

Efecto del grado de madurez del fruto (cáscara) de mandarina (*Citrus reticulata*) sobre el contenido de compuestos fenólicos: análisis cuantitativo, aproximación experimental y factibilidad económica

Luisa Ximena Romero Bayona

Trabajo de grado para optar el de Químico Ambiental

Director

Martha Cervantes Díaz Química, M.Sc.

Co directores

Amner Muñoz Acevedo, Químico, M.Sc. Ph. D.

Eileen Xiomara Guerra Carpintero Qca. Amb, Mag. Ciencias y Tecnol. Amb.

Universidad Santo Tomás, Bucaramanga

División de Ingenierías y Arquitectura

Facultad de Química Ambiental

2022

Contenido

| | Pág. |
|--|------|
| Introducción | 12 |
| 1. Efecto del grado de madurez del fruto (cáscara) de mandarina (<i>Citrus reticulata</i>) sobre el contenido fenólicos: análisis cuantitativo, aproximación experimental y factibilidad económica. | 15 |
| 1.1 Planteamiento del problema | 15 |
| 1.2 Justificación..... | 16 |
| 1.3 Objetivos | 17 |
| 1.3.1 Objetivo general | 17 |
| 1.3.2 Objetivos específicos | 17 |
| 2. Marco referencial | 18 |
| 2.1 Marco conceptual | 18 |
| 2.1.1 Residuos agroindustriales..... | 18 |
| 2.1.2 Cítricos y su morfología | 19 |
| 2.1.3 Compuestos fenólicos..... | 21 |
| 2.1.4 Métodos de extracción..... | 24 |
| 2.1.5 Pruebas colorimétricas..... | 25 |
| 2.1.6 Cuantimetría | 26 |
| 3. Marco de antecedentes | 27 |
| 4. Diseño metodológico | 31 |
| 4.1.1 <i>Recolección y preparación del material vegetal</i> | 31 |
| 4.1.2 <i>Determinación del porcentaje de humedad del material vegetal</i> | 32 |

| | |
|---|----|
| 4.1.3 <i>Extracción asistida por ultrasonido</i> | 33 |
| 4.2 Determinación del contenido de polifenoles y flavonoides totales | 34 |
| 4.2.1 Pruebas colorimétricas | 34 |
| 4.2.2 Cuantificación de polifenoles y flavonoides totales | 34 |
| 4.2.2.1 Cuantificación de polifenoles totales | 34 |
| 4.2.2.2 Cuantificación de flavonoides totales | 35 |
| 4.3 Análisis cuantitativo | 36 |
| 4.4 Análisis de reportes de mercado | 37 |
| 5. Resultados y análisis | 38 |
| 5.2 Determinación del porcentaje de humedad relativa del material vegetal | 38 |
| 5.2 Obtención de los extractos de cáscaras de mandarina | 38 |
| 5.3 Ensayos colorimétricos | 39 |
| 5.4 Determinación del contenido de compuestos fenólicos y flavonoides de los extractos etanólicos de cáscara de mandarina | 40 |
| 5.4.1 Polifenoles totales | 40 |
| 5.4.2 Determinación de flavonoides totales | 42 |
| 5.5 Análisis cuantitativo | 44 |
| 5.6 Factibilidad económica | 54 |
| 5.6.1 Aceites esenciales | 55 |
| 5.6.1.1 Visión general de los aceites esenciales | 55 |
| 5.6.1.2 <i>Producción de aceites esenciales</i> | 56 |
| 5.6.1.3 Barreras de mercado | 60 |
| 5.6.2 Compuestos flavonoides | 61 |

| | |
|--|----|
| 5.6.2.1 Visión general de los compuestos flavonoides. | 61 |
| 5.6.2.2 Mercado global de los flavonoides. | 62 |
| 5.6.2.3 Barreras del mercado. | 63 |
| 6. Conclusiones..... | 63 |

Lista de tablas

| | Pág. |
|--|------|
| Tabla 1. <i>Ventajas y desventajas de los métodos de extracción de aceites esenciales y extractos naturales</i> | 24 |
| Tabla 2. <i>Indicadores cuantitativos para artículos y patentes</i> | 37 |
| Tabla 4. <i>Porcentaje (%) de rendimiento de los extractos obtenidos mediante la extracción asistida por ultrasonido considerando el grado de madurez de las cáscaras de mandarina y el solvente de extracción</i> | 39 |
| Tabla 4. <i>Sectores económicos representativos de los aceites esenciales y sus usos más comunes</i> | 55 |
| Tabla 5. <i>Exportaciones de aceites por continentes</i> | 57 |
| Tabla 6. <i>Mercado global de flavonoides</i> | 62 |

Lista de figuras

| | |
|---|----|
| Figura 1. <i>Sección transversal de una fruta cítrica</i> (Guarnizo Suárez, 2016) | 20 |
| Figura 2. <i>Producción de cítricos en Santander para los años 2007 al 2016</i> | 21 |
| Figura 3. <i>Esqueleto básico de una molécula de flavonoide</i> | 22 |
| Figura 4. <i>Principales flavonoides de la mandarina</i> | 23 |
| Figura 5. <i>Reacción de Shinoda</i> | 25 |
| Figura 6. <i>Reacción de un tanino con FeCl₃</i> | 25 |
| Figura 7. <i>Representación gráfica de la metodología empleada en la investigación Obtención de los extractos etanólicos</i> | 31 |
| Figura 8. <i>Tratamiento físico-térmico de las cáscaras de mandarina</i> | 32 |
| Figura 9. <i>Equipo de ultrasonido empleado para la extracción</i> | 33 |
| Figura 10. <i>Esquema metodológico del ejercicio de ciencimetría para identificar tendencias de investigación para el aprovechamiento de residuos de cítricos</i> | 36 |
| Figura 11. <i>Porcentaje de humedad relativa presente en la cáscara de mandarina</i> | 38 |
| Figura 12. Resultados pruebas colorimétricas de Shinoda y de taninos de los extractos etanólicos | 40 |
| Figura 13. <i>Curva de calibración del ácido gálico</i> | 41 |
| Figura 14. <i>Relación del estado de madurez de cáscaras de mandarina y la proporción de solvente etanol/agua en la cuantificación de polifenoles totales</i> | 41 |
| Figura 15. <i>Curva de calibración quercetina</i> | 42 |
| Figura 16. <i>Relación del estado de madurez de cáscaras de mandarina y la proporción de solvente etanol/agua en la cuantificación de flavonoides totales</i> | 43 |

| | |
|---|----|
| Figura 17. <i>Distribución de artículos por año relacionados con el aprovechamiento de los subproductos de los cítricos</i> | 45 |
| Figura 18. <i>Revistas científicas de divulgación de nuevo conocimiento relacionado con el aprovechamiento de los subproductos de los cítricos</i> | 46 |
| Figura 19. <i>Distribución por países a nivel mundial de la producción científica relacionada con el aprovechamiento de los subproductos de los cítricos</i> | 47 |
| Figura 20. <i>Distribución por países latinoamericanos de la producción científica relacionada con el aprovechamiento de los subproductos de los cítricos</i> | 47 |
| Figura 21. <i>Áreas de conocimiento en las cuales se orienta la investigación relacionada con el aprovechamiento de los subproductos de los cítricos</i> | 48 |
| Figura 22. <i>Áreas de conocimiento en las cuales se orienta la investigación relacionada con el aprovechamiento de los subproductos de los cítricos</i> | 48 |
| Figura 23. <i>Especies de cítricos más estudiadas a nivel mundial</i> | 49 |
| Figura 24. <i>Compuestos de interés obtenidos de las diferentes especies de cítricos más estudiados</i> | 50 |
| Figura 25. <i>Otros compuestos de interés obtenidos de los cítricos</i> | 50 |
| Figura 26. <i>Relación entre los métodos de extracción y los compuestos de interés obtenidos de los cítricos</i> | 51 |
| Figura 27. <i>Actividades biológicas de los cítricos y sus compuestos de interés más estudiadas</i> ... | 52 |
| Figura 28. <i>Relación de los compuestos aislados de los cítricos frente a microorganismos</i> | 53 |
| Figura 29. <i>Relación del interés de investigación de los países a nivel internacional por grupo de compuestos aislados de los cítricos</i> | 54 |

| | |
|---|----|
| Figura 30. <i>Relación del interés de investigación de los países a nivel latinoamericano por grupo de compuestos aislados de los cítricos.</i> | 54 |
| Figura 31. <i>Comercialización de aceites esenciales</i> | 56 |
| Figura 32. <i>Principales países exportadores de aceites esenciales año 2006</i> | 57 |
| Figura 33. <i>Principales países exportadores de aceites esenciales año 2007</i> | 58 |
| Figura 34. <i>Principales países exportadores de aceites esenciales año 2008</i> | 58 |
| Figura 35. <i>Países de América Latina exportadores de aceites esenciales para el año 2014</i> | 59 |
| Figura 36. <i>Exportaciones e importaciones de aceites esenciales en Colombia</i> | 60 |
| Figura 37. <i>Mercado global de flavonoides 2017</i> | 61 |

Resumen

El impacto ambiental ocasionado por la generación de residuos agroindustriales a partir de cítricos ha generado un aumento de investigaciones para proponer el aprovechamiento que se le pueda dar a las cáscaras y/o bagazos de estos, los cuales presentan altos contenidos de compuestos fenólicos y terpenos. Estos compuestos están asociados a una gran variedad de propiedades biológicas como actividad antimicrobiana, actividad antioxidante, antiinflamatoria, antimutagénica, entre otras. El objetivo de este trabajo fue realizar una aproximación experimental, la cual permitió establecer la relación entre el grado de madurez del fruto (cáscara) de mandarina (*Citrus reticulata*) y el contenido de compuestos fenólicos y flavonoides totales, mediante extracción con solvente asistida por ultrasonido. Para la determinación de la presencia de estos compuestos se realizaron ensayos colorímetros y determinación de polifenoles totales mediante el ensayo de Folin Ciocalteu y flavonoides por el ensayo de $AlCl_3$. Se evaluó también el efecto del solvente y mezclas proporcionales de agua/etanol. El mayor contenido de polifenoles fue de 50,0 mg AG/g extracto, en las muestras en estado de madurez pintona, con una relación de mezcla de 70/30 etanol/agua. En cuanto a los flavonoides totales se obtuvo una concentración de 9,7 mg quercetina/g extracto, presentes en cáscaras verdes y con una relación de mezcla de 70/30 etanol/agua. Adicionalmente, se desarrolló un análisis cuantitativo, empleando bases de datos especializadas y el programa de minería de texto (*Vantagepoint*, versión académica 12.0) para identificar los productos de valor agregado y el potencial económico que pueden generarse del aprovechamiento de los residuos agroindustriales de cítricos.

Palabras Clave: Citrus, *Citrus reticulata*, fenoles totales, flavonoides totales, cuantificación, Ultrasonido.

Abstract

The environmental impact caused by the generation of agro-industrial residues from citrus fruits has generated an increase in research to propose the uses that can be given to the peels and/or bagasse, which have high contents of phenolic compounds and terpenes. These compounds are associated with a wide variety of biological properties such as antimicrobial activity, antioxidant, anti-inflammatory, antimutagenic activity, among others. The objective of this work was to carry out an experimental approach, which allowed establishing the relationship between the degree of maturity of the fruit (peel) of mandarin (*Citrus reticulata*) and the content of phenolic compounds and total flavonoids, by means of ultrasound-assisted solvent extraction. To determine the presence of these compounds, colorimetric assays and determination of total polyphenols by the Folin Ciocalteu assay and flavonoids by the $AlCl_3$ assay were performed. The effect of the solvent and proportional mixtures of water/ethanol were also evaluated. The highest content of polyphenols was 50.0 mg AG/g extract, in the samples in a state of pintonna maturity, with a mixing ratio of 70/30 ethanol/water. Regarding total flavonoids, a concentration of 9.7 mg quercetin/g extract was obtained, present in green peels and with a mixing ratio of 70/30 ethanol/water. Additionally, a scientometric analysis was developed, using specialized databases and the text mining program (Vantagepoint, academic version 12.0) to identify value-added products and the economic potential that can be generated from the use of citrus agro-industrial residues.

Key Words: Citrus, *Citrus reticulata*, total phenols, total flavonoids, scientometrics, Ultrasound.

Glosario

Economía circular: Tiene como objetivo generar prosperidad económica, proteger el medioambiente y prevenir la contaminación, facilitando así el desarrollo sostenible ((Prieto Sandoval, Jaca, & Ormazabal, 2017).

Composites: Consisten en dos o más materiales con diferentes propiedades que son unidos entre sí para fortalecerse (Jawaid, Thariq, & Naheed, 2019).

Nutraceuticos: Los nutraceuticos son productos provenientes de alimentos cuyas características nutricionales y funcionales proporcionan beneficios contribuyendo a mejorar la salud y por tanto reducir el riesgo de padecer enfermedades; pueden ir acompañados por otros componentes activos o nutrientes exógenos como vitaminas, minerales, antioxidantes ácidos grasos, etc. ((Ramos Becerra & Udeo Tagua, 2019)

Enfermedades: Alteración más o menos grave de la salud (Real Academia Española, s.f., definición 1).

Compuestos bioactivos: Se considera componente bioactivo de un alimento, a aquel que aporta un beneficio a la salud más allá de los considerados como nutrición básica. Estos componentes se encuentran en general en pequeñas cantidades en productos de origen vegetal y en alimentos ricos en lípidos (Chalé, Ancona, & Campos, 2014).

Cienciometría: La cienciaometría o bibliometría consiste en el análisis cuantitativo de la producción científica (en especial los artículos científicos), para investigar el desarrollo, estructura, dinámica, tendencias y relaciones de la practica científica (Michán & Muñoz-Velasco, 2013).

Introducción

A nivel mundial existe una creciente preocupación sobre el manejo de residuos orgánicos, principalmente en la industria alimentaria, por lo cual se está fomentando la búsqueda de prácticas más sostenibles y la adopción de la economía circular. En las practicas agroindustriales se están adaptando bioprocesos más sostenibles, en el aprovechamiento de residuos con un alto valor agregado, y de un alto interés a nivel farmacéutico y alimentario (Franco Arnedo, Buelvas Puello, Miranda Lasprilla, Martínez Correa, & Parada-Alfonso, 2020).

Por sus valores nutricionales y beneficios a la salud, debido a los metabolitos secundarios presentes en los cítricos, son las frutas más consumidas a nivel mundiales. En la industria alimenticia, los cítricos se utilizan principalmente para la producción de jugos frescos o bebidas a base de estos, por lo cual, al año son descartados alrededor de 20 millones de toneladas de cáscaras y semillas (Melo-Camacho, Bermúdez-Loaiza, & Estrada- Álvarez, 2017); esto desencadena gran cantidad de residuos que pueden ser una problemática ambiental si no se realiza una disposición final adecuada (Vargas Corredor & Pérez Pérez, 2018).

El procesamiento de los subproductos a partir de los cítricos (jaleas, mermeladas, jugos, entre otros) genera gran cantidad de cáscaras, las cuales son generalmente descartadas como desechos, pero cabe resaltar que éstas son potencialmente ricas en fibra y compuestos fenólicos, siendo estas una materia prima abundante para la obtención de coproductos de alto valor agregado como flavonoides, fenoles, aceites esenciales, entre otros. Si las cáscaras son aprovechadas se crea una práctica amigable con el medio ambiente, lo que da lugar a una plataforma eficiente y económica (Rafiq et al., 2016).

Estos residuos de las cáscaras de cítricos contienen el mayor contenido de flavonoides y polifenoles a comparación de las otras frutas y se consideran coproductos de alto valor. De estas

cáscaras se pueden obtener extractos y se ha reportado que estos contienen grandes cantidades de flavonoides como la hesperidina, la naringina entre otros; estos son seguros y poseen múltiples funciones que son de gran importancia para la salud (R. Huang et al., 2020). Además el interés en los flavonoides y polifenoles se ha incrementado por su alta capacidad antioxidante, ya que tienen un gran potencial en la prevención y/o tratamiento de diversas enfermedades en las cuales el estrés oxidativo tiene un alto impacto en la fisiopatología de la enfermedad (Oviedo-Solís, Cornejo-Manzo, Murillo-Ortiz, Guzmán-Barrón, & Ramírez-Emiliano, 2018).

El análisis del contenido de compuestos fenólicos y flavonoides totales se usa para establecer la concentración de algunos micronutrientes, que son sustancias químicas consideradas metabolitos secundarios presentes en los residuos, los cuales pueden complementar la alimentación y mejorar la salud del ser humano, además permite establecer su posible aprovechamiento en la industria, alimenticia, cosmética y farmacéutica (Rojas, Flórez, & López, 2018). En la industria de alimentos y bebidas se consumen grandes cantidades de antioxidantes sintéticos los cuales podrían reemplazarse por extractos naturales, disminuyendo así el riesgo de ingerir compuestos tóxicos que pueden ser perjudiciales a largo plazo; estos compuestos naturales gracias a sus altos contenidos de flavanonas podrían ser una solución viable por su demanda y su alto valor económico (Franco Arnedo et al., 2020).

La cienciometría puede considerarse como el estudio de los aspectos cuantitativos de la ciencia y la tecnología visto como un proceso de comunicación. Algunos de los temas principales incluyen formas de medir la calidad y el impacto de la investigación, comprender los procesos de citas, mapear campos científicos y el uso de indicadores en la política y la gestión de la investigación.

Teniendo en cuenta la alta producción y disponibilidad de las cáscaras como residuos, se tiene una materia prima económica y accesible para la obtención de compuestos de valor agregado con un alto valor económico en las diferentes industrias; impulsando dentro del departamento de Santander el aprovechamiento de estos residuos, especialmente las isoflavonas que presentan potencial actividad biológica antimicrobiana frente a especies resistentes a antibióticos y contra infecciones, como también la reconocida actividad antioxidante de la mayoría de los flavonoides y compuestos polifenólicos.

