



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO



FACULTAD DE QUÍMICA

“DETERMINACIÓN DEL EFECTO DE DIFERENTES CONCENTRACIONES DE
POLVO DE CÁSCARA DE NARANJA (*CITRUS SINENSIS*) EN LA ESTABILIDAD
OXIDATIVA DE UN ACEITE COMESTIBLE. ESTUDIOS COMPARATIVOS DE
ANTIOXIDANTES EMPLEANDO DFT”

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO DE ALIMENTOS

PRESENTA

BLANCO PULIDO GIOVANNI

CIUDAD UNIVERSITARIA, CIUDAD DE MÉXICO

AÑO 2025



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

PROTESTA UNIVERSITARIA DE INTEGRIDAD Y HONESTIDAD ACADÉMICA Y PROFESIONAL

De conformidad con lo dispuesto en los artículos 87, fracción V, del Estatuto General, 68, primer párrafo, del Reglamento General de Estudios Universitarios y 26, fracción I, y 35 del Reglamento General de Exámenes, me comprometo en todo tiempo a honrar a la institución y a cumplir con los principios establecidos en el código de ética de la Universidad Nacional Autónoma de México, especialmente con los de integridad y honestidad académica.

De acuerdo con lo anterior, manifiesto que el trabajo escrito titulado: "Determinación del efecto de diferentes concentraciones de polvo de cáscara de naranja (*Citrus sinensis*) en la estabilidad oxidativa de un aceite comestible. Estudios comparativos de antioxidantes empleando DFT" que presenté para obtener el título/grado de licenciatura, es original, de mi autoría y lo realicé con el rigor metodológico exigido por mi entidad académica, citando las fuentes de ideas, textos, imágenes, gráficos u otro tipo de obras empleadas para su desarrollo.

En consecuencia, acepto que la falta de cumplimiento de las disposiciones reglamentarias y normativas de la Universidad, en particular las ya referidas en el Código de Ética, llevará a la nulidad de los actos de carácter académico administrativo del proceso de titulación/graduación.

Atentamente



Giovanni Blanco Pulido
Número de cuenta: 315023228

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: Dra. MARIA DEL CONSUELO SOCORRO SANDOVAL GARCIA

VOCAL: Dr. LINO JOEL REYES TREJO

SECRETARIO: QFB. BERTHA JULIETA SANDOVAL GUILLEN

1er SUPLENTE: IQ. SARA SUAREZ TORRES

2º SUPLENTE: Dr. BENITO REYES TREJO

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA.

LABORATORIO 208, DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA, DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO, EDIFICIO B, FACULTAD DE QUÍMICA, UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO.

LABORATORIO DE PRODUCTOS NATURALES, ÁREA DE QUÍMICA, DEPARTAMENTO DE PREPARATORIA AGRÍCOLA. UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE CHAPINGO.

ASESOR DEL TEMA: Dr. LINO JOEL REYES TREJO

SUPERVIDOR TECNICO: Dr. BENITO REYES TREJO

SUSTENTANTE: GIOVANNI BLANCO PULIDO

AGRADECIMIENTOS.

Se agradece a la Dirección de Apoyo a la Docencia, en el ámbito del Programa de Apoyo a proyectos para Innovar y mejorar la Educación (PAPIME), titulado como; Integración de la química computacional al trabajo experimental de la química orgánica, con clave: DGAPA-UNAM (Proyecto PAPIME: PE201724).

Se agradece a la Dirección General de Cómputo y de Tecnologías de Información y Comunicación (DGTIC), por permitir el acceso a los recursos de Supercómputo en el ámbito del proyecto: Estudios Teóricos de Estructura y Reactividad Molecular. CÓDIGO: LANCAD-UNAM-DGTIC-154.

CONTENIDO.

	Página
1. INTRODUCCIÓN	1
2. OBJETIVOS E HIPÓTESIS	2
3. ANTECEDENTES	3
3.1 Residuos	3
3.1.1 Residuos alimentarios	4
3.1.2 Valorización de residuos alimenticios	5
3.1.3 Valoración de cáscara de naranja <i>Citrus sinensis</i>	6
3.2 Antioxidantes	8
3.2.1 Antioxidantes sintéticos	9
3.2.1.1 Riesgos hacia la salud de antioxidantes sintéticos	10
3.2.2 Antioxidantes naturales	11
3.2.3 Antioxidantes presentes en <i>Citrus sinensis</i>	11
3.3 Técnicas de extracción de antioxidantes	13
3.3.1 Técnica de extracción sólido-líquido (Maceración)	14
3.3.2 Extracción asistida por ultrasonido	15
3.3.3 Extracción por Soxhlet	16
3.3.4 Extracción asistida por microondas	17
3.4 Métodos de evaluación de actividad antioxidante	18
3.4.1 Ensayo de Follin-Ciocalteu	18
3.4.2 Capacidad de reducción férrica del plasma (FRAP)	19
3.5 Mecanismos oxidación de los lípidos	19
3.5.1 Oxidación enzimática	19
3.5.2 Fotooxidación (oxígeno singulete)	20
3.5.3 Autooxidación	20
3.6 Pruebas de deterioro oxidativo	22
3.6.1 Índice de acidez	22
3.6.2 Índice de yodo	23
3.6.3 Índice de peróxidos	23
4. METODOLOGÍA	24
4.1 Recolección, Selección, Limpieza de la cáscara de naranja (<i>Citrus sinensis</i>).	25
4.2 Secado de la cáscara de naranja (<i>Citrus sinensis</i>)	26
4.3 Molienda y tamizado de la cáscara de naranja (<i>Citrus sinensis</i>)	26

4.4	Obtención de extracto etanólico del polvo de cáscara de naranja (<i>Citrus sinensis</i>) mediante Maceración	27
4.5	Determinación de polifenoles totales por método de Folin Ciocalteu del extracto de cáscara de naranja	28
4.6	Determinación de actividad antioxidante FRAP del extracto de cáscara de naranja	28
4.7	Prueba de deterioro oxidativo en un aceite de soya comercial	29
4.8	Determinación de Índice de acidez.	31
4.9	Determinación de Índice de yodo	32
4.10	Determinación de Índice de peróxidos	32
4.11	Análisis estadístico	33
4.12	Estudios comparativos de antioxidantes mediante DFT	33
5.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	34
5.1	Recolección, caracterización, limpieza y desinfección de la cáscara de naranja (<i>Citrus sinensis</i>)	34
5.2	Secado, molienda y tamizado de la cáscara de naranja (<i>Citrus sinensis</i>)	34
5.3	Determinación de humedad	35
5.4	Obtención del extracto etanólico de cáscara de naranja mediante maceración	35
5.5	Determinación de polifenoles totales por método de Folin Ciocalteu del extracto etanólico de cáscara de naranja	36
5.6	Determinación de actividad antioxidante FRAP del extracto etanólico de cáscara de naranja	37
5.7	Prueba de estabilidad oxidativa del aceite de soya	38
5.8	Determinación de índice de acidez	39
5.9	Determinación de índice de peróxidos	41
5.10	Determinación de índice yodo	43
5.11	Estudio comparativo empleando DFT de los principales polifenoles presentes en la cáscara de naranja <i>Citrus sinensis</i>	45
5.11.1	Determinación de la energía de entalpía de disociación del enlace	47
5.11.2	Determinación de energía de los orbitales frontera	48
6.	CONCLUSIONES	50
7.	ANEXO	51
8.	REFERENCIAS	56

ÍNDICE DE FIGURAS.

No. Figura.	Nombre.	Página.
Figura 1.	Composición porcentual de los residuos en México elaborada con información del CNGMD 2017 y de los PPGIR en sus modalidades estatal, municipal e intermunicipal.	4
Figura 2.	Diagrama básico de la economía circular.	5
Figura 3.	Morfología de los tejidos y composición química principal de la cáscara de naranja.	6
Figura 4.	Clasificación taxonómica de la Naranja dulce <i>Citrus sinensis</i> .	7
Figura 5.	Algunos principales fitoquímicos presentes en los desechos de cítricos.	8
Figura 6.	Principales antioxidantes sintéticos utilizados en la industria de alimentos.	10
Figura 7.	Estructura química del fenol.	11
Figura 8.	Principales compuestos fenólicos identificados mediante un análisis de HPLC en dos diferentes extractos de cáscara de naranja <i>Citrus sinensis</i> (butanólico y acuoso).	13
Figura 9.	Modelo de extracción básica sólido-líquido (Maceración).	14
Figura 10.	Diagrama esquemático de un aparato de extracción asistida por ultrasonido.	15
Figura 11.	Equipo de destilación Soxhlet para extracción de compuestos bioactivos.	16
Figura 12.	Mecanismo de acción de la extracción de compuestos bioactivos asistida por microondas.	17
Figura 13.	Diagrama de mecanismo de autooxidación en ácidos grasos.	21
Figura 14.	Esquema de obtención y evaluación de la capacidad antioxidante de extractos de cáscara de naranja (<i>Citrus sinensis</i>).	24
Figura 15.	Desprendimiento del mesocarpio.	25
Figura 16.	Cáscara de naranja recolectada tras el proceso de lavado, limpieza y cortado.	25
Figura 17.	Cáscara de naranja previo a proceso de secado.	26
Figura 18.	Cáscaras de naranja tras 24 h de secado a t: $35 \pm 5^{\circ}\text{C}$.	26
Figura 19.	Proceso de reducción de tamaño de partícula en cáscara de naranja.	26
Figura 20.	Polvo de cáscara de naranja tamizada con un tamaño de partícula de 0.300 mm.	27
Figura 21.	Maceración de polvo de cáscara de naranja en etanol.	27
Figura 22.	Equipo lector de microplacas utilizadas en prueba de determinación de	29

actividad antioxidante FRAP y determinación de polifenoles totales Folin Ciocalteu.

Figura 23.	Decantación de etanol tras extracción de antioxidantes en aceite comercial Nutrioli.	29
Figura 24.	Diferentes lotes de aceite comercial Nutrioli (Aceite control, Extracto etanólico 0.02%, BHT 0.02%, PCN 0.5%, PCN 1.0%, PCN 1.5%).	30
Figura 25.	Muestras de aceite de soya (Aceite control, Extracto etanólico 0.02%, BHT 0.02%, PCN 0.5%, PCN 1.0%, PCN 1.5%) previo al inicio de prueba oxidativa.	30
Figura 26.	Recolección de Cáscara de naranja <i>Citrus sinensis</i> .	34
Figura 27.	Extracto de cáscara de naranja tras un periodo de maceración de 9 días en etanol.	35
Figura 28.	Reacción esquemática para una hidrólisis de triglicéridos	39
Figura 29	Comportamiento de algunas propiedades fisicoquímicas durante la autooxidación de lípidos	41
Figura 30	Estructuras optimizadas de los compuestos estudiados a nivel B3LYP/6-311G++(d,p) en fase gas.	46
Figura 31	Orbitales Fronteras de las moléculas BHT, Ácido Gálico, Ácido Clorogénico	48

ÍNDICE DE TABLAS.

No. Tabla.	Nombre.	Página.
Tabla 1.	Análisis de HPLC realizado en dos diferentes extractos de cáscara de naranja <i>Citrus sinensis</i>	12
Tabla 2.	Recopilación de diferentes determinaciones de polifenoles totales por método de Folin Ciocalteu	36
Tabla 3.	Recopilación de diferentes determinaciones de actividad antioxidante mediante método Frap	37
Tabla 4.	Energías calculadas a nivel B3LYP/6311++G(d,p) de los antioxidantes 1, 2 y 3, y sus respectivos radicales, Entalpías de disociación del enlace O-H (BDE)	47
Tabla 5.	<i>Caracterización de la materia prima cáscara de naranja Citrus sinensis.</i>	51
Tabla 6.	<i>Determinación de porcentaje de humedad en muestras de polvo de cáscara de naranja.</i>	51
Tabla 7.	<i>Determinación de Polifenoles totales en extracto etanólico de cáscara de naranja mediante el método de Folin Ciocalteu.</i>	52
Tabla 8.	<i>Determinación de Actividad antioxidante en extracto etanólico mediante método FRAP</i>	53
Tabla 9.	<i>Resultados de la determinación de acidez en prueba de deterioro oxidativo realizada en 6 muestras diferentes (Control lavado, BHT, Extracto etanólico, PCN 0.5 %, PCN 1.00, PCN 1.5%) por un periodo de 28 días almacenados a 55°C.</i>	54
Tabla 10.	<i>Resultados de la determinación de peróxidos en prueba de deterioro oxidativo realizada en 6 muestras diferentes (Control lavado, BHT, Extracto etanólico, PCN 0.5 %, PCN 1.00, PCN 1.5%) por un periodo de 28 días almacenados a 55°C.</i>	54
Tabla 11.	Tabla 11. Resultados de la determinación de yodo en prueba de deterioro oxidativo realizada en 6 muestras diferentes (Control lavado, BHT, Extracto etanólico, PCN 0.5 %, PCN 1.00, PCN 1.5%) por un periodo de 28 días almacenados a 55°C.	55

ÍNDICE DE GRÁFICAS.

No. Gráfica.	Nombre-	Página.
Gráfica 1.	Gráfico índice de acidez tras prueba de deterioro oxidativo con duración de 4 semanas almacenado a 55°C en 6 muestras diferentes. (Control lavado, BHT, Extracto etanólico, PCN 0.5 %, PCN 1.05, PCN 1.5%)	40
Gráfica 2.	Índice de peróxidos tras prueba de deterioro oxidativo con duración de 4 semanas almacenado a 55°C en 6 muestras diferentes. (Control lavado, BHT, Extracto etanólico, PCN 0.5 %, PCN 1.05, PCN 1.5%)	42
Gráfica 3.	Índice de yodo tras prueba de deterioro oxidativo con duración de 4 semanas almacenado a 55°C en 6 muestras diferentes. (Control lavado, BHT, Extracto etanólico, PCN 0.5 %, PCN 1.05, PCN 1.5%)	44
Gráfica 4	Curva patrón Ácido Gálico.Solución madre 0.5 mg/mL	52
Gráfica 5	Curva Patrón Trolox Solución madre 998.84µmol/L	53

1. INTRODUCCIÓN.

Actualmente la incesante generación de residuos sólidos ha sido considerada un tema de atención mundial debido a los riesgos que ocasiona al medio ambiente. Dentro de los residuos sólidos generados se encuentran los biorresiduos a los cuales se les ha prestado suma atención por su oportunidad de aprovechamiento en la generación de productos beneficiosos (Isiaka, 2023). En los cítricos se tiene identificado un elevado porcentaje de desperdicio, principalmente de cáscara, siendo de entre un 40 y 50%. Por este hecho, se vuelve relevante continuar el desarrollo en las diferentes formas de aprovechamiento, recuperando compuestos nutraceuticos tales como los polifenoles, importantes por su actividad antioxidante (Haokip et al., 2023).

Por otro lado, el uso de antioxidantes sintéticos es la forma más adecuada de estabilizar los aceites comestibles, sin embargo, el uso de tales sustancias ha sido cuestionado debido a sus posibles riesgos para la salud (Kahl y Kappus, 1993). Se ha encontrado que tanto la terbutil Hidroquinona (TBHQ) como el Butilhidroxianisol (BHA) pueden ejercer efectos inmunotóxicos en recién nacidos y adolescentes a través de un efecto citotóxico sobre los linfocitos (Takeda et al., 2017). El eritorbato de sodio puede provocar cambios mutagénicos y efectos cancerígenos (Boeira et al., 2020; Bellucci et al., 2022). La exposición prolongada al BHA puede provocar niveles anormales de calcio, estrés en el retículo endoplásmico y disfunción mitocondrial en los testículos (Ham et al., 2020). Por lo tanto, la búsqueda de antioxidantes de origen natural se vuelve una necesidad en el desarrollo de productos alimenticios saludables.

La presente investigación tiene como principal propósito, determinar el efecto antioxidante del polvo de cáscara de naranja mexicana (*Citrus sinensis*) a diferentes concentraciones en la estabilidad oxidativa del aceite de soya, además de obtener las propiedades electrónicas de los principales antioxidantes presentes en el polvo de cáscara de naranja empleando cálculos teóricos para obtener los descriptores moleculares útiles en el análisis de su capacidad antioxidante y compararla con el conservador de alimentos BHT.

2. OBJETIVOS E HIPÓTESIS.

Objetivo general.

Evaluar el efecto de la adición de diferentes concentraciones de polvo de cáscara de naranja mexicana (*Citrus sinensis*) en la estabilidad oxidativa de un aceite de soya comercial.

Objetivos particulares.

- Identificar la concentración de polvo de cáscara de naranja óptima (PCN) para ser utilizada como antioxidante natural en el aceite de soya comercial.
- Realizar la extracción con etanol y cuantificar el contenido de polifenoles totales y determinar la actividad antioxidante del polvo de cáscara de naranja utilizado en las pruebas de deterioro oxidativo del aceite de soya comercial.
- Comparar la muestra de aceite mejor estabilizada con PCN contra una muestra estabilizada con un antioxidante sintético (BHT) y contra el extracto etanólico del mismo PCN.
- Determinar qué tan viable es el PCN como antioxidante natural del aceite de soya comercial en la sustitución de los actuales antioxidantes sintéticos.

Hipótesis.

La adición del polvo de cáscara de naranja al aceite de soya comercial le proporcionará una mayor estabilidad oxidativa frente a reacciones típicas de deterioro oxidativo en comparación con el antioxidante sintético BHT.

3. ANTECEDENTES.

3.1 Residuos.

La industrialización de países en desarrollo trae consigo problemas de gestión ambiental, los cuales se vuelven cada vez más importantes con el crecimiento acelerado que existe actualmente. Una de las problemáticas más importantes es la generación de desechos sólidos, la cual ya ha sido reconocida como un tema crítico por numerosos estudios (Liu et al., 2016 ; Zhou et al., 2017 ; Guan et al., 2019). Por lo anterior, existe un desafío hacia la investigación de nuevas tecnologías de reciclaje, mejorando la gestión de residuos y facilitando el objetivo de un desarrollo sostenible en contra de una inminente expansión de actividades industriales.

Se entiende por desecho sólido a la basura o cualquier desperdicio material que se produce en el desarrollo de la vida cotidiana o alguna actividad industrial, estos desechos pueden ser peligrosos o no (Ting et al., 2022). En base a esta definición, todas las industrias tienen consigo una generación de residuos sólidos. Se prevé que la producción mundial de residuos aumentará de 2.010 millones de toneladas producidas en 2016 a 3.400 millones de toneladas anuales en las próximas tres décadas (Kaza et al., 2018).

De acuerdo con la clasificación indicada por la “Secretaría de medio ambiente y recursos naturales” de México (SEMARNAT) se puede clasificar a los residuos sólidos en dos grandes grupos; los residuos sólidos domiciliarios (RSD) y residuos sólidos no domiciliarios (RSND). Esta clasificación permite identificar el tipo de residuos que tienen un mayor impacto en el medio ambiente. En 2020 tras un informe publicado por SEMARNAT, los datos de la generación per cápita de residuos en México indican que el promedio general de RSD es de 0.653 kg/hab/día mientras que el de RSND es de 0.291 kg/hab/día, sumando un total de 0.944 kg/hab/día. Este informe también permite observar datos importantes acerca del porcentaje de residuos desglosados por categoría y subproductos en donde se puede destacar la elevada cantidad de residuos generados por los desechos alimenticios, con un total de 33.07%, ver Figura 1.

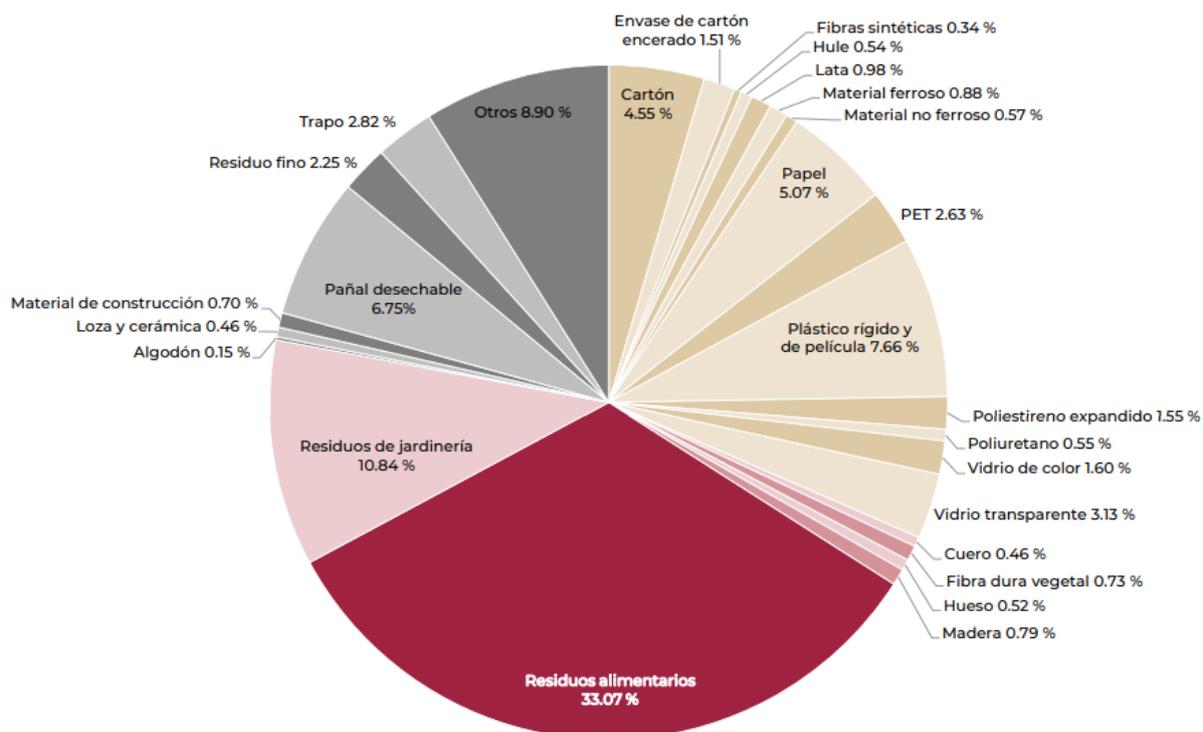


Figura 1. Composición porcentual de los residuos en México elaborada con información del CNGMD 2017 y de los PPGIR en sus modalidades estatal, municipal e intermunicipal. (SEMARNAT, 2020)

3.1.1 Residuos alimentarios.

Podemos definir los residuos de alimentos como todo lo que se descarta o se pierde en diversas etapas de la cadena de suministro de alimentos, incluida la producción, el almacenamiento, el procesamiento, la distribución y los alimentos no consumidos en los hogares y empresas (Teigiserova et al., 2020). Un estudio de las Naciones Unidas (ONU, 2021) indicó que en el 2019 un 17% de los alimentos a nivel mundial fueron desperdiciados, equivaliendo a un total de 930 millones de toneladas, reconociendo así, que el desperdicio de alimentos es un problema global no solo del mundo desarrollado. El desperdicio de alimentos tiene importantes efectos ambientales, sociales y económicos. Por ejemplo, en un momento en que la acción climática aún está rezagada, entre 8% y 10% de las emisiones globales de gases de efecto invernadero están asociadas con alimentos que no se consumen.

3.1.2 Valorización de residuos alimenticios.

Son numerosas las industrias de alimentos que ya han iniciado la tarea de realizar investigaciones hacia una valorización de sus residuos alimentarios generados. En los alimentos derivados del mar dentro de la Unión Europea, se ha introducido el “Plan de acción de Economía Circular”, con el fin de aumentar el consumo de productos del mar y cambiar el tipo de consumo de una economía lineal a una economía circular (EC) (Comisión Europea., 2020). En la cadena agroalimentaria, la economía circular tiene por objetivo disminuir los residuos y al mismo tiempo, aprovechar al máximo los desechos, subproductos y coproductos agrícolas, ver Figura 2. Esto se hace mediante el uso de tecnologías innovadoras y prácticas comerciales rentables para aumentar su valor agregado (Trisha et al., 2017). El desarrollo de la EC requiere la adopción de sistemas de circuito cerrado que trabajen hacia los objetivos de mejorar la sostenibilidad económica y ambiental.

