids used in this work, this because it optimized the time to achieve the working temperature (50 °C) in 58.19 %, the humidity of the dehydration chamber in 36.36 % and the final humidity of the lucuma litter in 94.29 %. The extraction of humidity by refrigeration had an important role because the dehydration equipment did not have to be opened, avoiding the loss of volatile compounds from the product, thus, the results of organoleptic characteristics show a good result for flavor attributes, aroma, and color in the final product. The results of the application of sensitivity analysis on the impact of an agro-export development of this fruit with added value in Peru were optimal.

KEYWORDS: Solar dehydrated, nanofluid, heat transfer fluid, *Pouteria lucuma*, silver nanoparticles.

CAPÍTULO 1.

INTRODUCCIÓN, HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

CAPÍTULO 1.

INTRODUCCIÓN, OBJETIVOS E HIPÓTESIS

1.1. INTRODUCCIÓN

Perú es un país ubicado en América del Sur, poseedor de una amplia diversidad ecológica y cultural, y a su vez con un excelente potencial minero y agroexportador (Cordova Lozano et al., 2021), siendo estos las principales fuentes de aporte al producto bruto interno (PBI) (Huaman Retamozo & Meza Espinoza, 2021).

En la línea del desarrollo agrícola, en este trabajo de tesis se da énfasis al fruto de “lúcuma” (*Pouteria lúcuma*), un fruto oriundo de los valles interandinos peruanos, que tiene como principal cualidad el poseer un excelente sabor, además de contar con propiedades antioxidantes y un gran valor nutricional (Campos et al., 2018; Delgado et al., 2021; Guerrero-Castillo et al., 2021; Yahia & Guttierrez-Orozco, 2011).

En el contexto nacional, la actualidad de algunas provincias y departamentos en el rubro de siembra del producto endógeno en mención es totalmente distinta, debido a que los pobladores han dejado de sembrarlo, pasando a producirse en mayores cantidades en algunos departamentos tales como: Ayacucho, Cajamarca, Ancash y Moquegua, esto debido a la desmotivación de promocionar el producto, y en especial de no darle un valor agregado para incrementar su valor tanto en mercados nacionales como internacionales; sin embargo como es de esperarse, hay diversos problemas que aquejan a los sectores en donde se ha notado un decrecimiento en la siembra de la lúcuma, la misma que está focalizada en dos aspectos fundamentales, el primero relacionado a la deficiente gestión de terrenos de cultivo, las cuales están siendo destinados a la extracción de tierra para la fabricación de adobes y el uso de hornos artesanales (combustionando carbón y diésel para su posterior cocción); y la segunda relativa a la pérdida del fruto ancestral en estudio.

El potencial del fruto de lúcuma data de la antigüedad (Pozorski, 2010), pues se han encontrado indicios de su cultivo, en donde ha sido un referente debido a sus excelentes propiedades nutricionales y buen sabor, lo cual lo hizo ser aprovechado ancestralmente como parte de la dieta alimenticia de poblaciones que se asentaron en localidades de la costa y sierra del país. En un pasaje actual y general Zoila Álvarez, menciona que fuera del Perú y otros países la

lúcuma es poco conocida y su demanda casi inexistente, lo que se refleja en las ínfimas cifras de exportación actual. Ante la denotada situación, hace especular en la existente carencia de volúmenes exportables y su estandarización a precios competitivos, con el objetivo de identificar los mercados internacionales que necesite, acepte y demande (Quezada, 2021).

Generalmente este producto es de venta local, sin embargo, a pesar de sus características mencionadas en los últimos años se ha venido perdiendo el ritmo de seguir produciéndolo en el Perú, esto debido a su sensibilidad a la maduración y posibles pérdidas que puedan tener los agricultores.

Pero a pesar de sus características, existen algunos productores que transforman el fruto mediante sofisticadas técnicas con el objetivo de llevarlo en su formato de deshidratado (polvo) o en formato de pulpa congelada a mercados internacionales, dándole de esa forma un mayor valor agregado.

Por otro lado, se sabe de la coyuntura económica actual por la que atraviesa la población campesina productora de alimentos en el Perú, en donde carecen de tecnologías apropiadas para poder motivar su transformación y valor agregado, lo cual podría llevar -en un buen escenario- a incrementar sus ingresos y enviar sus productos a mercados internacionales; en ese sentido, el fruto de lúcuma sería un excelente candidato.

Una alternativa de desarrollo podría ser cuando la innovación, el desarrollo y la investigación pasan a ser los pilares fundamentales en un país; y más aún si se optan por tecnologías sostenibles que no tan solo promuevan un desarrollo sustentable, sino también el impacto a nivel económico. Para ello, es necesario contar con alternativas que impliquen la concientización directa al agricultor, y a su vez no modificar sus estrategias actuales de desarrollo económico, pero sí brindarles una tecnología acorde a sus expectativas, generando de que su producto final sea de tal forma que pueda tener un grado de aceptación a nivel internacional, y por ende ampliar el espectro de desarrollo agroexportador.

La alternativa de transformar el producto en deshidratado es una excelente opción, y en general la más aceptada a nivel internacional, debido a que se amplía su duración, sin embargo, es de vital importancia de que los procesos eviten alterar sus propiedades nutricionales y organolépticas. En ese sentido, la tecnología más usada en la actualidad es el liofilizado, generando de que los costos de su transformación sean excesivamente elevados.

En un proceso productivo de tipo transformativo existen variables económicas de alta sensibilidad que están directamente vinculadas al costo final del producto, siendo la energía uno de los principales, ante ello es importante destacar el potencial energético renovable, específicamente la energía solar que hay en diferentes regiones del Perú, el mismo que con una tecnología adecuada podría usarse, por ejemplo, para deshidratar el fruto de lúcuma, y por ende disminuir en gran porcentaje los costos de producción.

En la línea de la tecnología solar aplicado al deshidratado y secado de alimentos, existen diversidad de técnicas, sin embargo, no tienen en consideración un proceso adecuado, obteniéndose un producto de mala calidad, esto debido a que los frutos suelen poseer compuestos bioactivos volátiles que le brindan propiedades organolépticas como color, sabor y aroma, y que deberían de permanecer hasta en su formato de deshidratado, pero esto muy pocas veces suele suceder.

A nivel físico, es importante establecer diversos fundamentos termodinámicos implicados en la cinética del deshidratado de frutas, siendo la cinética y tiempo de exposición del producto uno de los fundamentales, es así como en esta investigación se aplica desde tecnologías diminutas en la escala de los nanómetros, para poder obtener nanofluido y este aplicarse en un nuevo diseño de sistema de deshidratado solar de flujo cerrado, y a su vez aplicar la refrigeración para el proceso de extracción de humedad.

El presente trabajo de tesis posee un enfoque completo, que va desde un estudio en donde busca resaltar los índices actuales de producción y comercialización de una fruta peruana nativa, como la lúcuma (*Pouteria lucuma*). Para este propósito, se utilizaron los registros de producción de los últimos doce años, prestando especial atención al impacto económico sobre la población productora y al impacto hipotético si se adoptan medidas redireccionadas para proporcionar valor. Para ello, se analizaron algunos factores, como el aumento de la siembra y la implementación de un sistema de producción innovador y sostenible, también se implementó un conjunto de estrategias para involucrar a los agricultores peruanos en la recuperación de las actividades de siembra de lúcuma, así como novedosas ideas innovadoras para generar un desarrollo empresarial sostenible, y consecuentemente, consolidar sus productos en mercados internacionales. Además, propusimos el uso de un sistema innovador para la deshidratación solar, capaz de preservar las propiedades organolépticas de la lúcuma y

disminuir significativamente los costos de producción, al tiempo que implementamos el uso de tecnologías limpias.

1.2. OBJETIVOS

1.2.1. Objetivo general

Desarrollar un sistema innovador de deshidratador solar de flujo cerrado basado en la mejora de la eficiencia termodinámica por nanofluido y extracción de humedad del producto asistido por refrigeración.

1.2.2. Objetivos específicos

- Estudiar el caso de Perú, motivando el desarrollo sostenible agroexportador del fruto endógeno de lúcuma (*Pouteria lúcuma*).
- Evaluar una nueva metodología de síntesis verde de nanopartículas de plata (NP Ag), como insumo para la elaboración de nanofluido.
- Aplicar la tecnología innovadora de deshidratado al fruto de lúcuma (*Pouteria lúcuma*), basado en nanofluido y sistema de extracción de humedad por refrigeración.

1.3. HIPÓTESIS

Las propiedades físicas – moleculares de las nanopartículas de plata aplicados como nanofluidos mejoran la eficiencia termodinámica relacionado a la optimización de transferencia de calor en la cámara de deshidratado solar, asimismo, el sistema de flujo cerrado evita la pérdida de compuestos volátiles de la lúcuma, obteniéndose un producto con calidad de exportación. Esta alternativa, se perfila como un elemento de gran impacto para llevar a cabo un desarrollo sostenible, generando la mejora económica del poblador vinculado al sector agrícola y abriendo paso a un desarrollo exportador.

CAPÍTULO 2.

ESTADO DEL ARTE

CAPÍTULO 2.

ESTADO DEL ARTE

Son muchos los elementos que promueven el desarrollo local, y estos también están fuertemente relacionados con los recursos endógenos disponibles en un territorio. Este concepto es definido por el Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo (PNUD) como un lugar en el que convergen los intereses, la identidad y la cultura de una comunidad, es decir, un lugar donde se desarrollan las acciones y las relaciones económicas (PNUD, 2010; Vázquez Barquero, 2005). Sin embargo, las estrategias para el desarrollo económico local (Boisier, 2005; Méndez, 2006) consideran al territorio como un agente de transformación social, y no solo como un lugar donde sus características sociales, culturales e históricas son aspectos importantes.

El progreso tecnológico, como agente de cambio hacia el desarrollo social y económico (Méndez, 2006) es de gran importancia para el desarrollo local. Además, se suelen utilizar nueve categorías para definir el capital sinérgico (Boisier, 2000) (capital económico, humano, cognitivo, simbólico, cultural, institucional, social, psicosocial y cívico). Estos elementos y su acción coordinada dentro de los sectores público y privado también se denominan potenciadores del desarrollo local (Vásquez Barquero, 2009).

En cuanto al proceso de globalización, la sociedad local se ha demorado en adaptarse a los recientes procesos de liderazgo y transformaciones. Por sus características territoriales intrínsecas sociales, económicas y políticas, se han propuesto algunas iniciativas (Alburquerque, 2004). Todo ello se apoya en el concepto de desarrollo, que ha ido evolucionando a lo largo del tiempo, junto con algunas perspectivas relacionadas con este estudio. Sin embargo, optar por el desarrollo local requiere lograr la consolidación de naciones y comunidades líderes. Al respecto, algunas investigaciones han afirmado que el progreso no sigue una relación lineal, ya que se apoya en el momento histórico y la percepción de la realidad. Por lo tanto, las personas pueden apelar a la explotación de recursos endógenos a través de la creación de cadenas productivas inclusivas con objetivos claros de desarrollo local (Uribe Mallarino, 2008). Además, otros autores se refieren al desarrollo local como un sistema constituido por actores (hombres y mujeres) con roles y características específicas que desarrollan actividades interrelacionadas e interdependientes en torno a la evolución de un producto, desde su producción hasta su consumo, para su posterior

desarrollo local (Salazar González & Van der Heyden, 2004). Para ello, es necesario establecer una serie de estrategias de desarrollo que contemplen dimensiones económicas y no económicas (Kondonassis et al., 2016). Considerando lo anterior, el desarrollo local puede entenderse como un conjunto de acciones que, tomadas desde el interior del territorio, mejoran los ingresos, las oportunidades de empleo y la calidad de vida de sus habitantes (Barreiro Cavestany, 2000).

Por otro lado, se ha demostrado que el desarrollo industrial basado en la actividad agrícola juega un papel crucial en el desarrollo económico de un país (Recasens et al., 2016). De hecho, varias industrias agrícolas han acelerado su crecimiento al orientar su producción hacia la exportación. Esto genera oportunidades de empleo para los habitantes rurales y urbanos (Mamoon & Ahsan, 2017), incluidas actividades no agrícolas como procesamiento, manipulación, envasado, entre otras (FAO, 2009; Otsuka & Ali, 2020). Por tanto, el desarrollo industrial basado en actividades agrícolas tiene un impacto significativo en el desarrollo económico de las comunidades urbanas, especialmente las rurales (Mamoon & Ahsan, 2017).

En cuanto a la fruta de lúcuma, es originaria de los valles andinos peruanos, teniendo como principales características un delicioso sabor y una gran riqueza en vitaminas. Además, cronistas e historiadores han informado de la abundancia de lúcuma en el antiguo Perú, encontrando evidencia de su cultivo en representaciones en forma de arcilla de la civilización Mochica (siglos II al VII). Esto muestra claramente la importancia de la fruta en la dieta de los antiguos habitantes de la costa y las regiones andinas del Perú. En un contexto reciente (Álvarez Huamaní et al., 2006), se ha mencionado que fuera del Perú, la lúcuma no es muy conocida y tiene una baja demanda. Esto se refleja en las tasas de exportación. Por ejemplo, en 2017 se exportó lúcuma por valor de USD 1.241.267, lo que representa un leve aumento con respecto al dólar estadounidense 1.186.022 valor exportado en 2016. Aquí, Estados Unidos es el país con la mayor demanda de la fruta, seguido por el Reino Unido, Portugal, Alemania, los Países Bajos y Australia (Asociación de Gremios Productores Agrarios del Perú, 2017). Este hecho muestra claramente la falta de volumen de producto exportable y la estandarización de precios competitivos para identificar los mercados internacionales que necesitan, aceptan y demandan la fruta.

El desarrollo socioeconómico se enmarca en lo que se conoce como desarrollo sostenible. Este paradigma socioeconómico se basa en los fundamentos de las actividades económicas que buscan superar el problema económico básico, es decir, la escasez de recursos frente a las crecientes

necesidades de la sociedad. Por tanto, es deseable estimular la creación de empresas que satisfagan los criterios de sostenibilidad. Además, el desarrollo local se define como un proceso de mejora económica, social y ambiental de una región, a partir del empleo de recursos endógenos para mejorar la calidad de vida de la población (Alcaniz Moscardo, 2008). A la fecha, se han realizado varias propuestas de ciudades sostenibles (Zhan et al., 2018). así como iniciativas referenciales que generan impactos sostenibles en los agricultores (Ingram et al., 2018), lo que refuerza la idea de apostar por la producción sostenible.

De hecho, la baja producción de lúcuma no es suficiente para abastecer la creciente demanda internacional, que busca la fruta en su forma deshidratada y con altos estándares de calidad.

En ese sentido, la deshidratación se perfila como una excelente opción, debido a que es considerado un proceso de mucha importancia, pues nos permite conservar y por ende alargar la vida útil de los alimentos (Fung, 2009; Hazra et al., 2019), esto como resultado de la reducción de los niveles de agua contenido en los productos orgánicos. A nivel económico y productivo permite tener acceso a mercados más distantes (Shasha Li, 2013), otra importancia del deshidratado es que se puede contar con frutas en temporadas donde normalmente no se producen, logrando así mejores precios. También tiene un enfoque a nivel microbiológico, puesto que el agua contenida en los alimentos induce a la proliferación de microorganismos (P.J. Fellows, 2017) o el desarrollo de reacciones químicas que deterioran estos alimentos (Labuza, 1975). Por ello, una potencial alternativa es el deshidratado.

En la actualidad existen diversos sistemas de secado y deshidratado usando energías convencionales (Arballo et al., 2019; Roratto et al., 2021) y no convencionales (Espinoza S, 2016; Rodríguez-Ramírez et al., 2021), además de procesos basados en secado por ultrasonido, convección natural, convección forzada, vacío y congelación (liofilización). La fase de procesamiento es importante, debido a que generan cambios en las propiedades sensoriales y nutricionales de los alimentos; una de las metodologías comúnmente practicadas es dejar el producto expuesto al sol durante varios días para un secado prolongado, sin embargo, las altas temperaturas y exposición directa al sol provocan la contracción del producto y la pérdida de sus propiedades organolépticas (Basseyy et al., 2021; Devan et al., 2020; Mohammed et al., 2020; Zia & Alibas, 2021). Existen sistemas que tienen como fuente energética los combustibles fósiles, lo

cual contribuye negativamente a la emisión de gases de efecto invernadero, además de incrementar la huella de carbono (Motevali & Tabatabaee Kolor, 2017).

La deshidratación por flujo cerrado aumenta la velocidad de secado, genera un incremento más rápido de la temperatura de la cámara de deshidratación, y además evita que el aroma de la fruta se pierda (Malec et al., 2021; Ortiz-Rodríguez et al., 2020; Ren & Ogura, 2021). Un proceso que permite minimizar las pérdidas de sus propiedades organolépticas es el liofilizado, reduciendo los cambios indeseables, resultando productos de alta calidad, pero con altos costos de venta (Louka & Allaf, 2002; Sagara, 2001).

Los sistemas solares térmicos consisten en un receptor o colector, almacenamiento de energía térmica y bloque de alimentación, si es necesario (Akbarzadeh & Valipour, 2018; Benoit et al., 2016; Upadhyay et al., 2021). Investigaciones recientes en el campo revelan que diferentes tipos de nanofluidos (Daghigh & Zandi, 2021) pueden aumentar la temperatura de trabajo del fluido de transferencia de calor y mejorar la conductividad térmica y propiedades de transferencia de calor del fluido (Bindu & Joselin Herbert, 2021).

Los sistemas de flujo cerrado tienen el problema de cómo extraer la humedad; ante ello es necesario usar la contribución tecnológica de un sistema de refrigeración, cabe mencionar que es escasa la literatura en donde consideran un sistema sublimación inversa y fusión por refrigeración, sin embargo, esta investigación aporta información sobre ello.

La motivación por el uso de las energías no convencionales (renovables) se ha venido incrementando en los últimos años (Cole et al., 2021; Gatto & Drago, 2021; Usman & Amjad Makhdum, 2021; Vidinopoulos et al., 2020), asimismo, se ha visto reflejado en el incremento de estudios de investigación en donde la ciencia e ingeniería vienen consolidando diversidad de diseños para sistemas que permitan su uso y transformación (Bhattacharya et al., 2021; Che Lah, 2021; Chen et al., 2021; Khan et al., 2021; J. Liu et al., 2021; Wu et al., 2021), la energía solar es una fuente de energía ilimitada, no contaminante y barata, cuyo uso reduce notablemente los costos de operación, además de contribuir a la mitigación del cambio climático y la reducción de la huella de carbono (Motevali & Tabatabaee Kolor, 2017).

En la actualidad el mercado internacional tiene una tendencia a consumir productos ecológicos y saludables, siendo los alimentos deshidratados una excelente opción; en tal sentido, se han

realizado enormes esfuerzos para lograr nuevas tecnologías ecológicas y sostenibles basados en técnicas innovadoras de procesamiento, siendo el aspecto energético y calidad de producto objetivos claves en la producción (Janjai & Bala, 2011).

Respecto al nanofluido, éste tiene como componente principal las nanopartículas de plata (NP Ag), en ese sentido, la forma como se obtienen (síntesis) sigue siendo un foco de investigación intenso debido a sus propiedades y aplicaciones potenciales basadas en sus propiedades ópticas (Venkata Krishna Rao et al., 2015), electrónicas (Kundu & Liang, 2008), magnéticas (Madhuri Mandal et al., 2003), antimicrobianas (Roy et al., 2019) y catalíticas (Dong et al., 2015), que se sintonizan en función de su morfología, tamaño y polidispersidad (Rafique et al., 2016). Es en las últimas dos décadas la síntesis de estas NP ha visto el establecimiento de métodos más seguros, saludables y respetuosos con el medio ambiente, empleando agentes orgánicos biocompatibles para reemplazar reactivos químicos menos benignos minimizando la formación de subproductos peligrosos (Gilbertson et al., 2015). Varma y col. han revisado los avances en este campo en la síntesis de NP Ag utilizando extractos de plantas, enzimas, bacterias, polímeros biodegradables y microondas (Hebbalalu et al., 2013). De hecho, el uso de materiales biodegradables de origen natural, ricos en moléculas bioactivas como polifenoles, azúcares y aminoácidos, favorece los procesos de reducción y taponamiento implicados en la formación de nanopartículas y también en la estabilización y almacenamiento de las NP (Patete et al., 2011). También se han desarrollado alternativas similares para generarlos en la matriz en la que se van a utilizar reduciendo así el riesgo de exposición durante la manipulación (Baruwati et al., 2009; Varma, 2012).

Bajo cierto estrés, las plantas generan respuestas adaptativas para reducir el potencial oxidativo. Estos incluyen la biosíntesis de fitoquelatinas, enzimas antioxidantes, azúcares reductores, flavonoides, terpenoides y ácidos orgánicos entre otros (Hernández-Pinero et al., 2016). Por esta razón, se han utilizado con éxito muchas especies de plantas para sintetizar nanopartículas metálicas. Dichos componentes bioactivos en las plantas que contienen carbonilo, hidroxilos y grupos funcionales a base de aminas pueden desempeñar diferentes funciones en el mecanismo químico y pueden actuar como agente biorreductor, agente de recubrimiento o agente que dirige la forma de las partículas recién formadas durante sus procesos de crecimiento (Hebbalalu et al., 2013; Patete et al., 2011; Rafique et al., 2017). Por ejemplo, las NP Ag se han sintetizado mediante el uso de extractos de hojas de té donde el tamaño de las nanopartículas formadas podría controlarse variando la concentración del extracto de té o epicatequina en la muestra (Moulton et al., 2010).

Extractos de café (Nadagouda & Varma, 2008), orujo de uva (Baruwati & Varma, 2009), y jugo de remolacha (Kou & Varma, 2012b) también se han utilizado para la rápida síntesis verde de nanopartículas de metales nobles a base de Ag, Au, Pt y Pd. Estos métodos ecológicos nos permiten obtener no solo nanopartículas cuasi esféricas, sino también otras estructuras de autoensamblaje como alambres y varillas (Nadagouda & Varma, 2006, 2008). Otros extractos de origen agroalimentario a base de pimiento (morrón y ají) (Shikuo Li et al., 2007), arándano (*Vaccinium corymbosum* L. ,*V. corymbosum*) (Nadagouda et al., 2014), geranio (Shankar et al., 2003), el aloe vera (SP et al., 2006), y hibisco (Philip, 2010), entre muchos otros (IM et al., 2016), se han utilizado para sintetizar NP Ag que muestran que las variaciones de pH del medio de reacción que consiste en nitrato de plata y el extracto de planta o fruta producen NP Ag de forma diferente y con tamaños variables dependiendo de las condiciones y la naturaleza del sistema biológico. Algunas ideas estructurales relacionadas con la estabilización de las nanopartículas se han derivado del análisis TGA-GC-MS (Kou & Varma, 2012a) y espectros FTIR (Philip, 2010), pudiendo encontrar que la estabilización de las NP Ag ocurrió a través de iones carboxilato. Además de estos, no hay informes que describan las biomoléculas activas específicas contenidas en los diversos extractos, que son responsables del proceso de reducción.

Debido a la naturaleza compleja de las plantas, la identificación de roles particulares de los diferentes componentes de la planta responsables de la formación de NP Ag es un desafío importante que se prevé lograr.

CAPÍTULO 3.

MATERIALES Y MÉTODOS

CAPÍTULO 3.

MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. TRIÁNGULO RECUPERACIÓN-INNOVACIÓN-EXPORTACIÓN COMO MOTOR DE DESARROLLO SOSTENIBLE. PROPUESTA PARA UN DESARROLLO AGROEXPORTADOR EN PERÚ.

Este estudio contiene estrategias y métodos para abordar el estado pasado y actual de la siembra del fruto de lúcuma (*Pouteria Lucuma*), cuya actividad ha ido perdiendo relevancia a pesar de sus propiedades nutricionales y excelente sabor. Actualmente, la fruta tiene una buena acogida en Europa y Asia (Amable Aguilera et al., 2015), destacando claramente su alta demanda. Sin embargo, solo unas pocas regiones en Perú cultivan esta fruta. Teniendo esto en cuenta, es importante sensibilizar a los agricultores con respecto a la recuperación y transformación de la lúcuma y, posteriormente, darle un valor agregado. La transformación del producto se basa en el proceso de deshidratación, que se vería favorecido por el proceso innovador y sostenible que se propone como parte del estudio de esta tesis doctoral. El equipo de deshidratación permite la elaboración de productos de alta calidad conservando sus propiedades organolépticas (color, sabor y aroma). Además, dado que mantener un producto en condiciones de humedad mínima puede aumentar considerablemente su vida útil, las empresas extranjeras están interesadas principalmente en productos deshidratados (Cerna Aucasime, 2018). Este hecho motiva la reorientación de los productos al mercado internacional, permitiendo un desarrollo sostenible y, en consecuencia, la mejora de la situación social y económica de los productores.

Con base en los datos disponibles del Ministerio de Agricultura y Riego del Perú (MINAGRI) y del Instituto Nacional de Estadística e Informática (INEI) (Instituto Nacional de Estadística e Informática (INEI), 2015), se ha identificado la tendencia a la escasez de fruta ante la alta demanda internacional. Por tanto, estimular su recuperación requiere el establecimiento de una serie de estrategias que consideren diferentes escenarios de venta de productos, el uso de la tecnología disponible para secar los frutos, y su correspondiente viabilidad económica y sostenibilidad. Para ello se emplea la metodología multicriterio (TEFESAL), que evalúa, simultáneamente, las alternativas con respecto a su grado de éxito para cada objetivo

establecido en función de criterios ponderados. Sus resultados destacan propuestas tecnológicas caracterizadas por ser innovadoras para el mercado de exportación (Velez-Pareja, 2003). La proyección relacionada con las exportaciones utilizó el enfoque de análisis de sensibilidad, que considera las siguientes variables: crecimiento de la producción, costos de procesamiento, mano de obra e impuestos, entre otras, que destaca claramente el contexto real y las tendencias actuales analizadas por nuestro modelo. El modelo también brinda información sobre el conjunto de estrategias que debe seguir un productor peruano para lograr la rentabilidad.

3.1.1. Técnicas y Herramientas

Este estudio emplea técnicas que se basan en conceptos de desarrollo local sostenible, para tal caso, la búsqueda bibliográfica es sin duda el punto de partida. El primer paso fue lograr una comprensión profunda del contenido, para luego abordar el asunto en un posible contexto real (Alonso Gloria Juárez, 2013).

Los resultados se resumen en tablas estadísticas y se acompañan de sus correspondientes análisis e interpretaciones para sacar conclusiones relevantes.

Cabe destacar que los datos como tal, tienen una limitada importancia, para tal caso es necesario encontrarles un significado, esto reside, en esencia, en el análisis e interpretación de los datos, siendo de propósito fundamental el poner mérito a todo y cada una de las partes del acumulado que proveen respuestas a las interrogantes de la investigación, mejor dicho, a los problemas formulados.

Para validar la propuesta innovadora del sistema de deshidratación solar, se utilizaron las siguientes herramientas informáticas: Google Maps (Google LLC, Mountain View, CA, EE. UU.), Software (Sun Earth Tools, Surface Radiation Budget, versión 2018, Washington, DC, EE.UU), Calculadora de CO₂ (programa Excel, Microsoft Corporation, Albuquerque, NM, EE. UU.) Y software de energía para edificios (DesignBuilder Software Ltd., Londres, Reino Unido).

3.1.2. Método de Análisis Multicriterio TEFASAL

Como se mencionó anteriormente, el enfoque multicriterio nos permite evaluar simultáneamente las alternativas consideradas en el estudio en función al grado de éxito y sus objetivos establecidos. Esto se logra cuantificando una función a través de un peso específico y ordenando las opciones consideradas.

El método consta de lo siguiente: "A", siendo el conjunto axiomático de opciones a considerar:

$$A = \{a_i; i = 1 \dots n\}$$

y "C", que es el conjunto axiomático de criterios de evaluación:

$$C = \{C_j; j = 1 \dots m\}$$

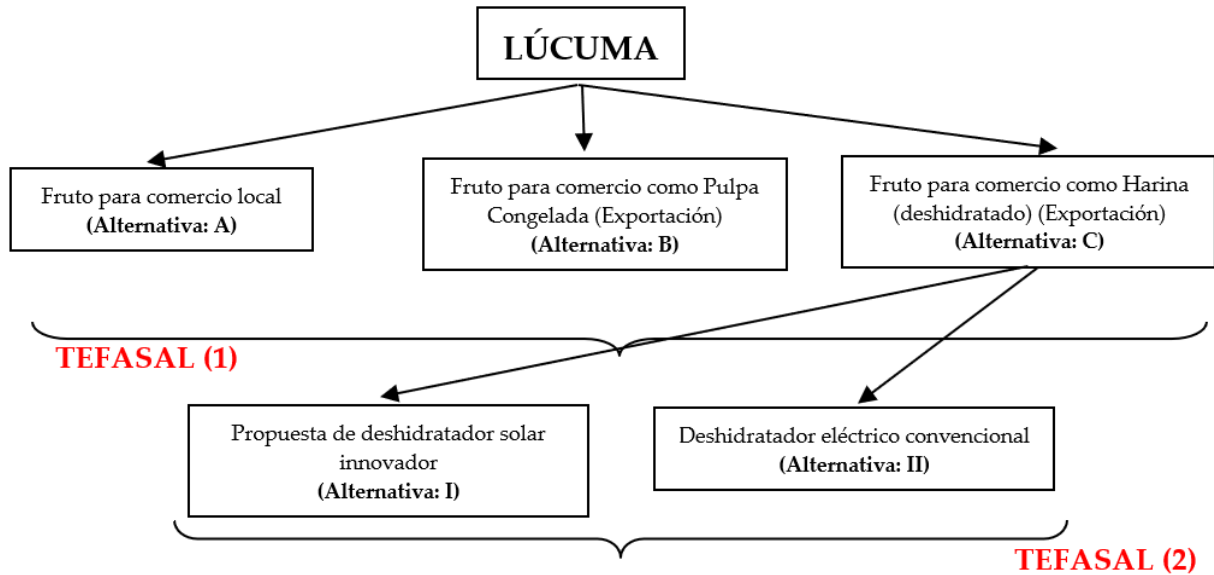
Cada criterio de evaluación posee un campo V_j (numérico, p.e de 0 a 100; ordinales, 1º, 2º, 3º, etc.).

Si se realiza una aplicación del conjunto "A" en V_j , será posible asignar la evaluación y_j de la alternativa a_i para el criterio C_j , y obtener una matriz con la siguiente forma:

| | C_1 | C_j | C_m |
|-------|----------|----------|----------|
| a_1 | y_{11} | y_{1j} | y_{1m} |
| ... | ... | ... | ... |
| a_j | ... | ... | ... |

Durante el proceso de análisis multicriterio se pueden distinguir cuatro fases: (a) definición del conjunto de alternativas, (b) establecimiento de objetivos, criterios e indicadores, (c) evaluación parcial de cada alternativa en función de cada criterio, (d) suma de las evaluaciones parciales en función de los criterios previamente ponderados. En este estudio, usamos los criterios (T) = Técnico, (E) = Económico, (F) = Financiero, (A) = Ambiental, (S) = Social, (A) = Administrativo y (L) = Legal, que forman la abreviatura "TEFASAL", en la que se asigna la opción más viable para la puntuación más alta obtenida, cuyos ponderados y resultados se muestran en la Tabla 1 y la Tabla 2.

Para la evaluación multicriterio, se analizan dos aspectos fundamentales, siguiendo el esquema que se muestra a continuación:



3.1.3. Método de Análisis de Sensibilidad

El análisis de sensibilidad es el primer paso que se toma para identificar eventuales incertidumbres. Esto es crucial, ya que estamos interesados en explorar cómo el cambio en una variable podría afectar el resultado general. Además, se pueden identificar las variables más críticas o construir posibles escenarios que permitan el análisis de los resultados bajo diferentes supuestos (Sergio A. Berumen, 2007). En definitiva, el análisis de sensibilidad nos permite medir el cambio en un resultado, dado un cambio en un conjunto de variables, tanto en términos relativos como absolutos. También mejora la calidad de la información de modo que, por ejemplo, un inversor posee herramientas adicionales que tienen en cuenta los riesgos y posibles beneficios para decidir mejor si invertir o no en un proyecto (Velez-Pareja, 2003).

La importancia de este enfoque radica en que brinda un escenario referencial que se puede utilizar para comparar futuras alternativas basadas en diferentes estrategias de políticas energéticas y agroexportadoras relacionadas con la lúcuma y su transformación en harina para exportación. Por lo tanto, el modelo busca predecir la rentabilidad del proceso de producción de harina de lúcuma, así como evaluar las incertidumbres relacionadas con el modelo para garantizar su confiabilidad e identificar eventuales variabilidades en el modelo. Para ello, se consideraron

parámetros de entrada, algunos de ellos bastante variables, como el número de árboles sembrados en función de la producción de lúcumá. También consideramos los costos fijos y variables del sistema productivo (previamente identificados).

El análisis se llevó a cabo utilizando el esquema de diferencias finitas centradas. Así, se configuran los valores iniciales (los más probables o frecuentes) para luego introducir parámetros en base a datos estadísticos promediados según cada caso particular. Además, cada parámetro de entrada está sujeto a cambios menores, mientras que otros parámetros de entrada permanecen constantes a sus valores nominales. Cualquier cambio en la salida se utiliza para calcular los coeficientes de sensibilidad, representados por derivadas parciales de la salida con respecto a los parámetros de entrada alrededor de sus valores nominales. Para un modelo con parámetros de entrada "m" y solo una salida, los coeficientes de sensibilidad se pueden calcular como:

$$\frac{\partial y}{\partial k_j} = \frac{[y(k_j + \Delta k_j) - y(k_j - \Delta k_j)]}{2\Delta k_j}$$

donde "y" es la variable de salida, "k_j" es el j-ésimo parámetro de entrada y (k_j + Δk_j) y (k_j - Δk_j) representan el valor "y" cuando el parámetro de entrada es k_j incrementado y disminuido respectivamente por Δk_j. La precisión de las sensibilidades calculadas depende del cambio Δk_j. En este estudio, consideramos un parámetro de entrada (m = 1) y siete variables de salida para trazar el aumento en la rentabilidad de la operación. Los coeficientes de sensibilidad estandarizados (S_j) se calculan para garantizar que los resultados de sensibilidad sean independientes de las unidades del modelo, así como para permitir la comparación entre los efectos de diferentes parámetros de entrada. Los S_j representan la tasa porcentual de las variables más sensibles (siete variables) como resultado de un cambio porcentual en los parámetros de entrada que oscilan de ± 20% y ± 50%, dependiendo de las desviaciones estándar de la muestra estadística.

3.2. SÍNTESIS SOSTENIBLE DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA: BIOMOLÉCULAS ACTIVAS RESPONSABLES DEL PROCESO DE REDUCCIÓN MEDIANTE METABOLÓMICA POR RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

La propuesta del diseño y fabricación de un innovador sistema de deshidratación solar implicó evaluar parámetros de mejora en la eficiencia termodinámica, es así como se ha destinado una investigación relativa a la síntesis sostenible de nanopartículas de plata (NP Ag), el cual posteriormente será insumo fundamental para la elaboración de nanofluido.

Siguiendo la línea de la sostenibilidad de esta tesis, se propone un nuevo método para la elaboración del material nanoparticulado en mención, usando reductor orgánico (extracto de *Vaccinium corymbosum* L.) como reemplazo a los agentes reductores inorgánicos convencionales de alto costo y toxicidad; adicional a ello se ha dirigido un enfoque metabolómico basado en Resonancia Magnética Nuclear (RMN) para determinar por primera vez las moléculas bioactivas implicadas como responsables de la síntesis de NP Ag utilizando extracto etanólico de arándano (*Vaccinium corymbosum* L.).

3.2.1. Materiales

El nitrato de plata ACS (n° CAS 7761-88-8), el etanol absoluto (n° CAS 64-17-5) y el hidróxido de sodio ACS (n° CAS 1310-73-2) se adquirieron de Merck Millipore. Durante todo el experimento se utilizó agua ultrapura (Thermo Scientific, Barnstead Smart2Pure, MA, EE. UU.). Óxido de deuterio y 3- (trimetilsilil) propiónico-2,2,3,3-d 4 ácido (TSP) se adquirieron de Eurisotop (Saint-Aubin, Francia). El fruto de arándano (*V. corymbosum* L.) fue proporcionado por la empresa Agroindustrial TALSA (Trujillo, Perú).

3.2.2. Preparación del extracto de *V. corymbosum*

El fruto de arándano (*V. corymbosum* L.) fueron proporcionados por la empresa agroindustrial TALSA (Trujillo, Perú), transportados al laboratorio y mantenidos a 4 °C hasta su procesamiento. Se identificaron y depositaron ejemplares en el Herbario Antenor Orrego (HAO) de la ciudad de Trujillo (Perú). Las muestras se lavaron y escurrieron a la sombra, lejos de la luz solar. Posteriormente, se trituraron,

homogenizaron con mortero y mano y se secaron en un sistema liofilizado Freezone 4.5 LABCONCO. Tres gramos de la fruta liofilizada se sometieron a extracción usando etanol absoluto (50 mL) en un baño ultrasónico a 40 MHz durante 15 min. El extracto se centrifugó a 3500 rpm durante 15 min a 15 °C. El sobrenadante se recogió en un matraz aforado usando una pipeta Pasteur. El proceso se repitió por triplicado. Los extractos combinados se filtraron y concentraron usando un evaporador rotatorio Buchi R100. Se hizo que el extracto alcanzara un volumen de 50 mL con etanol absoluto. Un esquema de todo el método de síntesis se muestra en la Figura 1.

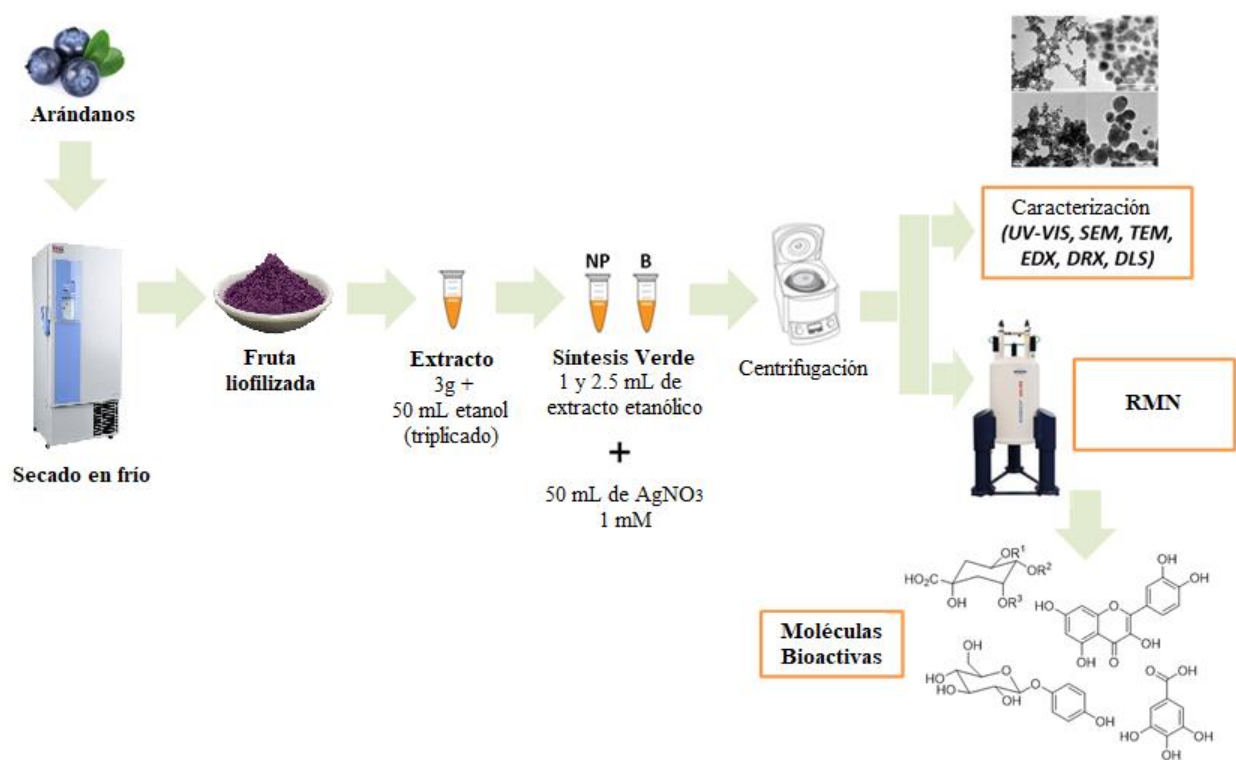


Figura 1. Representación esquemática del método de síntesis verde empleando extracto de *V. corymbosum* L.

3.2.3. Síntesis verde de nanopartículas de plata (NP Ag)

Se prepararon 50 ml de soluciones de AgNO₃ 1 mM y se mantuvieron a 60 °C y 300 rpm usando una placa calefactora (hot plate) con agitador magnético y control de temperatura. Seguidamente se agregó gota a gota 1 mL y 2,5 mL de extracto etanólico de *V. corymbosum* L. (Singh et al., 2009). El estado desprotonado de los grupos de

ácido carboxílico en la matriz natural permite la ruptura de los enlaces de hidrógeno intermoleculares, produciendo así probablemente una dispersión estable en condiciones de pH alcalino. Finalmente, se observó un cambio de color de rosa a marrón, lo que indica la formación de cada solución coloidal denominada NP1 (agregando 1 mL) y NP2.5 (agregando 2.5 mL). Se centrifugaron alícuotas de la solución coloidal a 15.000 rpm durante 30 min. Posteriormente, se descartó el sobrenadante. Los pellets obtenidos se redispersaron en agua ultrapura y se colocaron en un baño de ultrasonidos durante 10 min. El proceso se repitió tres veces. Los rendimientos aislados fueron 46% y 57% para NP1 y NP2.5, respectivamente.

3.2.4. Caracterización

Los espectros de absorbancia de NP Ag a diferentes pH se obtuvieron mediante espectrofotometría UV-vis (Specord Plus 250 Analytik-Jena, Jena, GER) en el rango de 200 a 900 nm.

Se utilizó dispersión de luz dinámica y electroforética (DLS y ELS, respectivamente) para caracterizar el comportamiento coloidal de las nanopartículas (PSS Nicomp Nano N-3000, EE. UU.). La distribución de tamaño y el potencial zeta, este último calculado a partir de su movilidad electroforética, se midieron a pH = 10. Para ello, se diluyó adecuadamente una alícuota de la suspensión coloidal en agua ultrapura y se ajustó cuidadosamente el pH mediante la adición de hidróxido de sodio. Estos datos se informan como una desviación estándar y promedio de tres mediciones diferentes. El tamaño y la forma de las NP Ag se analizaron mediante microscopía electrónica de transmisión (MET) utilizando un JEOL JEM 1400 que funcionaba a un voltaje de aceleración de 80 kV. Para la preparación de la muestra, se colocaron 10 μ L de la muestra coloidal en una rejilla de carbón-formvar y se dejaron secar a temperatura ambiente. La distribución de partículas se observó mediante imágenes de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) en un Helios Nanolab 650 Dual Beam de FEI, trabajando a un voltaje de aceleración de 15 kV y una intensidad de corriente de 0,2 nA y un ángulo de inclinación de 52 °. Las muestras se prepararon dejando caer 20 μ L de la solución coloidal acuosa sobre una oblea de silicio (111) dopada con boro pulida por un solo lado de 1 x 1 cm (Materiales WRS). La presencia

de Ag y la composición de otros elementos fueron analizadas por un equipo de EM / EDX (Tescan VEGA 3 LM, Brno, CZE), mientras que la estructura cristalina fue analizada por difracción de rayos X (Bruker D8 ADVANCE ECO, MA, EE. UU.) con una fuente de Cu K α en el rango 2 θ de 20–80 °. La XPS se realizó con un espectrómetro de fotoelectrones de rayos X PHI 5700 equipado con una fuente de rayos X monocromática de Al K α (1486,7 eV) en un ángulo de despegue de 45° desde la superficie. El espectrómetro se hizo funcionar tanto a alta como a baja resolución con energías de paso de ventana de 23,5 y 187,85 eV, respectivamente. Para corregir la carga superficial de las muestras, las energías de enlace de electrones se referenciaron con respecto a la línea C 1s a 284,6 eV (C – C). Las concentraciones atómicas se estimaron mediante el software PHI MultiPak 7.0 (Physical Electronics) utilizando el procedimiento estándar que incluye la resta y corrección de fondo de Shirley con los factores de sensibilidad atómica correspondientes de Scofield, asumiendo una distribución homogénea de los átomos a una profundidad de unos pocos nanómetros. La deconvolución de la señal se realizó primero mediante la resta de fondo de Shirley seguida de un ajuste no lineal a funciones mixtas de Gauss-Lorentzian (80:20). Para corregir la carga superficial de las muestras, las energías de enlace de electrones se referenciaron con respecto a la línea C 1s a 284,6 eV (C – C).

3.2.5. Estudio Metabólico basado en ¹H NMR

Se utilizó el método metabólico basado en ¹H NMR para determinar los metabolitos secundarios implicados en la síntesis de nanopartículas de plata. Las nanopartículas se precipitaron y se separaron de las suspensiones coloidales NP1 y NP2.5. Los sobrenadantes se liofilizaron durante 72 h. A continuación, se añadió 1 ml de solución de tampón fosfato D₂O (pH 6,0) con TSP a 0,58 mM, utilizada como patrón interno, a cada 10 mg de biomasa seca. La mezcla se sonicó durante 20 min y se centrifugó durante 5 min a 13.500 rpm. Para obtener los respectivos blancos 1 mL (B1) y 2.5 mL (B2.5) de extracto etanólico de *V. corymbosum* L., 50 mL de agua ultrapura (sin AgNO₃) se añadió en las mismas condiciones experimentales. Se realizaron tres experimentos independientes para obtener varias réplicas para el análisis de datos multivariados. Los sobrenadantes (500 μ l) se transfirieron a tubos de RMN de 5 mm

secados en horno para su análisis. Se obtuvieron seis réplicas biológicas para las muestras NP1 y B1, mientras que las muestras NP2.5 y B2.5 utilizan ocho réplicas biológicas, generando un total de 28 muestras. Se utilizó un espectrómetro Bruker Avance III 600 que funciona a una frecuencia de protones de 600 MHz con una criosonda de gradiente de campo de pulso de resonancia cuadrupolo QCI de 5 mm y una caja de muestra de RMN termostatzada con 24 posiciones. La adquisición y el procesamiento de los espectros de RMN se llevaron a cabo utilizando el software TOPSPIN (versión 3.6.2). Todos los espectros se obtuvieron en ausencia de rotación a $293 \pm 0,1$, utilizando una secuencia de pulsos de presaturación NOESY (secuencia de pulsos Bruker noesygprr1d). Las condiciones de pulso fueron NS = 128, TD = 64 K, SW = 20.0 ppm, AQ = 2.73 s, D1 = 5 s, resolución FID = 0.37 Hz, D8 = 10 ms y RG = 57. Los espectros fueron automáticamente en fase, línea de base corregida y referenciada a la señal de TSP, que se estableció en 0,0 ppm. Para fines de elucidación de la estructura, los experimentos de RMN 2D se adquirieron utilizando secuencias de Bruker estándar, a saber, ^1H -espectroscopia de correlación ^1H (COSY), ^1H -espectroscopia de correlación total ^1H (TOCSY), ^1H - ^{13}C coherencia cuántica heteronuclear editada (HSQC) y ^1H - ^{13}C coherencia de enlaces múltiples heteronucleares (HMBC) espectros.

Para el análisis de datos estadísticos, los espectros medidos se alinearon y redujeron en contenedores espectrales de 0,04 ppm de ancho usando AMIX 3.9.12 (Bruker BioSpin GmbH, Rheinstetten, Alemania), mientras que el área debajo de cada contenedor se integró. Cada intensidad de pico individual se ajustó a la intensidad total registrada en la región de δ_{H} 0,4 a 10,0 ppm. Las regiones que cubren $\delta_{\text{H}} = 1.25\text{--}1.11$ y $\delta_{\text{H}} = 3.34\text{--}3.27$ ppm de la señal de etanol residual y δ_{H} se excluyeron 4,94–4,74 ppm de la señal de agua suprimida. La matriz de datos resultante consistió en filas que representan observaciones/muestras y columnas representando las regiones espectrales y se sometió al software SIMCA-P (v.15.0, Umetrics, Suecia) para el análisis de datos multivariados. El análisis de los datos se realizó mediante la técnica supervisada análisis discriminante de mínimos cuadrados parciales (PLS-DA), escalado a varianza unitaria (UV). El modelo PLS-DA se validó mediante la prueba de permutación con 100 permutaciones (Shaffer, 2002). Se creó un mapa de calor utilizando la herramienta

de análisis estadístico en el software MetaboAnalyst 4.0, (Jasmine Chong, 2018) que se basa en la medida de distancia euclidiana y el algoritmo de agrupamiento de Ward.

3.3.USO DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA BIOSÍNTETIZADAS EN DESHIDRATACIÓN SOLAR DE FLUJO CERRADO CON PROCESO DE EXTRACCIÓN DE HUMEDAD POR REFRIGERACIÓN: APLICACIÓN EN LA PRODUCCIÓN DE HARINA DE POUTERIA LUCUMA.

Las nanopartículas sintetizadas (NP Ag) y cuya metodología fue descrita en el apartado anterior, fueron posteriormente usadas para la elaboración de nanofluido, esto con el objetivo de mejorar los parámetros de eficiencia termodinámica en el sistema innovador de deshidratador solar, cabe mencionar que para corroborar esta hipótesis fue necesario comparar los efectos térmicos con otros fluidos caloportadores, tales como agua y aceite.

Asimismo, el sistema propuesto tiene como finalidad obtener un producto deshidratado de calidad (harina de lúcuma), para ello es necesario que sea de flujo cerrado, evitando de esa forma la no pérdida de compuestos volátiles que le brindan propiedades organolépticas al producto final, y aplicándose de forma alterna un sistema de refrigeración para la extracción de humedad.

3.3.1.Preparación de muestras

Para la práctica del proceso de deshidratado se usó el fruto de lúcuma (*Pouteria lucuma*) el cual fue adquirido de una sola fuente proveniente de campo de cultivo ubicado en el distrito de Moche, provincia de Trujillo, en Perú. El producto se adquirió dos días previo a cada proceso experimental y fue almacenado en refrigeración (conservación) a 9°C. Un día previo al ensayo, el producto fue retirado de la conservadora y puesto en una habitación a temperatura ambiente (23 °C) (Sandoval B., 1997), cabe mencionar que la selección del fruto fue por su grado de madurez, tamaño similar y sin defecto visual. Como evaluación inicial se realizó análisis fisicoquímico del fruto. La fruta, una vez seleccionado, fue lavado y desinfectado con solución de dióxido de cloro a 40 ppm por inmersión durante 3 minutos, luego fue pelado manualmente para remover la cáscara, posterior a ello se retiraron las pepas con el

objetivo de tener únicamente la pulpa, finalmente se realizaron cortes tipo rebanadas de 0.3 mm de espesor, y con diámetros de 3.0 cm.

3.3.2. Diseño y construcción de un innovador deshidratador solar de flujo cerrado

Los deshidratadores solares tienen por objetivo transformar la intensidad de radiación solar en energía calorífica, en este caso utilizado para el deshidratado de frutas; sin embargo, es importante que durante el deshidratado se tenga en cuenta el control térmico del proceso con el objetivo de evitar la pérdida de las propiedades organolépticas del producto.

Respecto a las fuentes aportantes de energía calorífica, se debe considerar tecnologías híbridas que capten la radiación solar y puedan transformarlo en calor y calentar el fluido convectivo (aire), sumando así diferentes tipos de fuentes. En el caso específico de esta investigación se ha acoplado dos fuentes de energía calorífica, Muro Trombe y Colector Cilíndrico Parabólico.

El deshidratador solar en mención, en su fase de funcionamiento, lo hace mediante ciclo cerrado por convección forzada, esto con el objetivo de evitar que algunos compuestos orgánicos volátiles del fruto que le aportan características de sabor y aroma no se pierdan; no obstante, es necesario retirar la humedad del equipo, es así como se ha complementado el sistema de refrigeración el cual inicialmente mediante el proceso de sublimación inversa congelará la humedad, y luego por fusión (mediante una resistencia eléctrica) pasará a un estado líquido para posteriormente retirarlo al exterior, este proceso es gradual e individual accionado por compuertas que delimitan la cámara de deshidratación con la cámara de sublimación inversa-fusión.

El diseño también considera el almacenamiento de calor, para ello se ha añadido un “thermo bank”, el mismo que contiene ‘piedras’ que actúan como pilas térmicas, este último podría almacenar energía térmica durante periodos donde no hay radiación solar (noche), pero más que todo es para equilibrar el calor aportado por las fuentes antes mencionadas.

El deshidratador propuesto puede ser aplicado a procesos de deshidratación industrial, debido a que se tienen en cuenta dos factores tales como, adquirir un producto de

calidad (manteniendo en lo posible sus propiedades organolépticas), y a su vez ampliar acelerar el proceso de producción bajo la adherencia de fuentes de calor mixta, además de fluido caloportador de alta eficiencia. El monitoreo de la temperatura y humedad fue mediante sensores con data logger.

Existen múltiples equipos de secado/deshidratado de alimentos, sin embargo, ninguno de ellos considera mejora de la eficiencia térmica y evitar la pérdida de propiedades organolépticas del producto.

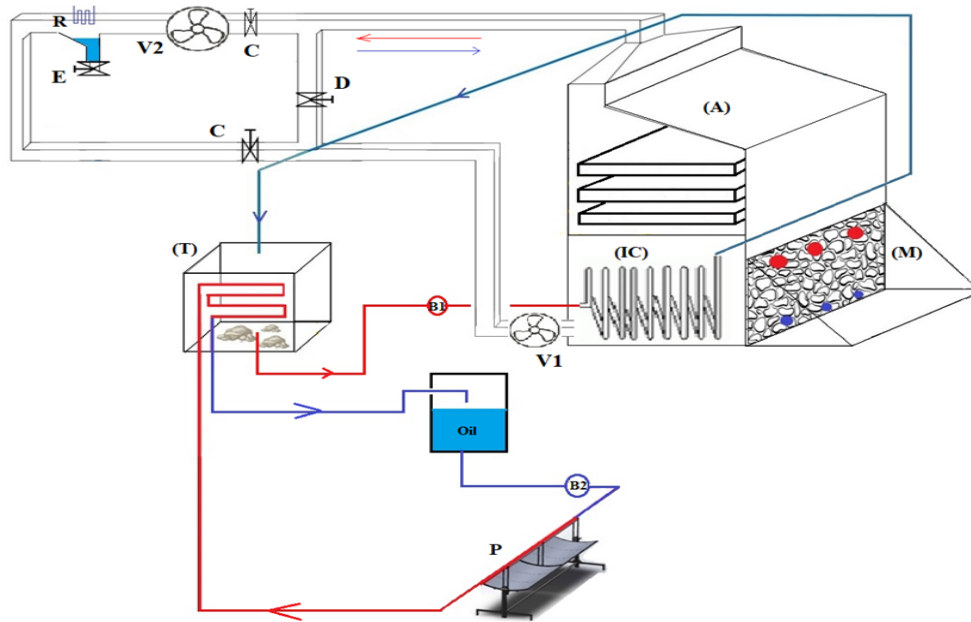


Figura 2. Vista isométrica del equipo de deshidratador solar

En la Figura 2 se muestra la vista isométrica del equipo de deshidratación solar innovado, el diseño consta de dos fuentes aportantes de energía calorífica tales como colector cilíndrico parabólico (P), en donde el foco receptor de la parábola horizontal tiene un tubo de vidrio externo a la tubería de cobre, esto para mejorar el proceso de calentamiento del fluido (agua), el mismo que recogerá el calor debido a la incidencia de los rayos solares en el foco geométrico, y será transportado por intermedio de tubería metálica (cobre) al thermo bank (T) en donde estará alojado un segundo fluido caloportador. El fluido en mención será dirigido por intermedio de tubería de cobre hasta la parte inferior de la cámara de deshidratación, en donde estará ubicado un

intercambiador de calor (IC), el cual empezará a emitir calor por radiación (por convección natural) (Figura 3), este proceso posee una cinética por convección forzada de fluido caloportador usando una bomba eléctrica. Cabe destacar que en la parte superior de la cámara de deshidratación (A), están las bandejas que contienen las rebanadas del fruto de lúcuma.

