

Effect of time on the reducing capacity of wine residue extracts: Applicability in the biosynthesis of silver nanoparticles

Asmat-Campos, D., MSc.^{1,2}, Vejarano, R., Dr.¹, Mercedes-Cárdenas, Ing.³, Cadillo-Solano, Ing.³, Juárez-Cortijo, Lic.², Delfín-Narciso, MSc.², Rengifo-Penadillos MSc.⁴, Siche, R., Dr.⁵

¹Universidad Privada del Norte, Dirección de Investigación y Desarrollo, Trujillo, Perú

²Universidad Privada del Norte, Grupo de Investigación en Ciencias Aplicadas y Nuevas Tecnologías, Trujillo, Perú

³Universidad Privada del Norte, Programa de Ingeniería Agroindustrial, Trujillo, Perú

⁴Universidad Nacional de Trujillo, Facultad de Farmacia y Bioquímica, Trujillo, Perú

⁵Universidad Nacional De Trujillo, Facultad de Ciencias Agropecuarias, Av. Juan Pablo II s/n, Trujillo, Perú

Abstract- *In the agribusiness sector, the raw material is subjected to transformation processes to give it added value, for this purpose various methodologies are implemented which facilitate its consumption, but wine residues on the contrary generate one of the main environmental problems. This research adopts the study of the influence of the resting time of the extract in alcoholic solvent (96%) of residues from wine production, evaluating the concentration of phenolic compounds for about 114 days (a total of six data) and their once silver nanoparticles (NP Ag) were synthesized by the green chemistry method (biosynthesis), also evaluating the reducing potential of the extract with respect to the AgNO₃ precursor for the formation of NP Ag. The evaluation of the extract was by quantifying the polyphenol content by the Follin-Ciocalteu method. FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy) analysis was performed only to the initial sample for comparative evaluation between alcoholic extract of wine residues and NP Ag; NP Ag were characterized by UV-Vis spectrophotometry (Ultraviolet-visible). The results suggest that despite the fact that the content of phenolic compounds is reduced over time, there are hypotheses that consider a constant behavior and even an increase in reducing capacity. This is how the results by spectrophotometry of NP Ag show a increase in absorbance peak that implies a greater production of nanostructures, with antioxidants being the ones involved in the chemical reduction process.*

Keywords: *Grape residues, phenolic compounds, antioxidants, green synthesis, biosynthesis, silver nanoparticles.*

Digital Object Identifier (DOI):

<http://dx.doi.org/10.18687/LACCEI2020.1.1.202>

ISBN: 978-958-52071-4-1 ISSN: 2414-6390

Efecto del tiempo en la capacidad reductora de extractos de residuos vinícolas: Aplicabilidad en la biosíntesis de nanopartículas de plata

Asmat-Campos, D., MSc.^{1,2}, Vejarano, R., Dr.¹, Mercedes-Cárdenas, Ing.³, Cadillo-Solano, Ing.³, Juárez-Cortijo, Lic.², Delfín-Narciso, MSc.², Rengifo-Penadillos MSc.⁴, Siche, R., Dr.⁵

¹Universidad Privada del Norte, Dirección de Investigación y Desarrollo, Trujillo, Perú

²Universidad Privada del Norte, Grupo de Investigación en Ciencias Aplicadas y Nuevas Tecnologías, Trujillo, Perú

³Universidad Privada del Norte, Programa de Ingeniería Agroindustrial, Trujillo, Perú

⁴Universidad Nacional de Trujillo, Facultad de Farmacia y Bioquímica, Trujillo, Perú

⁵Universidad Nacional De Trujillo, Facultad de Ciencias Agropecuarias, Av. Juan Pablo II s/n, Trujillo, Perú

Resumen– En el sector agroindustrial la materia prima es sometida a procesos de transformación para otorgarle un valor agregado, para ello se implementa diversas metodologías las cuales facilitan sus consumos, pero los residuos vinícolas por el contrario generan una de las principales problemáticas ambientales. Esta investigación adopta el estudio de la influencia del tiempo de reposo del extracto en solvente alcohólico (96%) de residuos provenientes de la producción vinícola, evaluándose la concentración de los compuestos fenólicos por alrededor de 114 días (un total de seis datos) y a su vez se sintetizaron nanopartículas de plata (NP Ag) por el método de química verde (biosíntesis) evaluándose también el potencial reductor del extracto respecto del precursor AgNO₃ para la formación de NP Ag. La evaluación del extracto fue mediante la cuantificación del contenido de polifenoles por el método de Follin-Ciocalteu. Se realizó análisis por FTIR (Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier) únicamente a la muestra inicial para su evaluación comparativa entre extracto alcohólico de residuos vinícolas y NP Ag; las NP Ag fueron caracterizadas por espectrofotometría UV-Vis.(Ultravioleta-visible) Los resultados sugieren que a pesar de que el contenido de compuestos fenólicos se vea reducido en el tiempo, hay hipótesis que consideran un comportamiento constante y hasta incluso un incremento de la capacidad reductoras. Es así como los resultados por espectrofotometría de las NP Ag evidencian un incremento del pico de absorbancia que implica una mayor producción de nanoestructuras, siendo los antioxidantes los implicados en el proceso de reducción química.

