

# Estudio Termoquímico Asistido por Computadora de los Polifenoles presentes en la Fresa

Federico López<sup>1</sup>, Jeimmy Rocio Bonilla Méndez<sup>1</sup>, Luis Ricárdez Sandoval<sup>2</sup>, Hiram Moya<sup>3</sup>, Daniela Mainardi<sup>4</sup>, Arturo González Quiroga<sup>5</sup> & Jeffrey León Pulido<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Faculty of Engineering, Chemical Engineering Program, EAN University, St. 79 #11-45, El Nogal, Bogotá, Cundinamarca, Colombia.

<sup>2</sup> Department of Chemical Engineering, University of Waterloo, Waterloo, ON N2L 3G1, Canada

<sup>3</sup> UTRGV The University of Texas Río Grande Valley. USA.

<sup>4</sup> Louisiana Tech University. USA

<sup>5</sup> UREMA Research Unit Mechanical Engineering Department, Universidad del Norte



**Para citaciones:** F. López, J.R. Bonilla Méndez, L. Ricárdez Sandoval, H. Moya, D. Mainardi, A. González Quiroga, J. León Pulido, "Estudio Termoquímico Asistido por Computadora de los Polifenoles presentes en la Fresa", *Ing-Nova*, vol. 2, no. 2, pp. 120-131, Jul. 2023. <https://doi.org/10.32997/rin-2023-4178>

**Recibido:** 06 de abril de 2023

**Revisado:** 25 de junio de 2023

**Aprobado:** 03 de julio de 2023

**Autor de correspondencia:**

Jeffrey León-Pulido

[jleonp@universidadean.edu.co](mailto:jleonp@universidadean.edu.co)

**Editor:** Miguel Ángel Mueses. Universidad de Cartagena-Colombia.

**Copyright:** © 2023 F. López, J.R. Bonilla Méndez, L. Ricárdez Sandoval, H. Moya, D. Mainardi, A. González Quiroga, J. León Pulido. Este es una editorial de acceso abierto, distribuido bajo los términos de la licencia <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/> la cual permite el uso sin restricciones, distribución y reproducción en cualquier medio, siempre y cuando que el original, el autor y la fuente sean acreditados.



## RESUMEN

Las fresas son un alimento importante en Latinoamérica debido a sus componentes químicos, puesto que son una considerable fuente de calorías y polifenoles. Estos elementos son útiles por su capacidad antioxidante y otras propiedades beneficiosas para la salud. Sin embargo, la presión y la temperatura pueden llegar a afectar la integridad molecular de estos componentes, por lo tanto, en el proceso de producción de diferentes productos basados en fresas, se requiere estudiar las propiedades termoquímicas de los diferentes polifenoles presentes en esta fruta. Para ello, se extrajeron datos de las principales familias de polifenoles, antocianinas, flavanoles, flavonoles, ácidos hidroxibenzoicos y ácidos hidroxicinámicos, y de cada familia se extrajeron los componentes con mayor presencia en la fresa. Para realizar el análisis termoquímico, se utilizaron las herramientas Aspen PropertiesV11® y Aspen PlusV11®, donde se simuló una mezcla de diferentes polifenoles en una base de agua que simula la composición de 100 g de fresa. En primer lugar, se observó el comportamiento termoquímico al aumentar la temperatura a presión constante las propiedades termoquímicas de los componentes puros. Luego, se realizó la segunda simulación donde la mezcla de los componentes en una fresa, como cianidina, pelargonidina, catequina (+)-, epicatequina (-), quercetina 3-O-glucuronida, ácido elágico, ácido cinámico y cafeoil glucosa fue evaluada a diferentes temperaturas, pero a presión constante. Se obtuvo que los componentes en su estado sólido tienen puntos de cambio de fase bastante altos en comparación con el agua, y sus puntos críticos, como el volumen crítico, la temperatura y la presión críticas, son el doble que los del agua (56,1234 cm<sup>3</sup>/mol, 374,228°C, 220,424 bar). Con lo anterior, se discuten las posibilidades industriales de estos elementos y su extracción por medios convencionales. Se validó el resultado con la presión de vapor obtenida para el ácido cinámico y se comparó con la del NIST, obteniendo un margen de error del 1%.