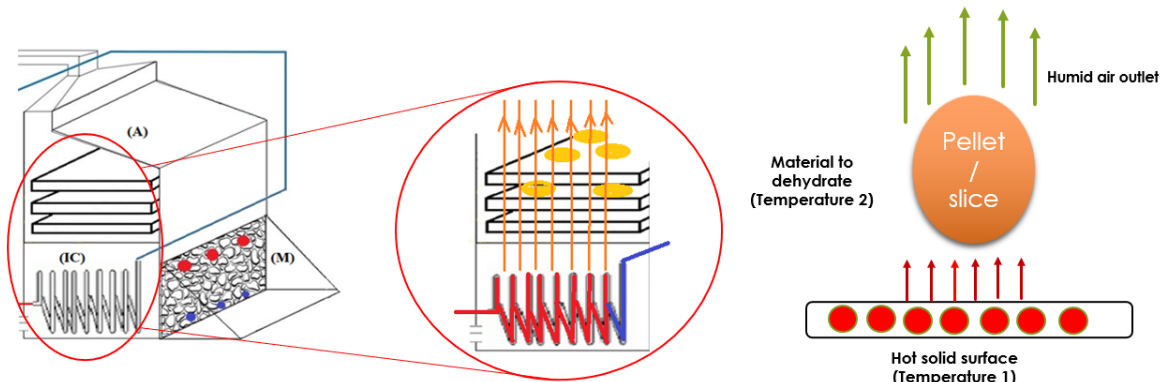


Figura 3. Proceso de transferencia de calor a través del intercambiador de calor hacia las bandejas que contienen las rebanadas de lúcuma a deshidratarse.

Otra fuente calorífica es el Muro Trombe (M), consta de vidrios cerrados que rodean la parte externa de la pared, el vidrio tiene la función de generar un efecto invernadero en esa zona, y por convección natural aportar calor a la cámara (A), el mecanismo de funcionamiento del Muro Trombe es que al calentarse el aire ingresará por las aberturas superiores (debido a la diferencia de densidad del aire caliente) e interactuará con las muestras (rebanadas del fruto) (Figura 4), y una vez enfriado el aire este volverá a ingresar por las aberturas inferiores del muro para su calentamiento por efecto invernadero, este ciclo será repetitivo; además, la pared está fabricado con concreto y piedras, que actúan como acumulador de calor.

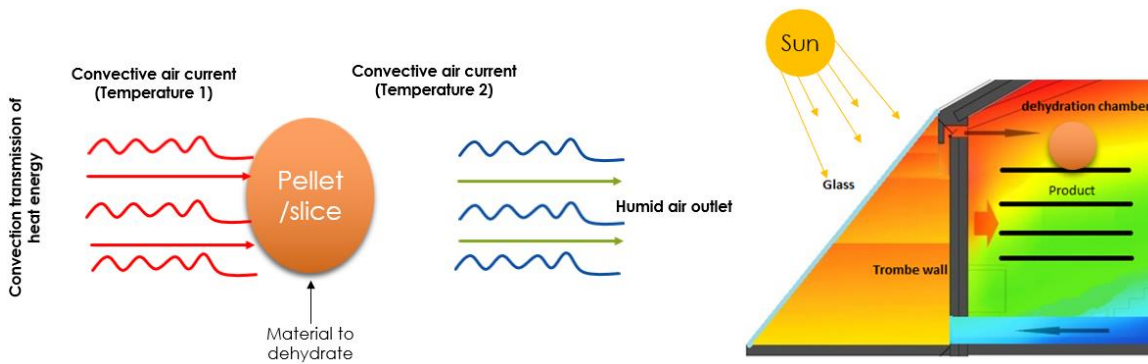


Figura 4. Proceso de transferencia de calor aportado por el Muro Trombe.

El calor acumulado por las fuentes antes descritas tendrá una dinámica de convección forzada de aire caliente hasta alcanzar una temperatura de 50°C que es la permitida para el deshidratado de lúcumas, puesto que temperaturas más elevadas tienen un efecto negativo en la estructura celular del fruto (Navarrete Carranza & Odar Arroyo, 2015). Una vez alcanzado la temperatura, se abre el segundo ciclo de refrigeración, el cual transportará la humedad del recinto de la cámara de deshidratación a la cámara de refrigeración. Mediante el proceso de sublimación inversa se congelará la humedad, mediante un proceso de fusión pasará a un estado líquido para su posterior extracción al exterior (E).

3.3.3. Influencia del tipo de fluido caloportador

Se sabe que en la actualidad los fluidos caloportadores usados comúnmente en colectores solares planos cuentan con una baja conductividad térmica (Juan Sánchez Lara, 2012), sin embargo, el agregar nanopartículas a fluidos base muestran una mejora en la capacidad de absorción de luz visible (Sharma et al., 2019) y en su conductividad térmica, estos son resultados usando nanopartículas de oro y cobre (Adriana et al., 2007). En este trabajo de investigación se apuesta por usar nanopartículas de plata (NP Ag) sintetizado por un método sostenible (Asmat-Campos et al., 2020).

En esta investigación se evaluó la influencia de tres tipos de fluidos caloportadores: agua, aceite y nanofluido (aceite + NP Ag). Como actividad preliminar para evaluar la cinética del incremento de la temperatura se hicieron prácticas a nivel de laboratorio,

en donde se puso a prueba los fluidos antes mencionados en placas Petri (30 mL) térmicamente aisladas, bajo influencia de radiación solar directa durante 30 minutos, en ese lapso se evaluó en simultáneo todas las muestras midiendo su temperatura. Las muestras de fluidos caloportadores evaluados, tuvieron tres repeticiones cada una, los resultados son la muestra de un promedio estadístico. Para la preparación de nanofluido se realizó a una relación de 2:1 (aceite: NP Ag) a temperatura ambiente, y fue sometido a agitación magnética por stirring a 600 rpm por 30 minutos.

Posteriormente se llevó a la aplicación en el deshidratador solar, para ello se evaluó de manera individual cada fluido caloportador, durante un tiempo de 60 minutos, en donde se añadió un volumen neto de 20 L. en el thermo bank, esto nos sirvió para tener un antecedente del proceso de transferencia de calor desde el intercambiador (IC) al aire de la cámara de deshidratación.

Respecto al sistema de refrigeración, se usó unidad de condensación de 1000 BTU, de la marca Tecumseh, USA, con sistema de descongelamiento tipo No Frost.

3.3.4. Evaluación de calidad del deshidratado

Análisis organoléptico.

Las características organolépticas del deshidratado de lúcuma son un factor importante para determinar la calidad y aceptabilidad del producto, para ello se realizó la valoración sensorial en donde participaron 15 panelistas debidamente entrenados, se evaluaron tres características: sabor, aroma y color. Las muestras evaluadas fueron de la lúcuma en polvo.

Para este fin, se usó la escala hedónica en donde el panelista tenía cinco opciones a elegir, se les entregó a los panelistas un total de 15 gramos de lúcuma en polvo (3 gramos por muestra), para ello previamente se codificó las muestras, siendo finalmente repartidos al azar.

Los resultados se evaluaron usando la prueba de Friedman, considerado una prueba no paramétrica, y es equivalente a la prueba ANOVA. La prueba en mención se utiliza en situaciones en las que se seleccionan “n” grupos de “k” elementos de forma que los elementos de cada grupo sean lo más parecidos entre sí. En base a los resultados, se

suele rechazar la hipótesis nula cuando el valor de 'T' es mayor que el valor de la tabla de distribución Chi-cuadrado, todo ello con un nivel de significación α .

La hipótesis nula que se diferencia es cuando las respuestas asociado a cada uno de los tratamientos poseen la misma distribución de probabilidad, frente a la hipótesis alternativa de que al menos la distribución de una de las respuestas difiere de las demás.

Análisis fisicoquímico.

Los tratamientos realizados fueron evaluados con los siguientes parámetros: humedad (según método AOAC N° 981.05), proteína (método Kjeldahl), grasa (método Soxhlet, según el método AOAC), carbohidrato (método indirecto), ceniza (se realizó por incineración en mufla según el método AAOC) y sólidos solubles (°Brix) usando refractómetro ABBE (marca Zeiss).

CAPÍTULO 4.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CAPÍTULO 4.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de esta tesis se dividen en tres partes, el primero relacionado al esquema recuperación-innovación-exportación como alternativa de desarrollo sostenible y agroexportador en Perú, luego se presenta los resultados de la síntesis (fabricación) del coloide de NP Ag mediante el método de química verde como insumo principal para desarrollar nanofluidos (aceite + NP Ag), y finalmente se muestra los resultados del diseño, fabricación y aplicación experimental del sistema innovador de deshidratado solar usando nanofluidos y sistema de refrigeración, además se considera una evaluación fisicoquímica del deshidratado del fruto de lúcuma, y su respectiva evaluación de propiedades organolépticas.

4.1. PROPUESTA PARA UN DESARROLLO AGROEXPORTADOR EN PERÚ: LA RECUPERACIÓN, INNOVACIÓN Y EXPORTACIÓN COMO MOTOR DEL DESARROLLO SOSTENIBLE

Este apartado se divide en tres partes: En la primera se aborda el tratamiento de los datos estadísticos, prestando atención a las circunstancias actuales de la fruta, especialmente en su producción y coste de mercado actual. La segunda parte se basa en los resultados recopilados del enfoque multicriterio TEFESAL (1–2). Allí, se propone transformar la fruta en un producto deshidratado, mediante el uso de innovadores equipos de deshidratación solar que conserve sus propiedades organolépticas. Finalmente, se analiza la viabilidad de exportar el producto deshidratado mediante el enfoque de análisis de sensibilidad, que considera índices de producción, costos fijos y variables, costos logísticos, entre otros.

4.1.1. Recuperación del cultivo tradicional de lúcuma

Hasta la fecha, la producción de lúcuma se ha restringido a diecisiete regiones peruanas (de las veinticuatro en total), siendo la región de Lima la responsable de la mayor producción. Sumado a esto, en los últimos años, la producción anual de Lima ha disminuido, mientras que otras regiones han reportado un lento crecimiento durante los últimos catorce años. Utilizando los datos del Ministerio de Agricultura y Riego del

Perú (MINAGRI), se ha trabajado gráficas de la variación anual de la producción en función del precio de venta para las doce regiones con mayor producción de lúcuma en el país (Figura 5).

Según el MINAGRI, en los últimos doce años el Perú ha producido, en promedio, 12.637,33 Tn de lúcuma, lo que corresponde a una superficie cosechada de 1.453,25 ha (que representa el 0,020% de la superficie agrícola nacional).

Considerando la gran cantidad de tierra agrícola destinada a otros cultivos (99,98% del área agrícola nacional), y la deficiente producción de lúcuma, se propone utilizar las áreas disponibles entre campos de cultivo (linderos). Por tanto, estimamos a través de las herramientas de medición de Google Earth, la longitud total del perímetro de los campos de cultivo en las regiones dedicadas exclusivamente a cultivos, obteniendo un valor de 2.047.321,56 metros, con un margen de error del 0,1%. La propuesta se basa en el hecho de que cada árbol debe tener una distancia de 4 metros con respecto del siguiente, teniendo una distribución de tipo 'zigzag'. Esto se sugiere para garantizar la adecuada exposición solar y tamaño de raíz.

Además, según los datos del MINAGRI, cada árbol de lúcuma produce, en promedio, 500 frutos al año (entre enero y mayo), lo que equivale proporcionalmente a producir 100 frutos al mes. Asimismo, a través de los datos de masa neta producida (12.637,33 Tn, y la masa media de un solo fruto), estimamos el número de árboles de lúcuma que existen actualmente, obteniendo un valor de 84.249.

Considerando los datos actuales de producción de lúcuma (masa en Tn), realizamos un análisis comparativo de las tres primeras situaciones consideradas en el enfoque de TEFESAL. Así, nos referimos a las siguientes posibilidades:

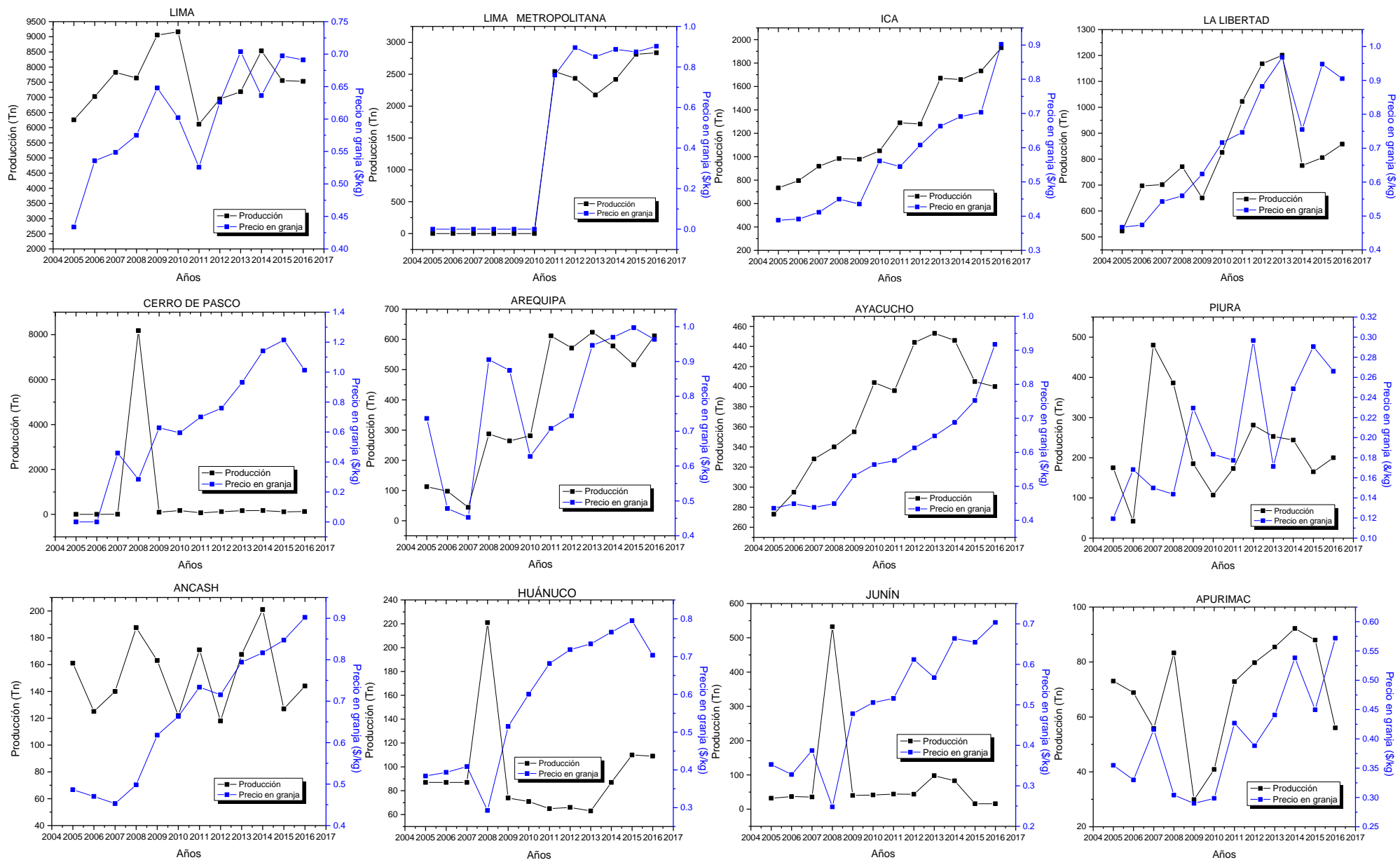


Figura 5. Datos anuales relacionados con las doce regiones peruanas con mayor producción de lúcuma de 2005 a 2016. Fuente: Datos recopilados del Ministerio de Agricultura y Riego de Perú.

ANÁLISIS MULTICRITERIO - TEFASAL (1):

ALTERNATIVA “A”: Aprovechamiento de la fruta para comercialización en mercados locales.

El precio actual de venta de lúcuma por kilogramo es de aproximadamente USD 0,80 ¹ (Figura 5). Suponiendo una masa total de 12,637,330 kg, obtenemos un monto total de venta de USD 10.109.864.

Basándonos en estos resultados, observamos que, si un agricultor actualmente vende su producto en los mercados locales, es posible que reciba un ingreso anual bruto ² de USD 10.109.864, durante un año productivo (7 meses restantes después de la cosecha). Esto significaría un ingreso mensual promedio de USD 1.444.266,29. Cabe destacar que este ingreso no pertenece a un solo poblador, sino que es el ingreso neto aplicable a nivel de los 17 departamentos que producen este fruto.

ALTERNATIVA “B”: Aprovechamiento de la fruta para comercialización como pulpa congelada en el exterior (exportación).

El precio de venta actual de pulpa de lúcuma por kilogramo es de aproximadamente USD 4,51 ³ (El Inti, 2021). Para una masa total de 12.637.330 kg, obtenemos un monto total de venta de USD 56.994.358,3.

En este caso, se nota el aumento del total bruto de la alternativa “A” en 5,63 veces. Sin embargo, debemos mencionar que el costo de producción para procesar la fruta con este enfoque es relativamente alto, ya que se utilizan equipos de refrigeración de alta tecnología. También se deben considerar los costos fijos y variables que implica este proceso. Como en el caso anterior, este valor neto no se aplica a una persona, sino a un conjunto de personas cuya producción total alcanza el valor calculado.

¹ Ministerio de Agricultura y Riego (MINAGRI). Base de datos estadísticos de producción y precios en Perú.

² Total venta bruta o ingreso anual bruto, hace referencia al ingreso neto sin descontarse los costos de producción

³ Empresa importadora extranjera: “El Inti, tu tienda peruana”

ALTERNATIVA “C”: Aprovechamiento de la fruta para comercialización como harina (deshidratado) al exterior (exportación).

El precio de venta actual por kilogramo de harina de lúcuma es en promedio USD 18.00 (Naturitas Empresa, 2021). No obstante, se debe considerar la masa neta, la cual se puede estimar sabiendo que la reducción de masa es de aproximadamente 61,1%, debido a la remoción de humedad del producto. Teniendo esto en cuenta, da como resultado una masa neta de 5.042.294,7 kg, lo que representa un total de ventas brutas de USD 90.761.305.

Para esta alternativa, existen tecnologías convencionales para el secado/deshidratado de frutas, siendo el liofilizado una de las técnicas más usadas, pero implica de que los costos de producción sean excesivamente elevados, no obstante esto puede ser reemplazado usando sistema de deshidratado solar que involucre disminuir los costos y a su vez obtener un producto con calidad de exportación, obteniéndose costos de producción relativamente bajos respecto a la alternativa “B”, pues el equipo solar no demanda costos iniciales elevados, además de trabajar con un sistema de mejora termodinámica por nanofluido cuyo costo también se reduce debido al uso de una metodología económicamente barata y sostenible.

En ese sentido, se compara las ventas brutas, obteniéndose un incremento de 1,59 veces con respecto al caso “B” y de 8,97 veces con respecto al caso “A”. Esto destaca claramente los beneficios de la alternativa “C”.

Empleando datos adaptados para el análisis multicriterio TEFESAL (I), en la Tabla 1 se muestran los resultados calculados para cada caso. El uso de la fruta para su comercialización como harina (deshidratado) para exportación fue la alternativa elegida por obtenerse el puntaje más alto.

La alternativa “C” genera diferentes oportunidades de uso con este tipo de mercadería, la cual posee condiciones similares a la mercancía actualmente comercializada y con características físicas apenas un poco menos deseables.

Considerando los costos y la rentabilidad, podemos seleccionar esta alternativa como la más viable, ya que permite una reducción de costos e impacto ambiental que sin duda mejora el desarrollo local.

Tabla 1. Ponderaciones para el Análisis Multicriterio-TEFASAL (1)

| ALTERNATIVAS | CRITERIOS | | | | | | | RESULTADOS |
|--------------|-----------|----------|------------|----------|----------|------------|----------|-------------|
| | T | E | F | A | S | A | L | |
| A | 3 | 1 | 2 | 3 | 1 | 3 | 3 | 21.5 |
| B | 0 | 1 | 0 | 1 | 2 | 1 | 0 | 9.5 |
| C | 2 | 3 | 3 | 3 | 3 | 2 | 1 | 26.5 |
| Pesos | 1 | 2 | 0.5 | 3 | 2 | 0.5 | 1 | -- |

4.1.2. INNOVACIÓN: Deshidratación solar de lúcuma

Aprovechando el potencial solar del Perú, se propone un modelo innovador de deshidratación solar que genera un producto de alta calidad en base a los estándares de exportación (certificado por Codex Alimentarius) y, al mismo tiempo, sea capaz de reducir costos e impacto ambiental.

Diversos estudios han demostrado que el uso de modelos convencionales de secadores y deshidratadores solares incide negativamente en el sabor y las características fisicoquímica del producto, hecho que motiva a la novedosa tarea de proponer un completo e innovador sistema de deshidratación solar (Figura 2).

Los detalles del sistema propuesto son completamente descritos en el apartado 4.3.

Basándonos en la termodinámica, se pudo obtener la cantidad de energía calorífica, en Watts/hora que obtiene cada sistema. El muro Trombe (M) emite 420 W/h y el colector cilíndrico parabólico (P) un total de 202,22 W/h. Estos resultados se utilizarán más adelante para analizar más a fondo la viabilidad de la producción.

Cabe señalar que los cálculos están diseñados para un sistema que trabajaba ocho horas diarias durante siete meses (número de meses en los que no hay producción). Así, se estimó un total de 182 días de producción para el proceso de transformación (junio-diciembre, excluyendo los fines de semana que son días inhábiles según la legislación peruana).

Considerando la producción promedio de cinco meses (enero-mayo) de los últimos doce años, es decir, 12.637,33 Tn (12.637.330 kg), y considerando que durante el proceso de deshidratación la fruta perdería aproximadamente el 60,1% de su masa en forma de

humedad, la masa neta estimada estaría alrededor de 5.042.294,67 kg de harina de lúcuma, que representa la cantidad utilizada para fines de comercialización. A continuación, detallamos algunos cálculos para estimar el número de deshidratadores solares necesarios para procesar la cantidad actual de lúcuma que se produce en masa en Perú. Cálculo de la energía necesaria para obtener 5.042.294,67 kg.

$$E = 5\,042\,294.67\text{ kg} \cdot (C_p\text{ luc.}) = 5\,042\,294.67\text{ kg} \left(3\,430 \frac{J}{kg} \cdot K \right)$$

$$E = 1.72 \times 10^{10}\text{ Joule}$$

$$E = \frac{1.72 \times 10^{10} J}{(182\text{ días})(8\text{ h.})} = 11\,813\,186.8\text{ watts/h}$$

Sin embargo, el equipo propuesto proporciona una tasa de energía neta de 622,22 Watts/h; con estos datos, se estima que el número total de deshidratadores solares sería de 18.986. Por lo tanto, para deshidratar los 12.637.330 kg de lúcuma que se producen anualmente, se necesitarían 18.986 unidades (distribuidas en las 17 regiones del Perú donde se produce la fruta). De esta forma, se pueden producir 5.042.294,67 kg de masa de harina de lúcuma en ocho horas diarias durante un ciclo productivo de siete meses. Expresando los resultados en producción mensual, se estima un valor de 720.327,81 kg.

ANÁLISIS MULTICRITERIO - TEFASAL (2):

Análisis de las opciones de sistemas de deshidratado solar

Actualmente, existen varios tipos de equipos de deshidratación eléctrica en el mercado que garantizan productos de calidad. Sin embargo, debido al consumo de energía eléctrica, así como al mantenimiento preventivo y correctivo, esas unidades aumentan los costos de producción. Para reducir costos y asegurar un producto de calidad, proponemos el uso de un innovador equipo deshidratador descrito en el apartado 4.1.2. La viabilidad, en cuanto a factores tecnológicos, energéticos y otros relevantes, se comprueba mediante el análisis multicriterio TEFASAL. A continuación, se analizan dos opciones: ALTERNATIVA “I”: Deshidratador solar innovador; y ALTERNATIVA “II”: Deshidratador eléctrico.

Luego de analizar las dos opciones, y considerar los datos relacionados con las siguientes características: Tecnológica, Económica, Financiera, Ambiental, Social, Administrativa y Legal, se obtuvo las ponderaciones adecuadas, cuyos puntajes se detallan en la Tabla 2.

Luego del análisis, la alternativa elegida es el uso de un “Deshidratador solar innovador”, ya que genera diferentes oportunidades de uso, reduce costos y aumenta la rentabilidad; características que califican al equipo como viable y al mismo tiempo generan un bajo impacto ambiental.

Tabla 2. Ponderaciones para el análisis multicriterio-TEFASAL (2)

| ALTERNATIVAS | CRITERIOS | | | | | | | RESULTADOS |
|---------------------|------------------|----------|------------|------------|----------|------------|------------|-------------------|
| | T | E | F | A | S | A | L | |
| I | 2 | 2 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 27 |
| II | 0 | 0 | 1 | 1 | 2 | 1 | 0 | 8.5 |
| Pesos | 1 | 2 | 0.5 | 3.5 | 2 | 0.5 | 0.5 | -- |

4.1.3. Análisis de viabilidad: Exportación de harina de lúcuma

El análisis está previamente definido por los resultados relacionados a las especificaciones de producción anual del fruto en estudio (masa bruta, masa útil y cotización internacional de harina de lúcuma), para lo cual se simuló considerando los parámetros mencionados en el apartado de metodología, lográndose obtener como resultado lo siguiente: deben de haber 18,986 equipos deshidratadores solares innovados distribuidos en los 17 departamentos productores de lúcuma en el Perú, para poder transformar y darle un valor agregado a la producción actual, esto implica realizar un análisis a modo general, asignándole a cada familia productora uno de ellos (Belén & Costamagna, 2015; Ioppolo et al., 2013; Sampford, 2002; Walters, 1986).

Además, considerando las ventas y producción de masa neta deshidratada, se estima un ingreso de USD 90.761.305,00. En este caso, los ingresos anuales y mensuales de las 18.986 familias (que poseerían cada una su sistema de deshidratador solar) estarían alrededor de USD 4.780,43 por año y por familia (USD 398,36 por mes). Tenga en cuenta que este último es el ingreso bruto, lo que significa que los costos fijos y variables

deben restarse de él. Este cálculo se realizará a detalle usando el método de análisis de sensibilidad.

Para el análisis de sensibilidad, se consideró la variación de la plantación de árboles de lúcuma, lo que implica realizar estimaciones mediante reglas de proporcionalidad, la masa bruta (no deshidratada), la masa neta (deshidratada), la longitud perimetral del área de cultivo (en metros), el número de sistemas de deshidratación solar asignado a cada familia, el ingreso bruto de venta de harina de lúcuma en Europa (España) (se toma como referencia el precio de venta por 1 kg. Harina de lúcuma = US \$ 18,00), y los gastos (fijo y costo variable de producción y los correspondientes impuestos a la exportación).

El Salario Mínimo Nacional (SMV) se tomó como referencia para el análisis. En la Tabla 3, se muestra la variación porcentual del SMV, donde se muestra la variación porcentual por debajo y por encima del SMV, hasta llegar al objetivo de generar ganancias que superen el 50% respecto del SMV.

Tabla 3. Análisis de sensibilidad para la exportación de harina de lúcuma en el Perú.

| # Árboles | Perímetro usado (m) | Producción/fam. Anual (kg.) | Producción/fam. Mensual (kg) | Ganancia (USD) | % Respecto SMV | # Familias implicadas |
|----------------|---------------------|-----------------------------|------------------------------|----------------|----------------|-----------------------|
| 84 249 | 336 992 | 265.6 | 37.9 | 143.4 | -98.3 | 18 987,7 |
| 100 000 | 399 996 | 315.2 | 45 | 170.2 | -67.1 | 18 988,0 |
| 150 000 | 599 996 | 472.8 | 67.5 | 255.3 | -11.4 | 18 989,0 |
| 175 000 | 699 996 | 551.6 | 78.8 | 297.8 | + 4.5 | 18 989,5 |
| 200 000 | 799 996 | 630.3 | 90 | 340.4 | + 16.4 | 18 990,0 |
| 300 000 | 1 199 996 | 945.4 | 135.1 | 510.5 | + 44.3 | 18 992,0 |
| 400 000 | 1 599 996 | 1260.4 | 180.1 | 680.6 | + 58.2 | 18 994,0 |
| 500 000 | 1 999 996 | 1575.3 | 225.0 | 850.7 | + 66.6 | 18 996,0 |

Cabe resaltar que el SMV en Perú ha aumentado en un 7,82% en promedio anual, esto es consecuencia del desarrollo sostenido del país en los últimos años, lo que indirectamente denota un mejor escenario para la consolidación de proyectos de desarrollo local repartidos por todo el país. Los datos de SMV cubren un rango de tiempo desde 2000 a 2018. En su última revisión (2018), se fijó en USD 281,43. El análisis considera la situación peruana actual, donde la producción anual se estima en

12.637.350 kg, como se muestra en la Tabla 3. Sobre la base de del modelo señalado, implica que se utilizan 336.992 m para la siembra y que pueden estar involucradas 18.988 familias de agricultores. Los resultados indican que se pueden producir 37,9 kg de harina de lúcuma, obteniéndose una ganancia de USD 143.4 (esto incluye retenciones de impuestos y costos de producción). Este ingreso se compara con el SMV, lo que arroja una tasa negativa (-98,3%) indicando que el ingreso estaría por debajo del SMV. Esto significaría para un agricultor, no optar por transformar la fruta (en deshidratado / polvo) para exportar. Sin embargo, dado que nuestro objetivo es incrementar la producción y, en consecuencia, el número de familias involucradas en esta actividad, aumentamos sistemáticamente el número de árboles plantados, por lo que se considera una variable fundamental para fines de simulación. En la Tabla 3 se muestra la variación del número de árboles plantados y los índices de producción correspondientes. En aras de la integridad, en la Figura 6, se muestra el aumento en el número de árboles, pero desde la perspectiva de la masa de harina de lúcuma obtenida, que refleja claramente su crecimiento. Nuestros resultados muestran que, mediante la siembra de 175,000 árboles, se puede lograr un ingreso relativo de + 4.5% por encima del SMV. Sorprendentemente, al incrementar el número de árboles plantados a 500,000, se alcanza un ingreso relativo de + 66,6% por encima del SMV, involucrando a 18,996 familias con una ganancia de USD 850,70 mensuales. Para lograr dicho beneficio se requieren 1,999,996 metros de largo perimetral cultivado, lo que representa el 97,69% del largo total del perímetro disponible en las diecisiete regiones (de un total de 24) del Perú que producen el fruto (Figura 7).

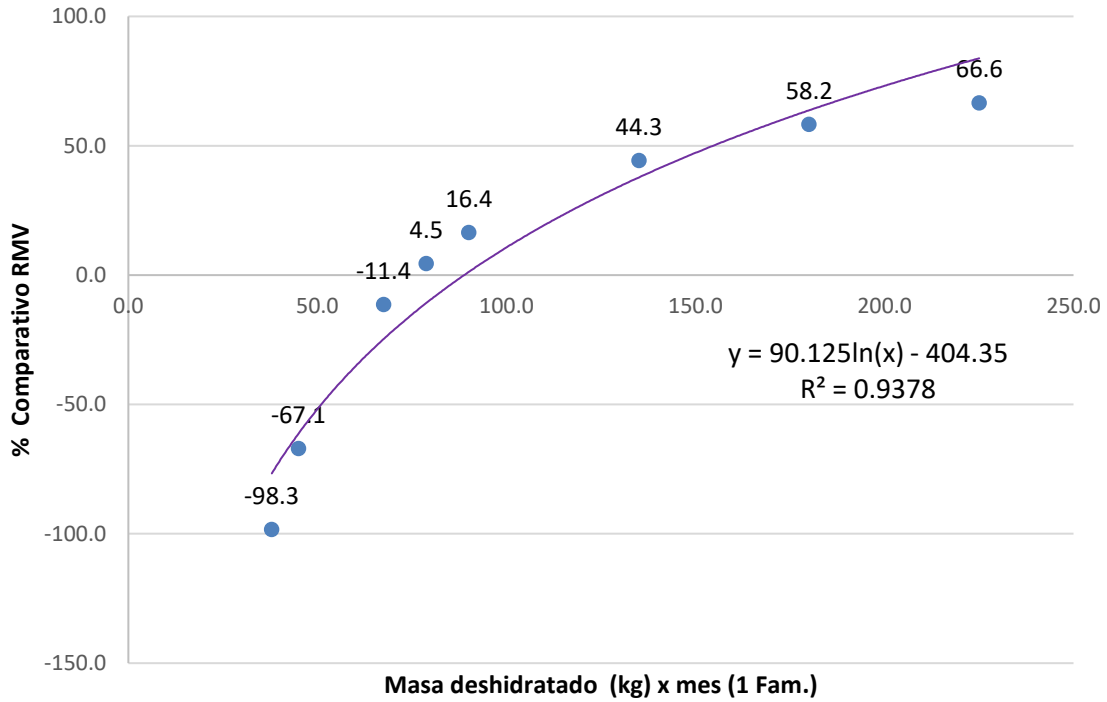


Figura 6. Variación de la producción mensual de harina de lúcuma (kg.) versus la variación porcentual del salario mínimo vital (% SMV), calculado para una familia.

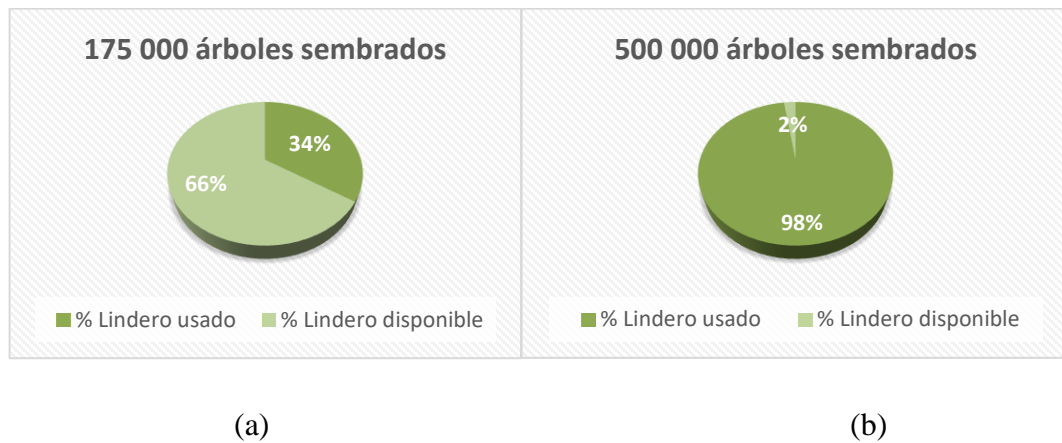


Figura 7. (a) Cantidad mínima de siembra de árboles de lúcuma para lograr un valor mínimo positivo de ganancia respecto al SMV y el porcentaje de linderos usados y disponibles en los 17 departamentos. **(b):** Cantidad máxima de siembra de árboles para lograr un 66.6% de ganancia por encima del SMV y el porcentaje de linderos usados y disponibles.

4.2. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA MEDIADO POR RUTA VERDE, Y EVALUACIÓN DEL MECANISMO DE REDUCCIÓN POR METABOLÓMICA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Se ha dirigido una metodología de síntesis verde de nanopartículas de plata (NP Ag) usando como reductor extracto etanólico del fruto de arándano (*Vaccinium corymbosum L.*), en donde se analiza la influencia del volumen del extracto; asimismo, se ha evaluado un enfoque metabolómico basado en RMN para determinar por primera vez las moléculas bioactivas implicadas como responsables de la síntesis de NP Ag utilizando extractos etanólicos de arándano (*Vaccinium corymbosum L.*).

4.2.1. Influencia de la variación del pH en la síntesis de NP Ag

El protocolo descrito en el apartado de metodología (3.2) para la síntesis verde de NP Ag, con las muestras: NP1 y NP2.5, se reprodujo a diferentes valores de pH. Para cada caso, se analizaron seis muestras variando el pH. Esto se hizo agregando alícuotas de NaOH (0.5 M) gota a gota para cada volumen especificado y obteniendo valores de 3.55, 4.00, 5.12, 6.75, 8.7 y 10.00 para NP1 y 3.72, 4.12, 5.25, 6.75, 8.82 y 10.00 para NP2.5. La Figura 8 y 9 muestran el conjunto de espectros adquiridos para los sistemas NP1 y NP2.5.

El pH provoca un efecto importante sobre el potencial de reducción del iniciador empleado, habitualmente citrato de sodio, debido a su impacto directo en el proceso de nucleación y crecimiento de nanopartículas. Como se mencionó anteriormente, cuando se agregó el extracto etanólico de *V. corymbosum L.* a la solución de AgNO_3 , se obtuvieron valores iniciales de pH de 3.55 y 3.72 para las muestras NP1 y NP2.5 respectivamente. En estas condiciones iniciales, se observaron picos de resonancia de plasmón superficial (RPS) amplios y débiles a 516 y 522 nm para las muestras NP1 y NP2.5, respectivamente. Al aumentar el pH hasta 4,00 (NP1) y 4,12 (NP2,5), los picos plasmónicos sufrieron un cambio con corrimiento considerable hacia el rango del azul de 421 nm (NP1) y 427 nm (NP2.5). El cambio de longitud de onda es indicativo de una reducción en el tamaño de las nanopartículas, mientras que el crecimiento en la intensidad de la absorbancia sugiere un aumento en la concentración de nanopartículas.

Además, se observó una correlación positiva entre la concentración de volumen del extracto y la intensidad de absorbancia de las NP Ag (Figuras 8 y 9) sin ensanchamiento de la RPS, lo que indica un excelente control sobre las propiedades ópticas y estructurales. A un pH por encima de 5.0, la RPS comenzó a resolverse mejor, y para valores de pH entre 8 a 10, mostró su mayor intensidad y menores anchos, lo que sugiere una mejora en la distribución del tamaño de las nanopartículas, que se discutirá más a fondo en la sección de análisis por microscopía electrónica de transmisión (MET). Los máximos de absorción final obtenidos a pH 10 se situaron en aprox. 404 nm para las muestras NP1 y NP2.5. La presencia de un solo RPS en ambos casos asegura la geometría esférica; de lo contrario, la aparición de más bandas se debería a la existencia de varias morfologías al mismo tiempo.

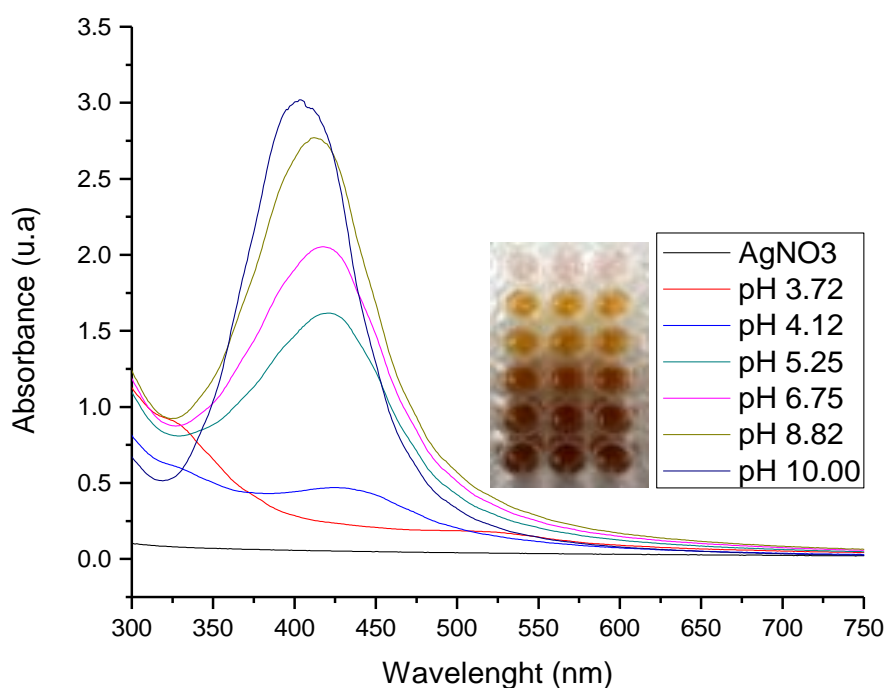


Figura 8. Espectrofotometría UV-vis de NP Ag sintetizadas con diferentes valores de pH para la muestra NP1 (1 mL) de extracto etanólico de *V. corymbosum* L.

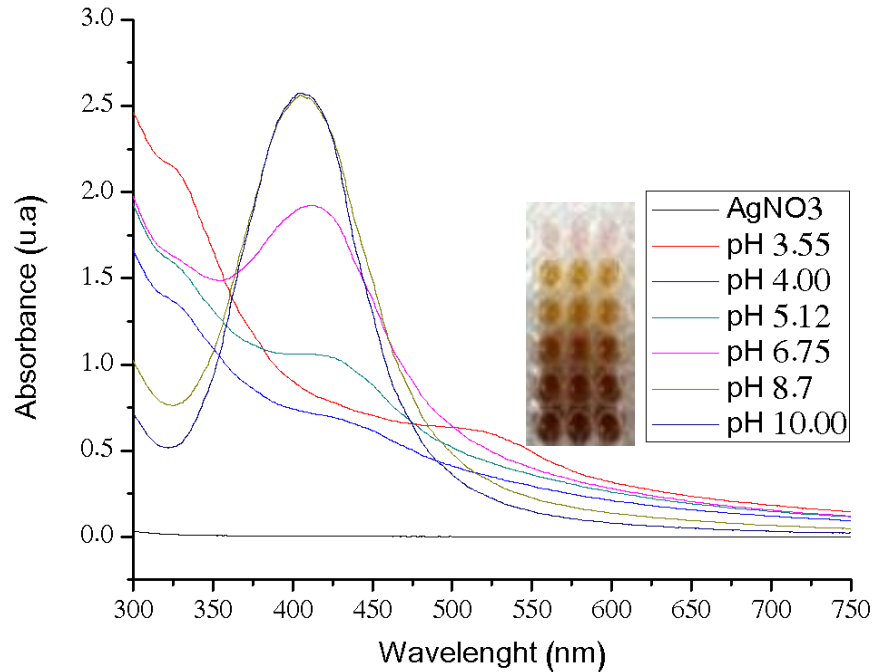


Figura 9. Espectrofotometría UV-vis de NP Ag sintetizadas con diferentes valores de pH para la muestra NP2.5 (2.5 mL) de extracto etanólico de *V. corymbosum L.*

4.2.2. Caracterización por difracción de rayos X (DRX)

En las condiciones de síntesis optimizadas (pH 10), se adquirió espectros de difracción de rayos X (XRD) proveniente del polvo de las NP Ag sintetizados con extractos etanólicos de 1.0 mL (NP1) y 2.5 mL (NP2.5) de *V. corymbosum L.* (Figuras 10 y 11). Ambas muestras son monocristalinas con la orientación preferida (111) con un total de cuatro picos intensos característicos de la plata. Los picos observados se pueden indexar a la fase cúbica de plata pura ($a = b = c = 4.0855 \text{ \AA}$), grupo espacial $Fm -3m$ (Figura 12). Los espectros medidos se compararon con los obtenidos de Crystallographic Open Database (COD) para identificar las fases de las muestras. Analizamos el archivo Ag (COD-1100136), observando solo la fase correspondiente a la plata (dentro del rango explorado). No se observaron picos relacionados con diferentes especies, lo que confirma la pureza de los NP sintetizadas. Nuestros resultados son análogos a estudios previos que abordan la síntesis verde de NP Ag (Hebbalalu et al., 2013). Los tamaños

de cristalitos promedio calculados de las NP Ag utilizando el ancho completo a la mitad de la intensidad máxima (FWHM) del pico dominante (ca. $38,1^\circ$) en combinación con la ecuación de Debye-Scherrer fueron 8,7 y 12,9 nm, que siguen la misma tendencia de los tamaños estimados determinados por DLS y TEM (mostrados más adelante).

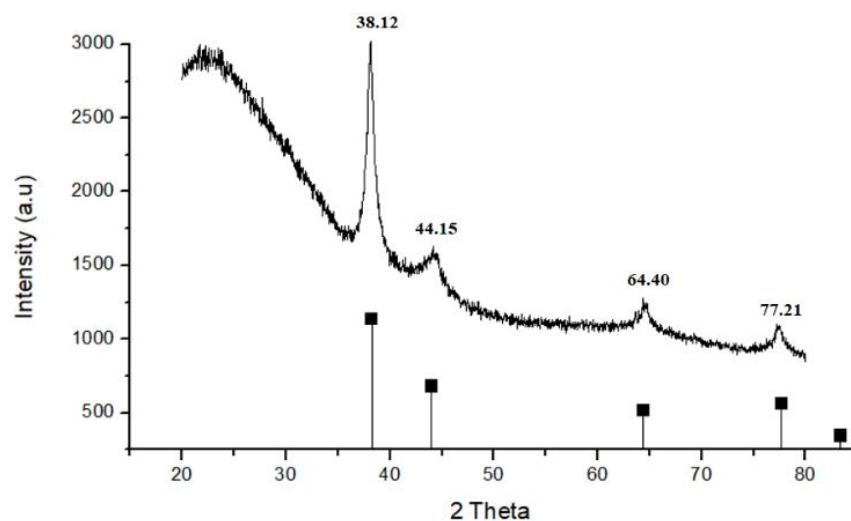


Figura 10. Patrón DRX de las nanopartículas de plata sintetizadas a partir de extractos etanólicos de *V. corymbosum* L. correspondiente a la muestra NP1 (1 mL extracto).

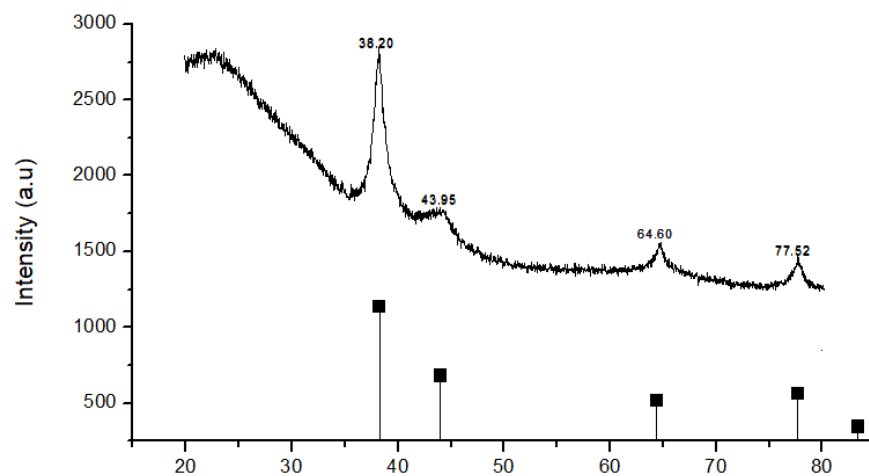


Figura 11. Patrón DRX de las nanopartículas de plata sintetizadas a partir de extractos etanólicos de *V. corymbosum* L. correspondiente a la muestra NP2.5 (2.5 mL extracto).

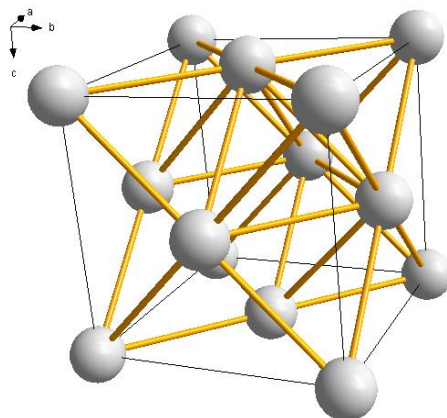


Figura 12. Representación esquemática de una estructura de cristal de plata. La base de datos cristalográfica abierta se tomó como referencia para analizar los resultados de DRX de las NP Ag.

4.2.3. Caracterización por espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)

La composición de las NP Ag se confirmó mediante análisis XPS. Las Figuras 13 y 14 muestran el estudio XPS en el rango de 0 a 1400 eV para las muestras NP1 y NP2.5. Los elementos carbono (C 1s) y oxígeno (O 1s) se encontraron en 284.60 y 532.42 eV, respectivamente. Las energías de unión asociadas con la región Ag 3d se observaron claramente como picos únicos ubicados en 367,38 (Ag 3d_{5/2}) y 373,38 eV (Ag 3d_{3/2}) sin picos apreciables debido a especies oxidadas como AgO o AgO₂ (Kumar-Krishnan et al., 2015), sugiriendo que se logró una síntesis eficiente de NP Ag. Curiosamente, la cantidad de Ag aumentó de 0,46% a 1,18% para los sistemas NP1 a NP2.5 y la intensidad de las bandas de C 1s y O 1s también se incrementó en ca. 10%, cada uno de ellos debido a la presencia de más NP Ag y por tanto más entidades orgánicas que recubren las nanopartículas.

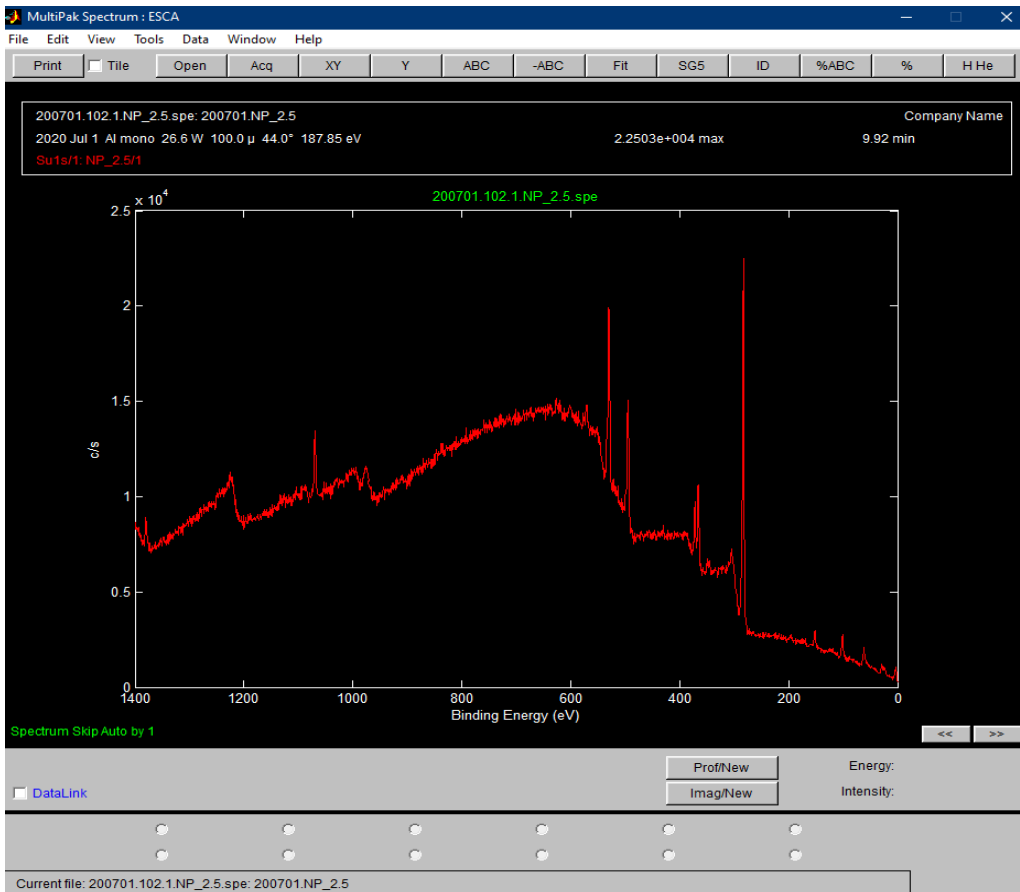


Figura 13. Estudio XPS de las NP Ag sintetizados.

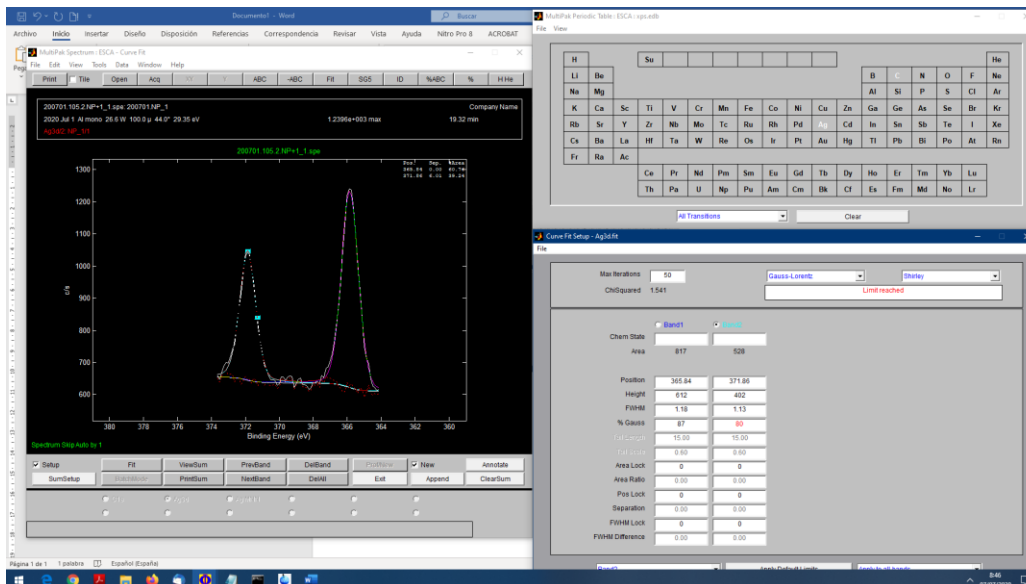


Figura 14. Estudio XPS de alta resolución de los niveles de núcleo de Ag 3d, incluida la deconvolución máxima.

4.2.4. Caracterización por microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (SEM-EDX)

La Figura 15 muestra imágenes SEM a dos aumentos diferentes de las NP Ag sintetizados con extracto etanólico de *V. corymbosum* L. con los dos volúmenes discutidos de 1.0 mL (NP1) y 2.5 mL (NP2.5). Como se observa, se obtuvo una distribución bien dispersa de NP Ag en ambos casos, aunque se puede notar una mejor uniformidad para la muestra NP1 con menos agrupamiento, lo que indica una muestra menos polidispersa que NP2.5.