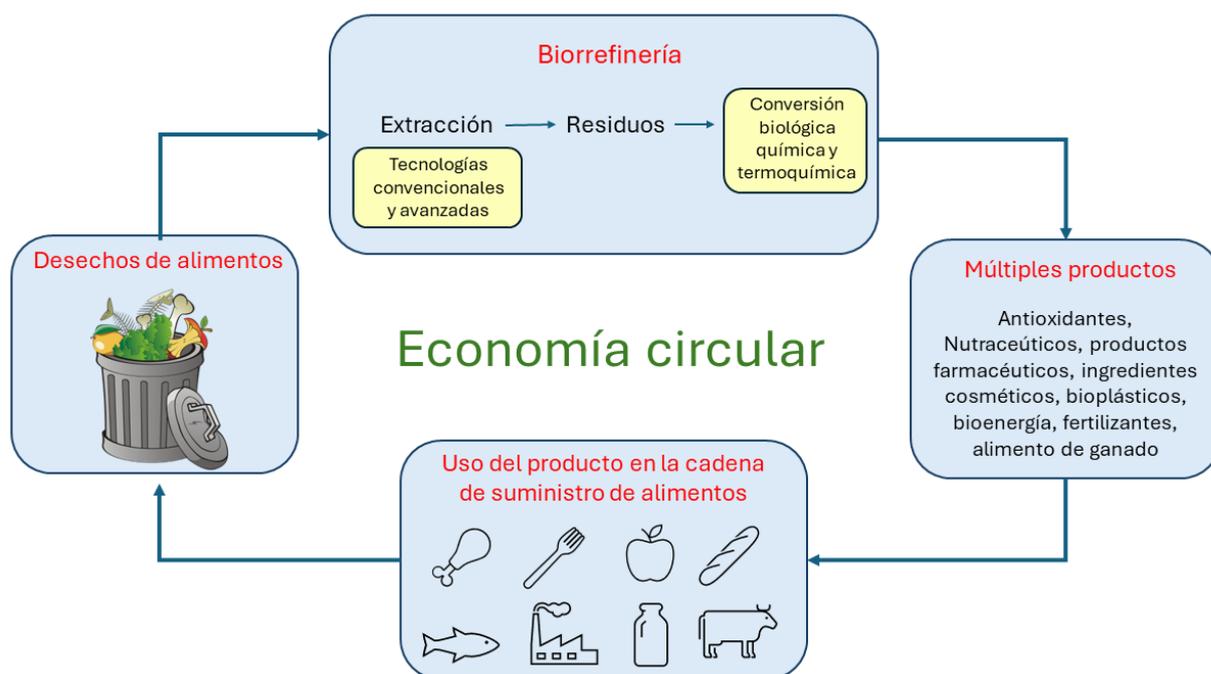


Figura 2. Diagrama básico de la economía circular (Talekar et al, 2023)

Se piensa que el avance hacia una economía circular podría ser la clave hacia el aprovechamiento y reducción de los residuos alimentarios generados diariamente (Waluyo y Kharisma, 2023). Los residuos alimentarios incluyen una cantidad

importante de compuestos bioactivos, como proteínas, carbohidratos, lípidos, lignina, polifenoles y colorantes naturales, los cuales con las técnicas apropiadas pueden ser recuperados y ser aprovechados en la producción de nuevos alimentos, o utilizados en la industria farmacéutica o química (Campuzano y González-Martínez, 2016; Azam et al., 2020; Manu et al., 2021) . Son numerosas las formas en las que se podrían seguir aprovechando los residuos de las frutas y verduras, las cuales son los principales residuos generados. Como ejemplo, se ha estudiado la viabilidad para utilizar los residuos de cáscara de sandía para absorber metales pesados (Wang, 2022). Existen estudios que evalúan la viabilidad de producción de energía a través de desechos, tal es el caso de la producción de bioelectricidad a partir de residuos de frutas (Gehring et al., 2020). A partir de residuos de plátano y naranja se logran producir picos de voltaje de 0,067V con celdas elaboradas de electrodos de carbón activado y zinc (Florian et al., 2019). De igual forma, se ha demostrado que con residuos de naranja, mango y plátano en celdas fabricadas con electrodos de fieltro, se logran obtener picos de voltaje de 370, 130 y 120 mV respectivamente (Varma et al., 2019).

3.1.3 Valorización de cáscara de naranja *citrus sinensis*.

La corteza de los cítricos se compone de dos divisiones principales, flavedo y albedo como se muestra en la Figura 3, esta contiene principalmente flavononas y sus derivados, como las flavonas polimetoxiladas (Haokip et al., 2023).

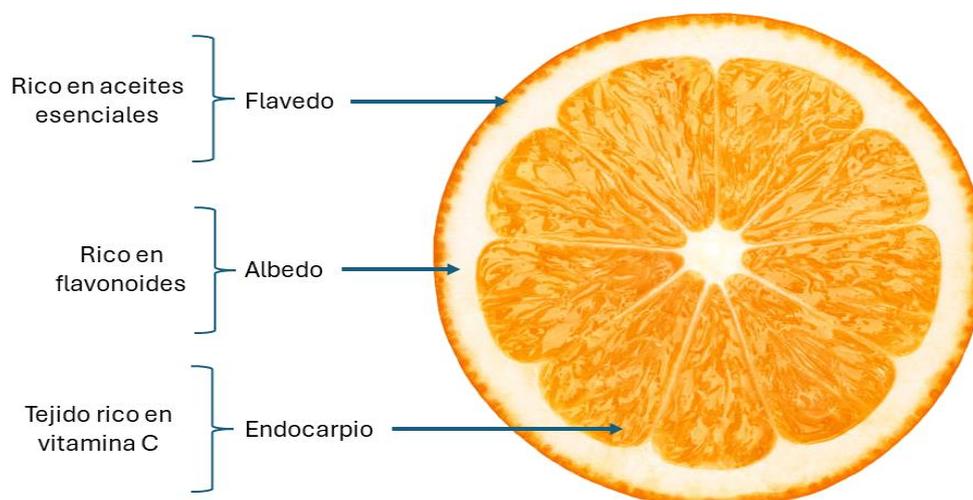


Figura 3. Morfología de los tejidos y composición química principal de la naranja (CONAHCYT., 2023).

1. Taxonómicamente la “Naranja dulce” (*Citrus sinensis*) también conocida como naranja, naranja amarilla, naranjo, entre otros nombres, proviene de la familia Rutaceae, subfamilia Aurantiodeae (Bustamante et al., 2001; Bown, 2004; Kamal et al., 2011; Hynnewta et al., 2014). La subfamilia Aurantiodeae comprende 33 géneros y 210 especies incluyendo el género citrus, Figura 4 (Swingle, 1967; Bayer, 2009; Morton et al., 2014).

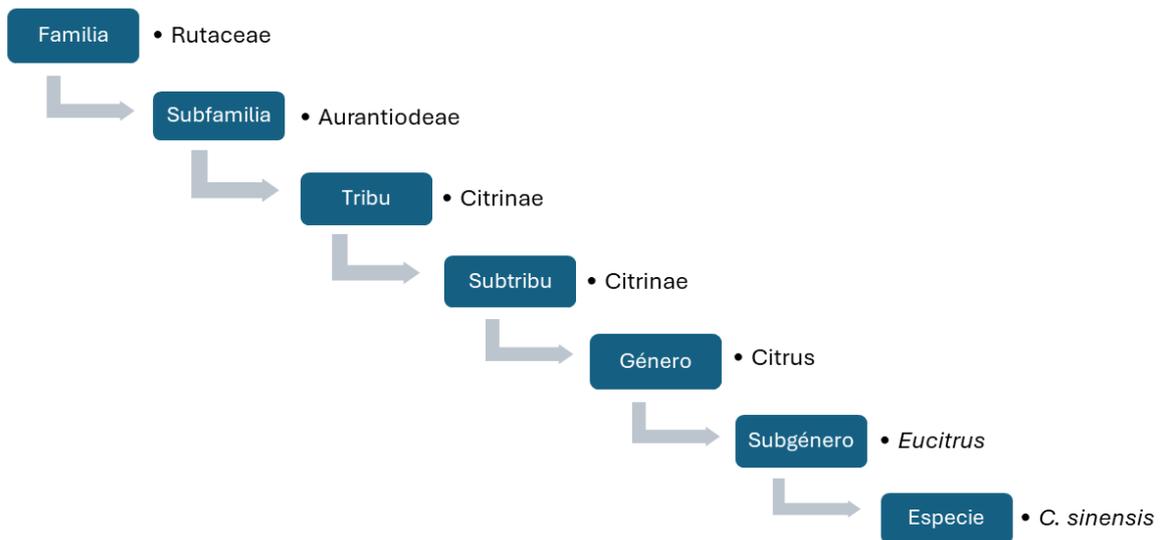


Figura 4. Clasificación taxonómica de la Naranja dulce *Citrus sinensis* (Moore, 2001).

Según varios estudios y de acuerdo con los documentos más antiguos, el origen del género *Citrus* se sitúa en el sudeste tropical de Asia, el sur de China y Malasia. (Agouillal et al., 2017). En cuanto a la especie *Citrus Sinensis*, es la más importante del género, representando alrededor del 50% de la producción mundial de cítricos (Seminara et al., 2023).

Según datos publicado por SENASICA en su informe “Análisis de impacto económico ante un posible establecimiento y dispersión del cancro de los cítricos en México en áreas comerciales” y en base a datos de la FAO publicados en 2022, las diversas variedades de cítricos representan el mayor impacto de producción de frutas a nivel global, representando el 19% de la producción mundial, aportando 180 millones de toneladas para el año 2020. En México en 2021 la producción de cítricos representó un valor estimado de 36 mil millones de pesos, siendo el 2° lugar a nivel mundial en

producción de limones y limas, 4° en toronjas y 5° en producción de naranjas, tangerinas, mandarinas y clementinas (SENASICA, 2022).

En las naranjas se tiene identificado un elevado porcentaje de desperdicio, principalmente de cáscara, siendo de entre un 40 y 50% (Haokip et al., 2023). México es uno de los principales productores por lo que se vuelve relevante investigar nuevas formas de aprovechamiento, recuperando compuestos nutraceuticos, tales como los polifenoles, importantes por su actividad antioxidante (Haokip et al., 2023). La Figura 5 reúne algunos de los principales compuestos fitoquímicos que pueden ser recuperados de los desechos de los cítricos (Maqbool et al., 2023).

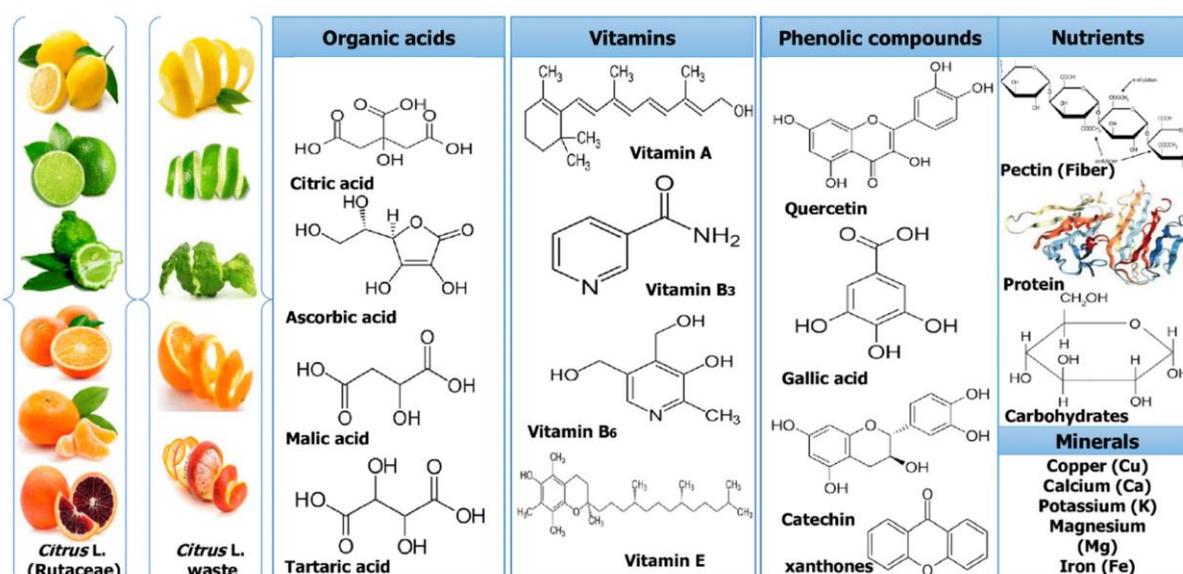


Figura 5 . Algunos principales fitoquímicos presentes en los desechos de cítricos (Maqbool et al., 2023).

3.2 Antioxidantes.

En la industria de los alimentos los antioxidantes son adicionados para eliminar los radicales libres e inhibir las reacciones de oxidación en la preservación de su vida útil (Garg et al., 2022). Los lípidos forman un componente esencial en los productos alimenticios debido a la nutrición, la saciedad, la sensación en boca y la promoción de la salud. Sin embargo, los lípidos son los principales objetivos del proceso de autooxidación debido a su baja estabilidad (Garg et al., 2022). Los antioxidantes se clasifican en primarios y secundarios según su mecanismo de acción (Jacobsen,

2019). Algunos antioxidantes pueden tener más de un mecanismo de acción (Berdahl et al., 2010).

Los antioxidantes primarios, también conocidos como antioxidantes interrumpores de reacciones en cadena, pueden reaccionar directamente con los radicales libres y convertirlos en productos más estables y no radicales. Algunos de los antioxidantes primarios sintéticos son el hidroxitolueno butilado (BHT), el hidroxianisol butilado (BHA), el galato de propilo y la butilhidroquinona terciaria (TBHQ). Como antioxidantes primarios naturales tenemos el tocoferol, el ácido ascórbico, el ácido cafeico y el ácido rosmarínico (Jacobsen, 2019).

Los antioxidantes secundarios inhiben la oxidación de lípidos mediante diferentes mecanismos, como la quelación de metales de transición, la eliminación de oxígeno y la extinción del oxígeno singlete. Algunos antioxidantes secundarios quelantes de metales son: etilendiaminotetraacético sintético (EDTA), polifosfatos, fitato, caseinato y lactoferrina (Jacobsen, 2019).

3.2.1 Antioxidantes sintéticos.

El desarrollo de antioxidantes como aditivos alimentarios intencionales comenzó en la década de 1920 y se convirtió en una industria importante en las décadas de 1940 y 1950. (Berdahl et al., 2010). El BHA fue aprobado para uso alimentario con función antioxidante a finales de la década de 1940, posteriormente fueron aprobados el BHT y el Galato de propilo (Berdahl et al., 2010). En 1972 en Estados Unidos se aprobó el uso de TBHQ para su uso en aceites poliinsaturados (Sherwin, 1989). El BHA, BHT, Galato de propilo y TBHQ son fenoles hidroxilados y como tales, actúan como eliminadores de radicales al donar átomos de hidrógeno, formando así radicales fenoxi más estables que no contribuyen al mecanismo de oxidación de lípidos. (Berdahl et al., 2010). Al ser añadidos en alimentos es común su utilización como mezclas. El Departamento de Agricultura de los Estados Unidos por sus siglas en inglés USDA permite la adición de BHT Y BHA con una concentración de 0.01% solos o 0.02% de manera sinérgica (Du et al., 2022). Como ejemplo de compuestos quelantes y secuestrantes, el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) es un agente secuestrante de metales de calidad alimentaria aprobado por la Administración de

Alimentos y Medicamentos por sus siglas en inglés FDA (Ash, 2004). El EDTA es comúnmente utilizado en bebidas y emulsiones tales como la mayonesa, aderezos, productos lácteos, que contienen fase acuosa (Berdahl et al., 2010). En la Figura 6 se reúnen los principales antioxidantes sintéticos utilizados en la industria de los alimentos (Sherwin, 1989; Berdahl et al., 2010).

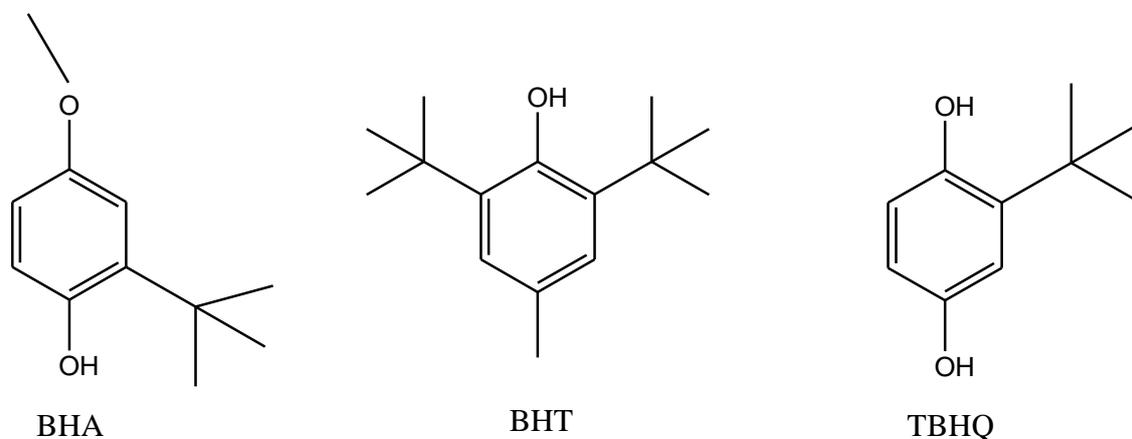


Figura 6. Principales antioxidantes sintéticos utilizados en la industria de alimentos (Sherwin, 1989; Berdahl et al., 2010).

3.2.1.1 Riesgos hacia la salud por uso de antioxidantes sintéticos.

Si bien, los antioxidantes sintéticos han sido utilizados por décadas, actualmente existe un enorme debate sobre los efectos negativos que conlleva la utilización de cada uno de ellos. Como efectos adversos, tenemos que; estudios in vivo han indicado los posibles efectos toxicológicos del BHT y BHA, tales como, promoción de tumores en los pulmones (Meier et al., 2007), perturbación en la esteroidogénesis (Sun et al., 2019) citotoxicidad en humanos y astrocitos (Park et al., 2019). Se ha demostrado que el BHA conduce a un aumento de la incidencia de obesidad en ratones debido a sus efectos sobre la adipogénesis (Sun et al., 2019). Un efecto prolongado de BHA puede provocar niveles anormales de calcio, estrés en el retículo endoplásmico y disfunción mitocondrial en los testículos, lo que eventualmente resulta en su disfunción (Ham et al., 2020). El galato de propilo en presencia de cobre causa daños extensos en el ADN en forma de roturas de hebras de ADN (Blundell et al., 2022).

3.2.2 Antioxidantes naturales.

Los antioxidantes naturales están presentes principalmente en las plantas, pero también pueden encontrarse en otros reinos (Lourenço et al., 2019; Kumar et al., 2021). Las fuentes de antioxidantes naturales son descendientes de diversos parámetros como origen, madurez, condiciones climáticas y aspectos genéticos. (Gouvêa et al., 2023).

Los compuestos fenólicos son los principales fitoquímicos con potencial antioxidante Figura 7. Estos compuestos presentan una estructura común de anillo aromático con uno o más hidroxilos, los cuales son capaces de inactivar radicales libres que inician el proceso de oxidación mediante mecanismos de transferencia de átomos de hidrógeno y transferencia de electrones (Albuquerque et al., 2021). Esta clase incluye ácidos fenólicos , flavonoides , taninos, estilbenos y lignanos (Oliveira et al., 2018 ; Kumar y Goel, 2019).

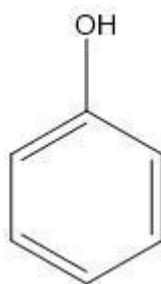


Figura 7. Grupo fenol característico de la estructura de los compuestos fenólicos (Bowsher et al., 2008).

3.2.3 Antioxidantes presentes en *Citrus sinensis*.

La cáscara de los cítricos puede ser separada en pericarpio o flavedo (superficie exterior coloreada) y mesocarpio o albedo (Capa interior blanca y suave). En estas capas exteriores se han reportado un conjunto de diferentes biomoléculas. Balwinder Singh y colaboradores en 2020 reportaron compuestos fenólicos (ácidos fenólicos, flavanonas y flavonas polimetoxiladas) , carotenoides y ácido ascórbico.

Los compuestos fenólicos muestran diversas bioactividades, como propiedades antimicrobianas, antioxidantes, anticancerígenas y antiinflamatorias, antimutagénicas y antialérgicas (Singh et al., 2016; Sridharan et al., 2016; Ferreira et al., 2018;). Las propiedades reductoras y la estructura química de los compuestos fenólicos juegan un papel importante en la neutralización de radicales libres y quelación de metales de transición, que actúan en los pasos de iniciación y propagación de las reacciones de autooxidación de lípidos.

Un estudio de cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC) detallado realizado en un extracto butanólico y un extracto acuoso procedentes de cáscara de naranja *Citrus sinensis* indicó la presencia de los compuestos mostrados en la Tabla 1 (Doha et al., 2022). La Figura 8 muestra la estructura de los principales compuestos antioxidantes presentes en la cáscara de naranja.

Tabla 1. Análisis de HPLC realizado en dos diferentes extractos de cáscara de naranja *Citrus sinensis*. (Doha et al., 2022)

Compuestos	Extracto butanólico (µg/g)	Extracto acuoso (µg/g)
Ácido gálico	79298.7	19243.5
Ácido clorogénico	5522.0	2706.9
Catequina	-	2814.7
Galato de metilo	-	5.4
Ácido cafeico	1159.9	6.8
Ácido siríngico	327.1	381,5
Pirocatecol	881,6	-
Rutina	105,7	35.2
Ácido elágico	10124.7	23,5
Ácido cumárico	464,7	3.3
Vanilina	22.4	-
Ácido ferúlico	567,9	627,4
Naringenina	1000.1	621.4
Hesperidina	1526.7	2086,7
Taxifolina	103,7	5.5
Ácido cinámico	6.0	-
Kaempferol	11.0	-

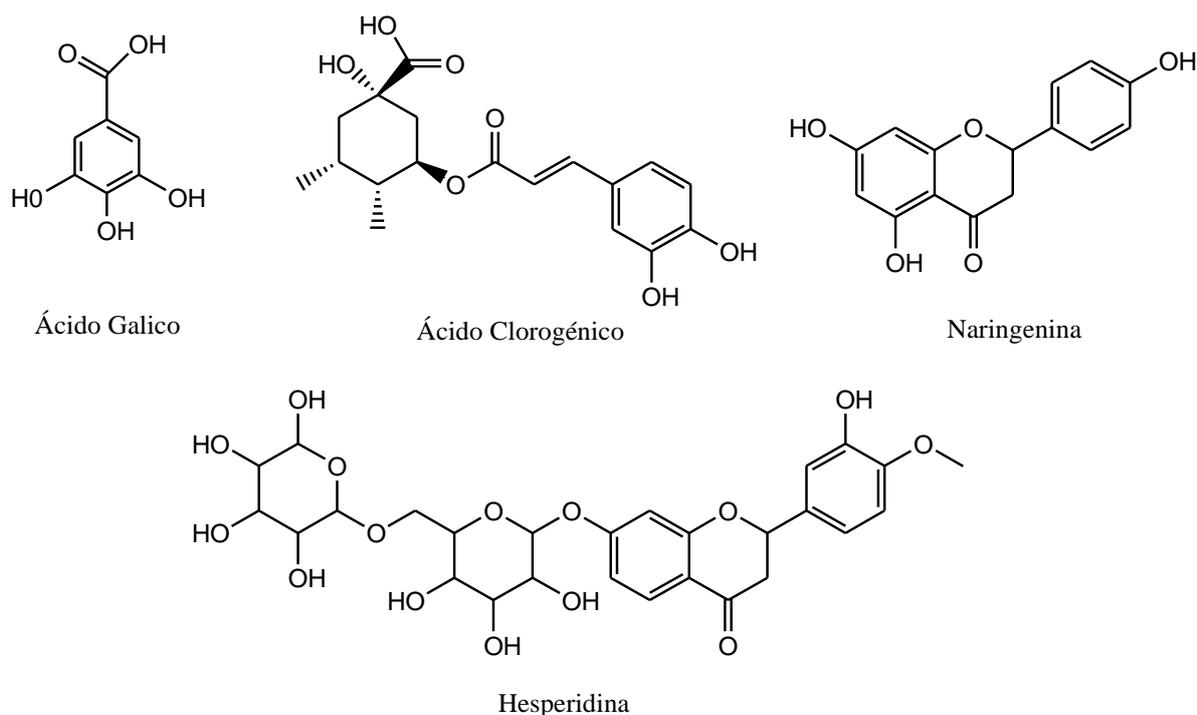


Figura 8. Principales compuestos fenólicos identificados mediante un análisis de HPLC en dos diferentes extractos de cáscara de naranja *Citrus sinensis* (butanólico y acuoso) (Doha et al., 2022).