1. Efecto del grado de madurez del fruto (cáscara) de mandarina (*Citrus reticulata*) sobre el contenido fenólicos: análisis cuantitativo, aproximación experimental y factibilidad económica.

1.1 Planteamiento del problema

A nivel mundial existe una creciente preocupación sobre el manejo de residuos, en especial su aprovechamiento, ya que los desechos y subproductos que son generados en distintos sectores industriales, agrícolas y domésticos pueden ser aprovechados para la generación de nuevos productos de alto interés comercial. Lamentablemente el conocimiento que existe sobre el aprovechamiento de los desechos generados a nivel agroindustrial es muy reducido, por lo que actualmente las investigaciones están siendo enfocadas en la identificación y recuperación de sustancias presentes en las cáscaras de frutas especialmente cítricos y bagazos entre otros, ya que estas sustancias son de alto interés a nivel farmacéutico y alimentario (Londoño, 2010).

La producción de frutas a nivel mundial está compuesta mayoritariamente por cítricos, cada año se generan más de 100 millones de toneladas de los cítricos producidos al 34% se utiliza para la fabricación de jugos, lo que equivale a grandes cantidades de residuos. Estos residuos están compuestos principalmente por las cáscaras, las cuales contienen compuestos que han demostrado tener una alta actividad antiinflamatoria, antioxidante y anticancerígena por ser bioactivos como la fibra, los limonoides, los flavonoides y los ácidos fenólicos (Whitman, Kurowska, Manthey, & Daugherty, 2005).

Los flavonoides son compuestos polifenólicos, tienen un esqueleto básico de 15 carbonos que componen dos anillos de bencenos los cuales están unidos por una cadena lineal de 3 carbonos. Los cítricos poseen dos clases de flavonoides llamadas flavanonas y flavonas. La hesperidina y la

naringenina son las flavanonas más frecuentes, estas se localizan en las cáscaras y en los tejidos del fruto. La tangeretina y el nobiletin son dos flavonas polimetoxiladas (PMF), presentes en mayor cantidad en las cáscaras de los frutos (Y. S. Huang & Ho, 2010)

Al aprovechar las cáscaras de cítricos para la obtención de flavonoides de alto interés comercial, se generará una posible fuente económica, aprovechando que Colombia ocupa el puesto 29 como productor mundial de cítricos. En el país el área sembrada por cítricos corresponde al 31% del área frutal, el área sembrada por naranjas equivale al 71%, el 15% equivale a mandarina, el 12% a lima ácida y el 2% a toronja (Londoño, 2010).

1.2 Justificación

El procesamiento de los subproductos de cítricos crea una fuente potencialmente rica en fibra y compuestos fenólicos gracias a las grandes cantidades de cáscaras que son producidas. Estos residuos generalmente son descartados como desechos en el medio ambiente, pero se les puede dar un valor agregado por su bajo costo y fácil acceso, al contener una alta cantidad de bioactivos que son útiles en la producción de nuevos nutraceuticos además de ser una práctica amigable con el medio ambiente, una plataforma eficiente y económica (Rafiq et al., 2018).

Es tan prometedora la obtención de compuestos de los residuos de cítricos que en el estado de la Florida (EUA) se creó el Laboratorio de Investigación en Cítricos y Productos Subtropicales, con el fin de extraer productos para el uso en salud humana y en alimentos de alta importancia (Londoño, 2010).

Al aumentar la demanda de estos productos, aumentan las ciencias de calidad por lo que se han establecido normas e instaurado guías como la Guía 467 de la Farmacopea Norteamericana (USP), donde exige los análisis de trazas de más de 57 solventes usados en los procesos de

extracción convencional. En consecuencia, han surgido alternativas de extracción limpia, como, por ejemplo, la extracción asistida por ultrasonido (EUA), la extracción acelerada con microondas (EAM) y la extracción con fluidos supercríticos (EFS) (Londoño, 2010).

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo general

Establecer el efecto del grado de madurez del fruto de mandarina (cáscara) sobre el contenido de compuestos fenólicos: Análisis cuantitativo, aproximación experimental y factibilidad económica.

1.3.2 Objetivos específicos

- Recolección y adecuación del material vegetal (cáscaras de mandarina), y obtener extractos etanólicos del fruto de mandarina (cáscaras) mediante extracción por ultrasonido, considerando el efecto de solvente (mezclas agua – etanol).
- Evaluar la influencia del grado de madurez del fruto de mandarina (cáscaras) sobre el contenido de compuestos fenólicos mediante la determinación del contenido de polifenoles y flavonoides totales, aplicando los métodos Folin Ciocalteu y $AlCl_3$.
- Identificar los productos de valor agregado y el potencial económico que pueden generarse del aprovechamiento de los residuos agroindustriales de cítricos, empleando consulta de bases de datos especializadas y análisis cuantitativo con *software* especializado de minería de texto (VantagePoint, versión académica 12.0).

2. Marco referencial

2.1 Marco conceptual

2.1.1 Residuos agroindustriales

El 6.2% del PIB (Producto Interno Bruto) de Colombia lo genera el sector agroindustrial y se divide en subsectores como el forestal, el acuícola, el hortofrutícola, el cacaoero, el lácteo, el cárnico, el de chocolatería y confitería, el de biocombustible, el de producción de caña de azúcar y alimentos, entre otros.

Un problema recurrente del sector agroindustrial de Colombia es la inadecuada disposición de los residuos, en primer lugar, por falta de conocimiento sobre los métodos apropiados para la preparación y caracterización de sustancias de valor agregado. Esta falta de conocimiento ocasiona alteraciones en diferentes medios abióticos, bióticos y socioeconómicos que podrían generar pérdidas económicas a las empresas (Vargas Corredor & Pérez Pérez, 2018).

Los residuos agroindustriales pueden ser aprovechados en diferentes procesos que incluyen elaboración de nuevos productos, agregación de valor a productos originales y recuperación de condiciones ambientales alteradas, estos procesos se podrían agrupar en las siguientes categorías: aprovechamiento en la producción de alimentos para animales, recuperación de medios abióticos contaminados (remoción de colorantes, metales pesados e hidrocarburos), obtención de bioenergéticos como bioetanol, biodiesel, biogás y biomasa energética, procesos de compostaje y elaboración de productos de interés como los composites, estibas y ladrillos, entre otros (Vargas Corredor & Pérez Pérez, 2018).

2.1.2 Cítricos y su morfología

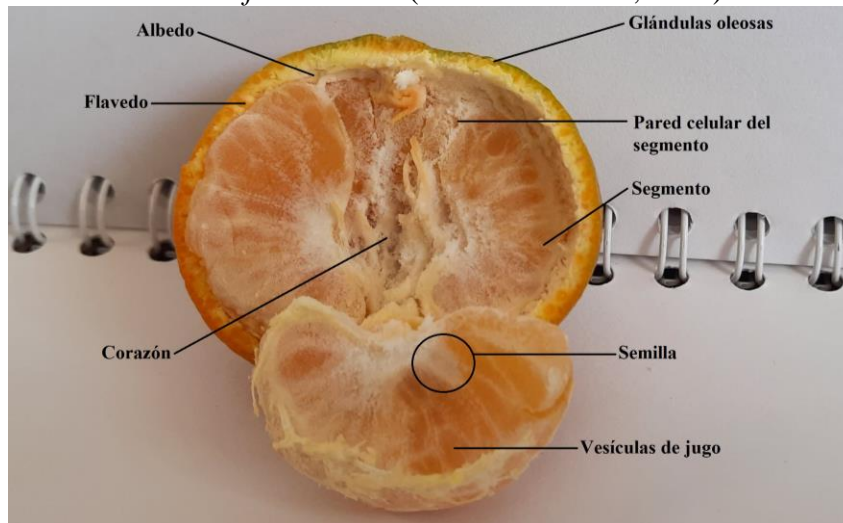
Debido a las características geográficas de Colombia, es favorable el desarrollo de actividades agroindustriales, como los cítricos que son el segundo cultivo frutal más grande en el país después del banano. La cadena del cítrico está formada en su fase primaria por cultivos como naranjas, limas, limones, mandarinas, toronjas; en su fase industrial por zumos, pulpas, jaleas, mermeladas, aceites esenciales y pallets para alimentación animal. Al finalizar dichos procesos industriales se generan grandes volúmenes de residuos orgánicos, estos residuos son generalmente desechados en vertederos sin ningún tipo de pretratamiento y de esta manera se desperdician posibles materias primas para la elaboración y obtención de nuevos productos, ya que las cáscaras de los cítricos son ricas en pectina, celulosa y hemicelulosa y pueden usarse como un sustrato de fermentación. Por otro lado numerosas investigaciones han comprobado las diferentes aplicaciones para estos residuos de cítricos, como la producción de pectina, flavonoides, fibra y alimentos para animales (Urrea, 2019).

Los cítricos están conformados por tres partes morfológicas:

- Epicarpio: Es la porción externa de las cascaras, también llamada flavedo, aquí se encuentran los carotenoides, las glándulas oleosas que contienen los aceites esenciales característicos de cada cítrico (Sandoval Leyva & Romero Guido, 2017).
- Mesocarpio: Se localiza debajo del epicarpio, se le conoce también como albedo. Es una capa esponjosa de color blanca que varía de espesor en cada cítrico y consiste en dos largas células ricas en sustancias pécticas y hemicelulosas, que cubre completamente al endocarpio, el cual es la porción comestible de los cítricos (Sandoval Leyva & Romero Guido, 2017).

- Endocarpio: Es la parte comestible de las frutas cítricas, compuesta por muchos segmentos, en los cuales se encuentra las vesículas de jugo (Sandoval Leyva & Romero Guido, 2017).

Figura 1. Sección transversal de una fruta cítrica (Guarnizo Suárez, 2016)



Los componentes químicos de los cítricos son: agua, azúcares reductores, sacarosa, ácidos, sustancias nitrogenadas, lípidos. También poseen vitaminas como C, B6, tiamina, riboflavina, biotina, niacina; macronutrientes como: magnesio, calcio, zinc, carotenos; contienen flavonoides como flavanonas polimetoxiladas y flavanonas glicosídicas y también contienen pectinas (Sandoval Leyva & Romero Guido, 2017).

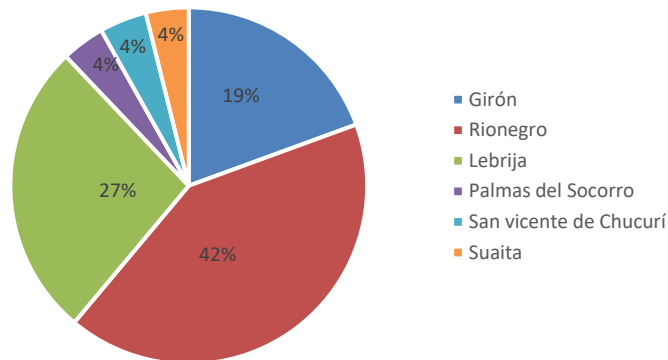
A nivel mundial son procesados apropiadamente 31,2 millones de toneladas de cítricos (Costanzo et al., 2020). Alrededor de dos tercios de los cítricos son producidos por Brasil. China, India, México, España y EE. UU. La naranja dulce predomina la lista, seguido de la mandarina pomelo, lima y limón (Satari & Karimi, 2018).

Colombia ocupa el puesto 17 como productor mundial de cítricos; en el país el área sembrada por naranjas equivale al 47%, el 27% equivale a mandarina, el 26% a limón (Forestales,

2019). Colombia tiene una producción de cítricos de alrededor de 1 206 856 toneladas, cuyas principales áreas de producción se ubican en Meta, Valle del Cauca, Quindío, Caldas y Magdalena (ICA, 2018). En Santander la producción de cítricos en el año 2019 fue de 303 678 toneladas (Forestales, 2019).

En la Figura 2, se muestran los municipios con mayor producción de cítricos dentro del departamento Santander para los años comprendidos de 2007 al 2016.

Figura 2. Producción de cítricos en Santander para los años 2007 al 2016



Tomado de área sembrada y área cosechada del cultivo de producción y rendimiento del cultivo de cítricos 2007-2016 (MINAGRICULTURA, 2016).

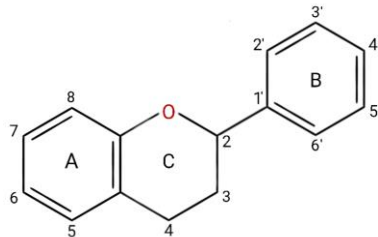
2.1.3 Compuestos fenólicos

Los compuestos fenólicos más comunes hallados en las frutas y verduras son los flavonoides, ya que juegan un rol importante, el cual es la protección contra las especies reactivas de oxígeno (ROS) producidas durante el proceso de fotosíntesis (Šimunková, Valko, Bučinský, & Malček, 2020), además del sabor, color u síntesis de enzimas y vitaminas. Debido a sus actividades farmacológicas de amplio espectro y variados efectos biológicos, como antioxidantes, antitumorales, antitrombóticos, antifúngicos, mejoran la inmunidad y alergias, entre otros. Se

pueden incorporar a la dieta humana por su alto valor dietéticos y su actividad biológica, además son componentes principales de los medicamentos (Yu et al., 2021).

La estructura química de los flavonoides consta de dos anillos aromáticos (anillos A y B) unidos por una cadena de 3 carbonos que forman un anillo heterocíclico oxigenado (anillo C). El anillo C puede presentar diferentes adiciones de grupos funcionales, lo que permite la clasificación en 6 grupos: flavonoides, flavonas, flavonoles, flavononas, antocianinas e isoflavona, dentro de cada grupo de estos compuestos presentan un patrón diferente de hidroxilación y metilación de los anillos A y B (de Araújo, de Paulo Farias, Neri-Numa, & Pastore, 2020). En la Figura 3 se muestra el esqueleto básico de una molécula de flavonoide. La presencia de grupos funcionales hidroxilo en los flavonoides es crucial ya sea por su capacidad de captación de radicales libre o su capacidad quelante de iones metálicos activos redox (Šimunková et al., 2020). Los cítricos poseen dos clases de flavonoides y flavonas (Zevallos, 2018).

Figura 3. Esqueleto básico de una molécula de flavonoide

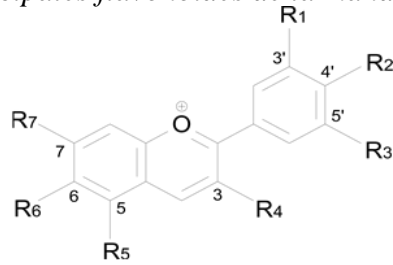


Fuente: (Martinez Florez et al. 2002)

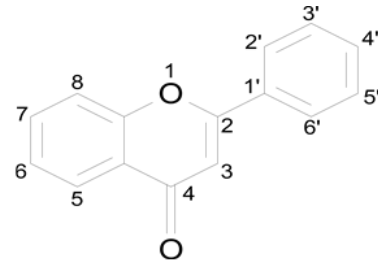
Los extractos vegetales son soluciones de principios activos que se han extraído de una matriz, para lo cual se emplea un disolvente (alcohol, agua, mezcla de estos y otro disolvente selectivo) y un proceso de extracción adecuado (Sailema Ortiz, 2019).

Los principales flavonoides de la mandarina son: antocianinas, flavones, flavonoles o flavanonas. Las flavanonas glicosídicas más comunes en las frutas cítricas son: hesperidina, naringina, neohesperidina, narirutin, nobiletin.

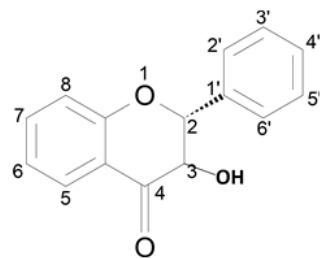
Figura 4. Principales flavonoides de la mandarina



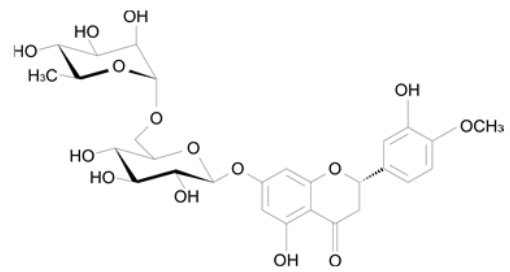
Antocianinas



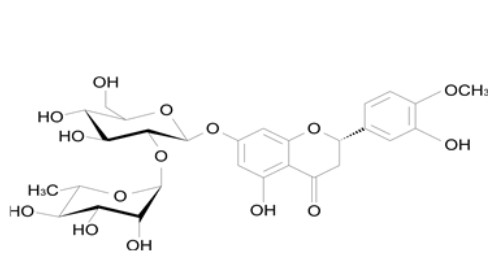
Flavones



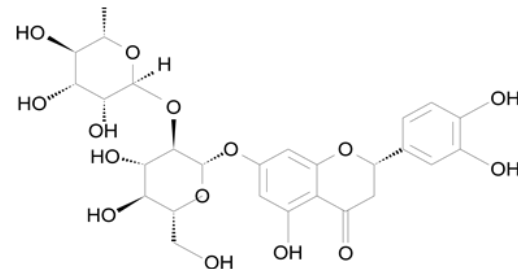
Flavonoles



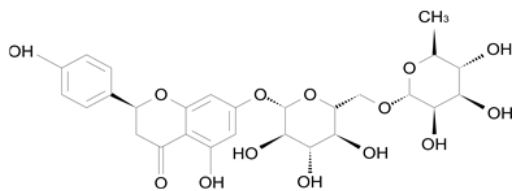
Hesperidina



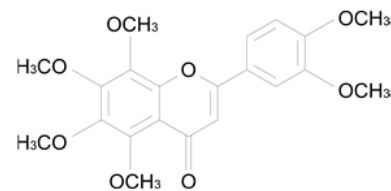
Neohesperidina



Naringina



Narirutin



Nobiletin

2.1.4 Métodos de extracción

En el proceso de extracción de los metabolitos secundarios de biomasa vegetal se pueden usar diferentes métodos de extracción a saber, en la Tabla 1 se muestran algunos de estos.