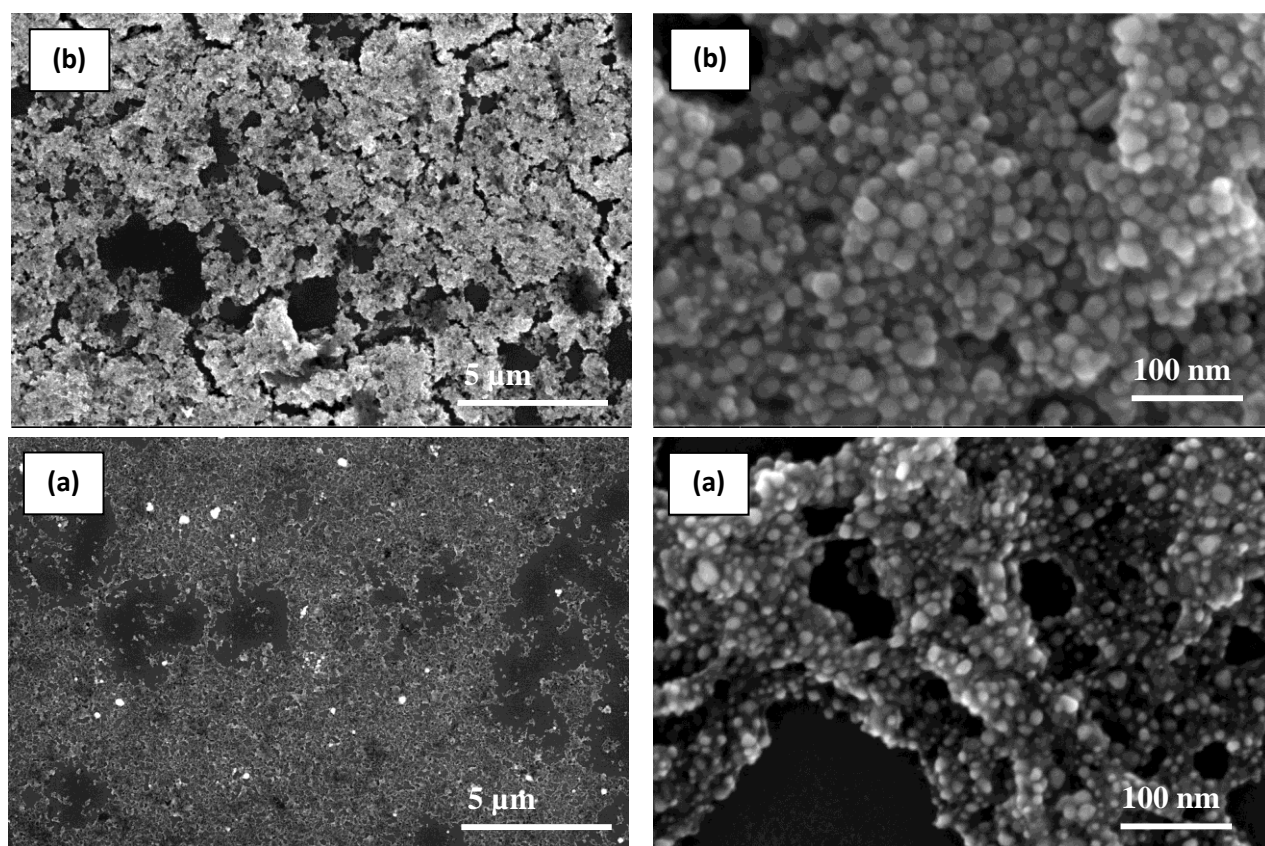
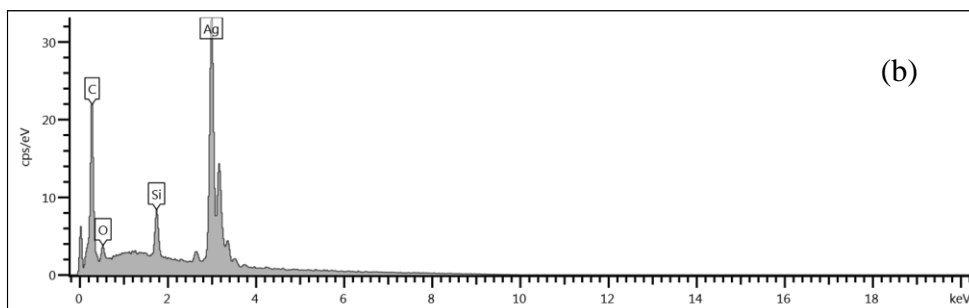
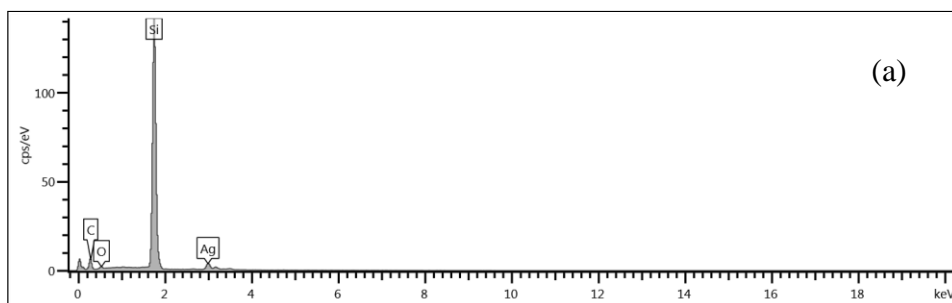


Figura 15. Imágenes SEM de nanopartículas de plata usando extracto etanólico de *V. corymbosum* L. (a) 1.0 mL (NP1) y (b) 2.5 MI (NP2.5).

También realizamos análisis EDX de ambas muestras. La Figura 16 confirma nuevamente una mayor cantidad de NP Ag obtenidos con 2.5 mL. El análisis involucró la composición porcentual elemental obtenida en ocho áreas diferentes para cada muestra con porcentajes promedio de Ag de 2.8 (RSD 0.7) y 48.4% (RSD 1.8) para muestras NP1 y NP2.5, respectivamente.



| Spectrum Label | C | O | Si | Ag | Total |
|----------------|-------|------|------|-------|--------|
| Spectrum 1 | 40.50 | 4.30 | 5.84 | 49.36 | 100.00 |
| Spectrum 2 | 41.13 | 4.76 | 6.88 | 47.23 | 100.00 |
| Spectrum 3 | 43.86 | 4.91 | 5.51 | 45.72 | 100.00 |
| Spectrum 4 | 43.08 | 3.91 | 5.17 | 47.83 | 100.00 |
| Spectrum 5 | 41.81 | 4.60 | 4.74 | 48.85 | 100.00 |
| Spectrum 6 | 42.43 | 4.26 | 5.47 | 47.84 | 100.00 |
| Spectrum 7 | 42.00 | 3.57 | 5.77 | 48.66 | 100.00 |
| Spectrum 8 | 40.54 | 2.30 | 5.28 | 51.89 | 100.00 |



| Spectrum Label | C | O | Si | Ag | Total |
|----------------|-------|------|-------|------|--------|
| Spectrum 1 | 26.23 | 1.29 | 69.23 | 3.25 | 100.00 |
| Spectrum 2 | 22.99 | 0.91 | 74.06 | 2.04 | 100.00 |
| Spectrum 3 | 20.26 | 1.14 | 76.18 | 2.41 | 100.00 |
| Spectrum 4 | 22.96 | 1.03 | 73.75 | 2.26 | 100.00 |
| Spectrum 5 | 28.95 | 1.44 | 65.44 | 4.18 | 100.00 |
| Spectrum 6 | 22.46 | 1.38 | 73.40 | 2.76 | 100.00 |
| Spectrum 7 | 24.15 | 1.10 | 71.75 | 3.00 | 100.00 |
| Spectrum 8 | 19.52 | 1.05 | 77.09 | 2.34 | 100.00 |

Figura 16. Análisis de espectros EDX y composición elemental de ocho áreas diferentes para muestras preparadas con 1 mL (a) y 2.5 mL (b).

4.2.5. Caracterización por microscopía electrónica de transmisión (MET)

Las características morfológicas y dimensionales de las NP Ag mediados por extracto etanólico de *V. corymbosum* L. también se analizaron mediante MET. La Figura 17 muestra geometrías esféricas, que concuerdan con las imágenes SEM. La forma esférica se observa claramente en ambas muestras, aunque la distribución de partículas y el tamaño medio de partícula obtenido tras la medición de 100 partículas fueron ligeramente diferentes entre ellas con tamaños de $9,9 \pm 2,4$ y 20 ± 5 para NP1 y NP2.5, respectivamente (ver histogramas en la Figura 17). Estas dimensiones coinciden bien con los resultados espectrofotométricos UV-vis y SEM. Además, los resultados de DRX combinados con la ecuación de Debye-Scherrer nuevamente verificaron esta diferencia de tamaño y, como se esperaba, la variación en el tamaño de los cristalitos se ve afectada por el volumen del agente reductor.

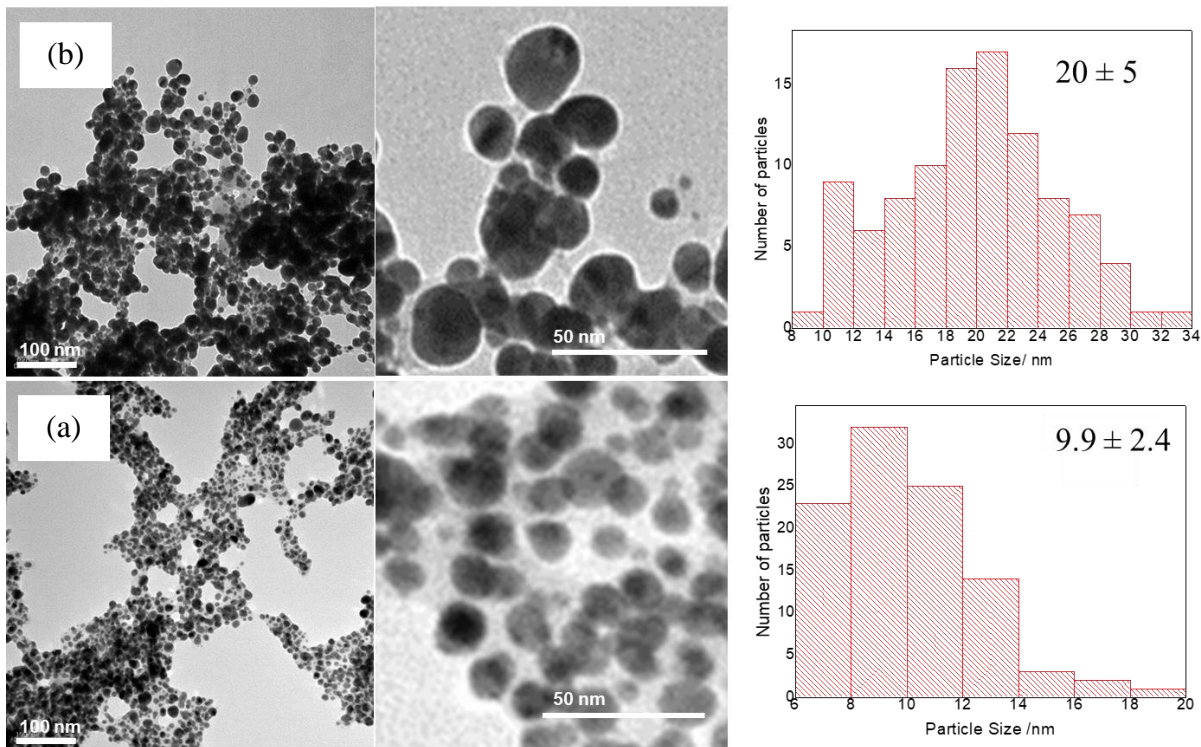


Figura 17. Imagen MET y distribución del tamaño de partícula de las NP Ag sintetizados usando (a) 1.0 mL y (b) 2.5 mL de extracto de *V. corymbosum* L.

4.2.6. Caracterización por dispersión de luz dinámica (DLS) y análisis de Zeta potencial

Los resultados de DLS de las NP Ag mostraron una excelente concordancia con los resultados obtenidos por MET, proporcionando tamaños promedio de $13,0 \pm 1,7$ y $25,6 \pm 1,8$ nm para NP1 y NP2,5, respectivamente. La carga superficial de las nanopartículas se considera una característica importante ya que está estrechamente relacionada con la estabilidad de los coloides. Las emulsiones con un potencial zeta alto (-/+) son eléctricamente estables, mientras que las emulsiones con un potencial zeta bajo (-/+) tienden a coagular o flocular (Devi et al., 2016). Para las partículas NP1 y NP2.5, los valores promediados calculados fueron $-43,8 \pm 1,6$ y $-43,2 \pm 2,0$ mV, respectivamente, lo que indica una estabilidad robusta y, por lo tanto, una falta de floculación debido a la agregación. Los valores negativos se deben a la coordinación con las NP Ag con biomoléculas activas desprotonadas como las descritas en la siguiente sección. Los potenciales zeta obtenidos son comparables a los obtenidos en otras síntesis verdes de NP Ag (Kim et al., 2016).

4.2.7. Estudio metabolómico basado en ^1H RMN

Los espectros de ^1H RMN se sometieron a análisis de datos multivariados a través de un modelo PLS-DA supervisado. La Figura 18(a) muestra las puntuaciones PLS-DA que discriminan el perfil metabólico de *V. corymbosum* L. después de la formación de NP Ag (NP2.5) a partir de B2.5 (sin formación de nanopartículas) después de la adición de 2.5 mL de extracto etanólico de *V. corymbosum* L. Las gráficas de las cargas PLS-DA de la Figura 18(b) revelan las regiones espectrales de RMN (cargas) que contienen los metabolitos responsables de la discriminación observada en la gráfica de las puntuaciones (Figura 18(a)), que son los que se encuentran en la misma dirección.

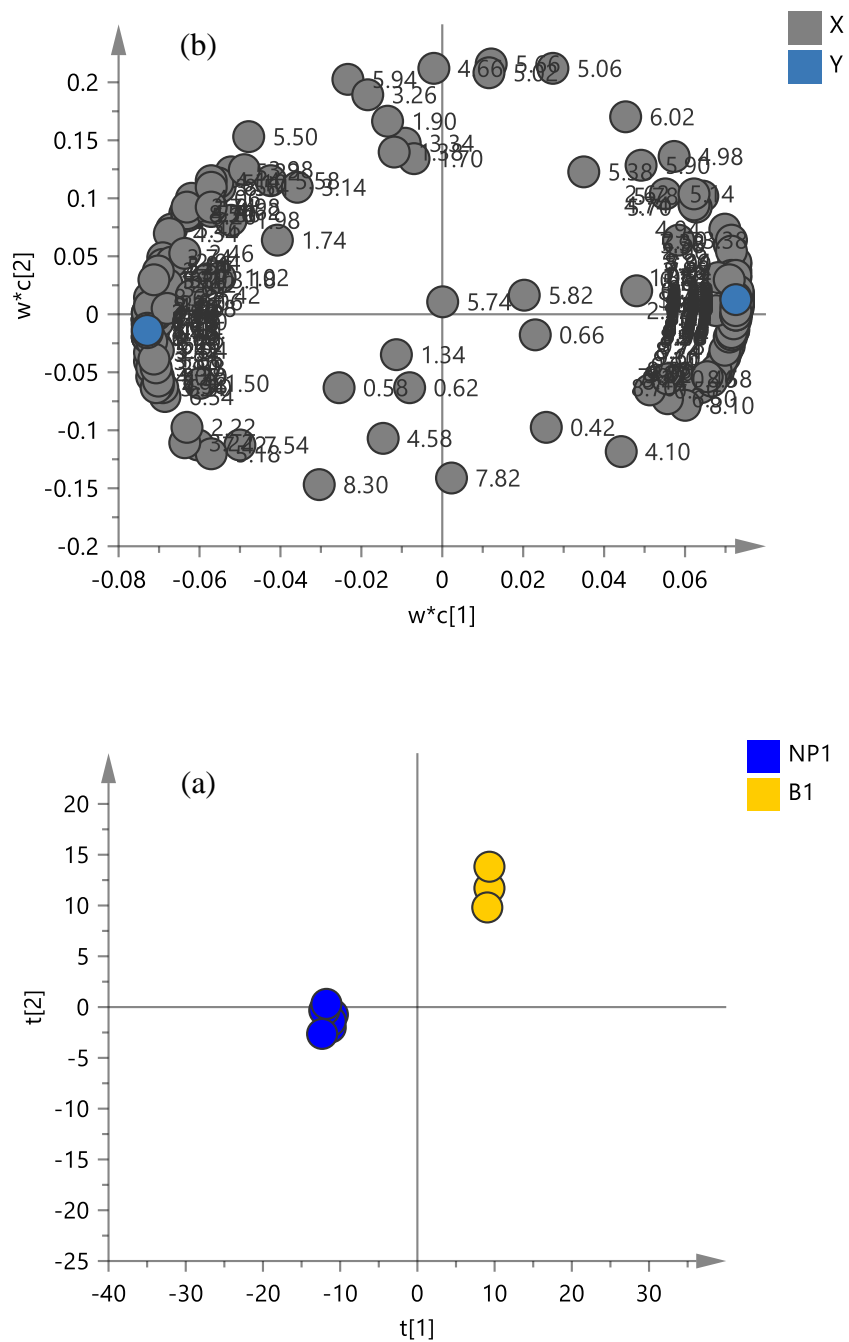


Figura 18. Gráficos de puntuaciones PLS-DA (a) y cargas (b) obtenidos a partir de los datos de ^1H RMN del extracto etanólico de *V. corymbosum* L. (1 mL) con (NP1) y sin (B1) formación de nanopartículas. La escala se hizo a la unidad de varianza. $R^2X = 0,922$; $Q^2 = 0,995$.

Así, las cargas más alejadas del centro del gráfico representan las áreas espectrales que tienen una mayor influencia en la discriminación observada. Se obtuvieron gráficos similares cuando se utilizó el sistema NP1 (ver Figura 18). Las Figuras 19(a), (b) muestran las gráficas de contribución que muestran las cargas (con una importancia variable en proyección (VIP) superior a 1) que contienen los metabolitos que disminuyeron y aumentaron respectivamente su contenido dentro de la formación de NP Ag. El análisis de la Figura 19(a) permitió entender que las moléculas están involucradas en la formación de nanopartículas, actuando, así como la reducción y la coordinación agentes o plantillas incluso para la formación de nanopartículas estables.

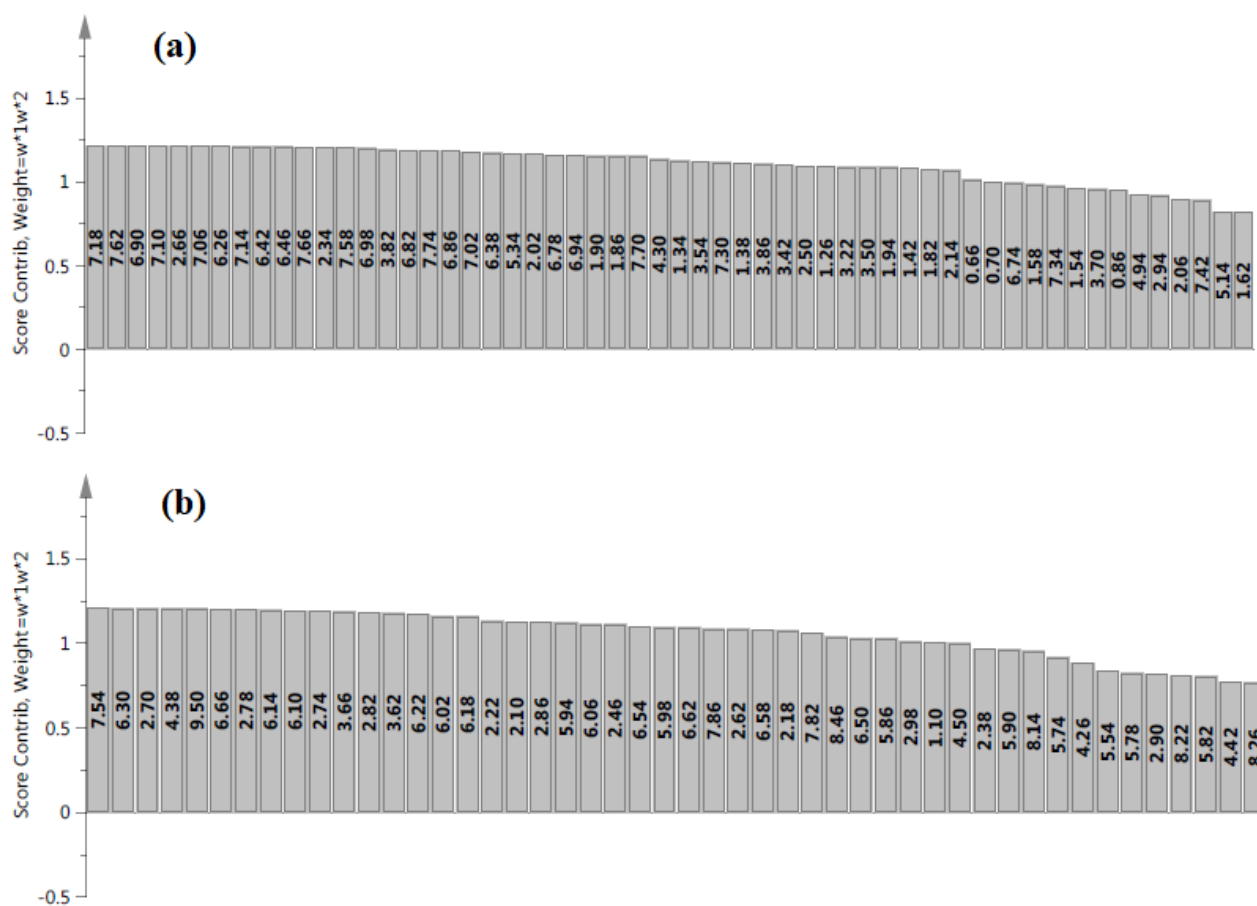


Figura 19. Los gráficos de contribución con cargas con $VIP > 1$ contienen señales de metabolitos que disminuyen y aumentan tras la formación de NP Ag. Los metabolitos que disminuyen con la formación de NP Ag se asignaron al ácido clorogénico (ácido 5-cafeilquinico, 5-CQA: cargas 7,62, 7,18, 7,10, 7,06, 6,90, 6,42, 5,34, 3,82, 2,14, 2,06, 2,02, 1,94 y 1,86 ppm), otros dos isómeros del ácido clorogénico (cargas 7,70, 7,66, 7,14 y 6.38), quercetina (cargas 7,74, 7,58, 6,98, 6,46 y 6,26), arbutina-glicósido (cargas

7,02 y 6,82), ácido gálico (carga 7,30), ácido cítrico (cargas 2. 66 y 2,50), ácido málico (cargas 4,30, 2,66 y 2,34), ácidos grasos (cargas 0,86, 1,26, 1,34, 1,38, 1,54, 1,58, 1,62, 2,34 y 5,34). Las asignaciones de estos compuestos se describen en la Tabla 4. Los principales metabolitos que aumentaron con la formación de NP Ag se asignaron al ácido fórmico (carga 8,5) y al 5-hidroximetilfurfural (HMF, cargas 9,50, 7,54. y 6,66). El escalado se hizo a la unidad de varianza. $R^2X = 0,764$; $Q^2 = 0,995$.

Tabla 4. Asignación de los picos de los metabolitos del extracto etanólico de *V. corymbosum* L. identificados como implicados en la síntesis de NP Ag.

| Metabolito | Asignación | ^1H (ppm) | mult (JHz) | ^{13}C (ppm) |
|---------------------------|---|--------------------|--|-----------------------|
| Ácidos grasos | -CH ₃ , FA excepto n-3 | 0.89 | | 13.1 |
| | -CH ₃ , n-3 | 0.95 | | 14.2 |
| | -(CH ₂) _n -, all FA | 1.28 – 1.32 | | 22.2 - 31.1 |
| | -CH ₂ -CH ₂ -COOR, all FA | 1.56 | | 24.2 |
| | -CH ₂ -CH=CH-, UFA | 2.06 | | 26.6 |
| | -CH ₂ -COOR, all FA | 2.34 | | 33.8 |
| | (=CH-CH ₂ -CH=, PUFA | 2.77 | | 25.3 |
| | -CH=CH-, UFA | 5.34 | | 127.7 - 129.0 |
| Ácido málico | α-CH | 4.53 | dd, <i>J</i> = 9.9; 3.1 Hz | 67.0 |
| | β,β'-CH ₂ | 2.68 2.36 | dd, <i>J</i> = 15.0; 3.1 Hz dd, <i>J</i> = 15.0; 9.9 Hz | 38.6 |
| | -COOH | - | | 172.9 |
| Ácido cítrico | α,γ-CH | 2.70 | d, <i>J</i> = 15.1 Hz | 41.8 |
| | α',γ'-CH | 2.55 | d, <i>J</i> = 15.1 Hz | |
| | β-C | - | | 72.9 |
| | 1,5-COOH | - | | 176.4 |
| | 6-COOH | - | | 178.6 |
| Arbutina-glucósido | CH-3 | 6.81 | d, <i>J</i> = 9.2 Hz | 115.4 |
| | CH-2 | 7.03 | d, <i>J</i> = 9.2 Hz | 118.1 |
| | C-1 | | | 151.1 |
| | C-4 | | | 150.0 |
| | CH-1' | 4.91 | d, <i>J</i> = 7.6 Hz | 101.2 |
| 5-CQA | CH ₂ - 2 | 1.93 2.02 | | 37.7 |
| | CH- 3 | 5.33 | | 70.7 |
| | CH- 4 | 3.82 | | 72.0 |
| | CH- 5 | 4.14 | | 69.4 |

| | | | | |
|---------------------|-------------------------------|--------------|-----------------------------|--------------|
| | CH ₂ -6 | 1.88 2.04 | dd, <i>J</i> = 14.7, 3.2 Hz | 36.5 |
| | COO ⁻ | - | | 167.8 |
| | CH-7' (-CH=) | 7.63 | d, <i>J</i> = 15.8 Hz | 145.9 |
| | CH-8' (=CH-COO) | 6.43 | d, <i>J</i> = 15.8 Hz | 113.5 |
| | C-1' | - | | 126.3 |
| | CH-2' | 7.16 | d, <i>J</i> = 2.0 Hz | 113.9 |
| | C-3' | - | | 148.0 |
| | C-4' | - | | 146.0 |
| | CH-5' | 6.89 | d, <i>J</i> = 8.1 Hz | 115.5 |
| | CH-6' | 7.08 | dd, <i>J</i> = 8.1, 2.0 Hz | 122.1 |
| | C-9' | - | - | 167.9 |
| CQA (2) | CH-7' (-CH=) | 7.68 | d, <i>J</i> = 15.6 Hz | 144.2 |
| | CH-8' (=CH-COO) | 6.45 | d, <i>J</i> = 15.6 Hz | 112.3 |
| | CH-2' | 7.15 | d, <i>J</i> = 1.9 Hz | 112.5 |
| | CH-5' | 6.90 | d, <i>J</i> = 8.0 Hz | 116.3 |
| | CH-6' | 7.07 | dd, <i>J</i> = 8.0, 1.9 Hz | 122.9 |
| CQA (3) | CH-7' (-CH=) | 7.65 | d, <i>J</i> = 15.5 Hz | ^a |
| | CH-8' (=CH-COO ⁻) | 6.38 | d, <i>J</i> = 15.5 Hz | |
| | CH-2' | 7.18 | d, <i>J</i> = 1.9 Hz | |
| | CH-5' | 6.89 | dd, <i>J</i> = 7.9, 1.9 Hz | |
| | CH-6' | 7.10 | d, <i>J</i> = 7.9 Hz | |
| Quercetina | C-2 | - | | 148.5 |
| | C-3 | - | | |
| | C-4 | - | | 178.2 |
| | C-5 | - | | 160.8 |
| | CH-6 | 6.26 | d, <i>J</i> = 2.0 Hz | 98.5 |
| | C-7 | - | | 164.1 |
| | CH-8 | 6.46 | d, <i>J</i> = 2.0 Hz | 93.3 |
| | C-9 | - | | 156.8 |
| | C-10 | - | | 104.2 |
| | CH-2' | 7.75 | d, <i>J</i> = 2.1 Hz | 116.6 |
| | C-3' | - | | 145.3 |
| | C-4' | - | | 148.2 |
| | CH-5' | 6.99 | d, <i>J</i> = 8.4 Hz | 115.0 |
| | CH-6' | 7.60 | dd, <i>J</i> = 8.4, 2.1 Hz | 121.9 |
| Similar a | CH-6 | 6.23 | d, <i>J</i> = 2.1 Hz | ^a |
| Quercetina | CH-8 | 6.45 | d, <i>J</i> = 2.1 Hz | |
| | CH-2' | 7.70 | d, <i>J</i> = 2.3 Hz | |
| | CH-5' | 7.00 | d, <i>J</i> = 8.5 Hz | |
| | CH-6' | 7.59 | dd, <i>J</i> = 8.5, 2.3 Hz | |
| Ácido gálico | CH-2, CH-6 | 7.29 | s | 109.7 |
| | C-7, C=O | - | | 165.9 |
| | C-4 | - | | 139.3 |

^aNo se ha caracterizado debido a su muy baja concentración en el crudo. Acrónimos: 5-CQA: ácido 5-cafeilquínico; CQA (2) y CQA (3): otros isómeros del ácido

clorogénico. AG: ácidos grasos; AGI: ácidos grasos insaturados; AGP: ácidos grasos poliinsaturados.

Los compuestos fenólicos principales, así como algunos compuestos secundarios, podrían abordarse a partir de las huellas dactilares de ^1H NMR obtenidas del PLS-DA. Estos compuestos se asignaron sobre la base de experimentos 2D como ^1H - ^1H TOCSY, ^1H - ^1H COSY, ^1H - ^{13}C HMBC y ^1H - ^{13}C HSQC. También se utilizó la base de datos BBIOREFCODE 2 de Bruker de bases de datos públicas de RMN, como COLMAR (Park et al., 2019) y la literatura HMDB (Capitani et al., 2014). La Tabla 4 muestra la asignación química de los compuestos mencionados encontrados en el extracto etanólico de *V. corymbosum* L. Se proporciona información sobre los desplazamientos químicos de ^1H y ^{13}C , la multiplicidad y las constantes de acoplamiento para cada compuesto. El espectro de RMN de HMBC de ^1H - ^{13}C se utilizó para confirmar las conexiones de los carbonos con los protones a través de acoplamientos de dos o tres enlaces, y el espectro de RMN de HSQC de ^1H - ^{13}C se utilizó para encontrar las correlaciones entre los protones y sus carbonos unidos.

En el extracto etanólico de frutos de *V. corymbosum* L., los derivados del ácido clorogénico fueron los metabolitos más correlacionados dentro de la formación de NP Ag (Figura 20).

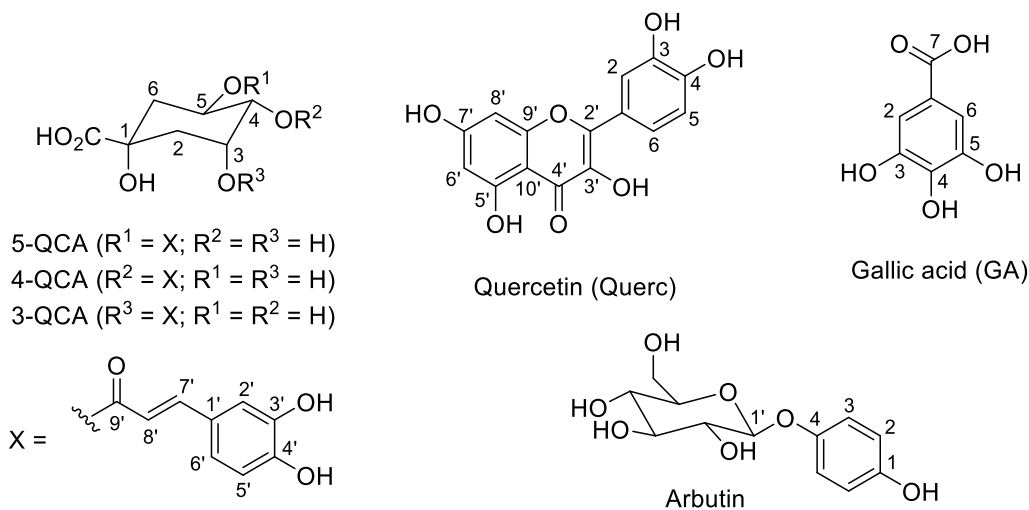


Figura 20. Moléculas activas implicadas en la síntesis y estabilización de NP Ag; CQA: ácido cafeoilquínico (ácido clorogénico), GA: ácido gálico, Arb: arbutina-glucósido, Querc: quercetina, CA: ácido cítrico y MA: ácido málico.

Se observó una reducción de aproximadamente 2 veces para los derivados del ácido clorogénico durante la síntesis de NP Ag utilizando 2,5 mL de extracto etanólico de *V. corymbosum* L. (Tabla 5). De hecho, los compuestos fenólicos son generalmente considerados como potenciales agentes biorreductores y estabilizadores que podrían generar la formación de NP Ag a través de las interacciones establecidas entre estos componentes en la biomasa y la plata iónica (Hernández-Pinero et al., 2016).

Tabla 5. Cuantificación de los principales metabolitos que mostraron una reducción o un aumento durante la síntesis de NP Ag utilizando 2,5 mL de extracto etanólico de *V. corymbosum* L. La cuantificación se realizó utilizando la integral relativa de un pico seleccionado para cada compuesto en cada espectro de ^1H RMN, con respecto a la integral de la señal de TSP.

| Metabolito | mg/g peso seco | | |
|-------------------|----------------|-------------|----------------|
| | NP2.5 | B2.5 | Fold-reduction |
| Quercetina | 0.39 ± 0.06 | 1.59 ± 0.06 | 4.1 |
| Quercetina deriv. | < 0.03 * | 0.37 ± 0.02 | - |
| 5-CQA | 1.04 ± 0.24 | 2.11 ± 0.17 | 2.0 |
| CQA (2) | 1.02 ± 0.10 | 1.51 ± 0.04 | 1.5 |
| CQA (3) | 0.44 ± 0.07 | 0.63 ± 0.01 | 1.5 |
| Ácido cítrico | 30 ± 5 | 40.4 ± 0.3 | 1.3 |
| Ácido málico | 2.0 ± 0.4 | 2.84 ± 0.02 | 1.4 |
| Arbutina | 0.54 ± 0.09 | 0.63 ± 0.01 | 1.2 |
| Ácido gálico | 0.08 ± 0.01 | 0.11 ± 0.01 | 1.4 |
| | | | Fold-increase |
| HMF | 0.18 ± 0.02 | 0.08 ± 0.00 | 2.4 |
| Formic acid | 0.97 ± 0.15 | 0.75 ± 0.05 | 1.3 |

* Por debajo del límite de detección de la RMN

Específicamente, el ácido cafeoilquínico (CQA), un miembro de esta familia de ácidos clorogénicos, es probablemente el ácido fenólico más abundante presente en los arándanos, seguido del ácido cafeico (Taruscio et al., 2004). Se ha informado que el primero se clasifica en tres isómeros (5-CQA, 4-CQA y 3-CQA) que difieren solo en la posición de unión del resto fenilpropanoide (Wei et al., 2010). Entre ellos, el isómero 5 (5-CQA, Tabla 4) es el isómero dominante en las plantas (Zakaria et al., 2010). En el

extracto etanólico de *V. corymbosum L.*, se identificó 5-CQA mediante valores específicos de desplazamiento químico de ^1H y ^{13}C , que se detallan en la Tabla 4. En 5-CQA, las señales de los restos de ácido quínico y cafeoil se determinaron mediante la interpretación de la HMBC de ^1H - ^{13}C bidimensional, es decir, el pico cruzado observado entre el carbono del éster carbonílico C9' a δ_{C} 167,9 ppm (cafeoil) y H5 a δ_{H} 5,33 ppm (resto de ácido quínico). Mediante el análisis del espectro COSY, las señales de los dos protones trans- olefínicos de 5-CQA (7' y 8') se ubicaron en δ_{H} 7,63 y 6,43 ppm, respectivamente, mientras que con la ayuda del mapa 2D HSQC, también se pudieron asignar sus carbonos δ_{C} 146,7 y 115,2 ppm. Similar al 5-CQA, otros dos isómeros del ácido clorogénico se distinguieron claramente con sus protones trans-olefínicos, apareciendo casi con los mismos desplazamientos químicos de δ_{H} 7,68 y 6,38 ppm y δ_{H} 7,65 y 6,42 ppm. Estos pueden pertenecer al ácido 3-O- cafeoilquínico (3-CQA) y al ácido 4-O- cafeoilquínico (4-CQA), los isómeros más comunes del ácido clorogénico, aunque, en todas las ocasiones, en menor medida que el ácido 5- isómero. Sin embargo, debido a su baja concentración en las muestras, no se dedujeron sus datos de ^{13}C RMN.

El ácido gálico, otro de los principales ácidos fenólicos del arándano, también intervino en la formación de las nanopartículas y se identificó mediante un singlete a δ_{H} 7,29 ppm (δ_{C} 106,9 ppm).

También se demostró que las cargas que contenían señales atribuidas a la quercetina estaban implicadas en la formación de las NP Ag. La quercetina se encontró en cantidades considerables en el extracto etanólico de *V. corymbosum L.* y mostró una reducción de 4,1 veces durante la síntesis de NP Ag utilizando 2,5 mL de extracto etanólico de *V. corymbosum L.* (Tabla 5). Taruscio et al. (Taruscio et al., 2004) también informaron que este flavonoide es el principal en esta especie, seguido por la catequina, la epicatequina y la miricetina. Liu et al. (P. Liu et al., 2014) informaron de que los glucósidos de flavonol se encontraban entre los principales fenólicos en los extractos de varios *Vacciniums*, todos ellos con quercetina o kaempferol como agliconas, es decir rutina (quercetina-3-O-rutinósido), hiperósido (quercetina-3-O-galactósido), isoquercitrina (quercetina-3-O-glucósido), quercetina-3-O-glucurónido y quercetina-3-O-rhamnósido. Huang et al. (Huang et al., 2012) también encontraron rutina, miricetina, quercetrina (quercetina-3-O-ramnósido) y quercetina en las muestras de arándanos. En

consecuencia, Yang et al. (Yang et al., 2019) informaron de que los glucósidos de quercetina representaban los flavonoles más abundantes en los arándanos, siendo la quercetina (22,74 - 28,31% del total de flavonoles) la más abundante, seguida de la rutina (14,64-16,86%) y el quercetin-3-O-galactósido. Curiosamente, en los espectros también se encontraron algunas resonancias residuales de otros dos compuestos similares a la quercetina que eran discriminantes, pero debido a su baja concentración y al grave solapamiento con las señales procedentes de otros compuestos más abundantes que contienen azúcares, no fue posible su identificación exacta.

Los flavonoides podrían absorberse en la superficie del metal mediante la interacción con los electrones no enlazantes de los carbonilos e hidroxilos o los electrones π de los dobles enlaces. El mecanismo de oxidación del grupo cetona al ácido carboxílico en los flavonoides puede influir en la reducción de los iones metálicos. Por ejemplo, dos Santos et al. (Barbosa et al., 2020) encontraron que la rutina, el ácido gálico y el ácido clorogénico del extracto de *Gardenia jasminoides* poseen capacidades reductoras y de tapado para obtener NP Ag, pero no se discute el papel potencial de los productos naturales oxidados para coordinar y estabilizar las nanopartículas.

Se encontró que la arbutina, una hidroquinona glicosilada, reduce su contenido en la formación de NP Ag. La información espectral obtenida de este compuesto (Tabla 4) concuerda con los datos de ^1H RMN y ^{13}C de la arbutina reportados en la bibliografía (Sugimoto et al., 2003). Sin embargo, la caracterización del residuo glicosilado completo de la arbutina no pudo lograrse debido a la falta de sensibilidad de nuestros experimentos de HMBC junto con el severo solapamiento con señales provenientes de otros compuestos más abundantes que contienen azúcar. La arbutina se encuentra de forma natural en las plantas de pera, arándano y gayuba. Ștefănescu et al. (Ștefănescu et al., 2019) informaron de que la arbutina, el ácido clorogénico y la quercetina son los principales compuestos fenólicos del arándano (*V. corymbosum* L.) y de otras especies de la familia Ericaceae (*Vaccinium myrtillus* L., *V. vitis-idaea* L., *V. uliginosum* L. y *Arctostaphylosuva-ursi* L.). La arbutina posee numerosas actividades biológicas, así como un fuerte poder reductor, lo que convierte a este compuesto en un ingrediente bioactivo ideal para la preparación de nanopartículas. Por ejemplo, Park et al. (Park et al., 2019) lograron sintetizar NP Au utilizando arbutina y otros glucósidos de arbutina.

Para obtener una imagen general de las variaciones metabólicas durante la síntesis de NP Ag con extractos etanólicos de 1 mL y 2,5 mL, se trazó un mapa de calor agrupado jerárquicamente (Figura 21) que mostraba la variación en el contenido de los cubos discriminantes para las muestras en blanco (B1 y B2.5) y NP Ag (NP1 y NP2.5).

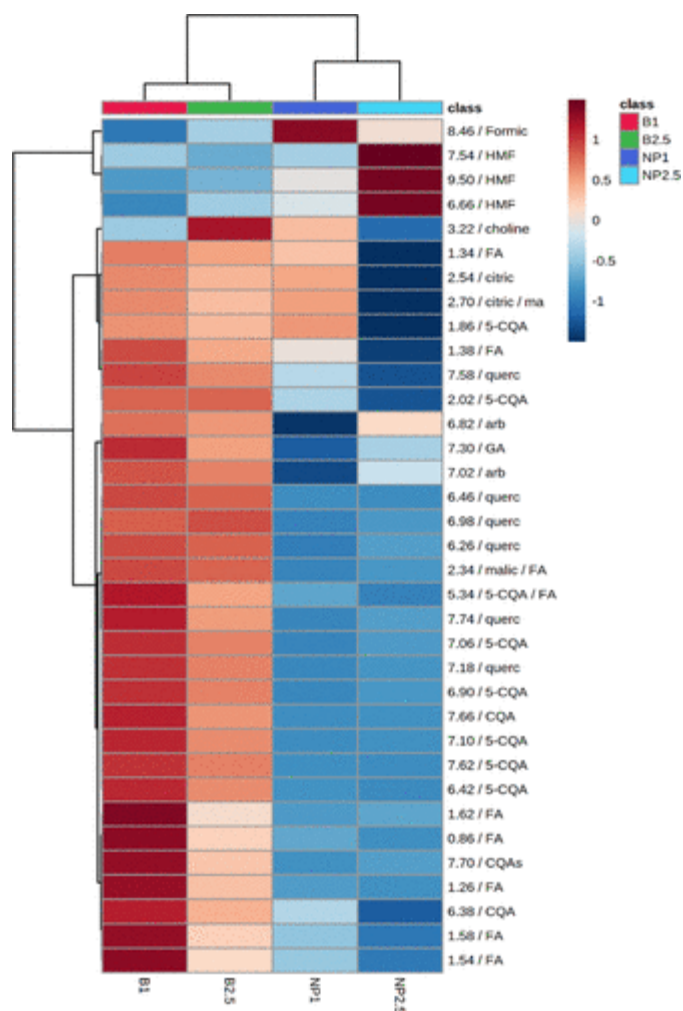


Figura 21. Mapa de calor que muestra los cubos discriminatorios del extracto etanólico de *V. corymbosum* L. y los correspondientes metabolitos asignados que cambiaron durante la síntesis de NP Ag. Los metabolitos implicados en la síntesis de NP Ag (así consumidos) fueron 5-CQA: ácido 5-cafeoilquínico (ácido clorogénico), CQA: otros isómeros del ácido clorogénico, GA: ácido gálico, arb: arbutina-glicósido, querc: quercetina, FA: ácidos grasos, y ácidos cítrico y málico. Los metabolitos que aumentaron tras la síntesis de NP Ag fueron el ácido fórmico y el HMF, 5-hidroximetilfurfural. La construcción del mapa de calor se basa en las distancias euclidianas y la agrupación de Ward. El eje X representa la media de seis (para B1 y NP1) y ocho (para B2.5 y NP2.5) réplicas biológicas. El esquema de colores representa

la variación del contenido metabólico entre los cuatro grupos en una escala que va desde el azul oscuro (menor contenido) hasta el rojo oscuro (mayor contenido).

Todos los compuestos mencionados pudieron ser identificados en la región inferior del espectro de ^1H RMN, como puede visualizarse en la Figura 22. Es evidente cómo su contenido disminuye en el extracto etanólico de *V. corymbosum* L. tras la formación de la nanopartícula, aunque algunos de ellos de forma más significativa que otros, es decir, las señales pertenecientes al 5-CQA (1), sus isómeros (2 y 3), y la quercetina (4) prácticamente desaparecen en los espectros, mientras que con el glicósido de arbutina (5) y el ácido gálico (6), sólo se observa una pequeña reducción (Figura 22). Esto coincide con los resultados de cuantificación obtenidos para cada metabolito en la Tabla 5. Sin embargo, en la región aromática de los espectros de ^1H RMN, se observaron varios singletes de baja intensidad de $\delta_{\text{H}} = 7,8$ a $9,0$ ppm, que podrían corresponder a las antocianinas (de las señales CH-4 y CH-6',2'). Los extractos de arándanos son una fuente importante de antocianidinas, como la cianidina, la delfinidina, la malvidina, la petunidina y la peonidina (Capitani et al., 2014).

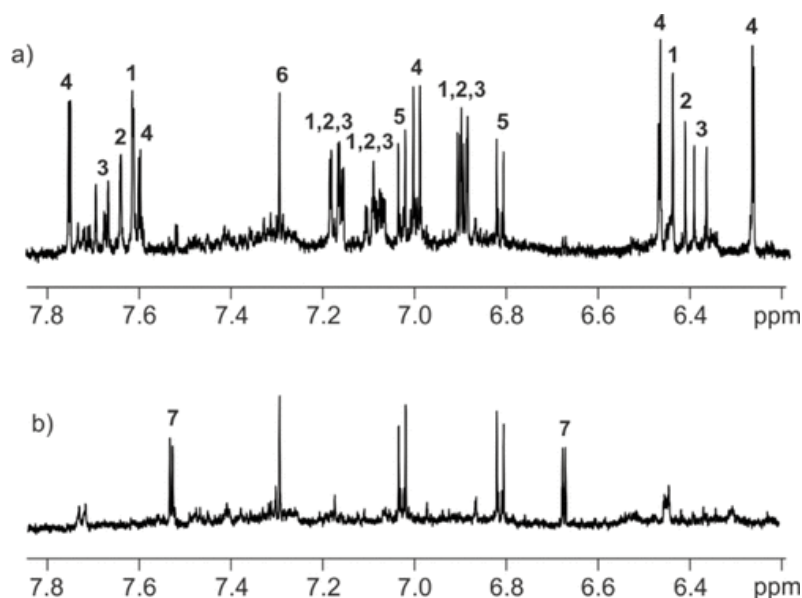


Figura 22. Ampliación del espectro de ^1H RMN (de δ_{H} 6,2 a 7,9 ppm) del extracto etanólico de *V. corymbosum* L. en blanco (a) y después de la síntesis de NP Ag (b). Con números se identifican algunos de los compuestos cuyo contenido disminuyó (1 - 5-CQA, 2 y 3 - isómeros de CQA; 4 - quercetina, 5 - arbutina-glicósido, 6 - ácido gálico,

8 - ácido cítrico y 9 - ácido málico) y aumentó (7 - HMF, 10 - ácido fórmico) durante la síntesis de las nanopartículas. El espectro completo se muestra en la Figura 23.

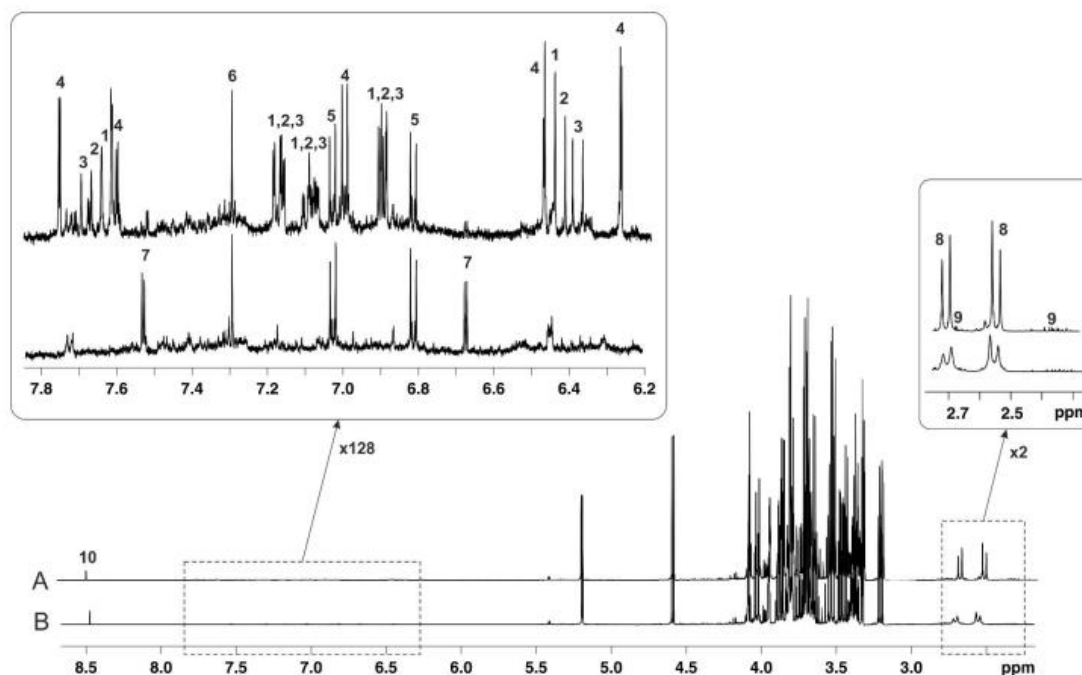


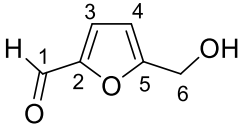
Figura 23. Ampliación del espectro de ^1H RMN (500 MHz, de δ_{H} 2,2 a 8,6 ppm) del extracto etanólico de *V. corymbosum* L. en blanco (A) y después de la síntesis de NP Ag (B). Con números se identifican algunos de los compuestos cuyo contenido disminuyó (1-5-CQA, 2, 3- isómeros de CQA; 4 - quercetina, 5 - arbutina-glicósido, 6 - ácido gálico, 8 - ácido cítrico, 9 - ácido málico) y aumentó (7 - HMF, 10 - ácido fórmico) durante la síntesis de las nanopartículas.

En la región del campo superior del espectro de ^1H RMN, se mencionaron otros compuestos que participan en la formación de NP Ag, como el ácido cítrico (8) y el ácido málico (9), siendo el primero, con mucho, el principal ácido orgánico en el extracto etanólico de *V. corymbosum* L. Como se mencionó anteriormente, su contenido disminuyó con la síntesis de NP Ag. El ácido cítrico actúa normalmente como agente reductor y coordinador. Esto se debe a que los pares de electrones no enlazados en los grupos carbonilo pueden estabilizar las NPs electrostáticamente y podrían actuar como colgantes de coordinación en compuestos con átomos metálicos del ácido de Lewis. En consecuencia, Umadevi et al. (Umadevi et al., 2013) informaron de que el ácido cítrico

encontrado en los extractos de fruta de *Solanum lycopersicum* actuaba como agente reductor mientras que el ácido málico era el responsable de tapar las nanopartículas de plata biorreducidas. Esto significa que el grupo OCO del ácido málico se absorbe en las NP Ag y no permite que ninguna molécula extraña se absorba en las nanopartículas. El ácido ascórbico también puede utilizarse como agente reductor en la síntesis de nanopartículas de plata; (Umadevi et al., 2013) sin embargo, a pesar del doblete del ácido ascórbico (vitamina C) observado en el extracto etanólico de *V. corymbosum* L. (α_H 4,54 ppm), no se encontró ninguna asociación entre este compuesto y la síntesis de nuestras NP Ag.

Como se ha mencionado anteriormente, junto con la disminución de los metabolitos mencionados, también hubo algunos compuestos que aumentaron su contenido tras la síntesis de las NP Ag. El gráfico de contribución de la Figura 19(b) proporcionó las cargas más relevantes que contenían metabolitos que aumentaron significativamente durante la síntesis de las NP Ag. Uno de estos compuestos se asignó al 5-hidroxi metilfurfural (HMF, etiquetado como 7 en la Figura 23). La asignación completa de este compuesto se muestra en la Tabla 6. La formación de HMF en el arándano bajo tratamiento térmico suele verse favorecida por la presencia de una gran cantidad de carbohidratos y ácidos orgánicos (Yang et al., 2019). En medio ácido, el HMF se forma por la descomposición de las hexosas durante el calentamiento, tras una lenta enolización y una rápida eliminación de tres moléculas de agua (Zhang et al., 2012). Curiosamente, la síntesis de NP Ag favoreció un aumento de la producción de HMF (más del doble, como se indica en la Tabla 5), probablemente debido a las variaciones en el pH de la muestra, es decir, los ácidos cítrico y málico disminuyen dentro de las NP Ag. De hecho, se ha informado de que el pH afecta considerablemente a la formación y estabilización del HMF (Körner et al., 2019). Esta producción de HMF es muy interesante desde el punto de vista industrial, concretamente para la industria de los polímeros, ya que el HMF puede oxidarse a ácido 2,5-furandicarboxílico (FDCA) o reducirse a 2,5-bis(hidrometil) furano (BHMF), que se utilizan como monómeros de poliéster de base biológica (Sousa et al., 2015).

Tabla 6. Asignación de picos para el hidroximetilfurfural (HMF).

| | Asignación | ^1H (ppm) | mult (J_{Hz}) | ^{13}C (ppm) |
|---|------------|--------------------|--------------------------|-----------------------|
|  | CHO-1 | 9.49 | | 179.1 |
| | C-2 | | | 152.0 |
| | CH-3 | 7.53 | d, $J = 3.6, 0.4$ Hz | 125.0 |
| | CH-4 | 6.67 | d, $J = 3.6, 0.7$ Hz | 109.9 |
| | C-5 | | | 161.8 |
| | CH2-6 | 4.67 | s | 56.3 |

El ácido fórmico (etiquetado como 10 en la Figura 23) se asignó a un singlete intenso en δ_{H} 8,47 ppm, y también se potenció significativamente tras la síntesis de NP Ag (aumento de 1,3 veces según la Tabla 5). De hecho, la rehidratación del 5-HMF con dos moléculas de agua da lugar al ácido fórmico junto con el ácido levulínico (LA) (Qi et al., 2016). Desgraciadamente, las señales de LA no pudieron detectarse, ni directa ni indirectamente (vía HMBC), en nuestros espectros de RMN. El resto de las cargas de la Figura 19 se referían en su mayoría a señales de muy baja intensidad pertenecientes a compuestos que no pudieron ser identificados. No obstante, dichos metabolitos pueden ser productos oxidados procedentes de los que actúan como especies reductoras en la síntesis de la NP Ag caracterizada.

4.3. EVALUACIÓN EXPERIMENTAL DEL SISTEMA INNOVADOR DE DESHIDRATACIÓN SOLAR MEDIADO POR NANOFLUIDO Y SISTEMA DE EXTRACCIÓN DE HUMEDAD POR REFRIGERACIÓN: APLICACIÓN EN LA PRODUCCIÓN DE HARINA DE LÚCUMA DE ALTA CALIDAD.

En esta sección se desarrolla y evalúa el marco experimental del sistema innovador de deshidratador solar propuesto (Vista isométrica Figura 2, equipo experimental Figura 24), sin embargo es importante destacar la importancia de considerar la mejora de la eficiencia termodinámica, es así como se evalúa la influencia del tipo de fluido caloportador en la transferencia de calor hacia la cámara de deshidratado, para ello se evalúan tres tipos de fluidos caloportadores: agua, aceite y nanofluido (aceite + nanopartículas de plata), cabe resaltar que las nanopartículas usadas como nanofluido son las obtenidas por el método de síntesis verde presentado en el apartado 4.2. El uso de nanofluido permite reducir el tiempo de deshidratado y por ende mejorar la eficiencia de calentamiento, con impacto directo en el proceso de deshidratado del fruto de lúcuma.

Además, también se presenta el proceso en donde la humedad extraída del producto (durante el deshidratado) es retirado al medio exterior mediante sistema de refrigeración, completando de esta forma un circuito cerrado en todo el proceso, con la intención de evitar la pérdida de compuestos volátiles al darse un posible escenario de contar con aberturas de escape de humedad en el equipo.

En términos generales, todas estas innovaciones permiten obtener un producto con calidad de exportación, de bajo costo, sostenible y en donde la innovación juegue un papel fundamental.



Figura 24. Equipo experimental de deshidratador solar construido.

4.3.1. Evaluación de la influencia del tipo de fluido caloportador

Los resultados de la evaluación de los fluidos caloportadores a nivel de laboratorio se muestran en la Figura 25(a) se evidencia que el nanofluido (aceite + NP Ag) es el que tiene en promedio el mejor gradiente de temperatura ($2.55\text{ }^{\circ}\text{C} / 5\text{ minutos}$). El fluido aceite tiene un gradiente de $2.2\text{ }^{\circ}\text{C} / 5\text{ min}$, y finalmente el que tiene menor valor es el agua ($1.62\text{ }^{\circ}\text{C} / 5\text{ min}$).