3.3 Técnicas de extracción de antioxidantes.

Los compuestos antioxidantes como lo son los fenoles simples y los polifenoles son muy demandados debido a su utilización en el enriquecimiento de alimentos y como nutraceuticos (Pinela et al., 2016). Esto justifica el desarrollo de nuevos métodos rápidos para su extracción conjunta o individual a partir de una variedad de materias primas. Es por esto que se han desarrollado una serie de métodos para extraer fenoles a partir de subproductos de la industria agroalimentaria (Pinela et al, 2016).

3.3.1 Extracción sólido-líquido (Maceración).

Este es el tipo de método más antiguo para la extracción de extractos de origen vegetal Figura 9. En este tipo de método el soluto a extraer debe de tener una mayor solubilidad en el disolvente que en la fase original de la matriz vegetal (Cravotto et al., 2021). Una manera de aumentar la rápida y completa extracción es aumentando el área de contacto de la materia vegetal con el disolvente, esto se logra reduciendo el tamaño de partícula entre 250 μm y 600 μm , dependiendo de la situación. Sin embargo, hay que tener en cuenta que un tamaño de grano demasiado pequeño puede provocar aglutinaciones y filtraciones posteriores en el filtrado final. Los pasos que seguir en este tipo de método son; la dispersión de la fase sólida (la cual contiene al soluto) en un disolvente afín al soluto, el mezclado de las fases, reposo y eliminación de la fase sólida mediante el método de filtración (Cravotto et al., 2021).



Figura 9. Modelo de extracción básica sólido-líquido (Maceración).

Este método conlleva la utilización de grandes cantidades de disolventes y tiempos prolongados de extracción.

3.3.2 Extracción asistida por ultrasonido.

Este tipo de técnica se encuentra entre las preferidas para la extracción de compuestos debido a la alta eficiencia de la misma, Figura 10. La extracción de metabolitos asistida por ultrasonido aporta grandes ventajas debido al ahorro de tiempo y a la calidad del extracto (Zhu et al., 2017). Es un tipo de técnica muy explotada debido a que se clasifica como un tipo de tratamiento no térmico, lo cual evita la degradación de los extractos de alimentos termosensibles (Li et al., 2013; Chemat et al., 2017). La cavitación generada por las fuerzas de ultrasonido ocasiona altas fuerzas de corte y microburbujas que mejoran la erosión de la superficie, aumentando su fragmentación. Se ha observado que independientemente de que a nivel molecular se alcanzan temperaturas y presiones muy elevadas, los compuestos activos permanecen inalterados. Esto puede atribuirse al hecho de que las condiciones intensas sólo existen durante intervalos de tiempo muy pequeños (normalmente unos pocos microsegundos) y, por tanto, no dan lugar a ninguna desactivación o desnaturalización (Cravotto et al., 2021).

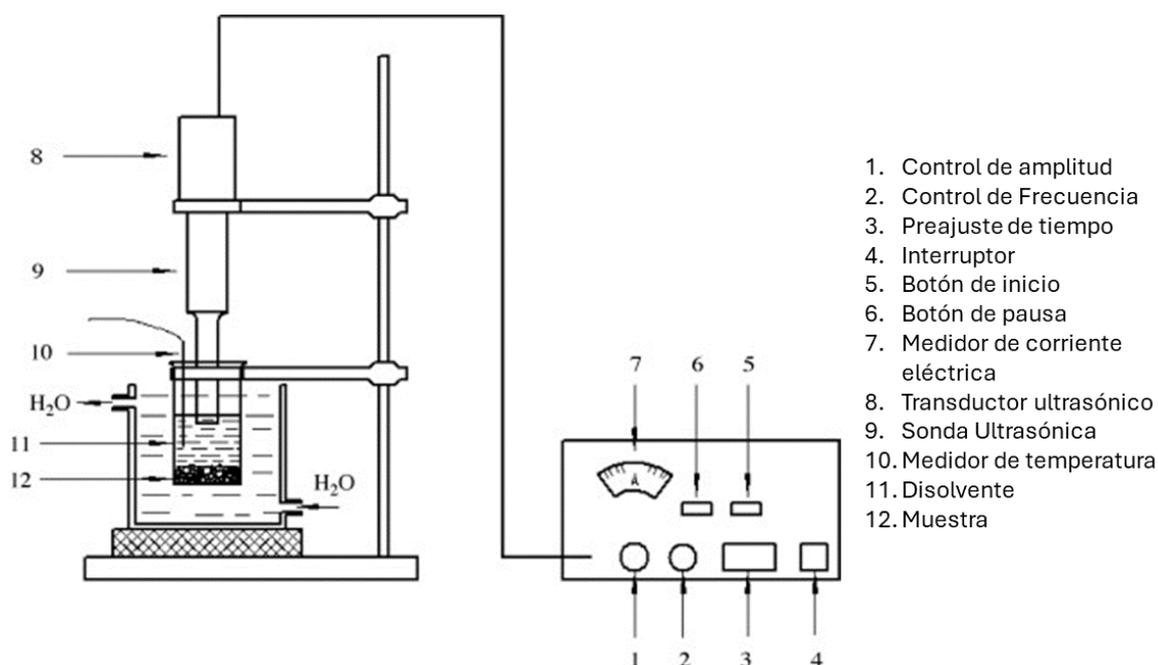


Figura 10 . Diagrama esquemático de un aparato de extracción asistida por ultrasonido (Zhang et al., 2008).

3.3.3 Extracción por Soxhlet.

La extracción Soxhlet Figura 11 es una herramienta muy útil, utilizada desde hace mucho tiempo para la extracción y recuperación de analitos valiosos de diferentes matrices sólidas (Zygler et al., 2012). En la extracción por Soxhlet el analito se concentra de la matriz en su conjunto o se separa de sustancias que interfieren en particular. (Castro et al., 2013).

En el Soxhlet convencional, la muestra se coloca en un soporte dedal que durante el funcionamiento se llena gradualmente con disolvente nuevo condensado de un matraz de destilación. Cuando el líquido alcanza un nivel de desbordamiento, un sifón aspira todo el contenido del dedal y lo descarga nuevamente en el matraz de destilación, transportando los analitos extraídos en el líquido a granel. Esta operación se repite hasta lograr la extracción completa (Zyngler et al., 2012).

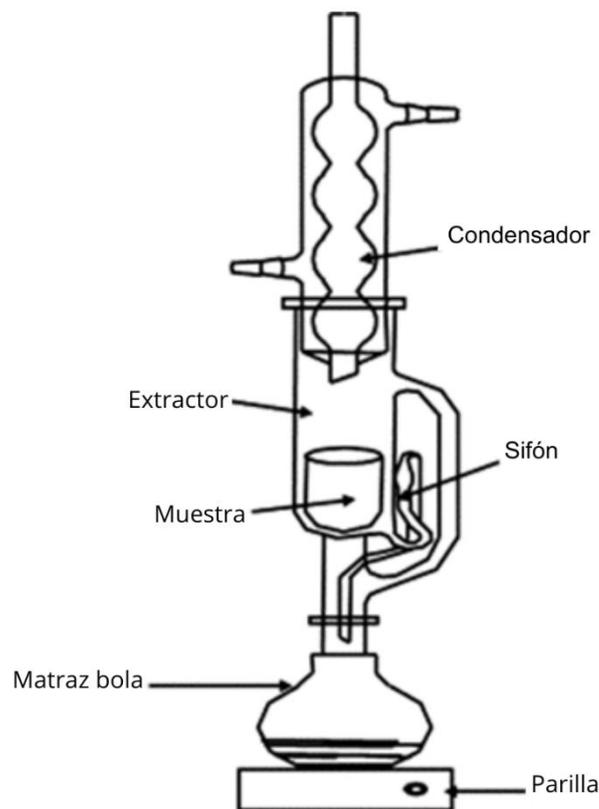


Figura 11 Equipo de destilación Soxhlet para extracción de compuestos bioactivos (Castro et al., 2013).

Como la elección del disolvente afecta significativamente la eficiencia de la extracción, la selección de éste debe basarse en su capacidad para disolver los analitos objetivo sin afectar la matriz de la muestra. También se debe considerar el tipo de muestra y la fuerza de las interacciones analito-matriz (Zygler et al., 2012).

3.3.4 Extracción asistida por microondas.

Las microondas son ondas electromagnéticas las cuales se clasifican como radiaciones no ionizantes. En este tipo de técnica una de las variables más importantes a controlar es la generación de calor, la cual se ve influenciada por la frecuencia y la potencia aplicada Figura 12. Las variables de este tipo de proceso son; tiempo de exposición, tamaño de muestra, viscosidad, tipo de disolvente y temperatura. Esta técnica permite la mezcla de disolventes polares o no polares con el fin de mejorar la eficiencia o economizar el proceso.

A escala de laboratorio, la extracción asistida por microondas se utiliza principalmente para lograr la extracción exhaustiva de componentes específicos, generalmente sin tener en cuenta la calidad o la posible degradación de los extractos.

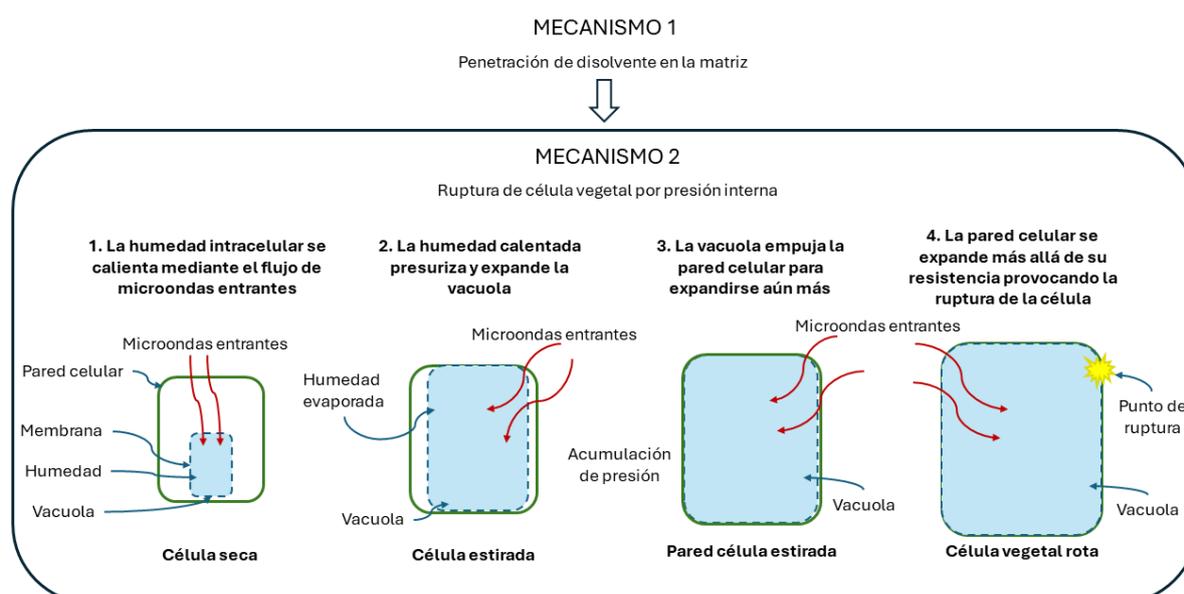


Figura 12. Mecanismo de acción de la extracción de compuestos bioactivos asistida por microondas (Chan et al., 2017).

Como principales ventajas de este método tenemos, el tiempo de procesamiento y los volúmenes de disolvente a utilizar, ambos siendo considerablemente más bajos que en otras técnicas como lo son la maceración (Chan et al., 2017). Las restricciones específicas de este tipo de método son dependientes del extracto a recuperar, ya que la estabilidad de los compuestos se puede ver comprometida por las temperaturas alcanzadas en las pruebas (Luque y Castillo, 2016).

3.4 Métodos de evaluación de actividad antioxidante.

Un antioxidante es, químicamente hablando, un agente reductor. Los agentes reductores se definen como moléculas que pueden recibir electrones y/o donar hidrógeno. Hay varias formas de evaluar la reducción de la actividad. Estos varían según la naturaleza de las especies radicales que se eliminan. En consecuencia, es apropiado considerar el uso de varios métodos diferentes de análisis cuando se busca definir las propiedades antioxidantes (Griffiths, 2016).

3.4.1 Ensayo de Folin-Ciocalteu.

El ensayo Folin-Ciocalteu es uno de los ensayos más populares para el análisis de los compuestos fenólicos (Singleton y Rossi, 1965; Singleton et al., 1999). El principio del ensayo, es la reducción del reactivo de Folin-Ciocalteu (FCR) en presencia de compuestos fenólicos, lo que da como resultado la producción de azul de molibdeno-tungsteno que se mide espectrofotométricamente a 760 nm y la intensidad aumenta linealmente con la concentración de fenólicos en el medio de reacción como lo describen Swain y Hillis (1959).

El método tiene las ventajas de ser fácil, rápido y altamente reproducible (con un menor coeficiente de variación). Sin embargo, tiene una limitación, los reactivos para este método no reaccionan específicamente solo con fenólicos, sino que también reaccionan con otros compuestos oxidables como el ácido ascórbico, aminos aromáticos, azúcares reductores y aminoácidos aromáticos (Khoddami et al., 2013).

3.4.2 Capacidad de reducción férrica del plasma (FRAP).

La capacidad reductora férrica del plasma (FRAP) se basa en la reducción de un complejo férrico coloreado a ion ferroso a pH bajo, lo que provoca la formación del complejo ferroso tripiridiltriazina coloreado. Los valores se obtienen comparando el cambio de absorbancia a 593 nm en las mezclas de reacción de prueba con aquellas que contienen cloruro ferroso azul (Griffiths, 2016).

3.5 Mecanismos oxidación de los lípidos.

Las grasas comestibles que contienen moléculas insaturadas son susceptibles a la oxidación de lípidos, dando lugar a compuestos de sabor volátiles indeseables, productos de oxidación potencialmente tóxicos y un deterioro general de la calidad de la grasa (O'Brien et al., 2022). Los mecanismos de reacción y la velocidad de oxidación de los lípidos se ve influenciada por distintos parámetros como lo son; la composición de ácidos grasos, la presencia de prooxidantes y antioxidantes, el tipo de lípido (triacilgliceroles, fosfolípidos y otros) y las condiciones de almacenamiento, por ejemplo; temperatura, luz, disponibilidad de oxígeno y actividad del agua. Según el mecanismo de reacción, la oxidación de lípidos se puede clasificar en; Oxidación enzimática, Fotooxidación (oxígeno singulete) y Autooxidación (Mozuraityte et al., 2016).

3.5.1 Oxidación enzimática.

Las lipoxigenasas son enzimas que contienen hierro y pueden catalizar la inserción de O_2 en un ácido graso insaturado produciendo hidroperóxidos lipídicos. Las mieloperoxidasas pueden iniciar la oxidación de lípidos en presencia de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y haluros como bromuros y yoduros (Mozuraityte et al., 2016).

3.5.2 Fotooxidación (oxígeno singlete).

En presencia de fotosensibilizadores y bajo la exposición de la luz, el oxígeno triplete (O_2^3) no reactivo puede convertirse en oxígeno singlete reactivo (O_2^1). El oxígeno singlete O_2^1 puede atacar directamente a los dobles enlaces de un ácido graso e iniciar la fotooxidación. La oxidación inducida por oxígeno singlete conduce a la formación de hidroperóxidos conjugados y no conjugados, que se descomponen aún más mediante los mismos mecanismos de la autooxidación (Mozuraityte et al., 2016).

3.5.3 Autooxidación.

Este es el mecanismo de oxidación más importante en lípidos el cual es producido mediante un mecanismo radicalario en forma autocatalítica. El mecanismo se puede dividir en 3 etapas principales, inicio, propagación y terminación, ver Figura 13 (Gryn'ova et al., 2011).

El inicio de la autooxidación, es decir, la formación de radicales libres, puede ser desencadenado por varios factores, como el oxígeno singlete (O_2^1), radiaciones, un estado excitado de fotosensibilizadores, contaminantes ambientales, calor y/o luz (Ahmed et al., 2016). Estos radicales, como el oxígeno o el radical hidroxilo, poseen uno o más electrones desapareados que son altamente reactivos. En los ácidos grasos insaturados (RH), estos radicales pueden combinarse con un átomo de hidrógeno, lo que da como resultado la formación de un radical libre ($R\bullet$) (Garg et al, 2022).

Iniciada la etapa de propagación se produce una reacción en cadena de radicales libres. Esta reacción da como resultado la generación de peróxidos e hidroperóxidos que son bastante inestables. Por tanto, la división de estos compuestos da como resultado la formación de más radicales libres y la propagación de reacciones en cadena (Garg et al, 2022).

El paso de propagación aumenta la concentración de los compuestos altamente reactivos, estos compuestos altamente reactivos interactúan entre sí y dan como

resultado la formación de productos no radicales estables (Antolovich et al., 2002). Estos productos estables no radicales son resultado de la terminación del proceso de autooxidación (Garg et al, 2022).

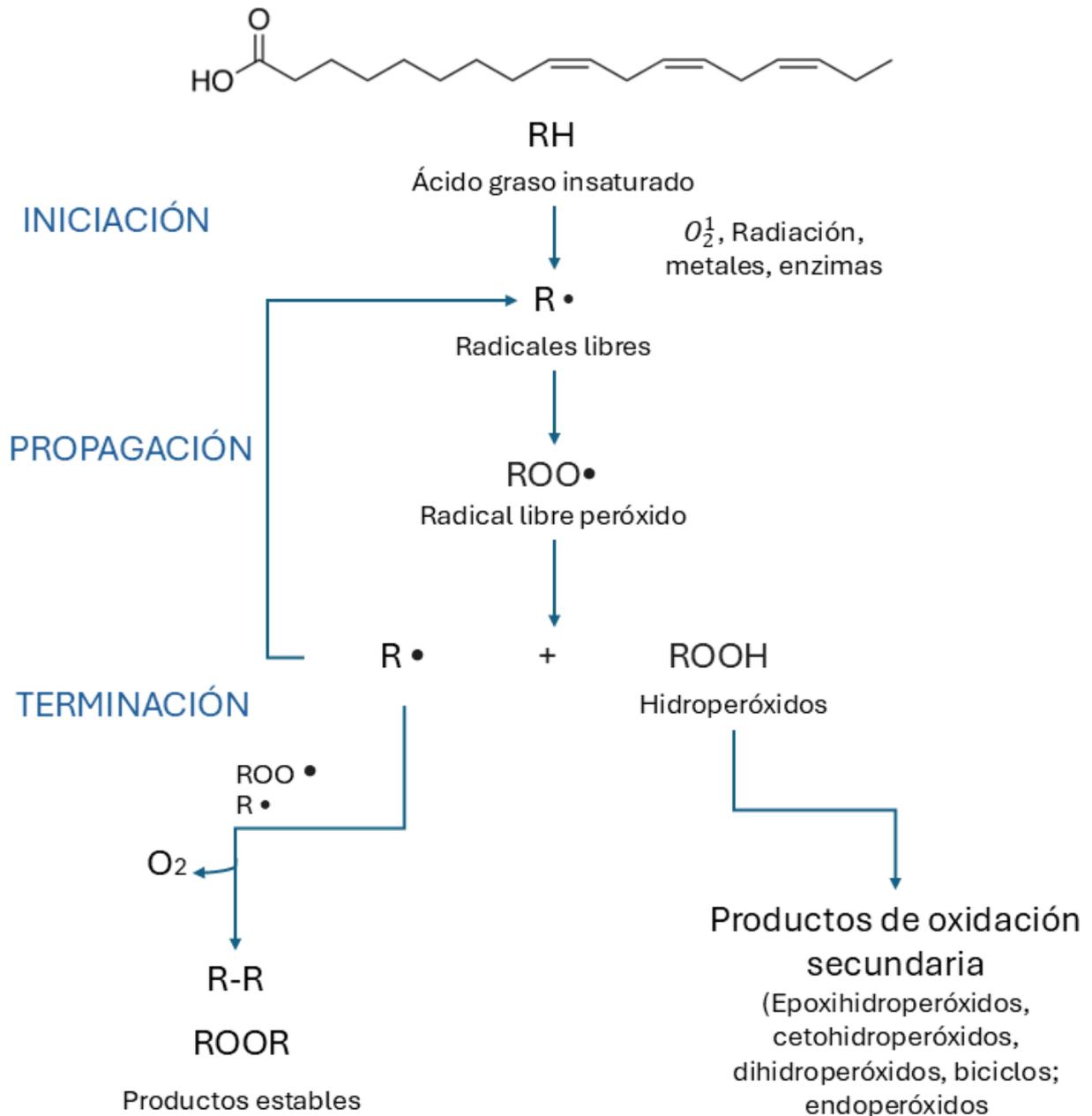


Figura 13. Diagrama de mecanismo de autooxidación en ácidos grasos (Garg et al., 2022).

3.6 Pruebas de deterioro oxidativo.

Hasta la fecha se han propuesto varios métodos analíticos para evaluar el grado de oxidación del aceite en función de la alteración de las propiedades sensoriales, químicas y físicas del aceite. Además, dada la complejidad de los productos de oxidación del aceite, es esencial dilucidar la relación entre los productos representativos de la oxidación del aceite y los métodos analíticos (Mehta et al., 2015). Según los productos de oxidación primaria y secundaria, se han propuesto múltiples índices para evaluar la oxidación del aceite, incluido el índice de peróxido (PV), el índice de acidez (AV), los compuestos polares totales (TPC), el índice de yodo (IV), el ácido 2-tiobarbitúrico (TBA), el índice de carbonilo (CV) y el índice de p-anisidina (p-AV) (Tarapoulouzi et al., 2022; Tarmizi y Kuntom, 2022).

Entre las diferentes técnicas de detección de oxidación en grasas y aceites, los métodos de titulación son especialmente valorados debido a su practicidad y bajo nivel de complejidad. Estos procedimientos han sido ampliamente adoptados como métodos oficiales por diversas organizaciones, incluyendo la Asociación de Químicos Analíticos Oficiales (AOAC) (AOAC, 2000) (Zhang et al., 2021).

3.6.1 Índice de acidez.

Los aceites vegetales están compuestos principalmente por triglicéridos, los cuales son ésteres derivados del glicerol y tres ácidos grasos (Gunstone, 2013). Estas moléculas están sujetas a reacciones de hidrólisis iniciadas por agentes químicos, como ácidos y bases o enzimas. (Murty et al., 2002). La hidrólisis de los triglicéridos libera glicerol y ácidos grasos, iniciando el proceso de rancidez y provocando que el aceite se degrade gradualmente (Boskou, 2015).