**Palabras clave:** Simulación, Fresas, Polifenoles, Propiedades termodinámicas, Termoquímica.

## Thermochemical Computer Assisted Study of Polyphenols Presented in Strawberry

### ABSTRACT

Strawberries are an important food in Latin America due to their chemical components, as they are a significant source of calories and polyphenols. These elements are useful for their antioxidant capacity and other beneficial health properties. However, pressure and temperature can affect the molecular integrity of these components. Therefore, in the production process of different strawberry-based products, it is necessary to study the thermochemical properties of the different polyphenols present in this fruit. To do this, data were extracted from the main families of polyphenols, including anthocyanins, flavanols, flavonols, hydroxybenzoic acids, and hydroxycinnamic acids, and the components with the highest presence in strawberries were extracted from each family. To perform the thermochemical analysis, Aspen PropertiesV11® and Aspen PlusV11® tools were used to simulate a mixture of different polyphenols in a water base that simulates the composition of 100 g of strawberries. Firstly, the thermochemical behavior of pure components was observed by increasing the temperature at constant pressure. Then, the second simulation was performed where the mixture of components in a strawberry, such as cyanidin, pelargonidin, catechin (+)-, epicatechin (-), quercetin 3-O-glucuronide, ellagic acid, cinnamic acid, and caffeoyl glucose, was evaluated at different temperatures but constant pressure. It was found that the components in their solid state have fairly high phase transition points compared to water, and their critical points, such as critical volume, temperature, and pressure, are twice those of water (56.1234 cm<sup>3</sup>/mol, 374.228°C, 220.424 bar). With this information, the industrial possibilities of these elements and their extraction by conventional means were discussed. The result was validated with the vapor pressure obtained for cinnamic acid and compared with that of NIST, obtaining a margin of error of 1%.

**Keywords:** Simulation; Polyphenols; Strawberries; Thermodynamic Properties; Thermochemistry.

### 1. Introducción

La fresa (*Fragaria Ananassa*) es una fruta producida en todo el mundo. Los cultivos requieren un pH neutro y suelos equilibrados con abundante material orgánico adicional y bajas temperaturas (12-15 °C), a lo cual se considera una *Fragaria* fácil de cultivar [1], [2]. Esta fruta es muy deseada por su aroma, contenido de azúcar, pero también es conocida por ser una fuente de compuestos nutricionales, como diferentes tipos de minerales, vitaminas, fibras, entre otros compuestos bioactivos. Entre ellos se encuentran los polifenoles, elementos que tienen un considerable potencial nutricional Tabla 1. Después de ser absorbidos y metabolizados, estos compuestos permiten reducir numerosos riesgos debido a sus propiedades antioxidantes, antiinflamatorias, antiproliferativas o antihipertensivas, entre otras [3], [4]). Por lo tanto, es de interés industrial que los productos a base de fresa contengan estos elementos químicos sin degradarse [5], [6]. Por lo cual, se debe estudiar los mecanismos químicos y físicos en los que estos elementos pueden reaccionar con otros o sus puntos de cambio de fase. Entendiendo lo anterior, es posible diseñar nuevos productos y nuevos procesos de ingeniería que mantengan los principios activos en un estado mejor. Con el estudio termoquímico es posible analizar los cambios energéticos [7], [8] las relaciones entre los cambios físicos de estos y las reacciones químicas. Así pues, se propone un estudio termoquímico de las propiedades de los diferentes polifenoles respaldado por una metodología computacional. En este caso, mediante el

simulador *ASPEN PropertiesV11®* y diferentes bases de datos, comprender el comportamiento termoquímico de estos elementos químicos al aumentar la temperatura y mantener una presión constante.

**Tabla 1.** Composición de 100 gramos de fresa [9]

Componentes	Cantidad	Unidades
Aguar	81,67	g
Energía	32	kcal
Proteínas	0.67	g
Total, lípidos	0,3	g
Hidratos de carbono (por diferencia)	7,68	g
Fibras (NLEA)	2	g
Azúcar	4,89	g
Minerales	66,4	mg
Vitaminas	60	mg
Polifenoles	20	mg

Entre los azúcares presentes en las fresas, se encuentran principalmente la sacarosa y la dextrosa. Para efectos prácticos en el estudio se estableció como una mezcla de agua 97% y polifenoles (sólidos) 3%. Continuando, los polifenoles son una sustancia química perteneciente a la familia de los polímeros, caracterizados por tener grupos fenol en sus monómeros. Estos compuestos, conformados por un anillo de benceno ( $C_6H_6$ ) y uno o varios grupos hidroxilo (-OH), presentan una amplia variedad de estructuras y propiedades [10]. Existen más de 8000 polifenoles diferentes, entre los que se encuentran los flavonoides, la clase más abundante, que a su vez se dividen en subclases como antocianinas, flavanoles o flavonoles. También destacan los ácidos fenólicos, que se subdividen en ácidos hidroxibenzoicos e hidroxicinámicos, y otros compuestos como ligninas, curcuminoides o hidroxifenilpropenos[11]. La estructura fenólica de los polifenoles les confiere una ligera polaridad, por lo que su hidrosolubilidad requiere la generación de enlaces de hidrógeno. Estos compuestos tienen diversas propiedades biológicas beneficiosas para la salud, como una elevada actividad antioxidante que puede ser de 10 a 100 veces mayor que la de la vitamina C o E[12]. Además, algunos polifenoles poseen propiedades antiapoptóticas, anticancerígenas, antiinflamatorias y antimicrobianas, lo que les confiere un gran interés terapéutico [13]–[16]. Por ello es de interés que estos componentes no se degraden cuando sean procesados En el caso de las fresas, la base de datos "*Phenol-Explorer*" muestra más de 30 polifenoles diferentes, que se agrupan en 3 clases y 6 subclases. Para el estudio realizados se seleccionó los componentes en mayor cantidad y de los cuales se conoce experimentalmente algunas de sus propiedades termoquímicas[17]. En la Tabla 2 se exponen los polifenoles seleccionados.