En la Figura 25(b) se evidencia el comportamiento de la variación de la temperatura de cada uno de los fluidos en estudio.

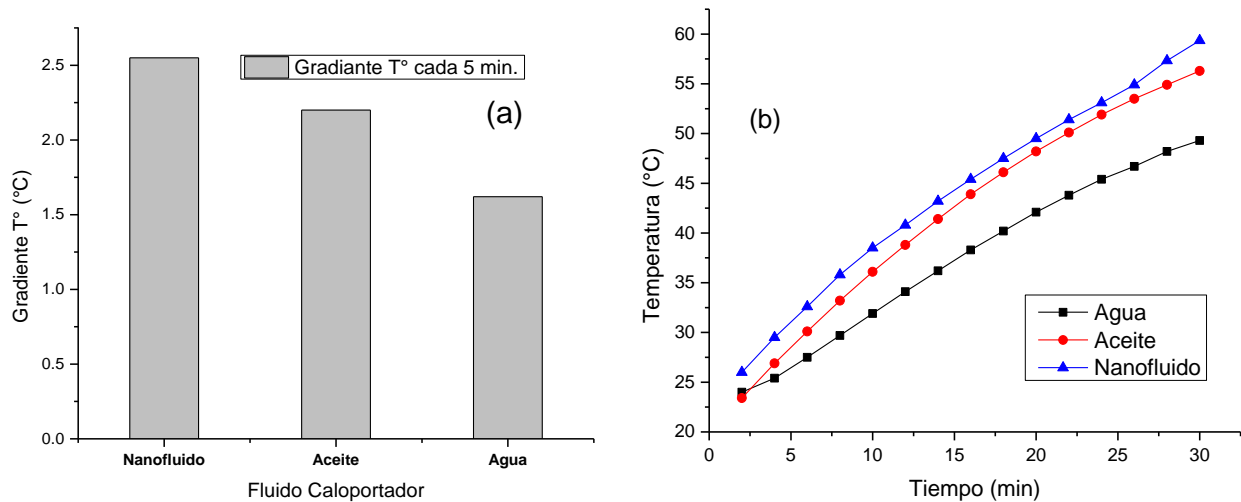


Figura 25. (a) Evaluación de la razón de gradiente de temperatura promedio para cada fluido caloportador. (b) Incremento de temperatura para cada fluido caloportador. Ambos resultados corresponden a una evaluación directa en el fluido.

En base al comportamiento en mención, se calculó los calores específicos de cada fluido caloportador, estos resultados se detallan en la Tabla 7.

Tabla 7. Valores de calor específico de cada fluido caloportador en estudio.

| Fluido caloportador | C_p (J/kg $^{\circ}\text{C}$) |
|---------------------|----------------------------------|
| Nanofluido | 3519.41 |
| Aceite | 2000 |
| Agua | 4186 |

Estos resultados indicarían que el aceite es el fluido caloportador que necesitaría menos calor aportado al sistema para que su gradiente de temperatura se incremente en 1°C. La Ecuación 1, muestra la relación de proporcionalidad entre la densidad y el calor específico (C_p), siendo ambos valores de tipo inversamente proporcional, y por ende permitiría concluir preliminarmente que, al incrementarse la densidad el calor específico (C_p) tendría que disminuir, relación experimental que se observa al analizar los fluidos antes mencionados.

$$C_p = \frac{Q}{\rho V \Delta T^\circ} \quad \text{Ecuación 1}$$

Con los resultados mostrados indicaría usar como fluido caloportador al aceite (debido a que tiene el menor valor de calor específico); sin embargo, los resultados de la Figura 25 demuestra un mejor comportamiento para el caso del nanofluido, para ello es importante destacar y diferenciar que el calor específico no tiene una relación con la “conductividad térmica”, pues este parámetro físico está relacionado con el comportamiento del electrón; por el contrario, el calor específico está basado en la vibración de los fonones, lo cual es explicado por el Modelo de Debye. De esta forma se puede evidenciar un mejor comportamiento del gradiente de temperatura cuando al aceite se le añade nanopartículas de plata (NP Ag), y con ello obtener el llamado ‘nanofluido’; además de mejorar su característica de relacionado a su conductividad térmica (Carlos Campos Leyton, 2018).

En ese sentido, la termodinámica molecular explicaría los motivos de mejora en el gradiente de temperatura para el caso del nanofluido, esto debido a que el nanomaterial posee una alta conductividad térmica que al combinarse con el aceite genera un incremento de su conductividad térmica efectiva (Wang & Mujumdar, 2007). Otro punto que considerar es que, al mejorar la conductividad térmica el calor producido por la absorción de radiación se conduce más rápido al interior del nanofluido.

El segundo ensayo preliminar fue cuando se agregó cada fluido caloportador al thermo bank para de esa forma evaluar la transferencia de calor desde el intercambiador de calor (IC) hacia el aire contenido en la cámara de deshidratación.

La Figura 26, evidencia que luego de haber transcurrido los primeros 15 minutos se genera un cambio sustancial en la velocidad de incremento de la temperatura del aire de

la cámara de deshidratación; es decir, el nanofluido al poseer una alta conductividad térmica y a su vez al pasar por un intercambiador de calor fabricado con tubería metálica (cobre), este empieza a acelerar el proceso de transferencia de calor al medio.

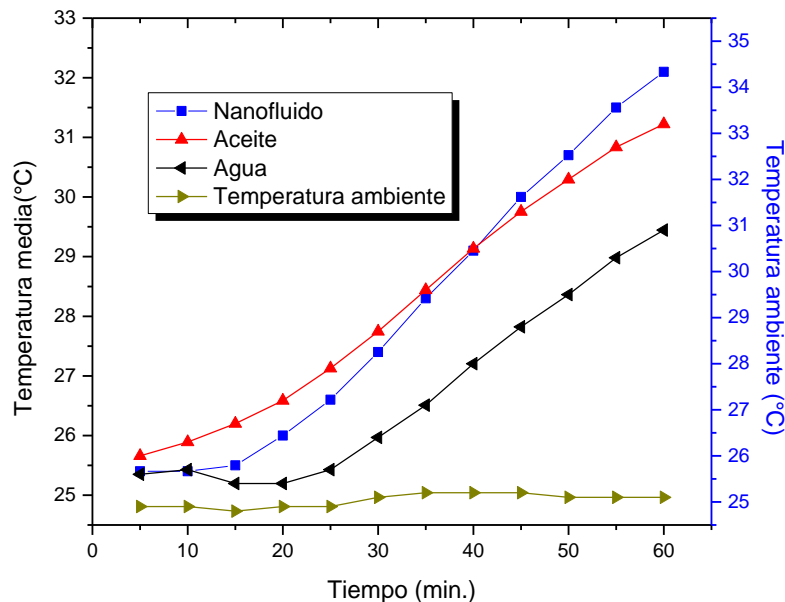


Figura 26. Gráfica de la evaluación preliminar de la variación de la temperatura obtenido por transferencia de calor evaluado para cada fluido caloportador.

4.3.2. Evaluación de la variación de humedad y temperatura en la cámara deshidratado

En este apartado se evalúa el proceso de funcionamiento completo (con producto), basado en los procesos tanto de transferencia de calor emitido por el intercambiador de calor, y el proceso de refrigeración (sublimación inversa – fusión) para la extracción de humedad del producto vinculados a los tres tipos de fluidos caloportadores; para ello se dispuso de sensores data logger de temperatura (°C) y humedad (%H) dentro de la cámara de deshidratado para que registren datos cada cinco minutos de forma simultánea.

En la Figura 27 se muestra los resultados relacionados a los procesos de variación de la temperatura; todas las muestras partieron de una temperatura promedio de 25 °C, y se llevaron hasta un máximo de 50 °C, esto debido a que diversos autores (JOSE CARLOS GAMARRA CASTRO Asesor & Humberto Cisneros Zevallos Lima -Perú, 2019; Navarrete Carranza & Odar Arroyo, 2015) han reportado que la temperatura en un

proceso de deshidratado de frutas debe estar alrededor de los 50 – 60 °C, pues temperaturas superiores implican una modificación celular del fruto y por ende la pérdida de características organolépticas.

Tal y como se observó en la Figura 26, el nanofluido tiene una mejor cinética de transferencia de calor, lo mismo se puede observar en la Figura 27, logrando la temperatura máxima de deshidratado en 115 minutos, seguido del aceite con 140 minutos y finalmente el agua, el cual demoró mucho más (275 minutos).

El tiempo es un factor importante en el proceso de producción, sin dejar de lado la calidad del deshidratado, esto también podría estar vinculado a que procesos más largos de exposición del producto a temperaturas elevadas pueden tener un efecto negativo en sus propiedades organolépticas. Asimismo, la velocidad del incremento de temperatura de la cámara se puede observar en base a la pendiente de crecimiento, el mismo que mostró una mejor eficiencia para el nanofluido.

Una vez logrado la temperatura máxima de deshidratado se procedió a encender el sistema de refrigeración con el objetivo de que la humedad se lleve al proceso de sublimación inversa – fusión, es así como empieza la fase -en todos los casos- de descenso de temperatura. Los fluidos caloportadores tales como el aceite y agua, registran un descenso rápido, limitando de esa forma un manejo gradual, y por el contrario motivando -en parte- un cambio brusco de temperatura; en ese sentido, el nanofluido mostró un mejor comportamiento gradual en el descenso de temperatura, evitando cambios estructurales a nivel biológico del producto a deshidratarse, y a su vez reflejándose alguna posible variación de sus propiedades organolépticas.

En todas las gráficas (Figura 27) se puede visualizar al final del proceso un pequeño ascenso de temperatura, esto es debido a que para poder retirar el producto deshidratado (hojarascas de lúcuma), es necesario que la temperatura sea igual o mayor a la temperatura ambiente, y de esa forma evitar el punto de rocío, caso contrario habría una condensación de la humedad del aire externo en las hojarascas; cabe mencionar que en esa fase se encendió la bomba (B1) (Figura 2) para iniciar un proceso de convección forzada del calor guardado en el thermo bank por intermedio del fluido caloportador.

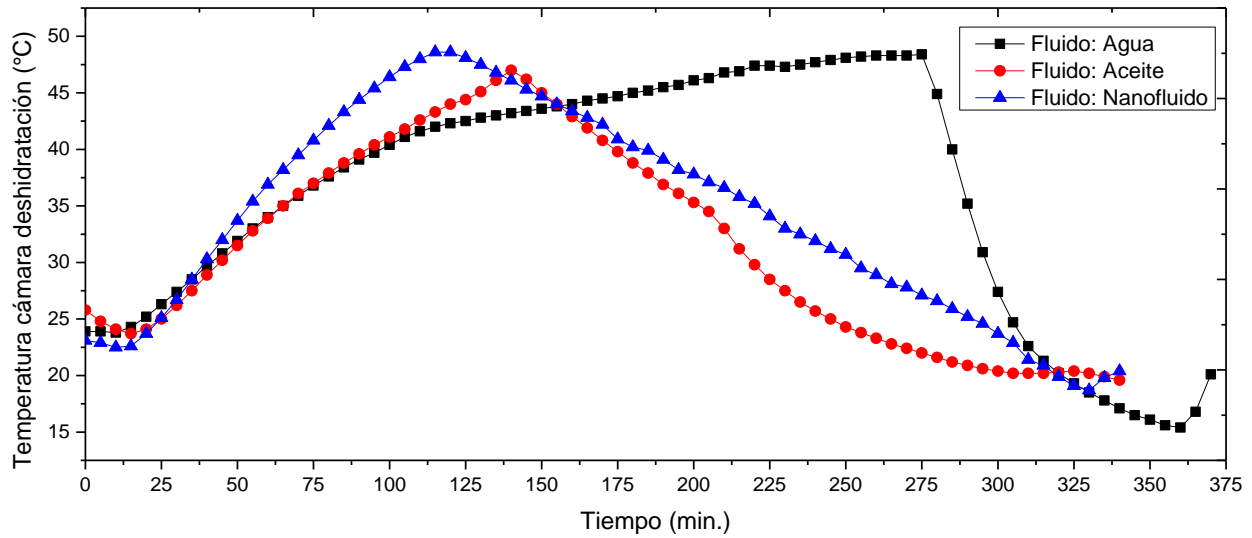


Figura 27. Gráfica del proceso de variación de temperatura de la cámara de deshidratación en base a cada tipo de fluido caloportador.

De forma análoga, en la Figura 28 se presentan los resultados de la variación de la humedad (%) en la cámara de deshidratación para todo el proceso completo de deshidratado. Se puede observar que cuando se logra la temperatura máxima en la cámara, los valores de humedad tienden a disminuir; asimismo, la cinética de descenso de humedad de cada fluido caloportador en evaluación tiene similitud. El valor más bajo de humedad fue de 31.3 % para el caso del nanofluido, esto a la par con el tiempo en donde se logró la temperatura máxima (Figura 27), seguidamente tenemos el caso del aceite 38.1 %, y finalmente el agua con 49.1 %. En todos los casos se evidencia una pequeña variación de la mejora en la cinética de disminución de humedad próxima a lograrse su valor más bajo en la cámara, esto es debido a que el sistema de refrigeración inicia el proceso de sublimación inversa – fusión de la humedad, disminuyendo de esta forma la saturación de humedad del ambiente de la cámara de deshidratado; posterior a ello, se nota un pequeño incremento de la humedad, esto debido a que se enciende la bomba (B1) (Figura 2) para elevar la temperatura y evitar el punto de rocío, lo que sugiere que se inicie brevemente un pequeño proceso de deshidratado del producto en un espacio de tiempo corto.

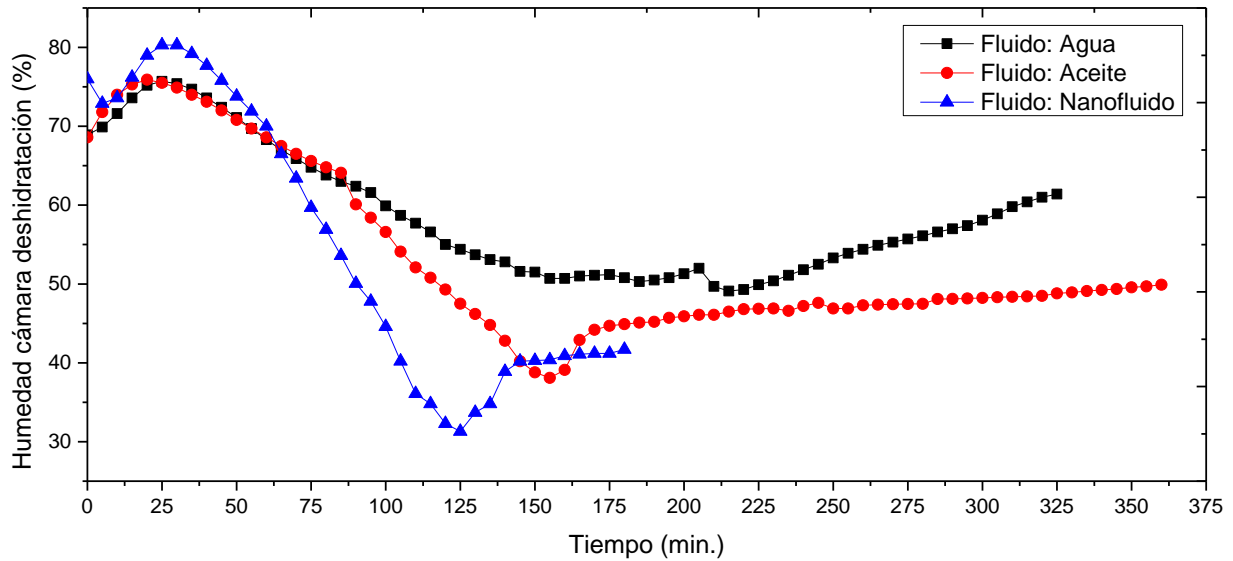


Figura 28. Gráfica del proceso de variación de la humedad de la cámara de deshidratación en función a cada tipo de fluido caloportador.

4.3.3. Deshidratado del fruto de lúcumo

Se inició trabajando con una masa de pulpa de lúcumo fresca de 245 gramos, con una humedad inicial promedio de 57.5 %, y temperatura máxima de deshidratado de 50 °C. En la Figura 29(a), se presenta la gráfica de masa del producto vs. tiempo en función del tipo de fluido caloportador usado para transferir el calor a la cámara de deshidratado, en donde es posible evidenciar el tiempo de transición entre la tasa constante y tasa decreciente de pérdida de masa del producto; es así como, en todos los casos se nota que en los primeros minutos la pérdida de la masa es de tipo lineal, y posteriormente viene un punto de inflexión que genera un cambio para entrar en un periodo casi constante de pérdida de masa, es decir su cinética se ve reducida en esta fase. La diferencia es bastante notoria, y esto tiene una relación en base a los parámetros termodinámicos obtenidos en los ensayos previos (Figura 27 y 28), se evidencia que para el caso en donde el proceso de deshidratado depende del nanofluido, tiene un punto de inflexión a los 140 minutos, es decir la mayor cantidad de masa se ha perdido en ese periodo de tiempo, y por ende la mayor extracción de agua del producto; seguidamente está el punto de inflexión cuando se usa como fluido caloportador al aceite que se da cuando ha transcurrido 180 minutos, y finalmente para el caso del agua donde entró a la fase final a los 220 minutos.

Ese periodo final de constancia (o región asintótica) en la pérdida de masa, se debe a los solutos concentrados presente en los sólidos secos.

En la Figura 29(b) se presenta la gráfica de humedad base húmeda vs. tiempo, que demuestra la cantidad de gramos de agua que se elimina por gramo de fruto fresco en función del tiempo. El comportamiento gráfico es similar a la Figura 29(a), en donde tiene una tendencia decreciente, pero en los primeros minutos con una cinética elevada, esto también tiene una relación con la eficiencia de transferencia de calor por cada tipo de fluido caloportador, pues para el caso del nanofluido se logra una humedad final (hojarasca) de 2.25 %, mientras que para el proceso de funcionamiento con aceite la humedad de la hojarasca fue de 35.043 %, para el caso del fluido caloportador agua se logró el valor de 39.38 %. El tiempo también es un parámetro que difiere de cada muestra evaluada, es así como, el nanofluido aporta transferencia de calor mucho más rápido a las rebanadas de lúcumo y de manera uniforme en toda la sección superficial, generando que la pérdida de agua sea parejo, esto se ve reflejado en la linealidad del decrecimiento de humedad del producto y el tiempo logrado, en este caso específico con tan solo 160 minutos logró el valor más bajo de humedad respecto a los otros fluidos caloportadores, tales como aceite y agua, con tiempos de 260 y 300 minutos respectivamente.

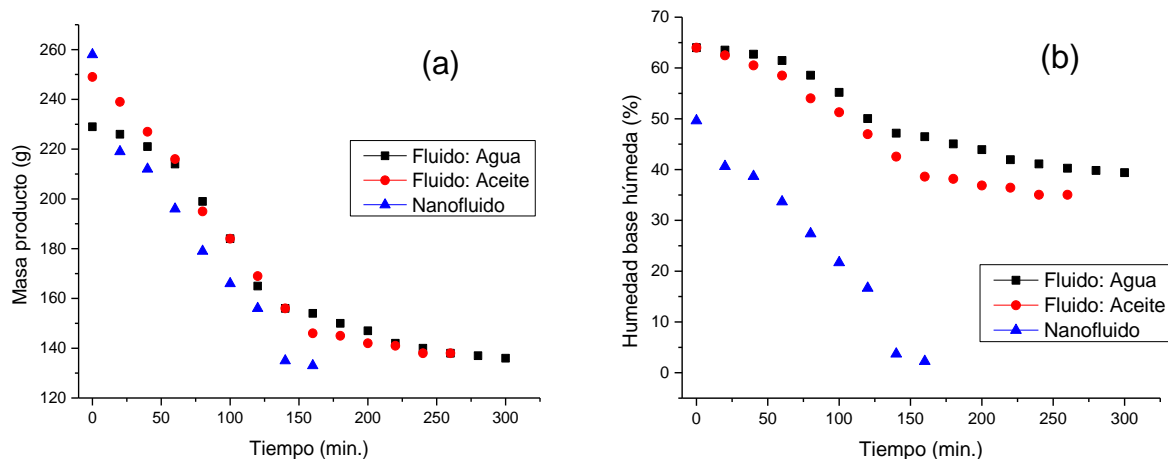


Figura 29. (a) Gráfica masa del producto vs. Tiempo. (b) Gráfica humedad base húmeda vs. Tiempo, ambos para cada tipo de fluido caloportador.

También se ha obtenido resultados que relacionan la Humedad en base seca vs. Tiempo (Figura 30(a)), que en términos generales se entiende como la cantidad de agua que tiene la rebanada de lúcumo en relación con la cantidad de materia seca. Se evidencia que en los primeros minutos del proceso -en todos los casos- la disminución es gradual y casi lineal, siendo el de mayor cinética el caso cuando el aportante calorífico es el nanofluido, se puede observar también que partir de los 140 minutos se da un punto de inflexión en donde ya no pierde masa, y pasa a una fase constante relacionado a los sólidos secos residuales de la muestra. Para los casos con fluidos caloportadores aceite y agua el comportamiento tiene una cinética menor.

La Figura 30(b) muestra el periodo de secado con comportamiento de velocidad decreciente en función al tiempo, pues en los primeros minutos del proceso de deshidratado la velocidad tiene un patrón decreciente lineal constante, esto se mantiene hasta alcanzar 160 minutos (caso nanofluido) en donde inicia un comportamiento de tipo asintótico. Lo mismo sucede para las evaluaciones con fluidos tales como aceite y agua, en todos los casos llegan a un punto de estabilidad, lo que indica que el proceso se detiene y por ende finaliza.

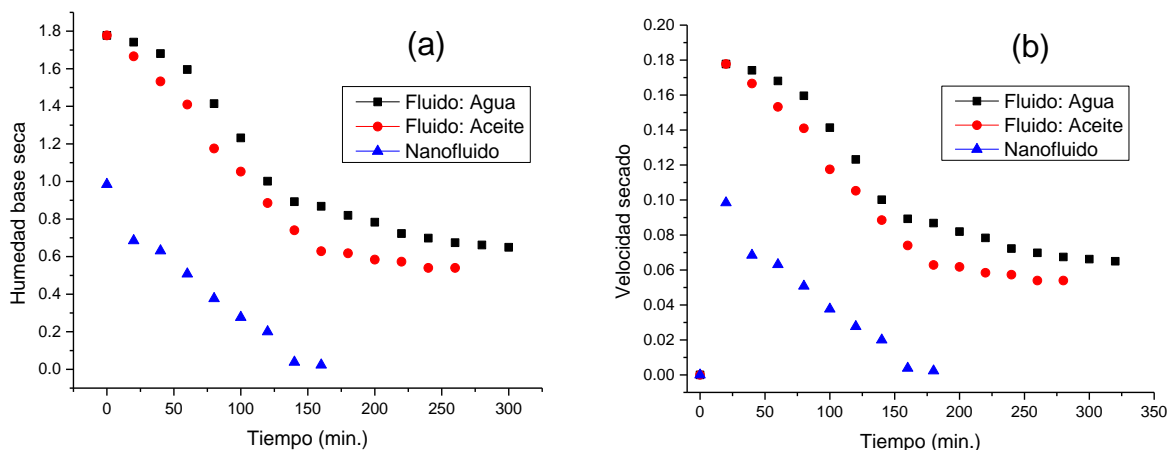


Figura 30. (a) Gráfica Humedad base seca vs. Tiempo. (b) Gráfica Velocidad de secado vs. Tiempo, ambos en función a los tres tipos de fluidos caloportadores evaluados.

Vemos en los resultados de pérdida de humedad del producto, que en ningún caso hay un proceso de recuperación de humedad, cabe resaltar que en ningún momento se abrió

la cámara de deshidratación, evitando de esta forma que los compuestos volátiles implicados con el sabor y aroma de la lúcuma se pierdan, además de considerar el factor tiempo para que estos sean recuperados por el producto. Es importante considerar que el proceso de deshidratado sea gradual, lo cual implique no perjudicar al producto.

4.3.4. Análisis fisicoquímico

El fruto de lúcuma, previo al proceso de deshidratado, se le realizó análisis fisicoquímico, con el objetivo de establecer sus parámetros iniciales, los mismos que son mostrados en la Tabla 8.

Tabla 8. Componentes iniciales del fruto de lúcuma.

| Análisis | Resultado |
|--------------------------|------------------|
| Humedad | 64% |
| Acidez valorable | 1.6 |
| Proteínas | 1.40 |
| pH | 5.38 |
| Grasas | 0.30% |
| Carbohidratos | 25 |
| Cenizas | 2.30% |
| °Brix (sólidos solubles) | 22.5 |
| Índice de madurez | 16.56 |

Para tener una mejor evidencia comparativa de nuestros resultados, se añadieron dos muestras para su análisis fisicoquímico y discusión, las muestras son fueron tituladas como ‘Mo’, el cual fue un secado expuesto directamente al sol, y la muestra ‘M4’ que es lúcuma deshidrata comercial con calidad de exportación marca: “Ecoandino – Perú” con cultivos de lúcuma provenientes de manejo 100 % orgánico sin aditivos químicos y sin azúcar adicional añadida a la muestra en polvo, la ficha técnica de esta muestra evidencia el cumplimiento del reglamento técnico para productos orgánicos y certificaciones de calidad de exportación.

La muestra titulada como 'M1' es la proveniente del funcionamiento del equipo de deshidratador solar innovado usando como fluido caloportador el agua; en el caso de la muestra 'M2' usando el aceite, y la muestra 'M3' usando nanofluido.

Cabe mencionar que todos los análisis han sido estandarizados en función a la misma masa (en polvo), con tres repeticiones por cada muestra, por ende, lo que se presenta de forma cuantificada son los promedios de los valores analizados.

En la Tabla 9, se presentan los resultados del análisis fisicoquímico. Como primer parámetro de medida es la humedad, en donde se observa que para el caso de la muestra M0 el valor final de humedad del producto fue de 27.4 %, lo que indica que la simple exposición al sol y a su vez la extracción de humedad por evaporación no es suficiente en el proceso de deshidratación del producto. Los casos de las muestras evaluadas en el sistema innovador de deshidratación solar en función al tipo de fluido caloportador evidencian una alta eficiencia para la muestra M3, en donde se usó nanofluido, esto ya era de esperarse debido a los resultados del comportamiento termodinámico presentado en el apartado (4.3.2) en donde evidencia el reducir mejor la humedad de la cámara de deshidratación, y por ende extraer el contenido de agua de la rebanada de lúcumo con mejor eficiencia.

La estructura celular de los productos orgánicos son muy sensibles a la temperatura, motivando la destrucción de la pared celular y a su vez la pérdida de proteínas (Al-Jassar et al., 2020; France et al., 2021; Salazar-Villanea et al., 2020), es así como se evidencia que los procesos con mayor exposición a la fuente calorífica (tal y como lo es el caso de la muestra M1), muestra el resultado más bajo (pérdida) de valores proteicos de la lúcumo deshidratada y a su vez un valor menor respecto a la muestra inicial (fruto fresco, Tabla 8); los valores más cercanos de proteína respecto a la muestra de fruta fresca son para los casos M2 (aceite) y M3 (nanofluido), en ambos casos el proceso de deshidratación es gradual y con menor tiempo de exposición. La muestra M4 no es posible compararlo (respecto a muestra fresca) debido a que no se contó con la muestra inicial.

Respecto a los sólidos solubles, vemos que en todos los casos hay un incremento respecto a la muestra de fruta fresca, siendo el de mayor valor la muestra M3 (influencia de nanofluido); en términos generales la temperatura provoca que diversas enzimas se degraden y pasen a convertirse en azúcares, lo cual se ve reflejado en que los valores en el incremento de °brix.

Tabla 9. Composición fisicoquímica de lúcumas deshidratadas por diversos métodos.

| Parámetros | M0 | M1 | M2 | M3 | M4 |
|--------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Humedad (%) | 27.4 | 39.38 | 35.04 | 2.26 | 8.2 |
| Proteínas | 1.27 | 0.98 | 1.4 | 1.3 | 1.5 |
| Grasas (%) | 0.8 | 0.72 | 1.15 | 1.09 | 0.9 |
| Carbohidratos | 42.1 | 60.2 | 79.01 | 54.8 | 63.7 |
| Cenizas (%) | 2.7 | 3.0 | 3.1 | 3.7 | 3.08 |
| °Brix (sólidos solubles) | 26.3 | 27.5 | 29.07 | 30.6 | 24.1 |

4.3.5. Evaluación organoléptica del producto final

Para la evaluación organoléptica se utilizó el método de evaluación sensorial, para ello se trabajó con una población de 15 panelistas previamente entrenados, y se utilizó los impares de Friedman para comparar los tratamientos y así evaluar cada atributo, es así como la evaluación fue en base a los siguientes puntajes: 1 = Malo, 3 = Regular, 5 = Bueno, 7 = Muy Bueno, y 9 = Excelente. Los resultados están enfocados a los atributos del sabor, aroma y color. Las muestras evaluadas son las mismas mencionadas en la Tabla 9 (5 evaluaciones).

El atributo sabor tuvo como resultado del valor estadístico por rangos de Friedman $T=46.87$, esto basado en el valor de la tabla de distribución chi-cuadrado con prueba de Tukey con nivel de significación del 5 % ($\alpha=0.05$) y $gl=4$, obteniéndose $X_{(0.05,4)}=9.48$; en ese sentido, como el estadístico por rangos de Friedman resulta mayor que el valor de la tabla, se rechaza la hipótesis nula, y por ende se concluye que existe suficiente evidencia estadística para aceptar que al menos uno de las muestras presenta diferente sabor, en este caso, la muestra M3 (usando nanofluido) obtuvo la mayor calificación para el atributo en mención.

Para el atributo aroma, los resultados aplicando rangos de Friedman, muestran que también existe suficiente evidencia estadística para aceptar que al menos una de las muestras presenta diferente aroma, en este caso los valores de nivel de significación y grados de libertad (gl) fueron los mismos, siendo el valor de $T = 62.40$. La muestra M3 es la que también se caracteriza por tener un mejor aroma.

Caso similar fue para el atributo color, obteniéndose un valor de $T = 47.72$, esto comparado con el valor de la tabla función de distribución chi-cuadrado (9.48), el resultado resulta mayor para concluir que una de las muestras presenta diferente color, siendo el mejor valor obtenido para la muestra M3.

CAPÍTULO 5.
CONCLUSIÓN GENERAL

CAPÍTULO 5.

CONCLUSIÓN GENERAL

Se determinó que el sistema de deshidratación solar innovado de flujo cerrado es eficiente, puesto que suma aportes caloríficos (Colector Cilíndrico Parabólico y Murto Trombe) que permiten que la transferencia de calor sea uniforme. Se encontró que el uso de nanofluido tuvo mejor comportamiento respecto a otros fluidos caloportadores usados en este trabajo, esto debido a que se optimizó el tiempo para lograr la temperatura de trabajo (50°C) en un 58.19 %, la humedad de la cámara de deshidratado en 36.36 % y la humedad final de la hojarasca de lúcuma en 94.29 %, evitando de esta forma una exposición prolongada del producto, esto se evidencia en los resultados fisicoquímicos, en donde las hojarasca obtenidas en el proceso en mención poseen una mejor característica. Asimismo, el sistema de refrigeración previsto para extraer la humedad de la cámara de deshidratación mediante el proceso de sublimación inversa – fusión logró con éxito extraer el agua contenida en el producto, evitando de esta forma abrir la cámara de deshidratación y por ende perder compuestos volátiles que le proveen al deshidratado atributo como el sabor y aroma.

El nanofluido fue elaborado a base de nanopartículas de plata (NP Ag), las cuales se desarrollaron mediante el innovador método de síntesis verde usando como reductor orgánico el extracto alcohólico del fruto de arándano, el mismo que mostró ser exitoso. Las principales características físicoquímicas de las NP Ag sintetizadas fueron revelados por espectrofotometría UV-vis, MET, MEB y DLS. La presencia de Ag elemental se determinó mediante EDX y XPS, y la estructura cristalina se confirmó mediante XRD. Un enfoque metabolómico por RMN determinó las moléculas bioactivas involucradas en el proceso de síntesis, mostrando que los derivados del ácido clorogénico, quercetina, ácido gálico, arbutina-glucósido, ácidos málico y cítrico, y algunos ácidos grasos actúan como agentes reductores y taponadores.

Los resultados de la aplicación de análisis de sensibilidad en el impacto de un desarrollo agroexportador de este fruto con valor agregado en Perú fueron óptimos.

CAPÍTULO 6.

FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN

CAPÍTULO 6.

FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN

Este trabajo de tesis doctoral, por su naturaleza abarca tres aspectos importantes de investigación, los cuáles son de vanguardia y generan excelente aporte científico y tecnológico, y en cada uno de ellos da la apertura para el desarrollo de nuevas líneas de investigación, algunas de forma individual, otras asociadas a trabajos multidisciplinarios, lo cual permitiría fortalecer con nuevos hallazgos las aplicaciones.

Sin embargo, para ello es importante también, desarrollar investigación en ciencia básica y de esa forma construir los cimientos de los que corresponde a líneas de investigación de nivel, eso implica -por ejemplo- en el campo de la nanotecnología estudiar las nuevas propiedades físicas de los materiales a partir de nanomateriales obtenidos usando nuevos métodos de síntesis, o que impliquen el manejo de nuevas geometrías, combinación de elementos metálicos, y hasta funcionalización.

En lo que concierne la tecnología de deshidratado solar, es evidente el arduo esfuerzo por diseñar tecnologías los cuáles dependan de fuentes energéticas renovables, sin embargo, en esto se abre todo un abanico de trabajos de investigación, que va desde la mejora de la eficiencia termodinámica, fuentes captadoras de calor, hasta lo que corresponde evitar la pérdida de características organolépticas (específicamente lo relacionado al tratamiento de frutas).

En ese sentido, a continuación, se presentan las líneas de investigación acorde al tema presentado.

En Desarrollo Local Sostenible:

- 1. Investigaciones tecnológicas aplicados al desarrollo local sostenible con enfoque en desarrollo económico*

En la actualidad existen diversas investigaciones sobre el desarrollo de nuevas tecnologías vinculadas a la transformación de productos, y en especial alimentos, sin embargo, hay carencia de trabajos de investigación aplicados y vinculados al desarrollo sostenible.

Las localidades de países subdesarrollados vinculados a un desarrollo agrario suelen tener dificultades los cuáles tienen un efecto directo en un pésimo desarrollo económico,

contribuyendo de esta forma a que se limiten a comercializar sus productos en mercados donde no tiene la retribución correcta, es así como, el enfoque aplicativo de estas tecnologías apropiadas a cada sector productivo generarían trabajos de investigación multidisciplinario con enfoque aplicativo a escala real para una mejora del sector.

Las investigaciones en esta temática deberían estar vinculadas a un diseño tipo motor de cuádruple eje, tales como: Participación de la sociedad, sector público, sector privado y la sociedad de conocimiento.

2. Evaluación del potencial energético renovable en función a cada sector para su aprovechamiento y desarrollo

Cada sector geográfico, depende del tipo de ubicación para consolidar diversidad de características naturales, en ese sentido, la biología ha tenido una ardua tarea para evaluar - por ejemplo- la flora y fauna de diversidad de sectores, dando información por intermedio de investigaciones con aportes de gran valor a la comunidad científica.

En esa línea, hay carencia en trabajos de investigación donde se realicen evaluaciones del potencial energético renovable por sectores, información que podría ser relevancia para aquellos investigadores que investigan el diseño de diferentes sistemas las cuáles puedan ser aplicados a la medida de cada potencial específico estudiado.

Los potenciales de mayor influencia en temas de desarrollo son el de tipo solar, eólico, mareomotriz, hidráulico y térmico.

3. Turismo social – productivo y tecnológico como motor de desarrollo local

En la actualidad el nuevo perfil del turista es el de ejercer actividades de turismo vivencial y de carácter sostenible, en ese sentido, valorizar sectores productivos mediante uso de sistemas basados en energías renovables y su efecto en el impacto del turismo vivencial sería una excelente oportunidad no tan solo de nuevos temas de investigación, sino también de proyectos de desarrollo productivo multidisciplinario.

Tecnologías emergentes

1. Nuevos métodos de síntesis verde – sostenible de nanopartículas metálicas.

La nanotecnología en los últimos años está teniendo un gran desarrollo, esto debido a la diversidad de aplicaciones que tienen, y en general debido a las excelentes propiedades que adquiere la materia a nanoescala.

Generalmente, los procedimientos aplicados a la obtención de nanomateriales están basados en la utilización de un agente precursor y su respectivo reductor y taponante, siendo la metodología de química inorgánica la más usada; sin embargo, estos procedimientos resultan ser muy contaminantes y darle al nanomaterial un elevado costo de producción.

En ese sentido, es importante que el desarrollo de la ciencia esté enfocado en reemplazar métodos nocivos por métodos más sostenibles, no siendo ajeno a ello la nanotecnología.

Ante ello, el método de síntesis verde – biosíntesis se presenta como una alternativa que abarcaría una reducción favorable de los parámetros nocivo – económico, para ello se abre todo un mundo por investigar y evaluar los procesos, manejo de tamaño, geometría, estabilidad, homogeneidad en tamaños y pureza que se tendrían que alcanzar con este método, obteniéndose de esa forma nanoestructuras de alta similitud obtenidas por los métodos químicos clásicos.

Las aplicaciones serían diversas, el cual apertura un abanico de oportunidades para su investigación.

2. Reutilización de residuos agroindustriales como fuente de metabolitos reductores como insumo para el proceso de síntesis verde de nanopartículas.

La utilización de materia orgánica en el proceso de producción de nanopartículas metálicas no debe implicar un impacto negativo en las fuentes de alimentación del ser humano.

Ante ello, una excelente línea de investigación es la de obtener los metabolitos reductores a partir de residuos agroindustriales producto de los procesos transformativos de diversidad de frutas y hortalizas, y de esa forma generar sinergia entre procesos productivos – nanotecnología, ambos vinculados dentro de una economía circular, dando de esa forma un potencial valor agregado a los residuos.

La síntesis de nanopartículas metálicas dependerá del tipo de material a obtener y por ende de un tipo de agente reductor específico.

3. *Evaluación metabolómica del mecanismo de reducción en la formación de nanopartículas metálicas*

La materia orgánica, específicamente los provenientes de residuos agroindustriales poseen diversidad de metabolitos, no siendo específicamente todos los que están implicados en un proceso de síntesis de nanopartículas metálicas.

En ese sentido, es importante evaluar el mecanismo de reducción del agente precursor en base a los grupos orgánicos funcionales implicados en ese proceso, para ello un excelente aporte a la comunidad científica no tan solo es el sintetizar material nanoparticulado, sino de también evaluar con alta precisión los agentes orgánicos que dan un aporte elevado en el proceso de formación, con el objetivo de optimizar la producción y evitar reacciones incompletas.

Técnicas como la resonancia magnética nuclear, cromatografía de gases/ espectrometría de masas cuadrupolo (GC-qMS), Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), se presentan como alternativas para evaluar lo antes mencionado.

4. *Evaluación de la mejora de la eficiencia en producción de nanopartículas metálicas*

Los resultados obtenidos de la evaluación metabolómica de los extractos orgánicos señalados en el punto anterior pueden ser una potencial alternativa para, mediante otros métodos extraer porciones de los metabolitos reductores. Ejemplo de ello es la cromatografía de columna o de gases y tener el concentrado del agente reductor orgánico y de esa forma tener un mejor control en el proceso de síntesis verde.

Al margen de lo descrito, el sintetizar nanopartículas apertura una nueva línea para controlar la eficiencia del proceso de síntesis, parámetros como la temperatura, tipo de homogenización de la solución, concentraciones molares y su relación de proporcionalidad entre precursor – reductor, variación del pH, aplicación de surfactantes, entre otros, se presentan como variables en un proceso de síntesis, los cuáles pueden ser debidamente

controlados y posteriormente caracterizados para de esa forma evaluar la optimización de la producción de material nanoestructurado.

5. *Síntesis verde de nanopartículas de cobre (NP Cu) y hierro (NP Fe), y sus aplicaciones en nanofluidos*

La evaluación de la aplicación de otros tipos de nanopartículas metálicas, tales como, las de cobre, óxido de cobre, hierro y óxido de hierro pueden tener también muy buen comportamiento como nanofluido, y más aún si estas se obtienen por un método de síntesis verde.

En ese sentido, se considera importante abrir una línea de investigación vinculado a su evaluación dentro de procesos termodinámicos.

Otras potenciales alternativas de evaluación es aplicar las nanopartículas metálicas en sistemas de refrigeración.

Mejora de la eficiencia termodinámica

1. *Evaluación termodinámica de nanofluidos*

La evaluación del comportamiento de los nanofluidos no tan solo puede ser en casos reales aplicados, sino también estudiarlos e investigarlos aplicando nanociencia, en donde el modelamiento computacional se presenta como una potencial alternativa para analizar los procesos físicos como la evaluación de la conductividad térmica, sus cambios de fase, entre otros.

La eficiencia termodinámica también sería ideal evaluarlo desde la perspectiva de nanocompuestos, en donde los efectos de entalpía en los cambios de fase son importantes estudiarlos.

2. *Análisis hidrodinámico del flujo de nanofluidos*

La aplicación de los nanofluidos está íntimamente ligada a que dependan de sus características tales como densidad, viscosidad, peso específico, entre otros, el cual pueden tener repercusión en el comportamiento hidrodinámico e inclusive termodinámico, para ello sería interesante evaluar la estabilidad hidrodinámica basado en la teoría de la estabilidad lineal, y además de un estudio para el cálculo del número de Reynolds del nanofluido.

3. *Evaluación de la mejora de la eficiencia del fluido refrigerante aplicando nanotecnología*

Los nanofluidos poseen propiedades mejoradas de transferencia de calor, ante ello se sugiere la evaluación del rendimiento de la transferencia de calor y su relación con conductividad térmica, densidad, y transferencia de calor, por ser propiedades termofísicas importantes en un nanofluido.

Este análisis, es importante para evaluar aplicaciones como refrigerante, o mejorar la eficiencia a partir de los refrigerantes ya existentes.

4. *Sistema de refrigeración solar aplicado al deshidratado de alimentos*

En la revisión de la literatura, se encuentra diversidad de modelos o diseños de secadores y/o deshidratadores solares, sin embargo, como lo comenté en el desarrollo de esta tesis, no consideran la forma como evitar la pérdida de compuestos (generalmente volátiles) que le brindan al producto características organolépticas que se deben de evitar perder y así tener un producto de calidad.

En ese sentido, la importancia de incorporar un sistema de flujo cerrado, pero evaluar la forma como retirar la humedad del producto, es así como el sistema de refrigeración se presenta como una alternativa, que puede seguirse investigando, y de esta forma optimizar los procesos.

Pretratamiento aplicado al producto a deshidratar

En la tecnología de los alimentos se viene aplicando pretratamientos como el uso del ultrasonido para acelerar el proceso de secado / deshidratado, esto se presenta como una alternativa complementaria a lo que este trabajo de tesis presenta.

En ese sentido, se puede evaluar la influencia de los pretratamientos por ultrasonido previo al ingreso del producto a la cámara de deshidratación solar.

Dentro de esto, existen diversidad de variables los cuáles pueden depender del tipo de producto, tales como el tipo de solvente usando en el pretratamiento, influencia del tiempo de exposición del producto al ultrasonido, influencia de la intensidad de la frecuencia ultrasónica, características físicas de la hojarasca, entre otros.

Este proceso, puede mejorar los tiempos y muy posiblemente aumentar el espectro de deshidratado de otro tipo de frutas, evitando de esa forma el no perder las propiedades organolépticas, como factor fundamental para presentar un producto de calidad en mercados internacionales.

Aplicar este tipo de pretratamiento previo al ingreso del producto al sistema de deshidratado solar presentado en esta tesis, puede tener resultados vinculados a la disminución del tiempo de procesamiento.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Adriana, G., Jaime, A., & Lorena, L. (2007). La medición de la absorción de luz de soluciones químicas, una práctica social de ingenieros bioquímicos. *Acta Latinoamericana de Matemática Educativa*, 20. <http://funes.uniandes.edu.co/5370/1/GaliciaLamedicionALME2007.pdf>
- Akbarzadeh, S., & Valipour, M. S. (2018). Heat transfer enhancement in parabolic trough collectors: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 92, 198–218. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2018.04.093>
- Al-Jassar, S. A., Mikajiri, S., & Roos, Y. H. (2020). Rehydration of whey protein isolate: Effect of temperature, water activity, and storage time. *LWT*, 133, 110099. <https://doi.org/10.1016/J.LWT.2020.110099>
- Albuquerque, F. (2004). *El enfoque del desarrollo económico local* (Organización Internación del Trabajo (ed.); Vol. 1). OIT. <http://www.ilo.org/public/spanish/region/ampro/buenosaires>
- Alcaniz Moscardo, M. (2008). El desarrollo local en el contexto de la globalización. *Convergencia*, 15(47), 285–315. http://www.scielo.org.mx/scielo.php?pid=S1405-14352008000200011&script=sci_abstract&tlng=en
- Alonso Gloria Juárez. (2013). Revisión del concepto de desarrollo local desde una perspectiva territorial - Dialnet. *Revista Labor Interdisciplinaria de Desarrollo Regional*, 23, 9–28. <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=4959019>
- Álvarez Huamaní, Z., Bravo Cárdenas, L. E., & Tagami Oshita, R. (2006). Plan de negocios para la industrialización y exportación de lúcuma de seda. *Journal of Economics Finance and Administrative Studies* (22180648) Vol. 11 Issue 21 (2006). <https://repositorio.esan.edu.pe//handle/20.500.12640/1983>
- Amable Aguilera, V. L. V., Ramirez Ramon, D. F., & Sotelo Morales, L. M. (2015). Exportación de complemento alimenticio sobre la base de maca y lúcuma al estado de Dakota del Norte-Estados Unidos [Universidad Tecnológica del Perú]. In *Universidad Tecnológica del Perú*. <http://repositorio.utp.edu.pe/handle/20.500.12867/281>
- Arballo, J. R., Campañone, L. A., & Mascheroni, R. H. (2019). Study of microwave drying of vegetables by numerical modeling. Influence of dielectric properties and operating conditions. *Food Science and Technology Research*, 24(5), 811–816. <https://doi.org/10.3136/FSTR.24.811>
- Asmat-Campos, D., Abreu, A. C., Romero-Cano, M. S., Urquiaga-Zavaleta, J., Contreras-Cáceres, R., Delfín-Narciso, D., Juárez-Cortijo, L., Nazario-Naveda, R., Rengifo-Penadillos, R., & Fernández, I. (2020). Unraveling the Active Biomolecules Responsible for the Sustainable Synthesis of Nanoscale Silver Particles through Nuclear Magnetic Resonance Metabolomics. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, [acssuschemeng.0c06903](https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c06903). <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c06903>
- Asociación de Gremios Productores Agrarios del Perú. (2017, September 22). *Exportaciones de lúcuma crecieron en valor 23.34% durante enero-agosto del presente año | AGAP*.

- Exportaciones de Lúcumá Crecieron En Valor 23.34% Durante Enero-Agosto Del Presente Año. <https://agapperu.org/exportaciones-lucuma-crecieron-valor-23-34-enero-agosto-del-presente-ano/>
- Barbosa, E. G., Martins, M. A., Viana de Araujo, M. E., Renato, N. dos S., Zolnier, S., Pereira, E. G., & de Oliveira Resende, M. (2020). Experimental evaluation of a stationary parabolic trough solar collector: Influence of the concentrator and heat transfer fluid. *Journal of Cleaner Production*, 276, 124174. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2020.124174>
- Barreiro Cavestany, F. (2000). *Desarrollo desde el territorio. A Propósito del desarrollo económico local* (CEPAL (ed.); 1st ed., Vol. 1). CEPAL. <http://biblioteca.municipios.unq.edu.ar/modules/mislibros/archivos/Barreiro.pdf>
- Baruwati, B., Polshettiwar, V., & Varma, R. S. (2009). Glutathione promoted expeditious green synthesis of silver nanoparticles in water using microwaves. *Green Chemistry*, 11(7), 926–930. <https://doi.org/10.1039/B902184A>
- Baruwati, B., & Varma, R. S. (2009). High Value Products from Waste: Grape Pomace Extract—A Three-in-One Package for the Synthesis of Metal Nanoparticles. *ChemSusChem*, 2(11), 1041–1044. <https://doi.org/10.1002/CSSC.200900220>
- Bassey, E. J., Cheng, J. H., & Sun, D. W. (2021). Novel nonthermal and thermal pretreatments for enhancing drying performance and improving quality of fruits and vegetables. *Trends in Food Science & Technology*, 112, 137–148. <https://doi.org/10.1016/J.TIFS.2021.03.045>
- Belén, M., & Costamagna, P. (2015). *El pensamiento de Francisco Alburquerque en torno al enfoque del Desarrollo Territorial* (Universidad Técnica Nacional (ed.); 1st ed., Vol. 1). www.web.frra.utn.edu.ar/web/
- Benoit, H., Spreafico, L., Gauthier, D., & Flamant, G. (2016). Review of heat transfer fluids in tube-receivers used in concentrating solar thermal systems: Properties and heat transfer coefficients. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 55, 298–315. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2015.10.059>
- Bhattacharya, S., Pennock, S., Robertson, B., Hanif, S., Alam, M. J. E., Bhatnagar, D., Preziuso, D., & O'Neil, R. (2021). Timing value of marine renewable energy resources for potential grid applications. *Applied Energy*, 299, 117281. <https://doi.org/10.1016/J.APENERGY.2021.117281>
- Bindu, M. V., & Joselin Herbert, G. M. (2021). A review on application of nanomaterials in heat transfer fluid for parabolic trough concentrator. *Materials Today: Proceedings*. <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2021.01.957>
- Boisier, S. (2000). El desarrollo territorial a partir de la construcción de capital sinérgico. *Revista Brasileira de Estudos Urbanos e Regionais*, 2, 39–39. <https://doi.org/10.22296/2317-1529.2000N2P39>
- Boisier, S. (2005). ¿Hay espacio para el desarrollo local en la globalización? *Revista de La CEPAL*, 1, 47–62. <https://repositorio.cepal.org/handle/11362/11068>
- Campos, D., Chirinos, R., Gálvez Ranilla, L., & Pedreschi, R. (2018). Bioactive Potential of Andean

- Fruits, Seeds, and Tubers. *Advances in Food and Nutrition Research*, 84, 287–343. <https://doi.org/10.1016/BS.AFNR.2017.12.005>
- Capitani, D., Sobolev, A. P., Delfini, M., Vista, S., Antiochia, R., Proietti, N., Bubici, S., Ferrante, G., Carradori, S., Salvador, F. R. De, & Mannina, L. (2014). NMR methodologies in the analysis of blueberries. *ELECTROPHORESIS*, 35(11), 1615–1626. <https://doi.org/10.1002/elps.201300629>
- Carlos Campos Leyton. (2018). *Efecto de distintos nanofluidos en la absorción de radiación solar* [Universidad de Chile]. <http://repositorio.uchile.cl/bitstream/handle/2250/151584/Efecto-de-distintos-nanofluidos-en-la-absorcion-de-radiacion-solar.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Cerna Aucasime, D. G. (2018). Investigación comercial para la exportación de lúcuma liofilizada en polvo a las microempresas procesadoras de alimentos y bebidas de Reino Unido [Universidad de San Martín de Porres]. In *Universidad de San Martín de Porres – USMP*. <https://repositorio.usmp.edu.pe/handle/20.500.12727/3428>
- Che Lah, N. A. (2021). Late transition metal nanocomplexes: Applications for renewable energy conversion and storage. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 145, 111103. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2021.111103>
- Chen, X., Xiao, J., Yuan, J., Xiao, Z., & Gang, W. (2021). Application and performance analysis of 100% renewable energy systems serving low-density communities. *Renewable Energy*, 176, 433–446. <https://doi.org/10.1016/J.RENENE.2021.05.117>
- Cole, W. J., Greer, D., Denholm, P., Frazier, A. W., Machen, S., Mai, T., Vincent, N., & Baldwin, S. F. (2021). Quantifying the challenge of reaching a 100% renewable energy power system for the United States. *Joule*. <https://doi.org/10.1016/J.JOULE.2021.05.011>
- Cordova Lozano, E., Meza Quispe, M. S., Navarrete Díaz, E. E. J., Tito Quispe, R. M., & Valentin Callan, N. (2021). Emprendimiento y crecimiento económico en el Perú durante el 2008 al 2019 [Universidad San Ignacio de Loyola]. In *Universidad San Ignacio de Loyola*. <http://repositorio.usil.edu.pe/handle/USIL/11476>
- Daghigh, R., & Zandi, P. (2021). An air and water heating system based on solar gas combined with nanofluids and phase change materials. *Journal of Cleaner Production*, 311, 127751. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2021.127751>
- Delgado, G. T. C., Morales, N. X. C., Gómez, K. Y. V., & Tamashiro, W. M. da S. C. (2021). Antioxidant, Antiproliferative, and Immunomodulatory Activities in Peruvian Fruits. <https://doi.org/10.1080/87559129.2021.1902345>. <https://doi.org/10.1080/87559129.2021.1902345>
- Devan, P. K., Bibin, C., Asburris Shabrin, I., Gokulnath, R., & Karthick, D. (2020). Solar drying of fruits – A comprehensive review. *Materials Today: Proceedings*, 33, 253–260. <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2020.04.041>
- Devi, T. B., Ahmaruzzaman, M., & Begum, S. (2016). A rapid, facile and green synthesis of Ag@AgCl nanoparticles for the effective reduction of 2,4-dinitrophenyl hydrazine. *New Journal of Chemistry*, 40(2), 1497–1506. <https://doi.org/10.1039/c5nj02367j>

- Dong, X. Y., Gao, Z. W., Yang, K. F., Zhang, W. Q., & Xu, L. W. (2015). Nanosilver as a new generation of silver catalysts in organic transformations for efficient synthesis of fine chemicals. In *Catalysis Science and Technology* (Vol. 5, Issue 5, pp. 2554–2574). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/c5cy00285k>
- El Inti. (2021, July 2). *EL INTI - Tu Tienda peruana*. Tienda Peruana. <https://www.tienda-peruana.com/>
- Espinoza S, J. (2016). Innovación en el deshidratado solar. *Ingeniare. Revista Chilena de Ingeniería*, 24(Especial), 72–80. <https://doi.org/10.4067/S0718-33052016000500010>
- FAO. (2009). *Agro-industries for development* (C. Da Silva, D. Baker, A. W. Shepherd, & C. Jenane (eds.); Vol. 1). CAB International. <http://www.fao.org/3/i0157e/i0157e.pdf>
- France, T. C., Kelly, A. L., Crowley, S. V., & O'Mahony, J. A. (2021). The effects of temperature and transmembrane pressure on protein, calcium and plasmin partitioning during microfiltration of skim milk. *International Dairy Journal*, 114, 104930. <https://doi.org/10.1016/J.IDAIRYJ.2020.104930>
- Fung, D. Y. C. (2009). Food Spoilage, Preservation and Quality Control. *Encyclopedia of Microbiology*, 54–79. <https://doi.org/10.1016/B978-012373944-5.00122-X>
- Gatto, A., & Drago, C. (2021). When renewable energy, empowerment, and entrepreneurship connect: Measuring energy policy effectiveness in 230 countries. *Energy Research & Social Science*, 78, 101977. <https://doi.org/10.1016/J.ERSS.2021.101977>
- Gilbertson, L. M., Zimmerman, J. B., Plata, D. L., Hutchison, J. E., & Anastas, P. T. (2015). Designing nanomaterials to maximize performance and minimize undesirable implications guided by the Principles of Green Chemistry. *Chemical Society Reviews*, 44(16), 5758–5777. <https://doi.org/10.1039/c4cs00445k>
- Guerrero-Castillo, P., Reyes, S., Acha, O., Sepulveda, B., & Areche, C. (2021). Agro-industrial waste seeds from Peruvian *Pouteria lucuma* as new source of phytosterols. *LWT*, 144, 111259. <https://doi.org/10.1016/J.LWT.2021.111259>
- Hazra, S. K., Salauddin, M., Sarkar, T., Roy, A., & Chakraborty, R. (2019). Effect of freeze drying on anti-oxidant properties of bael fruit (Agle marmelos). *Biotechnology and Biological Sciences-Proceedings of the 3rd International Conference of Biotechnology and Biological Sciences, BIOSPECTRUM 2019*, 426–430. <https://doi.org/10.1201/9781003001614-71>
- Hebbalalu, D., Lalley, J., Nadagouda, M. N., & Varma, R. S. (2013). Greener Techniques for the Synthesis of Silver Nanoparticles Using Plant Extracts, Enzymes, Bacteria, Biodegradable Polymers, and Microwaves. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 1(7), 703–712. <https://doi.org/10.1021/SC4000362>
- Hernández-Pinero, J. L., Terrón-Rebolledo, M., Foroughbakhch, R., Moreno-Limón, S., Melendrez, M. F., Solís-Pomar, F., & Pérez-Tijerina, E. (2016). Effect of heating rate and plant species on the size and uniformity of silver nanoparticles synthesized using aromatic plant extracts. *Applied Nanoscience (Switzerland)*, 6(8), 1183–1190. <https://doi.org/10.1007/s13204-016-0532-0>

- Huaman Retamozo, J. C., & Meza Espinoza, M. N. (2021). Estudio del ingreso corriente, producto bruto interno, ahorro, importaciones y exportaciones en el Perú durante el período 2000 – 2019 [Universidad Nacional Daniel Alcides Carrión.]. In *Universidad Nacional Daniel Alcides Carrión*. <http://repositorio.undac.edu.pe/handle/undac/2203>
- Huang, W. Y., Zhang, H. C., Liu, W. X., & Li, C. Y. (2012). Survey of antioxidant capacity and phenolic composition of blueberry, blackberry, and strawberry in Nanjing. In *Journal of Zhejiang University: Science B* (Vol. 13, Issue 2, pp. 94–102). <https://doi.org/10.1631/jzus.B1100137>
- IM, C., I, P., K, S.-H., M, T., & G, R. (2016). Plant-Mediated Synthesis of Silver Nanoparticles: Their Characteristic Properties and Therapeutic Applications. *Nanoscale Research Letters*, *11*(1), 1–14. <https://doi.org/10.1186/S11671-016-1257-4>
- Ingram, V., Rijn, F. Van, Waarts, Y., & Gilhuis, H. (2018). The Impacts of Cocoa Sustainability Initiatives in West Africa. *Sustainability* 2018, Vol. 10, Page 4249, *10*(11), 4249. <https://doi.org/10.3390/SU10114249>
- Instituto Nacional de Estadística e Informática (INEI). (2015). *Perú: Anuario de Estadísticas Ambientales* 2015. https://www.inei.gob.pe/media/MenuRecursivo/publicaciones_digitales/Est/Lib1342/libro.pdf
- Ioppolo, G., Saija, G., & Salomone, R. (2013). From coastal management to environmental management: The sustainable eco-tourism program for the mid-western coast of Sardinia (Italy). *Land Use Policy*, *31*, 460–471. <https://doi.org/10.1016/J.LANDUSEPOL.2012.08.010>
- Janjai, S., & Bala, B. K. (2011). Solar Drying Technology. *Food Engineering Reviews* 2011 *4:1*, *4*(1), 16–54. <https://doi.org/10.1007/S12393-011-9044-6>
- Jasmine Chong, J. X. (2018). MetaboAnalystR: an R package for flexible and reproducible analysis of metabolomics data. *Bioinformatics*, *34*(24), 4313–4314. <https://doi.org/10.1093/BIOINFORMATICS>
- JOSE CARLOS GAMARRA CASTRO Asesor, R., & Humberto Cisneros Zevallos Lima -Perú, F. (2019). *EFEECTO DE LA TEMPERATURA DE SECADO Y LAS CONDICIONES DE ALMACENAMIENTO SOBRE LA CALIDAD ORGANOLÉPTICA DE LA HARINA DE LÚCUMA (Pouteria lucuma) TIPO SEDA Tesis para optar el Título Profesional de Ingeniero Agroindustrial y Agronegocios*.
- Juan Sánchez Lara. (2012). *Diseño de colectores solares de placa plana por efecto termosifón*. Centro de Investigación en Materiales Avanzados.
- Khan, K., Tareen, A. K., Iqbal, M., Shi, Z., Zhang, H., & Guo, Z. (2021). Novel emerging graphdiyne based two dimensional materials: Synthesis, properties and renewable energy applications. *Nano Today*, *39*, 101207. <https://doi.org/10.1016/J.NANTOD.2021.101207>
- Kim, D. Y., Saratale, R. G., Shinde, S., Syed, A., Ameen, F., & Ghodake, G. (2016). Green synthesis of silver nanoparticles using Laminaria japonica extract: Characterization and seedling growth assessment. *Journal of Cleaner Production*, *172*, 2910–2918.