Existe una variedad de técnicas que pueden usarse para determinar el índice de acidez de un aceite, sin embargo, la titulación con hidróxido de sodio o potasio sigue siendo el método más utilizado. La metodología es simple, comúnmente se disuelve 1 g del aceite a analizar en etanol y se realiza una titulación con hidróxido de sodio utilizando fenolftaleína como indicador (Irwin y Hedges, 2004).

3.6.2 Índice de yodo.

El índice de yodo es una métrica crítica utilizada en la industria alimentaria para monitorear el grado de insaturación de los aceites. Este valor cuantifica la cantidad de ácidos grasos insaturados que han reaccionado con el yodo (Moufakkir et al., 2023) definida como la masa de yodo (en gramos) requerida para reaccionar completamente con 100 g del aceite (Ying et al., 2020). El índice de yodo es una propiedad fisicoquímica característica de cada tipo de aceite. Para el aceite de soya, la norma NMX-F-252-SCFI-2005 establece un rango de índice de yodo entre 118 y 139 cg I₂/g.

3.6.3 Índice de peróxidos.

Dado que los peróxidos o hidroperóxidos se producen al comienzo de la oxidación de aceites y grasas para descomponerse después en productos de oxidación secundarios, es posible que el índice de peróxidos no represente la etapa de oxidación real del aceite. (Tengku et al., 2019).

El índice de peróxido determina la concentración de hidroperóxido, los cuales son los productos formados durante las etapas iniciales de oxidación. El principio del método se basa en la liberación de yodo a partir de yoduro de potasio de la siguiente forma:



Posteriormente, la cantidad de ROOH se determina midiendo la cantidad de yodo formado, lo que se realiza mediante una valoración con tiosulfato de sodio. La cantidad de peróxidos se calcula según la cantidad de tiosulfato de sodio (Na₂S₄O₆) consumido. (Kong y Singh, 2011).

4. METODOLOGÍA.

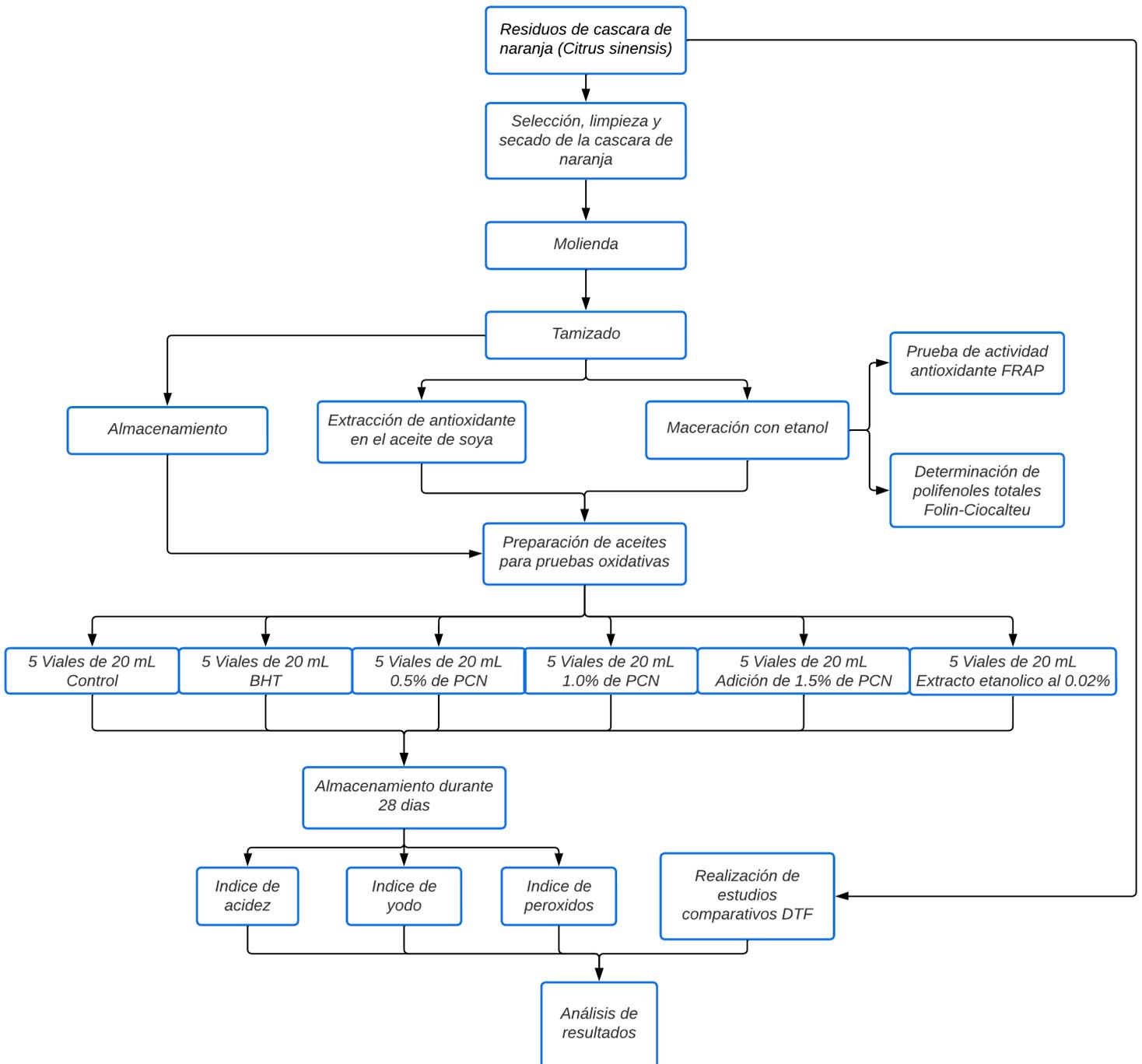


Figura 14. Esquema de obtención y evaluación de la capacidad antioxidante de extractos de cáscara de naranja (*Citrus sinensis*).

4.1 Recolección, Selección, Limpieza de la cáscara de naranja (*Citrus sinensis*).

Se adquirieron 5 kg de cáscara de naranja *Citrus sinensis* en un puesto de jugos ubicado en la alcaldía Azcapotzalco durante el mes de agosto del 2023. La cáscara fue desprendida del mesocarpio figura 15, y cortada en trozos de aproximadamente 2.5 x 2.5 cm (Ahmed, et al. 2023) para posteriormente ser lavada con agua del grifo figura 16. Para finalizar, la limpieza se realizó un último lavado por duplicado esta vez utilizando agua destilada (Asha, et al, 2015).



Figura 15. Desprendimiento del mesocarpio.



Figura 16. Cáscara de naranja recolectada tras el proceso de lavado, limpieza y cortado.

4.2 Secado de la cáscara de naranja (*Citrus sinensis*).

En el proceso de secado se sometieron los trozos de cáscara de naranja en un horno de aire caliente a una temperatura de $(35 \pm 5)^\circ\text{C}$ durante 24 h figura 17 y 18. (Kim, et al, 2022 ; Yu, et al, 2022 ; Taghavi, et al 2021 ; Guo, et al 2020 ; Long, et al, 2019).



Figura 17. Cáscara de naranja previo a proceso de secado



Figura 18. Cáscaras de naranja tras 24 h de secado a $t: 35 \pm 5^\circ\text{C}$

4.3 Molienda y tamizado de la cáscara de naranja (*Citrus sinensis*).

La molienda fue realizada mediante una licuadora marca Oster sometiendo la cáscara a la velocidad más baja del equipo y cuidando que no se elevará la temperatura durante el proceso figura 19. Se realizó la molienda hasta alcanzar un tamaño de partícula tal para poder ser tamizada mediante un tamiz de #50 con un tamaño de partícula de 0.300 mm figura 20 (Ahmed, et al 2023). Una vez tamizada la muestra, esta se almacenó dentro de un frasco color ámbar a temperatura de refrigeración 4°C para posteriores análisis.



Figura 19. Proceso de reducción de tamaño de partícula en cáscara de naranja.



Figura 20. Polvo de cáscara de naranja tamizada con un tamaño de partícula de 0.300 mm.

4.4 Obtención de extracto etanólico del polvo de cáscara de naranja (*Citrus sinensis*) mediante maceración.

Para la obtención del extracto de cáscara de naranja se realizó mediante maceración. El proceso de maceración fue realizado utilizando etanol como disolvente en una relación de polvo de cáscara de naranja, etanol (2:1) (Kim, et al, 2022 ; Asha, et al, 2015). Durante el proceso, se realizó un cambio del etanol cada tercer día hasta completar un periodo de 9 días figura 21. El etanol recuperado se sometió a un proceso de recuperación mediante el uso de un rotavapor a una temperatura de 40°C (Kim, et al, 2022). Una vez eliminando el etanol, el extracto de cáscara de naranja se almacenó en un frasco color ámbar y se almacenó a temperatura de refrigeración 4°C para posteriores análisis.



Figura 21. Maceración de polvo de cáscara de naranja en etanol.

4.5 Determinación de polifenoles totales por método de Folin Ciocalteu del extracto de cáscara de naranja.

El contenido de polifenoles totales se determinó por el método Folin Ciocalteu (Bancuta, 2016). Se pesaron 0.1000 g del extracto y se disolvieron en 50 mL de metanol. Los reactivos utilizados fueron; Disolución de Na_2CO_3 al 20% y reactivo de Folin- Ciocalteu 1:10 (v/v). Se realizó una curva de calibración de 9 puntos utilizando una disolución de Ácido gálico la cual fue preparada pesando 0.0132 g de ácido gálico con 1 mL de etanol y aforando a 25 mL con agua destilada. En una microplaca de 96 pozos se adicionaron 25 μ L de la muestra, 125 μ L de H_2O , 20 μ L de la disolución de Folin-Ciocalteu y 30 μ L de Na_2CO_3 al 20%. La muestra en la microplaca se dejó reaccionar por 30 min para posteriormente tomar lectura de su absorbancia a 760 nm. La absorbancia se determinó utilizando un lector de microplacas (BioTek, modelo Synergy 2).

4.6 Determinación de actividad antioxidante FRAP del extracto de cáscara de naranja.

La determinación de la actividad antioxidante se realizó mediante el ensayo FRAP (López, 2013). Se pesaron 0.1000 g del extracto y se disolvieron en 50 mL de metanol. Los reactivos utilizados fueron; Buffer de acetatos 300 mM pH= 3.6, HCl 40 mM, TPTZ 10 mM y disolución FRAP la cual fue realizada midiendo 10 mL de buffer de acetatos (300mM), 1 mL de solución TPTZ (10 mM) y 1 mL de solución $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (20mM). Se realizó una curva de calibración de 9 puntos utilizando una disolución de Trolox la cual fue realizada pensando 0.0123 g de Trolox y aforando a 50 mL con metanol al 80 %. En una microplaca de 96 pozos se adicionaron 20 μ L de la muestra, 180 μ L de la disolución FRAP y 60 μ L de H_2O destilada, se agitaron por 30 segundos y se realizó una lectura de su absorbancia a 595 nm. La absorbancia se determinó utilizando un lector de microplacas (BioTek, modelo Synergy 2) figura 22.

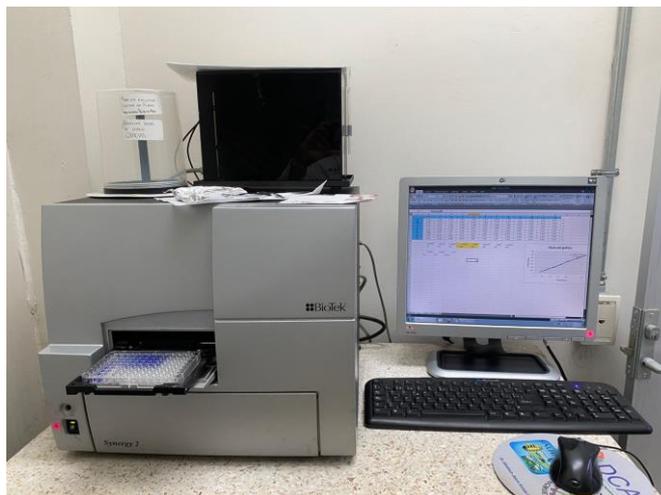


Figura 22. Equipo lector de microplacas utilizadas en prueba de determinación de actividad antioxidante FRAP y determinación de polifenoles totales Folin Ciocalteu.

4.7 Prueba de deterioro oxidativo en un aceite de soya comercial.

Para el inicio de las pruebas de deterioro oxidativo se adquirió un aceite de Soya marca “Nutrioli Lote: 29/03/23 12:41 14”. Con el objetivo de evitar que cualquier antioxidante presente en el aceite comercial interviniera en las determinaciones posteriores, se realizaron 5 lavados con etanol figura 23, cada uno de los lavados consistió en agitar vigorosamente por un periodo de 15 min la mezcla de etanol:aceite en relación 2:1 (Chen, et al, 2021). Una vez agitada la mezcla se decantó en un embudo de filtración y se permitió que el etanol remanente se evaporara dentro de una campana de extracción.

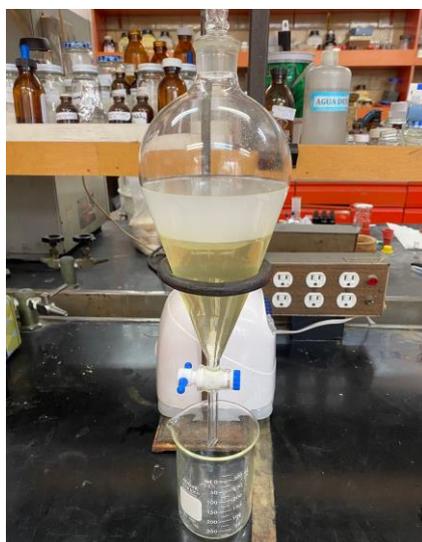


Figura 23. Decantación de etanol tras extracción de antioxidantes en aceite comercial.

Con el aceite libre de antioxidante se dividió en 6 diferentes lotes figura 24, cada uno con 110 mL de aceite. El “Lote 1” consistió simplemente en el aceite lavado, el “Aceite control”, el “Lote 2” se preparó con la adición de 0.0220 g de BHT para una concentración al 0.02%, el “Lote 3” se preparó con la adición de 0.0220 g de extracto etanólico para una concentración al 0.02%, el “Lote 4” se preparó con la adición de 0.5500g de polvo de cáscara de naranja para una concentración del 0.5%, el “Lote 5” se preparó con la adición de 1.1000 g de polvo de cáscara de naranja para una concentración del 1.0% y por último el “Lote 6” se preparó con la adición de 1.6500g de polvo de cáscara de naranja para una concentración del 1.5%.

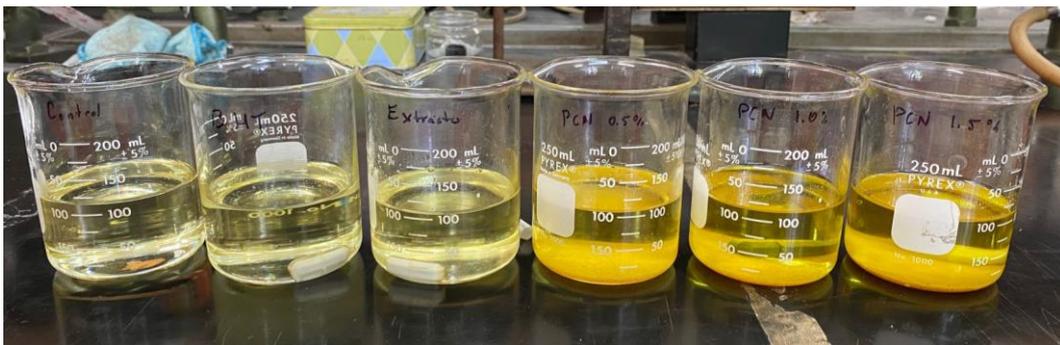


Figura 24. Diferentes lotes de aceite comercial Nutrioli (*Aceite control, Extracto etanólico 0.02%, BHT 0.02%, PCN 0.5%, PCN 1.0%, PCN 1.5%*).

Los 6 lotes preparados fueron sometidos a 55°C por 3 horas en una incubadora marca ECOSHEL modelo 9165 (Iqbal, 2008; Chong, 2015). Posterior al proceso de incubación, los lotes fueron distribuidos en 5 diferentes viales transparentes, adicionando 20 mL en cada uno de ellos figura 25.



Figura 25 . Muestras de aceite de soja (*Aceite control, Extracto etanólico 0.02%, BHT 0.02%, PCN 0.5%, PCN 1.0%, PCN 1.5%*) previo al inicio de prueba oxidativa.

Posteriormente, los viales fueron sometidos a un proceso de incubación a 55°C durante 28 días (AOCS, 1997). El vial número 1 se empleó para el monitoreo del tiempo cero, el vial número 2 para el monitoreo a los 7 días, el vial número 3 para el monitoreo a los 14 días, el vial número 4 para el monitoreo a los 21 días, el vial número 5 para el monitoreo a los 28 días. En cada uno de los monitoreos se realizó la prueba de Índice de acidez (NMX-F-101-SCFI-2012), Índice de peróxidos (NMX-F-154-SCFI-2010) e Índice de yodo (NMX-F-152-SCFI-2011), siguiendo las NMX correspondientes. Cada una de las determinaciones se realizaron por triplicado.

4.8 Determinación de Índice de acidez.

Para la determinación del índice de acidez, se aplicó el procedimiento establecido en la norma **NMX-F-101-SCFI-2012**. Se pesó 1.0000g de muestra en un matraz Erlenmeyer de 125 mL, posteriormente se adicionaron 25 mL de etanol al 95% y 5 gotas de indicador de fenolftaleína. La mezcla se cubrió con un trozo de papel aluminio y se calentó a 50°C. Una vez calentada la muestra se procedió a realizar la titulación con KOH 0.0023 N hasta alcanzar una coloración rosa pálido estable por 30 segundos. Finalmente se registró el volumen de KOH utilizado para la titulación y el mismo método se realizó por triplicado. Para el cálculo del % Acidez se realizó un blanco siguiendo la misma metodología mencionada anteriormente excluyendo la adición de la muestra y se aplicó la siguiente ecuación.

$$\% \text{ Acidez } \left(\frac{\text{g ácido oleico}}{100 \text{ g de aceite}} \right) = \frac{(V_1 - V_2)(N)(0.282 \text{ g/mEq})(100)}{\text{g de aceite}}$$

Donde V_1 corresponde al volumen gastado de KOH en la titulación y V_2 corresponden al volumen gastado en el blanco, N representa la normalidad del KOH y 0.282 es el miliequivalente químico del ácido oleico.

Los valores fueron expresados como porcentaje de ácidos grasos libres, tomando como referencia en este caso al ácido oleico, por cien gramos de aceite.

4.9 Determinación de Índice de yodo.

Para la determinación del índice de yodo, se aplicó el procedimiento establecido en la norma **NMX-F-152-SCFI-2011**. Se adicionaron 0.1000g de muestra en un matraz Erlenmeyer de 125 mL, posteriormente se adicionaron 5 mL de diclorometano con la finalidad de disolver la muestra. Se adicionaron 8 mL de reactivo de Wijs y se dejó reaccionando exactamente por 30 minutos en ausencia de luz, con agitación ocasional y cubierto con un trozo de papel aluminio. Concluido el tiempo se adicionaron 8 mL de KI al 15 por ciento y 50 mL de H_2O previamente destilada, hervida y fría. La mezcla se tituló con $(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O)$ 0.0990 N hasta la aparición de una tonalidad color amarilla paja, una vez alcanzada esta tonalidad se adiciono indicador de almidón al 1 por ciento y se continuó la titulación hasta la desaparición de la tonalidad azul. Finalmente se registró el volumen de $(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O)$ utilizado para la titulación y el mismo método se realizó por triplicado. Para el cálculo de índice de yodo se realizó un blanco siguiendo la misma metodología mencionada anteriormente excluyendo la adición de la muestra y se aplicó la siguiente ecuación.

$$\text{Índice de yodo} \left(\frac{g \text{ de } I_2}{100 g \text{ de muestra}} \right) = \frac{(V_1 - V_2)(N) \left(126.9 \frac{g}{mol} \right)}{g \text{ de muestra}} \times 100$$

Donde V_1 corresponde al volumen gastado de $(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O)$ en la titulación y V_2 corresponden al volumen gastado en el blanco, N representa la normalidad del $(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O)$ y $126.9 \frac{g}{mol}$ corresponde al peso molecular del yodo.

Los valores se expresaron como gramos de yodo absorbido por cien gramos de aceite.

4.10 Determinación de Índice de peróxidos.

Para la determinación del índice peróxidos, se aplicó el procedimiento establecido en la norma **NMX-F-154-SCFI-2010**. Se pesaron 2.0000 g de muestra en un matraz Erlenmeyer de 125 mL, posteriormente la mezcla se disolvió en una mezcla de ácido acético y diclorometano relación (3:2). Se agitó vigorosamente y se adicionaron 0.5 mL de solución saturada de KI. La mezcla se cubrió con un trozo de aluminio, se colocó en oscuridad y se dejó reaccionar por exactamente 60 segundos. Una vez

transcurrido el tiempo de reacción se adicionaron 30 mL de H_2O previamente destilada, hervida y fría para posteriormente realizar una titulación con $(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O)$ 0.0990 N hasta la aparición de una tonalidad color amarilla paja, una vez alcanzada esta tonalidad se adiciono indicador de almidón al 1 por ciento y se continuó la titulación hasta la desaparición de la tonalidad azul. Finalmente se registró el volumen de $(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O)$ utilizado para la titulación y el mismo método se realizó por triplicado. Para el cálculo de índice de peróxidos se realizó un blanco siguiendo la misma metodología mencionada anteriormente excluyendo la adición de la muestra y se aplicó la siguiente ecuación.

$$\text{Índice de Peróxidos} = \left(\frac{\text{mEq de peróxidos}}{\text{kg de muestra}} \right) = \frac{(V_1 - V_2)(N)(1000)}{\text{g de muestra}}$$

Donde V_1 corresponde al volumen gastado de $(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O)$ en la titulación y V_2 corresponden al volumen gastado en el blanco, N representa la normalidad del $(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O)$.

Los resultados se expresaron como miliequivalentes de peróxido por kilogramo de muestra o aceite.

4.11 Análisis estadístico.

Para identificar diferencias estadísticamente significativas en las pruebas de índice de acidez, yodo y peróxidos entre las muestras del ensayo de deterioro oxidativo, se aplicó un ANOVA con un 95% de confianza, realizado semanalmente en cada prueba (15 en total). Posteriormente, mediante la prueba de Tukey al mismo nivel de confianza, se compararon las medias para identificar diferencias individuales.

4.12 Estudios comparativos de antioxidantes mediante DFT.

Los estudios comparativos se llevaron a cabo utilizando los paquetes Gaussian 09, Spartan 14 y GaussView, considerando como referencia el principal antioxidante sintético empleado en la industria, el BHT, junto con dos antioxidantes mayoritarios presentes en la cáscara de naranja: el ácido gálico y el ácido clorogénico. La optimización de su geometría molecular se realizó mediante el funcional B3LYP y la base 6-311++G(d,p) (Frisch et al., 2009).

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

5.1 Recolección, caracterización, limpieza y desinfección de la cáscara de naranja (*Citrus sinensis*).

La cáscara de naranja recolectada se encontraba en buenas condiciones para poder ser utilizada en etapas posteriores Figura 26, libre de plagas o daños visibles a simple vista los cuales pudieran dañar los compuestos bioactivos que este pudiera presentar.



Figura 26 . Recolección de Cáscara de naranja
Citrus sinensis.

Las naranjas utilizadas fueron recolectadas en el mes de agosto, estas presentaron una coloración verde número de Pantone P 3-7 C, con base al CODEX STAN 245-2004 es posible clasificar las naranjas utilizadas como “Categoría 2”, debido a que no cumplen con los estándares superiores de calidad necesarios para una “Categoría Extra” o una “Categoría 1”.

5.2 Secado, molienda y tamizado de la cáscara de naranja (*Citrus sinensis*).

La cáscara de naranja fue cortada en trozos, secada en un horno a 35°C por 48 h y molida para obtener una harina con un tamaño de partícula de 0.300 mm al pasarla por un tamiz del número 50.