Palabras clave: Residuos de uva, compuestos fenólicos, antioxidantes, síntesis verde, biosíntesis, nanopartículas de plata.

Abstract- In the agribusiness sector, the raw material is subjected to transformation processes to give it added value, for this purpose various methodologies are implemented which facilitate its consumption, but wine residues on the contrary generate one of the main environmental problems. This research adopts the study of the influence of the resting time of the extract in alcoholic solvent (96%) of residues from wine production, evaluating the concentration of phenolic compounds for about 114 days (a total of six data) and their once silver nanoparticles (NP Ag) were synthesized by the green chemistry method (biosynthesis), also evaluating the reducing potential of the extract with respect to the AgNO₃ precursor for the formation of NP Ag. The evaluation of the extract was by quantifying the polyphenol content by the Follin-Ciocalteu method. FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy) analysis was performed only to the initial sample for comparative evaluation between alcoholic extract of wine residues and NP Ag; NP Ag were characterized by UV-Vis spectrophotometry (Ultraviolet-visible). The results suggest that despite the fact that the content of phenolic compounds is reduced over time, there are hypotheses that consider a constant behavior and even an increase in reducing capacity. This is how the results by spectrophotometry of NP Ag show an increase in absorbance peak that implies a greater production of nanostructures, with antioxidants being the ones involved in the chemical reduction process.

Keywords: Grape residues, phenolic compounds, antioxidants, green synthesis, biosynthesis, silver nanoparticles.

Digital Object Identifier (DOI):
<http://dx.doi.org/10.18687/LACCEI2020.1.1.202>
ISBN: 978-958-52071-4-1 ISSN: 2414-6390

I. INTRODUCCIÓN

La industria vinícola es una de las mayores generadoras de residuos de uva, que como ocurre con otros residuos agroindustriales, en la mayoría de los casos son desechados o mínimamente aprovechados [1]. Los hollejos procedentes de la fabricación de vino tinto destacan entre los residuos con mayor potencial de aprovechamiento debido a su alto contenido de antocianinas, así como otros compuestos como flavonoles, flavonas, isoflavonas, ácidos fenólicos, etc. [2], los cuales han mostrado capacidad reductora [3], propiedad que les confiere potencial aplicabilidad industrial como antioxidantes en alimentos y en productos farmacéuticos, como precursores en la síntesis de nanopartículas metálicas, entre otras aplicaciones.

Tradicionalmente las nanopartículas metálicas se producen mediante síntesis química, utilizando reactivos, que además de su alto costo, pueden generar residuos y problemas de salud debido a su toxicidad [4]. La utilización de compuestos fenólicos procedentes de residuos agroindustriales constituye una promisoría alternativa en la síntesis de estas nanopartículas, como previamente se ha evaluado en diferentes estudios [5, 6].

Las recientes investigaciones se encuentran centradas en determinar los métodos óptimos de síntesis, que no sólo permitan la obtención de nanopartículas con características específicas, sino que a su vez sean amigables con el medio ambiente. La síntesis verde se convierte entonces en una buena alternativa, dado que reemplaza el uso de químicos nocivos por agentes reductores a partir de extractos de plantas [7, 8, 9], logrando de esta manera la obtención de nanopartículas con menos residuos tóxicos y económicamente más accesibles.

El estudio de la síntesis verde de nanopartículas de plata ha sido reportado por diversos autores. Se obtuvieron nanopartículas esféricas de entre 12 nm y 50 nm a partir de la reducción de nitrato de plata mediante el extracto de arándano [10], haciendo uso del extracto de la cáscara de la fruta del dragón sintetizaron nanopartículas de plata de entre 25 y 26 nm, atribuyendo el proceso de reducción de Ag^+ a Ag^0 a las moléculas orgánicas como los fenoles, flavonoides y azúcares reductores presentes el extracto de la fruta [6]. El estudio in vitro e in vivo del efecto antiinflamatorio de las nanopartículas de plata sintetizadas mediante el extracto de la fruta del saúco negro fue reportado [11].; determinaron la acción reductora del extracto obteniendo nanopartículas de entre 20 y 80 nm indicando también como uno de los agentes responsables de la reducción a los compuestos polifenólicos presentes en el extracto [11]. A partir del extracto de *Nuclea latifolia*, sintetizaron nanopartículas de plata de 12nm, las cuales fueron utilizadas para la formulación de cremas con propiedades antimicrobianas; determinando que el extracto acuoso permite la mayor formación de nanopartículas, así como la pérdida de

la eficiencia antimicrobiana de las cremas con nanopartículas frente a las nanopartículas por sí solas [12].