<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.11.123>

- Kondonassis, A. J., Malliaris, A. G., & Okediji, T. O. (2016). Swings of the Pendulum: A Review of Theory and Practice in Development Economics: *Http://Dx.Doi.Org/10.1177/056943450004400103*, 44(1), 17–23. <https://doi.org/10.1177/056943450004400103>
- Körner, P., Jung, D., & Kruse, A. (2019). Influence of the pH Value on the Hydrothermal Degradation of Fructose. *ChemistryOpen*, 8(8), 1121–1132. <https://doi.org/10.1002/open.201900225>
- Kou, J., & Varma, R. S. (2012a). Beet juice utilization: Expeditious green synthesis of noble metal nanoparticles (Ag, Au, Pt, and Pd) using microwaves. *RSC Advances*, 2(27), 10283–10290. <https://doi.org/10.1039/C2RA21908E>
- Kou, J., & Varma, R. S. (2012b). Beet Juice-Induced Green Fabrication of Plasmonic AgCl/Ag Nanoparticles. *ChemSusChem*, 5(12), 2435–2441. <https://doi.org/10.1002/CSSC.201200477>
- Kumar-Krishnan, S., Prokhorov, E., Hernández-Iturriaga, M., Mota-Morales, J. D., Vázquez-Lepe, M., Kovalenko, Y., Sanchez, I. C., & Luna-Bárcenas, G. (2015). Chitosan/silver nanocomposites: Synergistic antibacterial action of silver nanoparticles and silver ions. *European Polymer Journal*, 67, 242–251. <https://doi.org/10.1016/J.EURPOLYMJ.2015.03.066>
- Kundu, S., & Liang, H. (2008). Photochemical Synthesis of Electrically Conductive CdS Nanowires on DNA Scaffolds. *Advanced Materials*, 20(4), 826–831. <https://doi.org/10.1002/ADMA.200702162>
- Labuza, T. P. (1975). Sorption Phenomena in Foods: Theoretical and Practical Aspects. *Theory, Determination and Control of Physical Properties of Food Materials*, 197–219. https://doi.org/10.1007/978-94-010-1731-2_11
- Li, Shasha. (2013). Research on the Vegetable Trade Current Situation and Its Trade Competitiveness in China. *IFIP Advances in Information and Communication Technology*, 420, 414–422. https://doi.org/10.1007/978-3-642-54341-8_43
- Li, Shikuo, Shen, Y., Xie, A., Yu, X., Qiu, L., Zhang, L., & Zhang, Q. (2007). Green synthesis of silver nanoparticles using Capsicum annum L. extract. *Green Chemistry*, 9(8), 852–858. <https://doi.org/10.1039/B615357G>
- Liu, J., Chen, X., Yang, H., & Shan, K. (2021). Hybrid renewable energy applications in zero-energy buildings and communities integrating battery and hydrogen vehicle storage. *Applied Energy*, 290, 116733. <https://doi.org/10.1016/J.APENERGY.2021.116733>
- Liu, P., Lindstedt, A., Markkinen, N., Sinkkonen, J., Suomela, J. P., & Yang, B. (2014). Characterization of metabolite profiles of leaves of bilberry (*Vaccinium myrtillus* L.) and lingonberry (*Vaccinium vitis-idaea* L.). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 62(49), 12015–12026. <https://doi.org/10.1021/jf503521m>
- Louka, N., & Allaf, K. (2002). New Process for Texturizing Partially Dehydrated Biological Products Using Controlled Sudden Decompression to the Vacuum: Application on Potatoes.

Journal of Food Science, 67(8), 3033–3038. <https://doi.org/10.1111/J.1365-2621.2002.TB08855.X>

- Madhuri Mandal, †, Subrata Kundu, †, Tapan K. Sau, ‡, S. M. Yusuf, § and, & Tarasankar Pal*, †. (2003). Synthesis and Characterization of Superparamagnetic Ni–Pt Nanoalloy. *Chemistry of Materials*, 15(19), 3710–3715. <https://doi.org/10.1021/CM030246D>
- Malec, M., Morawski, M., & Niezgoda-Żelasko, B. (2021). Heat and mass transfer in a honey dehydrator with closed air circulation. *Food and Bioproducts Processing*, 125, 113–125. <https://doi.org/10.1016/J.FBP.2020.10.017>
- Mamoon, D., & Ahsan, M. R. (2017). Short Term versus Long Term Economic Planning in Pakistan: The Dilemma. *Journal of Economics Library*, 4(1), 30–40. <https://doi.org/10.1453/JEL.V4I1.1158>
- Méndez, R. (2006). Del distrito industrial al desarrollo territorial. *Desenvolvimento Em Questão*, 4(7), 9–46. <https://www.redalyc.org/pdf/752/75240702.pdf>
- Mohammed, S., Edna, M., & Siraj, K. (2020). The effect of traditional and improved solar drying methods on the sensory quality and nutritional composition of fruits: A case of mangoes and pineapples. *Heliyon*, 6(6), e04163. <https://doi.org/10.1016/J.HELIYON.2020.E04163>
- Motevali, A., & Tabatabae Kolor, R. (2017). A comparison between pollutants and greenhouse gas emissions from operation of different dryers based on energy consumption of power plants. *Journal of Cleaner Production*, 154, 445–461. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2017.03.219>
- Moulton, M. C., Braydich-Stolle, L. K., Nadagouda, M. N., Kunzelman, S., Hussain, S. M., & Varma, R. S. (2010). Synthesis, characterization and biocompatibility of “green” synthesized silver nanoparticles using tea polyphenols. *Nanoscale*, 2(5), 763–770. <https://doi.org/10.1039/C0NR00046A>
- Nadagouda, M. N., Iyanna, N., Lalley, J., Han, C., Dionysiou, D. D., & Varma, R. S. (2014). Synthesis of silver and gold nanoparticles using antioxidants from blackberry, blueberry, pomegranate, and turmeric extracts. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2(7), 1717–1723. <https://doi.org/10.1021/sc500237k>
- Nadagouda, M. N., & Varma, R. S. (2006). Green and controlled synthesis of gold and platinum nanomaterials using vitamin B2: density-assisted self-assembly of nanospheres, wires and rods. *Green Chemistry*, 8(6), 516–518. <https://doi.org/10.1039/B601271J>
- Nadagouda, M. N., & Varma, R. S. (2008). Green synthesis of silver and palladium nanoparticles at room temperature using coffee and tea extract. *Green Chemistry*, 10(8), 859–862. <https://doi.org/10.1039/B804703K>
- Naturitas Empresa. (2021, July). *Naturitas tu tienda natural de confianza: Parafarmacia, Cosmética Natural y Dietética*. Tienda de Ventas Productos Naturales. <https://www.naturitas.es/>
- Navarrete Carranza, J. J., & Odar Arroyo, C. J. N. (2015). Efecto de la cantidad de pulpa fresca y la temperatura del aire de secado en la obtención de harina de lúcuma (*poutería obovata*) [Universidad Nacional Pedro Ruiz Gallo]. In *Universidad Nacional Pedro Ruiz Gallo*.

<http://repositorio.unprg.edu.pe/handle/20.500.12893/134>

- Ortiz-Rodríguez, N. M., García-Valladares, O., Pilatowsky-Figueroa, I., & Menchaca-Valdez, A. C. (2020). Solar-LP gas hybrid plant for dehydration of food. *Applied Thermal Engineering*, *177*, 115496. <https://doi.org/10.1016/J.APPLTHERMALENG.2020.115496>
- Otsuka, K., & Ali, M. (2020). Strategy for the development of agro-based clusters. *World Development Perspectives*, *20*, 100257. <https://doi.org/10.1016/J.WDP.2020.100257>
- P.J. Fellows. (2017). *Food Processing Technology*. <https://www.sciencedirect.com/book/9780081019078/food-processing-technology>
- Park, J. J., Hwang, S. J., Kang, Y. S., Jung, J., Park, S., Hong, J. E., Park, Y., & Lee, H. J. (2019). Synthesis of arbutin–gold nanoparticle complexes and their enhanced performance for whitening. *Archives of Pharmacal Research*, *42*(11), 977–989. <https://doi.org/10.1007/s12272-019-01164-7>
- Patete, J. M., Peng, X., Koenigsmann, C., Xu, Y., Karn, B., & Wong, S. S. (2011). Viable methodologies for the synthesis of high-quality nanostructures. *Green Chemistry*, *13*(3), 482–519. <https://doi.org/10.1039/c0gc00516a>
- Philip, D. (2010). Green synthesis of gold and silver nanoparticles using *Hibiscus rosa sinensis*. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, *42*(5), 1417–1424. <https://doi.org/10.1016/J.PHYSE.2009.11.081>
- PNUD. (2010). *Informe sobre Desarrollo Humano Perú 2009*. <http://hdr.undp.org/sites/default/files/idh2009-peru-vol1-2.pdf>
- Pozorski, S. G. (2010). Prehistoric diet and subsistence of the Moche Valley, Peru. <Http://Dx.Doi.Org/10.1080/00438243.1979.9979759>, *11*(2), 163–184. <https://doi.org/10.1080/00438243.1979.9979759>
- Qi, Y., Song, B., & Qi, Y. (2016). The roles of formic acid and levulinic acid on the formation and growth of carbonaceous spheres by hydrothermal carbonization. *RSC Advances*, *6*(104), 102428–102435. <https://doi.org/10.1039/c6ra21312j>
- Quezada, U. R. Q. (2021). Agronegocios y sus potencialidades productivas rumbo al bicentenario. *PURIQ*, *3*(3), 585–597. <https://doi.org/10.37073/PURIQ.3.3.201>
- Rafique, M., Sadaf, I., Rafique, M. S., & Tahir, M. B. (2016). A review on green synthesis of silver nanoparticles and their applications. <Http://Dx.Doi.Org/10.1080/21691401.2016.1241792>, *45*(7), 1272–1291. <https://doi.org/10.1080/21691401.2016.1241792>
- Rafique, M., Sadaf, I., Rafique, M. S., & Tahir, M. B. (2017). A review on green synthesis of silver nanoparticles and their applications. *Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology*, *45*(7), 1272–1291. <https://doi.org/10.1080/21691401.2016.1241792>
- Recasens, X., Alfranca, O., & Maldonado, L. (2016). The adaptation of urban farms to cities: The case of the Alella wine region within the Barcelona Metropolitan Region. *Land Use Policy*, *56*, 158–168. <https://doi.org/10.1016/J.LANDUSEPOL.2016.04.023>

- Ren, Y., & Ogura, H. (2021). Performance evaluation of off-grid solar chemical heat pump for cooling/heating. *Solar Energy*, 224, 1247–1259. <https://doi.org/10.1016/J.SOLENER.2021.06.046>
- Rodríguez-Ramírez, J., Méndez-Lagunas, L. L., López-Ortiz, A., Muñiz-Becera, S., & Nair, K. (2021). Solar drying of strawberry using polycarbonate with UV protection and polyethylene covers: Influence on anthocyanin and total phenolic content. *Solar Energy*, 221, 120–130. <https://doi.org/10.1016/J.SOLENER.2021.04.025>
- Roratto, T. B., Monteiro, R. L., Carciofi, B. A. M., & Laurindo, J. B. (2021). An innovative hybrid-solar-vacuum dryer to produce high-quality dried fruits and vegetables. *LWT*, 140, 110777. <https://doi.org/10.1016/J.LWT.2020.110777>
- Roy, A., Bulut, O., Some, S., Mandal, A. K., & Yilmaz, M. D. (2019). Green synthesis of silver nanoparticles: Biomolecule-nanoparticle organizations targeting antimicrobial activity. In *RSC Advances* (Vol. 9, Issue 5, pp. 2673–2702). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/c8ra08982e>
- Sagara, Y. (2001). Advances in Transport Phenomena during Freeze-Drying of Food Materials: Fundamentals and Applications. *Food Science and Technology Research*, 7(3), 183–190. <https://doi.org/10.3136/FSTR.7.183>
- Salazar-Villanea, S., Bruininx, E. M. A. M., Butré, C. I., & van der Poel, A. F. B. (2020). Processing temperature and sugar type affect the rate and the extent of proteolysis of a model soy protein isolate system. *Animal Feed Science and Technology*, 269, 114680. <https://doi.org/10.1016/J.ANIFEEDSCI.2020.114680>
- Salazar Gonzáles, M., & Van der Heyden, D. (2004). *Fortalecimiento de capacidades de actores/as locales para analizar cadenas productivas y construir propuestas concertadas de intervención* (V. Paz Guillén (ed.); 1st ed., Vol. 1). VPG. <https://cenida.una.edu.ni/relectronicos/REE50S161.pdf>
- Sampford, C. (2002). Environmental governance for biodiversity. *Environmental Science & Policy*, 5(1), 79–90. [https://doi.org/10.1016/S1462-9011\(02\)00027-8](https://doi.org/10.1016/S1462-9011(02)00027-8)
- Sandoval B., L. H. (1997). *Caracterización del crecimiento y comportamiento de postcosecha de frutos de lúcumo (Pouteria lúcuma (R. et. P.) O. Kze)*. <https://biblioteca.inia.cl/handle/123456789/35732>
- Sergio A. Berumen, F. L. R. (2007). La utilidad de los métodos de decisión multicriterio (como el ahp) en un entorno de competitividad creciente. *Cuadernos de Administración*, 20, 65–87. <https://www.redalyc.org/pdf/205/20503404.pdf>
- Shaffer, R. E. (2002). Multi- and Megavariate Data Analysis. Principles and Applications, I. Eriksson, E. Johansson, N. Kettaneh-Wold and S. Wold, Umetrics Academy, Umeå, 2001, ISBN 91-973730-1-X, 533pp. *Journal of Chemometrics*, 16(5), 261–262. <https://doi.org/10.1002/cem.713>
- Shankar, S. S., Ahmad, A., & Sastry, M. (2003). Geranium Leaf Assisted Biosynthesis of Silver Nanoparticles. *Biotechnology Progress*, 19(6), 1627–1631.

<https://doi.org/10.1021/BP034070W>

- Sharma, D., Kanchi, S., & Bisetty, K. (2019). Biogenic synthesis of nanoparticles: A review. In *Arabian Journal of Chemistry* (Vol. 12, Issue 8, pp. 3576–3600). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.11.002>
- Singh, M., Sinha, I., & Mandal, R. K. (2009). Role of pH in the green synthesis of silver nanoparticles. *Materials Letters*, 63(3–4), 425–427. <https://doi.org/10.1016/J.MATLET.2008.10.067>
- Sousa, A. F., Vilela, C., Fonseca, A. C., Matos, M., Freire, C. S. R., Gruter, G. J. M., Coelho, J. F. J., & Silvestre, A. J. D. (2015). Biobased polyesters and other polymers from 2,5-furandicarboxylic acid: A tribute to furan excellency. In *Polymer Chemistry* (Vol. 6, Issue 33, pp. 5961–5983). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/c5py00686d>
- SP, C., M, C., R, P., A, A., & M, S. (2006). Synthesis of gold nanotriangles and silver nanoparticles using Aloe vera plant extract. *Biotechnology Progress*, 22(2), 577–583. <https://doi.org/10.1021/BP0501423>
- Ștefanescu, B. E., Szabo, K., Mocan, A., & Crisan, G. (2019). Phenolic compounds from five ericaceae species leaves and their related bioavailability and health benefits. In *Molecules* (Vol. 24, Issue 11). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/molecules24112046>
- Sugimoto, K., Nishimura, T., Nomura, K., Sugimoto, K., & Kuriki, T. (2003). Syntheses of arbutin- α -glycosides and a comparison of their inhibitory effects with those of α -arbutin and arbutin on human tyrosinase. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 51(7), 798–801. <https://doi.org/10.1248/cpb.51.798>
- Taruscio, T. G., Barney, D. L., & Exon, J. (2004). Content and Profile of Flavanoid and Phenolic Acid Compounds in Conjunction with the Antioxidant Capacity for a Variety of Northwest Vaccinium Berries. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52(10), 3169–3176. <https://doi.org/10.1021/jf0307595>
- Umadevi, M., Bindhu, M. R., & Sathe, V. (2013). A Novel Synthesis of Malic Acid Capped Silver Nanoparticles using Solanum lycopersicums Fruit Extract. *Journal of Materials Science and Technology*, 29(4), 317–322. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2013.02.002>
- Upadhyay, S., Chandra, L., & Sarkar, J. (2021). A generalized Nusselt number correlation for nanofluids, and look-up diagrams to select a heat transfer fluid for medium temperature solar thermal applications. *Applied Thermal Engineering*, 190, 116469. <https://doi.org/10.1016/J.APPLTHERMALENG.2020.116469>
- Uribe Mallarino, C. (2008). *Un modelo para armar teorías y conceptos de desarrollo* (PUCP (ed.); Vol. 1). Fondo Editorial de la Pontificia Universidad Católica del Perú. https://repositorio.pucp.edu.pe/index/bitstream/handle/123456789/174267/Un_modelo_para_armar.pdf?sequence=1&isAllowed=y
- Usman, M., & Amjad Makhdum, M. S. (2021). What abates ecological footprint in BRICS-T region? Exploring the influence of renewable energy, non-renewable energy, agriculture and financial development. *Renewable Energy*. <https://doi.org/10.1016/J.RENENE.2021.07.014>

- Varma, R. S. (2012). Greener approach to nanomaterials and their sustainable applications. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 1(2), 123–128. <https://doi.org/10.1016/J.COCHE.2011.12.002>
- Vásquez Barquero, A. (2009). Desarrollo local, una estrategia para tiempos de crisis. *Revista Apuntes Del Cenes*, 28(47), 117–132. <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=479549575007>
- Vázquez Barquero, A. (2005). *Las nuevas fuerzas del desarrollo* (A. Bosch (ed.); Vol. 1). Universidad Autónoma de Madrid. https://books.google.com.pe/books?hl=es&lr=&id=wrO4RuXIPy8C&oi=fnd&pg=PR11&ots=X6KhngB0i3&sig=HWT6KJ-tElvQgDxSoO7alMBTQCw&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false
- Velez-Pareja, I. (2003). Sensitivity Analysis (Análisis De Sensibilidad). *SSRN Electronic Journal*. <https://doi.org/10.2139/SSRN.986887>
- Venkata Krishna Rao, R., Venkata Abhinav, K., Karthik, P. S., & Singh, S. P. (2015). Conductive silver inks and their applications in printed and flexible electronics. In *RSC Advances* (Vol. 5, Issue 95, pp. 77760–77790). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/c5ra12013f>
- Vidinopoulos, A., Whale, J., & Fuentes Hutfilter, U. (2020). Assessing the technical potential of ASEAN countries to achieve 100% renewable energy supply. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 42, 100878. <https://doi.org/10.1016/J.SETA.2020.100878>
- Walters, C. (1986). *Adaptive Management of Renewable Resources*. (International Institute for Applied Systems Analysis (ed.); 1st ed., Vol. 1). Macmillan Publishers Ltd.
- Wang, X. Q., & Mujumdar, A. S. (2007). Heat transfer characteristics of nanofluids: a review. *International Journal of Thermal Sciences*, 46(1), 1–19. <https://doi.org/10.1016/J.IJTHERMALSCI.2006.06.010>
- Wei, F., Furihata, K., Hu, F., Miyakawa, T., & Tanokura, M. (2010). Complex mixture analysis of organic compounds in green coffee bean extract by two-dimensional NMR spectroscopy. *Magnetic Resonance in Chemistry*, 48(11), 857–865. <https://doi.org/10.1002/mrc.2678>
- Wu, Y., Zhang, T., Gao, R., & Wu, C. (2021). Portfolio planning of renewable energy with energy storage technologies for different applications from electricity grid. *Applied Energy*, 287, 116562. <https://doi.org/10.1016/J.APENERGY.2021.116562>
- Yahia, E. M., & Guttierrez-Orozco, F. (2011). Lucuma (*Pouteria lucuma* (Ruiz and Pav.) Kuntze). *Postharvest Biology and Technology of Tropical and Subtropical Fruits: Cocona to Mango*, 443–450e. <https://doi.org/10.1533/9780857092885.443>
- Yang, N., Qiu, R., Yang, S., Zhou, K., Wang, C., Ou, S., & Zheng, J. (2019). Influences of stir-frying and baking on flavonoid profile, antioxidant property, and hydroxymethylfurfural formation during preparation of blueberry-filled pastries. *Food Chemistry*, 287, 167–175. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.02.053>
- Zakaria, A., Ahangar, H. A., Sadrolhosseini, A. R., Mahdi, M. A., & Zamiri, R. (2010). Fabrication of silver nanoparticles dispersed in palm oil using laser ablation. *International Journal of Molecular Sciences*, 11(11), 4767–4770. <https://doi.org/10.3390/ijms11114764>

- Zhan, C., Jong, M. De, & Bruijn, H. De. (2018). Funding Sustainable Cities: A Comparative Study of Sino-Singapore Tianjin Eco-City and Shenzhen International Low-Carbon City. *Sustainability* 2018, Vol. 10, Page 4256, 10(11), 4256. <https://doi.org/10.3390/SU10114256>
- Zhang, Y. Y., Song, Y., Hu, X. S., Liao, X. J., Ni, Y. Y., & Li, Q. H. (2012). Effects of sugars in batter formula and baking conditions on 5-hydroxymethylfurfural and furfural formation in sponge cake models. *Food Research International*, 49(1), 439–445. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2012.07.012>
- Zia, M. P., & Alibas, I. (2021). Influence of the drying methods on color, vitamin C, anthocyanin, phenolic compounds, antioxidant activity, and in vitro bioaccessibility of blueberry fruits. *Food Bioscience*, 42, 101179. <https://doi.org/10.1016/J.FBIO.2021.101179>

ANEXO 01: Patente de Invención

PATENTE DE INVENCIÓN



Nº SOLICITUD: **P201731235**

Nº PUBLICACIÓN: **ES2710542**

TITULAR/ES:

UNIVERSIDAD DE ALMERÍA

FECHA EXPEDICIÓN: 09/01/2020

TÍTULO DE PATENTE DE INVENCIÓN

Cumplidos los requisitos previstos en la vigente Ley 24/2015, de 24 de julio, de Patentes, se expide el presente TÍTULO, acreditativo de la concesión de la Patente de Invención. La solicitud ha sido tramitada y concedida con realización del Informe sobre el Estado de la Técnica y con Examen Sustantivo de los requisitos de patentabilidad establecidos en la Ley.

Se otorga al titular un derecho de exclusiva en todo el territorio nacional, bajo las condiciones y con las limitaciones previstas en la Ley de Patentes. La duración de la patente será de **veinte años** contados a partir de la fecha de presentación de la solicitud (20/10/2017).

La patente se concede sin perjuicio de tercero y sin garantía del Estado en cuanto a la validez y a la utilidad del objeto sobre el que recae.

Para mantener en vigor la patente concedida, deberán abonarse las tasas anuales establecidas, que se pagarán por años adelantados. Asimismo, deberá explotarse el objeto de la invención, bien por su titular o por medio de persona autorizada de acuerdo con el sistema de licencias previsto legalmente, dentro del plazo de cuatro años a partir de la fecha de presentación de la solicitud de patente, o de tres años desde la publicación de la concesión en el Boletín Oficial de la Propiedad Industrial, aplicándose el plazo que expire más tarde.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Ana R.', with a horizontal line underneath.

Fdo.: Ana María Redondo Mínguez

Jefe/a de Servicio de Actuaciones Administrativas

(P.D. del Director/a del Departamento de Patentes e I.T., resolución 18/07/2017)



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 710 542**

21 Número de solicitud: 201731235

51 Int. Cl.:

A23N 12/08 (2006.01)

F26B 3/28 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN

B2

22 Fecha de presentación:
20.10.2017

43 Fecha de publicación de la solicitud:
25.04.2019

Fecha de concesión:
09.01.2020

45 Fecha de publicación de la concesión:
16.01.2020

73 Titular/es:
UNIVERSIDAD DE ALMERÍA (100.0%)
OTRI-UAL. Ctra. Sacramento s/n
04120 Almería (Almería) ES

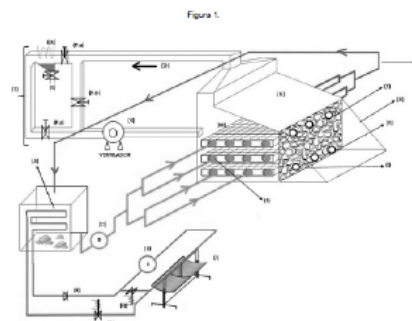
72 Inventor/es:
CARREÑO ORTEGA, Ángel y
ASMAT CAMPOS, David Ángel

74 Agente/Representante:
DIÁNEZ MARTÍNEZ, Fernando

54 Título: **Equipo deshidratador solar de frutas, con sistema recuperador de aroma**

57 Resumen:

Equipo deshidratador solar de frutas con sistema recuperador de aroma usando energía solar, que consiste en dos fuentes de aporte calorífico (muro trombe y colector cilíndrico parabólico), a su vez la adaptación de un thermobank para lograr el equilibrio calorífico reduciendo las altas temperaturas obtenidas en colector cilíndrico parabólico y/o como complemento de reserva de energía calorífica en horas donde la radiación solar es débil o nula (mediante pilas de calor, piedras). Dentro de la cámara de deshidratación se dispone de un ducto que consta de tres válvulas las cuales actúan sincronizadamente para dejar pasar la humedad del producto, condensarlo, drenarlo y finalmente devolverlo a la cámara, todo ello forzado por un ventilador centrífugo, evitando de esta forma la pérdida del aroma del producto (fruta) y demás propiedades organolépticas. El monitoreo de temperatura y humedad es mediante sensores de temperatura y humedad provistos de corriente por paneles solares.



ES 2 710 542 B2

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 41 LP 24/2015. Dentro de los seis meses siguientes a la publicación de la concesión en el Boletín Oficial de la Propiedad Industrial cualquier persona podrá oponerse a la concesión. La oposición deberá dirigirse a la OEPM en escrito motivado y previo pago de la tasa correspondiente (art. 43 LP 24/2015).

DESCRIPCIÓN

EQUIPO DESHIDRATADOR SOLAR DE FRUTAS, CON SISTEMA RECUPERADOR DE AROMA

SECTOR DE LA TÉCNICA

La presente invención se incluye dentro del sector de la industria transformativa de productos agrícolas y a su vez en el sector energético renovable.

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

Existen múltiples equipos de secado de alimentos pero que difieren sustancialmente de la presente invención.

A continuación, se muestran diferentes equipos de deshidratación de frutas que presentan determinados inconvenientes que viene a solucionar el equipo propuesto y, común a todos los equipos conocidos es, que ninguno de ellos cuenta con recuperador de aromas.

Patente CN106382810A (cuenta con sistema de precalentamiento por colector solar tradicional, de baja intensidad, no tiene recuperador de aroma, es para el típico secado de alimentos).

Patente WO2017/027813 A1 (cuenta con una configuración de bandejas de secado de forma escalonada, sin embargo, es de baja adquisición energética calorífica, no cuenta con sistema de recuperador de aroma).

Patente CN106403572A (sistema de mediana y alta intensidad por el uso de colectores cilíndricos parabólicos, sin embargo, su uso se dirige solo a horas donde hay radiación solar directa, el sistema no cuenta con recuperador de aroma).

Patente MX 2015008669A (sistema que usa colectores solares tradicionales, a su vez utiliza paneles fotovoltaicos como fuente de energía eléctrica para los sensores, el sistema propuesto es de baja intensidad calorífica, no cuenta con recuperador de aroma).

Patente GR 20150100307 (sistema por colector solar plano convencional, a su vez dentro de la cámara de deshidratación lo realiza por conducción térmica, sin embargo, es de baja potencia calorífica y solo se emplea en horas donde hay radiación solar, no cuenta con recuperador de aroma).

EXPLICACIÓN DE LA INVENCION

Equipo deshidratador solar de frutas, con sistema recuperador de aroma.

El diseño consta de dos complejos estructurales, que a su vez plantean dos objetivos, el primero de recuperar las propiedades organolépticas de la fruta (específicamente el aroma), y el segundo que es el proveer un aporte calorífico eficiente proveniente de la energía solar, este último capaz de proveer energía calorífica hasta en horas del día en donde este nublado y/o sea de noche.

Para lo relativo al sistema de recuperador de aroma (T), este será capaz de captar la humedad proveniente del fruto, procedente de un primer ducto de salida (O), pasando por unas válvulas (P.a) Y (P.b), las cuales sincronizarán el paso de la humedad, hasta llegar al proceso de condensación por refrigeración convencional asistida (LL), y drenaje (L); el proceso será forzado mediante ventilador centrífugo (K). En segundo lugar, en lo referente al aporte calorífico eficiente, se ha incorporado de forma artesanal un diseño de banco térmico de calor o “Thermobank” (A), el cual permite bajo un proceso de transferencia de calor por conducción (calor emitido por tubería (E) proveniente del colector cilíndrico parabólico (J) al agua del Thermobank (A) para su posterior conducción mediante la tubería (D) a la cámara de deshidratación) permitiendo “calibrar” la temperatura ideal y a su vez guardar la energía calorífica en unas “pilas de calor”(piedras) ubicadas en el Thermobank, este último con el objetivo de que el deshidratador trabaje en horas donde no hay intensidad de radiación solar (noche) y/o este nublado (escasa intensidad de radiación solar), y emita su entrega su aporte calorífico por efecto del equilibrio térmico (ley cero de la termodinámica) con el mismo destino (cámara de deshidratación), logrando así la presencia de calor controlado en el producto que está en un proceso de deshidratado constante.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Figura 1. Equipo deshidratador solar de frutas con sistema recuperador de aromas.

- (A) Thermobank.
- (B) Sistema recuperador de aroma.
- (C) Salida de ducto (agua fría) proveniente del deshidratador
- (D) Entrada de ducto con agua caliente al deshidratador
- (E) Línea de fluido caloportador (aceite) proveniente del colector solar parabólico
- (F) Agujeros de entrada aire caliente
- (G) Agujeros de salida de aire frío
- (H) Caseta de vidrio con ángulo de inclinación
- (I) Pared de piedras unidas con concreto
- (J) Colector cilíndrico parabólico
- (K) Ventilador centrífugo
- (L) Drenaje de humedad
- (LL) Condensador de humedad por ciclo de refrigeración convencional

- (M) Bandejas de malla metálica
- (N) Cámara de deshidratación solar
- (O) Ducto principal
- (P.a) , (P.b) Válvulas
- (Q) Válvulas solenoides
- (R) Válvula check
- (S) Tubería de cobre (paso de agua caliente)

REALIZACIÓN PREFERENTE DE LA INVENCION

El sistema de deshidratador solar está provisto de una cámara de deshidratación, lugar en donde se alojará el producto (frutas) y se dará el proceso de extracción de humedad y la recuperación de las propiedades organolépticas; la cámara está fabricada inicialmente de tres caras, dos laterales y una frontal de material madera y a su vez aisladas con poliestireno expandido, la otra cara frontal es una pared de piedras unidas con concreto, a su vez la cara externa pintada de color negro mate y adicionalmente unida a un cobertor de vidrio impermeabilizado cuya cara lateral esta inclinada para obtener un mayor número de rayos solares incidentes y por ende un efecto invernadero; esta pared cuenta con agujeros en la parte superior e inferior, los mismos que tendrán la función establecer el flujo calorífico (por termosifón) hacia la cámara. Dentro de la cámara, están las bandejas de rejilla metálica en donde se alojará el producto a deshidratar, en la parte inferior a la misma pasa tubería de cobre, siendo este el mediador de transportar el fluido caliente proveniente del Thermobank. Como elementos externos a la cámara, está el colector cilíndrico parabólico, en cuyo eje focal está fabricado de tubería de cobre térmicamente aislado, la parábola horizontal está fabricado en acero inoxidable, acompañado de un sistema de válvulas y bomba que tienen por función incrementar la velocidad de transferencia de calor. El thermobank es una caja metálica aislada térmicamente con Poliestireno expandido, dentro del mismo está la presencia de piedras (de gran volumen), todo este sistema está inundado en agua, que será transportado por tubería de cobre aislado hacia la cámara de deshidratación.

La humedad obtenida en la cámara de deshidratación será transportada por ductos ubicados en la parte superior del mismo, hacia el sistema de recuperador de aroma, que consta de un condensador y el sistema drenaje, a lo largo del sistema en mención esta la presencia de válvulas, las cuales actúan de forma sincronizada durante el proceso de deshidratación solar, el proceso está vinculado a un sistema forzado por ventilador centrífugo.

REIVINDICACIONES

1. El sistema de recuperador de aroma, es un complejo estructural de interacciones térmicas sincronizadas tanto de condensación y drenaje de la humedad extraída del producto; en donde se redirecciona la humedad proveniente de la cámara de deshidratación por intermedio de un ducto superior (O) hacia un sistema de condensación asistido por refrigeración convencional, en este primer proceso las válvulas (P.a) estarán abiertas, mientras que (P.b) estará cerrada, es así como la humedad se congela, luego de haberse congelado la humedad se procederá a cerrar las válvulas (P.a) y abrir la válvula (P.b), y en ese mismo instante se procede a la apertura el proceso de drenaje (L) dando lugar a la extracción de la humedad del producto, el sistema sigue en todo el transcurso estando forzado por un ventilador centrífugo (K). El proceso será de forma repetitiva y sincronizada en función a los parámetros de humedad mostrados en el sensor de humedad situado en la cámara de deshidratación (N), evitando se susciten cambios bruscos de temperatura, evitando así la pérdida de propiedades organolépticas del producto.

2. El sistema de producción de energía calorífica, es paralelo al funcionamiento del sistema de recuperación de aroma del producto, y por ende también al de deshidratado; este sistema es un complejo dotado de un sistema artesanal de “Banco de Almacenamiento de Calor” o en este caso llamado: “Thermobank”, todo ello bajo el aporte de energía calorífica proveniente del Sol; el sistema comprende una caja metálica aislada térmicamente (A), y en su interior pilas de calor (piedras, como elemento de almacenamiento de calor); dentro del Thermobank está la tubería de cobre proveniente del colector cilíndrico parabólico (J) que será el encargado de calentar un fluido caloportador de alta densidad (aceite) captado en el foco geométrico de la parábola, este fluido al ser calentado será bombeado (B) hacia el interior del Thermobank, calentando de esta forma el agua almacenada en el mismo, cabe destacar que el aporte calorífico es lo suficiente elevado como para también calentar las piedras y así tener una fuente calorífica guardada para procesos de deshidratado nocturno o en entornos nublado, en donde la intensidad de radiación solar es nula o mínima respectivamente; el proceso será sincronizado mediante válvulas solenoides (Q) y válvula check (R); una vez obtenido el aporte calorífico de sistema en mención, será transportado por intermedio de la tubería de cobre (D) a la cámara de deshidratación (N), una vez insuflado el calor a la cámara, se iniciará el proceso de deshidratado, sin embargo es de esperar que el agua caliente por intermedio de la tubería de cobre que pasa por debajo de las bandejas del producto al aportar calor al fruto, pasará a enfriarse, es así como direccionamos la salida de la tubería de cobre (C) hacia el Thermobank para su calentamiento, siguiendo así un protocolo cíclico bajo la modalidad de termosifón, completando de manera sincronizada el proceso de deshidratado. En la cámara es donde en todo momento está presente el aporte calorífico y el proceso de recuperación de aroma y propiedades organolépticas.

ANEXO 02: Publicaciones científicas y participación en congresos

PUBLICACIONES CIENTÍFICAS Y PARTICIPACIÓN EN CONGRESOS, APORTACIONES CIENTÍFICAS DERIVADAS DE LA TESIS DOCTORAL

Artículos en revistas indexados en JCR y SJR:

- I. Autores (P.O. de Firma):** David Asmat-Campos *, Ángel Carreño-Ortega, Manuel Díaz-Pérez.
Título: Recovering-Innovation-Exportation Triangle as an Instrument for Sustainable Development: Proposal for Peruvian Agro-Export Development
DOI: <https://doi.org/10.3390/su11041149>
Nombre de la Revista: Sustainability (Special Issue Agriculture, Landscape, Ecosystem Services and Biodiversity: New Challenges for Sustainable Development)
Volumen y Páginas: 11(4), 1149
Editorial: MDPI.
País de Publicación: Suiza.
Año de Publicación: 2019.
ISSN: 2071-1050.
Clasificación en la categoría: JCR-Science Edition: 60/125 (Q2) Environmental Studies; 124/274 (Q2) Environmental Sciences.
Índice de Impacto: 3.251 (2021).
Revisión por pares.
- II. Autores (P.O. de Firma):** David Asmat-Campos, Ana C. Abreu, Manuel S. Romero-Cano, Josué Urquiaga-Zavaleta, Rafael Contreras-Cáceres, Daniel Delfín-Narciso, Luisa Juárez-Cortijo, Renny Nazario-Naveda , Roger Rengifo-Penadillos, and Ignacio Fernández
- Título:** Unraveling the active biomolecules responsible for the sustainable synthesis of nanoscale silver particles through NMR metabolomics.
DOI: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c06903>
Nombre de la Revista: ACS Sustainable Chemistry & Engineering
Volumen y Páginas: 8 (48), 17816–17827
Editorial: ACS Publications
País de Publicación: Estados Unidos.
Año de Publicación: 2020.
ISSN: 2168-0485
Clasificación en la categoría: JCR-Science Edition: 29/178 (Q1) Chemistry Multidisciplinary; 6/44 (Q1) Green & Sustainable Science & Technology, 14/143 (Q1) Engineering, chemical
Índice de Impacto: 8.198 (2021).
Revisión por pares.

III. **Autores (P.O. de Firma):** David Asmat-Campos *, Ángel Carreño-Ortega, T.A. Paço.

Título: Use of silver nanoparticles in closed flow solar dehydration with refrigeration moisture extraction process: Application in the production of *Pouteria lucuma* flour

Estado: Artículo sometido – en revisión por pares anónimos

Nota: El artículo ya ha superado la fase de editor, el mismo que ha enviado a revisión.

Código sumisión: 210774177

Nombre de la Revista: Drying Technology

Editorial: Taylor & Francis

Clasificación en la categoría: JCR-Science Edition: 28/157 (Q1) Chemical Engineering; 40/164 (Q1) Mechanical Engineering.

Índice de impacto: 4.452 (2021)

Patente:

Inventores:

- David Angel Asmat Campos
- Ángel Carreño Ortega

Institución Titular : Universidad de Almería

Fecha emisión patente : 09 enero 2020

Tipo de Patente : Patente de Invención

Nº Solicitud : P201731235

Nº Publicación : ES2710542

Confiere : Oficina Española de Patentes y Marcas

Congresos Internacionales (*Conference Proceedings JCR / SJR*):

Asmat-Campos, D., Avalos-Vera, Delgado-Alfaro, Gutierrez-Hoyos, Jacinto-Paredes, & Reyes-Zavaleta. (2020). Synthesis and characterization of nanofluids from the biosynthesis of nanoparticles and their evaluation in solar thermal systems. *11th International Conference on Environmental Science and Development*, 167, 05003. <https://doi.org/10.1051/E3SCONF/202016705003>

Asmat-Campos, D., & Carreño-Ortega, A. (2019). Proposal for a solar fruit dryer design with organoleptic properties recovery system. *4th International Conference on Renewable Energy and Environment Engineering*, 80, 02003. <https://doi.org/10.1051/E3SCONF/20198002003>

Asmat-Campos, D., Delfín-Narciso, D., Juárez-Cortijo, L., & Nazario-Naveda, R. (2020). Silver nanoparticles: Stimulation by radiation in the visible spectrum and its influence on stability. In LACCEI (Ed.), *18th LACCEI International Multi-Conference for Engineering, Education, and Technology* (pp. 1–9). <https://doi.org/10.18687/LACCEI2020.1.1.2>

Asmat-Campos, D., Juárez-Cortijo, L., Delfín-Narciso, D., Nazario-Naveda, R., Vejarano-Mantilla, R., Mercedes-Cárdenas, S., Cadillo-Solano, A., & Siche, R. (2020). Influence of the type of solvent and pH for the extraction of reducing compounds of wine residues in the production of silver nanoparticles. In LACCEI (Ed.), *18th LACCEI International Multi-Conference for Engineering, Education, and Technology*: (pp. 73–79). <https://doi.org/10.18687/LACCEI2020.1.1.91>

Asmat-Campos, D., Nazario, R., Rengifo, R., & Asmat, E. (2019). Green synthesis and characterization of silver nanoparticles, by the reductive action of the aqueous extract of blueberry (*Vaccinium corymbosum*). In LACCEI (Ed.), *17th LACCEI International Multi-Conference for Engineering, Education, and Technology* (pp. 24–30). <https://doi.org/10.18687/LACCEI2019.1.1.92>

Asmat-Campos, D., Vejarano-Mantilla, R., Mercedes-Cárdenas, S., Cadillo-Solano, A., Juárez-Cortijo, L., Delfín-Narciso, D., Rengifo-Penadillos, R., & Siche, R. (2020). Effect of time on the reducing capacity of wine residue extracts: Applicability in the biosynthesis of silver nanoparticles. In LACCEI (Ed.), *18th LACCEI International Multi-Conference for Engineering, Education, and Technology*: (pp. 1–8). <https://doi.org/10.18687/LACCEI2020.1.1.202>



Article

Recovering-Innovation-Exportation Triangle as an Instrument for Sustainable Development: Proposal for Peruvian Agro-Export Development

David Asmat-Campos ^{1,*} , Ángel Carreño-Ortega ² and Manuel Díaz-Pérez ²

¹ Grupo de Investigación en Ciencias Aplicadas y Nuevas Tecnologías, Universidad Privada del Norte, Trujillo 13007, Peru

² Escuela Superior de Ingeniería, Universidad de Almería, 04120 Almería, Spain; acarre@ual.es (Á.C.-O.); madiaz@ual.es (M.D.-P.)

* Correspondence: david.asmat@upn.edu.pe or davidasmat88@hotmail.com

Received: 10 January 2019; Accepted: 18 February 2019; Published: 21 February 2019



Abstract: This study aims to investigate one of the most traditional Peruvian income generators: the agricultural sector, addressing specifically endogenous fruits. Based on sales data related to local and external markets, it is shown that nowadays farmers from several regions and towns have changed the practice of sowing endogenous fruits for the trading of lands and the sowing of other types of products. This has caused the farmer's economic and social recoil within the agricultural sector. We restrict our study to the case of lucuma (*Pouteria Lucuma*), an endogenous fruit possessing excellent nutritional properties and exotic flavor that can be used for the production of a variety of products. These features make it an exportable product with great acceptance in international markets, but mainly in its dehydrated form. Therefore, in order to stimulate farmers' exporting opportunities, it is necessary to transform their products by employing clean technologies that, at the same time, reduce production costs. In this sense, we propose a set of strategies to revitalize the sowing of lucuma in regions where it used to be cultivated, as well as to promote a sustainable business program based on the use of an innovative proposal for hybrid solar dehydration process (dehydration process that preserves the organoleptic properties, which is different from other processes). This will assist the commercialization of farmers' products in local and international markets, as well as complying with the quality standards required for agro-export.

Keywords: endogenous resources; *Pouteria lucuma*; solar dehydrator; agro-export; local development

1. Introduction

There are many elements that promote local development, and these are also strongly related to the endogenous resources available in a territory. This concept is defined by The United Nations Development Program as a place in which the interests, the identity and culture of a community converge, i.e., a place where actions and economic relations take place [1,2]. However, the strategies for the local economic development [3,4] consider a territory to be an agent for social transformation, and not only as a place where its social, cultural, and historical features are important aspects.

Technological progress, as an agent of change towards social and economic development [4], is of great importance to local development. Moreover, nine categories are usually used to define synergetic capital [5] (economic, human, cognitive, symbolic, cultural, institutional, social, psychosocial, and civic capital). These elements and their coordinated action within the public and private sectors are also referred to as local development enhancers [6].

Regarding the globalization process, local society has delayed in adapting to recent leading processes and transformations. Based on their intrinsic social, economic, and political territorial features, some initiatives have been proposed [7]. All this relies on the concept of development, which has been evolving over time, to the point of being part of theories that will be presented here, together with some perspectives related to this study. Nonetheless, choosing local development requires achieving consolidation of leading nations and communities. In this regard, some investigations have claimed that progress does not follow a linear relation, since it relies upon the historical moment and the perception of reality. Therefore, people might appeal to the exploitation of endogenous resources through the creation of inclusive production chains with clear goals toward local development [8]. In addition, other authors refer to local development as a system constituted by actors (men and women) with specific roles and features that develop interrelated and interdependent activities surrounding the evolution of a product, from its production to its consumption, to further local development [9]. To do this, a series of development strategies that contemplate economic and non-economic dimensions [10] must be established. Considering the aforementioned, local development can be understood as a set of actions that, taken from inside the territory, improve the incomes, the employment opportunities, and the quality of life of its inhabitants [11].

Nowadays, several products are submitted to drying processes for volume/weight reduction or for preservation purposes [12]. The latter is essential to ensure high-quality products for international markets, although non-traditional drying processes are preferred. This is because when food is exposed to drying processes, its nutritional properties tend to be reduced. This is especially true for fruits whose organoleptic properties (color, flavor, smell, and texture) can be lost easily [13]. In fact, the lyophilization technique is the most viable method for this purpose, but it significantly increases the production costs [14]. On the other hand, it has been proven that industrial development based on agricultural activity plays a crucial role in the economic development of a country [15]. In fact, several agricultural industries have accelerated their growth by directing their production towards exportation. This creates employment opportunities for rural and urban inhabitants [16], including non-agricultural activities such as processing, handling, packaging, among others [17,18]. Hence, the industrial development based on agricultural activities has a significant impact on the economic development of urban communities, especially rural ones [16].

Regarding the lucuma fruit, it is originally from the Peruvian Andean valleys, having as its main features a delicious flavor and a wealth of vitamins. In addition, chroniclers and historians have reported the abundance of lucuma in ancient Peru, finding evidence of its cultivation in clay-shaped representations from the Mochica civilization (2nd to 7th century). This clearly shows how important the fruit was in the diets of ancient inhabitants from the coast and Andean regions of Peru. Within a recent context [19], it has been mentioned that outside Peru, lucuma is not well-known, and has a low demand. This is reflected in the current exportation rates. For example, in 2017, US\$1,241,267 worth of lucuma was exported, which represents a slight increase from the US\$1,186,022 worth exported in 2016. Here, the United States is the country with the highest demand for the fruit, followed by the United Kingdom, Portugal, Germany, the Netherlands and Australia [20]. This fact clearly shows the lack of exportable product volume and the standardization of competitive prices to identify international markets that need, accept and demand the fruit.

Within the regional context, the production status of lucuma is bleak, since farmers have not been sowing this fruit, restricting this activity to the regions of Lima, Ica, Arequipa and La Libertad, where production is mainly for exportation as fruit or frozen pulp. Besides this fact, lucuma production is still considered scarce due to the lack of an advertisement and especially for not giving it an added value to increase its value both in domestic and international markets. Moreover, there are several deficiencies in most of the regions where this fruit is sown, including poor land management by local, regional, and federal authorities, and alternative use of land such as the extraction of soil to fabricate bricks.

Socio-economic development is framed as what is known as sustainable development. This socio-economics paradigm relies on the basics of economic activities that seek to overcome the

basic economic problem, i.e., the scarcity of resources against growing societal needs. Thus, it is desirable to stimulate the creation of companies that satisfy the criteria of sustainability. Moreover, local development is defined as a process of economic, social, and environmental improvement of a region, starting from the employment of endogenous resources to improve the quality of life of the population [21]. To date, several proposals for sustainable cities have been made [22], as well as referential initiatives that generate sustainable impacts on farmers [23], which reinforces the idea of betting on sustainable production.

In fact, the low lucuma production is not enough to supply the increasing international demand, which seeks the fruit in its dehydrated form and with high standards of quality.

The present study seeks to spotlight the current production and commercialization indices of a native Peruvian fruit, the lucuma (*Pouteria Lucuma*), which has an increasing international demand. For this purpose, the production records of the last twelve years were used, paying special attention to the economic impact over the producer population and the hypothetical impact if measures redirected to provide value are adopted. To do that, some factors, such as an increase in sowing and the implementation of an innovative and sustainable production system, were analyzed; a set of strategies to involve Peruvian farmers in the recovery of the sowing activities of lucuma were also implemented, as well as novel innovative ideas to generate sustainable business development, and consequently, consolidate their products in international markets. In addition, we proposed the use of an innovative system for solar dehydration, able to preserve the organoleptic properties of lucuma and significantly lessen the production costs, while implementing the use of clean technologies.

2. Materials and Methods

This study contains several strategies and methods to address the past/current status of the sowing of lucuma (*Pouteria Lucuma*), whose activity has been losing relevance despite its nutritional properties and excellent flavor. Currently, the fruit is well-received in Europe and Asia [24], which clearly spotlights its high demand. However, only a few regions in Peru grow this fruit. Considering this, it is important to increase farmer's awareness with respect to the recovery and transformation of the lucuma and, subsequently, give it added value. The transformation of the product relies on the process of dehydration, which would be aided by the innovative and sustainable process that is proposed in this study. The dehydration equipment allows the production of high-quality products while preserving their organoleptic properties (color, flavor, smell, and texture). Moreover, because keeping a product under conditions of minimal moisture can greatly increase its lifetime, foreign companies are primarily interested in dehydrated products [25]. This fact motivates the redirection of the products to the international market, permitting sustainable development and, consequently, the improvement of the social and economic status of the producers.

Based on the available data from the Peruvian Ministry of Agriculture and Irrigation (MINAGRI, its acronym in Spanish) and the National Institute of Statistics and Informatics (INEI, for its acronym in Spanish) [26], the trend for the fruit's scarcity in the face of high international demand has been identified. Therefore, stimulating its recovery requires the establishment of a series of strategies that consider different product sales scenarios, the use of available technology to dry the fruits, and their corresponding economic viability and sustainability. To this end, a multi-criteria methodology (TEFESAL) is employed. This evaluates, simultaneously, alternatives with respect to their degree of success for each established objective as a function of weighted criteria. Their results highlight technological proposals characterized as being innovative for the export market [27]. The export-related projection used the sensitivity analysis approach, which considers the following variables: production growth, processing costs, manpower, and taxes, among others, which clearly highlights the real context and current trends analyzed by our model. The model also provides information regarding the set of strategies a Peruvian producer must follow to achieve profitability.

2.1. Techniques and Tools

Techniques for Obtaining and Processing the Information

This study employs techniques that rely on concepts of local sustainable development. To this end, the bibliographical research is without any doubt the starting point. The first step was to achieve a deep understanding of the content, in order to later address the matter in reality [28].

The results are summarized in statistical tables and accompanied by their corresponding analyses and interpretations to draw relevant conclusions.

It is worth mentioning that the data by itself is of limited usefulness, unless its significance is highlighted through the proper data interpretation and analysis.

To validate the innovative proposal of the solar dehydration system, the following Informatics tools were used: Google Maps (Google LLC, Mountain View, CA, USA), Software (Sun Earth Tools, Surface Radiation Budget, version 2018, Washington, DC, USA), CO₂ calculator (Excel program, Microsoft Corporation, Albuquerque, NM, USA), and building energy software (DesignBuilder Software Ltd., London, UK).

2.2. Methods

2.2.1. Multi-Criteria Approach. TEFESAL Analysis

As previously mentioned, the multi-criteria approach enables us to simultaneously evaluate alternatives considered in the study as a function of the degree of success and their established objectives. This is achieved by quantifying a function through a specific weight, and the ordering of the considered options.