Tabla 1. Ventajas y desventajas de los métodos de extracción de aceites esenciales y extractos naturales

| Método de extracción | Ventajas | Desventajas |
|--|--|--|
| Extracción con soxhlet | <ul style="list-style-type: none"> - Método simple - La muestra está en repetido contacto con porciones de disolvente caliente lo cual favorece la solubilidad de los analitos. - No es necesaria la filtración después de la extracción. | <ul style="list-style-type: none"> - Es necesario gran cantidad de disolvente orgánico. - El tiempo de extracción está entre 6-24 h. - La descomposición térmica de los analitos termolábiles, ya que la temperatura del disolvente orgánico está próxima a su punto de ebullición. - Es necesaria una etapa final de evaporación del disolvente para la concentración de los analitos |
| Extracción por prensado | <ul style="list-style-type: none"> - Tecnología conocida hace años | <ul style="list-style-type: none"> - El aceite al salir del prensado contiene muchas impurezas que deben ser eliminados. - La mezcla detritos-agua-aceite se debe centrifugar y el aceite esencial recuperado se coloca en nevera para solidificar gomas y ceras de la superficie. - Ácidos grasos, pigmentos y ceras también pueden ser extraídos junto con el aceite esencial. - Alta inversión inicial. |
| Extracción asistida por microondas (EAM) | <ul style="list-style-type: none"> - Buen rendimiento de extracción. - El tamaño de muestra puede ser variado. - No se necesita deshidratar o procesar la muestra. - Se logra altas temperaturas y presiones. - Menor consumo de energía. | <ul style="list-style-type: none"> - Depende de la matriz y limita los disolventes que se pueden utilizar. - El extracto queda en contacto con la muestra al acabar la extracción y necesita una posterior filtración o separación. - Poca selectividad en la extracción. |
| Extracción asistida por ultrasonido (EAU) | <ul style="list-style-type: none"> - Fácil de implementar. - Moderado uso de disolventes. - Se emplean cortos periodos para la extracción. | <ul style="list-style-type: none"> - Paso de filtración requerido. - Posible degradación de analitos a altas frecuencias. - Puede haber pérdida de analitos muy volátiles. |
| Extracción con fluidos supercríticos | <ul style="list-style-type: none"> - Alto rendimiento. - Ecológicamente limpio. - Fácil retiro y recuperación de solvente. - Bajas temperaturas de extracción. | <ul style="list-style-type: none"> - Se deben optimizar muchos parámetros. |

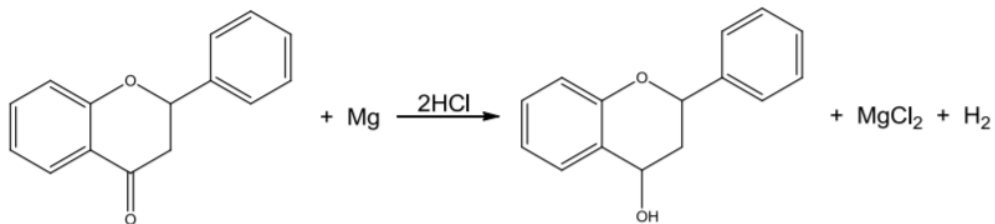
| Métodos de extracción | Ventajas | Desventajas |
|-----------------------|---|--|
| | <ul style="list-style-type: none"> - No se altera químicamente el aceite. - Cambiando parámetros operacionales se puede cambiar la composición del aceite extraído. | <ul style="list-style-type: none"> - Las altas presiones dificultan la adición continua de sólidos al extracto. - Los costos de operación son elevados, se necesita de una inversión inicial alta. |

Tomado de "Recent Approaches in the Extraction of Citrus Metabolites" por, Fakhru Nisa, 2019 y "Technical and economic evaluation of the project to obtain essential oils" por Véliz Jaime, 2019.

2.1.5 Pruebas colorimétricas

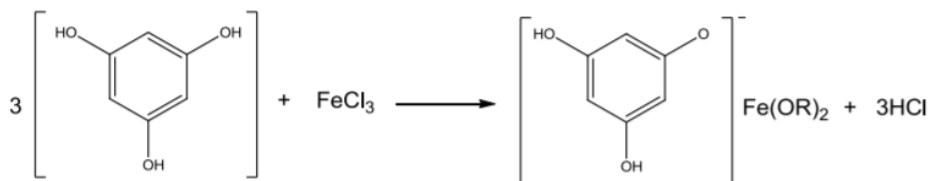
La prueba para polifenoles: La prueba de Shinoda es utilizada para determinar la presencia de flavonoides, consiste en colocar en un tubo de ensayo la muestra a analizar y a esta se le agrega un pedazo de cinta de magnesio y unas gotas de ácido clorhídrico concentrado, ocasionando una variación de color que depende de la estructura que determina sus grupos fenólicos y por la fluorescencia frente a la luz UV (Delgado Zambrano, 2020).

Figura 5. *Reacción de Shinoda*



La prueba de cloruro férrico es utilizada para determinar la presencia de taninos, consiste en agregar a la muestra gota a gota dicha solución ocasionando precipitación de la sustancia debido a la ruptura del enlace y la unión del grupo fenóxido al hierro (Delgado Zambrano, 2020).

Figura 6. *Reacción de un tanino con FeCl₃*



2.1.6 Cienciometría

Los procesos agroindustriales generan considerables volúmenes de desechos sólidos, que se caracterizan por su alto poder contaminante a causa de su alto contenido de humedad o azúcares fermentables. Actualmente los métodos utilizados para el tratamiento y reciclaje de los residuos no siempre pueden ser aplicados a los residuos generados por la agricultura y procesamiento industrial de productos agrícolas, a causa de su heterogeneidad, dispersión en espacio y tiempo y por el alto contenido de humedad (Serrat Díaz, Ussemame Mussagy, Camacho Pozo, Méndez Hernández, & Bermúdez, 2016). Por ello en los últimos años han aumentado las investigaciones enfocadas en el aprovechamiento de residuos por su alta disponibilidad, bajo costo, y necesidad de reducir el impacto ambiental causado. Estas investigaciones se han enfocado a desarrollar nuevas tecnologías que utilicen los residuos o subproductos producidos para la producción de nuevas materias o sustancias con valor agregado (Peñaranda, Montenegro, & Giraldo, 2018).

El análisis cienciométrico es una de varias posibilidades para cuantificar rendimientos académicos y medir la investigación científica usando datos disponibles en las diferentes bases de datos científicas. El mapeo cienciométrico permite la visualización rápida y fácil de los indicadores presentados como grupos y redes, además esta técnica suministra una descripción general de las instituciones, grupos de investigación, países, impacto de revistas y tendencias de las investigaciones (Jiménez-Castro, Buller, Sganzerla, & Forster-Carneiro, 2020).

Una de las formas de evitar y tratar el exceso de información disponible es el uso de la cienciometría, que como subdisciplina de la cienciometría estudia los aspectos cuantitativos de la producción, disseminación y uso de la información registrada, a cuyo efecto desarrolla modelos y medidas matemáticas que, a su vez, sirven para hacer pronósticos y tomar decisiones en torno a dichos procesos (Gaviria Cuevas, 2019).

3. Marco de antecedentes

El autor Lenin Efraín en el año 2019 realizó un estudio comparativo de polifenoles totales y actividad antioxidante de la cáscara de chirimoya (*Annona cherimola* mill) y guanábana (*Annona muricata*), utilizó el método de Folin-Ciocalteu para polifenoles totales y DPPH para actividad antioxidante. Los resultados que obtuvo de polifenoles totales fueron, en cascara de chirimoya 0,96% y en cáscara de guanábana 0,43%, los resultados para la actividad antioxidante, en cáscara de chirimota fue de 52,41 mg/100g y en cáscara de guanábana 258,52 mg/100g. Pudo concluir que la *Annona cherimola* mill es la fruta cuya cáscara presentó mejor actividad antioxidante (Hermenejido A, 2019).

En el 2019 se llevó a cabo una investigación para determinar el contenido de polifenoles y flavonoides en el pseudofruto de marañón rojo y amarillo en tres estados de madurez (fisiológica, comercial y sobre madurez), se realizó la caracterización fisicoquímica y la evaluación del efecto del grado de madurez en el contenido de los compuestos fenólicos, el contenido de polifenoles y flavonoides totales se determinó por espectrofotometría UV-Vis. Los análisis fisicoquímicos se ejecutaron de acuerdo con las metodologías de la AOAC. El método estadístico aplicado fue un diseño completamente al azar (DCA) con un arreglo factorial AxB y un nivel de significancia (insertar icono) de 0,05 siendo el pseudofruto amarillo el que presentó mayor contenido de polifenoles totales (1337,67 mg EAG/100g pulpa fresca) y flavonoides totales (1018 mg EQ/100 g pulpa fresca). Se midió el coeficiente de correlación (R^2) del contenido de polifenoles y flavonoides totales, según el estado de madurez y el tipo de pseudo fruto, obteniéndose 87% y 93% de efectividad respectivamente. Los resultados demuestran la influencia que tiene el estado de madurez de los pseudo frutos de marañón en las características fisicoquímicas, en el contenido de

polifenoles y flavonoides totales, convirtiéndola en una fuente potencial de antioxidantes (Flores Palomino, 2019).

Esther Gómez y colabores en el año 2019, estudiaron un método que combina la extracción sólido-líquido a base de solución acuosa etanólica, CLC-DAD y quimiometría, para extraer u cuantificar polifenoles de cáscaras de cítricos. Los antioxidantes *trans*-ferúlicos u p-cumáricos se encontraron en cantidades menores ($<1,4 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) en todos los extractos de cáscara. El flavonoide narangin también se identificó en todas las muestras, mientras que el flavonol de rutina se determinó en el rango de concentración de $3,3 - 4,7 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. El polifenol más abundante en los extractos obtenidos de todas las muestras de cítricos evaluadas de la flavanona hesperidina ($280 - 673 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) (Gómez Mejía, Rosales Conrado, León González, & Madrid, 2019).

En el año 2019 Gonzabay Cuadrado y Lindao Barata realizaron un estudio para determinar los polifenoles totales presentes en el extracto metanólico de la cáscara de sandía (*Citrullus lanatus*) variedad Charleston Grey, y se determinó su actividad antioxidante. Se utilizó el ensayo Folin-Ciocalteu para los polifenoles totales y la actividad antioxidante fue analizada utilizando el método de DPPH (2,2-difenil-1-picrilhidrazilo). Los resultados de este estudio mostraron que la cáscara de la fruta *C. lanatus* variedad Charleston Grey contiene una concentración promedio polifenoles totales de $21,118 \text{ mg EAG/g}$ y en su actividad antioxidante se obtuvo una capacidad de captación de radicales libres (%DPPH) promedio de $92,12\%$ (Cuadrado, Gonzabay & Lindao Bararata, 2019).

En el año 2019 Florencio y colaboradores realizaron una investigación de evaluación científica y tecnológica del desarrollo de la harina de cáscara de maracuyá mediante indicadores cuantitativos, para ello utilizaron la base de datos *Web of Science* y la búsqueda de patente. La búsqueda se realizó en diferentes bases de datos USPTO, WIPO, EPO e INPI, los años analizados

fueron entre 2007 y 2019. El análisis bibliométrico abordó secciones clave centradas en artículos y solicitudes de patentes, autores e inventores, áreas de interés relevantes, instituciones y países. El análisis de citas y el análisis de redes sociales también se utilizaron como indicadores complementarios. Se utilizaron las palabras clave: harina, maracuyá y *Passiflora edulis*. La base de datos brasileña tuvo el mayor número de patentes relacionados con la harina de cáscara de maracuyá entre los años 2003 y 2016. 212 investigadores escribieron 42 artículos centrándose en la harina de cáscara de maracuyá entre los años analizados ya mencionados. Según lo encontrado, la producción tecnológica no sigue el ritmo del desarrollo científico, sin comunicación entre los campos, aunque con factores convergentes (país de patente / país de publicación; IPC u campo de publicación) (Florêncio, Gomes, Abud, & de Oliveira Júnior, 2020).

Castro Jiménez y colaboradores, en el año 2019, realizaron una investigación bibliométrica de la producción de bioenergía a partir de residuos industriales de naranja, el periodo de tiempo analizado fue de 1984 al 2019 utilizando la base de datos de *Web of Science*, realizaron una búsqueda sistemática para identificar los estudios sobre cáscaras de naranja utilizada para la producción de bioenergía, especialmente biogás, con el fin de determinar las tendencias asociadas con ese tema. Analizaron diversas áreas de investigación, organización, artículos de primera cita, autores y países para evaluar la red internación y las principales áreas de investigación sobre el tema. Escogieron un total de 161 documentos (trabajos de investigaciones y revisión), se destacaron dos grupos principales de literatura, relacionados con la autoría de los artículos más citados y las redes de colaboración de autoría, respectivamente. Los datos indicaron que los países con más publicaciones son España, China y EE. UU., u las revistas con mayores factores de impacto relacionados con las evaluaciones ambientales fueron las responsables de un mayor número de publicaciones (Jiménez-Castro et al., 2020).

En el año 2018 Ordoñez – Gómez y colaboradores cuantificaron los polifenoles totales y evaluaron la capacidad antioxidante de las cáscaras y hojas de 12 variedades de cítricos, las cuales se obtuvieron de diferentes zonas de la provincia de Leoncio Prado en la región Huánaco. La actividad antioxidante se evaluó frente al radical DPPH y ABTS⁺. De los resultados que obtuvieron el mayor contenido de polifenoles en hojas fue para mandarina común y mandarina cleopatra $2,86 \pm 0,04$ y $2,92 \pm 0,04$ mg AGE/100 g muestra. El mayor contenido de polifenoles en cáscara fue para la mandarina común y toronja con $3,22 \pm 0,05$ y $3,08 \pm 0,03$ mg AGE/100 g muestra. Y la mayor capacidad para secuestrar radicales DPPH fue en mandarina común cleopatra y rio oro frente al radical ABTS⁺ fueron limón Tahití, mandarina cleopatra, naranja valencia, tangelo y toronja; en hojas fue en tangelo y mandarina cleopatra (Ordoñez Gómez, Reátegui Díaz, & Villanueva Tiburcio, 2018).

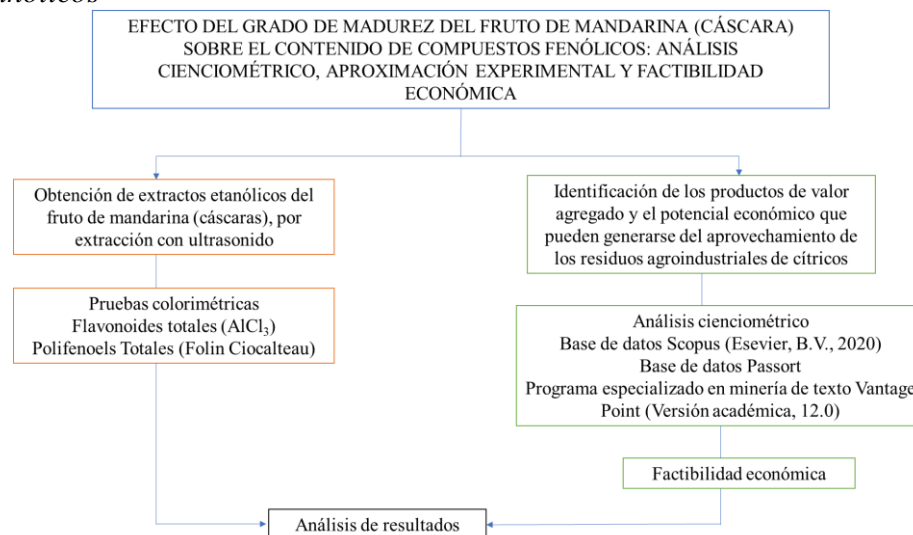
En el 2016 Safdar Muhammad y colaboradores extrajeron polifenoles de la cáscara kinnow (*Citrus reticulata* L.) en donde se usaron técnicas de maceración y extracción asistida por ultrasonido (EUA). El rendimiento más alto se obtuvo usando como solvente etanol una concentración del 80%. La EAU fue la técnica más eficiente al cuantificar la cantidad de polifenoles. Los polifenoles máximos los extrajeron con metanol al 80% (32,48 mg de ácido gálico / g extracto) mediante EAU, mientras que los fenoles mínimos (8,64 mg AG/g extracto) se obtuvieron con acetato de etilo al 80% con maceración. Los extractos metanólicos al 80% mostraron la mayor actividad antioxidante ($27,67 \pm 1,11$ mM / 100 g para FRAP) y la mayor actividad de eliminación, $72,83 \pm 0,65\%$ y $64,80 \pm 0,91\%$ para DPPH y ensayos de radicales aniónicos superóxidos, respectivamente. Se registraron fuertes correlaciones entre polifenoles totales y actividad antioxidante. Once compuestos fenólicos, incluidos cinco ácidos fenólicos y seis flavonoides, fueron identificados y cuantificados mediante cromatografía líquida de alta

resolución. El ácido ferúlico y la hesperidina fueron los compuestos más abundantes, mientras que el ácido cafeico fue el compuesto fenólico menos abundante en los extractos de cáscaras de kinnow (Safdar et al., 2017).

4. Diseño metodológico

A continuación, se presenta el esquema de trabajo que se desarrolló en este proyecto y seguidamente se hará una descripción de los pasos a seguir.

Figura 7. Representación gráfica de la metodología empleada en la investigación *Obtención de los extractos etanólicos*



4.1.1 Recolección y preparación del material vegetal

Para el desarrollo de este trabajo, se adquirieron las cáscaras de mandarina, en centro abastos Bucaramanga.

Para la selección del material vegetal se escogieron las cáscaras y se separaron del fruto dependiendo de su grado de madurez (maduras, pintonas y verdes); fueron lavadas con el fin de eliminar rastros de suciedad o presencia de algún organismo vivo en ellas, posteriormente fueron puestas a secar por un tiempo de 24h a una temperatura de 60 °C en estufa (*ThermoScientific*).