**Tabla 2.** Polifenoles presentes en la fresa[18].

Componente	Clase	Sub-Clase	Cantidad(mg/100g)
Cyanidin	Flavonoids	Anthocyanins	7,14
(+)-Catechin	Flavonoids	Flavanols	8,8
Ellagic acid	Phenolic acids	Hydroxybenzoic acids	3,8
Ellagicacid glucoside	Phenolic acids	Hydroxybenzoic acids	2,8
Cinnamic acid	Phenolic acids	Hydroxycinnamic acids	2,1

## Método Soave-Redlich-Kwong

*Aspen Engineering Suite*® es un conjunto de software ampliamente utilizado en la industria química y relacionada para la simulación y optimización de procesos. *Aspen Properties V11*® es un módulo de Aspen® que es esencial para estimar y calcular con precisión las propiedades físicas y termodinámicas de las sustancias y mezclas químicas en muchos procesos de simulación y optimización. Para un análisis exitoso, es necesario establecer un modelo termodinámico correcto para el proceso o las sustancias involucradas[19]. En este caso, dado que los polifenoles cuando se encuentran en fresas están en estado sólido, se utilizó el paquete termodinámico SOLIDS[20]. Este modelo contiene la biblioteca de diferentes operaciones unitarias, como cristalización, secado, separaciones sólido/líquido o sólido/gas, granulador, entre otras. El método SOLIDS utilizado se basa en la teoría de los lechos fluidizados.

Esto se refiere al diseño de reactores con partículas suspendidas por el paso de aire a alta velocidad, formando una mezcla sólida/fluido[21]. Con esto, es posible modelar procesos con múltiples fases, incluyendo sólidos, líquidos y gases. Por lo tanto, es ideal en procesos pirometalúrgicos, procesamiento de carbón y procesamiento de sólidos. Sin embargo, el modelo no permite calcular las propiedades de la fase sólida y la fase líquida a la vez, por lo que se distribuyen en otras subcorrientes, MIXED corriente que participa en el equilibrio de fases CISOLID( Conventional Inert Solid) corriente para sólidos homogéneos que tienen un peso molecular definido y NC (Nonconventional) corriente para sólidos heterogéneos que no tienen un peso molecular definido Para el uso de este método se requiere identificar los componentes convencionales o no convencionales (papel, carbón). Además, el paquete termodinámico SOLIDS no tiene un modelo termodinámico establecido, ya que depende de la operación unitaria. Para este caso, se utilizó la ecuación de *Soave-Redlich-Kwong* [22], donde  $a$  y  $b$  son constantes que dependen de las propiedades moleculares del fluido (ecuaciones 1 a 3).

$$P = (RT / (v - b)) - (a\alpha / (v * (v + b))) \quad (1)$$

$$a = 0.42748 * (R^2)(Tc^{2.5})/Pc \quad (2)$$

$$b = 0.08664R * Tc/Pc \quad (3)$$

La ecuación de Peng-Robinson (EoS) no es adecuada para describir el comportamiento de sustancias polares, ya que esta ecuación no tiene en cuenta las interacciones de los dipolos moleculares[23]. Por lo tanto, al estudiar sustancias polares, es necesario utilizar otra ecuación de estado o modificar la ecuación de Peng-Robinson para considerar adecuadamente las fuerzas de los dipolos. Los polifenoles son compuestos polares debido a la presencia de numerosos grupos hidroxilo en su estructura[24]. Estos grupos hidroxilo generan dipolos moleculares y contribuyen significativamente a las interacciones intermoleculares en estos compuestos. Por lo tanto, el uso de la ecuación de Peng-Robinson para analizar el comportamiento de los polifenoles puede no proporcionar resultados precisos la ecuación de Soave-Redlich-Kwong (SRK) ha sido utilizada en diversos estudios para modelar la solubilidad de ácido gálico, un polifenol común, en agua y diferentes disolventes orgánicos. Un estudio encontró que la ecuación SRK predijo con precisión la solubilidad del ácido gálico en todos los disolventes probados, lo que sugiere que podría ser una herramienta útil para predecir la solubilidad de otros polifenoles en diferentes disolventes Otro estudio utilizó el modelo SRK para medir y modelar el comportamiento termodinámico de la epicatequina en un sistema de extracción

de fluidos supercríticos [25]. La ecuación SRK también se ha utilizado para modelar la solubilidad y el comportamiento de fase de polifenoles en diferentes disolventes, incluyendo agua y disolventes orgánicos.

En general, otros autores han informado que el modelo termodinámico es una herramienta útil para comprender el comportamiento de mezclas donde se encuentran componentes orgánicos, obteniendo parámetros vitales como la presión de vapor real [26]. Por otro lado, la herramienta SOLID requiere varios parámetros clave para su funcionamiento. Estos incluyen la entalpía y entropía de la energía libre del estado sólido, que describen la energía y el desorden del compuesto en su forma sólida. Además, se requiere la constante de Henry, que es una medida de la tendencia del compuesto a dividirse entre las fases gaseosa y acuosa. La capacidad calorífica, que describe la cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura del compuesto, y la solubilidad del agua en la fase orgánica, que es una medida de la afinidad del disolvente orgánico por el agua, son parámetros necesarios. Todos estos factores contribuyen a la solubilidad general del compuesto orgánico en agua y, por lo tanto, son críticos para hacer predicciones precisas utilizando el componente SOLID.