The method consists of the following: “A”, being the axiomatic set of options to consider:

$$A = \{a_i; i = 1 \dots n\}$$

and “C”, being the axiomatic set of evaluation criteria:

$$C = \{C_j; j = 1 \dots m\}$$

Each evaluation criterion possesses a field V_j (numeric, i.e., from 0 to 100; ordinals, i.e., 1st, 2nd, 3rd, etc.).

If an application of the set “A” is done in V_j , it is possible to assign the evaluation y_{ij} of the alternative a_i to the criteria c_j , and obtain a matrix with the following form:

| | c_1 | c_j | c_m |
|-------|----------|----------|----------|
| a_1 | y_{11} | y_{1j} | y_{1m} |
| ... | ... | ... | ... |
| a_j | ... | ... | ... |

During the process of multi-criteria analysis, four phases can be distinguished: (a) definition of axiomatic set of alternatives, (b) setting of objectives, criteria and indices, (c) partial evaluation of each alternative as a function of each criterion, (d) adding of the partial evaluations as a function of the previously weighted criteria.

In this study, we use the criteria (T) = Technical, (E) = Economic, (F) = Financial, (E) = Environmental, (S) = Social, (A) = Administrative, and (L) = Legal, which form the abbreviation “TEFESAL”, in which the most viable option is assigned for the highest obtained punctuation, whose weights and results are shown in Tables 1 and 2.

In the present work, following the scheme below, two fundamental characteristics are analyzed (see Figure 1):

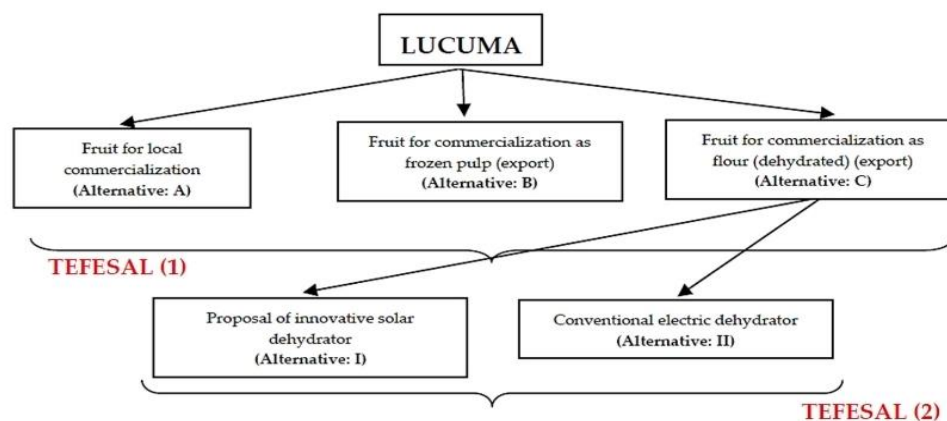


Figure 1. TEFASAL methodology application schema.

2.2.2. Sensitivity Analysis Approach

Sensitivity analysis is the first step taken to identify eventual uncertainties. This is crucial, since we are interested in exploring how the change in one variable might affect the overall result. Additionally, one can identify the most critical variables or build possible scenarios that enable the analysis of the results under different assumptions [29]. In short, the sensitivity analysis allows us to measure the change in a result, given a change in a set of variables, both in relative and absolute terms. It also improves the quality of the information so that, for instance, an investor possesses additional tools that take into account risks and possible profits to better decide whether or not to invest in a project [27].

The importance of this approach relies on the fact that it provides a referential scenario that can be used to compare future alternatives based on different strategies for energetic and agro-export policies related to lucuma and its transformation into flour for export. Therefore, the model seeks to predict the profitability of the production process of lucuma flour, as well as to evaluate the uncertainties related to the model to guarantee its reliability and identify eventual variabilities in the model. To do so, we considered input parameters, some of them quite variable, such as the number of trees sown as a function of lucuma production. We also consider fixed and variable costs in the productive system (previously identified).

The analysis was carried out using the centered finite difference scheme. Thus, the initial values (the most likely or frequent) are set up to later introduce parameters based on averaged statistical data according to each particular case. Moreover, each input parameter is subject to minor changes, while other input parameters remain constant to their nominal values. Any change in the output is used to compute the sensitivity coefficients, represented by partial derivatives of the output with respect to the input parameters around their nominal values. For a model with “m” input parameters and only one output, the sensitivity coefficients can be computed as:

$$\partial y / \partial k_j = [y(k_j + \Delta k_j) - y(k_j - \Delta k_j)] / 2\Delta k_j \quad (1)$$

where “y” is the output variable, “k_j” is j-th input parameter and (k_j + Δk_j) and (k_j − Δk_j) represent the value “y” when the input parameter “k_j” changes in “Δk_j”. The precision of the computed sensitivities depends on the change “Δk_j”. In this study, we consider one input parameter (m = 1) and seven output variables to map out the increase in profitability of the operation. The standardized sensitivity coefficients (S_j) are computed to ensure that the sensitivity results are independent of the model’s units as well as to enable the comparison between the effects of different input parameters. The “S_j”

represent the percentage rate of the most sensitive variables (seven variables) as a consequence of the percentage rate in the input parameters that oscillate from $\pm 20\%$ to $\pm 50\%$, depending on the standard deviations of the statistical sample. Microsoft Excel was used to analyze these parameters.

3. Results

This section is divided in three parts: In the first one, we deal with the statistical data treatment, paying attention to the current circumstances of the fruit, especially in its production and current market cost. The second part is based on the results collected from the multi-criteria approach TEFESAL (1–2). There, it is proposed to transform the fruit into a dehydrated product, by using innovative solar dehydration equipment that preserves its organoleptic properties. Finally, we analyze the viability of exporting the dehydrated product by means of the sensitivity analysis approach, which considers production indices, fixed and variable costs, and logistics costs, among other things.

3.1. Recovering the Traditional Cultivation of Lucuma

To date, the production of Lucuma has been restricted to seventeen Peruvian regions (of the twenty-four in total), with the Lima region being responsible for the highest production. In addition to this, in recent years, Lima's annual production has decreased, while other regions have reported slow growth over the past fourteen years. Utilizing the data from the Peruvian department of agriculture and irrigation, we created graphics of the annual variation of production as a function of the sales price for the twelve biggest lucuma producing regions (Figure 2).

According to the Ministry of Agriculture and Irrigation (MINAGRI), in the last twelve years, Peru has produced, on average, 12,637.33 TN of lucuma, which corresponds to a harvested area of 1453.25 ha (representing 0.020% of the national agricultural area).

Considering the vast amount of agricultural land intended for other crops (99.98% of the national agricultural area), and the deficient production of lucuma, here we propose using the available areas between cultivation fields. Therefore, we estimated through the Google Earth measurement tools, the total perimeter length of cultivation fields in the regions dedicated exclusively to crops, obtaining a value of 2,047,321.56 meters, with 0.1% margin of error. Our proposal is based on the fact that each tree must have a distance of 4 meters with respect to its neighbor, having an additional zigzag distribution. This is suggested to guarantee the appropriate solar exposition and root distribution.

In addition, according to the data of MINAGRI, each lucuma tree produces, on average, 500 fruits per year (between January and May), which is proportionally equivalent to producing 100 fruits per month. Also, through the produced net mass data (12,637.33 Tn, and the average mass of a single fruit), we estimate the number of lucuma trees currently existing, obtaining 84,249.

Considering the current production data for lucuma (mass in TN), we performed a comparative analysis of the first three situations considered in the TEFESAL approach. Thus, we refer to the following possibilities:

Multi-Criteria Analysis-TEFESAL (1)

➤ **ALTERNATIVE A:** Use of the fruit for commercialization in local markets.

Where the current lucuma sale price per kilogram is about US\$0.80 (Ministry of Agriculture and Irrigation (MINAGRI), (2018). Statistical data of production and sales prices in Peru). Assuming a total mass of 12,637,330 kg, we obtain a total sale amount of US\$10,109,864.

Based on these results, we noted that if a farmer currently sells a product to local markets, they may receive a gross annual income (total gross sale or annual gross income. This refers to the net income without excluding the production costs) of US\$10,109,864, during a productive year (7 remaining months after the harvest). This would mean an average monthly income of US\$1,444,266.29. Please note that this income does not belong to a single population, it is the net income applicable at the level of the 17 regions that produce this fruit.

➤ **ALTERNATIVE “B”:** Use of the fruit for commercialization as frozen pulp abroad (exportation). Where the current lucuma pulp sales price per kilogram is about US\$4.51 (Foreign import company: “El Inti, the Peruvienne boutique”. (www.boutique-peruvienne.com)). For a total mass of 12,637,330 kg, we obtain a total sale amount of US\$56,994,358.3.

In this case, the increase in the gross total of alternative “A” by 5.63 times is noticeable. Nevertheless, we should mention that the production cost to process the fruit using this approach is relatively high, since refrigeration equipment is used. One should also consider the fixed and variable costs that this approach implies. As in the previous case, this net value does not apply to one person, but a set of people whose total production reaches the calculated value.

➤ **ALTERNATIVE “C”:** Use of the fruit for commercialization as flour abroad (dehydrated) (export).

The current sale price per kilogram of lucuma flour is US\$18 (Foreign import company from Spain, <http://www.naturitas.es> (Retrieved on: 12 November 2018)). Nonetheless, one must consider the net mass, which can be estimated by knowing that the mass reduction is 61.1%, due to the moisture removal of the product. With that in mind, this results in a net mass of 5,042,294.7 kg, which represents total gross sales of US\$90,761,305.

For this alternative, the production costs are much lower than in case “B”, due to the fact that the solar equipment does not demand expensive initial costs, although another production cost exists that will be described later. In addition to that, we compare the gross sales, obtaining an increase by 1.59 times with respect to case “B” and 8.97 times compared to case “A”. This clearly highlights the benefits of alternative “C”.

By employing adapted data for the multi-criteria analysis TEFESAL (I), in Table 1, we show the computed results for each case. Use of the fruit for its commercialization as flour (dehydrated) for export was the chosen alternative (highest score).

Table 1. Weights for the multi-criteria analysis TEFESAL (1).

| ALTERNATIVES | CRITERIA | | | | | | | RESULTS |
|--------------|----------|---|-----|---|---|-----|---|---------|
| | T | E | F | A | S | A | L | |
| A | 3 | 1 | 2 | 3 | 1 | 3 | 3 | 21.5 |
| B | 0 | 1 | 0 | 1 | 2 | 1 | 0 | 9.5 |
| C | 2 | 3 | 3 | 3 | 3 | 2 | 1 | 26.5 |
| Weights | 1 | 2 | 0.5 | 3 | 2 | 0.5 | 1 | – |

Source: Own elaboration.

Option “C” generates different opportunities for use with this kind of merchandise, which possesses similar conditions to the merchandise currently commercialized and with only slightly less desirable physical characteristics.

Considering the costs and profitability, we can select this alternative as the most viable, since it permits a reduction in costs and environmental impact which certainly improves local development.

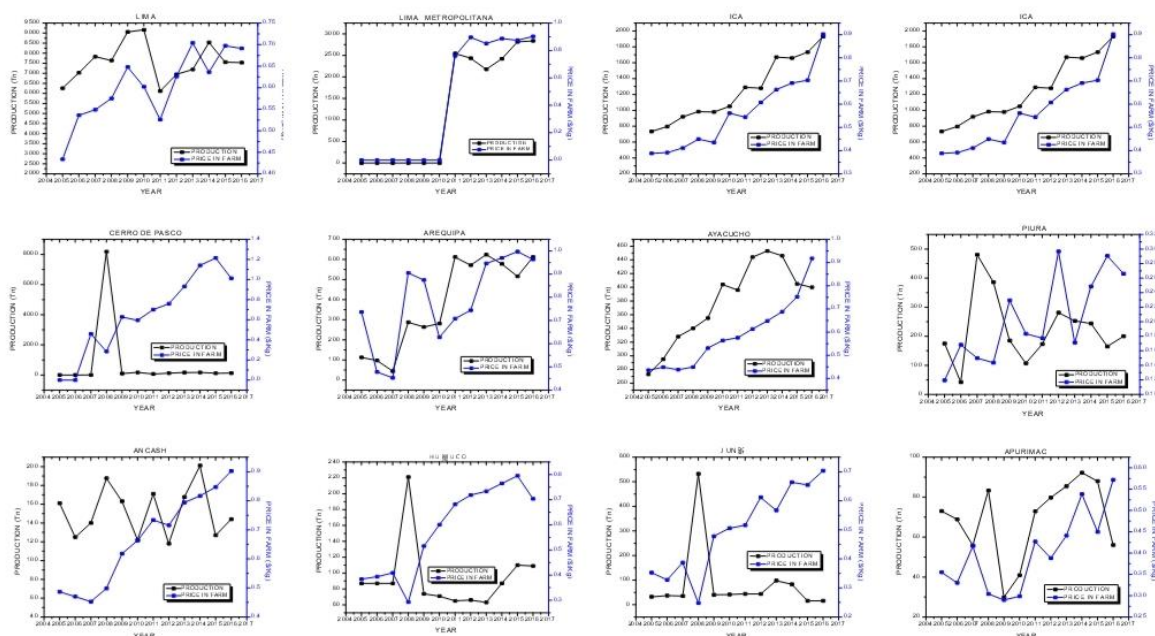


Figure 2. Annual data related to the twelve Peruvian regions with highest production of lucuma from 2005 to 2016. Source: Compiled data collected from the Peruvian Ministry of Agriculture and Irrigation.

3.2. INNOVATION: Solar Dehydration of Lucuma

By taking advantage of Peru's solar potential, we propose an innovative solar dehydration model that generates a product of high quality that adheres to export standards (certified by *Codex Alimentarius*) and, at the same time, is able to reduce costs and environmental impact.

Several studies have demonstrated that use of conventional models of dryers and solar dehydrators adversely affects the product's taste and vitamin quantity, a fact that motivates the novel proposal of innovative solar dehydrator systems.

3.2.1. Proposal for an Innovative Solar Dehydrator Model

We propose a solar system that dehydrates the lucuma while keeping its organoleptic properties (texture, color, flavor and smell) [13], which are in demand in international markets, almost intact.

Through a physical study, we developed a novel system (Patent number N° P201731235) that increases the productivity levels of dehydrated fruits and uses calorific energy by means of a cylindrical parabolic collector (CPC) and a Trombe wall. The latter has the capability to heat a wall of stones that acts as a battery of thermal energy, a phenomenon similar to the greenhouse effect. The wall of stones, when heated, emits infrared radiation to the internal air medium. Since this kind of radiation transmits only low-energy rates, it is mainly accumulated in the internal region of the chamber (since it does not have enough energy to be transmitted through the walls), and as a consequence, the heat increases and can be stored to later be released to the dehydration chamber.

To obtain a quality product, we incorporate a "Thermobank", which stores the calorific energy emitted by the CPC, and thus provides a controlled temperature of 60 °C to the dehydrated chamber, allowing gradual dehydration. Later, the lucuma's pellets start to release their moisture, which is then redirected to a controlled condensation system. The Trombe wall process is performed several times during a day, as it works as a calorific energy source. Since the wall of stones emits calorific energy continuously during the drying process, the product is able to preserve its organoleptic properties. This process is monitored through temperature and humidity sensors (Figure 3).

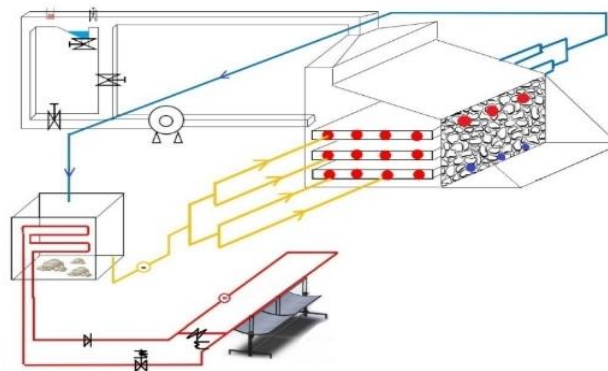


Figure 3. Proposal for solar dehydrator model with a system for preserving organoleptic properties (Design in process of patenting, soliciting number N° P201731235 (Spanish Patent and Trademark Office)).

On the basis of thermodynamics, we are able to get the amount of calorific energy, in watts/hour, that each system obtains. The Trombe wall emits 420 W/h and the CPC a total of 202.22 W/h. These results will be used later to analyze the production viability further.

It should be noted that the calculations presupposed a system working eight hours a day for seven months (number of months where there is no production). Thus, a total of 182 production days were estimated for the transformation process (June–December, excluding weekends which are non-working days according to Peruvian legislation).

Considering the average production for five months (January–May) over the last twelve years, i.e., 12,637.33 Tn (12,637,330 kg), and considering that during the dehydration process, the fruit would lose up to 60.1% of its mass as moisture, the estimated net mass is 5,042,294.67 kg (lucuma flour), which represents the quantity used for commercialization purposes. In what follows, we detail some calculations to estimate the number of solar dehydrators needed to process the current amount of lucuma that is mass produced in Peru. Computation of the energy necessary to obtain 5,042,294.67 kg.

$$E = 5,042,294.67 \text{ kg} \cdot (C_p \text{ luc.}) = 5,042,294.67 \text{ kg} \left(3430 \frac{\text{J}}{\text{kg}} \cdot k \right)$$

$$E = 1.72 \times 10^{10} \text{ Joule}$$

$$E = \frac{1.72 \times 10^{10} \text{ J}}{(182 \text{ days})(8 \text{ h})} = 11,813,186.8 \frac{\text{watts}}{\text{h}}$$

However, the proposed equipment provides a net energy rate of 622.22 watts/h; using this data, the total number of solar dehydrator units is estimated to be 18,986. Hence, to dehydrate the 12,637,330 kg of lucuma produced annually might require 18,986 solar dehydrator units (distributed in the 17 regions of Peru where the fruit is produced). In this way, 5,042,294.67 kg of lucuma flour mass can be produced in eight workday hours over a productive cycle of seven months. Expressing the results in monthly production, one estimates 720,327.81 kg.

3.2.2. Analysis of Two Models for Dehydration

Multi-Criteria Analysis—TEFESAL (2)

Currently, there are several types of electric dehydration equipment on the market that ensure quality products. Nevertheless, due to electricity consumption, as well as preventive and corrective maintenance, those units increase production costs. To reduce costs and ensure a quality product, we propose the usage of an innovative piece of solar dehydrator equipment whose viability, with respect to technological, energetic, and other relevant factors, is tested by the multi-criteria TEFESAL analysis. In what follows, two options are analyzed: ALTERNATIVE “I”: Innovative solar dehydrator; and ALTERNATIVE “II”: Electric dehydrator.

After analyzing the two options, and considering the data related to the following characteristics: Technological, Economic, Financial, Environmental, Social, Administrative and Legal, we obtained the proper weights, whose scores are detailed in Table 2.

Table 2. Weights for the multi-criteria analysis TEFESAL (2).

| ALTERNATIVES | CRITERIA | | | | | | | RESULTS |
|--------------|----------|---|-----|-----|---|-----|-----|---------|
| | T | E | F | A | S | A | L | |
| I | 2 | 2 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 27 |
| II | 0 | 0 | 1 | 1 | 2 | 1 | 0 | 8.5 |
| Weights | 1 | 2 | 0.5 | 3.5 | 2 | 0.5 | 0.5 | – |

Source: Own elaboration.

After the analysis, the chosen alternative is the use of an “Innovative solar dehydrator”, since it produces different opportunities for use, reduces costs, and increases profitability; features that qualify the equipment as viable while also generating low environmental impact.

3.3. VIABILITY ANALYSIS: *Lucuma Flour Exportation*

Based on the results regarding the annual production of the fruit (gross mass, net mass, international sale price of lucuma flour), obtained through the setting of parameters previously defined, we estimate that there should be 18,986 solar dehydration units (SDU)—distributed throughout the seventeen Peruvian regions where lucuma is produced—to transform and add value to current

production. This involves conducting a general analysis in which each family that grows lucuma is assigned one SDU [30–33].

In addition, considering the sales and production of dehydrated net mass, we estimated an income of US\$90,761,305.00. In this case, the annual and monthly incomes of the 18,986 families (who would each possess a SDU) with a gross income per family per year of US\$4780.43 (US\$398.36 per month). Please note that the latter is gross income, which means that fixed and variable costs need to be subtracted from it. This calculation will be done in detail by using the sensitivity analysis approach.

For sensitivity analysis, we considered the variation of the planting of lucuma trees, which involves making estimates using proportionality rules, the gross mass (non-dehydrated), net mass (dehydrated), the perimeter length of the cultivation area (in meters), the number of SDU assigned to each family, the gross sale income of lucuma flour in Europe (Spain) (the sale price for 1kg is taken as reference. Lucuma flour = US\$18 (Spain, 2018)), and the expenditures (fixed and variable production cost and the corresponding export taxes). The National Minimum Wage (NMW) of 2018 was taken as a reference for our analysis. In Table 3, the NMW percentage variation is shown, which begins from rates below the NMW until reaching the target rate, i.e., those in which the families devoted to exporting lucuma flour obtain a profit of 50% above the NMW.

Please note that the NMW in Peru has increased by 7.82% on average annually. This is a consequence of the sustained development of the country in recent years, which indirectly denotes a better scenario for the consolidation of local development projects spread across the country. The NMW data covers a range of time from 2000 to 2018. In its last revision (2018), it was fixed at US\$281.43. Our analysis considers the current Peruvian situation, where annual production is estimated to be 12,637,350 kg, as shown in Table 3. On the basis of our model, this implies that 336,992 m are used for sowing and 18,988 farming families (who would each have a SDU) may be involved. The results indicate that 37.9 kg of lucuma flour can be produced, leaving a profit of US\$143.4 (this includes tax retentions and production costs). This income is compared to the NMW, yielding a negative rate (−98.3%) which indicates that the income is below the NMW. This means that currently, for a farmer, it is not worth it to transform the fruit for export purposes. Nevertheless, since our aim is to increase production and, consequently, the number of families involved in this activity, we systematically increase the number of planted trees, so we consider it a fundamental variable for simulation purposes. In Table 3, we show the variation of the number of planted trees and the corresponding production indices. For the sake of completeness, in Figure 4, the increase in the number of trees is shown, but from the perspective of the lucuma flour mass obtained, which clearly reflects its growth. Our results show that by sowing 175,000 trees, a relative income of +4.5% above the NMW can be achieved. Surprisingly, by increasing the number of trees planted to 500,000, a relative income of +66.6% above the NMW is reached, involving 18,996 families with a profit of US\$850.70 monthly. To achieve such profit, 1,999,996 meters of cultivated perimeter length is required, which represents 97.69% of the total perimeter length available in the seventeen regions (from a total of 24) of Peru that produce the fruit (see Figure 5).

Table 3. Sensitivity analysis for lucuma flour to export.

| Number of Trees | Perimeter Used (m) | Production/Family Annual (kg) | Production/Family Monthly (kg) | Profit (US\$) | % Respect to NMW | Number Families Involved |
|-----------------|--------------------|-------------------------------|--------------------------------|---------------|------------------|--------------------------|
| 84,249 | 336,992 | 265.6 | 37.9 | 143.4 | −98.3 | 18,987.7 |
| 100,000 | 399,996 | 315.2 | 45 | 170.2 | −67.1 | 18,988.0 |
| 150,000 | 599,996 | 472.8 | 67.5 | 255.3 | −11.4 | 18,989.0 |
| 175,000 | 699,996 | 551.6 | 78.8 | 297.8 | +4.5 | 18,989.5 |
| 200,000 | 799,996 | 630.3 | 90 | 340.4 | +16.4 | 18,990.0 |
| 300,000 | 1199,996 | 945.4 | 135.1 | 510.5 | +44.3 | 18,992.0 |
| 400,000 | 1599,996 | 1260.4 | 180.1 | 680.6 | +58.2 | 18,994.0 |
| 500,000 | 1999,996 | 1575.3 | 225.0 | 850.7 | +66.6 | 18,996.0 |

Source: Own elaboration.

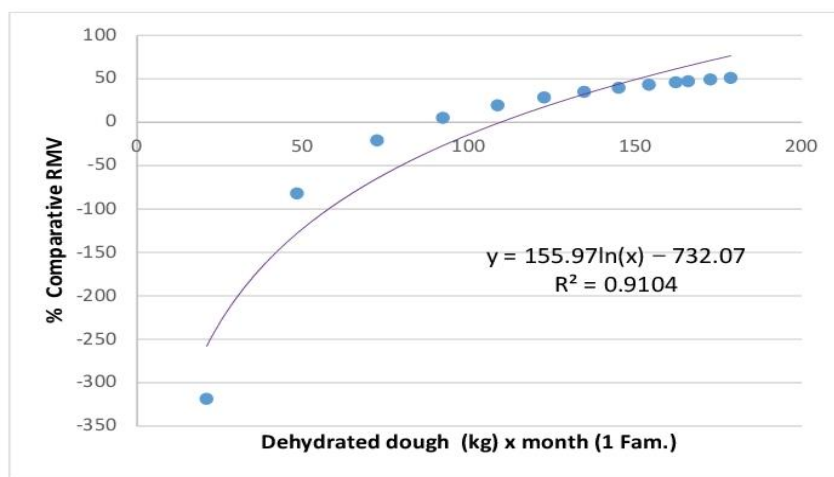


Figure 4. Variation of the monthly lucuma flour production as a function of the percentage variation of the National Minimum Wage (%NMW), for a family.

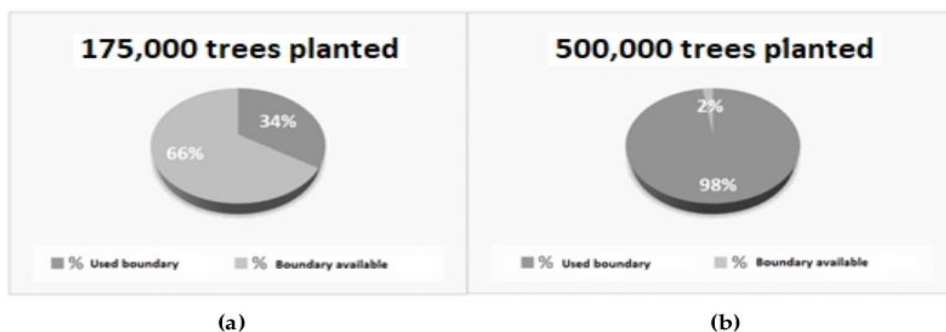


Figure 5. (a) Minimum amount of sown lucuma trees to achieve a minimum positive value of profit in respect to NMW and the percentage of used and available perimeter in seventeen regions. (b) Maximum amount of planted trees to achieve a 66.6% profit above the NMW and the percentage of cultivation field used and available.

4. Conclusions

Considering the current high demand for lucuma, it is possible to increase its production by using the cultivation fields in different regions of Peru. An instructive exercise using our model predicted that by planting 175,000 trees, representing only 34% of the available cultivation fields, it is possible to positively impact 18,989 families who, as a result, could increase their income to 4.5% above the national minimum wage in Peru. These results are based on the sales data of dehydrated lucuma, which might be processed by using an innovative proposal for solar dehydration that allows preservation of the organoleptic properties of the fruit, while also being able to reduce production costs and stimulate a sustainable production sector. In addition, the different productive regions possess the minimum requirements of solar radiation intensity for sound production, which was also a parameter considered in our calculations.

Our findings show that the innovative solar dehydration equipment also aids in the reduction of the emission of CO₂. In fact, the annual amount of this pollutant gas that is reduced through the use of the proposed equipment was estimated to be a value of approximately 8,435,066.5 kg for the use of the 18,986 pieces of equipment in the 17 regions.

5. Patents

In progress: innovative solar dehydration equipment patent, named: “Equipo Deshidratador Solar de Frutas, con Sistema de Recuperador de Aromas”, Application: P201731235, in the Spanish office of trademarks and patents (mediated by Office of transfer of research results, OTRI for its acronym in Spanish, from the Universidad de Almería, Spain).

Author Contributions: Conceptualization, D.A.-C.; Research, D.A.-C. and Á.C.-O.; Formal analysis, D.A.-C.; Methodology, D.A.-C. and Á.C.-O.; Project management, D.A.-C.; Validation, D.A.-C. and Á.C.-O.; Drafting-original draft, D.A.-C., Á.C.-O. and M.D.-P.; Writing-revision and editing, M.D.-P. and D.A.-C., Acquisition of funds, D.A.-C.

Funding: This research received no external funding.

Acknowledgments: The authors thank the National Direction of Research and Development from the Universidad Privada del Norte (DNID)—Perú; for the support and Ing. Walter Asmat (TECSUP-Peru) for useful discussions and technical support. We are also particularly grateful to the anonymous referees for reading the article and giving their comments.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest. The sponsors had no role in the design of the study, the collection, analysis or interpretation of the data, in the manuscript elaboration and the decision to publish the results.

References

1. Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo. *Informe de Desarrollo Humano Perú 2009 (1)*; Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo: Lima, Peru, 2009. Available online: <http://hdr.undp.org/sites/default/files/idh2009-peru-vol1-2.pdf> (accessed on 13 August 2018).
2. Vázquez, A. *Las Nuevas Fuerzas del Desarrollo*; Editorial Antoni Bosch: Barcelona, Spain, 2005.
3. Boisier, S. Hay un espacio para el desarrollo local en la globalización? *Revista de CEPAL* **2005**, *86*, 54–63.
4. Sforzi, F. Del distrito industrial al desarrollo local. In *Los Sistemas Locales de Empresas y el Desarrollo Territorial: Evolución y Perspectivas Actuales en un Contexto Globalizado*; Martínez Puche, A., Prieto Cerdán, A., Rodríguez Gutiérrez, F., Eds.; Editorial Club Universitario: Alicante, Spain, 2005; Chapter 1; pp. 15–37. Available online: http://age.ieg.csic.es/deslocal/actividades/2005_JORNADAS_GTDL_ALICANTE.pdf (accessed on 12 September 2018).
5. Boisier, S. El desarrollo territorial a partir de la construcción de capital sinérgico. *Revista Brasileira de Estudos Urbanos e Regionais* **2000**, *0*, 39. [CrossRef]
6. Vázquez Barquero, A. Desarrollo local, una estrategia para tiempos de crisis. *Apuntes del Cenes* **2009**, *28*, 117–132. Available online: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=479549575007> (accessed on 12 September 2018).
7. Albuquerque, F. El Enfoque del Desarrollo Económico Local. Cuadernos DEL, 1. Red de Desarrollo Económico Local. REDEL. 2004. Available online: https://www.flacsoandes.edu.ec/sites/default/files/agora/files/1251776298.area_enfoque_del_0.pdf (accessed on 17 September 2018).
8. Uribe, C. *Un Modelo para Armar. Teorías y Conceptos de Desarrollo*; Fondo Editorial de la Pontificia Universidad Católica del Perú: Lima, Peru, 2008.
9. Salazar, M.; Van der Heyden, D. *Metodología de Análisis con Equidad para la Promoción del Desarrollo Local*; Servicio Holandés de Cooperación al Desarrollo en el Perú—SNV: Lima, Peru, 2004. Available online: <http://cenida.una.edu.ni/relectronicos/REE50S161.pdf> (accessed on 12 September 2018).
10. Kondonassis, A.J.; Malliaris, A.G.; Okediji, T.O. Swings of the pendulum: A review of theory and practice in development economics. *Am. Econ.* **2000**, *44*, 17–23. [CrossRef]
11. Barreiro, F. Desarrollo Desde el Territorio. A Propósito del Desarrollo Económico Local. 2000. Available online: <http://biblioteca.municipios.unq.edu.ar/modules/mislibros/archivos/Barreiro.pdf> (accessed on 28 July 2018).
12. Hernández, J.; Quinto, P. Secado de medios porosos: Una revisión a las teorías actualmente en uso científico. *Científica* **2005**, *9*, 63–71. Available online: <https://www.redalyc.org/html/614/61490203/> (accessed on 2 August 2018).

13. Asmat-Campos, D.; Carreño-Ortega, A. Proposal for a solar fruit dryer design with organoleptic properties recovery system. In Proceedings of the International Conference on Renewable Energy and Environment Engineering (REEE 2018), Paris, France, 29–31 October 2018; E3S Web Conf. (2019); Volume 80, p. 02003. [CrossRef]
14. Clarke, P. Refractance window TM—“Down Under”. In Proceedings of the 14th International Drying Symposium (IDS 2004), Sao Paulo, Brazil, 22–25 August 2004; Volume B, pp. 813–820.
15. Recasens, X.; Alfranca, O.; Maldonado, L. The adaptation of urban farms to cities: The case of the Alella wine region within the Barcelona metropolitan region. *Land Use Policy* **2016**, *56*, 158–168. [CrossRef]
16. Mamoon, D.; Ahsan, M.R. Short term versus long term economic planning in Pakistan: The dilemma. *J. Econ. Libr.* **2017**, *4*, 30–40. [CrossRef]
17. Wilkinson, J.; Rocha, R. *Agro-Industry Trends, Patterns and Development Impacts*; CAB International: London, UK, 2009. Available online: <http://www.fao.org/3/a-i0157e.pdf> (accessed on 12 September 2018).
18. Edoumiékumo, S.G.; Audu, N.P. The impact of agriculture and agro-based industries on economic development in Nigeria: An economic assessment. *J. Res. Natl. Dev.* **2009**, *7*, 11–12.
19. Álvarez Hunami, Z.; Bravo Cardanes, L.E.; Tagami Oshita, R. Plan de Negocio para la Industrialización y Exportación de Lúcumo de Seda. *Cuad. Difus.* **2006**, *11*, 97–114.
20. Asociación de Gremios Productores Agrarios del Perú. 2017. Available online: <http://www.agapperu.org/noticias/exportaciones-lucuma-crecieron-valor-23-34-enero-agosto-del-presente-ano/> (accessed on 13 January 2018).
21. Pérez Ramírez, B.; Carrillo Benito, E. *Desarrollo Local: Manual de Uso*; ESIC: Madrid, Spain, 2000.
22. Zhan, C.; De Jong, M.; De Bruijn, H. Funding sustainable cities: A comparative study of Sino-Singapore Tianjin Eco-City and Shenzhen International Low-Carbon City. *Sustainability* **2018**, *10*, 4256. [CrossRef]
23. Ingram, V.; Van Rijn, F.; Waarts, Y.; Gilhuis, H. The impacts of cocoa sustainability initiatives in West Africa. *Sustainability* **2018**, *10*, 4249. [CrossRef]
24. Amable, V.; Ramírez, D. Exportación de Complemento Alimenticio Sobre base de Maca y Lúcumo al Estado de Dakota del Norte, USA. Bachelor’s Thesis, Universidad Tecnológica del Perú, Cercado de Lima, Perú, 2015. Available online: <http://repositorio.utp.edu.pe/handle/UTP/281> (accessed on 12 September 2018).
25. Cerna, D. Investigación Comercial para la Exportación de Lúcumo Liofilizada en Polvo a las Microempresas Procesadoras de Alimentos y Bebidas de Reino Unido. Bachelor’s Thesis, Universidad de San Martín de Porres, Lima, Perú, 2018. Available online: <http://www.repositorioacademico.usmp.edu.pe/handle/usmp/3428> (accessed on 24 September 2018).
26. INEI. *Perú: Anuario de Estadísticas Ambientales 2015*; BNP 2016-00022; Instituto Nacional de Estadística e Informática: Lima, Peru, 2015. Available online: https://www.inei.gob.pe/media/MenuRecursivo/publicaciones_digitales/Est/Lib1342/libro.pdf (accessed on 12 September 2018).
27. Velez-Pareja, I. Sensitivity Analysis. 2003. [CrossRef]
28. Juárez Alonso, G. Revisión del concepto de desarrollo local desde una perspectiva territorial. *Rev. Lider* **2013**, *23*, 9–28.
29. Berumen, A.S. La utilidad de los métodos de decisión multicriterio (como el ahp) en un entorno de competitividad creciente. *Cuad. Adm. Bogotá (Colombia)* **2007**, *20*, 65–87.
30. Alfaro, M.B.; Costamagna, P. *El Pensamiento de Francisco Alburquerque en Torno al Enfoque del Desarrollo Territorial*, 1st ed.; Universidad Tecnica Nacional Facultad Regional Rafaela: Buenos Aires, Argentina, 2015; 100p.
31. Sampford, C. Environmental governance for biodiversity. *Environ. Sci. Policy* **2002**, *5*, 79–90. [CrossRef]
32. Ioppolo, G.; Saija, G.; Salomone, R. From coastal management to environmental management: The sustainable eco-tourism program for the mid-western coast of Sardinia (Italy). *Land Use Policy* **2013**, *31*, 460–471. [CrossRef]
33. Walters, C.J. *Adaptive Management of Renewable Resources*; MacMillan Publishing Company: New York, NY, USA, 1986.



© 2019 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Unraveling the Active Biomolecules Responsible for the Sustainable Synthesis of Nanoscale Silver Particles through Nuclear Magnetic Resonance Metabolomics

David Asmat-Campos,[♦] Ana C. Abreu,[♦] Manuel S. Romero-Cano,^{*} Josué Urquiaga-Zavaleta, Rafael Contreras-Cáceres, Daniel Delfín-Narciso, Luisa Juárez-Cortijo, Renny Nazario-Naveda, Roger Rengifo-Penadillos, and Ignacio Fernández^{*}

Cite This: <https://dx.doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c06903>

Read Online

ACCESS |

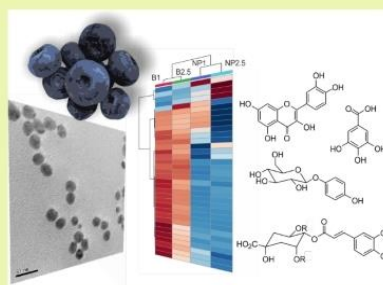
Metrics & More

Article Recommendations

Supporting Information

ABSTRACT: We have investigated the sustainable synthesis of silver nanoparticles (AgNPs) using blueberry (*Vaccinium corymbosum* L.) ethanolic extract from the point of view of the intervening metabolites. An extensive NMR metabolomic approach based on nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy and headspace-solid phase microextraction (HS-SPME) followed by gas chromatography/quadrupole-mass spectrometry (GC-qMS) has been directed in order to ascertain for the first time the involved bioactive molecules as those responsible for the synthesis of AgNPs. The green process was monitored through UV-vis spectrophotometry, and a plethora of techniques such as EDX, XRD, XPS, TEM, SEM, and DLS were used to confirm the formation of the AgNPs. The successful synthesis was indirectly proven by their antibacterial activity against Gram-positive *Streptococcus pyogenes* and Gram-negative bacteria *Salmonella typhi*.

KEYWORDS: green synthesis, silver nanoparticles, NMR metabolomics, blueberry, antibacterial



INTRODUCTION

The synthesis of silver nanoparticles (AgNPs) remains an intense focus of research because of their properties and potential applications based on their optical,¹ electronic,² magnetic,³ antimicrobial,⁴ and catalytic⁵ properties, which are tuned depending on their morphology, size, and polydispersity.⁶ It is in the last two decades when the synthesis of these NPs has seen the establishment of safer, healthier, and more environmentally friendly methods, employing biocompatible organic agents in order to replace less benign chemical reagents minimizing the formation of hazardous byproducts.⁷ Varma et al. have reviewed the progress in this field regarding the synthesis of AgNPs using plant extracts, enzymes, bacteria, biodegradable polymers, and microwaves.⁸ In fact, the use of naturally occurring biodegradable materials, which are rich in bioactive molecules such as polyphenols, sugars, and amino acids, favors the reducing and capping processes involved in the nanoparticle formation and also in the NPs' stabilization and storage.⁹ Similar alternatives have been also developed in order to generate them in the matrix in which they are to be used thus reducing the exposure risk during handling.^{10,11}

Under certain stress, plants generate adaptive responses to reduce the oxidative potential. These include the biosynthesis of phytochelatin, antioxidant enzymes, reducing sugars, flavonoids, terpenoids, and organic acids among others.¹² For

this reason, many species of plants have been successfully utilized for synthesizing metal nanoparticles. Such bioactive components in the plants bearing carbonyl, hydroxyls, and amine-based functional groups can play different roles in the chemical mechanism and may act as a bioreducing agent, capping agent, or shape-directing agent of the newly formed particles during their growth processes.^{6,8,9} For example, AgNPs have been synthesized by the use of tea leaf extracts where the size of the nanoparticles formed could be controlled by varying the concentration of the tea extract or epicatechin in the sample.¹³ Coffee extracts,¹⁴ grape pomace,¹⁵ and beet juice^{16,17} have been also used for the expeditious green synthesis of noble-metal nanoparticles based on Ag, Au, Pt, and Pd. These green methods permit us to obtain not only quasi-spherical nanoparticles but also other self-assembly structures like wires and rods.^{14,18} Other agrofood-derived extracts based on pepper (bell and chili),¹⁹ blueberry (*Vaccinium corymbosum* L., *V. corymbosum*),²⁰ *Geranium*,²¹ *Aloe vera*,²² and *Hibiscus*^{2,3}

Received: September 18, 2020

Revised: October 14, 2020

among many others²⁴ have been used to synthesize AgNPs showing that variations of pH of the reaction medium consisting of silver nitrate and the plant or fruit extract produced both differently shaped AgNPs and with variable sizes depending on the conditions and nature of the biological system. Some structural insights related with the stabilization of the nanoparticles have been derived from TGA-GC-MS analysis¹⁶ and FTIR spectra,²³ and we could find that the stabilization of the AgNPs occurred through carboxylate ions. In addition to these, there are no reports describing the specific active biomolecules contained in the various extracts, which are responsible for the reduction process.

Due to the complex nature of plants, identifying particular roles of different plant components responsible for the formation of AgNPs is a significant challenge that we envisage to accomplish. We describe herein a sustainable synthesis method of AgNPs using blueberry (*V. corymbosum* L.) ethanolic extract, which allowed us, through NMR metabolomics, to unravel the real species involved in the reduction process. Nowadays, NMR has been rapidly enrolled as one of the most powerful methods to approach the complex mixture's investigations and metabolomics studies. It combines a high-throughput analysis of a large number of metabolites and high structural elucidation capabilities with its intrinsic quantitative nature, high reproducibility, and simple sample preparation. It allows the systematic study of a complex mixture, such as a plant extract, which can be linked to direct observations without the need for isolating active principles. Recently, Kumar et al.²⁵ applied NMR spectroscopy and other techniques and were able to identify carbohydrates and polyphenolics in *Scenedesmus acuminatus*, *Enteromorpha intestinalis*, *Potamogeton pectinatus*, and *Arabidopsis thaliana* extracts as mainly responsible for synthesis of AgNPs, acting as reducing as well as stabilizing agents. Interestingly, the synthesized NPs showed variable sizes and amounts most likely due to the varying concentrations of these compounds in different species.

EXPERIMENTAL SECTION

Materials. Silver nitrate ACS (CAS no. 7761-88-8), ethanol absolute (CAS no. 64-17-5) and sodium hydroxide ACS (CAS no. 1310-73-2) were purchased from Merck Millipore. Ultrapure water (Thermo Scientific, Barnstead Smart2Pure, MA, U.S.A.) was used throughout the experiment. Deuterium oxide and 3-(trimethylsilyl) propionic-2,2,3,3-*d*₄ acid (TSP) were purchased from Eurisotop (Saint-Aubin, France).

Fruit Extract Preparation. Blueberries (*V. corymbosum* L.) were provided by TALSA agro-industrial company (Trujillo, Perú), transported to the laboratory, and kept at 4 °C until processing. Voucher specimens were identified and deposited at the Antenor Orrego Herbarium (HAO) in Trujillo City (Perú). The samples were washed and drained in the shade, away from sunlight. Then, they were crushed, homogenized using a mortar and pestle, and dried in a freeze-dry system Freezone 4.5 LABCONCO. Three grams of the lyophilized fruit was subjected to extraction using absolute ethanol (50 mL) in an ultrasonic bath at 40 MHz for 15 min. The extract was centrifuged at 3500 rpm for 15 min at 15 °C. The supernatant was collected in a volumetric flask using a Pasteur pipette. The process was repeated in triplicate. The combined extracts were filtered and concentrated using a Buchi R100 rotary evaporator. The extract was made to reach up to a 50 mL volume with absolute ethanol. A sketch of the whole synthetic method is shown in Scheme S1.

Synthesis of AgNPs. Typically, 50 mL of 1 mM AgNO₃ solutions was prepared and maintained at 60 °C and 300 rpm using a magnetic-stirrer hot plate with temperature control. Then, 1 mL or 2.5 mL of *V.*

corymbosum L. ethanol extract was added dropwise at a stirring speed of 200 rpm; at this stage, the solution color turned pink. Sodium hydroxide was added dropwise until reaching a pH of 10. As has been previously noticed, NaOH is found to play an important role in accelerating the reduction process.²⁶ In addition, the deprotonated state of carboxylic acid groups in the natural matrix allows the disruption of intermolecular hydrogen bonds thus likely producing a stable dispersion under alkaline pH conditions. Finally, a change in color from pink to brown was observed, indicating the formation of each colloidal solution named NP1 (1 mL added) or NP2.5 (2.5 mL added). Aliquots of the colloidal solution were centrifuged at 15,000 rpm for 30 min. Subsequently, the supernatant was discarded. The pellets obtained were redispersed in ultrapure water and placed in an ultrasonic bath for 10 min. The process was repeated three times. The isolated yields were 46% and 57% for NP1 and NP2.5, respectively.

Characterization. AgNP absorbance spectra at different pHs were obtained by UV-vis spectrophotometry (Specord Plus 250 Analytik-Jena, Jena, GER) in the range of 200–900 nm.

Dynamic and electrophoretic light scattering (DLS and ELS, respectively) were used to characterize the colloidal behavior of nanoparticles (PSS Nicomp Nano N-3000, U.S.A.). The size distribution and zeta potential, the latter calculated from its electrophoretic mobility, were measured at pH = 10. For that purpose, an aliquot of the colloidal suspension was adequately diluted in ultrapure water and the pH was carefully adjusted by adding sodium hydroxide. These data are reported as an average and standard deviation of three different measurements. The size and shape of AgNPs were analyzed by transmission electron microscopy (TEM) using a JEOL JEM 1400 operating at an acceleration voltage of 80 kV. For sample preparation, 10 μL of the colloidal sample were placed on a carbon-formvar grid and let dry at room temperature. The particle distribution was observed by field emission scanning electron microscopy (FESEM) images in a Helios Nanolab 650 Dual Beam from FEI, working at an acceleration voltage of 15 kV and a current intensity of 0.2 nA and a tilting angle of 52°. Samples were prepared by dropping 20 μL of the aqueous colloidal solution onto a 1 × 1 cm single side-polished, boron-doped silicon (111) wafer (WRS Materials). The presence of Ag and the composition of other elements were analyzed by an EM/EDX team (Tescan VEGA 3 LM, Brno, CZE), while the crystal structure was analyzed by X-ray diffraction (Bruker D8 ADVANCE ECO, MA, U.S.A.) with a Cu Kα source in the 2θ range of 20–80°. XPS was performed with a PHI 5700 X-ray photoelectron spectrometer equipped with a monochromatic Al Kα X-ray source (1486.7 eV) at a takeoff angle of 45° from the surface. The spectrometer was operated at both high and low resolutions with window pass energies of 23.5 and 187.85 eV, respectively. To correct the surface charge of the samples, the electron binding energies were referenced with respect to the C 1s line at 284.6 eV (C-C). The atomic concentrations were estimated by PHI MultiPak 7.0 software (Physical Electronics) using the standard procedure including the Shirley background subtraction and correction with the corresponding Scofield atomic sensitivity factors, assuming a homogeneous distribution of the atoms to a depth of a few nanometers. Signal deconvolution was performed first by Shirley background subtraction followed by nonlinear fitting to mixed Gaussian-Lorentzian functions (80:20).

¹H NMR-Based Metabolomic Study. The ¹H NMR-based metabolomic approach was used in order to determine the secondary metabolites involved in the synthesis of silver nanoparticles. The nanoparticles were precipitated and separated from the colloidal suspensions NP1 and NP2.5. The supernatants were freeze-dried for 72 h. Then, 1 mL of D₂O phosphate buffer (pH 6.0) solution with TSP at 0.58 mM, used as internal standard, was added to each 10 mg of dried biomass. The mixture was sonicated for 20 min and centrifuged for 5 min at 13,500 rpm. To obtain respective blanks 1 mL (B1) and 2.5 mL (B2.5) of *V. corymbosum* L. ethanolic extract, 50 mL of ultrapure water (without AgNO₃) was added under the same experimental conditions. Three independent experiments were performed to obtain several replicates for multivariate data analysis. Supernatants (500 μL) were transferred to oven-dried 5 mm NMR

tubes for analysis. Six biological replicates were obtained for NP1 and B1 samples, while the samples NP2.5 and B2.5 use eight biological replicates, generating a total of 28 samples. A Bruker Avance III 600 spectrometer operating at a proton frequency of 600 MHz with a 5 mm QCI quadrupole resonance pulse field gradient cryoprobe and a thermostated NMR sample case with 24 positions were used. Acquisition and processing of NMR spectra were carried out using TOPSPIN software (version 3.6.2). All spectra were obtained in the absence of rotation at 293 ± 0.1 , using a NOESY presaturation pulse sequence (Bruker noesygppr1d pulse sequence). The pulse conditions were NS = 128, TD = 64 K, SW = 20.0 ppm, AQ = 2.73 s, D1 = 5 s, FID resolution = 0.37 Hz, D8 = 10 ms, and RG = 57. The spectra were automatically phased, baseline-corrected, and referenced to the TSP signal, which was set to 0.0 ppm. For structure elucidation purposes, 2D NMR experiments were acquired using standard Bruker sequences, namely, ^1H – ^1H correlation spectroscopy (COSY), ^1H – ^1H total correlation spectroscopy (TOCSY), ^1H – ^{13}C edited heteronuclear single quantum coherence (HSQC), and ^1H – ^{13}C heteronuclear multiple bonds coherence (HMBC) spectra.

Statistical Data Analysis. The measured spectra were aligned and reduced into spectral bins of 0.04 ppm in width by using AMIX 3.9.12 (Bruker BioSpin GmbH, Rheinstetten, Germany), while the area under each bin was integrated. Each individual peak intensity was scaled to the total recorded intensity in the region from δ_{H} 0.4 to 10.0 ppm. The regions covering $\delta_{\text{H}} = 1.25$ – 1.11 and $\delta_{\text{H}} = 3.34$ – 3.27 ppm from the residual ethanol signal and $\delta_{\text{H}} = 4.94$ – 4.74 ppm from the suppressed water signal were excluded. The resulting data matrix consisted of rows representing observations/samples and columns representing the spectral regions and was subjected to SIMCA-P software (v. 15.0, Umetrics, Sweden) for multivariate data analysis. The data analysis was carried out by means of the supervised technique partial least squares–discriminant analysis (PLS-DA), scaled to unit variance (UV). The PLS-DA model was validated through the permutation test with 100 permutations.²⁷ A heat map was created using the statistical analysis tool in MetaboAnalyst 4.0 software,²⁸ which is based on the Euclidean distance measure and the Ward clustering algorithm.

Headspace Gas Chromatography/Quadrupole-Mass Spectrometry (HS-SPME-GC–qMS). SPME fibers (Supelco, Bellefonte, PA, USA) based on divinylbenzene/carboxen/polydimethylsiloxane of 50/30 μm (DVB/CAR/PDMS) were assessed for sampling efficiency of the volatile components. Prior to headspace sampling, all SPME fibers were conditioned for 30 min at 40 °C. The SPME fiber exposure time of 30 min was determined to be optimal for the time-efficient and abundant sampling of metabolites. An Agilent Technologies 6980 N gas chromatograph (GC) with an HP-5MS column and an Agilent 9575 mass spectrometer detector (MSD) with MSD ChemStation acquisition software (E.02.02 SP1 Agilent) were used for all analyses. SPME fibers were introduced to the GC inlet in the splitless mode at 250 °C for a 3 min thermal desorption. The oven temperature program was set for 5 min at 40 °C and increased to 250 °C at a rate of 10 °C/min, and this was held for 15 min. The detector temperature was held at 250 °C. Helium gas was used as a carrier at a flow rate of 1.4 mL min⁻¹. Detection was accomplished using a 70 eV electron ionization source operated under a mass range of m/z 40–400. The quadrupole interface temperature was held at 150 °C. For sample preparation, NP1 and NP2.5 were separately mixed in an ultrasound bath for 5 min with 2 mL of a 10% NaCl and 1% MeOH aqueous solution and then transferred to a hermetic vial. Headspace samples were then obtained with conditioned DVB/CAR/PDMS fibers at 40 °C for 10 min. Blanks were also taken and compared with the reported chromatograms in order to account for any SPME fiber contamination. Residual siloxanes originating from the DVB/CAR/PDMS SPME fiber and GC column were frequently observed in the blanks, as previous studies have noted,²⁹ but these siloxanes did not interfere with our detection or quantification of the analytes of interest.

Antibacterial Activity. The antibacterial activity of AgNPs against Gram-positive (*Streptococcus pyogenes* Rosenbach ATCC 19615, *S. pyogenes* R.) and Gram-negative bacteria (*Salmonella*

typhimurium Loeffler ATCC 14028, *S. typhimurium* L.) was evaluated *in vitro*. The strains were reactivated in tubes containing brain-heart infusion broth (BHI) at 10% ultrapure water and incubated under microaerophilia conditions for 24 and 48 h, respectively. Suspensions of *S. typhimurium* L. in physiological serum and *S. pyogenes* R. in BHI broth were prepared according to the established turbidity pattern. Antimicrobial activity testing was carried out by a disc diffusion method.³⁰ Silver nanoparticle suspensions of 0.2 mL at concentrations of 0.00116, 0.00232, 0.00348, and 0.00464 mg/ μL were spread onto Mueller–Hinton culture plates. The plates were incubated for 24 h at 35 °C, and the inhibition zones for both strains were millimeter-scale-resolved. The results were expressed in terms of zone of inhibition (ZOI) diameters in millimeters.

RESULTS AND DISCUSSION

Effect of pH Variation. The previously described protocol for AgNP biosynthesis, NP1 and NP2.5, was reproduced at different pH values. For each case, six samples were assayed while varying the pH. This was done by adding aliquots of NaOH (0.5 M) dropwise for each specified volume and obtaining values of 3.55, 4.00, 5.12, 6.75, 8.7, and 10.00 for NP1 and 3.72, 4.12, 5.25, 6.75, 8.82, and 10.00 for NP2.5. Figure S1 shows the battery of spectra acquired for both NP1 and NP2.5 systems.

The pH causes an important effect on the reduction potential of the initiator employed, usually sodium citrate, due to its direct impact on the nucleation process and nanoparticle growth. As mentioned above, when the ethanolic extract of *V. corymbosum* L. was added to the AgNO₃ solution, initial pH values of 3.55 and 3.72 were obtained for the NP1 and NP2.5 systems, respectively. Under these initial conditions, broad and weak SPR peaks at 516 and 522 nm for NP1 and NP2.5 particles were observed, respectively. By increasing the pH up to 4.00 (NP1) and 4.12 (NP2.5), the plasmonic peaks suffered a considerable blue shift down to 421 nm (NP1) and 427 nm (NP2.5). The wavelength shift is indicative of a reduction in the nanoparticle size, whereas the growth in absorbance intensity suggests an increase in the nanoparticle concentration. In addition, a positive correlation between the extract volume concentration and the absorbance intensity of AgNPs was observed (Figure S1) without broadening of the SPR, indicating excellent control over optical and structural properties. At a pH above 5.0, the SPR started to be better resolved, and for pH values between 8 to 10, it showed its highest intensity and lower widths, suggesting an improvement in the nanoparticles size distribution, which will be further discussed in the TEM analysis section. The final absorption maxima obtained at pH 10 were located at ca. 404 nm for both NP1 and NP2.5 systems. The presence of a single SPR in both cases ensures the spherical geometry; otherwise, the appearance of more bands would be due to the existence of several morphologies at the same time.