Secas las cáscaras, fueron trituradas en licuadora (*Comercial laboratory Blender*), esto para disminuir el tamaño de la partícula y así facilitar la extracción de los metabolitos de interés. Por último, se realizó reflujo por medio del equipo de extracción sólido-líquido tipo Soxhlet para realizar el desengrase del material vegetal, se pesaron 25g de cáscara seca y 250 mL de éter de petróleo y se dejó en reflujo por 6h. En la figura 8 se evidencia el tratamiento inicial de las cáscaras de mandarina para su posterior extracción con ultrasonido.

Figura 8. *Tratamiento físico-térmico de las cáscaras de mandarina*



4.1.2 Determinación del porcentaje de humedad del material vegetal

El porcentaje de humedad se determinó por el método gravimétrico (diferencia de peso). Para esto, se pasó la cáscara en estado fresco en una balanza analítica; luego de secar las cáscaras por 24h a 60 °C, se pesó nuevamente (este se realizó por triplicado) y el porcentaje se determinó por diferencia de peso empleando la siguiente ecuación:

$$\text{Ecuación 1. } \frac{\text{Peso de la cáscara fresca (g)} - \text{Peso de la cáscara seca (g)}}{\text{Peso de la cáscara fresca (g)}} * 100$$

4.1.3 Extracción asistida por ultrasonido

Se empleó la extracción asistida por ultrasonido (EAU) como método para la obtención de los extractos a estudiar, para ello se pesaron 50g del material vegetal pretratado según el paso anterior; la extracción se realizó con las mezclas etanol:agua (50:50, 70:30, 80:20 y 100%) para un volumen efectivo de trabajo 250 mL. Seguido a esto fueron puestas las muestras en el equipo de ultrasonido durante 1h, el equipo trabajó a 48Khz, con una potencia de 335W (Figura 9). Este procedimiento se realizó por triplicado.

Por último, se filtró por gravedad la muestra y el extracto se colocó en un rotoevaporador para efectuar una destilación rotativa a presión (Nipornram, Tochampa, Rattanatraiwong, & Singanusong, 2018).

Figura 9. Equipo de ultrasonido empleado para la extracción



Una vez obtenido el extracto, se determinó el porcentaje de rendimiento de la extracción aplicando la siguiente ecuación:

$$\text{Ecuación 2. \% de rendimiento} = \frac{\text{Peso del extracto seco}}{\text{Peso de la muestra}} * 100$$

Los extractos se reservaron en frascos ámbar y se refrigeraron hasta su posterior uso.

4.2 Determinación del contenido de polifenoles y flavonoides totales

4.2.1 Pruebas colorimétricas

Prueba de Shinoda: Según la metodología empleada por Sabu y colaboradores (Sahu, Raghuvver, Alok, & Gurjar, 2010). Se tomaron 4 mg de extracto y se disolvieron en 1 mL de etanol al 95%; se le adicionaron virutas de magnesio y gotas de ácido clorhídrico concentrado. La aparición de un color naranja, rojo rosado o violeta indica la presencia de compuestos tipo flavonoides.

Prueba de taninos: La prueba de basa en la reacción del grupo carboxilo del ácido gálico (Velásques, 2005), se tomaron 3,5 mg de extracto y se disolvieron en 1 mL de etanol; luego se le adicionaron unas gotas de la solución de tricloruro de hierro al 5%. La aparición de un color negro-azulado indica la presencia de taninos en los extractos analizados (Delgado Zambrano, 2020).

4.2.2 Cuantificación de polifenoles y flavonoides totales

4.2.2.1 Cuantificación de polifenoles totales Para determinar el contenido de polifenoles totales en los extractos de cáscara de mandarina, se empleó la metodología propuesta por Özcan en el 2016 (Özcan, 2006).

Se preparó una solución de ácido gálico ($C_7H_6O_5$) a una concentración de 5000 ppm. Luego se preparó una solución de carbonato de sodio (Na_2CO_3) al 10% (P/V).

Curva de calibración: Se prepararon patrones de 250 a 1000 ppm de la solución de ácido gálico. Se le adicionó una alícuota de 6,5 mL de agua desionizada y 500 μ L de reactivo Folin-Ciocalteau, se agitó con vórtex y se dejó reposar durante 8 minutos a temperatura ambiente, transcurrido este

tiempo se le adicionaron 3 mL de carbonato de sodio, se agitó nuevamente con vórtex y se dejó en baño maría durante 30 min a una temperatura de 30 °C.

Preparación de las muestras: Se tomaron 20µL de esta solución en tubos de ensayo y se realizó el mismo procedimiento para los patrones de la curva de calibración. Los resultados se expresaron como mg de ácido gálico/g de extracto seco. Se realizó triplicado de cada muestra y los resultados presentados corresponden a la media ± desviación estándar. Cada absorbancia se leyó en el espectro fotómetro UV- Vis (Agilent 8453), a una longitud de onda de 765 nm.

4.2.2.2 Cuantificación de flavonoides totales Para establecer el contenido de flavonoides totales se empleó la metodología propuesta por Chang y colaboradores en el 2002 (Chang, Yang, Wen, & Chern, 2002). Se preparó un patrón de quercetina a una concentración de 1000 ppm, posteriormente se preparó una solución de acetato de potasio (CH₃CO₂K) 1M y una solución de cloruro de aluminio (AlCl₃) al 10%.

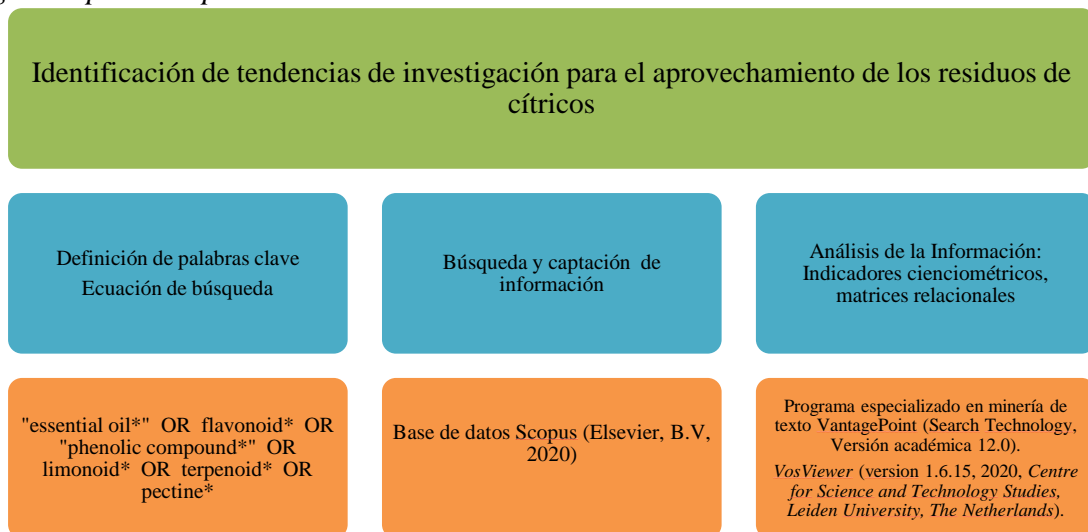
Curva de calibración: Se prepararon patrones de 20 a 100 ppm, se le adicionaron 1,5 mL de etanol al 95%, luego se le añadieron 100 µL de la solución de cloruro de aluminio al 10% y 100 µL de acetato de potasio, se agitó con vórtex y posteriormente se le adicionaron 2,8 mL de agua desionizada. Se agitó con vórtex nuevamente y se dejó en reposo por 30 minutos a temperatura ambiente.

Preparación de las muestras: Se tomaron 500 µL de cada muestra y se realizó el mismo procedimiento para los patrones. Los resultados se expresan como mg de quercetina/g de extracto seco. Cada muestra se realizó por triplicado y los valores presentados corresponden a la media ± desviación estándar. Cada absorbancia se leyó en el espectro fotómetro UV- Vis (Agilent 8453) a una longitud de onda de 415 nm.

4.3 Análisis cuantitativo

Para establecer la importancia científica alrededor del aprovechamiento de los residuos agroindustriales provenientes de los cítricos se realizó un estudio cuantitativo, para identificar los productos de valor que pueden generarse del aprovechamiento de los residuos agroindustriales y su potencial económico para diferentes sectores de la industria (cosmético, alimentos, farmacéutica, agroquímicos, entre otros). En la Figura 10 se presenta el esquema metodológico que se desarrolló para esta etapa del trabajo de investigación.

Figura 10. Esquema metodológico del ejercicio de cuantimetría para identificar tendencias de investigación para el aprovechamiento de residuos de cítricos



En la Tabla 2 se presentan los indicadores cuantitativos que se consideran en el análisis de artículos y patentes. Para el caso de este trabajo solo se consideró el análisis de artículos científicos como indicador de nuevo conocimiento alrededor de la investigación del aprovechamiento de los residuos de cítricos.

Tabla 2. *Indicadores cuantitativos para artículos y patentes*

| Vigilancia tecnológica: Indicadores cuantitativos | | |
|---|--|---|
| Tipo de revisión | Actividad científica | Actividad inventiva |
| Tipo de documento | artículos científicos | Patentes |
| Bases de datos | Bases de datos tipo referenciales y de texto | Bases de datos de Patentes |
| Estructurar la ecuación de búsqueda | Palabras clave, buscar en los <i>keywords</i> , título y <i>abstract</i> del artículo, período de consulta | Palabras clave, buscar en el título, <i>abstract</i> , <i>claims</i> del documento de patente |
| Número de documentos | Número de artículos | Número de patentes |
| Dinámica de publicaciones | Número de artículos por años | Número de patentes por años |
| Autores | Investigadores más importantes en el tema | Inventores más importantes |
| Afiliación por país | Países donde trabajan los investigadores | Países donde se registra la invención |
| Afiliaciones por institución | Organizaciones de tipo académico, privadas, gubernamentales, públicas | Empresas usuarias de las patentes (usuarios finales de las invenciones) |
| Tipo de revisión | Actividad científica | Actividad inventiva |
| En qué tema | Área de conocimiento en la cual tiene su aplicación el trabajo de investigación. | Definida por el IPC (Clasificación Internacional de patentes). |
| Dónde se publica | Revistas científicas | Oficinas de patentes donde se registra la invención |

4.4 Análisis de reportes de mercado

Para dar a conocer la viabilidad económica de los compuestos de valor agregado más destacado y apetecido en las grandes industrias (farmacéuticas, cosmética, alimentaria, entre otras) extraído de los cítricos (aceites esenciales y flavonoides), se realizó una revisión bibliográfica relacionada con comportamiento del mercado, las características de la demanda, y la disponibilidad de materias primas relacionada con el posible aprovechamiento de los residuos de cítricos, para lo cual se consultaron bases de datos y páginas de internet especializadas.

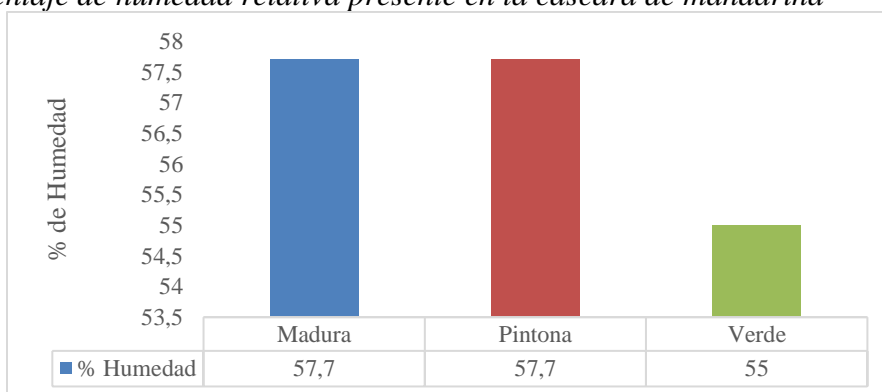
5. Resultados y análisis

A continuación, se presentan los resultados obtenidos en este trabajo de investigación con los respectivos análisis.

5.2 Determinación del porcentaje de humedad relativa del material vegetal

Se encontraron porcentajes de humedad comprendidos entre 55 y 57,5 % (Figura 11). Las cáscaras maduras y pintonas mostraron el mayor valor de humedad, seguido de las cáscaras verdes. En este ensayo, la pérdida de agua por secado se da principalmente por el estado de maduración de los frutos, ya que los que presentan un menor grado de maduración tienen una mayor área superficial, mediante la cual se facilita la pérdida de humedad, lo que coincide con lo reportado por (Casierra-Posada & Aguilar-Avenidaño , 2008)

Figura 11. Porcentaje de humedad relativa presente en la cáscara de mandarina



5.2 Obtención de los extractos de cáscaras de mandarina

Los % de rendimiento de extracción se encuentran en un rango de 10,3 – 14,2%, como se puede observar en la Tabla 3. El mayor rendimiento de extracción fue de $14,2 \pm 0,2\%$ y se obtuvo con la mezcla (80/20) de etanol/agua, para las cáscaras en estado de madurez pintona. Se observó también un rendimiento alto para este mismo material vegetal cuando se empleó el etanol como único solvente. Para la mezcla 70/30 de etanol/agua, el mayor rendimiento de extracción se

presentó para las cáscaras en estado maduro, en tanto que para la proporción 50/50 de etanol/agua, el mejor rendimiento se observó para el material vegetal en estado verde.

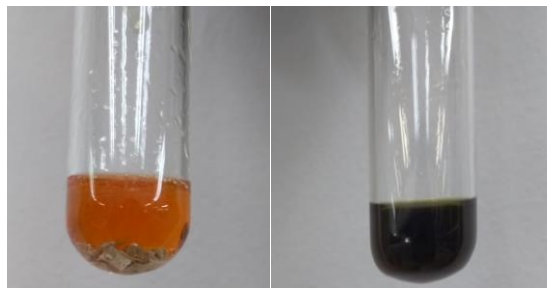
Tabla 3. *Porcentaje (%) de rendimiento de los extractos obtenidos mediante la extracción asistida por ultrasonido considerando el grado de madurez de las cáscaras de mandarina y el solvente de extracción.*

| Solvente (etanol/agua) | Estado madurez | | |
|---------------------------|----------------|------------|------------|
| | Madura | Pintona | Verde |
| 100/0 | 10,3 ± 0,7 | 11,1 ± 0,8 | 8,2 ± 0,04 |
| 80/20 | 11,4 ± 1,7 | 14,2 ± 0,2 | 11,3 ± 0,7 |
| 70/30 | 12,8 ± 3,3 | 12,1 ± 0,3 | 10,3 ± 0,8 |
| 50/50 | 11,3 ± 2,7 | 10,7 ± 2,1 | 13,4 ± 2,3 |

En general, los estados pintona y madura presentan una mejor extracción de los metabolitos, teniendo un comportamiento similar con el contenido de humedad. Se podría concluir, que, al aumentar la maduración del fruto, favorece la formación de una mayor cantidad de metabolitos de interés. En cuanto al comportamiento del solvente, se confirma que la proporción 70/30 de etanol/ agua, favorece la extracción de un mayor número de compuestos, esto ya se había observado en trabajos anteriores desarrollados en el grupo de investigación (Vargas - Rueda, 2013).

5.3 Ensayos colorimétricos

Para determinar la presencia de compuestos tipo flavonoide y taninos, se realizaron las pruebas colorimétricas de Shinoda y taninos a cada uno de los extractos. Los resultados obtenidos se observan en la Figura 12.

Figura 12. Resultados pruebas colorimétricas de Shinoda y de taninos de los extractos etanólicos

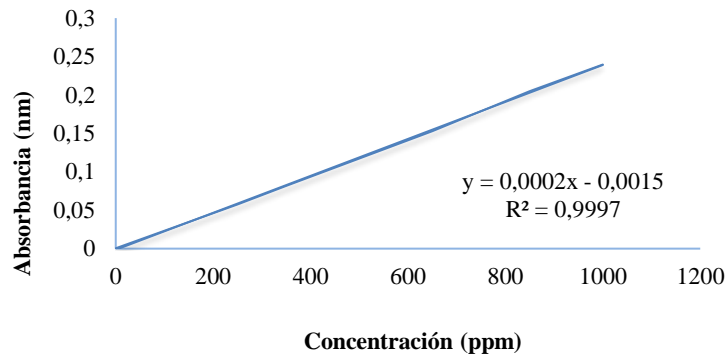
La coloración anaranjada denota la presencia de flavonoides en los extractos etanólicos de las cáscaras de mandarina, por otra parte, la coloración violeta evidencia la presencia de taninos. Todos los extractos dieron positivo para flavonoides al igual que para taninos. Para los extractos obtenidos en las proporciones 50/50 etanol/agua, la coloración para taninos (color verde oscuro) fue menos intensa que en los demás extractos. Los resultados coinciden los obtenidos por Delgado Maritza (Delgado Zambrano, 2020).

5.4 Determinación del contenido de compuestos fenólicos y flavonoides de los extractos etanólicos de cáscara de mandarina

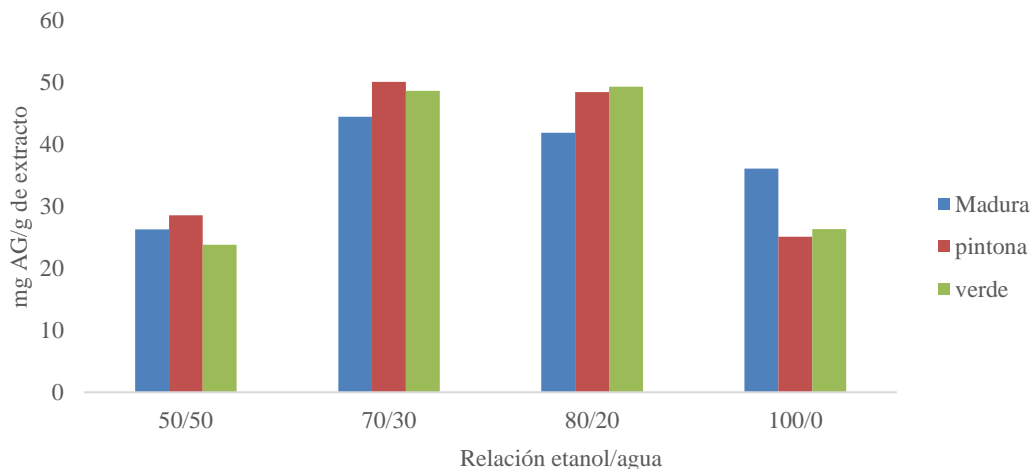
5.4.1 Polifenoles totales

Para la determinación de los compuestos polifenoles se aplicó el método de Folin-Ciocalteum, empleando una curva de calibración de ácido gálico para el proceso de cuantificación de cada uno de los extractos etanólicos. En el Apéndice A, se presentan las absorbancias obtenidas de los patrones de ácido gálico a una longitud de onda 765 nm.