## 2. Metodología

Para llevar a cabo la simulación, se requirió extraer información de diferentes componentes, como fórmulas químicas, entalpías de formación en estado sólido, estructuras químicas de los polifenoles evaluados, así como propiedades físicas y químicas. Estos datos son fundamentales para el estudio del equilibrio. Dentro del software Aspen Properties® V11, se crearon los componentes que no existieran en la propia base de datos existentes. Posteriormente, se seleccionó el método de Soave-Redlich-Kwong debido a su afinidad con los polifenoles. Con esta configuración, se ejecutó el programa, primero como las sustancias como sustancias puras y posteriormente en una mezcla de 91.36361 g/h con una composición vista en las tablas 1 y 2. Por último, se validó los resultados se compararon los factores críticos, como la temperatura, con otros artículos de referencia.

## 3. Resultados y Discusiones

### 3.1 Sustancia pura

En la primera etapa del análisis se lleva a cabo bajo condiciones normales (1 atm y 25 °C). Por lo tanto, se determina el parámetro como la energía libre en estado sólido, así como las entalpías, entropías y capacidades caloríficas a 25 °C, además de los puntos críticos de temperatura, presión y volumen. Sin embargo, hay una falta de datos sobre algunos componentes en ciertos parámetros que deben ser estimados (Tabla 2). El componente mejor estudiado en Aspen® es el ácido cinámico. A partir de la Tabla 2, se puede determinar que, bajo condiciones estándar, estos elementos no requieren energía para su formación. En términos de valores críticos, la temperatura crítica de estos componentes es superior al del agua (374.15°C). Además, se trata de un material con cierta resistencia a la temperatura, ya que, en su estado sólido, el ácido cinámico requiere 3477.6 cal/mol para su fusión, casi el doble que el agua (1433 cal/mol). Por esta razón, estos elementos presentan una resistencia térmica superior al del agua.

**Tabla 3.** Parámetros termoquímicos de polifenoles determinados por *Aspen PropertiesV11®*

Parámetros	Unidad	Cyanidin	Cinnamic Acid	Ellagic-Acid	Epigallocatechin Gallate	Morin	Coumaric Acid	Resveratrol
Energía libre(sólida)	cal/mol	-	-38382,50	-	-	-	-	-
Entalpia de formación	cal/mol	33247,38	-55496,63	-	-	-	-123543,11	-68770,90
Punto de congelación	C	80,26	133,65	-	-	-	-	-
Entalpia de combustión	cal/mol	-	-997301	-	-	-	129,27	268,15
Capacidad calorífica (31°C)	J/kmol-°K.	-	161815	2908446	493797,40	318919,60	191466,80	260468,20
Calor de fusión	cal/mol	3477,6	5304,96	-	-	-	6902,65	-
Factor acéntrico	-	-	0,57	1,27	1,27	1,45	0,70	0,77
Presión crítica	Bar	79,61	35,74	16,48	16,48	39,41	32,06	28,20
Punto normal de ebullición	°C	113,14	320,48	624,70	662,19	928,26	303,37	430,47
Temperatura crítica	°C	378,85	571,85	909,85	884,85	1273,85	522,85	679,85
Volumen crítico	cc/mol	-	435,50	623,16	1107,70	731,62	481,57	658,82
Factor crítico compresibilidad	-	0,29	0,21	0,22	0,20	0,22	0,23	0,23

### 3.2 Polifenoles en mezcla en medio acuoso

Se generaron varios gráficos utilizando los datos obtenidos al estudiar la mezcla de polifenoles en agua. En estos gráficos se encontraron las tablas de energía libre y capacidad calorífica a presión constante (tabla 1), la entalpia de la mezcla de partida (tabla 2a) y la entropía de la mezcla y su variación con la temperatura (tabla 2b). Con un flujo total de 91.36361 g/h y la composición indicada en las tablas 1 y 2, se establece el comportamiento de la mezcla mediante el aumento o disminución de la temperatura.