5.3 Determinación de humedad.

Se realizó una determinación del porcentaje de humedad de la harina obtenida, utilizando una termobalanza Ohaus Mb35. El valor promedio de humedad del polvo de cáscara de naranja fue de 6.94 ± 0.10 . Dicho porcentaje de humedad es adecuado conforme a la NOM-247-SSA1-2008 la cual indica que la humedad de las harinas debe ser igual o menor a un valor de 15%.

5.4 Obtención del extracto etanólico de cáscara de naranja mediante maceración.

Con el propósito de evaluar la estabilidad oxidativa del extracto etanólico de cáscara de naranja en el aceite de soya se efectuó la maceración de 100 g de polvo de esta cáscara en etanol al 95% como disolvente, obteniéndose un rendimiento final de 7.97% (Figura 27). El cálculo de rendimiento fue realizado mediante una diferencia entre el peso del matraz vacío a peso constante contra su peso posterior con el extracto libre de solvente. La literatura indica rendimientos esperados entre 9 y 12% (Barbierie, et al, 2023).



Figura 27. Extracto de cáscara de naranja tras un periodo de maceración de 9 días en etanol.

5.5 Determinación de polifenoles totales por método de Folin Ciocalteu del extracto etanólico de cáscara de naranja.

En la determinación de polifenoles totales se realizó una curva patrón de concentración de ácido gálico contra absorbancia. Dicha curva cuenta con un valor R^2 de 0.9922. Tras la interpolación de la muestra sobre la curva patrón de Ácido gálico se obtuvo un valor promedio de $28.66 \pm 1.32 \frac{\text{mg ácido gálico}}{\text{g de extracto}}$.

Con el objetivo de realizar una comparación del resultado calculado tras la prueba de polifenoles totales por el método de Folin Ciocalteu, se realizó una recopilación de datos la cual está representada en la Tabla 2. Dicha Tabla contiene información de diferentes valores de polifenoles totales registrados en diversas variedades de cáscara de naranja. Los datos de la literatura corroboran la magnitud del resultado calculado anteriormente ya que se encuentra dentro de los valores reportados anteriormente. Es importante mencionar que entre los resultados recopilados en la literatura existe una amplia variación en los datos, esto es debido a una amplia gama de factores. Estudios anteriores han informado que el contenido de polifenoles totales puede ser variable dependiendo de la época de cosecha, el estado de madurez del fruto, la variedad de la naranja, el tratamiento post-cosecha, el tipo de secado de la cáscara, y las variables dependientes de la obtención del extracto tales como, método de extracción, tiempo, temperatura y solvente (Chakroun, et al, 2023 ; Lai, et al, 2022 ; Kim, et al, 2022 ; Singh, et al, 2020).

Tabla 2. Recopilación de diferentes determinaciones de polifenoles totales por método de Folin Ciocalteu.

Fuente	Tipo de cítrico	Unidades	Magnitud	Metodología de obtención del extracto
(Guo, et al, 2020)	Naranjas Navel Newhall	mg ácido gálico/g de extracto	30.62 ± 1.42	Secado a 50 °C en horno. Extracción con etanol al 95% como solvente en reflujo, T: 80°C ; t: 60 min
(Lai, et al, 2022)	Naranjas Navel Newhall	mg ácido gálico/ g peso seco	$13.42 \pm 1,04$	Secado en horno de aire caliente a 50°C. Maceración con polvo y etanol al 95% (1/10) durante 24 h con agitación ocasional

Continuación tabla 2.

(Chakroun, et al, 2023)	Naranja Navel	mg ácido gálico/ g peso seco	30,66 ± 0,96	Maceración con metanol (100 mL) durante 72 h.
Propio	Naranja <i>Citrus sinensis</i>	mg ácido gálico/g de extracto	28.66 ± 1.32	Secado a 35± 5 °C en horno. Maceración de polvo con etanol al 95% (1/2) durante 9 días

5.6 Determinación de actividad antioxidante FRAP del extracto etanólico de cáscara de naranja.

En la determinación de la actividad antioxidante se realizó una curva patrón Trolox. Dicha curva patrón cuenta con un valor R^2 de 0.997. Tras realizar la interpolación de las absorbancias calculadas con la ecuación de la curva de calibración se obtuvieron valores de μmol de Trolox/g extracto que van de entre 63.65 a 77.09 $\frac{\mu\text{mol de Trolox}}{\text{g extracto}}$ con un valor promedio de 72.82 $\frac{\mu\text{mol de Trolox}}{\text{g extracto}}$.

El resultado promedio de 72.82 (μmol de Trolox /g extracto) calculado en la muestra de extracto etanólico de cáscara de naranja *Citrus sinensis* se comparó en la Tabla 3 con resultados reportados en la literatura. Se identifica una clara diferencia en los resultados reportados en la literatura, observando que la actividad antioxidante es claramente dependiente de la metodología utilizada para la obtención de los compuestos antioxidantes.

Tabla 3. Recopilación de diferentes determinaciones de actividad antioxidante mediante método Frap.

Fuente	Tipo de cítrico	Unidades	Magnitud	Metodología de obtención del extracto
(Chakroun, et al, 2023)	Naranja Navel	(μmol de Trolox/g de extracto).	174,14 ± 14,75	Maceración con metanol (1/10) durante 72 h.
		(μmol de Trolox/g de extracto).	126,4 ± 17,6	Extracción soxhlet con hexano (2:25) durante 5 h

Continuación Tabla 3.

(Long, et al, 2019)	(<i>Citrus sinensis</i> Osbeck cv. Gannanza)	(μmol de Trolox/mg de extracto)	$2,49 \pm 0,40$	Extracto de Etanol al 95%
Propio	Naranja <i>Citrus sinensis</i>	(μmol de Trolox/g extracto)	72.82 ± 5.49	Maceración con etanol al 95% durante 9 días

5.7 Prueba de estabilidad oxidativa del aceite de soya.

Las grasas y los aceites son inestables porque su composición química es sensible a la oxidación. Los métodos para determinar el estado de oxidación de un aceite informan sobre su estado al momento del análisis y se basan en la medición de productos de oxidación primaria y secundaria, determinados por diferentes parámetros de calidad (Tena et al., 2019).

5.8 Determinación de Índice de acidez.

Los aceites comestibles son propensos a una degradación lenta, lo que da como resultado Ácidos grasos libres que aumentan a medida que pasa el tiempo y aumenta la temperatura Figura 28. Por lo tanto, la determinación del nivel de acidez es un parámetro importante para monitorear la calidad y grado de deterioro de un aceite (Leal et al., 2010).

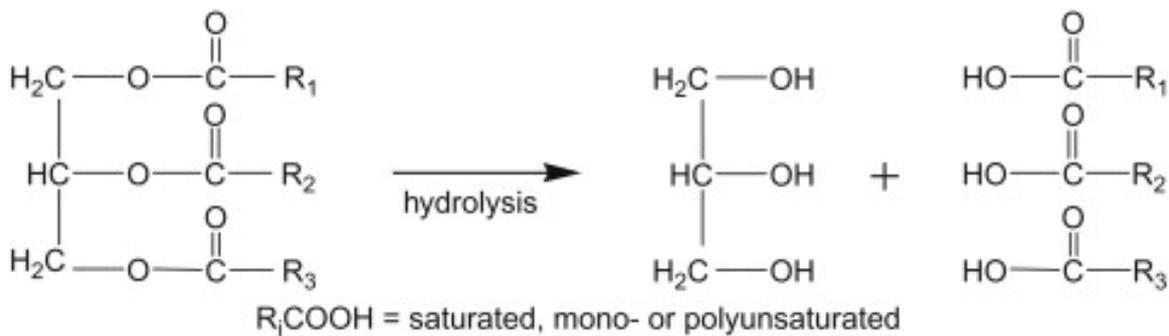


Figura 28. Reacción esquemática para una hidrólisis de triglicéridos (Leal et al., 2010).

Durante el ensayo se utilizaron 6 muestras diferentes de aceite de soya: una muestra control, otra con BHT al 0.02%, una con extracto etanólico al 0.02%, y tres muestras con diferentes concentraciones de polvo de cáscara de naranja (PCN).

En la Gráfica 1 se muestra el comportamiento de cada una de las muestras durante su monitoreo a lo largo de 28 días. Se observa un aumento constante en los valores de acidez en todas las muestras a medida que avanza el tiempo de prueba, atribuible a la liberación de ácidos grasos como resultado de la hidrólisis de los triglicéridos presentes en el aceite. Sin embargo, el BHT presentó un buen efecto inhibitor del incremento de índice de acidez, seguido por la muestra de extracto etanólico.

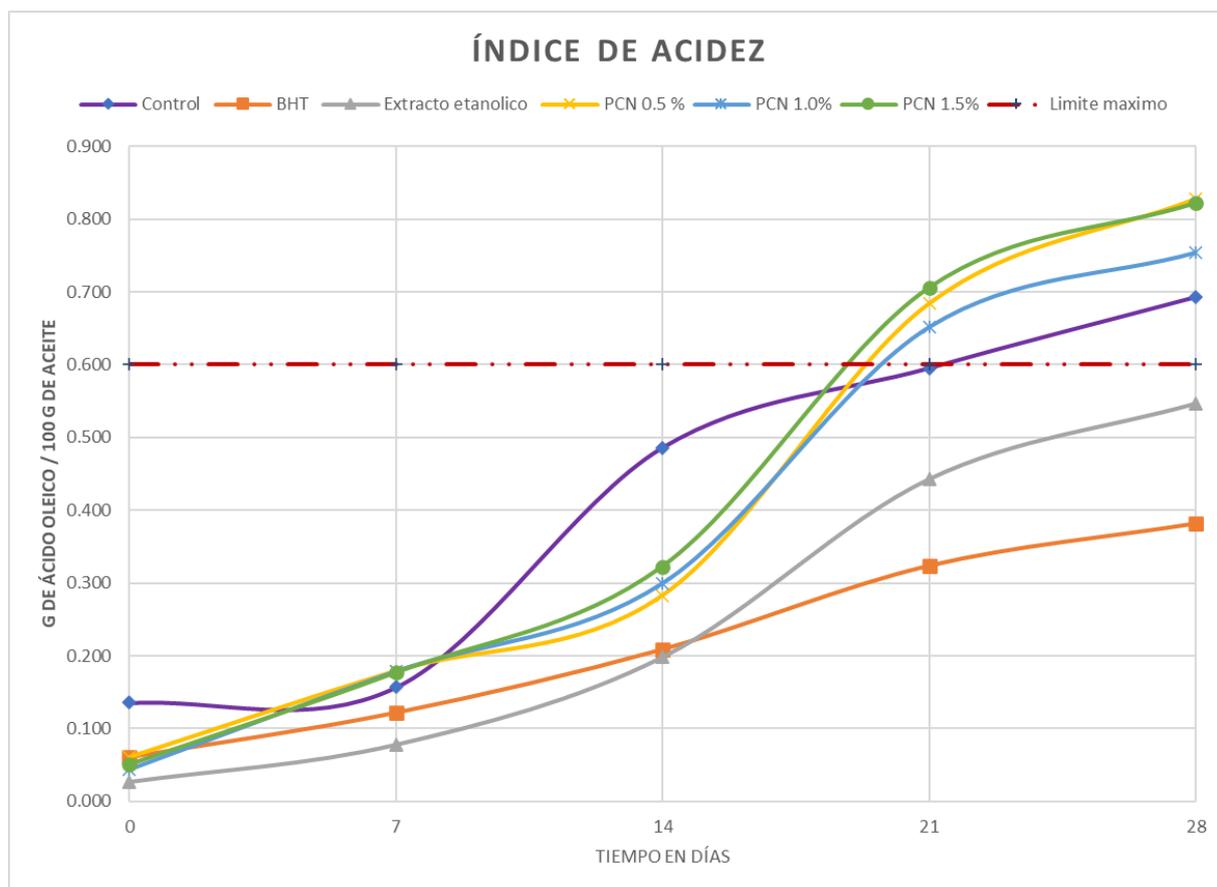


Gráfico 1. Índice de acidez tras prueba de deterioro oxidativo con duración de 4 semanas almacenado a 55°C en 6 muestras diferentes. (Control lavado, BHT, Extracto etanólico, PCN 0.5 %, PCN 1.00, PCN 1.5%).

Por otro lado, las tres muestras de polvo de cáscara de naranja (PCN) mostraron un incremento más acelerado en sus valores de acidez, superando incluso a la muestra control a partir del día 21 de prueba. Esto sugiere que dichas muestras tuvieron un efecto prooxidante.

En base al CODEX STAN 210-1999 el cual nos permite determinar un valor máximo de índice de acidez establecido en 0,6 mg de KOH/g de aceite en aceites refinados y observando tanto la gráfica 1 como la Tabla 9 podemos determinar que a partir del día 21, la muestra control y las muestras con diferentes concentraciones de PCN excedieron este límite establecido. La muestra con extracto etanólico y la adicionada con BHT en ningún momento de la prueba excedieron el límite establecido por el CODEX.

Considerando la Tabla 4 presente en el anexo y observando el Gráfico 1 es posible afirmar que las muestra de BHT y del extracto etanólico presentaron una diferencia estadísticamente significativa en la inhibición del incremento de los valores de acidez respecto a las muestras de PCN a partir del día 21, indicando que su efecto estabilizante tiene mejores resultados en el control de la reacción de hidrólisis de los triglicéridos presente en el aceite.

5.9 Determinación de Índice de peróxidos.

La autooxidación de lípidos se puede clasificar en 3 etapas, inicio, propagación y terminación. En el primer paso se forman los radicales libres, continuando con la formación de radicales hidroperóxidos y la formación de hidroperóxidos que al ser muy reactivos se polimerizan incrementando viscosidad y generando compuestos como aldehídos, cetonas ácidas y otros compuestos de bajo peso molecular (Badui, 2006). Al tener reacciones de generación y ruptura de peróxidos estos a través del tiempo se observarán con un incremento durante su etapa de propagación, para posteriormente disminuir en su etapa de terminación generando los compuestos de bajo peso molecular Figura 29.

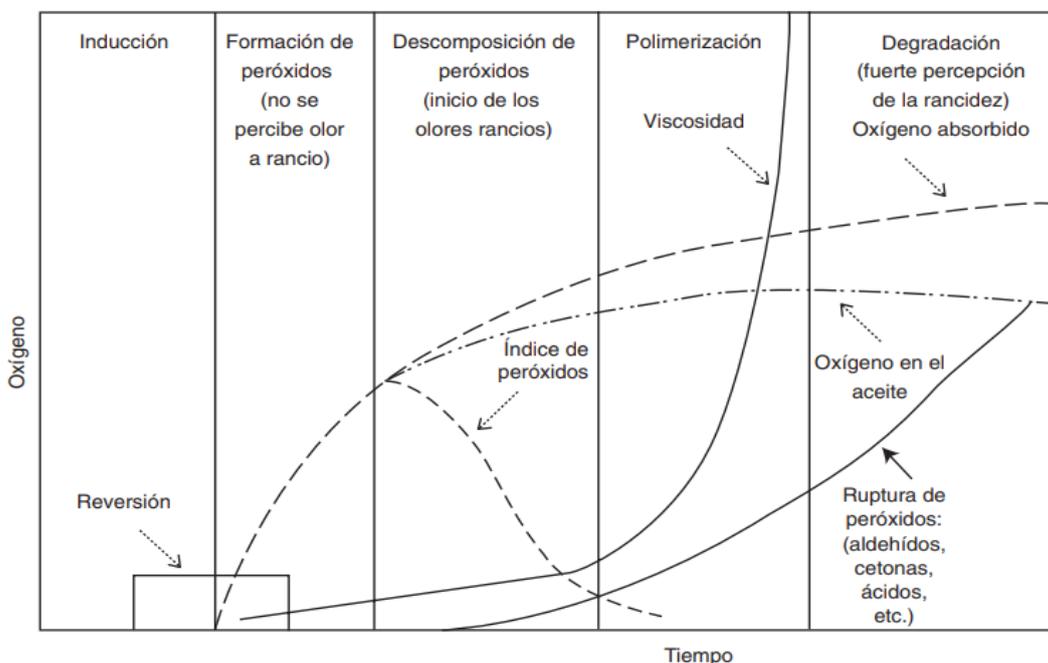
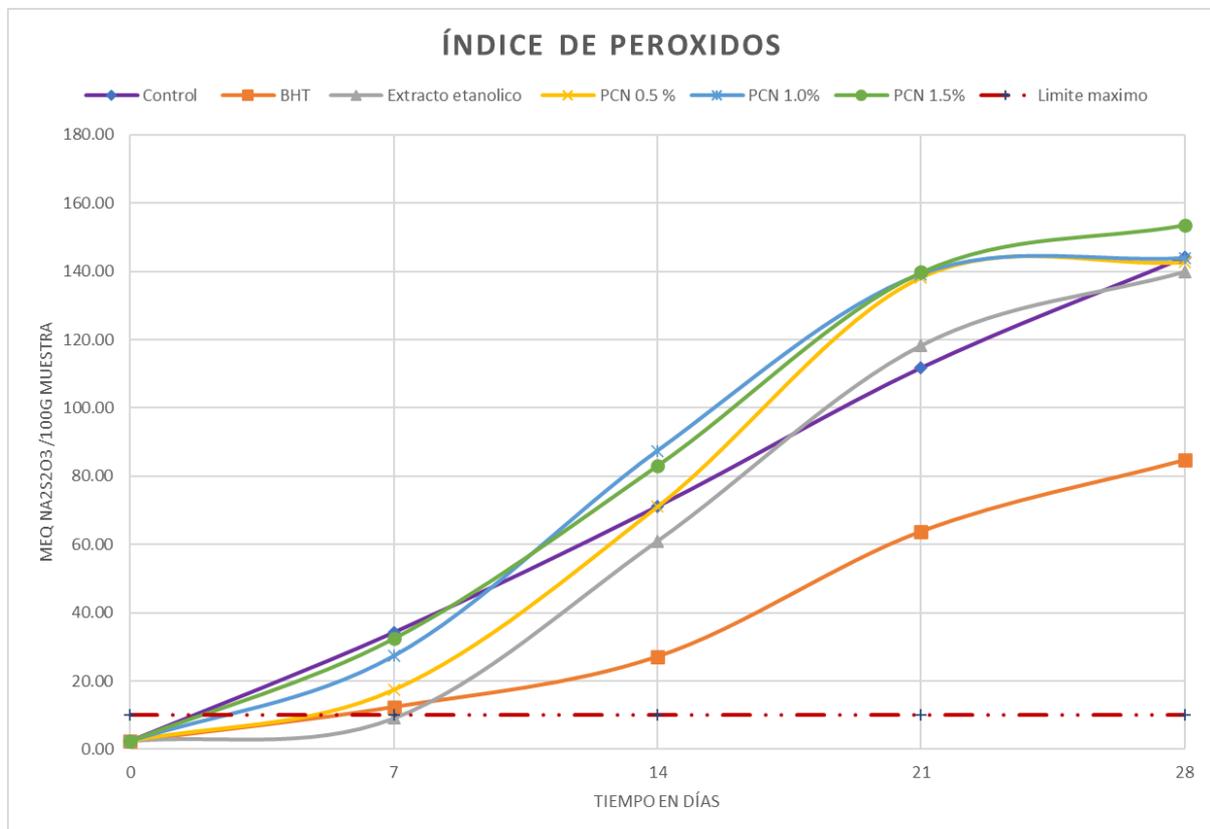


Figura 29. Comportamiento de algunas propiedades fisicoquímicas durante la autooxidación de lípidos (Badui, 2006).

La gráfica 2 muestra el comportamiento que siguieron las 6 diferentes muestras tras el monitoreo de índice de peróxidos realizado por 28 días, en donde cada una de las muestras iniciaron con valores iguales estadísticamente, observándose en todas las muestras, un incremento constante de estos valores. En el caso de la muestra de BHT, se observó una mayor inhibición en la formación de peróxidos, presentando valores de índice de peróxidos considerablemente más bajos a partir del día 14 de almacenamiento.

Por otro lado, en la Gráfica 2 se puede observar que el extracto etanólico no presenta actividad inhibitoria en la formación de peróxidos, mostrando valores estadísticamente iguales a los de la muestra control.



Gráfica 2. Índice de peróxidos tras prueba de deterioro oxidativo con duración de 4 semanas almacenado a 55°C en 6 muestras diferentes. (Control lavado, BHT, Extracto etanólico, PCN 0.5 %, PCN 1.00, PCN 1.5%).

En el caso del polvo de cáscara de naranja, no se observa un efecto antioxidante, sino prooxidante en las diferentes concentraciones analizadas, ya que a partir del día 14 de almacenamiento se presentan valores de índice de peróxidos superiores a los de la muestra control. Además, no se identifica una tendencia clara entre la concentración de polvo de cáscara de naranja y el efecto prooxidante.

De acuerdo con el CODEX STAN 210-1999, el límite máximo permitido de peróxidos es de hasta 10 miliequivalente de oxígeno activo/Kg de aceite, el cual, al compararlo con los resultados obtenidos en la tabla 10 presente en el anexo y la gráfica 2, se observa que a partir del día 7 todas las muestras se encuentran por encima de dicho parámetro, siendo la muestra de extracto etanólico, la mejor en el control de la formación de peróxidos, sin ser estadísticamente diferente de la muestra de BHT.

Es posible notar que en la parte final de la prueba (día 28), se observa en las muestras de polvo de cáscara de naranja, una ligera disminución de la pendiente, lo cual sugiere el inicio de la descomposición de los peróxidos y la posible formación de aldehídos y cetonas en el aceite.

5.10 Determinación de Índice de yodo.

El índice de yodo es una medida del grado de insaturación de grasas y aceites (Dijkstra, 2016). Este parámetro cuantifica los enlaces insaturados presentes y se expresa en gramos de yodo que reaccionan con los dobles enlaces presentes en 100 g de grasa o aceite. A medida que avanza el proceso de oxidación, el número de insaturaciones disminuye y, en consecuencia, también disminuye el valor del índice de yodo, lo cual significa que a valores elevados de este índice el aceite se encontrará menos degradado (Tena et al, 2019).

La Gráfica 3 ilustra la evolución de las seis muestras analizadas durante el estudio. A medida que avanzaba la prueba, se observó una tendencia decreciente en el índice de yodo en todas las muestras.