En la Figura 13 se muestra la curva de calibración del patrón de ácido gálico obtenida para la cuantificación de los polifenoles totales, con una correlación lineal de R^2 : 0,9997.

Figura 13. Curva de calibración del ácido gálico

En la Figura 14, se presenta la distribución de los polifenoles totales presentes en los extractos etanólicos de las cáscaras de mandarina, considerando la mezcla de etanol/agua como solvente y el estado de maduración del material vegetal. Para la relación 70/30 etanol/agua, el mayor contenido de polifenoles totales se presentaron en los extractos de cáscaras pintonas, con un valor de 44,4 mg de AG/g de extracto y para las muestras rotuladas como maduras con un valor de 50,05 mg AG/g de extracto.

Figura 14. Relación del estado de madurez de cáscaras de mandarina y la proporción de solvente etanol/agua en la cuantificación de polifenoles totales

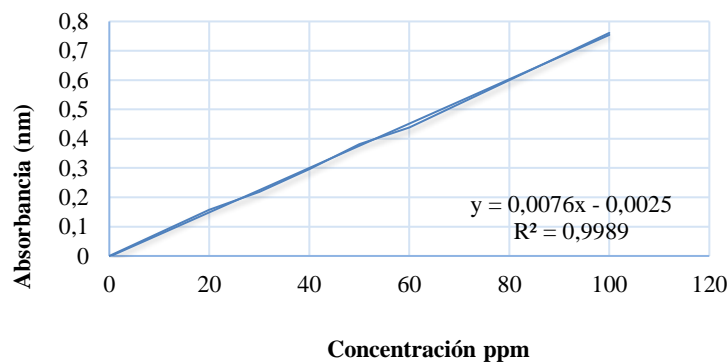
Para la relación 80/20 de la mezcla etanol/agua, el mayor contenido de polifenoles se obtuvo para las cáscaras verdes con una concentración de 49,3 mg AG/g de extracto. Los valores obtenidos en este trabajo, para esta condición de extracción, son mayores que los obtenidos por Ordoñez y colaboradores con valores de 3,22 g AG/100g muestra (Ordoñez Gómez et al., 2018) y que los reportados por Irkin 9,31 mg AG/g muestra (Irkin, Dogan, Degirmenioglu, Diken, & Guldas, 2015). Deben considerarse condiciones geobotánicas de la especie vegetal evaluada.

5.4.2 Determinación de flavonoides totales

Se empleó el método colorimétrico de $AlCl_3$ para determinar el contenido de flavonoides presentes en los extractos. Se utilizó quercetina como patrón para realizar la curva de calibración (Figura 15. Curva de calibración quercetina) para la cuantificación de los compuestos flavonoides totales, con una correlación lineal de R^2 : 0,9989.

Los resultados del proceso de cuantificación de los flavonoides totales se presentan en el Apéndice B.

Figura 15. Curva de calibración quercetina



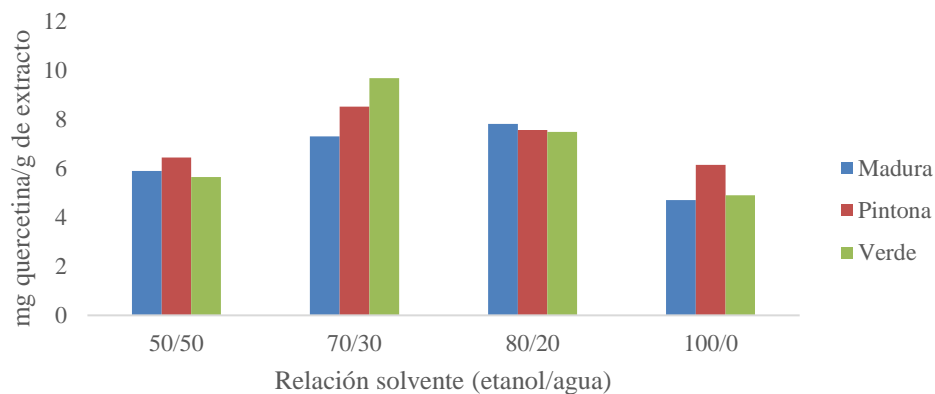
En la Figura 16 se observa la cuantificación de flavonoides totales medidos como mg quercetina/g de extracto, considerando los diferentes estados de madurez y la mezcla de solvente

(etanol/agua). En general, se puede apreciar que la relación 70/30 (etanol/agua) permitió la extracción de un mayor contenido de flavonoides totales, lo cual coincide con estudios realizados previamente en el grupo de investigación. En cuanto a la relación del grado de madurez con el contenido de flavonoides totales, se encontró que la mayor concentración aparece en las cáscaras verdes de la mandarina con un valor de 9,7 mg quercetina/g extracto, seguido por las cáscaras pintonas con 8,5 mg quercetina/g extracto.

Para la relación 80/20 etanol/agua, se observó que el contenido de flavonoides fue levemente mayor para las cáscaras de mandarina madura con una concentración de 7,8 mg quercetina/g de extracto. En las cáscaras pintonas y verdes presentaron concentraciones muy cercanas de 7,6 mg quercetina/g de extracto y 7,5 mg quercetina/g de extracto, respectivamente.

En general, se espera que el contenido de flavonoides totales se presente en las cáscaras maduras, debido al aumento de la disponibilidad de compuestos a medida que avanza el proceso de maduración, sin embargo esto no se evidenció en este estudio.

Figura 16. Relación del estado de madurez de cáscaras de mandarina y la proporción de solvente etanol/agua en la cuantificación de flavonoides totales



De acuerdo con la revisión bibliográfica efectuada, se encontró que en algunas frutas, el contenido de compuestos polifenólicos disminuye a medida que avanza el grado de madurez, como

es el caso de la fresa y del fruto arazá (Vargas, Rivera Camelo*, & Narváez Cuenca, 2005). Una posible explicación es que los compuestos fenólicos intervienen en los procesos sensoriales de los alimentos, por lo tanto contribuyen a la pigmentación o color de los frutos, lo cual es evidencia de la calidad de las frutas comestibles (Martínez- Valverde & Periago, 2000). Otros autores asocian esta disminución a la presencia de especies reactivas de oxígeno (EROS) o radicales libres que pueden intervenir en el proceso de maduración de algunas especies vegetales (Vargas, Rivera Camelo*, & Narváez Cuenca, 2005).

De acuerdo con los resultados obtenidos en este trabajo, el mayor contenido de compuestos tipo polifenoles y flavonoides totales se presentan en las cáscaras en estado pintón y verde, por lo cual, serían los estados de maduración ideal para la obtención de extractos con una capacidad antioxidante relativamente alta, empleando un relación de 70/30 en la mezcla de etanol/agua.

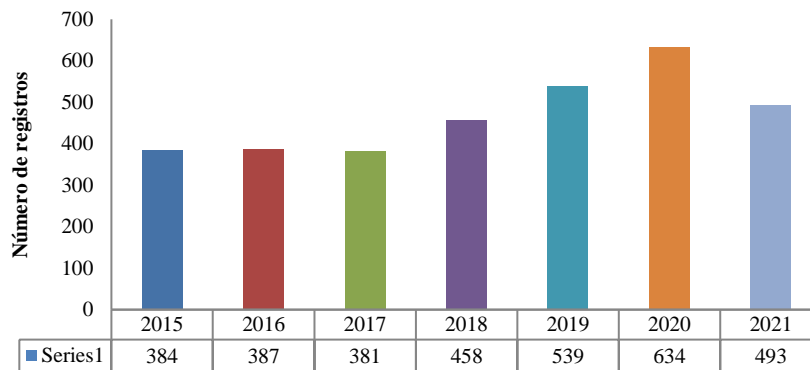
5.5 Análisis cuantitativo

A continuación, se presentan los indicadores cuantitativos y matrices relacionales que se obtuvieron del análisis bibliográfico de la producción científica relacionada con el aprovechamiento de los cítricos y sus subproductos como una opción de valorización de residuos para la obtención de compuestos de valor agregado y posible diseño de una biorefinería para esta agroindustria.

Empleando la base de datos de Scopus (Elsevier, B.V. 2021) se definió la siguiente ecuación de búsqueda (*TITLE-ABS-KEY (citrus) AND TITLE-ABS-KEY ("essential oil*" OR flavonoid* OR "phenolic compound*" OR limonoid* OR terpenoid* OR pectine*)) AND PUBYEAR > 2014 AND (LIMIT-TO (DOCTYPE , "ar"))*), con cual se obtuvieron 3275 documentos que se encuentran indexados en esta base de datos.

La dinámica científica se presenta como la distribución de artículos por año. En la Figura 17 se observa que en el periodo evaluado 2015-2021, se presenta una tendencia creciente en el tema de investigación relacionada con los cítricos y sus subproductos, el año de mayor actividad fue el 2020. A la fecha de la consulta para el 2021 se registraron 431 documentos.

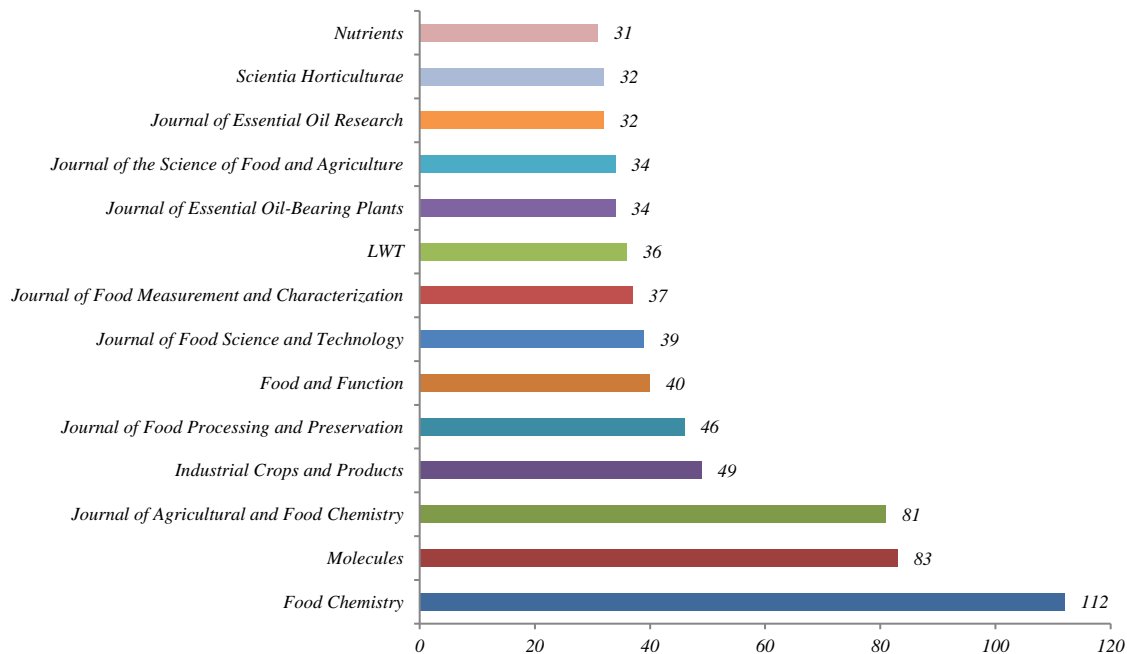
Figura 17. Distribución de artículos por año relacionados con el aprovechamiento de los subproductos de los cítricos



Fuente: Cálculos basados en información de *Scopus* (Elsevier, 2021) y analizados con *VantagePoint* (Versión académica, *Search Technology*, Inc).

En cuanto a la divulgación de las investigaciones relacionadas con los cítricos y sus subproductos, de acuerdo con la ecuación de búsqueda planteada, se identificaron 1073 revistas científicas. En la Figura 18 se presentan las revistas con más de 30 documentos relacionados con el tema, sobresalen *Food Chemistry* con 112 registros, *Molecules* con 83, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* con 81, *Industrial Crops and Products* con 49, *Journal of Food Processing and Preservation* con 46 y *Food and Function* con 40.

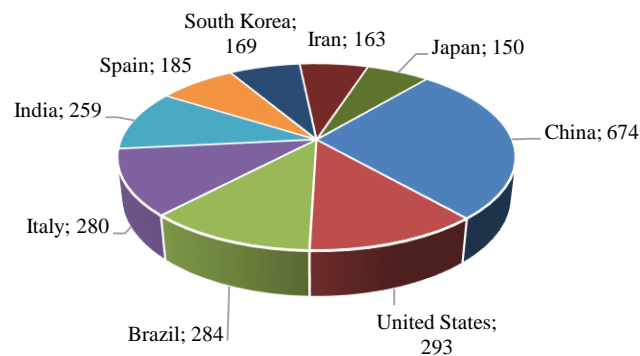
Figura 18. *Revistas científicas de divulgación de nuevo conocimiento relacionado con el aprovechamiento de los subproductos de los cítricos*



Fuente: Cálculos basados en información de *Scopus* (Elsevier, 2021) y analizados con *VantagePoint* (Versión académica, *Search Technology*, Inc).

Considerando la distribución de los artículos por países, a nivel mundial destacan las investigaciones realizadas en China con 674 registros, seguido de lejos por Estados Unidos con 293 documentos, Brasil con 284, Italia con 280, como se puede observar en la Figura 19

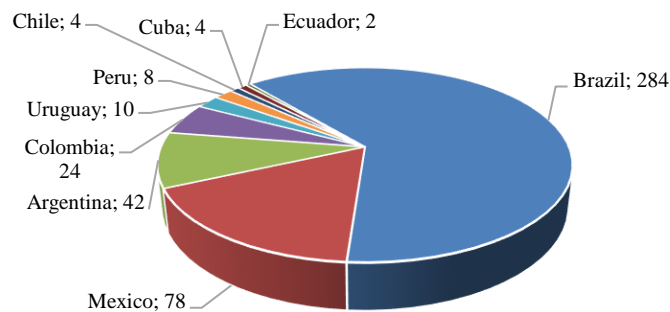
Figura 19. Distribución por países a nivel mundial de la producción científica relacionada con el aprovechamiento de los subproductos de los cítricos



Fuente: Cálculos basados en información de *Scopus* (Elsevier, 2021) y analizados con *VantagePoint* (Versión académica, *Search Technology, Inc*).

Como se mencionó anteriormente, a nivel latinoamericano, sobresalen los trabajos de investigación desarrollados en Brasil (284), seguido por México (78), Argentina (42) y Colombia con 24 registros (Figura 20).

Figura 20. Distribución por países latinoamericanos de la producción científica relacionada con el aprovechamiento de los subproductos de los cítricos



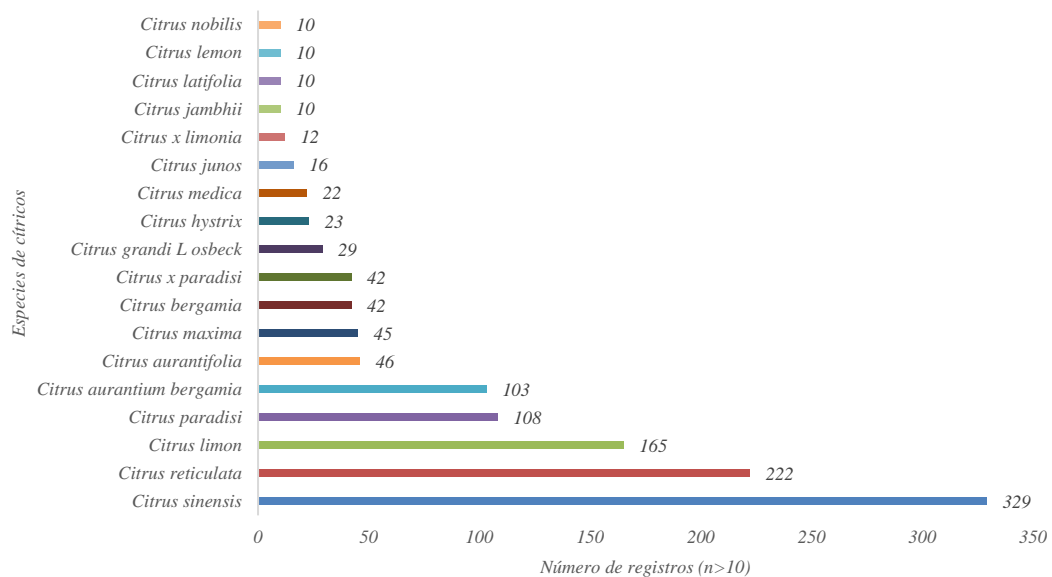
Fuente: Cálculos basados en información de *Scopus* (Elsevier, 2021) y analizados con *VantagePoint* (Versión académica, *Search Technology, Inc*).

En la Figura 21 se presentan las principales áreas de conocimiento ($n > 200$) relacionadas con el estudio de los subproductos de los cítricos. Destacan los trabajos orientados a las Ciencias

Citrus paradisi (pomelo o toronja) (108) y *Citrus aurantium bergamia* (naranjas amargas) (103).