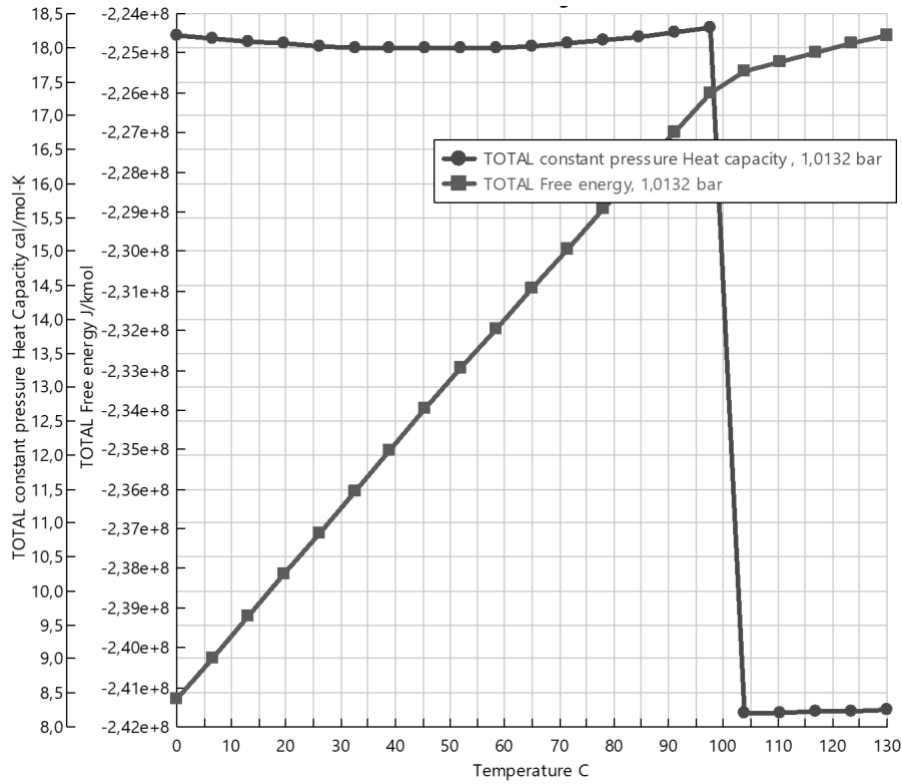


Figura 1a. Comportamiento de la energía libre de la mezcla y entalpia de partida al aumentar la temperatura.