X-ray Diffraction Analysis. At the optimized synthesis conditions (pH 10), we acquired X-ray diffraction (XRD) powder spectra of the AgNPs synthesized with 1.0 mL (NP1) and 2.5 mL (NP2.5) ethanolic extracts of *V. corymbosum* L. (Figure S2). Both samples are monocrystalline with the preferred orientation (111) with a total of four intense peaks characteristic of silver. The observed peaks can be indexed to the cubic phase of pure silver ($a = b = c = 4.0855$ Å), space group *Fm-3m* (Figure S2). The measured spectra were compared with those obtained from the Crystallographic Open Database (COD) in order to identify the phases of the samples. We analyze the Ag (COD-1100136) file, observing

C

<https://dx.doi.org/10.1021/acsuschemeng.0c06903>
ACS Sustainable Chem. Eng. XXXX, XXX, XXX–XXX

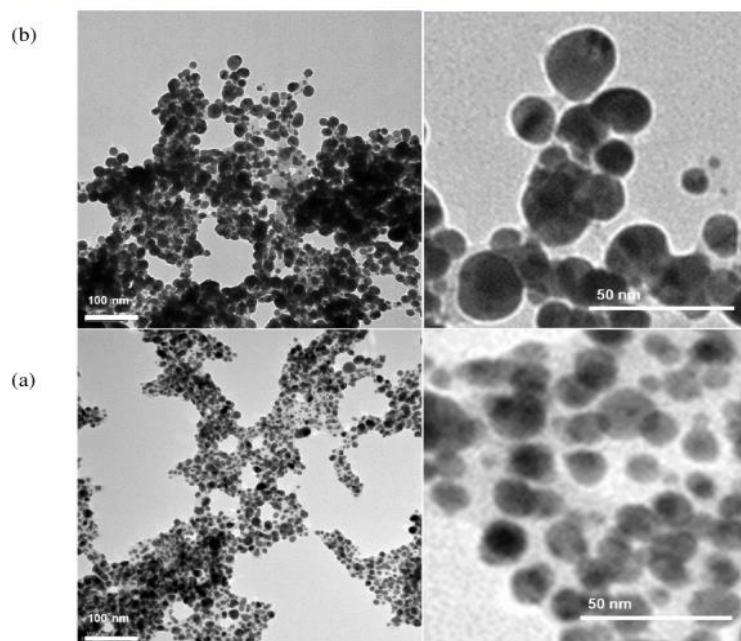


Figure 1. TEM image and particle size distribution of synthesized AgNPs by using NP1 (a) and NP2.5 (b). Histograms are shown in Figure S6.

only the phase corresponding to silver (within the explored range). Peaks related to different species were not observed, which confirms the purity of the synthesized NPs. Our results are analogous with previous studies that address the green synthesis of AgNPs.⁸ The calculated average crystallite sizes of AgNPs using the full width at half-maximum intensity (FWHM) of the dominating peak (*ca.* 38.1°) in combination with the Debye–Scherrer equation were 8.7 and 12.9 nm, which follow the same trend of the estimated sizes determined by DLS and TEM (see below).

X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). The composition of the AgNPs was confirmed by XPS analysis. Figure S3 shows the XPS survey in the range of 0–1400 eV for both NP1 and NP2.5 systems. Elements carbon (C 1s) and oxygen (O 1s) were found at 284.60 and 532.42 eV, respectively. Binding energies associated with the Ag 3d region were clearly observed as single peaks located at 367.38 (Ag 3d_{5/2}) and 373.38 eV (Ag 3d_{3/2}) with no appreciable peaks due to oxidized species such as AgO or AgO₂,³¹ suggesting that efficient synthesis of AgNPs was achieved. Interestingly, the amount of Ag increased from 0.46% to 1.18% for NP1 to NP2.5 systems and the intensity of C 1s and O 1s bands was also increased by *ca.* 10%, each of them due to the presence of more AgNPs and therefore more organic entities capping the nanoparticles.

Scanning Electron Microscopy and Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (SEM–EDX). Figure S4 shows SEM images at two different magnifications of AgNPs synthesized with *V. corymbosum* L. ethanolic extract at the two discussed volumes of 1.0 (NP1) and 2.5 mL (NP2.5). As observed, a well-dispersed distribution of AgNPs was obtained in both cases, although a better uniformity for the NP1 sample can be noticed with less clustering therefore indicating a less polydisperse sample than NP2.5. We also performed EDX

analysis of both samples. This analysis is included in the Supporting Information (Figure S5) and confirms again a higher amount of AgNPs obtained with 2.5 mL. The analysis involved the elemental percentage composition obtained in eight different areas for each sample with average percentages of Ag of 2.8 (RSD 0.7) and 48.4% (RSD 1.8) for NP1 and NP2.5 samples, respectively.

Transmission Electron Microscopy (TEM). The morphological and dimensional characteristics of the AgNPs mediated by *V. corymbosum* L. ethanolic extract were analyzed also by TEM. Figure 1 shows their spherical geometries, which agree with the SEM images. The spherical shape is clearly observed in both samples, although the particle distribution and average particle size obtained after the measurement of 100 particles were slightly different among them with sizes of 9.9 ± 2.4 and 20 ± 5 for NP1 and NP2.5, respectively (see histograms in Figure S6). These dimensions match well with the UV–vis spectrophotometric and SEM results. In addition, the XRD results combined with the Debye–Scherrer equation again verified this difference in size and as expected, the variation in the crystallite size is therefore affected by the reducing agent volume.

DLS and Zeta-Potential Analysis. The DLS results of the AgNPs showed excellent agreement with the results obtained by TEM, affording average sizes of 13.0 ± 1.7 and 25.6 ± 1.8 nm for NP1 and NP2.5, respectively. The surface charge of nanoparticles is considered an important feature since it is closely related to the stability of colloids. Emulsions with a high zeta-potential (–/+) are electrically stable, whereas emulsions with a low zeta-potential (–/+) tend to coagulate or flocculate.³² For NP1 and NP2.5 particles, the calculated averaged values were -43.8 ± 1.6 and -43.2 ± 2.0 mV, respectively, which indicate robust stability and therefore a lack of flocculation due to aggregation. The negative values are due

D

<https://dx.doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c06903>
ACS Sustainable Chem. Eng. XXXX, XXX, XXX–XXX

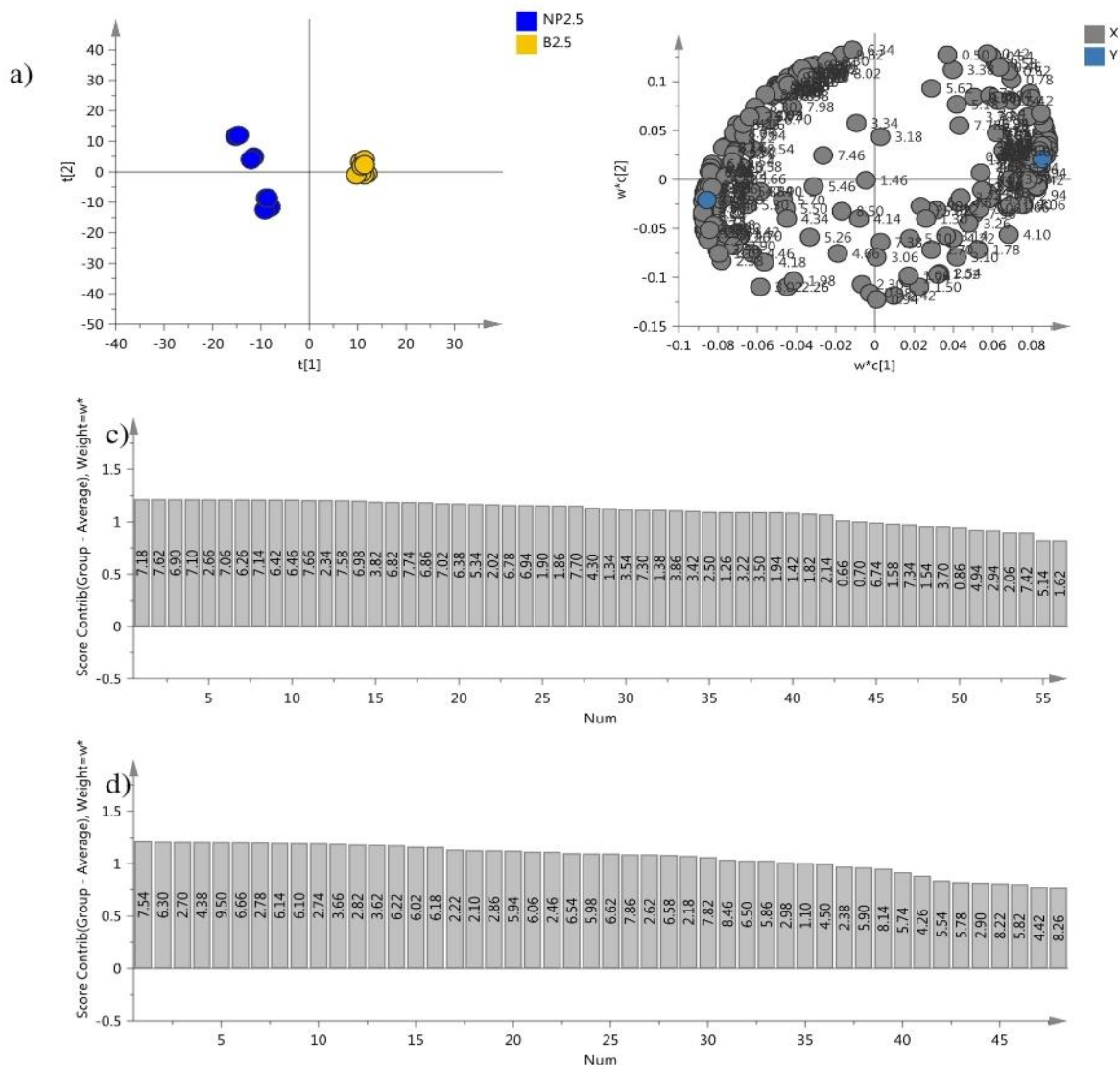


Figure 2. PLS-DA scores' (a) and loadings' (b) plots obtained from ^1H NMR spectra of the ethanolic extract of *V. corymbosum* (2.5 mL) with (NP2.5) and without (B2.5) the formation of nanoparticles. (c, d) Contribution plots with loadings with VIP > 1 containing signals of metabolites that decrease and increase after the formation of AgNP. Metabolites that decrease with the formation of AgNP were assigned to chlorogenic acid (5-caffeoylquinic acid, 5-CQA: loadings 7.62, 7.18, 7.10, 7.06, 6.90, 6.42, 5.34, 3.82, 2.14, 2.06, 2.02, 1.94, and 1.86 ppm), two other isomers of chlorogenic acid (loadings 7.70, 7.66, 7.14, and 6.38), quercetin (loadings 7.74, 7.58, 6.98, 6.46, and 6.26), arbutin-glycoside (loadings 7.02 and 6.82), gallic acid (loading 7.30), citric acid (loadings 2.66 and 2.50), malic acid (loadings 4.30, 2.66, and 2.34), fatty acids (loadings 0.86, 1.26, 1.34, 1.38, 1.54, 1.58, 1.62, 2.34, and 5.34). Assignments of these compounds are described in Table S1. Main metabolites that increased with the formation of AgNP were assigned to formic acid (loading 8.5) and 5-hydroxymethylfurfural (HMF, loadings 9.50, 7.54, and 6.66). Scaling was done to unit variance. $R^2X = 0.764$; $Q^2 = 0.995$.

to the coordination to the AgNPs of deprotonated active biomolecules as those described in the following section. The obtained zeta potentials are comparable to those obtained in other green syntheses of AgNPs.³³

^1H NMR-Based Metabolomic Study. ^1H NMR spectra was subjected to multivariate data analysis through a supervised PLS-DA model. Figure 2a shows the PLS-DA scores that discriminate the *V. corymbosum* L. metabolic profile after AgNP formation (NP2.5) starting from B2.5 (no

nanoparticle formation) after the addition of 2.5 mL of ethanolic *V. corymbosum* L. extract. The PLS-DA loadings' plots of Figure 2b reveals the NMR spectral regions (loadings) containing the metabolites responsible for the discrimination observed in the scores' plot (Figure 2a), which are those located in the same direction.

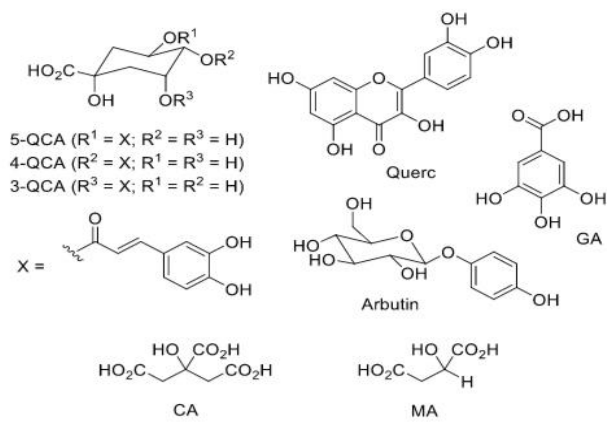
Thus, the loadings farthest from the center of the graph represent the spectral areas that have a greater influence on the discrimination observed. Similar plots were obtained when the

NP1 system was employed (see Figure S7 in the Supporting Information). Figures 2c,d shows the contribution plots that display the loadings (with a variable importance in projection (VIP) superior to 1) containing the metabolites that decreased and increased, respectively, their content within the formation of AgNP. The analysis of Figure 2c allowed us to understand which molecules are involved in the formation of nanoparticles, thus acting as reducing and coordination agents or even templates for the formation of stable nanoparticles.

Major phenolic compounds as well as a few minor compounds could be addressed from the ^1H NMR fingerprints obtained from the PLS-DA. These compounds were assigned on the basis of 2D experiments such as ^1H - ^1H TOCSY, ^1H - ^1H COSY, ^1H - ^{13}C HMBC, and ^1H - ^{13}C HSQC. The BBIORFECODE 2 database from Bruker of public NMR databases, such as COLMAR⁴¹ and HMDB,⁴² and the literature were also employed. Table S1 (see Supporting Information) shows the chemical assignment for the above-mentioned compounds found in the *V. corymbosum* ethanolic extract. Information on ^1H and ^{13}C chemical shifts, multiplicity, and coupling constants is given for each compound. The ^1H - ^{13}C HMBC NMR spectrum was used to confirm the connections of carbons to protons through two- or three-bond couplings, and the ^1H - ^{13}C HSQC NMR spectrum was used to find the correlations between protons and their attached carbons.

In the ethanolic extract of *V. corymbosum* L. fruits, chlorogenic acid derivatives were the most correlated metabolites within the formation of AgNPs (Scheme 1).

Scheme 1. Active Molecules Involved in the AgNP Synthesis and Stabilization; CQA: Caffeoylquinic Acid (Chlorogenic Acid), GA: Gallic Acid, Arb: Arbutin-Glycoside, Querc: Quercetin, CA: Citric Acid, and MA: Malic Acid



A ca. 2-fold reduction was observed for chlorogenic acid derivatives during the synthesis of AgNP using 2.5 mL of *V. corymbosum* ethanolic extract (Table S2). In fact, phenolic compounds are generally regarded as potential bioreducing and stabilizing agents that could render the formation of AgNPs through the interactions established between these components in biomass and ionic silver.¹²

Specifically, caffeoylquinic acid (CQA), a member of this chlorogenic acid family, is probably the most abundant phenolic acid present in blueberries followed by caffeic

acid.³⁴ The former has been reported to be categorized into three isomers (5-CQA, 4-CQA, and 3-CQA) that differ only in the binding position of the phenylpropanoid moiety.³⁵ Among them, the 5-isomer (5-CQA, Table S1) is the dominant isomer in plants.⁴⁶ In the ethanolic extract of *V. corymbosum*, 5-CQA was identified by means of specific ^1H and ^{13}C chemical shift values, which are detailed in Table S1. In 5-CQA, the signals of both quinic acid and caffeoyl moieties were determined by the interpretation of the two-dimensional ^1H - ^{13}C HMBC, i.e., the observed cross-peak between the carbonylic ester carbon C9' at δ_{C} 167.9 ppm (caffeoyl) and H5 at δ_{H} 5.33 ppm (quinic acid moiety). By analysis of the COSY spectrum, the signals from the two *trans*-olefinic protons of 5-CQA (7' and 8') were located at δ_{H} 7.63 and 6.43 ppm, respectively, whereas with the help of the HSQC 2D map, their carbons δ_{C} 146.7 and 115.2 ppm could also be assigned. Similar to 5-CQA, two other isomers of chlorogenic acid were clearly distinguished with their *trans*-olefinic protons, appearing at almost the same chemical shifts of δ_{H} 7.68 and 6.38 ppm and at δ_{H} 7.65 and 6.42 ppm. These might belong to 3-*O*-caffeoylquinic acid (3-CQA) and 4-*O*-caffeoylquinic acid (4-CQA), the most common isomers of chlorogenic acid, although, in all occasions, to a lesser extent than the 5-isomer. However, due to their low concentration in the samples, their ^{13}C NMR data were not deduced.

Gallic acid (Scheme 1), another major phenolic acid in blueberry, also had a role in the formation of the nanoparticles and was identified by a singlet at δ_{H} 7.29 ppm (δ_{C} 106.9 ppm).

Loadings containing signals ascribed to quercetin were also shown to be involved in the formation of AgNPs. Quercetin (Scheme 1) was found in considerable quantities in the *V. corymbosum* ethanolic extract and showed a 4.1-fold reduction during the synthesis of AgNPs using 2.5 mL of *V. corymbosum* ethanolic extract (Table S2). Taruscio et al.³⁴ also reported this flavonoid to be the major flavonoid in this species followed by catechin, epicatechin, and myricetin. Liu et al.³⁶ reported that flavonol glycosides were among the major phenolics in the extracts from several *Vaccinium* spp., all of them with quercetin or kaempferol as the aglycons, i.e., rutin (quercetin-3-*O*-rutinoside), hyperoside (quercetin-3-*O*-galactoside), isoquercitrin (quercetin-3-*O*-glucoside), quercetin-3-*O*-glucuronide, and quercetin-3-*O*-rhamnoside. Huang et al.³⁷ also found rutin, myricetin, quercetrin (quercetin-3-*O*-rhamnoside), and quercitin in the blueberry samples. Accordingly, Yang et al.³⁸ reported that quercetin glycosides accounted for the most abundant flavonols in blueberries with quercetin (22.74–28.31% of total flavonols) as the most abundant followed by rutin (14.64–16.86%) and quercetin-3-*O*-galactoside. Interestingly, some residual resonances from two other quercetin-like compounds were also found in the spectra to be discriminant, but due to their low concentration and severe overlap with signals coming from other more abundant sugar-containing compounds, their exact identification was not possible.

Flavonoids could be adsorbed on the metal surface by interaction with non-bonding electrons of carbonyls and hydroxyls or π -electrons of double bonds. The oxidation mechanism of the ketone group to the carboxylic acid in flavonoids may influence metal-ion reduction. For example, dos Santos et al.⁵¹ found that rutin, gallic, acid and chlorogenic acid from the extract of *Gardenia jasminoides* Ellis possess reducing and capping abilities to obtain AgNPs, but nothing is discussed about the potential role of the oxidized natural products to coordinate and stabilize the nanoparticles.

F

<https://dx.doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c06903>
 ACS Sustainable Chem. Eng. XXXX, XXX, XXX–XXX

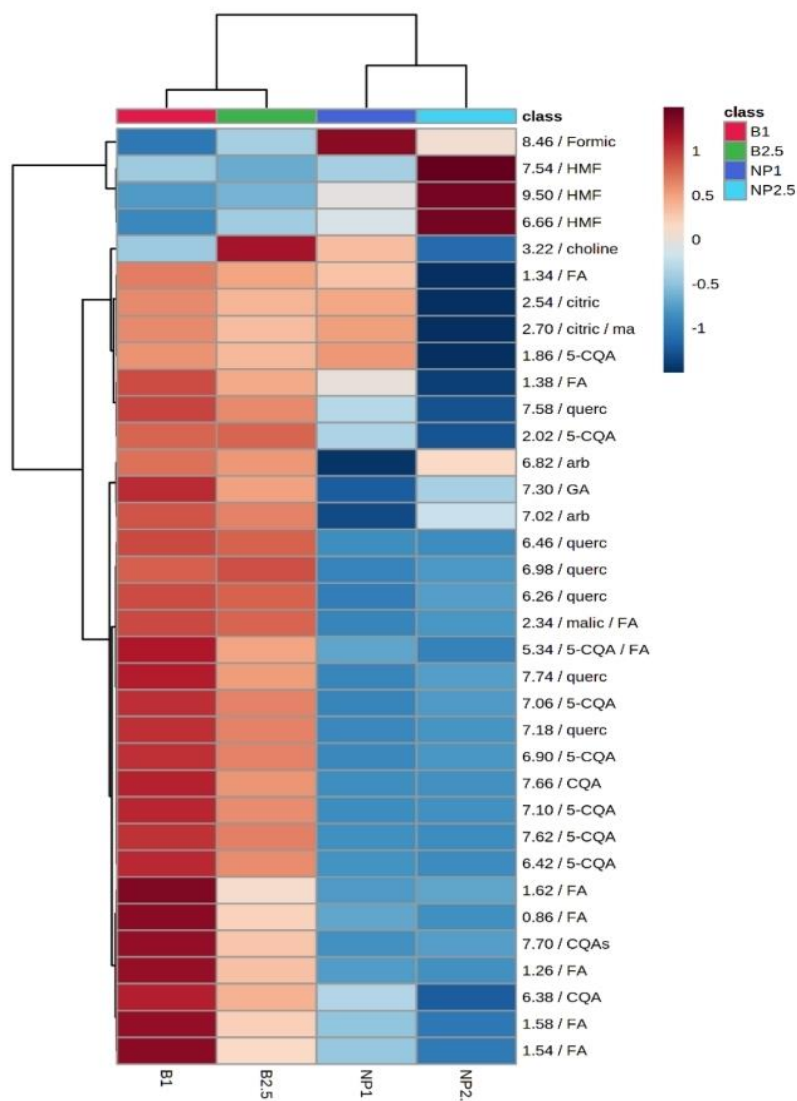


Figure 3. Heat map showing discriminatory buckets from *V. corymbosum* L. ethanolic extract and the corresponding assigned metabolites that changed during the AgNP synthesis. The metabolites involved in the AgNP synthesis (thus consumed) were 5-CQA: 5-caffeoylquinic acid (chlorogenic acid), CQA: other isomers of chlorogenic acid, GA: gallic acid, arb: arbutin-glycoside, querc: quercetin, FA: fatty acids, and citric and malic acids. The metabolites that increased after AgNP synthesis were formic acid and HMF, 5-hydroxymethylfurfural. The heat map construction is based on Euclidean distances and Ward clustering. The X axis represents the average of six (for B1 and NP1) and eight (for B2.5 and NP2.5) biological replicates. The color scheme represents the variation on the metabolic content among the four groups in a scale from dark blue (lowest content) to dark red (highest content).

Arbutin, a glycosylated hydroquinone, was found to reduce its content within AgNP formation. The spectral information obtained from this compound (Table S1) agrees with ^1H and ^{13}C NMR data from arbutin reported in the bibliography.³⁹ Nevertheless, the characterization of the complete glycoside residue from arbutin could not be achieved due to the lack of sensitivity of our HMBC experiments together with severe overlapping with signals coming from other more abundant sugar-containing compounds. Arbutin is naturally found in pear, cranberry, and bearberry plants. Ștefănescu et al.⁴⁰

reported arbutin, chlorogenic acid, and quercetin as the major phenolic compounds in blueberry (*V. corymbosum* L.) and other species from the Ericaceae family (*Vaccinium myrtillus* L., *V. vitis-idaea* L., *V. uliginosum* L., and *Arctostaphylosuva-ursi* L.). Arbutin holds numerous biological activities as well as strong reducing power, making this compound an ideal bioactive ingredient for the preparation of nanoparticles. For example, Park et al.⁴¹ was successful in synthesizing AuNPs using arbutin and other arbutin glycosides.

G

<https://dx.doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c06903>
ACS Sustainable Chem. Eng. XXXX, XXX, XXX–XXX

In order to get an overall picture of the metabolic variations during AgNP synthesis with 1 mL and 2.5 mL ethanolic extracts, a hierarchically clustered heat map (Figure 3) was plotted showing the variation on the content of the discriminating buckets for blanks (B1 and B2.5) and AgNP (NP1 and NP2.5) samples.

All of the abovementioned compounds could be identified in the downfield region of the ^1H NMR spectrum as can be visualized in Figure 4. It is clear how their content decreases on

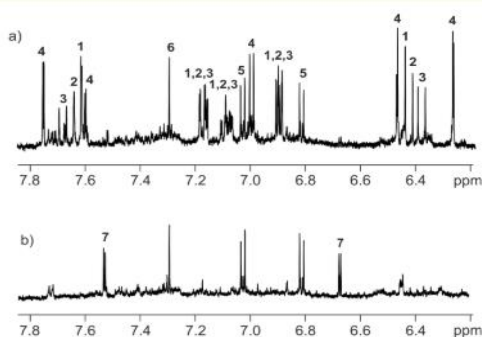


Figure 4. Expansion of the ^1H NMR spectrum (from δ_{H} 6.2 to 7.9 ppm) of the ethanolic extract of *V. corymbosum* from blank (a) and after the synthesis of AgNP (b). With numbers are identified some of the compounds whose content decreased (1 - 5-CQA, 2 and 3 - isomers of CQA; 4 - quercetin, 5 - arbutin-glycoside, 6 - gallic acid, 8 - citric acid, and 9 - malic acid) and increased (7 - HMF, 10 - formic acid) during the synthesis of the nanoparticles. The full spectrum is given in Figure S8.

the *V. corymbosum* ethanolic extract after the formation of nanoparticle, although some of them more significantly than others, i.e., the signals belonging to 5-CQA (1), their isomers (2 and 3), and quercetin (4) practically disappear in the spectra, whereas with arbutin-glycoside (5) and gallic acid (6), only a small reduction is observed (Figure 4). This agrees with the quantification results obtained for each metabolite in Table S2. Still, in the aromatic region of the ^1H NMR spectra, several low-intensity singlets from $\delta_{\text{H}} = 7.8$ to 9.0 ppm were observed, which might correspond to anthocyanins (from CH-4 and CH-6',2' signals). Blueberry extracts are vastly reported to be a source of anthocyanidins, i.e., cyanidin, delphinidin, malvidin, petunidin, and peonidin have been found in blueberry up till now.⁴² However, the content of these compounds did not seem to change upon AgNP synthesis.

In the up-field region of the ^1H NMR spectrum, other compounds were mentioned to participate in the formation of AgNP, such as citric acid (8) and malic acid (9), the former being by far the major organic acid in the *V. corymbosum* ethanolic extract. As mentioned earlier, their content decreased with the synthesis of AgNP. Citric acid normally acts as both a reducing and a coordinating agent. This is because the non-bonding electron pairs in the carbonyl groups can stabilize NPs electrostatically and could act as coordination pendants in compounds with Lewis acid metallic atoms. Accordingly, Umadevi et al.⁴³ reported that citric acid found in *Solanum lycopersicum* fruit extracts acted as a reducing agent while malic acid was responsible for capping the bioreduced silver nanoparticles. This means that the OCO group of malic acid is adsorbed on AgNPs and does not allow any foreign molecule to be adsorbed on the nanoparticles. Ascorbic acid can also be

used as a reducing agent in the synthesis of silver nanoparticles;⁴³ however, despite the doublet from ascorbic acid (vitamin C) observed in the *V. corymbosum* L. ethanolic extract (α_{H} 4.54 ppm), no association was found between this compound and the synthesis of our AgNPs.

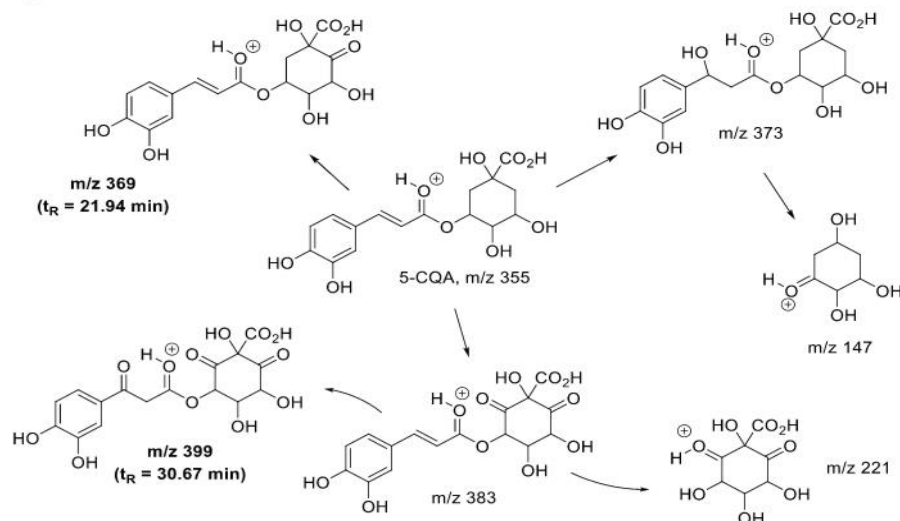
Finally, loadings from fatty acids were also top-scaled in the contribution plot of Figure 2c. Fatty acid chains, namely, saturated, mono-, di-, and tri-unsaturated fatty chains were assigned by means of 2D spectra and literature data. Literature refers to α -linolenic acid (18:3n-3) and linoleic acid (18:2n-6) and oleic acid (18:1n-9), and the saturated fatty acids palmitic acid (16:0), stearic acid (C18:0), and arachidic acid (20:0) are the major fatty acids in *Vaccinium* spp.^{42,43,52} Vegetable oils containing fatty acids, such as myristic, palmitic, stearic, and oleic-acids have been previously used in the synthesis of AgNPs as stabilizers.^{44,45} These compounds are amphiphilic molecules with polar carboxylic groups, which are able to coordinate with NPs, and with non-polar long carbon chains, we can prevent NP aggregation through steric repulsion.⁴⁶ However, the loadings containing the specific signals from polyunsaturated FA were not detected in the contribution plot; thus, linolenic acid as the main representative could not be ascribed to be involved in the synthesis of AgNPs.

As previously mentioned, along with the decrease of the abovementioned metabolites, there were also some compounds that increased their content after the synthesis of the AgNPs. The contribution plot of Figure 2d provided the most relevant loadings containing metabolites that increased significantly during AgNP synthesis. One of these compounds was assigned to 5-hydroxymethylfurfural (HMF, labeled 7 in Figure 4). The full assignment of this compound is shown in Table S3. The formation of HMF in blueberry under thermal treatment is usually favored by the presence of a high amount of carbohydrates and organic acids.³⁸ In acidic medium, HMF is formed by the decomposition of hexoses during heating, after a slow enolization and a fast elimination of three water molecules.⁴⁷ Interestingly, the synthesis of AgNPs fostered an increase in the production of HMF (more than a two-fold increase as indicated in Table S2), probably due to variations on the pH of the sample, i.e., citric and malic acids are shown to decrease within AgNPs. Indeed, pH is reported to considerably affect the formation and stabilization of HMF.⁴⁸ This production of HMF is very interesting from an industrial point a view, specifically for the polymer industry since HMF can be oxidized to 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA) or reduced to 2,5-bis(hydroxymethyl) furan (BHMF), which are used as bio-based polyester monomers.⁴⁹

Formic acid (labeled 10 in Figure S8) was assigned to an intense singlet at δ_{H} 8.47 ppm, and it was also significantly boosted after AgNP synthesis (1.3-fold increase according to Table S2). In fact, the rehydration of 5-HMF with two molecules of water affords formic acid together with levulinic acid (LA).⁵⁰ Unfortunately, LA signals could not be detected, whether directly or indirectly (via HMBC), in our NMR spectra. The rest of the loadings of Figure 2d referred mostly to very low-intensity signals belonging to compounds that could not be identified. Nevertheless, such metabolites may be oxidized products coming from those acting as reducing species in the synthesis of the characterized AgNP.

Gas Chromatography/Quadrupole-Mass Spectrometry (HS-SPME-GC-qMS). The fingerprints of volatile metabolites of the synthesized silver nanoparticles under optimal analytical conditions (DVB/CAR/PDMS fiber; 30

Scheme 2. Probable oxidation products (assumed as protonated) originated in the reduction of cationic silver in the presence of blueberry (*V. corymbosum* L.) ethanolic extract



min extraction time; 40 ± 1 °C extraction temperature; and salt addition: NaCl (10% (w/w), 20 mg of each NP1 or NP2.5) are illustrated in Figures S9–S10. HS-SPME was used to extract and concentrate simultaneously volatile organic metabolites from the NPs over a short time (30 min) at low temperatures (40 °C) without any solvent or chemical addition, minimizing the formation of artifacts. GC–MS chromatographic profiles obtained for both NP1 and NP2.5 revealed the presence of two main chromatographic peaks located at retention times of 21.94 and 30.67 min. Interestingly, the molecular ions of m/z 368.9 and 399.2 corresponded to oxidation products of chlorogenic acid (Scheme 2). MS fragmentation patterns were compared to those obtained through a mass spectrum database search using the National Institute of Standards and Technology (NIST) MS 05 spectral database. The postulated compounds are in agreement with the fact that signals belonging to 5-CQA (1) and their isomers (2 and 3) practically disappeared in the NMR spectra of the extracts, suggesting that their oxidized derivatives are probably acting as capping agents on the silver nanoparticles' surfaces. We have therefore found an oxidation mechanism in which methylenic moieties and delocalized double bonds are oxidized to ketones and hydrated, respectively, that may influence metal ion reduction and the resulting products act as real capping agents. Similar ionized products have been already detected in the oxidation of chlorogenic acid catalyzed by a biomimetic catalyst based on iron phthalocyanine, a system that mimics the reactions of cytochrome P450.⁵¹

Antibacterial Activity. After evaluating the main physicochemical characteristics of our nanoparticles and after carrying out a profound NMR analysis to reveal the complex chemical mechanism involved in the biosynthetic process, the antibacterial properties of the synthesized AgNPs were tested on two bacteria, *S. typhimurium* and *S. pyogenes*. The inhibition results are given in Table 1. For both cases, the effect of AgNPs on the inhibition zone diameter of bacterial growth showed that increasing the concentration produced a greater inhibition

Table 1. Results of Antibacterial Activity for NP2.5; Zone of Inhibition (ZOI) in mm and Concentration of AgNP Suspensions in mg/μL

| bacteria | concentration | ZOI | DZOI (x-initial) |
|-----------------------|---------------|------------|------------------|
| <i>S. typhimurium</i> | 0.00116 | 6.4 ± 0.7 | 0 |
| | 0.00232 | 8.6 ± 1.9 | 2.2 |
| | 0.00348 | 13.8 ± 1.3 | 7.4 |
| | 0.00464 | 19.3 ± 1.6 | 12.9 |
| <i>S. pyogenes</i> | 0.00116 | 6.4 ± 0.7 | 0 |
| | 0.00232 | 8.4 ± 0.7 | 2.0 |
| | 0.00348 | 12.6 ± 1.0 | 6.2 |
| | 0.00464 | 15.0 ± 1.4 | 8.6 |

of bacterial growth. The bacterial inhibition is related to the performance of the silver ions as it is linked with a variety of biological processes, such as the induction of oxidative stress (OS) and the generation of reactive oxygen species, generating a decoupling of the electron transport and hence the deactivation of enzymes, specifically the denaturing of the disulfide bonds present in the bacterial proteins that induces cell death.⁵²

Regarding the data related to the antibacterial properties of our AgNPs, after 24 h of applying the nanoparticles, we proceeded to carry out the measurements on a millimeter scale of inhibition halos. The results showed that, by increasing the concentration, the inhibition halo increases to a larger extent in the *S. Typhimurium* than in the *S. pyogenes*, i.e., 12.9 mm in the former and 8.6 mm in the latter, suggesting a more activity against the *Salmonella typhi* bacterium.

CONCLUSIONS

An NMR-based metabolomics approach sheds light for the first time on the bioactive molecules involved in the green synthesis of AgNPs, showing that chlorogenic acid derivatives, quercetin, gallic acid, arbutin-glycoside, malic and citric acids, and some fatty acids are specifically involved, acting as reducing and capping or coordinating agents. Headspace-solid phase micro-

extraction (HS-SPME) followed by gas chromatography/quadrupole-mass spectrometry (GC-qMS) was applied on the isolated AgNPs, showing the presence of oxidized chlorogenic acid derivatives adsorbed on the nanoparticle surface, suggesting an oxidation mechanism in which methylenic moieties are oxidized to ketones and delocalized double bonds are hydrated. These new species influence metal ion reduction and may act as real capping agents. At the same time, formic acid and HMF evolve during the AgNP synthesis, and this is revealed for the first time in these green processes. HMF can serve as an extraordinary platform for the production of several chemical intermediates and fuel additives. The antibacterial activity practiced against *Salmonella typhi* and *S. pyogenes* showed that, by increasing the concentration of AgNP colloidal solutions, the inhibition halo increases after 24 h with better effectiveness for the former. The main physicochemical characteristics of the synthesized AgNPs were revealed by UV-vis spectrophotometry, TEM, SEM, and DLS. The presence of elemental Ag was determined by EDX and XPS, and the crystalline structure was confirmed by XRD.

■ ASSOCIATED CONTENT

SI Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acssuschemeng.0c06903>.

UV-vis spectra, TEM histograms, EDX, XPS spectra, GC chromatograms, MS spectra, NMR assignments, NMR quantifications, and PLS-DA score and loading plots (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

Manuel S. Romero-Cano – Department of Chemistry and Physics, University of Almería, 04120, Spain; CIESOL, Joint Centre University of Almería-CIEMAT, 04120, Spain; Phone: +34 95001591; Email: msromero@ual.es

Ignacio Fernández – Department of Chemistry and Physics and Research Centre CIAIMBITAL, University of Almería, 04120, Spain; orcid.org/0000-0001-8355-580X; Phone: +34 950214465; Email: ifernan@ual.es

Authors

David Asmat-Campos – Dirección de Investigación y Desarrollo and Grupo de Investigación en Ciencias Aplicadas y Nuevas Tecnologías, Universidad Privada del Norte, Trujillo 13007, Perú

Ana C. Abreu – Department of Chemistry and Physics and Research Centre CIAIMBITAL, University of Almería, 04120, Spain

Josué Urquiaga-Zavaleta – Laboratorio de Investigación Multidisciplinaria (LABINM), Universidad Privada Antenor Orrego, Trujillo 13008, Perú; Biotecnología Aplicada del Perú S.A.C, Trujillo 13001, Perú

Rafael Contreras-Cáceres – Departamento de Química en Ciencias Farmacéuticas, Facultad de Farmacia, Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid, Spain; orcid.org/0000-0001-6313-2340

Daniel Delfin-Narciso – Grupo de Investigación en Ciencias Aplicadas y Nuevas Tecnologías, Universidad Privada del Norte, Trujillo 13007, Perú

Luisa Juárez-Cortijo – Grupo de Investigación en Ciencias Aplicadas y Nuevas Tecnologías, Universidad Privada del Norte, Trujillo 13007, Perú

Renny Nazario-Naveda – Grupo de Investigación en Ciencias Aplicadas y Nuevas Tecnologías, Universidad Privada del Norte, Trujillo 13007, Perú

Roger Rengifo-Penadillos – Facultad de Farmacia y Bioquímica, Universidad Nacional de Trujillo, Trujillo 13011, Perú

Complete contact information is available at:

<https://pubs.acs.org/10.1021/acssuschemeng.0c06903>

Author Contributions

◆ D.A.-C. and A.C.A. contributed equally. The manuscript was written through contributions of all authors. All authors have given approval to the final version of the manuscript.

Funding

This research has been funded by the Department of Research and Development (DNID) of Universidad Privada del Norte (UPN) and the State Research Agency (nos. RTC-2016-5239-2 and CTQ2017-84334-R) of the Spanish Ministry of Science, Innovation and Universities, together with the European Regional Development Fund Program. A.C.A. and R.C.-C. thank the University of Almería for a Hiphathia posdoc fellowship and the Atracción de Talento project of Comunidad de Madrid (no. 2018-T1/IND-10736), respectively.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ REFERENCES

- (1) Rao, R. V. K.; Abhinav, K. V.; Karthik, P. S.; Singh, S. P. Conductive Silver Inks and Their Applications in Printed and Flexible Electronics. *RSC Adv.* **2015**, 77760–77790.
- (2) Kundu, S.; Liang, H. Photochemical synthesis of electrically conductive CdS NWs on DNA scaffolds. *Adv. Mater.* **2008**, 20, 826–831.
- (3) Mandal, M.; Kundu, S.; Sau, T. K.; Yusuf, S. M.; Pal, T. Synthesis and characterization of superparamagnetic Ni-Pt nanoalloy. *Chem. Mater.* **2003**, 15, 3710–3715.
- (4) Roy, A.; Bulut, O.; Some, S.; Mandal, A. K.; Yilmaz, M. D. Green Synthesis of Silver Nanoparticles: Biomolecule-Nanoparticle Organizations Targeting Antimicrobial Activity. *RSC Adv.* **2019**, 2673–2702.
- (5) Dong, X.-Y.; Gao, Z.-W.; Yang, K.-F.; Zhang, W.-Q.; Xu, L.-W. Nanosilver as a New Generation of Silver Catalysts in Organic Transformations for Efficient Synthesis of Fine Chemicals. *Catal. Sci. Technol.* **2015**, 2554–2574.
- (6) Rafique, M.; Sadaf, I.; Rafique, M. S.; Tahir, M. B. A Review on Green Synthesis of Silver Nanoparticles and Their Applications. *Artif. Cells, Nanomed., Biotechnol.* **2017**, 45, 1272–1291.
- (7) Gilbertson, L. M.; Zimmerman, J. B.; Plata, D. L.; Hutchison, J. E.; Anastas, P. T. Designing Nanomaterials to Maximize Performance and Minimize Undesirable Implications Guided by the Principles of Green Chemistry. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 5758–5777.
- (8) Hebbalalu, D.; Lalley, J.; Nadagouda, M. N.; Varma, R. S. Greener techniques for the synthesis of silver nanoparticles using plant extracts, enzymes, bacteria, biodegradable polymers and microwaves. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2013**, 1, 703–712.
- (9) Patete, J. M.; Peng, X.; Koenigsmann, C.; Xu, Y.; Karn, B.; Wong, S. S. Viable Methodologies for the Synthesis of High-Quality Nanostructures. *Green Chem.* **2011**, 13, 482–519.
- (10) Varma, R. S. Greener approach to nanomaterials and their sustainable applications. *Curr. Opin. Chem. Eng.* **2012**, 1, 123–128.

- (11) Baruwati, B.; Polshettiwar, V.; Varma, R. S. Glutathione promoted expeditious green synthesis of silver nanoparticles in water using microwaves. *Green Chem.* **2009**, *11*, 926–930.
- (12) Hernández-Pinero, J. L.; Terrón-Rebolledo, M.; Foroughbakhch, R.; Moreno-Limón, S.; Melendrez, M. F.; Solís-Pomar, F.; Pérez-Tijerina, E. Effect of Heating Rate and Plant Species on the Size and Uniformity of Silver Nanoparticles Synthesized Using Aromatic Plant Extracts. *Appl. Nanosci.* **2016**, *6*, 1183–1190.
- (13) Moulton, M. C.; Braydich-Stolle, L. K.; Nadagouda, M. N.; Kunzelman, S.; Hussain, S. M.; Varma, R. S. Synthesis, characterization and biocompatibility of “green” synthesized silver nanoparticles using tea polyphenols. *Nanoscale* **2010**, *2*, 763–770.
- (14) Nadagouda, M. N.; Varma, R. S. Green synthesis of silver and palladium nanoparticles at room temperature using coffee and tea extract. *Green Chem.* **2008**, *10*, 859–862.
- (15) Baruwati, B.; Varma, R. S. High value products from waste: grape pomace extract. A three-in-one package for the synthesis of metal nanoparticles. *ChemSusChem* **2009**, *2*, 1041–1044.
- (16) Kou, J.; Varma, R. S. Beet juice utilization: expeditious green synthesis of noble metal nanoparticles (Ag, Au, Pt, and Pd) using microwaves. *RSC Adv.* **2012**, *2*, 10283–10290.
- (17) Kou, J.; Varma, R. S. Beet juice-induced green fabrication of plasmonic AgCl/Ag nanoparticles. *ChemSusChem* **2012**, *5*, 2435–2441.
- (18) Nadagouda, M. N.; Varma, R. S. Green and controlled synthesis of gold and platinum nanomaterials using vitamin B₂: density-assisted self-assembly of nanospheres, wires and rods. *Green Chem.* **2006**, *8*, 516–518.
- (19) Li, S.; Shen, Y.; Xie, A.; Yu, X.; Qiu, L.; Zhang, L.; Zhang, Q. Green synthesis of silver nanoparticles using *Capsicum annuum* L. extract. *Green Chem.* **2007**, *9*, 852–858.
- (20) Nadagouda, M. N.; Iyanna, N.; Lalley, J.; Han, C.; Dionysiou, D. D.; Varma, R. S. Synthesis of Silver and Gold Nanoparticles Using Antioxidants from Blackberry, Blueberry, Pomegranate, and Turmeric Extracts. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2014**, *2*, 1717–1723.
- (21) Shankar, S. S.; Ahmad, A.; Sastry, M. Geranium leaf assisted biosynthesis of silver nanoparticles. *Biotechnol. Prog.* **2003**, *19*, 1627–1631.
- (22) Chandran, S. P.; Chaudhary, M.; Pasricha, R.; Ahmad, A.; Sastry, M. Synthesis of gold nanotriangles and silver nanoparticles using Aloe vera plant extract. *Biotechnol. Prog.* **2006**, *22*, 577–583.
- (23) Philip, D. Green synthesis of gold and silver nanoparticles using *Hibiscus rosa sinensis*. *Phys. E* **2010**, *42*, 1417–1424.
- (24) Chung, I.-M.; Park, I.; Seung-Hyun, K.; Thiruvengadam, M.; Rajakumar, G. Plant-mediated synthesis of silver nanoparticles: their characteristic properties and therapeutic applications I. *Nanoscale Res. Lett.* **2016**, *11*, 40.
- (25) Kumar, A.; Kumar, A. A.; Nayak, A. P.; Mishra, P.; Panigrahy, M.; Sahoo, P. K.; Panigrahi, K. C. S. Carbohydrates and polyphenolics of extracts from genetically altered plant acts as catalysts for in vitro synthesis of silver nanoparticle. *J. Biosci.* **2019**, *44*, 6.
- (26) Singh, M.; Sinha, I.; Mandal, R. K. Role of pH in green synthesis of silver nanoparticles. *Mater. Lett.* **2009**, *63*, 425–427.
- (27) Shaffer, R. E. Multi- and Megavariate Data Analysis. Principles and Applications, I. Eriksson, E. Johansson, N. Kettaneh-Wold and S. Wold, Umetrics Academy, Umeå, 2001, ISBN 91-973730-1-X, 533pp. *J. Chemom.* **2002**, *16*, 261–262.
- (28) Chong, J.; Xia, J. MetaboAnalystR: An R Package for Flexible and Reproducible Analysis of Metabolomics Data. *Bioinformatics* **2018**, *34*, 4313–4314.
- (29) Curran, A. M.; Rabin, S. I.; Prada, P. A.; Furton, K. G. Comparison of the volatile organic compounds present in human odor using SPME-GC/MS. *J. Chem. Ecol.* **2005**, *31*, 1607–1619.
- (30) Bauer, A. W.; Kirby, W. M. M.; Sherris, J. C.; Turck, M. Antibiotic Susceptibility Testing by a Standardized Single Disk Method. *Am. J. Clin. Pathol.* **1966**, *45*, 493–496.
- (31) Kumar-Krishnan, S.; Prokhorov, E.; Hernández-Iturriaga, M.; Mota-Morales, J. D.; Vázquez-Lepe, M.; Kovalenko, Y.; Sánchez, I. C.; Luna-Bárcenas, G. Chitosan/silver nanocomposites: synergistic antibacterial action of silver nanoparticles and silver ions. *Eur. Polym. J.* **2015**, *67*, 242–251.
- (32) Devi, T. B.; Ahmaruzzaman, M.; Begum, S. A Rapid, Facile and Green Synthesis of Ag@AgCl Nanoparticles for the Effective Reduction of 2,4-Dinitrophenyl Hydrazine. *New J. Chem.* **2016**, *40*, 1497–1506.
- (33) Kim, D.-Y.; Saratale, R. G.; Shinde, S.; Syed, A.; Ameen, F.; Ghodake, G. Green synthesis of silver nanoparticles using *Laminaria japonica* extract: Characterization and seedling growth assessment. *J. Cleaner Prod.* **2018**, *172*, 2910–2918.
- (34) Taruscio, T. G.; Barney, D. L.; Exon, J. Content and Profile of Flavanoid and Phenolic Acid Compounds in Conjunction with the Antioxidant Capacity for a Variety of Northwest Vaccinium Berries. *J. Agric. Food Chem.* **2004**, *52*, 3169–3176.
- (35) Wei, F.; Furihata, K.; Hu, F.; Miyakawa, T.; Tanokura, M. Complex Mixture Analysis of Organic Compounds in Green Coffee Bean Extract by Two-Dimensional NMR Spectroscopy. *Magn. Reson. Chem.* **2010**, *48*, 857–865.
- (36) Liu, P.; Lindstedt, A.; Markkinen, N.; Sinkkonen, J.; Suomela, J.-P.; Yang, B. Characterization of Metabolite Profiles of Leaves of Bilberry (*Vaccinium Myrtillus* L.) and Lingonberry (*Vaccinium Vitis-Idaea* L.). *J. Agric. Food Chem.* **2014**, *62*, 12015–12026.
- (37) Huang, W.-y.; Zhang, H.-c.; Liu, W.-x.; Li, C.-y. Survey of Antioxidant Capacity and Phenolic Composition of Blueberry, Blackberry, and Strawberry in Nanjing. *J. Zhejiang Univ., Sci., B* **2012**, *94*–102.
- (38) Yang, N.; Qiu, R.; Yang, S.; Zhou, K.; Wang, C.; Ou, S.; Zheng, J. Influences of Stir-Frying and Baking on Flavonoid Profile, Antioxidant Property, and Hydroxymethylfurfural Formation during Preparation of Blueberry-Filled Pastries. *Food Chem.* **2019**, *287*, 167–175.
- (39) Sugimoto, K.; Nishimura, T.; Nomura, K.; Sugimoto, K.; Kuriki, T. Syntheses of Arbutin- α -Glycosides and a Comparison of Their Inhibitory Effects with Those of α -Arbutin and Arbutin on Human Tyrosinase. *Chem. Pharm. Bull.* **2003**, *51*, 798–801.
- (40) Ștefănescu, B. E.; Szabo, K.; Mocan, A.; Crișan, G. Phenolic Compounds from Five Ericaceae Species Leaves and Their Related Bioavailability and Health Benefits. *Molecules* **2019**, *24*, 2046.
- (41) Park, J. J.; Hwang, S. J.; Kang, Y. S.; Jung, J.; Park, S.; Hong, J. E.; Park, Y.; Lee, H.-J. Synthesis of Arbutin–Gold Nanoparticle Complexes and Their Enhanced Performance for Whitening. *Arch. Pharmacol. Res.* **2019**, *42*, 977–989.
- (42) Capitani, D.; Sobolev, A. P.; Delfini, M.; Vista, S.; Antiochia, R.; Proietti, N.; Bubici, S.; Ferrante, G.; Carradori, S.; De Salvador, F. R.; Mannina, L. NMR Methodologies in the Analysis of Blueberries. *Electrophoresis* **2014**, *35*, 1615–1626.
- (43) Umadevi, M.; Bindhu, M. R.; Sathe, V. A Novel Synthesis of Malic Acid Capped Silver Nanoparticles Using Solanum Lycopersicum Fruit Extract. *J. Mater. Sci. Technol.* **2013**, *29*, 317–322.
- (44) Mensah, M. B.; Awudza, J. A. M.; O'Brien, P. Castor Oil: A Suitable Green Source of Capping Agent for Nanoparticle Syntheses and Facile Surface Functionalization. *R. Soc. Open Sci.* **2018**, *5*, 180824.
- (45) Lewis, E.; Haigh, S.; O'Brien, P. The Synthesis of Metallic and Semiconducting Nanoparticles from Reactive Melts of Precursors. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 570–580.
- (46) Zamiri, R.; Zakaria, A.; Ahangar, H. A.; Sadrolhosseini, A. R.; Mahdi, M. A. Fabrication of Silver Nanoparticles Dispersed in Palm Oil Using Laser Ablation. *Int. J. Mol. Sci.* **2010**, *11*, 4767–4770.
- (47) Zhang, Y.-Y.; Song, Y.; Hu, X.-S.; Liao, X.-J.; Ni, Y.-Y.; Li, Q.-H. Effects of Sugars in Batter Formula and Baking Conditions on 5-Hydroxymethylfurfural and Furfural Formation in Sponge Cake Models. *Food Res. Int.* **2012**, *49*, 439–445.
- (48) Körner, P.; Jung, D.; Kruse, A. Influence of the pH Value on the Hydrothermal Degradation of Fructose. *ChemistryOpen* **2019**, *8*, 1121–1132.
- (49) Sousa, A. F.; Vilela, C.; Fonseca, A. C.; Matos, M.; Freire, C. S. R.; Gruter, G. J. M.; Coelho, J. F. J.; Silvestre, A. J. D. Biobased

Polyesters and Other Polymers from 2,5-Furandicarboxylic Acid: A Tribute to Furan Excellency. *Polym. Chem.* **2015**, 5961–5983.

(50) Qi, Y.; Song, B.; Qi, Y. The Roles of Formic Acid and Levulinic Acid on the Formation and Growth of Carbonaceous Spheres by Hydrothermal Carbonization. *RSC Adv.* **2016**, 6, 102428–102435.

(51) dos Santos, M. D.; Martins, P. R.; dos Santos, P. A.; Bortocan, R.; Yamamoto, Y.; Lopes, N. P. Oxidative metabolism of 5-*o*-caffeoylquinic acid (chlorogenic acid), a bioactive natural product, by metalloporphyrin and rat liver mitochondria. *Eur. J. Pharm. Sci.* **2005**, 26, 62–70.

(52) Bunea, A.; Rugină, D.; Pinte, A.; Andrei, S.; Bunea, C.; Pop, R.; Bele, C. Carotenoid and Fatty Acid Profiles of Bilberries and Cultivated Blueberries from Romania. *Chem. Pap.* **2012**, 66, 935–939.

ARTÍCULO 03 – SOMETIDO

Use of silver nanoparticles in closed flow solar dehydration with refrigeration moisture extraction process: Application in the production of *Pouteria lucuma* flour

D. Asmat-Campos^{1,2,*}, A. Carreño-Ortega², T.A. Paço³

¹ Universidad Privada del Norte, Dirección de Investigación e Innovación, Trujillo, 13007, Perú

² Escuela Superior de Ingeniería, Universidad de Almería, 04120, Almería, Spain

³ Centro de Investigação em Agronomia, Alimentos, Ambiente e Paisagem (LEAF), Instituto Superior de Agronomia, Universidade de Lisboa, Tapada da Ajuda, 1349-017, Lisboa, Portugal

Abstract

In this research, a closed-flow solar dehydrator with a refrigeration moisture extraction system was evaluated, likewise, the dehydration temperature time was optimized by evaluating three types of heat transfer fluids. The dehydration equipment has mixed heat sources, such as a trombe wall and a parabolic cylindrical collector, which are intended to provide direct and indirect calorific input to the dehydration chamber, also, a thermo bank system was coupled and the influence of three types was evaluated of heat transfer fluids (water, oil and oil nanofluid + silver nanoparticles), the dehydration was applied to the *Pouteria lucuma* fruit. The results indicate the optimization of the dehydration time in 58.19% using nanofluid, it also has a direct influence avoiding the modification of its physicochemical parameters, in addition to preserving its organoleptic properties.

Keywords: Solar dehydrated, heat transfer fluid, nanofluid, *Pouteria lucuma*, refrigeration.

1. INTRODUCTION

Dehydration is considered a very important process, because it allows us to preserve and therefore extend the useful life of food (Fung, 2009; Hazra et al., 2019), this as a result of the reduction of the levels of water content in organic products. At an economic and productive level, it allows access to more distant markets (D. Asmat-Campos et al., 2019; Li, 2013), another importance of dehydration is that you can have fruits in seasons where they are not normally produced, thus achieving better prices. It also has a microbiological approach, since the water contained in food induces the proliferation of microorganisms (P.J. Fellows, 2017) or the development of chemical reactions that spoil these foods (Labuza, 1975). Therefore, an alternative potential is dehydration.