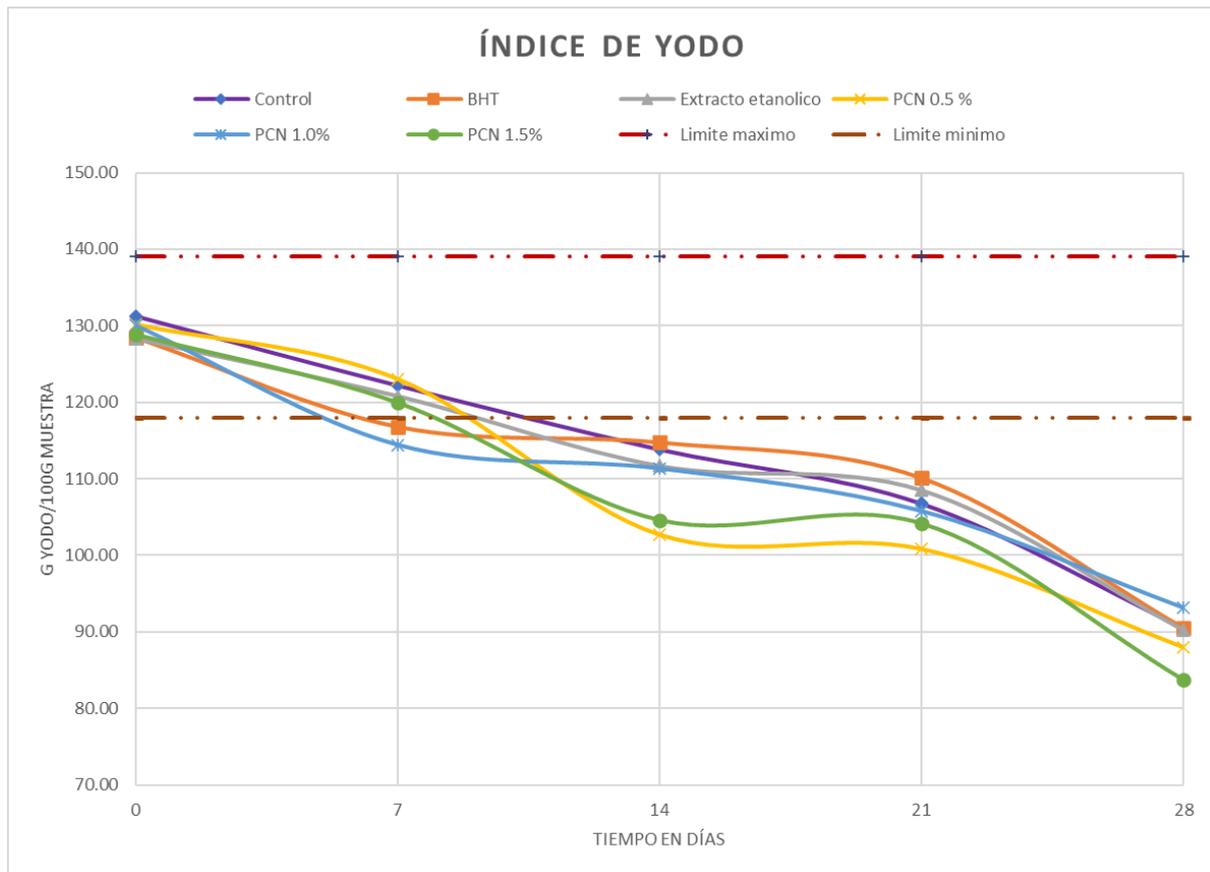


Gráfico 3. Índice de yodo tras prueba de deterioro oxidativo con duración de 4 semanas almacenado a 55°C en 6 muestras diferentes. (Control lavado, BHT, Extracto etanólico, PCN 0.5 %, PCN 1.00, PCN 1.5%).

En el caso de la muestra de BHT no se observa control de la disminución del índice de yodo, este mismo comportamiento se presenta en el extracto etanólico.

Al analizar las muestras de polvo de cáscara de naranja en la gráfica 3, se puede observar que la adición de este polvo en diferentes concentraciones no ayudó a controlar la disminución del índice de yodo a lo largo de la prueba. No se observó una diferencia estadísticamente significativa entre las distintas muestras de polvo de cáscara de naranja y la muestra control.

La Tabla 11 ubicada en el anexo presenta no solo los valores del índice de yodo obtenidos a lo largo de toda la prueba, sino también los resultados de un análisis estadístico detallado. Este análisis confirma que no hay diferencias estadísticamente

significativas en los valores del índice de yodo entre cada una de las distintas muestras.

Conforme a la norma NMX-F-252-SCFI-2005, que establece un rango de índice de yodo para el aceite de soya entre 118 y 139 cgI_2/g , se puede concluir que al inicio del estudio todas las muestras cumplían con este requisito, sin embargo, a partir del séptimo día, las muestras que contenían BHT y PCN al 0.5% excedieron los límites establecidos en la normativa mencionada. A partir del día 14 todas las muestras ya se encontraban fuera de especificación.

5.11 Estudio comparativo empleando DFT de los principales polifenoles presentes en la cáscara de naranja (*Citrus sinensis*).

En los últimos años, la teoría funcional de la densidad (DFT) se ha empleado de manera exhaustiva para evaluar el potencial antioxidante de los compuestos fenólicos (Mahnoon et al., 2013; Mohajeri et al., 2009) Estos compuestos generalmente ejercen sus actividades protectoras mediante tres mecanismos diferentes: transferencia de átomos de hidrógeno (HAT), transferencia de electrones-transferencia de protones (ETPT) y transferencia secuencial de electrones con pérdida de protones (SPLET). Se ha demostrado que las actividades de eliminación de radicales de los antioxidantes fenólicos están relacionadas con la entalpía de disociación del enlace fenólico O-H (BDE) (Cao et al., 2005; Zhang et al., 2011). El cálculo de esta energía permite predecir qué abstracciones de átomos de hidrógeno serán termodinámicamente posibles. Los sitios preferidos de ataque radical y abstracción de átomos de hidrógeno son aquellos asociados con las barreras de energía más bajas (Wojtek et al. 2022). Por otro lado, los orbitales moleculares de frontera son otro parámetro clave que describe la actividad antioxidante de los compuestos fenólicos (Sadasivam y Kumaresan 2011; Trouillas et al. 2006; Boulebd et al. 2019). La energía del orbital molecular más alto, también conocido como orbital HOMO está correlacionada con la capacidad de donación de electrones y su distribución define los sitios de ataque de los radicales libres.

En el presente trabajo se planteó evaluar y comparar el potencial antioxidante del ácido Gálico (**1**), ácido Clorogénico (**2**) (presentes en la cáscara de naranja), del

antioxidante sintético BHT (**3**) junto con sus respectivos radicales, (**1'**, **2'** y **3'**). Para este propósito se determinó la energía de disociación de enlace (BDE), las energías de los orbitales de frontera y sus distribuciones electrónicas. La geometría de cada compuesto o estructura radical se optimizó empleando el funcional B3LYP y la base 6-311++G(d,p), (Figura 30), empleando el paquete Gaussian 09 (Frisch et al. 2009). El cálculo de la frecuencia se realizó para determinar si las estructuras encontradas son mínimos o estados de transición y para obtener las contribuciones de entalpía y energía libre de Gibbs.

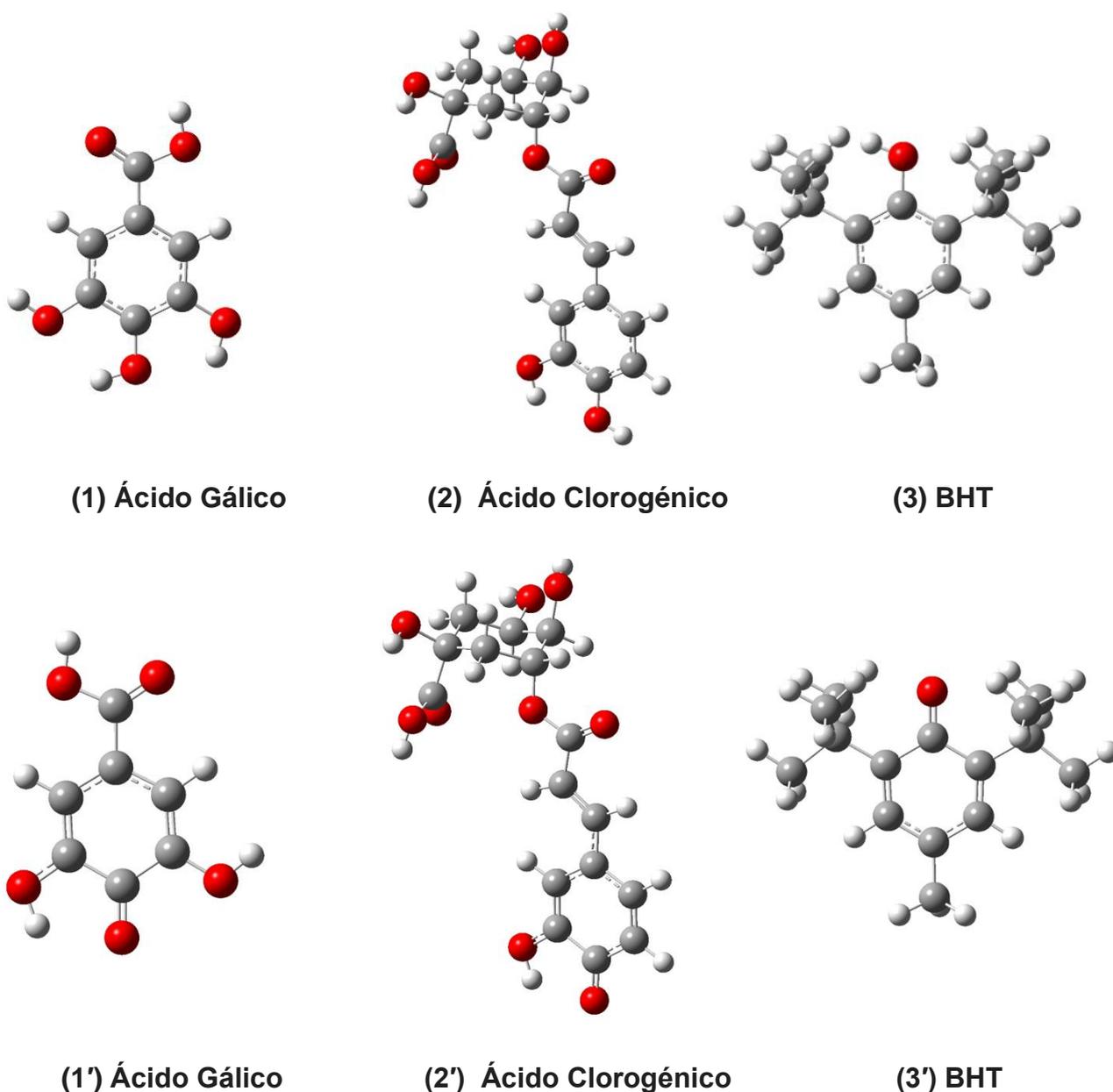


Figura 30. Estructuras optimizadas de los compuestos estudiados a nivel B3LYP/6-311G++(d,p) en fase gas.

5.11.1 Determinación de la energía de entalpía de disociación del enlace.

En la Tabla 4 se presentan las energías de los compuestos **1**, **2** y **3** junto con sus correspondientes radicales obtenidas mediante cálculo a nivel B3LYP/6-311G++(d,p) en fase gas. Con estas energías se determinó el BDE de estos compuestos y el del fenol con el propósito de comparar su capacidad antioxidante. Se ha observado que la capacidad de eliminación de radicales de los antioxidantes fenólicos está asociada con la entalpía de disociación del enlace O-H (BDE) cuando el proceso involucra la transferencia de átomo de hidrógeno (HAT); en consecuencia, niveles más bajos de BDE implican una mayor actividad antioxidante (Cao et al., 2005). Con base en los valores de BDE, el orden de actividad antioxidante de los compuestos estudiados es: BHT > Acido gálico > Acido clorogénico. Lo anterior suponiendo que en los tres antioxidantes predomina el mecanismo HAT. Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos en el trabajo experimental, ya que se observó una mayor eficiencia del BHT para estabilizar un aceite comestible. Por otro lado, se ha demostrado que cuando un compuesto presenta un valor de BDE más alto que el mostrado por el fenol, se le considera con poca capacidad de donación del átomo de hidrógeno, si bien, puede tratarse de un buen antioxidante si participa en mecanismo alternos al HAT, como podría ser el caso del ácido clorogénico.

Tabla 4. Energías calculadas a nivel B3LYP/6311++G(d,p) de los antioxidantes 1, 2 y 3, y sus respectivos radicales, Entalpías de disociación del enlace O-H (BDE)

Compuesto	E/hartrees	H /hartrees	BDE/kcal/mol	HOMO /eV	LUMO/ eV	(LUMO-HOMO)/eV
BHT	-661.466061	-661.091274	74.29	-5.83	-0.38	5.45
BHT (Rad)	-660.836466	-660.474968				
Ac. Gálico	-646.694257	-646.694257	78.58	-6.51	-1.61	4.90
Ac Galico (Rad)	-646.058481	-645.93181				
Ac. Clorogénico	-1297.957237	-1297.597813	83.10	-6.33	-2.13	4.20
Ac Clorogénico (Rad)	-1297.328518	-1296.981814				
Fenol	-307.558715	-307.448095	83.6	-6.39	-0.57	5.82

5.11.2 Determinación de energía de los orbitales frontera.

El orbital molecular más alto ocupado (HOMO) y el orbital molecular más bajo desocupado (LUMO), a veces conocidos como orbitales moleculares de frontera, son los orbitales más importantes de una molécula. La brecha HOMO-LUMO explica la estabilidad cinética y la reactividad química de la molécula, las cuales son esenciales para determinar sus posesiones electrónicas. Debido a su alta reactividad química y baja estabilidad cinética, una molécula con una brecha más estrecha entre LUMO y HOMO se identifica como una molécula blanda facilitando la transferencia de electrones y actuando como mejor antioxidante. (Mulks, 2024).

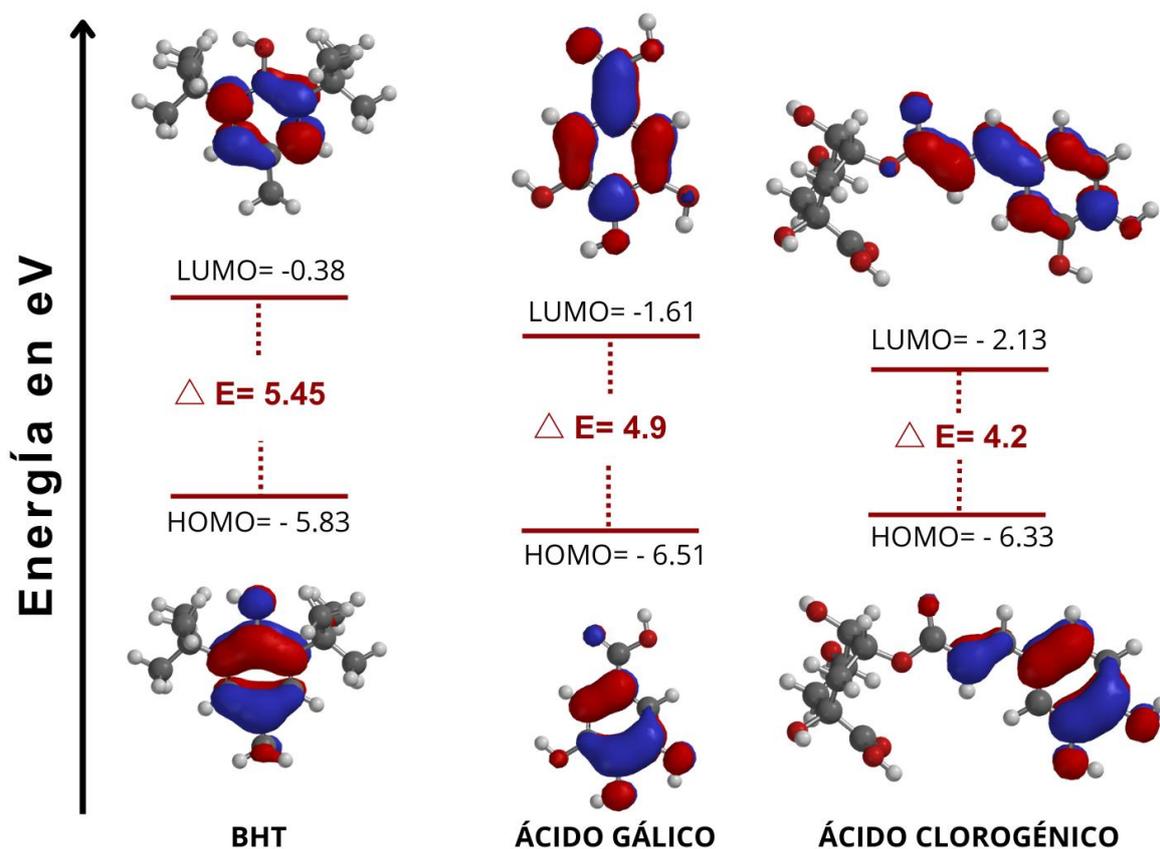


Figura 31. Orbitales Fronteras de las moléculas BHT, Ácido Gálico, Ácido Clorogénico.

En la figura 31 se presentan las energías y la distribución de los orbitales HOMO y LUMO del antioxidante sintético BHT y dos de las principales moléculas antioxidantes presentes en la cáscara de naranja (*Citrus sinensis*), Ácido Gálico y Ácido

Clorogénico. Es posible observar que los orbitales HOMO y LUMO de las tres moléculas se distribuyen principalmente en el anillo bencénico y el sistema conjugado. Considerando las diferencias de energía observadas, se identifica una brecha más estrecha en los antioxidantes presentes en la cáscara de naranja, ácido gálico y ácido clorogénico, indicando que estas moléculas son más blandas que el BHT y más reactivas, considerando el principio de la teoría de la dureza y blandura de los ácidos y bases (Mulks, 2024). De igual forma, los valores HOMO de las moléculas presentes en la cáscara de naranja, Ácido gálico (-6.51) y Ácido Clorogénico (-6.33) tienen un valor menor de energía de HOMO que el del BHT (-5.83), lo cual indica que este último tiene una mayor facilidad para donar electrones y una mayor capacidad antioxidante, como se observó experimentalmente.

6. CONCLUSIONES.

De acuerdo con el objetivo de la investigación se puede concluir lo siguiente.

- No se logró identificar una tendencia clara entre la variación de la concentración de polvo de cáscara de naranja y un descenso o aumento en la capacidad estabilizante sobre el aceite de soya.
- Se observó que la adición de polvo de cáscara de naranja en diferentes concentraciones (0.5%, 1.0% y 1.5%) en aceite de soya no logró controlar el incremento en el índice de acidez ni los valores de peróxido tras 28 días de prueba, presentando un efecto prooxidante.
- No se observó una diferencia estadísticamente significativa entre la adición de polvo de cáscara de naranja y la ausencia de éste en cuanto al control del descenso del índice de yodo.
- Las muestras de aceite de soya adicionadas con el antioxidante sintético BHT en concentración de 0.02%, presentaron la mejor estabilización contra el efecto deterioro oxidativo, seguidas de las muestras adicionadas con extracto etanólico en la misma concentración.
- Los estudios comparativos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) respaldan los resultados experimentales, evidenciando que el BHT presenta una mayor capacidad antioxidante en comparación con los antioxidantes naturales, como el ácido gálico y el ácido clorogénico. Esta conclusión se fundamenta en la premisa de que el mecanismo predominante para la estabilización de radicales es la transferencia de hidrógeno (HAT, por sus siglas en inglés).
- Si bien, no se recomienda la adición de polvo de cáscara de naranja *Citrus sinensis* con el fin de controlar el deterioro oxidativo natural de un aceite de soya, la alternativa de utilizar el extracto etanólico proveniente del mismo polvo de cáscara de naranja, podría ser una alternativa ante la creciente tendencia a no utilizar antioxidantes sintéticos.

7. ANEXO.

Tabla 5. Caracterización de la materia prima cáscara de naranja *Citrus sinensis*.

Número	Diámetro (cm)	Número	Diámetro (cm)	Número	Diámetro (cm)
1	6.5	11	6.87	21	6.4
2	7.18	12	7.3	22	7.28
3	7.05	13	8.25	23	6.79
4	6.75	14	6.12	24	6.78
5	6.73	15	6.88	25	6.67
6	6.49	16	6.91	26	5.97
7	7.34	17	6.14	27	5.85
8	7.63	18	5.85	28	7.23
9	5.72	19	7.1	29	6.46
10	7.13	20	6.15	30	6.43
\bar{X}	6.73				
σ	0.56				
CV	1187.43				

Tabla 6. Determinación de porcentaje de humedad en muestras de polvo de cáscara de naranja.

Prueba	muestra (g)	Porcentaje de humedad
1	0.546	7.08
2	0.530	6.84
3	0.551	6.90
\bar{X}	6.94	
σ	0.10	
CV	1.47	

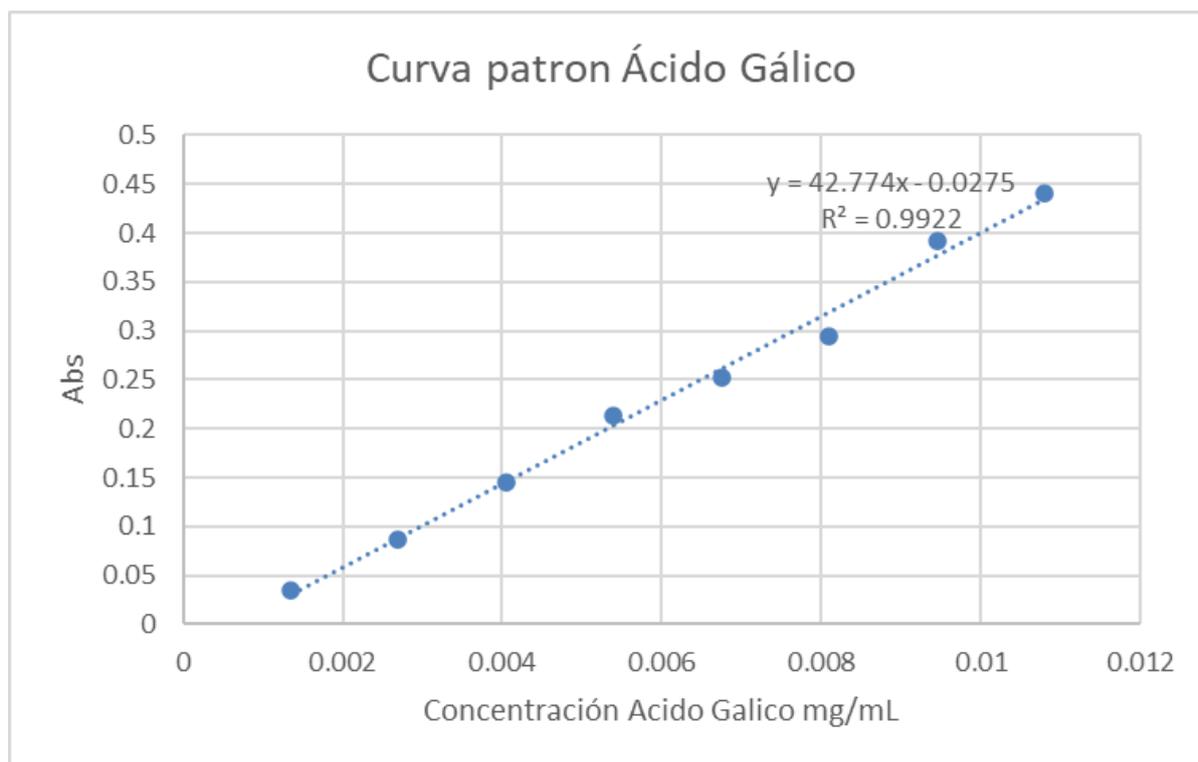


Gráfico 4. Curva patrón Ácido Gálico. Solución madre 0.5 mg/mL.

Tabla 7. Determinación de Polifenoles totales en extracto etanólico de cáscara de naranja mediante el método de Folin Ciocalteu.