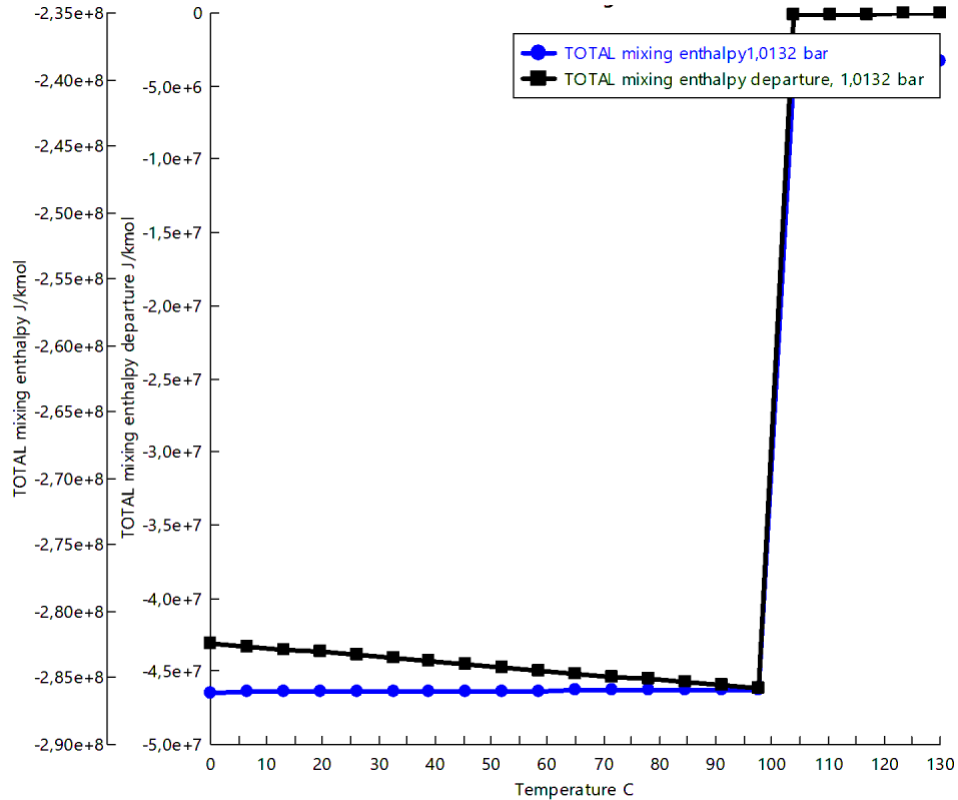


Figura 1b. Comportamiento de la energía libre al aumentar la temperatura

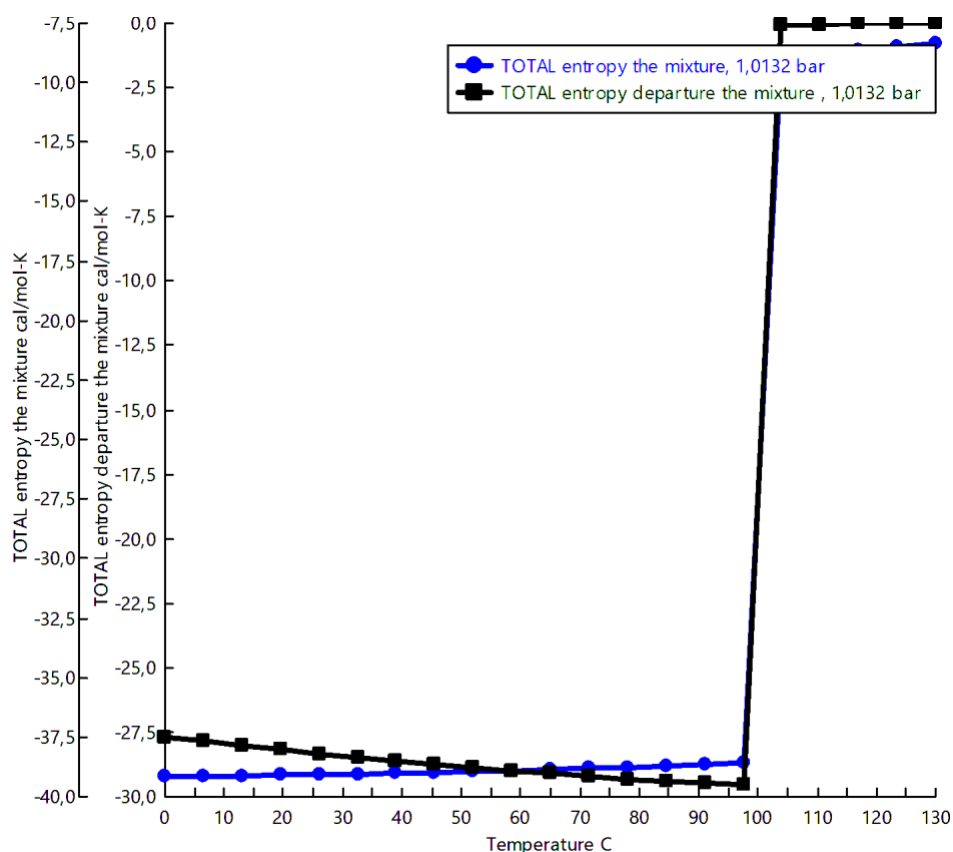


Figura 2. Comportamiento de Entropía de mezcla y entropía de partida al aumentar la temperatura.

La mezcla estudiada no genera cambios significativos al aumentar la temperatura entre 0 a 100 grados a presión constante, su energía libre aumenta de  $2.41 \times 10^8$  J/kmol a  $-2.25 \times 10^8$  con un cambio de 100°C. Por otro lado, la capacidad calorífica disminuye de 18 cal/mol-K a 8 cal/mol-K a 100°C. Esto es resultado del cambio de fase del agua. En cuanto a las entalpías, entre 0 y 100°C disminuyen ligeramente, pero a partir de este punto, ambas propiedades aumentan drásticamente. De la misma manera, la partida de entropía disminuye de -29 cal/mol-K y luego aumenta a -7.5 cal/mol-K. Por su parte, la entropía aumenta ligeramente de -39 cal/mol-K a -37.8 cal/mol-K, pero a partir de 100°C, este valor alcanza -10 cal/mol-K. En ambos casos, se produce debido al cambio de fase del agua de líquido a vapor, lo que modifica estas propiedades. Adicionalmente, la tabla 4 de los parámetros críticos indica que el cambio en la capacidad calorífica se debe al punto de burbuja del cambio de fase del agua. Además, los otros puntos críticos indicarían que, a partir de 374.228°C, la temperatura podría afectar el comportamiento de la mezcla de polifenoles.

Tabla 4. Parámetros críticos de la mezcla

Parámetros críticos	Temperatura de punto de burbuja	Presión crítica	Volumen crítico	Temperatura crítica
Unidades	°C	bar	cm <sup>3</sup> /mol	°C
	100,058	220,424	56,1234	374,228



En términos termodinámicos, la mezcla de polifenoles es resistente al aumento de la temperatura entre 0 a 100 grados puesto que los cambios termodinámicos y los cambios entálpicos no tienen cambios significativos. Aunque la temperatura aumente o disminuya bajo presión atmosférica, estos elementos no sufren cambios en su estructura. Sin embargo, diferentes autores reportan que estos elementos se degradan al aumentar la temperatura. Aun así, esto no depende exclusivamente del aumento de la temperatura pero también depende de diferentes factores a considerar, como el pretratamiento, el pH y el tiempo de exposición [24].

Sin embargo, el uso de la ecuación termodinámica del modelo SRK permite el estudio de las propiedades críticas de los componentes y la predicción de la formación de diferentes fases durante el proceso de separación. Esto podría ser de gran utilidad en el desarrollo de procesos de separación más eficientes para polifenoles y otros productos naturales. Para comprobar la validez del comportamiento termodinámico de los componentes, se comparó la presión de vapor obtenida utilizando Aspen PropertiesV11® con datos experimentales. En este caso, se estudió el ácido cinámico a 400,7 K. Según la ecuación de Antoine del NIST (Instituto Nacional de Estándares y Tecnología), la presión de vapor debería ser superior a  $1,35 \times 10^{-3}$  bar, mientras que la simulación obtuvo una presión de vapor de  $1,36 \times 10^{-3}$  bar para la misma temperatura. La diferencia entre ambos valores es de menos del 1%. Otros estudios, como el realizado por Fatemeh Mollaamin (2023), presentan resultados de la energía libre de Gibbs y la entalpía. Al comparar nuestros resultados con los suyos en relación al Cyanidin, se observa que el margen de error está entre el 2% y el 3%. Sin embargo, es necesario realizar más pruebas experimentales para validar estos resultados, ya que hay pocos estudios sobre las propiedades termoquímicas de los polifenoles presentes en la fresa, y ninguno de ellos aborda las propiedades en mezcla[27].