Hoy en día ya no sólo es importante encontrar un método de síntesis verde en el proceso de obtención de nanopartículas, sino también encontrar métodos sostenibles mediante la reutilización de algunos productos que pudieran ser considerados como desechos. Tal es el caso del extracto de las cáscaras de *Citrus limon*, *Citrus limetta* y *Citrus sinensis*, que fueron utilizadas para la obtención de nanopartículas; logrando un tamaño en el rango de 9 a 46 nm confirmado mediante espectrofotometría UV-vis (ultravioleta – visible), DLS (dispersión de luz dinámica) y HRTEM (Microscopía electrónica de transmisión de alta definición). Así mismo muestran la capacidad antimicrobiana de estas nanopartículas como una de sus principales aplicaciones [13]. También reporta la obtención de nanopartículas con propiedades antimicrobianas a partir de los extractos de residuos de cáscaras de uva y naranja obteniendo nanopartículas esféricas de entre 3 y 14 nm para el extracto de uva y de entre 5 y 50 nm para el extracto de naranja, corroborando sus resultados mediante UV-vis, TEM (microscopía electrónica de transmisión) y XRD (difracción de rayos X) [14]. La importancia de los trabajos antes mencionados radica en que es posible utilizar los residuos de la producción de jugos o néctares de estas frutas y darles un nuevo valor agregado.

En el presente artículo se muestran los resultados de la influencia del tiempo en la capacidad reductora de extractos de residuos vinícolas para su aplicación en el proceso de síntesis de nanopartículas de plata. El mecanismo de acción reductora del extracto fue evaluado por técnicas como el método de Follin-Ciocalteu y FTIR (Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier), mientras que la estabilidad de las nanopartículas de plata fue evaluada por espectrofotometría UV Vis.

II. MATERIALES Y MÉTODOS

A. Tratamiento de hollejos y preparación de los extractos fenólicos

Se emplearon hollejos residuales de uva tinta de mesa (*Vitis vinifera var. Gross Collman*) procedente de Cascas (provincia de Gran Chimú, región La Libertad, Perú), obtenidos tras la elaboración de vino tinto. Los hollejos fueron deshidratados a 45 °C por 72 horas en una estufa de convección forzada UN55 PLUS (Memmert GmbH Co. KG, Alemania), tras lo cual se procedió a reducir su tamaño de partícula, almacenando en congelación (-8 °C) hasta su uso.

Para la preparación de los extractos se siguió la metodología propuesta por [15], con modificaciones. Se utilizó como solvente de extracción etanol de 96 % (v/v) y una relación hollejo/solvente (m/v) de 1/10. La mezcla hollejo/etanol se agitó en vasos de precipitación a 300 rpm

durante 30 minutos. Posteriormente la mezcla se centrifugó a 3000 rpm durante 15 minutos, separando el sobrenadante y eliminando el sedimento residual. El sobrenadante se almacenó en frascos ámbar a 4 °C para su utilización en la síntesis de las nanopartículas de plata (NP-Ag), además de utilizar una fracción del extracto para hacer un seguimiento al contenido de compuestos fenólicos mediante el método de Follin-Ciocalteu, por un periodo cercano a los cuatro meses.

B. Determinación de compuestos fenólicos totales

Los compuestos fenólicos totales se determinaron siguiendo la metodología de Follin-Ciocalteu descrita por [16]. Las lecturas se realizaron en un espectrofotómetro ultravioleta/visible (Thermo Scientific, Genesys 20, MA, EE.UU) a 760 nm y los resultados se expresaron como equivalentes de ácido gálico (GAE, mg/L), utilizando una curva de calibración obtenida con estándares de ácido gálico comercial (Merck Schuchardt OHG, Hohenbrunn, Germany).

C. Síntesis verde de nanopartículas de plata

La síntesis se realizó mediante el método de química verde (biosíntesis), teniendo como precursor al nitrato de plata (AgNO_3), de procedencia de Merck, Alemania (CAS: 7761-88-8) a una concentración de 1mM. La solución se llevó al agitador magnético con temperatura manteniéndolo a 60 °C durante 10 min. a 300 rpm. Posteriormente se añadió gota a gota los extractos antes mencionados para su evaluación. Finalmente, la solución se llevó a pH 10 añadiendo hidróxido de sodio (CAS: 1310-73-2, Merck, GER) gota a gota y agitación 300 rpm.

D. Caracterización de nanopartículas de plata

Las muestras coloidales inicialmente fueron caracterizadas por espectrofotometría UV-Vis (Hewlett Packard, 8452A, CA, EE.UU) para evaluar la presencia del pico de plasmón típico de nanoestructuras de plata y a su vez evaluar la estabilidad del coloide en el tiempo. El residuo agroindustrial, extracto y coloide de NP Ag fueron evaluados por FTIR (Thermo Scientific, Nicolet iS50, Alemania).

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A. Evaluación del extracto de residuos de uva

En la Figura 1 se observa el contenido de fenoles totales (mg GAE/L) en el periodo de tiempo cercano a los cuatro meses. De acuerdo con los resultados, a los 16 días se obtuvo una reducción en su contenido, no evidenciando diferencias significativas hasta el día 98, a partir del cual fue evidente la reducción del contenido (LSD Fisher, $p < 0.05$).

De acuerdo con [17], en medios como el vino tinto, el color está determinado principalmente por las antocianinas y pigmentos derivados, siendo mayoritaria la presencia de estos fenoles respecto a otros derivados de la uva. En la Fig. 1 se puede evidenciar el color del extracto recién obtenido a partir de los hollejos (día 0), con predominancia de los tonos rojos, como ocurre en un vino tinto.