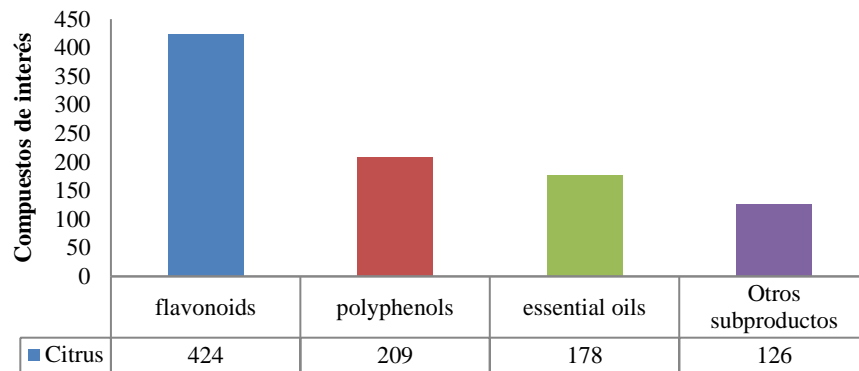
En el análisis cuantitativo aparecen otras especies de los cítricos, debido a la gran facilidad de hibridación que presenta este género vegetal, por lo tanto, la taxonomía incluye muchas especies, como se puede observar en la Figura 23.

Figura 23. Especies de cítricos más estudiadas a nivel mundial



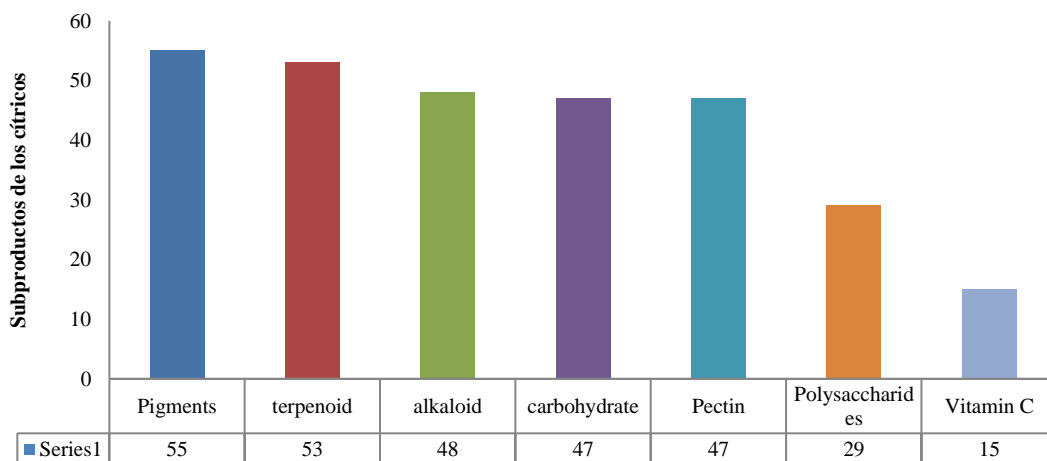
Fuente: Cálculos basados en información de *Scopus* (Elsevier, 2021) y analizados con *VantagePoint* (Versión académica, *Search Technology*, Inc).

Los compuestos de mayor interés que se pueden obtener de los frutos cítricos son los flavonoides (424 registros), seguidos por los polifenoles (209), se aíslan también aceites esenciales (178) y otros subproductos (126), como se puede apreciar en la Figura 24.

Figura 24. Compuestos de interés obtenidos de las diferentes especies de cítricos más estudiados

Fuente: Cálculos basados en información de *Scopus* (Elsevier, 2021) y analizados con *VantagePoint* (Versión académica, *Search Technology*, Inc).

En el grupo de otros subproductos se encuentran los pigmentos, terpenoides, alcaloides, carbohidratos, pectinas, entre otros (Figura 25)

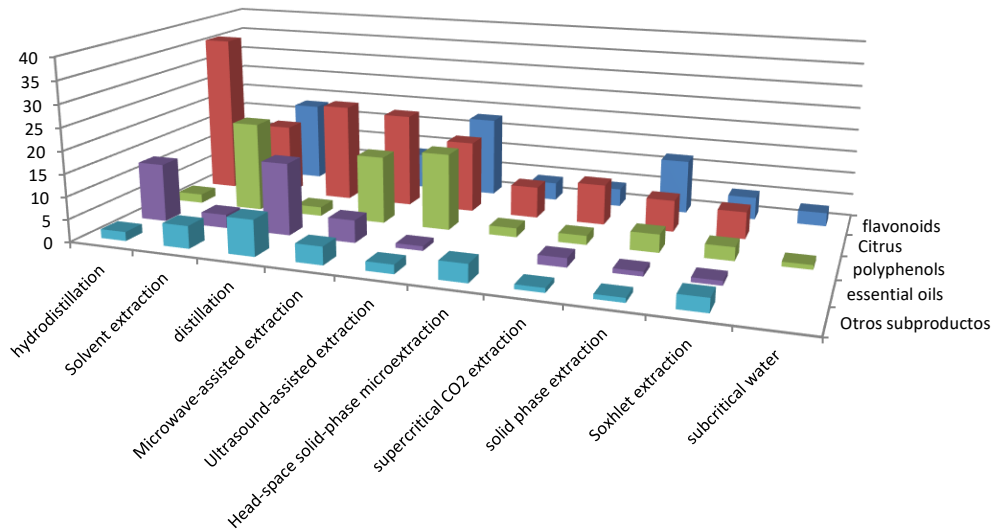
Figura 25. Otros compuestos de interés obtenidos de los cítricos

Fuente: Cálculos basados en información de *Scopus* (Elsevier, 2021) y analizados con *VantagePoint* (Versión académica, *Search Technology*, Inc).

En la Figura 26 se muestra la relación entre los métodos de extracción más empleados para aislar los compuestos de interés obtenidos a partir de los cítricos. El método más empleado es la hidrodestilación para el tratamiento de muestras de cítricos, se aprecia también los métodos de

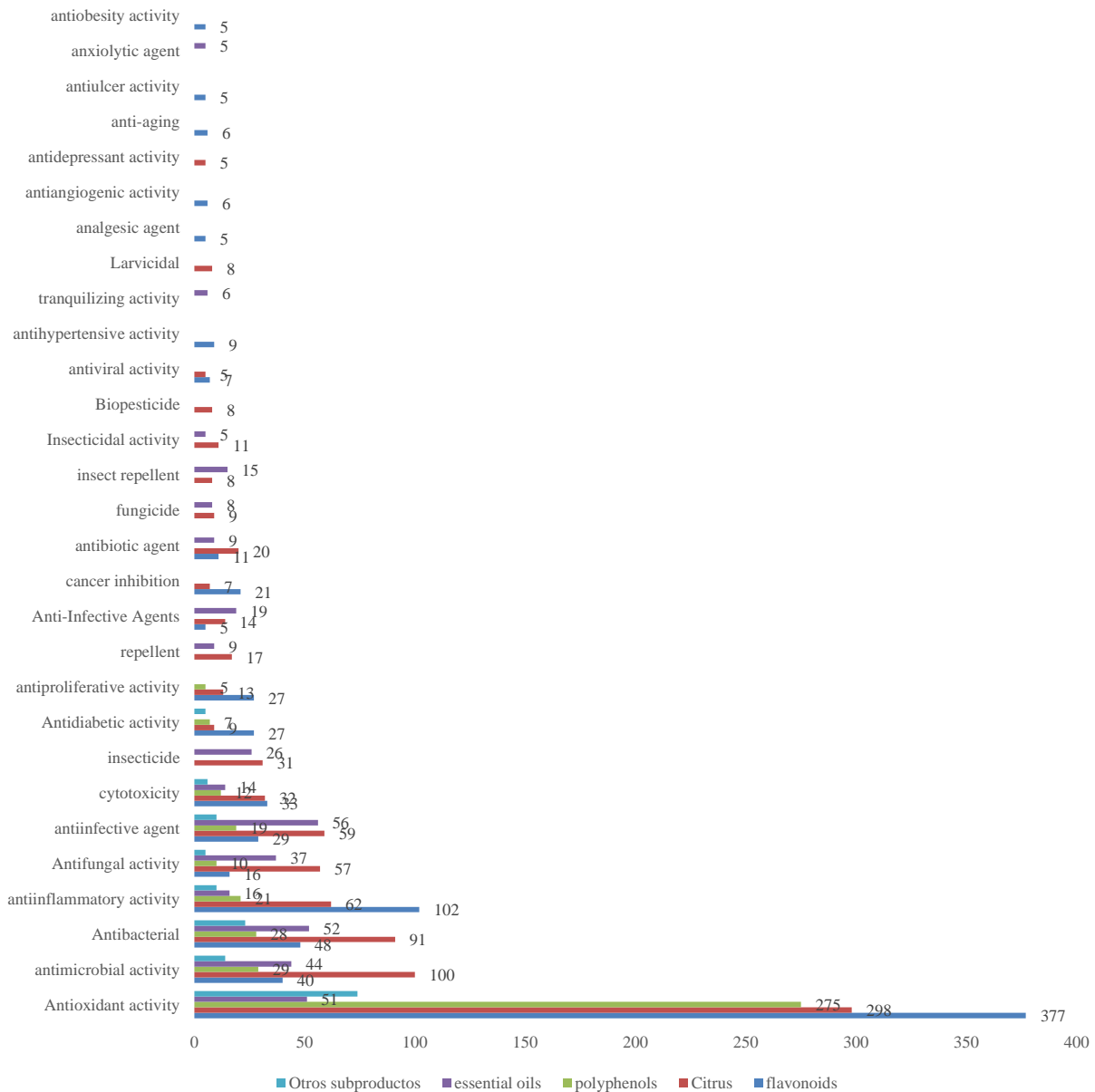
extracción con solventes asistidos por radiación con microondas y ultrasonido, los cuales facilitan mayor disponibilidad de compuestos, en menor tiempo, evitando además la degradación de compuestos por efectos de temperatura.

Figura 26. Relación entre los métodos de extracción y los compuestos de interés obtenidos de los cítricos.



Fuente: Cálculos basados en información de *Scopus* (Elsevier, 2021) y analizados con *VantagePoint* (Versión académica, *Search Technology*, Inc).

Las propiedades biológicas más estudiadas dentro de los cítricos y sus diferentes compuestos de interés son: antioxidante, antimicrobial, antibacterial, antiinflamatoria, antifungal, antiinfectiva y citotóxica, como se puede apreciar en la Figura 27. Otras actividades menos estudiadas, podrían considerarse como promisorias, como, por ejemplo, repelente, antidepresivo, analgésica, entre otras.

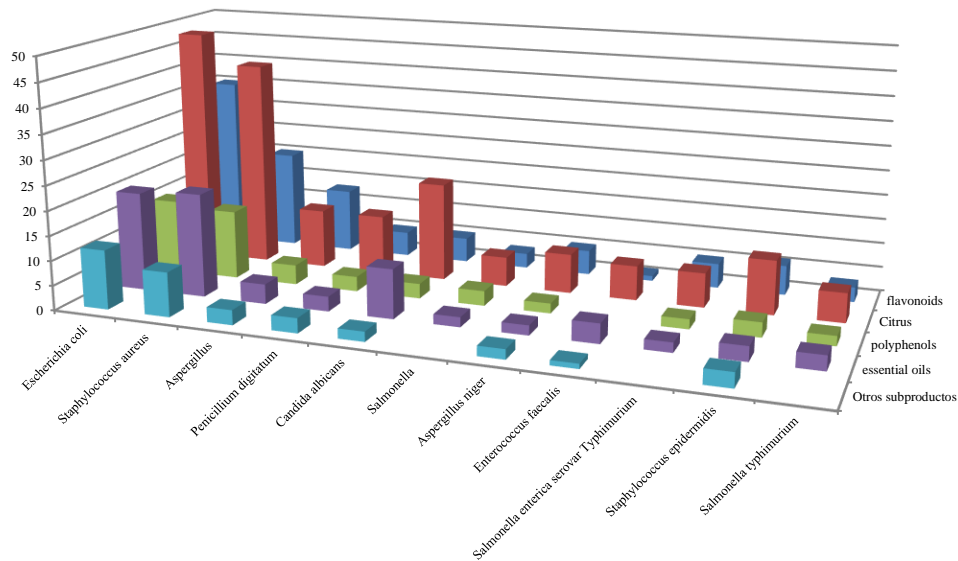
Figura 27. Actividades biológicas de los cítricos y sus compuestos de interés más estudiadas

Fuente: Cálculos basados en información de *Scopus* (Elsevier, 2021) y analizados con *VantagePoint* (Versión académica, *Search Technology*, Inc).

En la Figura 28 se presenta la relación de los diferentes compuestos obtenidos de los cítricos frente a algunos microorganismos que pueden afectar la salud humana. Dentro de estos componentes se observa que los flavonoides son los más evaluados frente a microorganismos

como *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Aspergillus*, *Penicillium digitatum* y *Candida albicans*.

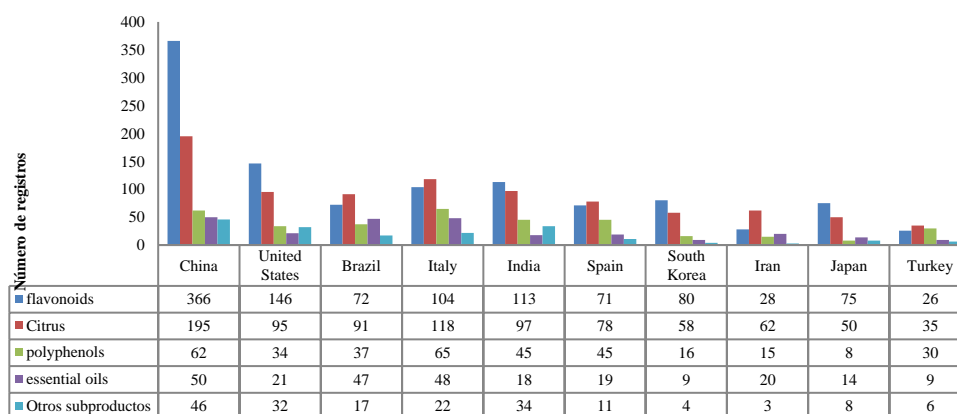
Figura 28. Relación de los compuestos aislados de los cítricos frente a microorganismos



Fuente: Cálculos basados en información de *Scopus* (Elsevier, 2021) y analizados con *VantagePoint* (Versión académica, *Search Technology*, Inc).

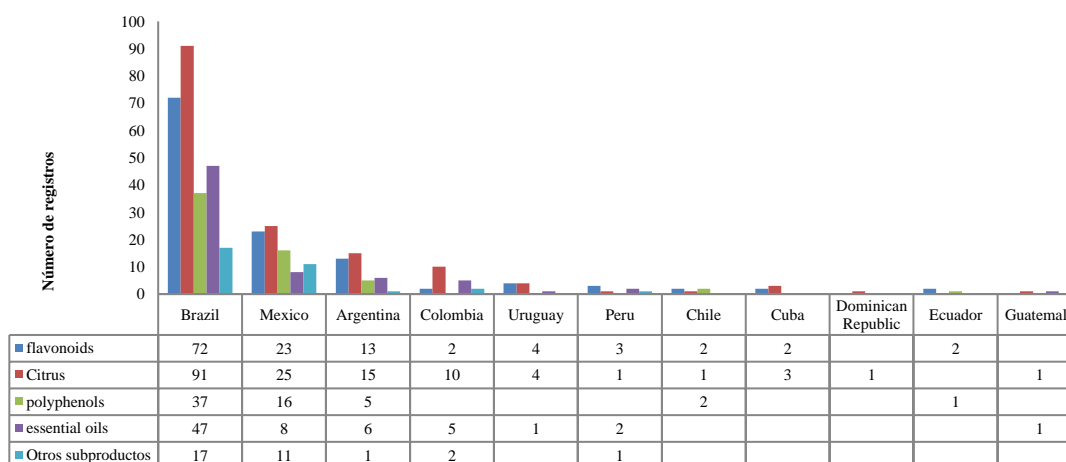
En la Figura 29, se puede observar el interés de los países líderes en investigación de los cítricos por los grupos de compuestos que pueden aislarse de estos frutos. Sobresalen estudios de flavonoides y polifenoles, principalmente. Este interés también se observa en los países latinoamericanos (Figura 30)

Figura 29. Relación del interés de investigación de los países a nivel internacional por grupo de compuestos aislados de los cítricos.



Fuente: Cálculos basados en información de *Scopus* (Elsevier, 2021) y analizados con *VantagePoint* (Versión académica, *Search Technology*, Inc).

Figura 30. Relación del interés de investigación de los países a nivel latinoamericano por grupo de compuestos aislados de los cítricos.



5.6 Factibilidad económica

Se realizó una revisión básica sobre aspectos económicos de los compuestos de interés obtenidos de los cítricos, como los aceites esenciales, flavonoides y otros subproductos, con el fin

de tratar de identificar el mercado, las características de la demanda, y la disponibilidad de materias primas.