#### 4. Conclusiones

En este estudio, se identificaron 30 tipos diferentes de polifenoles en las fresas, los cuales se encuentran en una concentración de 20 mg por cada 100 gramos de fresas. Se determinó que los polifenoles tienen una capacidad calorífica de al menos  $161,815 \text{ J/kmol} \cdot ^\circ\text{K}$  hasta  $493,797.4 \text{ J/kmol} \cdot ^\circ\text{K}$  en estado puro, y presentan puntos críticos (presión, temperatura y volumen críticos) superiores a los del agua. Dentro de la mezcla de agua y polifenoles, se observó que el comportamiento de estos compuestos se mantiene en condiciones estándar, con una presión crítica de 220.424 bar, un volumen crítico de  $56.1234 \text{ cm}^3/\text{mol}$  y una temperatura crítica de  $374.228 \text{ }^\circ\text{C}$ . Se validó el comportamiento de la presión de vapor del componente más estudiado, el ácido cinámico, y se encontró una diferencia del 1% entre los resultados obtenidos y los datos experimentales proporcionados por el NIST. Sin embargo, es importante tener en cuenta que este estudio se centró en las propiedades termoquímicas de los polifenoles y no en otros aspectos como la degradación molecular debido a factores como la presión, la humedad y la matriz de componentes de las fresas. En cuanto a los cambios de fase de los polifenoles, se observó que a temperaturas de 0 a 100 grados Celsius y a temperatura atmosférica, no se produjeron cambios significativos en sus propiedades termoquímicas. Sin embargo, se sugiere que a partir de los  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , algunos polifenoles podrían comenzar a experimentar cambios de fase, dado que sus puntos críticos se encuentran alrededor de los  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ . En procesos industriales como la extrusión, donde la temperatura de salida es de aproximadamente  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ , se espera que los polifenoles no cambien de fase.

## 5. Referencias

- [1] N. Evans, "Strawberry fields forever? Conflict over neo-productivist Spanish polytunnel technology in British agriculture," *Land use policy*, vol. 35, pp. 61–72, Nov. 2013, doi: 10.1016/j.landusepol.2013.04.019.
- [2] A. Santiago, L. Solaque, and A. Velasco, "Strawberry disease detection in precision agriculture," in *Proceedings of the 18th International Conference on Informatics in Control, Automation and Robotics, ICINCO 2021*, SciTePress, 2021, pp. 537–544. doi: 10.5220/0010616405370544.
- [3] J. C. Espín, M. Ochoa, J. Tudela, and F. García-Cánovas, "Monophenolase activity of strawberry polyphenol oxidase," *Phytochemistry*, vol. 45, no. 4, pp. 667–670, Jun. 1997, doi: 10.1016/S0031-9422(97)00052-6.
- [4] T. Y. Forbes-Hernandez *et al.*, "The Healthy Effects of Strawberry Polyphenols: Which Strategy behind Antioxidant Capacity?," *Crit Rev Food Sci Nutr*, vol. 56, pp. S46–S59, Jul. 2016, doi: 10.1080/10408398.2015.1051919.
- [5] I. Hanuka-Katz, Z. Okun, G. Parvari, and A. Shpigelman, "Structure dependent stability and antioxidant capacity of strawberry polyphenols in the presence of canola protein," *Food Chem*, vol. 385, 2022, doi: 10.1016/j.foodchem.2022.132630.
- [6] R. Singh, R. Kumar, R. Venkateshappa, B. Mann, and S. K. Tomar, "Studies on physicochemical and antioxidant properties of strawberry polyphenol extract-fortified stirred Dahi," *Int J Dairy Technol*, vol. 66, no. 1, pp. 103–108, Feb. 2013, doi: 10.1111/j.1471-0307.2012.00874.x.
- [7] J. Leon-Pulido *et al.*, "Energy Study of Reactive-HiDiC Simulation for Ethyl Acetate Synthesis from Acetic Acid," *Chem Eng Trans*, vol. 58, pp. 547–552, Jun. 2017, doi: 10.3303/CET1758092.
- [8] J. Leon-Pulido, I. D. Santiago Céspedes, A. D. Gonzalez-Delgado, J. Becerra Navas, V. O. Cárdenas Concha, and J. R. Nunhez, "Estudo Termoquímico na Produção de Aditivo de Gasolina Tert-Amyl-Methyl-Ether (TAME)," *Revista ION*, vol. 32, no. 1, pp. 87–95, 2020, doi: 10.18273/revion.v32n1-2019008.
- [9] U.S. Department of Agriculture. Agricultural Research Service, "FoodData Central," *FoodData Central*, 2019. <https://fdc.nal.usda.gov/fdc-app.html#/food-details/1102710/nutrients> (accessed Feb. 08, 2023).
- [10] K. Aaby, D. Ekeberg, and G. Skrede, "Characterization of phenolic compounds in strawberry (*Fragaria x ananassa*) fruits by different HPLC detectors and contribution of individual compounds to total antioxidant capacity," *J Agric Food Chem*, vol. 55, no. 11, pp. 4395–4406, May 2007, doi: 10.1021/jf0702592.
- [11] S. Chordi, "Contenido fenólico y capacidad antioxidante de fresa mínimamente," 2013.
- [12] A. M. Husaini and F. A. Zaki, "Strawberries: a general account.," in *Strawberry: growth, development and diseases*, CABI, 2016, pp. 1–9. doi: 10.1079/9781780646633.0001.
- [13] P. N. Diouf, T. Stevanovic, and A. Cloutier, "Antioxidant properties and polyphenol contents of trembling aspen bark extracts," *Wood Sci Technol*, vol. 43, no. 5–6, pp. 457–470, Aug. 2009, doi: 10.1007/s00226-009-0240-y.