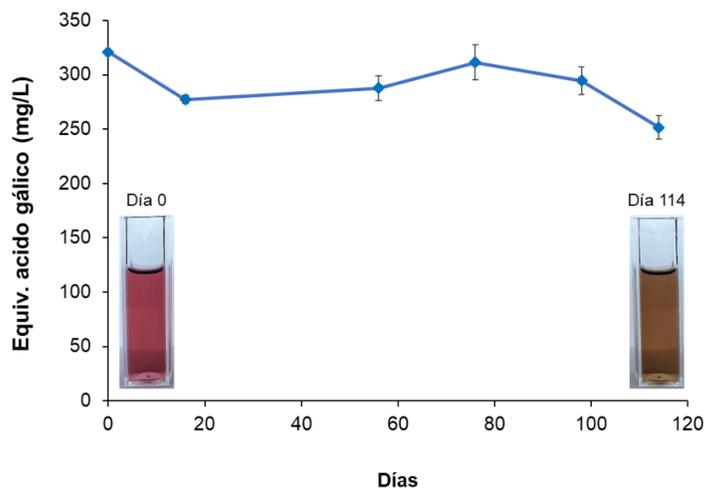


Fig. 1. Evolución del contenido de fenoles totales (mg GAE/L) en el extracto etanólico de hollejos de uva tinta.

Durante la maceración y fermentación, los hollejos están en contacto con el mosto/vino, y por tanto en estas etapas ocurre la transferencia de compuestos fenólicos, principalmente antocianinas, al mosto/vino. Se ha reportado que el contenido de antocianinas puede reducir en el tiempo debido a factores como el pH, la temperatura, la oxidación, entre otros. De modo que es posible que las antocianinas presentes en los hollejos residuales también puedan ver reducida su estabilidad en el tiempo, debido a los factores mencionados.

La oxidación produce una modificación química de las antocianinas hacia su forma chalcona (pérdida de color hacia tonos amarillos e incoloros), lo cual se evidencia en la Fig. 1, al comparar el color del extracto recién obtenido (día 0) con respecto al extracto almacenado durante el periodo de prueba (114 días). Previamente se ha mencionado entre otros factores, el efecto catalizador de la luz y de los elevados niveles de etanol [18], lo cual explicaría la disminución de los fenoles totales en los extractos, considerando que el medio de extracción fue etanol de 96 % (v/v), además de otros factores que posiblemente hayan tenido efecto oxidante como la presencia de oxígeno [17].

En otro estudio, [18] evaluaron el efecto del pH sobre la estabilidad de extractos acuosos de antocianinas de materias primas como zanahoria morada, papas de pulpa morada y roja, y extractos comerciales de uva. Observaron mayor

retención del color a 25 °C por 4 semanas a valores de pH entre 1.0 y 3.0, que es el pH en el cual predomina el catión flavilio, de color rojo intenso [17]. Posiblemente, el pH del extracto obtenido en el presente estudio (pH = 5.0) no haya permitido mantener la estabilidad de las antocianinas, lo cual fue evidente tras sólo 16 días de obtenidos los extractos, al disminuir el contenido de fenoles totales, con una mayor reducción a partir del día 98 (Fig. 1).

B. Biosíntesis de nanopartículas de plata (NP Ag)

Existe una diversidad de aplicaciones que se le da a los residuos agroindustriales de uva, desde abonos orgánicos [20], aditivos alimentarios [21], nanofluidos [22], hasta aplicaciones nanotecnológicas antibacteriales; sin embargo, es importante aportar con los criterios que todo proceso de transformación y uso trae consigo. Es así como en este trabajo se evalúa la aplicación del extracto en estado alcohólico 96% en el proceso de síntesis verde de nanopartículas de plata. En los protocolos de síntesis verde, trabajos de investigación han reportado la influencia de efectos como el pH, concentración % v/v de extracto, y otras variables físicas, sin embargo, no reportan la influencia del tiempo de reposo de los extractos y la capacidad reductora en el tiempo que esta define.

Los mecanismos de reducción de síntesis química convencional están definidos por el uso de reductores como el citrato de sodio, borohidruro de sodio y ascorbato, mediante métodos como reducción química, proceso sol-gel, microemulsión, deposición química de vapor (CVD), termólisis, entre otros; lo que permite tener un control riguroso del tamaño y forma de las NP Ag, generándose procesos físicos de nucleación y crecimiento. El objetivo en todos los casos es el mismo, generar la reducción de los iones Ag^+ que formen átomos Ag^0 , con ello la cantidad de agente reductor debe de ser suficiente para estabilizar las NP Ag al momento que ocurre la reacción, pero controlando que ese cambio no sea demasiado grande como para generar un incremento de la fuerza iónica total en la disolución, pues eso conllevaría a la agregación.

En el caso de la presente investigación, el objetivo sigue siendo el mismo, debido a que se parte del mismo precursor utilizado en la síntesis por método químico ($AgNO_3$), es decir, reduciendo los iones Ag; por tal motivo es importante el papel que juega el extracto en función a la cantidad de contenido de compuestos polifenólicos (generalmente antocianinas) o una mejora en la capacidad reductora, pero a su vez analizando el comportamiento temporal del extracto.