At present there are various drying and dehydration systems using conventional energies (Arballo et al., 2019; Roratto et al., 2021) and unconventional (Espinoza S, 2016; Rodríguez-Ramírez et al., 2021), in addition to processes based on ultrasound drying, natural convection, forced convection, vacuum and freezing (lyophilization). The processing phase is important, because it generates changes in the sensory and nutritional properties of the food; one of the commonly practiced methodologies is to leave the product exposed to the sun for several days for prolonged drying, however, high temperatures and direct exposure to the sun cause the product to shrink and lose its organoleptic properties (Bassey et al., 2021; Devan et al., 2020; Mohammed et al., 2020; Zia & Alibas, 2021). There are systems that use fossil fuels as an energy source, which contributes

negatively to the emission of greenhouse gases, in addition to increasing the carbon footprint (Motevali & Tabatabaee Kolor, 2017).

Closed flow dehydration increases the drying speed, generates a faster increase in the temperature of the dehydration chamber, and also prevents the aroma of the fruit from being lost (Malec et al., 2021; Ortiz-Rodríguez et al., 2020; Ren & Ogura, 2021). A process that allows to minimize the losses of its organoleptic properties is lyophilization, reducing undesirable changes, resulting in high quality products, but with high sales costs (Louka & Allaf, 2002; Sagara, 2001).

Solar thermal systems consist of a receiver or collector, thermal energy storage and power pack, if required (Akbarzadeh & Valipour, 2018; Benoit et al., 2016; Upadhyay et al., 2021). Recent research in the field reveals that different types of nanofluids (Daghigh & Zandi, 2021) can increase the working temperature of the heat transfer fluid and improve the thermal conductivity and heat transfer properties of the fluid (Bindu & Joselin Herbert, 2021).

The closed flow systems have the problem of how to extract moisture; given this it is necessary to use the technological contribution of a refrigeration system, it should be mentioned that the literature is scarce where they consider a reverse sublimation system and refrigeration fusion, however, this research provides information about it.

Motivation for the use of non-conventional (renewable) energies has been increasing in recent years (Cole et al., 2021; Gatto & Drago, 2021; Usman & Amjad Makhdum, 2021; Vidinopoulos et al., 2020), likewise, has been reflected in the increase in research studies where science and engineering have been consolidating a diversity of designs for systems that allow their use and transformation (Bhattacharya et al., 2021; Che Lah, 2021; Chen et al., 2021; Khan et al., 2021; Liu et al., 2021; Wu et al., 2021), solar energy is an unlimited, non-polluting and cheap source of energy, the use of which significantly reduces operating costs, in addition to contributing to the mitigation of climate change and the reduction of the carbon footprint (Motevali & Tabatabaee Kolor, 2017).

At present the international market has a tendency to consume ecological and healthy products, being dehydrated foods an excellent option; in this sense, enormous efforts have been made to achieve new ecological and sustainable technologies based on innovative processing techniques, with the energy aspect and product quality being key objectives in production (Janjai & Bala, 2011).

On this occasion we are going to apply the operation of the proposed equipment in the dehydration of the lucuma fruit (*Pouteria lucuma*), an fruit that has excellent nutritional properties (Durakova et al., 2021; García-Ríos et al., 2020; Guerrero-Castillo et al., 2021), its international demand has been growing in the last decade (D. Asmat-Campos et al., 2019), however, this product is very sensitive to ripening, which complicates its transfer to foreign markets, this is how currently countries in Asia, Europe and the United States request this product in greater quantity but as frozen, and in some cases as dehydrated, notably increasing their costs since they use complex techniques such as lyophilization. Solar dehydration, with innovative techniques that allow obtaining a quality product, would be an excellent contribution to this area, and for applications in other types of fruits.

Therefore, this research aimed to develop a closed-flow solar dehydration system coupled to a refrigeration-assisted inverse sublimation and moisture melting process; likewise, the corresponding improvement was evaluated for the optimization of the time in achieving the ideal dehydration temperature through the application of high efficiency heat transfer fluid by forced

convection, in that sense, the influence of three types of fluids such as : water, oil and nanofluid (oil + silver nanoparticles); it is worth mentioning that the silver nanoparticles used for this purpose were synthesized by a sustainable method. It was chosen for the application of the dehydration process to the *Pouteria lucuma* fruit.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Preparation of sample

For the practice of the dehydration process, the lucuma fruit (*Pouteria lucuma*) was used, which was acquired from a single source from a crop field located in the district of Moche, province of Trujillo, in Peru. The product was purchased two days prior to each experimental process and was stored in refrigeration (conservation) at 9 °C. One day prior to the test, the product was removed from the conservator and placed in a room at room temperature (23 °C) (Sandoval B., 1997), it is worth mentioning that the selection of the fruit was due to its degree of maturity, similar size and without visual defect. As an initial evaluation a physical-chemical analysis of the fruit was carried out. The fruit, once selected, was washed and disinfected with chlorine dioxide solution at 40 ppm by immersion for 3 minutes, then it was manually peeled to remove the peel, after which the seeds were removed with the aim of having only the pulp, finally, 0.3 mm. thick slices with diameters of 3.0 cm. were made.

2.2. Design and construction of an innovative closed-flow solar dehydrator

In this research, two sources of heat energy have been coupled, Trombe Wall and Cylindrical Parabolic Collector.

The solar dehydrator in question, in its operating phase, does so by means of a closed cycle by forced convection, thus avoiding that some volatile compounds of the fruit that give it flavor and aroma are not lost, however, it is necessary to remove the moisture of the equipment, this is how the refrigeration system was added which initially by inverse sublimation froze the humidity, and then by fusion (through an electrical resistance) it passed it to a liquid state to later withdraw it to the outside.

The design also considers the storage of heat, for this a "thermo bank" has been added, the same one that contains stones that act as thermal batteries and balance the heat contributed by the aforementioned sources.

There are multiple equipment for drying/dehydrating food, however, none of them consider improving thermal efficiency and avoiding the loss of organoleptic properties of the product.

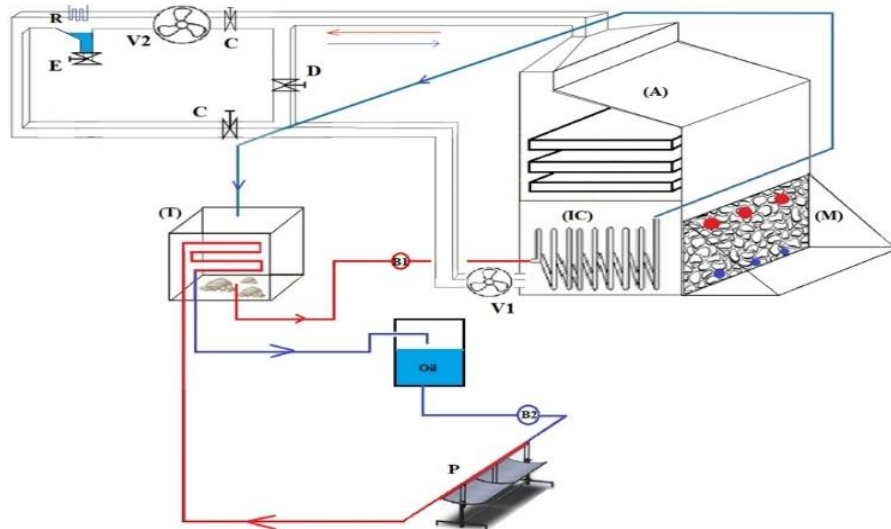


Figure 1. Isometric view of the solar dehydrator equipment

Figure 1 shows isometric view of the innovated solar dehydration equipment, the design consists of two sources of heat energy such as a parabolic cylindrical collector (P), where the receiver focus of the horizontal parabola has a tube of glass external to the copper pipe, this to improve the heating process of the fluid (water), the same that will collect the heat due to the incidence of the solar rays in the geometric focus, and will be transported through metal pipe (copper) to the thermo bank (T) where a second heat transfer fluid will be housed. The fluid in question will be directed through copper tubing to the lower part of the dehydration chamber, where a heat exchanger (IC) will be located, which will begin to emit heat by radiation (by natural convection) (figure 2), this process has kinetics by forced convection of heat transfer fluid using an electric pump. It should be noted that in the upper part of the dehydration chamber (A), there are the trays that contain the slices of the lucuma fruit.

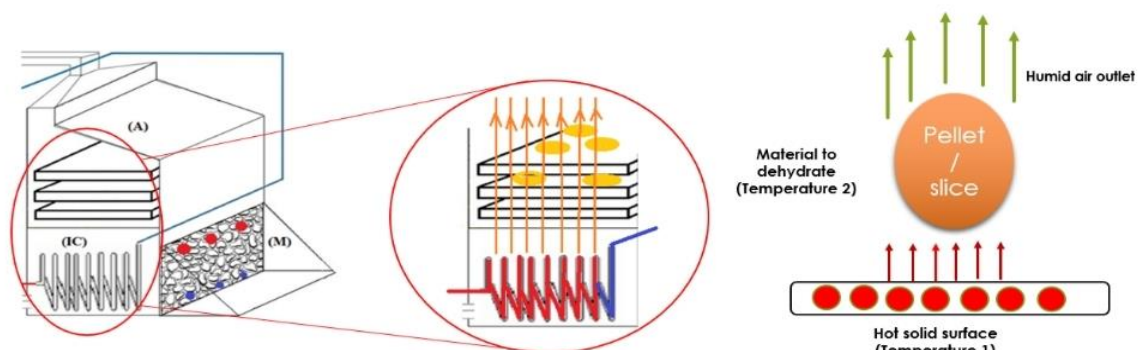


Figure 2. Heat transfer process through the heat exchanger to the trays containing the lucuma slices to be dehydrated.

Another heat source is the Trombe Wall (M), it consists of closed glasses that surround the external part of the wall, the glass has the function of generating a greenhouse effect in that area, and by natural convection it provides heat to the chamber (A), the operating mechanism of the Trombe Wall is that when heated the air will enter through the upper openings (due to the difference in density of the hot air) and will interact with the samples (fruit slices) (figure 3), and once the This air will re-enter through the lower openings of the wall for heating by the greenhouse effect, this cycle will be repetitive; in addition, the wall is made of concrete and stones, which act as a heat accumulator.

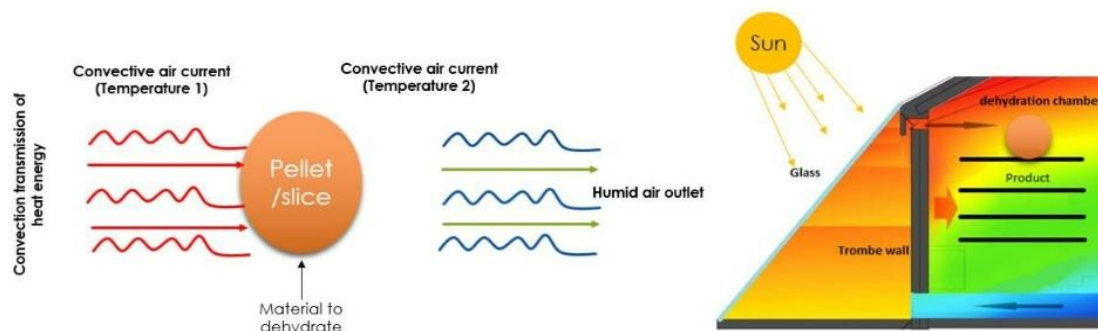


Figure 3. Heat transfer process provided by the Trombe Wall.

The heat accumulated by the sources described above will have a dynamics of forced hot air convection will be until reaching a temperature of 50 °C, which is allowed for dehydrating lucuma, since higher temperatures have a negative effect on the cellular structure of the fruit (Navarrete Carranza & Odar Arroyo, 2015).

Once the temperature was reached, the second refrigeration cycle was opened, which will transport the humidity of the enclosure from the dehydration chamber to the refrigeration chamber. Through the process of inverse sublimation, the humidity will be frozen, through a fusion process, it will pass into a liquid state for its subsequent extraction to the outside (E).

2.3. Influence of the type of heat transfer fluid

Currently, the heat transfer fluids commonly used in flat solar collectors are known to have low thermal conductivity (Juan Sánchez Lara, 2012), however, adding nanoparticles to base fluids shows an improvement in the absorption capacity of visible light (Sharma et al., 2019) and in its thermal conductivity, these are results using gold and copper nanoparticles (Adriana et al., 2007). This research work is committed to using a silver-based nanoparticles (NP Ag) synthesized by a sustainable method (David Asmat-Campos et al., 2020).

In this research, the influence of three types of heat transfer fluids was evaluated: water, oil and nanofluid (oil + NP Ag). As a preliminary activity to evaluate the kinetics of the temperature increase, practices were carried out at the laboratory level, where the aforementioned fluids were tested in thermally insulated Petri dishes (30 mL), under the influence of direct solar radiation for 30 minutes, during this period, all the samples were simultaneously evaluated by measuring their temperature. The heat transfer fluid samples evaluated had three repetitions each, the results are the sample of a statistical average. For the preparation of nanofluid it was carried out at a ratio of 2:1 (oil: NP Ag) at room temperature and was subjected to magnetic stirring by stirring at 600 rpm for 30 minutes.

Subsequently, it was applied in the solar dehydrator, for this each heat transfer fluid was evaluated individually, during a time of 60 minutes, where a net volume of 20 L. was added in the thermo bank, this helped us to have an antecedent of the process of heat transfer from the exchanger (IC) to the air of the dehydration chamber.

2.4. Quality evaluation of the dehydrated

2.4.1. Organoleptic analysis

The organoleptic characteristics of the dehydrated lucuma are an important factor in determining the quality and acceptability of the product, for this, a sensory evaluation was carried out in which 15 duly trained panelists participated, three characteristics were evaluated: flavor, aroma and color. The samples evaluated were lucuma powder.

For this purpose, the hedonic scale was used where the panelist had five options to choose from, the panelists were given a total of 15 grams of powdered lucuma (3 grams per sample), for which the samples were previously coded, and were finally distributed at random.

The results were evaluated using the Friedman test, considered a non-parametric test, and is equivalent to the ANOVA test. The test in question is used in situations in which "n" groups of "k" elements are selected so that the elements of each group are the most similar to each other. Based on the results, the null hypothesis is usually rejected when the value of "T" is greater than the value of the Chi-square distribution table, all with a significance level of α .

The null hypothesis that differs is when the responses associated with each of the treatments have the same probability distribution, compared to the alternative hypothesis that at least the distribution of one of the responses differs from the others.

2.4.2. Physical-chemical analysis

The treatments carried out were evaluated with the following parameters: Humidity (according to AOAC method No. 981.05), Protein (Kjeldahl method), Fat (Soxhlet method, according to AOAC method), Carbohydrate (indirect method), Ash (carried out by incineration in muffle according to AOAC method) and soluble solids ($^{\circ}$ Brix) using ABBE refractometer (Zeiss brand).

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Evaluation of the influence of the heat transfer fluid

The results of the evaluation of the heat transfer fluids at the laboratory level are shown Figure 4 (a) shows that the nanofluid (oil + NP Ag) is the one with the best temperature gradient on average (2.55 $^{\circ}$ C / 5 minutes). The oil fluid has a gradient of 2.2 $^{\circ}$ C / 5 min, and finally the one with the lowest value is water (1.62 $^{\circ}$ C / 5 min).

Figure 4 (b) shows the behavior of the variation of the temperature of each of the fluids under study.

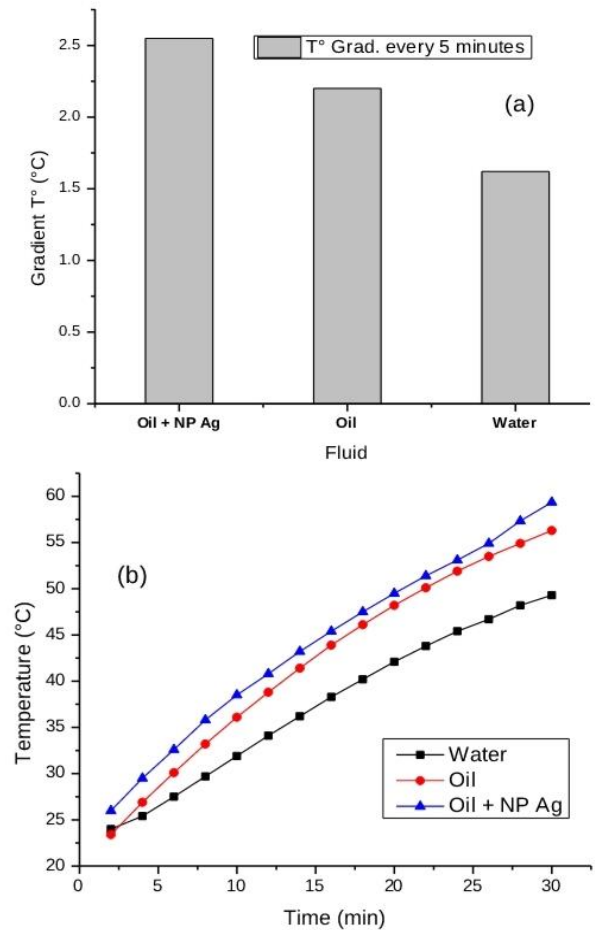


Figure 4. (a) Evaluation of the average temperature gradient ratio for each heat transfer fluid. (b) Increase in temperature for each heat transfer fluid. Both results correspond to a direct evaluation in the fluid.

Based on the behavior in question, the specific heats of each heat transfer fluid were calculated, these results are detailed in Table 1.

Table 1. Specific heat values of each heat transfer fluid under study.

| Heat transfer fluid | Cp (J/kg°C) |
|---------------------|-------------|
| Oil + NP Ag | 3519.41 |
| Oil | 2000 |
| Water | 4186 |

These results would indicate that oil is the heat transfer fluid that it would need less heat supplied to the system for its temperature gradient to increase by 1 °C. Equation 1 shows the relationship of proportionality between density and specific heat (Cp), both values being inversely proportional, and therefore it would allow us to preliminarily conclude that, by increasing the density, the specific

heat (C_p) would have to decrease, experimental relationship that is observed when analyzing the aforementioned fluids.

$$C_p = \frac{q}{\rho V \Delta T^\circ} \quad \text{Equation (1)}$$

In theory, with the results obtained, it would imply using oil as heat transfer fluid, this because it has the lowest specific heat value (C_p); however, the results of Figure 4 show a better behavior for the nanofluid, for this it is important to highlight and differentiate that specific heat does not have a relationship with "thermal conductivity", since this physical parameter is related to the behavior of the electron ; on the contrary, the specific heat (C_p) is based on the vibration of the phonons, which is explained by the Debye Model. In this way, a better behavior of the increase in temperature can be evidenced when silver nanoparticles are added to the oil, and the so-called nanofluid is obtained; in addition, there is an increase in its thermal conductivity (Carlos Campos Leyton, 2018).

The theory of molecular thermodynamics explains the best temperature gradient for the nanofluid, this because the nanomaterial has a high thermal conductivity, which when combined with the oil generates an increase in its effective thermal conductivity (Wang & Mujumdar, 2007). Another point to consider is that, by improving the thermal conductivity, the heat produced by the absorption of radiation is conducted faster into the nanofluid.

The second preliminary test was when each heat transfer fluid was added to the thermo bank in order to evaluate the heat transfer from the heat exchanger (IC) to the air contained in the dehydration chamber.

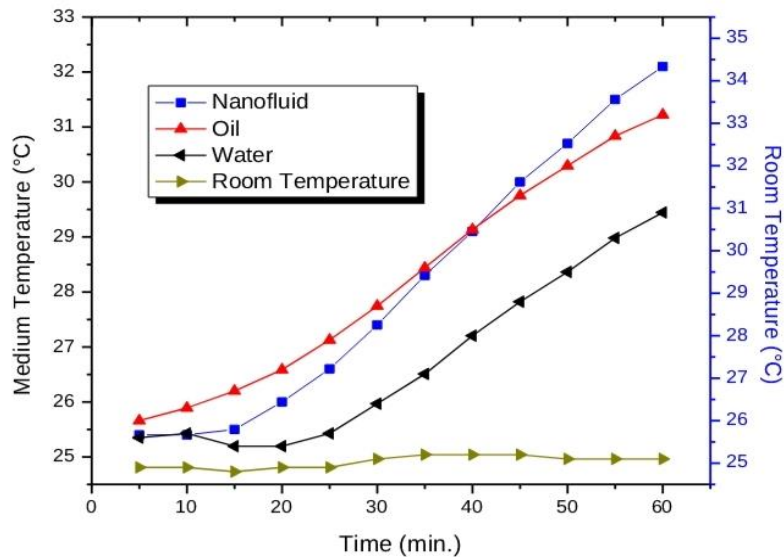


Figure 5. Graph of the preliminary evaluation of the variation of the temperature obtained by heat transfer evaluated for each heat transfer fluid.

Figure 5 shows that after the first 15 minutes have elapsed, a substantial change is generated in the speed of increase in the air temperature of the dehydration chamber; in other words, the nanofluid, as it has a high thermal conductivity and, in turn, when passing through a heat exchanger made with metallic tubing (copper), begins to accelerate the heat transfer process to the medium.

3.2. Results of humidity and temperature kinetics in the dehydrated chamber

In this section, the complete operating process (with product) is evaluated, based on the processes of both heat transfer emitted by the heat exchanger, and the refrigeration process (inverse sublimation - fusion) for the extraction of moisture from the product to the three types of heat transfer fluids; for this, data logger sensors of temperature ($^{\circ}\text{C}$) and humidity (% H) were available inside the dehydration chamber to record data every 5 minutes simultaneously.

Figure 6 shows the results related to the temperature variation processes; All the samples started from an average temperature of 25°C , and were taken up to a maximum of 50°C , this due to the fact that various authors (Gamarra Castro, 2019; Navarrete Carranza & Odar Arroyo, 2015) have reported that the temperature in a fruit dehydration process should be around $50 - 60^{\circ}\text{C}$, since higher temperatures imply a cellular modification of the fruit and therefore loss of organoleptic characteristics.

As observed in figure 5, the nanofluid has better heat transfer kinetics, the same can be observed in figure 6, achieving the maximum dehydration temperature in 115 minutes, followed by oil with 140 minutes and finally the water, which took much longer (275 minutes). Time is an important factor in the production process, without neglecting the quality of the dehydrated, this could also be linked to the fact that longer processes of exposure of the product to high temperatures can have a negative effect on its organoleptic properties. Likewise, the speed of the increase in the temperature of the chamber can be observed based on the growth slope, which showed a better efficiency for the nanofluid.

Once the maximum dehydration temperature had been reached, the refrigeration system was turned on in order for the humidity to be taken to the inverse sublimation-fusion process, this is how the temperature decrease phase begins (in all cases). In the cases of oil and water heat transfer fluids, the decrease was quite rapid, thus limiting gradual handling, and partly motivating the sudden change in temperature; In this sense, the nanofluid showed a better gradual temperature decrease behavior, avoiding structural changes at the biological level of the product to be dehydrated, and in turn being reflected in some variation of its organoleptic properties.

In all the graphs you can see at the end of the process, a small rise in temperature, this is because in order to remove the dehydrated product (lucuma slice), it is necessary that the temperature is equal to or greater than room temperature, and in this way avoid the dew point, otherwise there would be a condensation of the humidity of the external air in the slice, it is worth mentioning that in that phase the pump was turned on (B1) (figure 1) to initiate a process of forced convection of the heat stored in the thermo bank through the heat transfer fluid.

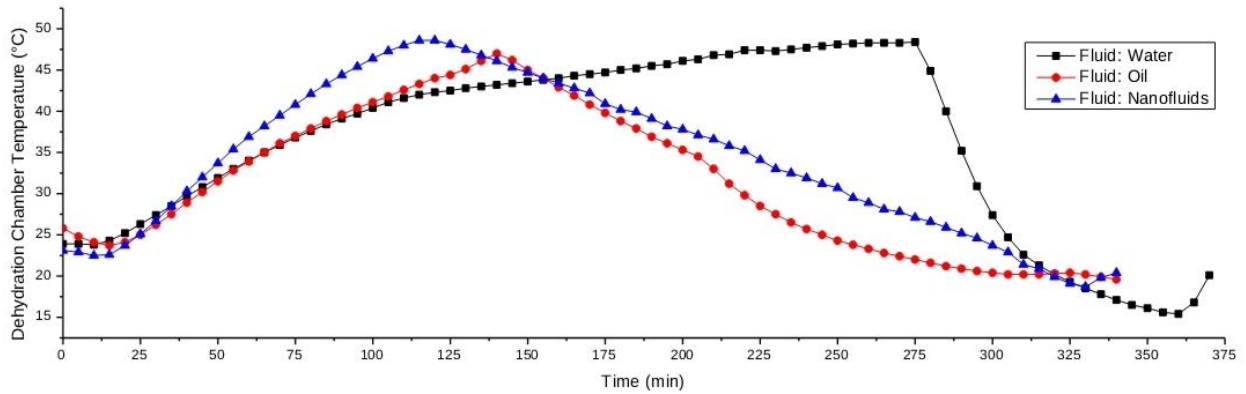


Figure 6. Graph of the dehydration chamber temperature variation process based on each type of heat transfer fluid.

Similarly, Figure 7 shows the results of the humidity variation (%) in the dehydration chamber for the entire dehydration process. It can be observed that when the maximum temperature is reached in the dehydration chamber, the humidity values tend to decrease; likewise, the kinetics of humidity decrease of each heat transfer fluid under evaluation has similarity. The lowest humidity value was 31.3% for the case of the nanofluid achieved in a time similar to the maximum temperature of the heat transfer fluid in question, then we have the case of oil 38.1%, and finally water with 49.1%. In all cases, a small variation in the improvement in the humidity decrease kinetics is evidenced, close to reaching its lowest value in the chamber, this is due to the fact that the refrigeration system initiates the inverse sublimation process - humidity fusion, thus reducing the humidity saturation of the environment of the dehydration chamber; after this, a small increase in humidity is noted, this is due to the fact that the pump (B1) (figures 1) is turned on to raise the temperature and avoid the dew point, which suggests that a small process of dehydration of the product be briefly started in a short space of time.

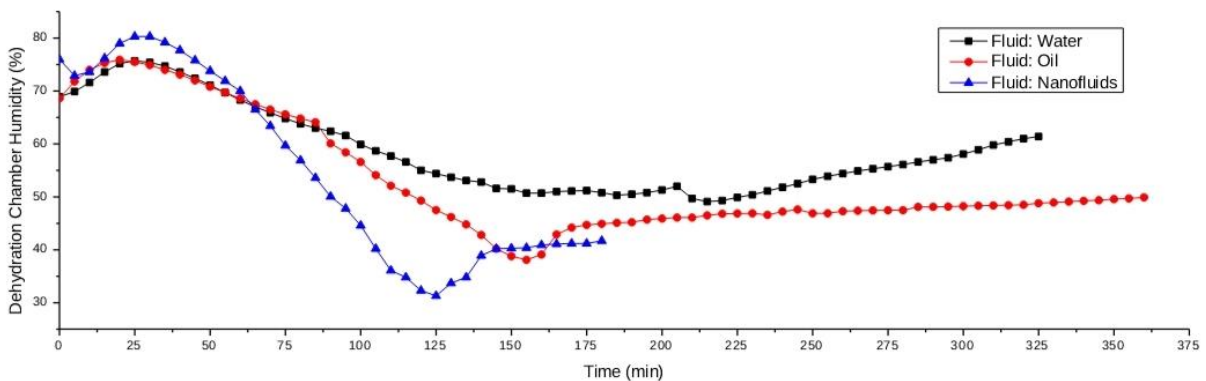


Figure 7. Graph of the dehydration chamber humidity variation process based on each type of heat transfer fluid.

3.3. Drying results

It began working with an average fresh lucuma pulp mass of 245 grams, with an average initial humidity of 57.5%, and a maximum dehydration temperature of 50 °C.

In figure 8 (a), the mass graph of the product vs. time as a function of the type of heat transfer fluid used to transfer the heat to the dehydration chamber, where it is possible to show the transition time between the constant rate and the decreasing rate of loss of mass of the product; this is how, in all cases, it is noted that in the first minutes the loss of mass is linear, and later there is a point of inflection that generates a change to enter an almost constant period of loss of mass, that is, its kinetics is reduced in this phase. The difference is quite noticeable, and this has a relationship based on the thermodynamic parameters obtained in the previous tests (figure 6 and 7), it is evident that for the case where the dehydration process depends on the nanofluid, it has an inflection point at 140 minutes, that is, the greatest amount of mass has been lost in that period of time and therefore the greatest extraction of water from the product, then there is the turning point when it is used as a heat transfer fluid to the oil that occurs when it has after 180 minutes, and finally in the case of water where it entered the final phase at 220 minutes. This final period of constancy (or asymptotic region) in the loss of mass is due to the concentrated solutes present in the dry solids.

Figure 8 (b) shows the graph of wet base humidity vs. time, which shows the amount of grams of water that is removed per gram of fresh fruit as a function of time. The graphical behavior is similar to figure 8 (a), where it has a decreasing trend, but in the first minutes with high kinetics, this also has a relationship with the heat transfer efficiency for each type of heat transfer fluid, since for the case of nanofluid, a final humidity (slice) of 2.25% was achieved, while for the operating process with oil, the humidity of the slice was 35.043%, and using water as heat transfer fluid, the value of 39.38% was achieved. Time is also a parameter that differs from each sample evaluated, this is how the nanofluid provides much faster heat transfer to the lucuma slices and uniformly throughout the surface section, generating an even loss of water, this is reflected in the linearity of the humidity decrease of the product and the time achieved, in this specific case with only 160 minutes it achieved the lowest humidity value with respect to the other heat transfer fluids, such as oil and water, with times of 260 and 300 minutes respectively.

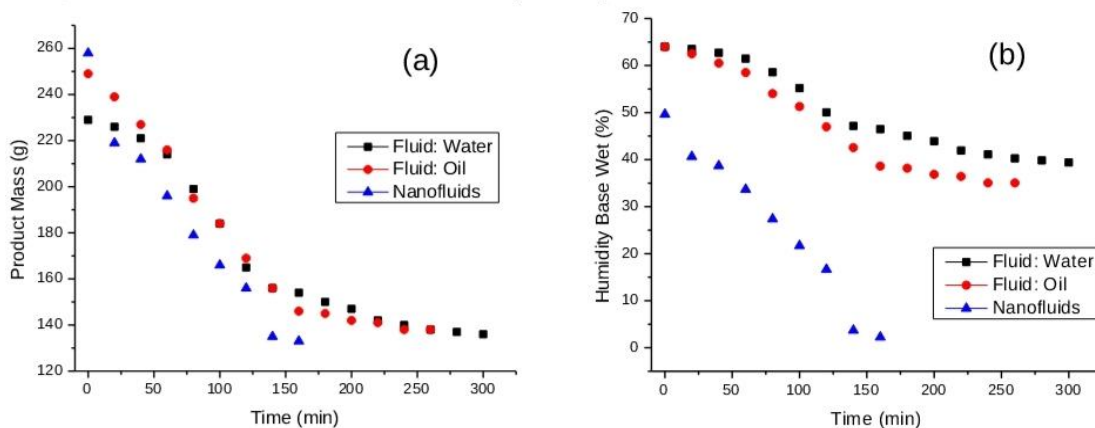


Figure 8. (a) Graph mass of product vs. Weather. (b) Graph of wet base humidity vs. Time, both for each type of heat transfer fluid.

Results have also been obtained that relate the Humidity on a dry basis vs. Time (figure 9 -a-), which in general terms is understood as the amount of water that the lucuma slice has in relation to the amount of dry matter. It is evident that in the first minutes of the process -in all cases- the decrease is gradual and almost linear, the case with the highest kinetics being the case when the calorific contributor is the nanofluid, in this case after 140 minutes there is a inflection point where it no longer loses mass, and passes to a constant phase related to the residual dry solids of the sample. For the cases with oil and water heat transfer fluids, the behavior has a lower kinetics.

Figure 9 (b) shows the drying period with decreasing speed behavior as a function of time, since in the first minutes of the dehydration process the speed respects a constant linear decreasing pattern, this is maintained until reaching 160 minutes (nanofluid case) where a behavior of asymptotic type begins. The same happens for evaluations with fluids such as oil and water, in all cases they reach a point of stability, which indicates that the process stops and therefore ends.

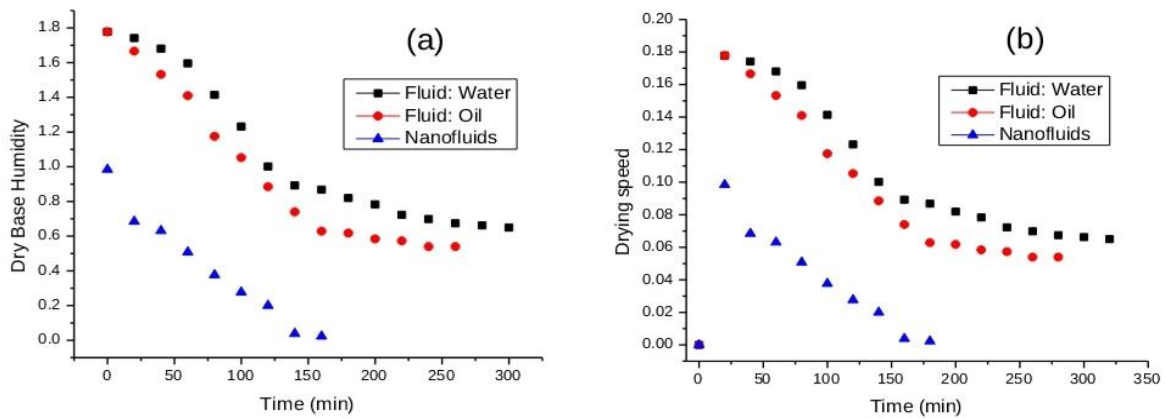


Figure 9. (a) Graph of dry base humidity vs. Time. (b) Graph of drying speed vs. Time, both based on the three types of heat transfer fluids evaluated.

See in the results of moisture loss from the product, that in no case is there a moisture recovery process, without opening the dehydration chamber at any time, avoiding from In this way, the volatile compounds involved with the flavor and aroma of lucuma are lost, in addition to considering the time factor for these to be recovered by the product, in addition to having a gradual and not rapid dehydration process, which ultimately implies damaging the cellular level of the organic environment of the fruit.

3.4. Results of physical-chemical analysis of fresh and dehydrated lucuma

Prior to the dehydration process, a physical-chemical analysis was carried out, in order to establish its initial parameters.

Table 2. Components of the lucuma fruit

| Analysis | Result |
|---------------------|--------|
| Humidity | 64% |
| Titrateable acidity | 1.6 |

| | |
|------------------------|-------|
| Protein | 1.40 |
| pH | 5.38 |
| Fats | 0.30% |
| Carbohydrates | 25 |
| Ash | 2.30% |
| °Brix (soluble solids) | 22.5 |
| Maturity index | 16.56 |

To have a better comparative evidence of our results, two samples were added for their physical-chemical analysis and discussion, the samples are those titled Mo, which was a drying exposed directly to the sun, and the sample M4, which is commercial dehydrated lucuma. with export quality, brand: Ecoandino - Peru, with crops from 100% organic management without chemical additives and without additional sugar added to the powder sample, the technical sheet of this sample shows compliance with the technical regulations for organic products and certifications export quality. The sample titled M1 is that from the operation of the innovated solar dehydrator equipment using water as heat transfer fluid, in the case of sample M2 using oil, and sample M3 using nanofluid. It is worth mentioning that all the analyzes have been standardized according to the same mass (powder), with three repetitions for each sample, therefore, what is presented in a quantified way are the averages of the analyzed values.

In table 3, the results of the physical-chemical analysis are presented, as the first parameter is humidity, it is observed that for the case of the Mo sample the final moisture value of the product was 27.4%, which indicates that the simple exposure to the sun and in turn the extraction of humidity by evaporation of the sample sent directly to the external environment is not enough to improve the dehydration of the product. The cases of the samples evaluated in the innovative solar dehydration system according to the type of heat transfer fluid show a high efficiency for the M3 sample, where nanofluid was used, this was already expected due to the results of the thermodynamic behavior presented in the section (3.2) were able to better reduce the humidity of the dehydration chamber, and therefore the influence on the fruit slice presented a better water extraction.

The cellular structure of organic products are very sensitive to temperature, causing the destruction of the cell wall and therefore the loss of proteins (Al-Jassar et al., 2020; France et al., 2021; Salazar-Villanea et al., 2020), this is how it is evidenced that the processes with greater exposure to the heat source (as is the case of sample M1) show the lowest result (loss) among the protein values of dehydrated lucuma and in turn a lower value with respect to the initial sample (fresh fruit, table 2), the closest protein values with respect to the fresh fruit sample are for the cases M2 (oil) and M3 (nanofluid), in both cases the dehydration process is gradual and with shorter exposure time. The M4 sample cannot be compared (with respect to a fresh sample) because the initial sample was not available.

Regarding soluble solids, we see that in all cases there is an increase with respect to the fresh fruit sample, the M3 sample being the one with the highest value (influence of nanofluid); in general terms, temperature causes various enzymes to degrade and turn into sugars, which is reflected in the increase in °brix values.

Table 3. Physico-chemical composition of lucuma dehydrated by various methods.

| Parameters | M0 | M1 | M2 | M3 | M4 |
|------------------------|------|-------|-------|------|------|
| Humidity (%) | 27.4 | 39.38 | 35.04 | 2.26 | 8.2 |
| Protein | 1.27 | 0.98 | 1.4 | 1.3 | 1.5 |
| Fats (%) | 0.8 | 0.72 | 1.15 | 1.09 | 0.9 |
| Carbohydrates | 42.1 | 60.2 | 79.01 | 54.8 | 63.7 |
| Ash (%) | 2.7 | 3.0 | 3.1 | 3.7 | 3.08 |
| °Brix (soluble solids) | 26.3 | 27.5 | 29.07 | 30.6 | 24.1 |

3.5. Organoleptic results

For the organoleptic evaluation, the sensory evaluation method was used, for this we worked with a population of 15 previously trained panelists, and Friedman's odd numbers were used to compare the treatments and thus evaluate each attribute, this is how the evaluation was based on to the following scores: 1 = Poor, 3 = Fair, 5 = Good, 7 = Very Good, and 9 = Excellent. The results are focused on the attributes of flavor, aroma and color. The samples evaluated are the same as those mentioned in table 3 (5 evaluations).

The flavor attribute resulted in the statistical value by Friedman ranges $T = 46.87$, this based on the value of the chi-square distribution table with Tukey's test with a significance level of 5% ($\alpha = 0.05$) and $gl = 4$, obtaining $X_{(0.05,4)} = 9.48$; in this sense, as the Friedman rank statistic is greater than the value of the table, the null hypothesis is rejected, and therefore it is concluded that there is enough statistical evidence to accept that at least one of the samples presents a different taste, in in this case, the M3 sample (using nanofluid) obtained the highest score for the attribute in question.

For the aroma attribute, the results applying Friedman ranges show that there is also enough statistical evidence to accept that at least one of the samples presents a different aroma, in this case the values of the significance level and degrees of freedom (gl) were as follows themselves, being the value of $T = 62.40$. Sample M3 is the one that is also characterized by having a better aroma.

A similar case was for the color attribute, obtaining a value of $T = 47.72$, this compared to the value of the chi-square distribution function table (9.48), the result is greater to conclude that one of the samples presents a different color, being the best value obtained for sample M3.

4. CONCLUSIONS

It was determined that the innovated closed flow solar dehydration system is efficient, since it adds calorific inputs that allow the transfer of heat to be uniform, likewise the refrigeration system planned to generate the inverse sublimation process - moisture fusion achieved with successfully extract the water contained in the product, avoiding opening the dehydration chamber and therefore losing volatile compounds that provide the dehydrated with attributes such as flavor and aroma. The use of the heat transfer fluid: nanofluid optimized the time to achieve the temperature of 50 °C and transfer the heat uniformly, thus avoiding a prolonged exposure of the product, this is evidenced in the physical-chemical results, where the slice obtained in the mentioned process has

a better characteristic; likewise, there is a positive impact on the organoleptic evaluation, where attributes are better compared to the other samples evaluated. Therefore, this technology can be used to minimize the energy consumption of dehydration and/or lyophilization systems, reducing production costs and reducing CO₂ emissions, since currently drying/dehydrating systems are often used using fossil fuels; in addition to obtaining a product with better characteristics than export products.

Declaration of competing interest

The authors declared that they have no conflicts of interest to this work.

Acknowledgements

We thank the Directorate of Research and Innovation of the Universidad Privada del Norte for their support in the publication of this manuscript. Likewise, we thank Prof. Ing. Walter R. Asmat-Arenas for his support and advice in putting the refrigeration system into operation. Special thanks to the reviewers for their comments and input.

5. REFERENCES

- Adriana, G., Jaime, A., & Lorena, L. (2007). La medición de la absorción de luz de soluciones químicas, una práctica social de ingenieros bioquímicos. *Acta Latinoamericana de Matemática Educativa*, 20. <http://funes.uniandes.edu.co/5370/1/GaliciaLamedicionALME2007.pdf>
- Akbarzadeh, S., & Valipour, M. S. (2018). Heat transfer enhancement in parabolic trough collectors: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 92, 198–218. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2018.04.093>
- Al-Jassar, S. A., Mikajiri, S., & Roos, Y. H. (2020). Rehydration of whey protein isolate: Effect of temperature, water activity, and storage time. *LWT*, 133, 110099. <https://doi.org/10.1016/J.LWT.2020.110099>
- Arballo, J. R., Campañone, L. A., & Mascheroni, R. H. (2019). Study of microwave drying of vegetables by numerical modeling. Influence of dielectric properties and operating conditions. *Food Science and Technology Research*, 24(5), 811–816. <https://doi.org/10.3136/FSTR.24.811>
- Asmat-Campos, D., Carreño-Ortega, Á., & Díaz-Pérez, M. (2019). Recovering-innovation-exportation triangle as an instrument for sustainable development: Proposal for peruvian agro-export development. *Sustainability (Switzerland)*, 11(4). <https://doi.org/10.3390/su11041149>
- Asmat-Campos, David, Abreu, A. C., Romero-Cano, M. S., Urquiaga-Zavaleta, J., Contreras-Cáceres, R., Delfín-Narciso, D., Juárez-Cortijo, L., Nazario-Naveda, R., Rengifo-Penadillos, R., & Fernández, I. (2020). Unraveling the Active Biomolecules Responsible for the Sustainable Synthesis of Nanoscale Silver Particles through Nuclear Magnetic Resonance Metabolomics. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 8(48), 17816–17827. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c06903>
- Bassey, E. J., Cheng, J. H., & Sun, D. W. (2021). Novel nonthermal and thermal pretreatments for enhancing drying performance and improving quality of fruits and vegetables. *Trends in Food Science & Technology*, 112, 137–148. <https://doi.org/10.1016/J.TIFS.2021.03.045>
- Benoit, H., Spreafico, L., Gauthier, D., & Flamant, G. (2016). Review of heat transfer fluids in tube-

- receivers used in concentrating solar thermal systems: Properties and heat transfer coefficients. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 55, 298–315. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2015.10.059>
- Bhattacharya, S., Pennock, S., Robertson, B., Hanif, S., Alam, M. J. E., Bhatnagar, D., Preziuso, D., & O’Neil, R. (2021). Timing value of marine renewable energy resources for potential grid applications. *Applied Energy*, 299, 117281. <https://doi.org/10.1016/J.APENERGY.2021.117281>
- Bindu, M. V., & Joselin Herbert, G. M. (2021). A review on application of nanomaterials in heat transfer fluid for parabolic trough concentrator. *Materials Today: Proceedings*. <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2021.01.957>
- Carlos Campos Leyton. (2018). *Efecto de distintos nanofluidos en la absorción de radiación solar* [Universidad de Chile]. <http://repositorio.uchile.cl/bitstream/handle/2250/151584/Efecto-de-distintos-nanofluidos-en-la-absorcion-de-radiacion-solar.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Che Lah, N. A. (2021). Late transition metal nanocomplexes: Applications for renewable energy conversion and storage. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 145, 111103. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2021.111103>
- Chen, X., Xiao, J., Yuan, J., Xiao, Z., & Gang, W. (2021). Application and performance analysis of 100% renewable energy systems serving low-density communities. *Renewable Energy*, 176, 433–446. <https://doi.org/10.1016/J.RENENE.2021.05.117>
- Cole, W. J., Greer, D., Denholm, P., Frazier, A. W., Machen, S., Mai, T., Vincent, N., & Baldwin, S. F. (2021). Quantifying the challenge of reaching a 100% renewable energy power system for the United States. *Joule*. <https://doi.org/10.1016/J.JOULE.2021.05.011>
- Daghigh, R., & Zandi, P. (2021). An air and water heating system based on solar gas combined with nanofluids and phase change materials. *Journal of Cleaner Production*, 311, 127751. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2021.127751>
- Devan, P. K., Bibin, C., Asburris Shabrin, I., Gokulnath, R., & Karthick, D. (2020). Solar drying of fruits – A comprehensive review. *Materials Today: Proceedings*, 33, 253–260. <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2020.04.041>
- Durakova, A. G., Vasileva, A. L., Slavov, A. M., & Choroleeva, K. B. (2021). New ready-made mixture for biscuits enriched with subtropical fruit powder lucuma. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 1031(1), 012116. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/1031/1/012116>
- Espinoza S, J. (2016). Innovación en el deshidratado solar. *Ingeniare. Revista Chilena de Ingeniería*, 24(Especial), 72–80. <https://doi.org/10.4067/S0718-33052016000500010>
- France, T. C., Kelly, A. L., Crowley, S. V., & O’Mahony, J. A. (2021). The effects of temperature and transmembrane pressure on protein, calcium and plasmin partitioning during microfiltration of skim milk. *International Dairy Journal*, 114, 104930. <https://doi.org/10.1016/J.IDAIRYJ.2020.104930>
- Fung, D. Y. C. (2009). Food Spoilage, Preservation and Quality Control. *Encyclopedia of Microbiology*, 54–79. <https://doi.org/10.1016/B978-012373944-5.00122-X>
- Gamarra Castro, R. (2019). *EFFECTO DE LA TEMPERATURA DE SECADO Y LAS CONDICIONES DE*

ALMACENAMIENTO SOBRE LA CALIDAD ORGANOLÉPTICA DE LA HARINA DE LÚCUMA (*Pouteria lucuma*) TIPO SEDA Tesis para optar el Título Profesional de Ingeniero Agroindustrial y Agronegocios [Universidad San Ignacio de Loyola]. http://repositorio.usil.edu.pe/bitstream/USIL/9719/1/2019_Gamarra-Castro.pdf

- García-Ríos, D., Aguilar-Galvez, A., Chirinos, R., Pedreschi, R., & Campos, D. (2020). Relevant physicochemical properties and metabolites with functional properties of two commercial varieties of Peruvian *Pouteria lucuma*. *Journal of Food Processing and Preservation*, 44(6), e14479. <https://doi.org/10.1111/JFPP.14479>
- Gatto, A., & Drago, C. (2021). When renewable energy, empowerment, and entrepreneurship connect: Measuring energy policy effectiveness in 230 countries. *Energy Research & Social Science*, 78, 101977. <https://doi.org/10.1016/J.ERSS.2021.101977>
- Guerrero-Castillo, P., Reyes, S., Acha, O., Sepulveda, B., & Areche, C. (2021). Agro-industrial waste seeds from Peruvian *Pouteria lucuma* as new source of phytosterols. *LWT*, 144, 111259. <https://doi.org/10.1016/J.LWT.2021.111259>
- Hazra, S. K., Salauddin, M., Sarkar, T., Roy, A., & Chakraborty, R. (2019). Effect of freeze drying on anti-oxidant properties of bael fruit (*Agle marmelos*). *Biotechnology and Biological Sciences- Proceedings of the 3rd International Conference of Biotechnology and Biological Sciences, BIOSPECTRUM 2019*, 426–430. <https://doi.org/10.1201/9781003001614-71>
- Janjai, S., & Bala, B. K. (2011). Solar Drying Technology. *Food Engineering Reviews 2011 4:1*, 4(1), 16–54. <https://doi.org/10.1007/S12393-011-9044-6>
- Juan Sánchez Lara. (2012). *Diseño de colectores solares de placa plana por efecto termosifón*. Centro de Investigación en Materiales Avanzados.
- Khan, K., Tareen, A. K., Iqbal, M., Shi, Z., Zhang, H., & Guo, Z. (2021). Novel emerging graphdiyne based two dimensional materials: Synthesis, properties and renewable energy applications. *Nano Today*, 39, 101207. <https://doi.org/10.1016/J.NANTOD.2021.101207>
- Labuza, T. P. (1975). Sorption Phenomena in Foods: Theoretical and Practical Aspects. *Theory, Determination and Control of Physical Properties of Food Materials*, 197–219. https://doi.org/10.1007/978-94-010-1731-2_11
- Li, S. (2013). Research on the Vegetable Trade Current Situation and Its Trade Competitiveness in China. *IFIP Advances in Information and Communication Technology*, 420, 414–422. https://doi.org/10.1007/978-3-642-54341-8_43
- Liu, J., Chen, X., Yang, H., & Shan, K. (2021). Hybrid renewable energy applications in zero-energy buildings and communities integrating battery and hydrogen vehicle storage. *Applied Energy*, 290, 116733. <https://doi.org/10.1016/J.APENERGY.2021.116733>
- Louka, N., & Allaf, K. (2002). New Process for Texturizing Partially Dehydrated Biological Products Using Controlled Sudden Decompression to the Vacuum: Application on Potatoes. *Journal of Food Science*, 67(8), 3033–3038. <https://doi.org/10.1111/J.1365-2621.2002.TB08855.X>
- Malec, M., Morawski, M., & Niezgoda-Żelasko, B. (2021). Heat and mass transfer in a honey dehydrator with closed air circulation. *Food and Bioprocess Processing*, 125, 113–125. <https://doi.org/10.1016/J.FBP.2020.10.017>

- Mohammed, S., Edna, M., & Siraj, K. (2020). The effect of traditional and improved solar drying methods on the sensory quality and nutritional composition of fruits: A case of mangoes and pineapples. *Heliyon*, 6(6), e04163. <https://doi.org/10.1016/J.HELIYON.2020.E04163>
- Motevali, A., & Tabatabaee Kolor, R. (2017). A comparison between pollutants and greenhouse gas emissions from operation of different dryers based on energy consumption of power plants. *Journal of Cleaner Production*, 154, 445–461. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2017.03.219>
- Navarrete Carranza, J. J., & Odar Arroyo, C. J. N. (2015). Efecto de la cantidad de pulpa fresca y la temperatura del aire de secado en la obtención de harina de lúcuma (poutería obovata) [Universidad Nacional Pedro Ruiz Gallo]. In *Universidad Nacional Pedro Ruiz Gallo*. <http://repositorio.unprg.edu.pe/handle/20.500.12893/134>
- Ortiz-Rodríguez, N. M., García-Valladares, O., Pilatowsky-Figueroa, I., & Menchaca-Valdez, A. C. (2020). Solar-LP gas hybrid plant for dehydration of food. *Applied Thermal Engineering*, 177, 115496. <https://doi.org/10.1016/J.APPLTHERMALENG.2020.115496>
- P.J. Fellows. (2017). *Food Processing Technology*. <https://www.sciencedirect.com/book/9780081019078/food-processing-technology>
- Ren, Y., & Ogura, H. (2021). Performance evaluation of off-grid solar chemical heat pump for cooling/heating. *Solar Energy*, 224, 1247–1259. <https://doi.org/10.1016/J.SOLENER.2021.06.046>
- Rodríguez-Ramírez, J., Méndez-Lagunas, L. L., López-Ortiz, A., Muñiz-Becerá, S., & Nair, K. (2021). Solar drying of strawberry using polycarbonate with UV protection and polyethylene covers: Influence on anthocyanin and total phenolic content. *Solar Energy*, 221, 120–130. <https://doi.org/10.1016/J.SOLENER.2021.04.025>
- Roratto, T. B., Monteiro, R. L., Carciofi, B. A. M., & Laurindo, J. B. (2021). An innovative hybrid-solar-vacuum dryer to produce high-quality dried fruits and vegetables. *LWT*, 140, 110777. <https://doi.org/10.1016/J.LWT.2020.110777>
- Sagara, Y. (2001). Advances in Transport Phenomena during Freeze-Drying of Food Materials: Fundamentals and Applications. *Food Science and Technology Research*, 7(3), 183–190. <https://doi.org/10.3136/FSTR.7.183>
- Salazar-Villanea, S., Bruininx, E. M. A. M., Butré, C. I., & van der Poel, A. F. B. (2020). Processing temperature and sugar type affect the rate and the extent of proteolysis of a model soy protein isolate system. *Animal Feed Science and Technology*, 269, 114680. <https://doi.org/10.1016/J.ANIFEEDSCI.2020.114680>
- Sandoval B., L. H. (1997). *Caracterización del crecimiento y comportamiento de postcosecha de frutos de lúcumo (Pouteria lúcuma (R. et. P.) O. Kze)*. <https://biblioteca.inia.cl/handle/123456789/35732>
- Sharma, D., Kanchi, S., & Bisetty, K. (2019). Biogenic synthesis of nanoparticles: A review. In *Arabian Journal of Chemistry* (Vol. 12, Issue 8, pp. 3576–3600). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.11.002>
- Upadhyay, S., Chandra, L., & Sarkar, J. (2021). A generalized Nusselt number correlation for nanofluids, and look-up diagrams to select a heat transfer fluid for medium temperature solar thermal applications. *Applied Thermal Engineering*, 190, 116469.

<https://doi.org/10.1016/J.APPLTHERMALENG.2020.116469>

- Usman, M., & Amjad Makhdam, M. S. (2021). What abates ecological footprint in BRICS-T region? Exploring the influence of renewable energy, non-renewable energy, agriculture and financial development. *Renewable Energy*. <https://doi.org/10.1016/J.RENENE.2021.07.014>
- Vidinopoulos, A., Whale, J., & Fuentes Hutfilter, U. (2020). Assessing the technical potential of ASEAN countries to achieve 100% renewable energy supply. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, *42*, 100878. <https://doi.org/10.1016/J.SETA.2020.100878>
- Wang, X. Q., & Mujumdar, A. S. (2007). Heat transfer characteristics of nanofluids: a review. *International Journal of Thermal Sciences*, *46*(1), 1–19. <https://doi.org/10.1016/J.IJTHEMALSCI.2006.06.010>
- Wu, Y., Zhang, T., Gao, R., & Wu, C. (2021). Portfolio planning of renewable energy with energy storage technologies for different applications from electricity grid. *Applied Energy*, *287*, 116562. <https://doi.org/10.1016/J.APENERGY.2021.116562>
- Zia, M. P., & Alibas, I. (2021). Influence of the drying methods on color, vitamin C, anthocyanin, phenolic compounds, antioxidant activity, and in vitro bioaccessibility of blueberry fruits. *Food Bioscience*, *42*, 101179. <https://doi.org/10.1016/J.FBIO.2021.101179>

Submission received for *Drying Technology* (Submission ID: 210774177)

journalshelpdesk@taylorandfrancis.com <journalshelpdesk@taylorandfrancis.com>

Vie 27/08/2021 11:26

Para: davidasm88@hotmail.com <davidasm88@hotmail.com>



Taylor & Francis
Taylor & Francis Group

Dear David Angel Asmat-Campos,

Thank you for your submission.

| | |
|------------------|--|
| Submission ID | 210774177 |
| Manuscript Title | Use of silver nanoparticles in closed flow solar dehydration with refrigeration moisture extraction process: Application in the production of Pouteria lucuma flour |
| Journal | Drying Technology |

You can check the progress of your submission, and make any requested revisions, on the [Author Portal](#).

Thank you for submitting your work to our journal.
If you have any queries, please get in touch with journalshelpdesk@taylorandfrancis.com.

Kind Regards,
Drying Technology Editorial Office