Muestra	Absorbancia corregida	mg ácido gálico /mL	mg ácido gálico/g de extracto
1	0.2910	0.0074	27.5782
2	0.3280	0.0083	30.7819
3	0.3050	0.0078	28.7904
4	0.2900	0.0074	27.4916
\bar{X}			28.6605
DE			1.5335
σ			5.3506

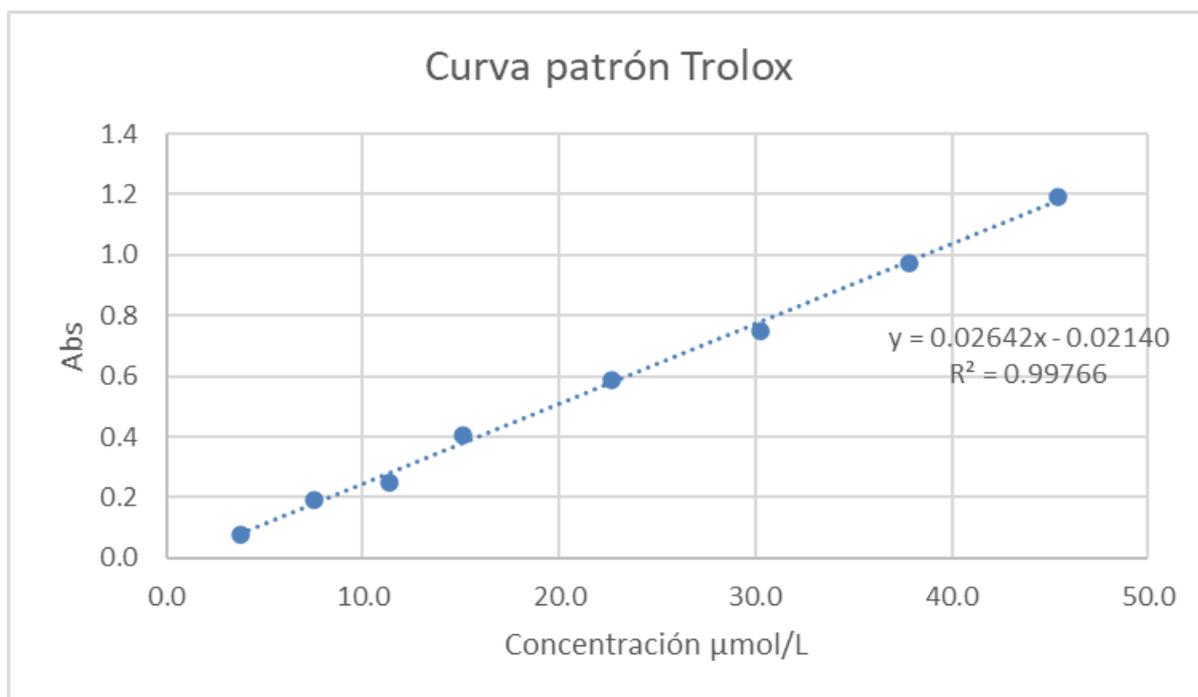


Gráfico 5. Curva Patrón Trolox Solución madre 998.84 μmol/L.

Tabla 8. Determinación de Actividad antioxidante en extracto etanólico mediante método FRAP.

Muestra	Absorbancia corregida	(μmol de Trolox/L)	(μmol de Trolox /g extracto)
1	0.3010	12.2029	73.44
2	0.2580	10.5753	63.65
3	0.3170	12.8085	77.09
4	0.3170	12.8085	77.09
\bar{X}			70.34
σ			5.11
C.V			7.26

Tabla 9. Resultados de la determinación de acidez en prueba de deterioro oxidativo realizada en 6 muestras diferentes (Control lavado, BHT, Extracto etanólico, PCN 0.5 %, PCN 1.00, PCN 1.5%) por un periodo de 28 días almacenados a 55°C.

g de ácido oleico / 100 g de aceite					
Tratamiento/ Días	0	7	14	21	28
Control	0.136 ± 0.023 ^{bd}	0.157 ± 0.038 ^{bcdef}	0.486 ± 0.042	0.596 ± 0.008	0.693 ± 0.054 ^e
BHT	0.061 ± 0.011 ^{acdef}	0.122 ± 0.012 ^{acdef}	0.209 ± 0.008 ^{cd}	0.324 ± 0.015	0.382 ± 0.010
Extracto etanólico	0.026 ± 0.001 ^{bdef}	0.078 ± 0.001 ^{ab}	0.198 ± 0.022 ^{bd}	0.443 ± 0.005	0.547 ± 0.011
PCN 0.5 %	0.061 ± 0.011 ^{abcef}	0.179 ± 0.003 ^{abef}	0.283 ± 0.010 ^{bcef}	0.684 ± 0.002 ^{ef}	0.828 ± 0.013 ^{ef}
PCN 1.0%	0.044 ± 0.023 ^{bcdf}	0.179 ± 0.002 ^{abdf}	0.300 ± 0.009 ^{df}	0.652 ± 0.021 ^d	0.755 ± 0.027 ^{adf}
PCN 1.5%	0.050 ± 0.034 ^{bcde}	0.177 ± 0.040 ^{abde}	0.323 ± 0.016 ^{de}	0.706 ± 0.009 ^d	0.822 ± 0.006 ^{de}

n=3, promedio ± desviación estándar

Análisis estadístico realizado por cada día (columna). Los superíndices representan que no existe diferencia estadísticamente significativa entre el promedio de la muestra y la letra representada por cada una de ellas. Control lavado = a, BHT = b, Extracto etanólico = c, PCN 0.5 % = d, PCN 1.0% = e, PCN 1.5% = f. (p=0.05).

Tabla 10. Resultados de la determinación de peróxidos en prueba de deterioro oxidativo realizada en 6 muestras diferentes (Control lavado, BHT, Extracto etanólico, PCN 0.5 %, PCN 1.00, PCN 1.5%) por un periodo de 28 días almacenados a 55°C.

mEq de Peróxidos / Kg de aceite					
Tratamiento/ Días	0	7	14	21	28
Control	2.48 ± 0.01	34.29 ± 2.57 ^f	71.16 ± 0.42 ^{cdef}	111.78 ± 1.30 ^c	144.13 ± 1.28 ^{cdef}
BHT	2.48 ± 0.01	12.49 ± 0.09 ^{cd}	27.23 ± 2.53	63.86 ± 1.52	84.77 ± 0.90
Extracto etanólico	2.47 ± 0.01	9.12 ± 2.25 ^b	61.05 ± 4.85 ^{ad}	118.34 ± 1.30 ^a	139.93 ± 2.11 ^{ade}
PCN 0.5 %	2.47 ± 0.01	17.48 ± 0.11 ^b	71.08 ± 0.25 ^{acef}	138.25 ± 8.08 ^{ef}	142.70 ± 3.98 ^{acef}
PCN 1.0%	2.47 ± 0.01	27.38 ± 0.11 ^f	87.43 ± 0.42 ^{adf}	139.15 ± 5.26 ^{df}	143.79 ± 3.13 ^{acdf}
PCN 1.5%	2.49 ± 0.01	32.50 ± 0.09 ^{ae}	83.12 ± 8.91 ^{ade}	139.78 ± 1.44 ^{de}	153.65 ± 4.95 ^{ade}

n=3, promedio ± desviación estándar

Análisis estadístico realizado por cada día (columna). Los superíndices representan que no existe diferencia estadísticamente significativa entre el promedio de la muestra y la letra representada por cada una de ellas. Control lavado = a, BHT = b, Extracto etanólico = c, PCN 0.5 % = d, PCN 1.0% = e, PCN 1.5% = f. (p=0.05).

Tabla 11. Resultados de la determinación de yodo en prueba de deterioro oxidativo realizada en 6 muestras diferentes (Control lavado, BHT, Extracto etanólico, PCN 0.5 %, PCN 1.00, PCN 1.5%) por un periodo de 28 días almacenados a 55°C.

g de I ₂ / 100 g de aceite					
Tratamiento/ Días	0	7	14	21	28
Control	131.28 ± 1.51	122.24 ± 8.69	113.87 ± 1.45	106.78 ± 9.87	90.58 ± 3.13
BHT	128.46 ± 3.07	116.81 ± 6.14	114.76 ± 3.60	110.12 ± 0.90	90.54 ± 3.65
Extracto etanólico	128.30 ± 1.17	120.80 ± 1.80	111.69 ± 9.49	108.51 ± 4.17	90.29 ± 4.42
PCN 0.5 %	130.11 ± 3.94	123.01 ± 1.26	102.72 ± 4.88	100.86 ± 0.93	88.04 ± 8.94
PCN 1.0%	129.99 ± 0.84	114.45 ± 7.83	111.40 ± 1.19	105.83 ± 5.98	93.22 ± 1.90
PCN 1.5%	128.79 ± 2.55	119.90 ± 1.92	104.57 ± 7.12	104.14 ± 0.99	83.71 ± 3.03

n=3, promedio ± desviación estándar

Análisis estadístico realizado por cada día (columna). Los superíndices representan que no existe diferencia estadísticamente significativa entre el promedio de la muestra y la letra representada por cada una de ellas. Control lavado = a, BHT = b, Extracto etanólico = c, PCN 0.5 % = d, PCN 1.0% = e, PCN 1.5% = f. (p=0.05).

8. REFERENCIAS.

1. Agati, G., Azzarello, E., Pollastri, S., Tattin, M., 2012. Flavonoids as antioxidants in plants: location and functional significance. *Plant Sci*, 196, 67–76.
2. Agouillal, F., Taher, M., Moghrani, H., Nasrallah, N., Enshasy, H., 2017. A review of genetic taxonomy, biomolecules chemistry and bioactivities of citrus hystrix DC. *Biosciences Biotechnology Research Asia*, 14(1), 285-305.
3. Agregán, R., Banga, S., Hassonun, A., Hano, C., Pateiro, M., Lorenzo, J.M., 2023. Green Technologies for Sustainable Food Production and Preservation: Supercritical Fluids. *Sustainable Food Science - A Comprehensive Approach*, 4.13, 239-253.
4. Ahmadi, A., Shadboorestan, A., 2016. Oxidative stress and cancer; the role of hesperidin, a citrus natural bioflavonoid, as a cancer chemoprotective agent. *Nutr Cancer* 68:29–39.
5. Ahmed, M. et al., 2016. Oxidation of lipids in foods. *Sarhad J. Agric.*, 32, 230-238.
6. Ahmed, S., Habiba, M., Hossain, M., et al., 2023. Retardation of oxidative rancidity in ghee adding orange peel powder at different storage temperature. *J Food Sci Technol* 60, 243–251.
7. Albuquerque, BR., Heleno, S., Oliveira, M., Barros, L., Ferreira, I., 2021. Phenolic compounds: Current industrial applications, limitations and future challenges. *Food & Function*, 12 (1), 14-29
8. Alvarez, E., 2002. Actividad biológica de los flavonoides (I). *Acción frente al cáncer. Offarm*, 22,130-140.
9. Ansar, S., et al., 2016. Amelioration of ferric nitrilotriacetate-induced hepatotoxicity in Wistar rats by diallylsulfide. *Hum. Exp. Toxicol.*, 35 (3), 259-266.
10. Ansar, S., Iqbal, M., 2015. Ameliorative effect of butylated hydroxyanisole against ferric nitrilotriacetate-induced hepatotoxicity and oxidative stress in rats. *Toxicol. Ind. Health*, 31, 967-973.
11. Antolovich, M., et al., 2002. Methods for testing antioxidant activity. *Analyst*, 127, 183-198.
12. AOCS. 1997. Oven storage test for accelerated aging of oils. Sampling and analysis of commercial fats and oils. *Official Methods and Recommended Practices of the AOCS*. 5a ed. AOCS Press, Champaign, IL. pp. 1-2.
13. Ash, M., Ash. I., 2004. Handbook of Preservatives. *Synapse Information Resources, Inc*, 311
14. Asha, A., Manjunatha, M., Rekha, R., et al., 2015. Antioxidant activities of orange peel extract in ghee (butter oil) stored at different storage temperatures. *J Food Sci Technol* 52, 8220–8227.
15. Azam, M., et al., 2020. Status, characterization, and potential utilization of municipal solid waste as renewable energy source: *Lahore case study in Pakistan. Environ. Int.*, 134, 105291.
16. Cao, H., et al. 2005. DFT Study on the Antioxidant Activity of Rosmarinic Acid. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 719(1–3), 177–183.

17. Bain, JM., 1958 Morphological, anatomical, and physiological changes in the developing fruit of the Valencia orange, *Citrus sinensis* (L) Osbeck. *Australian Journal of Botany*, 1, 1 - 23.
18. Bancuta, O., et al. 2016. Improvement of spectrophotometric method for determination of phenolic compounds by statistical investigations. *Romanian Journal of Physics*, 61(7-8), 1255-1264.
19. Barbieri, V., Henrique, L., 2023. Extraction by maceration, ultrasound, and pressurized liquid methods for the recovery of anthocyanins present in the peel of guabiju (*Myrcianthes pungens*): Maximizing the extraction of anthocyanins from the peel of guabiju. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*. 36, 101264.
20. Bayer, R., et al., 2009. A molecular phylogeny of the orange subfamily (Rutaceae: Aurantioideae) using nine cpDNA sequences. *Am. J. Bot.* 96, 668–685.
21. Berdahl, D., Nahas, R., Barren, J., 2010. 12-Synthetic and natural antioxidant additives in food stabilization: current applications and future research. *Oxidation in Foods and Beverages and Antioxidant Applications* 272-320
22. Berndahl, D., Nahas, R., Barren, J.. 2010. Synthetic and natural antioxidant additives in food stabilization: current applications and future research. *Oxidation in Foods and Beverages and Antioxidant Applications*, 12, 272-320.
23. Binkowska, I., 2020. Hesperidin: synthesis and characterization of bioflavonoid complex. *SN Appl. Sci.* 2, 445.
24. Blundell, R., Shah, M., Azzopardi, J., Iqbal, S., Ullah, M., Rasool, S., 2022. *Propyl gallate. Antioxidants Effects in Health*, 2021- 226.
25. Blundell, R., Shah, M.A., Azzopardi, J., Benmelouka, A., Alqarni, M., Khan, H., 2022. Ascorbyl palmitate. *Antioxidants Effects in Health*. 3.1, 179-188.
26. Boskou, D., 2015. Olive fruit, table olives, and olive oil bioactive constituents. *Olive and Olive Oil Bioactive Constituents*, 1–30.
27. Botterweck, A., Verhagen, H., Goldbohm, R.A., Kleinjans, J., 2000. Intake of butylated hydroxyanisole and butylated hydroxytoluene and stomach cancer risk: results from analyses in the Netherlands cohort study. *Food. Chem Toxicol.* 38, 599–605.
28. Bouaita, R., Derbal, K., Panico, A., Iasimone, F., Pontoni, L., Fabbricino, M., Pirozzi, F., 2022. Methane production from anaerobic co-digestion of orange peel waste and organic fraction of municipal solid waste in batch and semi-continuous reactors. *Biomass and Bioenergy*, 160, 106421.
29. Boulebd, H., et al. 2019. New Schiff bases derived from benzimidazole as efficient mercury-complexing agents in aqueous medium. *J Mol Struct* 1196:58–65.
30. Bown, D., 2002. The Royal Horticultural Society New Encyclopedia of Herbs & Their Uses, Great Britain, Dorling Kindersley, London, 448.
31. Bowsher, C., et al 2008. Plant Biochemistry. New York. USA. Garland Science. *Taylor & Francis Group, LLC*
32. Bustamante, M., et al., 2001. Plagas más importantes del cultivo de la naranja. Honduras. *EL ZAMORANO*.

33. Calabrò, P., Fazzino, F., Folino, A., Scibetta, S., Sidari, R., 2019. Improvement of semi-continuous anaerobic digestion of pre-treated orange peel waste by the combined use of zero valent iron and granular activated carbon. *Biomass Bioenergy*, 129, 105337.
34. Campuzano, R., González, S., 2016. Characteristics of the organic fraction of municipal solid waste and methane production: A review. *Waste Management*, 54, 3-12.
35. Carr, A., Mammucari, R., Foster, N., 2011. A review of subcritical water as a solvent and its utilisation for the processing of hydrophobic organic compounds. *Chem. Eng. J.* 172, 1-17.
36. Casquete, R., Castro, S.M., Martín, A., et al., 2015. Evaluation of the effect of high pressure on total phenolic content, antioxidant and antimicrobial activity of citrus peels. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 31, 37-44
37. Castro, M., Ruiz, J., García, L., 2013. Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering. *Elsevier*.
38. Chakroun, I., Bouraoui, Z., et al., 2023. Phytochemical constituents and potential applications of Thomson Navel orange (*Citrus x aurantium* var. *sinensis* L.) peel extracts: Antioxidant, antimicrobial and antiproliferative properties. *Industrial Crops and Products*, 206,
39. Chan, C., et al., 2017. An Energy-Based Approach to Scale Up Microwave-Assisted Extraction of Plant Bioactives. *Ingredients Extraction by Physicochemical Methods in Food*. 561-597.
40. Chavan, P Singh, A., Kaur, A., 2018. Recent progress in the utilization of industrial waste and by-products of citrus fruits: A review. *Journal of Food Process Engineering*, 41 (8), e12895
41. Chemat, F., Rombaut, N., Sicaire, A., Meullemiestre, A., Fabiano-Tixier, A.S., Abert-Vian M. 2017. Ultrasound assisted extraction of food and natural products. mechanisms, techniques, combinations, protocols and applications. a review. *Ultrason. Sonochem.*, 34, 540-560.
42. Cravotto, G., Cravotto, C., Veselov, V., 2021. Ultrasound- and Hydrodynamic-Cavitation Assisted Extraction in Food Processing. *Innovative Food Processing Technologies*, 1.22, 359-366.
43. Derby, A., Kumar, R., Soo, Y., 2016. Extraction of antioxidants and flavonoids from yuzu (*Citrus junos* Sieb ex Tanaka) peels: a response surface methodology study. *Journal of Food Measurement and Characterization*.11, 364–379.
44. Desai, D., 2014. Lipid Peroxidation. *Encyclopedia of Toxicology* (Third Edition), 89-93.
45. Dijkstra, A. 2016. Vegetable Oils: Composition and Analysis. *Encyclopedia of Food and Health*, 357-364.
46. Doha, H., et al., 2022. Biochemical and pharmacological prospects of *Citrus sinensis* peel. *Heliyon*, 8, e09979
47. Dorta, E., et al., 2011. Reutilization of Mango Byproducts: Study of the Effect of Extraction Solvent and Temperature on Their Antioxidant Properties. *Journal of Food Science*, 77, C80-C88.

48. Du, B., Shen, M., Pan, Z., Zhu, C., et al. 2022. Trace analysis of multiple synthetic phenolic antioxidants in foods by liquid chromatography–tandem mass spectrometry with complementary use of electrospray ionization and atmospheric pressure chemical ionization. *Food Chemistry*, 375, 131663.
49. Durazzo, A., Lucarini, M., Camilli, E., Marconi, S., Gabrielli, P., Lisciani, S., et al. 2018. GehriDietary lignans: Definition, description and research trends in databases development. *Molecules*, 23 (12), 3251.
50. Edirisinghe, L., Alwis, A., Prakash, S., Wijayasundara, M., Arosha N., 2023. A volume-based analysis method to determine the economic value of mixed industrial waste. *Cleaner Environmental Systems*, 11, 100142.
51. Erbay, Z., Icier, F., 2010. A Review of Thin Layer Drying of Foods: Theory, Modeling, and Experimental Results. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 50:5, 441-464.
52. EUROPEAN COMMISSION. (2020). Communication from the commission to the european parliament, the council, the european economic and social committee and the committee of the regions.
53. Ferreira, S., Silva, A., Nunes, F., 2018. Citrus reticulata Blanco peels as a source of antioxidant and anti-proliferative phenolic compounds. *Industrial Crops and Products*, 111, 141-148
54. Fideicomiso de Riesgo Compartido, 2017. Naranja, alimento poderoso en época de frío. [En línea] (Actualizado al 9 de enero de 2019).
55. Florian, F. 2024. Hard and soft electrons and holes. *Chem*, 10, 2724-2744.
56. Florian, TD., M. Villani, N., Aguedo, M., Jacquet, N., Thomas, H.G., Gerin, P., Magali, D., Richel, A., 2019. Chemical composition analysis and structural features of banana rachis lignin extracted by two organosolv methods. *Industrial Crops and Products*, 132, 269–274.
57. Frisch, M., et al. 2009. Gaussian 09 ;Gaussian Inc.: Wallingford, CT
58. Garau, C., Simal, S., et al., 2007. Effect of air-drying temperature on physico-chemical properties of dietary fibre and antioxidant capacity of orange (*Citrus aurantium* v. Canoneta) by-products. *Food Chemistry*. 104, 1014-1024.
59. Garg, A., et al., 2022. Food auto-oxidation: An overview. *Antioxidants Effects in Health*. 43-68.
60. Garg, A., Sharma, R., Dey, P., Kumar, A., 2022. Food auto-oxidation: An overview. *Antioxidants Effects in Health*, 1.3, 43-68.
61. Gehring, N., Dorneanu, B., Manrique, J., Ipanaqué, W., et al., 2020. Circular Economy in Banana Cultivation. *Computer Aided Chemical Engineering*, 48, 1567-1572.
62. Geng, L., et al., 2024. Iodine values, peroxide values and acid values of Bohai algae oil compared with other oils during the cooking. *Heliyon*, 9, e15088.
63. Gouvêa, F., Oliveira, V., Mariano, B.J., Takenaka, N.A., Gamallo, O.D., Ferreira, M.S., Saldanha, T., 2023. Natural antioxidants as strategy to minimize the presence of lipid oxidation products in canned fish: Research progress, current trends and future perspectives. *Food Research International*, 173, 113314.

64. Griffiths, H., 2016. Antioxidants: Characterization and Analysis. *Encyclopedia of Food and Health*, 221-226.
65. Gryn'ova G., Hodgson J., Coote, M., 2011. Revising the mechanism of polymer auto-oxidation. *Org. Biomol. Chem*, 9, 480-49. 10.1039/C0OB00596G
66. Guan, Y., Huang, G., Liu, L., Huang, C., Zhai, M., 2019. Ecological network analysis for an industrial solid waste metabolism. *Environ. Pollut.*, 244, 279-287
67. Gumus, C., Decker, E., 2021. Oxidation in Low Moisture Foods as a Function of Surface Lipids and Fat Content. *Foods*, 10, 4, 860. <https://www.mdpi.com/2304-8158/10/4/860>
68. Gunstone, F., 2013. Composition and Properties of Edible Oils. Edible Oil Processing discusses the components of natural fats, fatty acid composition, and physical properties of edible oils, 1-39
69. Guo, C., Shan, Y., Yang, Z., et al., 2020. Chemical composition, antioxidant, antibacterial, and tyrosinase inhibition activity of extracts from Newhall navel orange (*Citrus sinensis* Osbeck cv. Newhall) peel. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 100, 2664-2674.
70. Guo, C., Shan, Y., Yang, Z., Zhang, L., Ling, Wie., Liang, Y., Ouyang, Z., Zhong, B., Zhang J., 2020. Chemical composition, antioxidant, antibacterial, and tyrosinase inhibition activity of extracts from Newhall navel orange (*Citrus sinensis* Osbeck cv. Newhall) peel. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 100, 2664-2674.
71. Hakimi, M., Shamsudin, M., Pendyala, R., Aminah, S., Gunny, A., 2021. Co-anaerobic digestion of chicken manure and selected additives for biogas production. *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.*, 765.
72. Ham, J., Lim, W., You, S., Song, G., 2020. Butylated hydroxyanisole induces testicular dysfunction in mouse testis cells by dysregulating calcium homeostasis and stimulating endoplasmic reticulum stress. *Sci. Total Environ*, 702, 134775.
73. Haokip, S., Sheikh, K., Das, S., et al., 2023. Unraveling physicochemical profiles and bioactivities of citrus peel essential oils: a comprehensive review. *Eur Food Res Technol* 249, 2821–2834.
74. Herrero, M., Plaza, M., Cifuentes, A., Ibáñez, E., 2012. Extraction Techniques for the Determination of Phenolic Compounds in Food. *Comprehensive Sampling and Sample Preparation*, 159-180.
75. Hilp, M., 2002. Determination of iodine values according to Hanuš using 1,3-dibromo-5,5-dimethylhydantoin (DBH): Analytical methods of pharmacopeias with DBH: part 7. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 28, 81-86.
76. Huang, Y., He, J., Xu, Y., et al., 2023. Pangenome analysis provides insight into the evolution of the orange subfamily and a key gene for citric acid accumulation in citrus fruits. *Nat Genet* 55, 1964–1975.
77. Hwang, G., et al., 2015. Protective effect of butylated hydroxyanisole against hydrogen peroxide-induced apoptosis in primary cultured mouse hepatocytes. *J. Vet. Sci*, 16, 17-23.