En la Fig. 1 se puede visualizar de forma general la disminución de fenoles totales, lo que implicaría teóricamente que los futuros procesos de síntesis no sean lo suficientemente eficientes. No obstante, en la Fig. 2 se evidencia desde la síntesis en el día cero (0) la presencia del pico de plasmón

ubicado en 423,9 nm., ubicación típica de resonancia de plasmón superficial (RPS) para NP Ag, hasta el día 114 en donde hay un pequeño corrimiento del pico de plasmón hacia el azul (blue shift) con un gradiente es de 7,6 nm. un valor relativamente pequeño que no específicamente está asociada a una reducción del diámetro de la nanopartícula, sino que se puede considerar como un coloide estable en tamaño. El cambio sustancial viene dado en la variación de la absorbancia, iniciándose en el día cero con un valor de 1,69 u.a. hasta el día 114 con 1,92 u.a, notándose un orden de crecimiento en función a la variación de los días, esto implica una mayor producción de NP Ag.

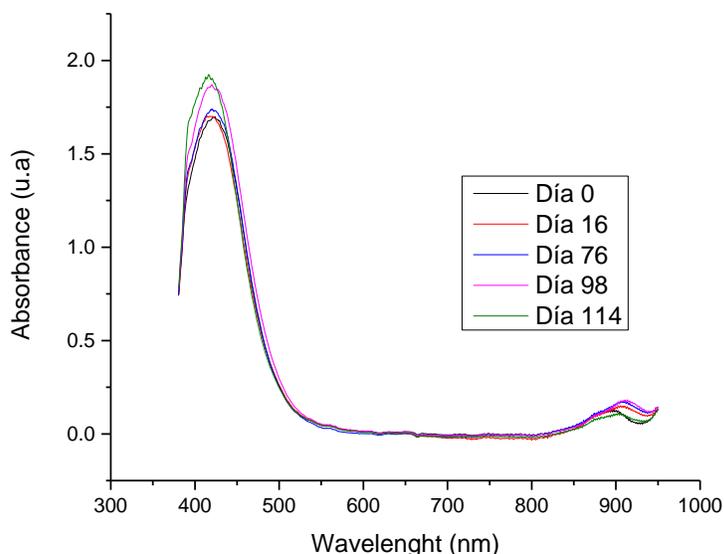


Fig. 2. Espectrofotometría del coloide NP Ag sintetizado con extracto en función al tiempo de reposo.

Con estas condiciones, es necesario considerar el referenciar hipótesis que sustenten el mecanismo de producción de NP Ag. Para ello, en el extracto mayoritariamente se tienen antocianinas, que son las que confieren el color a los hollejos de la uva tinta. Además de menores proporciones de otros compuestos fenólicos como taninos, flavonoles, flavonas, isoflavonas, ácidos fenólicos, etc. [23].

Las antocianinas (color rojo intenso a pH en torno a 1) son susceptibles de modificar su estructura química a otros derivados con menor componente rojo, por ejemplo, a chalconas de color amarillento [24]. A ello contribuye la oxidación y el pH del medio. Como se puede observar en la siguiente figura 3 [25], a valores mayores a pH 4.5 disminuye el componente rojo:

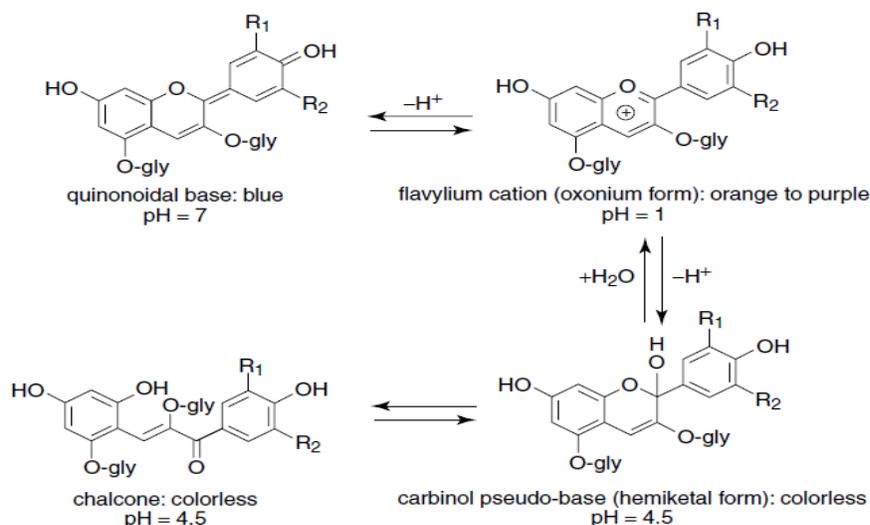


Fig. 3. Predominantes formas estructurales de antocianinas presentes a diferentes niveles de pH. [25]

Las chalconas, predominantemente con tonos amarillos, también han mostrado capacidad reductora [26], de modo que, a pesar de haber cambiado el extracto hacia tonos más amarillentos, es de esperar que la capacidad reductora se mantenga, a pesar de que el contenido de compuestos fenólicos como antocianinas se vea reducido en el tiempo [24].