5.6.1 Aceites esenciales

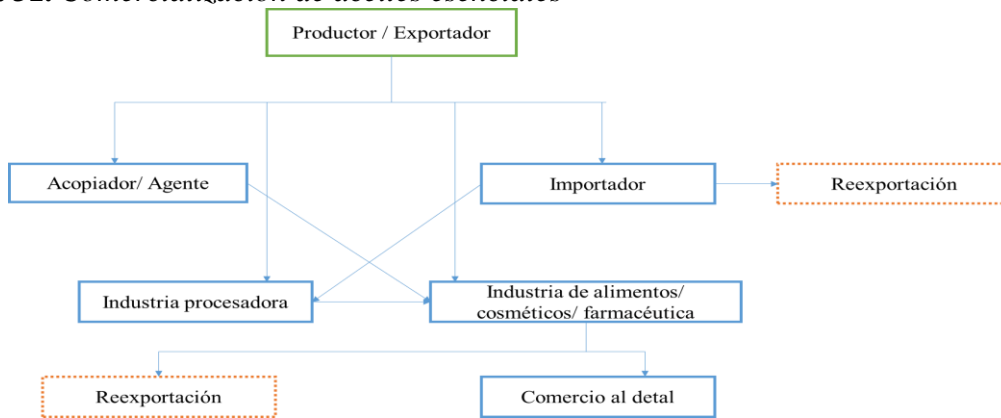
5.6.1.1 Visión general de los aceites esenciales. La FAO (Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura) estima que existen alrededor de 3.000 aceites esenciales conocidos a escala mundial, de los cuales aproximadamente el 10% tienen importancia comercial y se utilizan ampliamente en diferentes ramas de la industria. En la Tabla 4, se muestran algunas industrias y sus usos potenciales dentro de estas (FAO, 2005) (Instituto de Investigación de Recursos Biológicos , 2003)

Tabla 4. Sectores económicos representativos de los aceites esenciales y sus usos más comunes

| Sectores económicos | Usos |
|-------------------------|-------------------|
| Industria | Perfumes |
| | Cosméticos |
| | Aseo y limpieza |
| | Plásticos |
| | Textiles |
| | Pinturas |
| | Papelería |
| Aromas y sabores | Alimentos |
| | Licores |
| | Medicamentos |
| | Tabaco |
| Farmacéutica | Antiséptico |
| | Antiinflamatorios |
| | Antiartrítica |
| | Aromaterapia |
| Química | Biocidas |
| | Disolventes |
| | Petroquímica |

A nivel mundial los aceites esenciales purificados son los de mayor demanda, debido a sus características y aplicaciones entre varios sectores económicos (como los mencionados en la Tabla 4), estos son de mayor valor agregado, y sus negociaciones se encuentran dentro del ámbito internacional, por lo que se consideran una limitante para los competidores nacionales . En la Figura 31, se presenta el esquema general de la comercialización de los aceites esenciales (Acosta & Molina , 2019).

Figura 31. *Comercialización de aceites esenciales*



Tomado de "Análisis exploratorio de las exportaciones de aceites esenciales en Brasil: evidencia desde 2000 hasta 2015" Forero, 2017.

5.6.1.2 Producción de aceites esenciales

La producción industrial de aceites esenciales en el mundo está concentrada en algunos países, generalmente aquellos en vía de desarrollo, o en algunas regiones, donde por razones históricas, como Francia o por razones climáticas como los países mediterráneos, en donde se estableció la agroindustria de aceites volátiles (Fretes & Martinez, 2011).

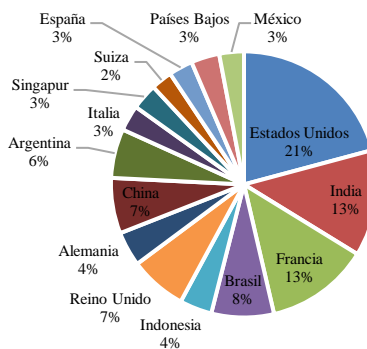
Las exportaciones de aceites esenciales, se ubican en el continente americano con 150, 7 Ton, pero con un venta de 810,2 miles de US, y el Europeo exporta menor cantidad de Ton, pero su ganancia es mayor con ventas de 858,6 miles de US. En la Tabla 5, se ilustra la cantidad en Toneladas de exportación y su ganancia en miles de US (Fretes & Martinez, 2011).

Tabla 5. *Exportaciones de aceites por continentes*

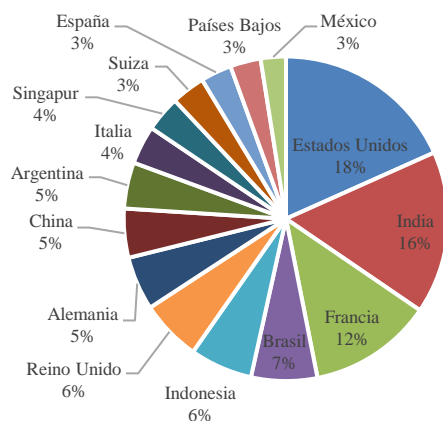
| Continen te | 2005 | | 2006 | | 2007 | | 2008 | | 2009 | |
|----------------|----------------|-------|----------------|-------|----------------|-------|----------------|------|----------------|-------|
| | Miles US \$ | Ton | Miles US \$ | Ton | Miles US \$ | Ton | Miles US \$ | Ton | Miles US \$ | Ton |
| América | 67051 | 13457 | 72614 | 13024 | 81657 | 12785 | 86761 | 9109 | 81021 | 15074 |
| | 6 | 1 | 0 | 8 | 4 | 2 | 5 | 3 | 6 | 3 |
| Europa | 63058 | 34960 | 67882 | 34038 | 79122 | 36497 | 95562 | 3827 | 85863 | 43432 |
| | 0 | | 2 | | 4 | | 3 | 6 | 7 | |
| Asia | 44831 | 52614 | 55673 | 54697 | 68615 | 60825 | 88280 | 5157 | 65495 | 45233 |
| | 1 | | 4 | | 3 | | 1 | 2 | 8 | |
| África | 62588 | 5527 | 58744 | 4733 | 76828 | 4533 | 11748 | 7482 | 91480 | 4750 |
| | | | | | | | 8 | | | |
| Oceanía | 26133 | 1696 | 33036 | 1856 | 39103 | 1666 | 45269 | 1655 | 36915 | 1893 |

Tomado de "Aceites esenciales. Análisis de la cadena de valor" Feretes, 2011.

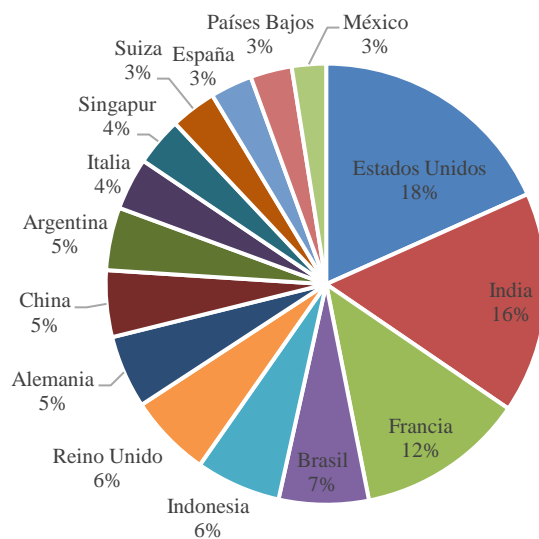
De la Figura 32 a la Figura 34 se muestran los países con mayor producción de aceites esenciales y su respectivo porcentaje en ventas para los años 2006 al 2008 (Fretes & Martinez, 2011)

Figura 32. *Principales países exportadores de aceites esenciales año 2006*

Tomado de "Aceites esenciales. Análisis de aceites esenciales" Feretes, 2011

Figura 33. Principales países exportadores de aceites esenciales año 2007

Tomado de “Aceites esenciales. Análisis de la cadena de valor”. Feretes, 2011.

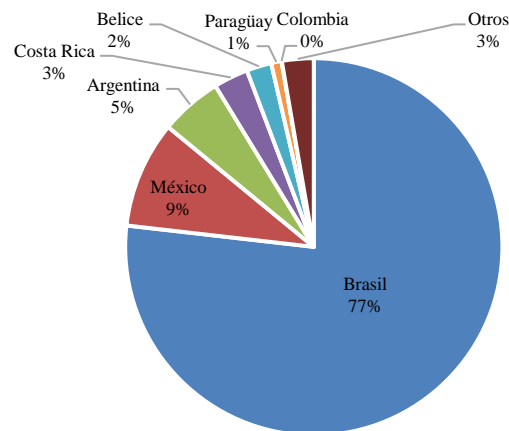
Figura 34. Principales países exportadores de aceites esenciales año 2008

Tomado de “Aceites esenciales. Análisis de la cadena de valor”. Feretes, 2011.

Como se puede observar en la Figura 32 a la Figura 34, Estados Unidos con 431 millones de US\$, es el principal país exportador de aceites esenciales a nivel mundial, seguido de India con 382 US\$, Francia con 291 millones de US\$, Brasil con 155 millones de US\$ y Reino Unido con 143 millones de US\$ (Fretes & Martinez, 2011).

En el caso de América Latina los principales países exportadores son Brasil con 56.348 (Ton exportadas), México 6.716 (Ton exportadas) y Argentina con 3897 (Ton exportadas), para el año 2014. Para Colombia la exportación fue de 18 Ton, ocupando el puesto 18 (0,02%). En la Figura 35 se visualizan los porcentajes de exportaciones por toneladas para los principales países exportadores de aceites esenciales en América Latina (Boom , Rodriguez, & Buelvas, 2018).

Figura 35. Países de América Latina exportadores de aceites esenciales para el año 2014



Colombia posee condiciones favorables para el desarrollo de la industria de los aceites esenciales, se tienen variedad de ecosistemas y microclimas, en los cuales crece gran variedad de vegetación, de la cual se pueden extraer aceites esenciales y otros tipos de compuestos bioactivos; pero todo este potencial no es aprovechado, en cuanto la extracción y comercialización de estos. En la Figura 36, se visualiza este comportamiento, ya que gran parte de los aceites esenciales que son comercializados en el país son importados. Se observa también una disminución de las exportaciones de estos (Boom , Rodriguez, & Buelvas, 2018).

Figura 36. *Exportaciones e importaciones de aceites esenciales en Colombia*

Tomado de “Estrategias de desarrollo empresarial a partir de la extracción de aceites esenciales” Boom, 2018.

En el mercado nacional, se destacan con principales consumidores/improtadores de aceites esenciales los habitantes de ciudades como Bogotá, Medellín y Cali (Hurtado & Villa, 2016).

5.6.1.3 Barreras de mercado. Las barreras del mercado están dadas por varios factores, entre los cuales se destacan:

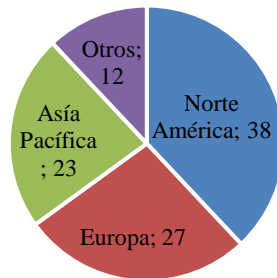
- Falta de desarrollo tecnológico para la extracción de los compuestos de interés que complementarían la relación entre el campesino, para una adecuada puesta en marcha hacia la industria internacional.
- Carencia de estudios comparativos entre la productividad y rentabilidad.
- Poca o nula información para la penetración del mercado actual.
- Barrera en acuerdos internacionales, esto disminuye la competitividad nacional al mercado global.
- Falta de incentivos por parte del gobierno nacional para incentivar el desarrollo del sector.

5.6.2 Compuestos flavonoides

5.6.2.1 Visión general de los compuestos flavonoides. Los compuestos tipos flavonoides son los metabolitos secundarios de las plantas, encargadas de protegerla de agresiones por depredadores o la naturaleza, son solubles en agua y con los carotenoides, son los responsables de los colores predominantes en cada especie de plantas. Por los beneficios a la salud, son de gran interés en industrias como la faacéutica, cósmetica y de alimentos en mayor proporción (Persistence Market Research, 2020).

En la Figura 37, se muestra el mercado global de mayor importancia en la extracción de compuestos flavonoides para el año 2017 (Market research Future, 2020).

Figura 37. Mercado global de flavonoides 2017



Tomado de “Global Flavonoids Market Research Report: Information by Product Type (Anthocyanidins, Flavanols, Flavones, Flavonols, Flavonones, Isoflavones, Others), Application (Functional Food, Functional Beverages, Nutraceuticals, Others), Region—Forecast till 2023”

En la actualidad se tiene un creciente interés en la incorporación de los flavonoides en las industrias, ya que debido a sus múltiples beneficios para la salud como antidiabético, anticancerígeno., antioxidante, entre otras (Mordor Intelligence, 2020).

5.6.2.2 Mercado global de los flavonoides. El mercado global de los flavonoides se encuentra relacionado por el producto a extraer y por su aplicación o campo de acción. Estos se describen en la Tabla 6 (Market research Future, 2020) (Mordor Intelligence, 2020).

Tabla 6. *Mercado global de flavonoides*

| Producto | Aplicación |
|---|---|
| <ul style="list-style-type: none"> • Antocianidinas • Flavanoles • Flavonas • Flavonoles • Isoflavonas | <ul style="list-style-type: none"> • Alimentos funcionales • Bebidas funcionales • Productos farmacéuticos • Nutracéuticos • Productos cosméticos • Alimentación animal |

El mercado de los flavonoides, para el año 2015 se estimó en 410,1 millones USD y se prevé un aumento del 3,9% durante los años comprendidos entre 2019 y 2024, lo que conllevaría a un alcance de 1 200 millones USD (Grand View Research, 2020) (Global Market Insights, 2020).

Los flavonoides extraídos a partir de cítricos para el 2019 rodearon las ventas de los 800 millones de USD, para los años comprendidos entre 2020 al 2026 se estima un crecimiento del 7,5%. En este mercado de los flavonoides cítricos los más apetecidos son: Hesperidina, Eriocitrina Apigenina, Diosmina, Naringina u Narirutina: gracias a su actividad antioxidante son usados principalmente en la elaboración de suplementos y debido al aumento en el mundo en tendencias de vida saludable se activa su demanda (Global Market Insights, 2020).

En el mercado actual se tiene la Hesperidina y Eriocitina como compuestos tipo flavonoides de interés; con ventas alrededor de 66,7 millones USD en el año 2019, y se estima ganancias mayores al 9% para el año 2026. Su principal uso está enfocado en la elaboración de complemento alimenticio y suplemento dietéticos respectivamente (Global Market Insights, 2020) (Grand View Research, 2020).

5.6.2.3 Barreras del mercado.

- Preocupaciones de seguridad en su uso en los productos alimenticios y suplementos dietéticos.
- Poca investigación científica en los usos, extracción y aplicación de estos.

6. Conclusiones

Se evaluaron tres estados de madurez para las cáscaras de mandarina, encontrando que para las definidas como maduras y pintonas, presentaron un 57,5% de porcentaje de humedad, en tanto que las cáscaras verdes tuvieron un valor de 55%.

Se estudió la influencia de la mezcla de solvente etanol/agua, en el rendimiento de extracción de las cáscaras en diferentes estados de madurez. La relación 70/30 etanol/agua, presentó el mejor comportamiento en esta evaluación, especialmente para las cáscaras en estado maduras ($12,8 \pm 3,3\%$) y pintonas ($12,1 \pm 0,3\%$).

Mediante las pruebas de colorimétricas (Shinoda y Taninos) se determinó cualitativamente la presencia de compuestos taninos y flavonoides en los extractos etanólicos de las cáscaras de mandarina.

Se determinó el contenido de polifenoles totales por el método de Folin-Ciocalteu mostrando que la mayor cantidad de compuestos fenólico se obtuvo de los extractos etanólicos a una relación 70/30 etanol/agua y en estado de madurez pintona con 50,0 mg AG/g extracto.

La cuantificación de flavonoides totales fue evaluada por medio del método colorimétrico con $AlCl_3$ para los extractos etanólicos de cáscara de mandarina, mostrando que una relación 70/30 etanol/agua y estado de madurez verde se obtiene una mayor concentración de compuestos flavonoides, el cual fue de 9,6 mg quercetina/g extracto.

Se obtuvieron los indicadores cuantitativos y matrices relacionales que muestran el grado de interés por la investigación relacionada con los cítricos y sus diferentes subproductos como aceites esenciales, flavonoides, polifenoles, pectinas, pigmentos, entre otros. Dentro de las especies de cítricos más estudiadas sobresalen: *Citrus sinensis* (329), *Citrus reticulata* (222), *Citrus limon* (165), *Citrus paradisi* (108) y *Citrus aurantium bergamia* (103).

Se resalta el estudio de las propiedades biológicas de los compuestos obtenidos a partir de los cítricos, destacándose la actividad antioxidante para los compuestos flavonoides, como también la actividad antimicrobiana frente a microorganismos como *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Aspergillus*, *Penicillium digitatum* y *Candida albicans*.

El estudio de factibilidad muestra que tanto los aceites esenciales como los flavonoides son compuestos de gran interés en industrias como la farmacéutica, cosmética y alimentaria; al ser Colombia un país tan biodiverso es un potencial para la obtención de la materia prima para la extracción de estos compuestos.

La inversión en ciencia y tecnología en Colombia es de gran importancia para la extracción y transformación de los metabolitos secundarios de los cítricos, para apostarle a un mercado internacional y aumentar las cifras de exportación en el país.