78. Hynniewta, M., Malik, S., Rao, S., 2014. Genetic diversity and phylogenetic analysis of Citrus (L) from north-east India as revealed by meiosis, and molecular analysis of internal transcribed spacer region of rDNA. *Meta Gene*, 2:237-251.
79. Inoue, T., Tsubaki, S., Ogawa, K., Onishi, K., Azuma, J., 2010. Isolation of hesperidin from peels of thinned Citrus unshiu fruits by microwave-assisted extraction. *Food Chemistry*, 123, 542-547.
80. Irwin, JW., Hedges, N., 2004. Measuring lipid oxidation. *Understanding and Measuring the Shelf-Life of Food*, 13, 289-319.
81. Isiaka, A., Oberholster, P.J., Erasmus, M., 2023. From garbage to treasure: A review on biorefinery of organic solid wastes into valuable biobased products. *Bioresource Technology Reports*, 24, 101610.
82. Jacobsen, C., 2019. Oxidative Rancidity. *Encyclopedia of Food Chemistry*, 261- 269.
83. Kamal, G., Anwar, F., Hussain, A.I., Sarri, N., Ashraf, M., 2011. Yield and chemical composition of Citrus essential oils as affected by drying pretreatment of peels. *Food Res. J*, 18(4): 1275-1282.
84. Kaparaju, P., Rintala, J., 2006. Thermophilic Anaerobic Digestion of Industrial Orange Waste. *Environmental Technology*, 27:6, 623-633.
85. Kaza, S., Yao, L., Bhada-Tata, P., Van, F., 2018. What a Waste 2.0: A Global Snapshot of Solid Waste Management to 2050.
86. Kerroum, D., Mossaab, B., Hassen, M., 2011. Pilot Study of Biogas Production from Organic Solid Waste in Thermophilic Phase, 1, 93-96.
87. Khan, H., Akhtar, N., Ali, A., 2017. Assessment of combined ascorbyl palmitate (AP) and sodium ascorbyl phosphate (SAP) on facial skin sebum control in female healthy volunteers. *Drug Research*, 67, 52-58.
88. Khawand, T., Courtois, A., Valls, J., Richard, T., Krisa, S., 2018. A review of dietary stilbenes: Sources and bioavailability. *Phytochemistry Reviews*, 17 (5), 1007-1029.
89. Khawla, B., et al. 2021. Free radical scavenging activity and mechanisms of amidoalkyl-2-naphthol derivative: a joint experimental and theoretical study. *Chemical Papers*. 75:6651–6660.
90. Khoddami, A., Wilkes, M., Roberts T. 2013. Techniques for analysis of plant phenolic compounds. *Molecules*, 18, 2328-2375.
91. Kim, J., Ko, H., Jang, M., Han, S., Kim, H., Kim, S., 2023. Phytochemical content and antioxidant activity in eight citrus cultivars grown in Jeju Island according to harvest time. *International Journal of Food Properties*, 26:1, 14-23.
92. Kim, J., Ko, H., Jang, M., et al., 2023. Phytochemical content and antioxidant activity in eight citrus cultivars grown in Jeju Island according to harvest time. *International Journal of Food Properties*, 26:1, 14-23.
93. Kong, F., Singh, R., 2011. Advances in instrumental methods to determine food quality deterioration. *Food and Beverage Stability and Shelf Life*, 381-404.
94. Kruse, J., 2001. Citrus. *Mansfelds' Encyclopedia of Agricultural Crops; Hanelt, P*, 2, 1019.

95. Kumar, N., Goel, N., 2019. Phenolic acids: Natural versatile molecules with promising therapeutic applications. *Biotechnology Reports*, 24, E00370.
96. Kumar, Y., Tarafdar, A., Badgujar, P., 2021. Seaweed as a source of natural antioxidants: Therapeutic activity and food applications. *Journal of Food Quality*, 2021.
97. Kurup, S., Nair, S., Baby, S., 2018. Citrus peels prevent cancer. *Phytomedicine*, 50, 231-237.
98. Lai, C., Liang, Y., Zhang, L., et al., 2022. Variations of Bioactive Phytochemicals and Antioxidant Capacity of Navel Orange Peel in Response to Different Drying Methods. *Antioxidants*, 11, 8, 1543.
99. Leal, M., et al. 2010. Determination of Olive Oil Acidity. *Olives and Olive Oil in Health and Disease Prevention*, 59, 545-552.
100. Li, Y., Fabiano-Tixier, A., Tomao, V., Cravotto, G., Chemat F., 2013. Green ultrasound-assisted extraction of carotenoids with sunflower oil as an alternative solvent based on a bio-refinery concept. *Ultrason. Sonochem.*, 20, 12-18
101. Liu, Y., Guo, D., Dong, L., Xu, Y., Liu, J., 2016. Pollution status and environmental sound management (ESM) trends on typical general industrial solid waste. *Procedia Environmental Sciences*, 3, 615-620.
102. Long, X., Zeng, X., Yan, H., et al., 2019. Flavonoids composition and antioxidant potential assessment of extracts from Gannanzao Navel Orange (*Citrus sinensis* Osbeck Cv. Gannanzao) peel. *Formerly Natural Product Letters*, 35, 702-706.
103. Long, X., Zeng, X., Yan, H., Xu, M., Zeng, Q., Xu, C., Xu, Q., Liang, Y., Zhang, J., 2021. Flavonoids composition and antioxidant potential assessment of extracts from Gannanzao Navel Orange (*Citrus sinensis* Osbeck Cv. Gannanzao) peel. *Natural Product Research*, 35:4, 702-706.
104. López, C., et al. 2013. Evaluating the antioxidant capacity of natural products: A review on chemical and cellular-based assays. *Analytica Chimica Acta*, 763, 1-10.
105. Lourenço, S., Moldão-Martins, M., Alves, V., 2019. Antioxidants of natural plant origins: From sources to food industry applications. *Molecules*, 24 (22) 4132.
106. Luque, M.D., Castillo, L., 2016. Microwave-Assisted Extraction of Food Components. *Innovative Food Processing Technologies*, 1.49, 772-779.
107. Ma, Y., Ye, X., et al., 2008. Ultrasound-assisted extraction of hesperidin from Penggan (*Citrus reticulata*) peel. *Ultrasonics Sonochemistry*, 15, 227-232.
108. Mohajeri, A., et al. 2009. Theoretical Investigation on Antioxidant Activity of Vitamins and Phenolic Acids for Designing a Novel Antioxidant. *Journal of Molecular Structure*, 930(1–3), 15–20.
109. Mahmood, A., et al. 2013. Theoretical Investigation for the Designing of Novel Antioxidants. *Canadian Journal of Chemistry*, 91(2), 126–130.
110. Makahleh, A., Saad, B., Bari, M., 2015. Synthetic phenolics as antioxidants for food preservation. *Handbook of Antioxidants for Food Preservation*, 3, 51-78.

111. Malta, L.G., Liu, R., 2014. Analyses of Total Phenolics, Total Flavonoids, and Total Antioxidant Activities in Foods and Dietary Supplements. *Encyclopedia of Agriculture and Food Systems*. 305-314.
112. Manthey, J, Grohmann, K., 2001. Phenols in Citrus peel byproducts. Concentrations of hydroxycinnamates and polymethoxylated flavones in Citrus peel molasses. *J Agric Food Chem*, 49 (7), 3268–3273
113. Manu, M., et al., 2021. A review on nitrogen dynamics and mitigation strategies of food waste digestate composting. *Bioresour. Technol*, 334,125032.
114. Mariutti, L., Bragagnolo, N., 2017. Influence of salt on lipid oxidation in meat and seafood products: A review. *Food Research International*, 94, 90-100.
115. Martín, M., Siles, J., Chica, A., Martín, A., 2010. Biomethanization of orange peel waste. *Bioresour. Technol.*, 101 (23), 8993-8999.
116. Mehta, B., et al. 2015. Comparison of five analytical methods for the determination of peroxide value in oxidized ghee. *Food Chemistry*, 185, 449-453.
117. Meier, B., Gomez, J., Kirichenko, O., Thompson J., 2007. Mechanistic basis for inflammation and tumor promotion in lungs of 2, 6-di-tert-butyl-4-methylphenol-treated mice: Electrophilic metabolites alkylate and inactivate antioxidant enzymes. *Chemical Research in Toxicology*, 20 (2), 199-207
118. Mohsin, A., Hammad M., Zaman W., Mohsin, M., et al., 2022. Advances in sustainable approaches utilizing orange peel waste to produce highly value-added bioproducts. *Critical Reviews in Biotechnology*, 42:8, 1284-1303.
119. Monteiro, W., Conrado, L., et al., 2023. Thermal stability of total phenolic compounds and antioxidant activities of jaboticaba peel: Effect of solvents and extraction methods. *Journal of the Indian Chemical Society*, 100, 100995.
120. Moore, G., 2001. Oranges and lemons: clues to the taxonomy of Citrus from molecular markers. *Trends in Genetics*, 17, 536-540.
121. Morton, C., Telmer, C., 2014. New subfamily classification for the Rutaceae. *Ann. Mo. Bot. Gard.* 99, 620–641.
122. Moufakkir, C., et al. 2023. Preserving soybean oil for the frying of breaded butterfly shrimp using natural rosemary antioxidant. *Int. J. Food Sci.*
123. Mozuraityte, R., et al., 2016. Oxidation of Food Components. *Encyclopedia of Food and Health*, 186-190.
124. Muhammad, S., Shahid, I., Asif, M., Raheel, A., 2016. Theoretical Investigation for Exploring the.
125. Murty, et al., 2002. Hydrolysis of oils by using immobilized lipase enzyme: A review, *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 7, 57-66
126. Antioxidant Potential of Chlorogenic Acid: A Density Functional Theory Study. *International Journal of Food Properties*, 19:4, 745-751.

127. N. Mahato., K. Sharma., M. Sinha., MH C., 2018. Citrus waste derived nutra-/pharmaceuticals for health benefits: Current trends and future perspectives. *Journal of Functional Foods*, 40, 307-316
128. Ngamkhae, N., Monthakantirat, O., et al., 2022. Optimization of extraction method for Kleeb Bua Daeng formula and comparison between ultrasound-assisted and microwave-assisted extraction. *Journal of Applied Research on Medicinal and Aromatic Plants*, 28, 100369.
129. Nooshkam, M., Varidi, M., Bashash, M., 2019. The Maillard reaction products as food-born antioxidant and antibrowning agents in model and real food systems. *Food Chemistry*. 275. 644-660.
130. O'Brien, N.M., O'Connor, T.P. 2022. Encyclopedia of Dairy Sciences. Third Edition. *Academic, Irlada. Press.*
131. Oliveira, V., Ferreira, F., Cople, M., et al., 2018. Use of natural antioxidants in the inhibition of cholesterol oxidation: A review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 17 (6),1465-1483.
132. Panche, A., Diwan, A., Chandra, S., 2016. Flavonoids: An overview. *Journal of Nutritional Science*, 5.
133. Park, S., J.Y. L., Lim, W., You, S., Song, G., 2019. Butylated hydroxyanisole exerts neurotoxic effects by promoting cytosolic calcium accumulation and endoplasmic reticulum stress in astrocytes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 67 (34), 9618-9629
134. Pereira, C., Meireles, M., 2010. Supercritical fluid extraction of bioactive compounds: fundamentals, applications and economic perspectives. *Food Bioprocess Technol.*, 3 (3), 340-372
135. Pinela, J., Prieto, M., Carvalho, A., Barreiro, M., Oliveira, M., et al. 2016. Microwave-assisted extraction of phenolic acids and flavonoids and production of antioxidant ingredients from tomato: a nutraceutical-oriented optimization study. *Sep. Purif. Technol.*, 164, 114-124.
136. Povilaitis, D., Šulniūtė, V., Venskutonis, P., Kraujalienė V., 2014. Antioxidant properties of wheat and rye bran extracts obtained by pressurized liquid extraction with different solvents *J. Cereal. Sci.*, 62, 117-123.
137. Rajabi, M., Amiri, S., Rezazadeh-Bari, M., 2023. Optimization of hesperidin extraction using hot methanol method assisted with ultrasound waves from the peel wastes of bitter orange (*Citrus aurantium*) and Persian orange (*Citrus reticulata*). *Food Measure* 17, 5582–5593.
138. Rojas, S., Cruz, M., Nazario, R., et al., 2022. Use of Banana Waste as a Source for Bioelectricity Generation. *Processes*, 10, 942.
139. Roohbakhsh, A., Parhiz, H., Soltani, F., Rezaee, R., Iranshahi, M., 2015. Molecular mechanisms behind the biological effects of hesperidin and 3 hesperetin for the prevention of cancer and cardiovascular disease. *Life Sci* 124:64–74
140. Roselló-Soto, E., Barba, F., Lorenzo, J., Munekata, P., Gómez, B., Moltó, J., 2019. Phenolic profile of oils obtained from “horchata” by-products assisted by supercritical-CO₂ and its relationship with antioxidant and lipid oxidation parameters: triple TOF-LC-MS-MS characterization. *Food Chem.*, 274, 865-871.

141. Sadasivam, K., Kumaresan, R. 2011. Antioxidant behavior of mearnsetin and myricetin favonoid compounds—a DFT study. *Spectrochim act part a mol biomol spectrosc*, 79 (1): 282 - 293.
142. SAGARPA, 2016. Cítricos, limón, naranja y toronjas Mexicanos. [En línea] (Actualizado en 2016) Disponible en: https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/257073/Potencial-C_tricos-parte_uno.pdf.
143. Satari, B., Karimi, K., 2018. Citrus processing wastes: Environmental impacts, recent advances, and future perspectives in total valorization. *Resources, Conservation and Recycling*, 129, 153-167.
144. Selahvarzi, A., Ramezan, Y., et al., 2022. Optimization of ultrasonic-assisted extraction of phenolic compounds from pomegranate and orange peels and their antioxidant activity in a functional drink. *Food Bioscience*. 49, 101918.
145. Selahvarzi, A., Ramezan, Y., et al., 2022. Optimization of ultrasonic-assisted extraction of phenolic compounds from pomegranate and orange peels and their antioxidant activity in a functional drink. *Food Bioscience*, 49, 101918.
146. SEMARNAT. (2020). Diagnóstico básico para la gestión integral de los residuos.
147. Seminara, S., Bennici, S., Guardo, M. D., Caruso, M., Gentile, A., Malfa, S., Distefano, G., (2023). Sweet orange: Evolution, characterization, varieties, and breeding perspectives. *Agriculture*, 13(2), 264.
148. SENASICA. (2020). Análisis de impacto económico ante un posible establecimiento y dispersión del Cancro de los cítricos en México en áreas comerciales.
149. Sharma, K., Kumar, V., Kaur, J., Tanwar, B., Goyal, A., Sharma, R et al., 2021. Health effects, sources, utilization and safety of tannins: A critical review. *Toxin Reviews*, 40 (4), 432-444.
150. Sherwin., et al., 1989. Antioxidants. *Food Additives, Marcel Dekker*, pp. 139-193
151. Shetty, S., et al., 2016. Antimicrobial effects of Citrus sinensis peel extracts against dental caries bacteria: An in vitro study. *Journal of Clinical and Experimental Dentistry*, 8 (1), e71
152. Sim, W., 2019. Fruit Pigment Changes During Ripening. *Encyclopedia of Food Chemistry*, 117-123.
153. Sinbad, O., Folorunsho, A., Olabisi, O., Ayoola, O., Temitope, E., 2019. Vitamins as antioxidants. *Journal of Food Science and Nutrition Research*, 2 (3), 214-235.
154. Singh, B., Jatinder, P., Amritpal, K. Narpinder, S., 2020. Phenolic composition, antioxidant potential and health benefits of citrus peel. *Food Research International*, 132,109114.
155. Singh, B., Pal Singh, J., Kaur A., Singh, N., 2020. Phenolic composition, antioxidant potential and health benefits of citrus peel. *Food Research International*, 132, 109114.
156. Singh, B., Singh, JP., Kaur, A., Singh, N., 2020. Phenolic composition, antioxidant potential and health benefits of citrus peel. *Food Research International*, 132, 109114
157. Singh, J., Kaur, A., Singh, N., Nim, L., Shevkani, K., Kaur, H., Arora, D., 2016. In vitro antioxidant and antimicrobial properties of jambolan (*Syzygium cumini*) fruit polyphenols. *LWT-Food Science and Technology*, 65, 1025-1030.

158. Singleton, V., Orthofer, R., Lamuela-Raventó, R., Lester, P., 1999. Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin–Ciocalteu reagent. *Methods in Enzymology, Academic Press*, 152–178.
159. Singleton, V., Rossi J., 1965. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic–phosphotungstic acid reagents. *American Journal of Enology and Viticulture*, 16, 144- 158.
160. Sridharan, B., Mehra, Y., Ganesh, R., Viswanathan. P., 2016. Regulation of urinary crystal inhibiting proteins and inflammatory genes by lemon peel extract and formulated citrus bioflavonoids on ethylene glycol induced urolithic rats. *Food and Chemical Toxicology*, 94, 75-84.
161. Sun, Z., Tang, Z., Yang, X., Liu, Q., Liang, Y., Fiedler, H., Zhang, J., Zhou, Q., Jiang, G., 2020. Perturbation of 3-tert-butyl-4-hydroxyanisole in adipogenesis of male mice with normal and high fat diets. *Sci. Total Environ.*, 703, 135608.
162. Sun, Z., Yang, X., Liu, Q., et al., 2019. Butylated hydroxyanisole isomers induce distinct adipogenesis in 3T3-L1 cells. *Journal of Hazardous Materials*, 379, 120794.
163. Swain, T., Hillis, W., 1959. The phenolic constituents of *Prunus domestica*. The quantitative analysis of phenolic constituents. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 10, 27-38.
164. Swingle, W., Reece, P. 1967. In *The Citrus Industry, History, World Distribution, Botany, and Varieties*, Vol. 1 (eds Reuther, W. et al.) 190–143 (Univ. of California Press, 1967).
165. Szadzińska, J., Łechtańska, J., et al., 2017. The effect of high power airborne ultrasound and microwaves on convective drying effectiveness and quality of green pepper. *Ultrasonics Sonochemistry*, 34, 531-539.
166. Taghavi, H., Salami, M., Mohammadian, M., et al., 2021. Mechanical, physical, and bio-functional properties of biopolymer films based on gelatin as affected by enriching with orange peel powder. *Polym. Bull.* 78, 4387–4402.
167. Talekar, S., Ekanayake, K., Holland, B., Barrow, C., 2023. Food waste biorefinery towards circular economy in Australia. *Bioresource Technology*, 388, 129761.
168. Tang, Y., Huang, C., 2022. Disposal of Urban Wastes. *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences*.
169. Tarapoulouzi. M., et al. 2022. Recent advances in analytical methods for the detection of olive oil oxidation status during storage along with Chemometrics. *Authenticity and fraud studies. Biomolecules*, 12 (9) 1180.
170. Tarmizi, A., Kuntom, A. 2022. The occurrence of 3-monochloropropane-1,2-diol esters and glycidyl esters in vegetable oils during frying. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 62 (12) 3403-3419.
171. Teigiserova, D., Hamelin, L., Thomsen. M., 2020. Towards transparent valorization of food surplus waste and loss: clarifying definitions food waste hierarchy and role in the circular economy. *Sci. Total Environ.*, 706, 136033.
172. Tena, N., et al. 2019. Storage and Preservation of Fats and Oils. *Encyclopedia of Food Security and Sustainability*, 2, 605-618.

173. Tengku, M, et al., 2019. Thermal Analysis for Lipid Decomposition by DSC and TGA. *Encyclopedia of Food Chemistry*, 345-352.
174. Terol, J., Tadeo, F., et al., 2021. Transcriptomics of Fruit Ripening in Citrus. *Comprehensive Foodomics*, 1.42, 602-613.
175. Trisha, A., et al., 2017. AgroCycle – developing a circular economy in agriculture. *Energy Procedia*, 123, 76-80.
176. Trouillas, P., et al. 2006. A DFT study of the reactivity of OH groups in quercetin and taxifolin antioxidants: the specificity of the 3-OH site. *Food Chem* 97(4):679–688.
177. Varma, V., Bebbler, D., 2019. Climate change impacts on banana yields around the world. *Nature Climate Change*, 9 , 752–757.
178. Villanueva, D., Ibáñez, E., Reglero, G., Turner, C., Fornari, T., Rodriguez, I., 2015. High catechins/low caffeine powder from green tea leaves by pressurized liquid extraction and supercritical antisolvent precipitation. *Separ. Purif. Technol.*, 148, 49-56.
179. Volk, G., Gmitter Jr, F., Krueger, R., (2023). Conserving citrus diversity: From Vavilov's early explorations to genebanks around the world. *Plants*, 12(4), 814.
180. Waluyo., Kharisma, D., 2023. Circular economy and food waste problems in Indonesia: Lessons from the policies of leading Countries. *Cogent Social Sciences*, 9(1).
181. Wang, D., Xiao, H., Lyu, X., et al., 2023. Lipid oxidation in food science and nutritional health: A comprehensive review, 8,1, 35-44.
182. Wang, Q., Wang, Y., Yuan, L., Zou, T., et al., 2022. Utilization of low-cost watermelon rind for efficient removal of Cd(II) from aqueous solutions: Adsorption performance and mechanism elucidation. *Chemical Engineering Journal Advances*, 12, 100393.
183. Wedamulla, N., Fan, M., Choi, Y., 2022. Citrus peel as a renewable bioresource: Transforming waste to food additives. *Journal of Functional Foods*, 95, 105163.
184. Wianowska, D., Gil, M., 2019. Critical approach to PLE technique application in the analysis of secondary metabolites in plants. *TrAc Trends Anal. Chem*, 114, 314-325.
185. Wiktor, A., Lammerskitten, A., et al., 2021. Drying Processes Assisted by PEF for Plant-Based Materials. *Innovative Food Processing Technologies*, 271- 280.
186. Wojtek, T., et al. 2022. Bond dissociation energies of X–H bonds in proteins. *RSC Advances*. 12, 34557-34564.
187. Yao, L, Jiang, Y, Shi, J., Tomas-Barber, F., Datta, N., Singanusong, R., Chen, S., 2004. Flavonoids in food and their health benefits. *Plant Foods Hum Nutr* 59:113–122.
188. Ying, L., et al. 2020. Thermal degradation in edible oils by surface enhanced Raman spectroscopy calibrated with iodine values. *Vibrational Spectroscopy*, 106, 103018.
189. Yu, I., Wu, Y., Liu, D., Chen, Z., Li, J., Chen, H., Feng, W., 2021. The kinetic behavior of antioxidant activity and the stability of aqueous and organic polyphenol extracts from navel orange peel. *Food Science and Technology*, 42, e90621.
190. Zahoor, I., Ahmad, T., Ahmad, S., 2023. Effect of microwave assisted convective drying on physical properties, bioactive compounds, antioxidant potential and storage stability of red bell pepper. *Food Chemistry Advances*, 3, 100440.

191. Zhang, J.; et al. 2011. Density Functional Study on the Bioactivity of Ellagic Acid, Its Derivatives and Metabolite. *Computational and Theoretical Chemistry*, 963(1), 148–153
192. Zhang, J., Zhang, J., Shan, Y., et al., 2022. Effect of harvest time on the chemical composition and antioxidant capacity of Gannan navel orange (*Citrus sinensis* L. Osbeck 'Newhall') juice. *Journal of Integrative Agriculture*, 21, 261-272.
193. Zhang, N., et al. 2021. Analytical methods for determining the peroxide value of edible oils: A mini-review. *Food Chemistry*, 358, 129834.
194. Zhang, Z., et al. 2008. Ultrasound-assisted extraction of oil from flaxseed. *Separation and Purification Technology*, 62, 192-198.
195. Zhou, B., Sun, C., Yi, H., 2017. Solid waste disposal in Chinese cities: an evaluation of local performance. *Sustainability*, 9 (12), 2234.
196. Zhu, Z., Guan, Q., Koubaa, M., Barba, F., Roohinejad, S., Cravotto, G., Yang, X., Li, S., He J. 2017. HPLC-DAD-ESI-MS2 analytical profile of extracts obtained from purple sweet potato after green ultrasound-assisted extraction. *Food Chem.*, 215, 391-400.
197. Zygler, Słomińska, M., Namieśnik, J., 2012. Comprehensive Sampling and Sample Preparation. *Elsevier*.