Investigaciones estudiaron el efecto del almacenamiento en la capacidad antioxidante del vino y observaron que a partir de compuestos fenólicos oxidados se pueden formar nuevos antioxidantes [27], incrementando incluso la capacidad antioxidante del vino. Por su parte, [28] midió la actividad antioxidante y el contenido de fenoles durante un almacenamiento de nueve meses, a 15 °C, en un vino blanco, observando que el contenido de la mayoría de los compuestos fenólicos disminuyó con el tiempo, pero la actividad antioxidante aumentó con el almacenamiento. Atribuyeron a las reacciones entre compuestos fenólicos oxidados como causa de la formación de nuevos compuestos antioxidantes.

Con ello, es muy probable que el mecanismo de reducción se haya visto mejorado en eficiencia de producción de NP Ag debido a los agentes reductores.

El extracto utilizado como reductor estuvo en estado alcohólico, las nanopartículas se lograron debido al mecanismo de reducción respecto al precursor nitrato de plata, en la Fig. 4 se presenta el espectro FTIR y se observan bandas a 3314 cm^{-1} y 3341 cm^{-1} para el extracto y las NP Ag respectivamente, estos relacionados con grupos

hidroxilo, en el primer caso corresponde a la función alcohol del metabolito secundario y en el segundo a la función hidróxido [29]. También se identificaron bandas en 2922 cm^{-1} para ambos casos comparados, las cuales pertenecen a los estiramientos de $-\text{CH}_2-$ y $-\text{CH}_3$ el cual podría atribuirse a las uniones intermoleculares de la estructura química del extracto reductor y en el otro caso al etanol empleado [30]. Se encontró en el extracto alcohólico de uva una banda en 1713 cm^{-1} que es la vibración de estiramiento de $-\text{C}=\text{O}$ grupo carbonilo de la función cetona; también se identificó en el extracto la presencia de una señal en 1204 cm^{-1} la cual atañe a la flexión $-\text{C}-\text{O}$ posiblemente del grupo fenol, la misma que desaparece cuando se sintetizan las NP Ag, debido a que este grupo es el responsable de la reducción de la plata; las bandas a 1566 cm^{-1} y 1358 cm^{-1} son flexiones de $-\text{N}-\text{O}$ de los grupos nitro; la banda a 1035 cm^{-1} del extracto también es una flexión de $-\text{C}-\text{O}$ y está relacionada con alcoholes primarios [29].

Con estos resultados, se considera que la capacidad reductora estuvo asociada con la presencia de metabolitos secundarios con grupos fenólicos presentes en el extracto alcohólico de residuos de uva, considerando que para extraer la mayor cantidad de compuestos fenólicos y antioxidantes es mejor hacerlo en medio alcohólico por su solubilidad.

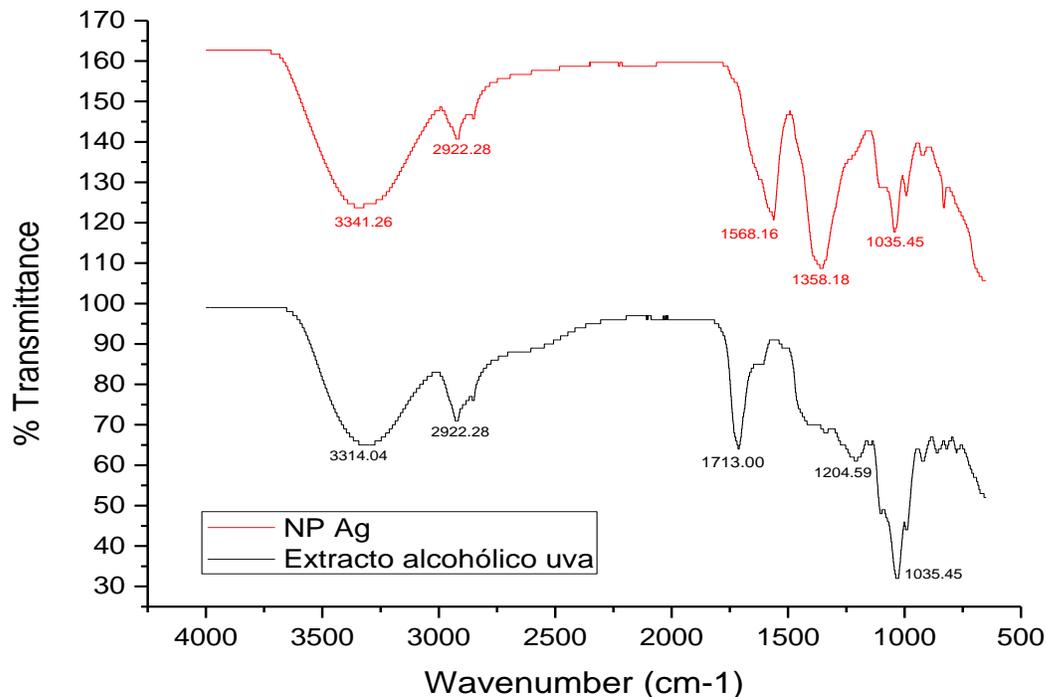


Fig. 4 Espectro FTIR del extracto alcohólico de residuos de uva y las nanopartículas de plata biosintetizadas.