- [14] A. Hazafa, K. U. Rehman, N. Jahan, and Z. Jabeen, "The Role of Polyphenol (Flavonoids) Compounds in the Treatment of Cancer Cells," *Nutrition and Cancer*, vol. 72, no. 3. Nutr Cancer, pp. 386–397, Apr. 02, 2020. doi: 10.1080/01635581.2019.1637006.
- [15] P. Minutti-López Sierra, T. Gallardo-Velázquez, G. Osorio-Revilla, and O. G. Meza-Márquez, "Chemical composition and antioxidant capacity in strawberry cultivars (*Fragaria x ananassa* Duch.) by FT-MIR spectroscopy and chemometrics," *CYTA - Journal of Food*, vol. 17, no. 1, pp. 724–732, 2019, doi: 10.1080/19476337.2019.1645211.
- [16] J. Weaver *et al.*, "Strawberry polyphenols are equally cytotoxic to tumourigenic and normal human breast and prostate cell lines," *Int J Oncol*, vol. 34, no. 3, pp. 777–786, Mar. 2009, doi: 10.3892/ijo\_00000203.
- [17] P. Minutti-López Sierra, T. Gallardo-Velázquez, G. Osorio-Revilla, and O. G. Meza-Márquez, "Chemical composition and antioxidant capacity in strawberry cultivars (*Fragaria x ananassa* Duch.) by FT-MIR spectroscopy and chemometrics," *CYTA - Journal of Food*, vol. 17, no. 1, pp. 724–732, Jan. 2019, doi: 10.1080/19476337.2019.1645211.
- [18] Phenol-Explorer, "Showing all polyphenols found in Strawberry, raw." 2019. Accessed: Feb. 07, 2023. [Online]. Available: <http://phenol-explorer.eu/contents/food/69>
- [19] J. Leon-Pulido, W. S. Fajardo-Moreno, M. J. Arias-Tapia, A. D. Gonzalez-Delgado, V. O. Cárdenas-Concha, and J. R. Nunhez, "Estudo termoquímico assistido por computador para a produção de biodiesel," *Revista ION*, vol. 32, no. 2, pp. 77–84, Dec. 2019, doi: 10.18273/revion.v32n2-2019008.
- [20] S. I. Sandler, *Using Aspen Plus in Thermodynamics Instruction: A Step-by-Step Guide*. 2015. Accessed: Feb. 13, 2023. [Online]. Available: <https://www.wiley.com/en-us/Using+Aspen+Plus+in+Thermodynamics+Instruction%3A+A+Step+by+Step+Guide-p-9781118996911>
- [21] H. Zhang *et al.*, "Structure-solubility relationships and thermodynamic aspects of solubility of some flavonoids in the solvents modeling biological media," *J Mol Liq*, vol. 225, pp. 439–445, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.molliq.2016.11.036.
- [22] O. Redlich and J. N. S. Kwong, "On the thermodynamics of solutions. V. An equation of state. Fugacities of gaseous solutions," *Chem Rev*, vol. 44, no. 1, pp. 233–244, Feb. 1949, doi: 10.1021/cr60137a013.
- [23] Z. Song *et al.*, "Large-scale preparation of five polar polyphenols including three isomers from *Phyllanthus emblica* Linn. by preparative high-speed counter-current chromatography," *J Sep Sci*, vol. 46, no. 2, p. 2200748, Jan. 2023, doi: 10.1002/jssc.202200748.
- [24] G. L. A. Forero and J. J. A. Velásquez, "A generalized cubic equation of state for non-polar and polar substances," *Fluid Phase Equilib*, vol. 418, pp. 74–87, Jun. 2016, doi: 10.1016/j.fluid.2015.09.045.
- [25] F. Edi-Soetaredjo, S. Ismajji, and Y. H. Ju, "Measurement and modeling of epicatechin solubility in supercritical carbon dioxide fluid," *Fluid Phase Equilib*, vol. 340, pp. 7–10, Feb. 2013, doi: 10.1016/j.fluid.2012.12.005.

- [26] Z. Nasri and H. Binous, "Applications of the Soave-Redlich-Kwong equation of state using mathematica®," *Journal of Chemical Engineering of Japan*, vol. 40, no. 6, pp. 534–538, Jun. 2007, doi: 10.1252/jcej.40.534.
- [27] F. Mollaamin, "Phenolic Compounds in Black Grape by the Electronic and Thermochemical Studies," vol. 13, no. 2, p. 162, 2023, doi: 10.33263/BRIAC132.162.