IV. CONCLUSIONES

El contenido de compuestos fenólicos se ha visto reducido en función a la antigüedad del extracto en estado alcohólico de residuos de uva proveniente de la industria vinícola, sin embargo, los resultados por espectrofotometría de las NP Ag evidenciaron un incremento del pico de absorbancia que implica una mayor producción de nanoestructuras. Es así como para el estudio del extracto hay hipótesis que consideran un comportamiento constante y hasta incluso un incremento de la capacidad reductora; pues la caracterización realizada por FTIR considera que la capacidad reductora estuvo asociada con la presencia de metabolitos secundarios con grupos fenólicos presentes en el extracto, identificándose en el extracto la presencia de una señal en 1204 cm^{-1} la cual atañe a la flexión -C-O posiblemente del grupo fenol, la misma que desaparece cuando se sintetizan las NP Ag, debido a que este grupo es el responsable de la reducción de la plata.

AGRADECIMIENTO

El presente trabajo forma parte del proyecto UPN-20191002: “Síntesis verde de nanopartículas de plata utilizando residuos vinícolas y su aplicación en el tratamiento de aguas contaminadas”. Esta investigación se desarrolló en colaboración con la Universidad Nacional de Trujillo (UNT) gracias al convenio marco de cooperación con la Universidad Privada del Norte.

REFERENCIAS

- [1] Gupta, N., Poddar, K., Sarkar, D., Kumari, N., Padhan, B., Sarkar, A. (2019). Fruit waste management by pigment production and utilization of residual as bioadsorbent. *Journal of Environmental Management*, 244, 138–143. doi: 10.1016/j.jenvman.2019.05.055
- [2] Oroian, M., Escriche, I. (2015). Antioxidants: Characterization, natural sources, extraction and analysis. *Food Research International*, 74, 10–36. doi: 10.1016/j.foodres.2015.04.018
- [3] Babbar, N., Oberoi, H.S., Sandhu, S.K., Bhargav, V.K. (2012). Influence of different solvents in extraction of

- phenolic compounds from vegetable residues and their evaluation as natural sources of antioxidants. *Journal of Food Science and Technology*, 51(10), 2568–2575. doi: 10.1007/s13197-012-0754-4
- [4] Polavarapu L., Liz-Marzán, L.M. (2013). Growth and galvanic replacement of silver nanocubes in organic media. *Nanoscale*, 2013, 5, 4355–4361. doi: 10.1039/c3nr01244a
- [5] Khan, M., Shaik, M.R., Adil, S.F., Khan, S.T., Al-Warthan, A., Siddiqui, M.R.H., Tahir, M., Tremel, W. (2018). Plant extracts as green reductants for the synthesis of silver nanoparticles: lessons from chemical synthesis. *Dalton Transactions*, 47, 11988-12010. doi:10.1039/c8dt01152d
- [6] Phongtongpasuk, S., Poadang, S. Yongvanich, N. (2016). Environmental-friendly method for synthesis of silver nanoparticles from dragon fruit peel extract and their antibacterial activities. *Energy Procedia*, 89, 239–247. doi: 10.1016/j.egypro.2016.05.031
- [7] Lopes, C. R. B., & Courrol, L. C. (2018). Green synthesis of silver nanoparticles with extract of *Mimosa pudica* coriacea and light. *Journal of Luminescence*, 199, 183-187.
- [8] Muzaffar, S., & Tahir, H. (2018). Enhanced synthesis of silver nanoparticles by combination of plants extract and starch for the removal of cationic dye from simulated waste water using response surface methodology. *Journal of Molecular Liquids*, 252, 368-382.
- [9] Vijayakumar, S., Mahadevan, S., Arulmozhi, P., Sriram, S., & Praseetha, P. K. (2018). Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using *Atalantia monophylla* leaf extracts: Characterization and antimicrobial analysis. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 82, 39-45.
- [10] Kumar, B., Smita, K., Cumbal, L., & Debut, A. (2017). Green synthesis of silver nanoparticles using Andean blackberry fruit extract. *Saudi journal of biological sciences*, 24(1), 45-50.
- [11] David, L., Moldovan, B., Vulcu, A., Olenic, L., Perdeschrepler, M., Fischer-Fodor, E., ... & Filip, G. A. (2014). Green synthesis, characterization and anti-inflammatory activity of silver nanoparticles using European black elderberry fruits extract. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 122, 767-777
- [12] Odeniyi, M. A., Okumah, V. C., Adebayo-Tayo, B. C., & Odeniyi, O. A. (2020). Green synthesis and cream formulations of silver nanoparticles of *Nauclea latifolia* (African peach) fruit extracts and evaluation of antimicrobial and antioxidant activities. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 15, 100197.
- [13] Ahmed, S., Kaur, G., Sharma, P., Singh, S., & Ikram, S. (2018). Fruit waste (peel) as bio-reductant to synthesize silver nanoparticles with antimicrobial, antioxidant and cytotoxic activities. *Journal of Applied Biomedicine*, 16(3), 221-231.
- [14] Soto, K. M., Quezada-Cervantes, C. T., Hernández-Iturriaga, M., Luna-Bárceñas, G., Vazquez-Duhalt, R., & Mendoza, S. (2019). Fruit peels waste for the green synthesis of silver nanoparticles with antimicrobial activity against foodborne pathogens. *LWT*, 103, 293-300.
- [15] Soto-García, M., Rosales-Castro, M. (2016). Efecto del solvente y de la relación masa/solvente, sobre la extracción de compuestos fenólicos y la capacidad antioxidante de extractos de corteza de *Pinus durangensis* y *Quercus sideroxyla*. *Maderas. Ciencia y Tecnología*, 18(4), 701-714. doi.org/10.4067/S0718-221X201600500006
- [16] Maniglia, B.C., Tapia-Blácido, D.R. (2016). Isolation and characterization of starch from babassu mesocarp, *Food Hydrocolloids*, 55, 47–55. doi: 10.1016/j.foodhyd.2015.11.001
- [17] Escribano-Bailón, M. T., Rivas-Gonzalo, J. C., García-Estévez, I. (2019). Wine color evolution and stability. In: Morata, A. (editor). *Red Wine Technology*, First edition. Academic Press. Pages 195–205. doi: 10.1016/b978-0-12-814399-5.00013-x
- [18] Hidalgo, J. (2018). *Tratado de enología*, Madrid, España: Editorial Mundi-Prensa.
- [19] Reyes, L. F., Cisneros-Zevallos, L. (2007). Degradation kinetics and colour of anthocyanins in aqueous extracts of purple- and red-flesh potatoes (*Solanum tuberosum* L.). *Food Chemistry*, 100(3), 885–894. doi: 10.1016/j.foodchem.2005.11.002
- [20] Rivera, L. (2005). Efecto de aplicaciones de enmiendas orgánicas sobre *Meloidogyne* spp., en vides cultivadas en macetas (Tesis de grado). Universidad de Chile, Chile.
- [21] Medina, I., Torres, J., Nuñez, M.J. (2005). Procesos para la obtención de aditivos alimentarios a partir de la industria agroalimentaria gallega. *CTC Alimentación*, 23, 29-35.
- [22] 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-ICESD 2020. Barcelona, España. February 10-12. Doi: 10.1051/e3sconf/202016705003
- [23] Oroian, M., Escriche, I. 2015. Antioxidants: Characterization, natural sources, extraction and analysis. *Food Research International*, 74, 10–36. doi: 10.1016/j.foodres.2015.04.018.
- [24] Rocha-Parra, D. F., Lanari, M. C., Zamora, M. C., & Chirife, J. 2016. Influence of storage conditions on phenolic compounds stability, antioxidant capacity and colour of freeze-dried encapsulated red wine. *LWT - Food Science and Technology*, 70, 162–170. doi: 10.1016/j.lwt.2016.02.038.
- [25] Giusti, M., Wrolstad R. 2001. Anthocyanins. Characterization and measurement with uv-visible spectroscopy. In: Wrolstad, R.E. editors. *Current*

- Protocols in Food Analytical Chemistry, pp. 1-13. New York, USA: John Wiley and Sons.
- [26] Polo, E., Ibarra-Arellano, N., Prent-Peñaloza, L., Morales-Bayuelo, A., Henao, J., Galdámez, A., Gutiérrez, M. 2019. Ultrasound-assisted synthesis of novel chalcone, heterochalcone and bis-chalcone derivatives and the evaluation of their antioxidant properties and as acetylcholinesterase inhibitors. *Bioorganic Chemistry*, 90, 103034. doi: 10.1016/j.bioorg.2019.103034.
- [27] Kotseridis, Y., Kallithraka, S., Kyraleou, M., Proxenina, N. Makris, D.P. 2013. Browning rate of white wines: Dependence on antioxidant activity kinetics and changes in phenolic composition. 3rd International Symposium Ampelos 2013, Trends in world vitiviniculture development. Santorini islands, Greece. May 30-31. Available in: http://ampelos2013.conferences.gr/fileadmin/ampelos2013/Papers/AMPELOS_2013_Kotseridis_1.pdf
- [28] Kallithraka, S., Salacha, M.I., Tzourou, I. 2009. Changes in phenolic composition and antioxidant activity of white wine during bottle storage: Accelerated browning test versus bottle storage. *Food Chemistry*, 113(2), 500–505. doi: 10.1016/j.lwt.2016.02.038.
- [29] Junior, V., Arruda, I., Bemme, L., et al., "Caracterización térmica e espectroscópica de microcápsulas de quitosana incorporada de própolis", *Revista Eletrônica da Univar*, v. 2, n. 10, págs. 161 - 165, 2013.
- [30] Gutiérrez-Gonçalves, Mej, Marcucci, M.C. "Atividades Antimicrobiana e Antioxidante da Própolis do Estado do Ceará", *Revista Fitos*, v.4, n.1, PP. 81-86, marzo de 2009.