Referencias

- A. Rezi and M. Allam,. (1995). Techniques in array processing by means of transformations. En *Control and Dynamic Systems Vol. 69* (págs. 133-180). San Diego: Academic Press.
- Acosta, E., & Molina, A. (2019). *Aplicabilidad biotecnológica de aceites esenciales de Lippia alba*. Barranquilla: Universidad Libre.
- American Psychological Association. (s.f.). *Style and Grammar Guidelines*. Recuperado el 17 de enero de 2020, de Apastyle: <https://apastyle.apa.org/style-grammar-guidelines>
- Boom, E., Rodriguez, K., & Buelvas, L. (2018). Estrategias de desarrollo empresarial a partir de la extracción de aceites esenciales. *Espacios*, 17-29., 29(1), 10–20. <https://doi.org/10.3305/nh.2014.29.1.6990>
- Casierra-Posada, F., & Aguilar-Avendaño, Ó. (2008). Calidad en frutos de tomate (*Solanum lycopersicum L.*) cosechados en diferentes estados de madurez. *Agronomía Colombiana*, 26(2), 300 -307. Obtenido de <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=180314732015>
- Chalé, F. H., Ancona, D. B., & Campos, M. R. S. (2014). Compuestos bioactivos de la dieta con potencial en la prevención de patologías relacionadas con sobrepeso y obesidad; péptidos biológicamente activos. *Nutrición Hospitalaria*, 29(1), 10–20. <https://doi.org/10.3305/nh.2014.29.1.6990>
- Chang, C. C., Yang, M. H., Wen, H. M., & Chern, J. C. (2002). Estimation of total flavonoid content in propolis by two complementary colometric methods. *Journal of Food and Drug Analysis*, 10(3), 178–182.
- Costanzo, G., Iesce, M. R., Naviglio, D., Ciaravolo, M., Vitale, E., & Arena, C. (2020). Comparative studies on different citrus cultivars: A revaluation of waste mandarin components. *Antioxidants*, 9(6), 1–12. <https://doi.org/10.3390/antiox9060517>

- Cuadrado, Gonzabay, C. S., & Lindao Bararata, C. S. (2019). *Determinación de polifenoles totales y actividad antioxidante del extracto metanólico de la cáscara de sandía (citrullus lanatus) variedad charleston grey (universidad de guayaquil)*. Retrieved from <http://repositorio.ug.edu.ec/bitstream/redug/43616/1/BCIEQ-T-0420> Gonzabay Cuadrado Carla Stephanie%3B Lindao Bararata Cindy Stefanía.pdf
- de Araújo, F. F., de Paulo Farias, D., Neri-Numa, I. A., & Pastore, G. M. (2020). Polyphenols and their applications: An approach in food chemistry and innovation potential. *Food Chemistry*, 127535. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127535>
- Delgado Zambrano, M. G. (2020). *Evaluación de la capacidad antioxidante de los extractos alcohólico y acuoso de la cáscara de la mandarina (Citrus reticulata) en relación a un medicamento antioxidante comercial (Universidad politécnica salesiana sede cuenca)*. Retrieved from <https://dspace.ups.edu.ec/bitstream/123456789/18542/4/UPS-CT008714.pdf>
- FAO, F. (2005). *Herbs, spices and essential oils. Post-harvest operations in developing countries*. Caracalla: FAO.
- Florêncio, M. N. da S., Gomes, P. C. D. S., Abud, A. K. de S., & de Oliveira Júnior, A. M. (2020). Innovation, research and development on the passion fruit peel floubibliometric approach. *Food Science and Technology*, 40(June), 130–135. <https://doi.org/10.1590/fst.05619>
- Flores Palomino, G. E. (2019). *Determinación del contenido de polifenoles y flavonoides en el pseudofruto de marañón (Anacardium occidentale L.), rojo y amarillo en tres estados de madurez (fisiológica, comercial y sobremadurez) en pucallpa (universidad nacional de ucajali)*. Retrieved from

<http://repositorio.unu.edu.pe/bitstream/handle/UNU/2305/000002149T.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

Franco Arnedo, G., Buelvas Puello, L. M., Miranda Lasprilla, D., Martínez Correa, H. A., & Parada-Alfonso, F. (2020). Obtaining antioxidant extracts from tangerine (*C. reticulata* var. *Arrayana*) peels by modified supercritical CO₂ and their use as protective agent against the lipid oxidation of a mayonnaise. *Journal of Supercritical Fluids*, 165. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2020.104957>

Fretes, F., & Martinez, M. (2011). *Aceites esenciales. Análisis de la cadena de valor*. Asunción: ACDI VOCA.

Gaviria Cuevas, J. F. (2019). Estudio de las tendencias de investigación con respecto al tratamiento y aprovechamiento de los residuos sólidos municipales: un análisis bibliométrico aplicado. *Renewable Energy, Biomass & Sustainability*, 01(01), 1–21. Retrieved from https://aldeser.org/uploads/1/3/0/8/130818527/rb_s_vol1_no1.pdf#page=58

Global Market Insights. (12 de diciembre de 2020). Obtenido de <https://www.gminsights.com/industry-analysis/citrus-bioflavonoids-market>

Gómez Mejía, E., Rosales Conrado, N., León González, M. E., & Madrid, Y. (2019). Citrus peels waste as a source of value-added compounds: Extraction and quantification of bioactive polyphenols. *Food Chemistry*, 295(May), 289–299. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.05.136>

Grand View Research. (2020, 8 de diciembre). Obtenido de <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/flavonoids-market>

Guarnizo Suárez, E. M. (2016). *Obtención de pulpa de papel a partir de residuos de la naranja común y limón ponderoso*. (August).

- Hermenejido A, L. E. (2019). *Estudio Comparativo de Polifenoles Totales y Actividad Antioxidante de la Cáscara de Chimora (Annona cherimola Mill) y Guanábana (Annona muricata L)* (Universidad de Guayaquil). Retrieved from <http://repositorio.ug.edu.ec/handle/redug/45378>
- Huang, R., Zhang, Y., Shen, S., Zhi, Z., Cheng, H., Chen, S., & Ye, X. (2020). Antioxidant and pancreatic lipase inhibitory effects of flavonoids from different citrus peel extracts: An in vitro study. *Food Chemistry*, 326(April), 126785. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.126785>
- Huang, Y. S., & Ho, S. C. (2010). Polymethoxy flavones are responsible for the anti-inflammatory activity of citrus fruit peel. *Food Chemistry*, 119(3), 868–873. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.09.092>
- Hurtado, P., & Villa, A. (2016). Estudio de mercado de aceite esencial de naranja en Colombia en el período 2009- 2014. *Revista colombiana de ciencias hortícolas*, 301-310.
- Instituto de Investigación de Recursos Biológicos, A. (2003). *Biocomercio sostenible. Estudio del mercado nacional de aceites esenciales*. Bogotá.
- Irkin, R., Dogan, S., Degirmenioglu, N., Diken, M. E., & Guldas, M. (2015). Phenolic content, antioxidant activities and stimulatory roles of citrus fruits on some lactic acid bacteria. *Archives of Biological Sciences*, 67(4), 1313–1321. <https://doi.org/10.2298/ABS140909108I>
- Jawaid, M., Thariq, M., & Naheed, S. (2019). *Durability and Life Prediction in Biocomposites, Fibre-reinforced and Composites and Hybrid Composites*. Kidlington: Woodhead Publishing

- Jiménez-Castro, M. P., Buller, L. S., Sganzerla, W. G., & Forster-Carneiro, T. (2020). Bioenergy production from orange industrial waste: a case study. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 1–15. <https://doi.org/10.1002/bbb.2128>
- Londoño, J. A. (2010). Aprovechamiento de residuos de la agroindustria de cítricos: extracción y caracterización de flavonoides. *Corporación Universitaria Lasallista*, 21, 395–416.
- Market research Future*. (2020, 15 de diciembre). Obtenido de <https://www.marketresearchfuture.com/reports/flavanoids-market-2168>
- Martínez- Valverde, I., & Periago, M. (2000). Significado nutricional de los compuestos fenólicos de la dieta. *Archivos Latinoamericanos de Nutrición*, 50(1), 5-18. Obtenido de http://ve.scielo.org/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0004-06222000000100001&lng=es&tlng=es
- Melo-Camacho, E. P., Bermúdez-Loaiza, J. A., & Estrada- Álvarez, J. (2017). Ensilaje de naranjas enteras (*Citrus sinensis*) como suplemento para alimentación de rumiantes. *Veterinaria y Zootecnia*, 11(1), 24–36. <https://doi.org/10.17151/vetzo.2017.11.1.3>
- Miao, L. L. (November 8-12). A specification based approach to testing polymorphic attributes. *Formal Methods and Software Engineering: Proceedings of the 6th International Conference on Formal Engineering Methods, ICFEM 2004*. Seattle, WA, USA.
- Michán, L., & Muñoz-Velasco, I. (2013). Cienciometría para ciencias médicas: definiciones, aplicaciones y perspectivas. *Investigación En Educación Médica*, 2(6), 100–106. [https://doi.org/10.1016/s2007-5057\(13\)72694-2](https://doi.org/10.1016/s2007-5057(13)72694-2)
- Minagricultura, c. (2016). Área Sembrada, Área Cosechada, Producción Y Rendimiento Del Cultivo De Tomate Según Departamento 2015-2016. *Ministerio de Agricultura y*

- Desarrollo Rural. Secretarías de Agricultura Departamentales. Alcaldías Municipales.*, 2.
Retrieved from <https://www.agronet.gov.co/Documents/CÍTRICOS2016.pdf>
- Mingers, J., & Leydesdorff, L. (2015). A review of theory and practice in scientometrics. *European Journal of Operational Research*, 246(1), 1–19. <https://doi.org/10.1016/j.ejor.2015.04.002>
- Mordor Intelligence*. (2020, 3 de diciembre). Obtenido de <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/flavonoid-market>
- Nipornram, S., Tochampa, W., Rattanatraiwong, P., & Singanusong, R. (2018). Optimization of low power ultrasound-assisted extraction of phenolic compounds from mandarin (*Citrus reticulata* Blanco cv. Sainampung) peel. *Food Chemistry*, 241, 338–345. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.08.114>
- Ordoñez Gómez, E. S., Reátegui Díaz, D., & Villanueva Tiburcio, J. E. (2018). Total polyphenols and antioxidant capacity of peel and leaves in twelve citrus. *Scientia Agropecuaria*, 9(1), 123–131. <https://doi.org/10.17268/sci.agropecu.2018.01.13>
- Oviedo-Solís, C. I., Cornejo-Manzo, S., Murillo-Ortiz, B. O., Guzmán-Barrón, M. M., & Ramírez-Emiliano, J. (2018). Los polifenoles de la fresa disminuyen el estrés oxidativo en enfermedades crónicas. *Gaceta Medica de Mexico*, 154(1), 80–86. <https://doi.org/10.24875/GMM.17002759>
- Özcan, E. (2006). Ultrasound Assisted Extraction of Phenolics From Grape Pomace a Thesis Submitted To the Graduate School of Natural and Applied Sciences of Middle East Technical University By Evren Özcan in Partial Fullfilment of the Requirements for the Degree of Master. *Department of Chemical Engineering*, (January), 57–59.

- Peñaranda, L. V., Montenegro, S. P., & Giraldo, P. A. (2018). Exploitation of agroindustrial waste in Colombia. *Revista de Investigación Agraria y Ambiental*, 8(2), 141–150. <https://doi.org/10.22490/21456453.2040>
- Persistence Market Research*. (2020, 28 de noviembre). Obtenido de <https://www.persistencemarketresearch.com/market-research/flavonoids-market.asp>
- Prieto Sandoval, V., Jaca, C., & Ormazabal, M. (2017). Economía circular: Relación con la evolución del concepto de sostenibilidad y estrategias para su implementación Circular economy: Relationship with the evolution of the concept of sustainability and strategies for its implementation. *Memoria Investigaciones En Ingeniería*, 15, 15.
- Rafiq, S., Kaul, R., Sofi, S. A., Bashir, N., Nazir, F., & Ahmad Nayik, G. (2016). Citrus peel as a source of functional ingredient: A review. *Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences*. <https://doi.org/10.1016/j.jssas.2016.07.006>
- Ramos Becerra, E. D., & Udeo Tagua, A. M. (2019). *Polifenoles Totales y Actividad Antioxidante del extracto acuoso y metanólico de la pulpa de Jackfruit (Artocarpus heterophyllus Lam)* (Universidad de Guayaquil). Retrieved from am/redug/43778/1/BCIEQ-T-0436 Ramos Becerra Erika Dayana%3B Udeo Tagua Angélica María.pdf
- Rojas, A. F., Flórez, C., & López, D. F. (2018). Use prospects of some agroindustrial waste. *Revista Cubana de Química*, 31(1), 31–52. Retrieved from <http://scielo.sld.cu/pdf/ind/v31n1/2224-5421-ind-31-01-31.pdf>
- Sahu, V. K., Raghuvver, I., Alok, S., & Gurjar, H. (2010). Phytochemical investigation and chromatographic evaluation of the extract of whole plant extract of *Dendrophthoe falcata* (L.F) Ettingsh. *International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research*, 1(1), 39–45.

- Sailema Ortiz, M. L. (2019). *Extracción simultánea de polifenoles totales y flavonoides totales en hojas de Fragaria spp.* <https://doi.org/10.1056/nejmoa1407279>
- Sandoval Leyva, M. D., & Romero Guido, B. A. (2017). *Extracción de compuestos fenólicos a partir de cáscaras de frutos cítricos de nicaragua para la formulación de resina fenólica.* <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Satari, B., & Karimi, K. (2018). Citrus processing wastes: Environmental impacts, recent advances, and future perspectives in total valorization. *Resources, Conservation and Recycling*, 129(2017 October), 153–167. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.10.032>
- Serrat Díaz, M., Ussemame Mussagy, C., Camacho Pozo, M. I., Méndez Hernández, A. A., & Bermúdez, R. C. (2016). Valorización de residuos agroindustriales ricos en pectinas por fermentación. *Tecnología Química*, 36(1), 1–13. Retrieved from http://scielo.sld.cu/scielo.php?pid=S2224-1852016000100001&script=sci_arttext&tIng=pt
- Šimunková, M., Valko, M., Bučinský, L., & Malček, M. (2020). Structure functionality relationship of flavonoids (myricetin, morin, taxifolin and 3',4'-dihydroxyflavone). A computational study via the cupric ion probe. *Journal of Molecular Structure*, 1222. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128923>
- Vargas -Rueda, S. (2013). *Extracción y Análisis de compuestos tipo flavonoides presentes en cáscaras de mandarina.* Bucaramanga: Universidad Santo Tomás, seccional Bucaramanga.
- Vargas, A., Rivera Camelo*, Á., & Narváez Cuenca, C. (2005). *capacidad antioxidante durante la maduración de arazá (Eugenia stipitata Mc Vaugh).* *Revista Colombiana de química*, 57-65.

- Urrea, V. (2019). *Determinación del potencial bioquímico de metano de residuos cítricos mediante digestión anaerobia.*
- Vargas Corredor, Y. A., & Pérez Pérez, L. I. (2018). Aprovechamiento de residuos agroindustriales en el mejoramiento de la calidad del ambiente. *Revista Facultad de Ciencias Básicas, V* (1), 59–72. <https://doi.org/10.18359/rfcb.3108>
- Velásques, Á. (2005). Extracción de taninos del banano verde de rechazo. *Revista Lasallista de Investigación, 2*(2), 8–14.
- Whitman, S. C., Kurowska, E. M., Manthey, J. A., & Daugherty, A. (2005). Nobiletin, a citrus flavonoid isolated from tangerines, selectively inhibits class A scavenger receptor-mediated metabolism of acetylated LDL by mouse macrophages. *Atherosclerosis, 178*(1), 25–32. <https://doi.org/10.1016/j.atherosclerosis.2004.07.034>
- Yu, J., Li, X., Liu, H., Peng, Y., Wang, X., & Xu, Y. (2021). Interaction behavior between five flavonoids and pepsin: Spectroscopic analysis and molecular docking. *Journal of Molecular Structure, 1223*, 128978. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128978>
- Zevallos, D. R. R. (2018). Estudio fitoquímico cualitativo preliminar y cuantificación de flavonoides y taninos del extracto etanólico de hojas de *Desmodium vargasianum Schubert* preliminary qualitative fitochemical study and quantification of flavonoids and tannins of ethanolic ext. *Rev Soc Quím Perú, 84*(2).

Apéndices

Apéndice A. Absorbancias obtenidas de las concentraciones de ácido gálico (AG) para la curva de calibración

| Concentraciones de AG (ppm) | Absorbancia a 765 nm* |
|------------------------------------|------------------------------|
| 0 | 0,0005 |
| 250 | 0,0575 |
| 350 | 0,0817 |
| 650 | 0,1528 |
| 850 | 0,2047 |
| 1000 | 0,2396 |

Apéndice B. Absorbancias obtenidas de las concentraciones de quercetina

| Concentraciones de Quercetina (ppm) | Absorbancia a 415 nm* |
|--|------------------------------|
| 0 | 0 |
| 20 | 0,1571 ± 0,002 |
| 30 | 0,2185 ± 0,001 |
| 40 | 0,2960 ± 0,005 |
| 50 | 0,3811 ± 0,001 |
| 60 | 0,4385 ± 0,007 |
| 100 | 0,7609 ± 0,007 |

Apéndice C. Contenido de flavonoides totales presentes en los extractos etanólicos de cáscaras de mandarina maduras, pintonas y verdes a diferentes concentraciones de etanol/agua

| Estado de madurez | Relación solvente (etanol/agua) | Concentración (ppm) | Abs 765 nm | mg quercetina/m L de extracto | mg quercetina/g de extracto | mg quercetina/g de muestra |
|-------------------|---------------------------------|---------------------|------------------|-------------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| Madura | 50/50 | 29,5 | 0,2219 ± 0,02 | 0,0295 | 5,9051 | 0,846 |
| | 70/30 | 36,6 | 0,2755 ± 0,01 | 0,0366 | 7,3158 | 0,7765 |
| | 80/20 | 39,1 | 0,2946 ± 0,01 | 0,0391 | 7,8183 | 1,0263 |
| | 100/0 | 23,6 | 0,1766 ± 0,01 | 0,0236 | 4,7143 | 0,4973 |
| Pintona | 50/50 | 32,2 | 0,2426 ± 0,04 | 0,0322 | 6,4487 | 0,8258 |
| | 70/30 | 42,6 | 0,3216 ± 0,01 | 0,0426 | 8,5298 | 1,0047 |
| | 80/20 | 37,9 | 0,2854 ± 0,01 | 0,0379 | 7,5763 | 1,0734 |
| | 100/0 | 30,8 | 0,2313 ± 0,02 | 0,0308 | 6,1531 | 0,6491 |
| Verde | 50/50 | 28,3 | 0,2125 ± 0,02 | 0,0283 | 5,6573 | 0,6642 |
| | 70/30 | 48,5 | 0,3659 ± 0,01 | 0,04847 | 9,6947 | 0,9268 |
| | 80/20 | 37,5 | 0,2821 ± 0,01 | 0,0375 | 7,4904 | 0,8847 |
| | 100/0 | 24,5 | 0,1838 ± 0,01 | 0,0245 | 4,9018 | 0,5171 |

Apéndice D. Contenido de polifenoles totales presentes en los extractos etanólicos de cáscaras de mandarina maduras, pintonas y verdes a diferentes concentraciones de etanol/agua

| Estado de madurez | Relación solvente (etanol/agua) | Concentración (ppm) | Abs 765 nm | mg AG/mL de extracto | mg AG/g de extracto | mg AG/g de muestra |
|-------------------|---------------------------------|---------------------|------------------|----------------------|---------------------|--------------------|
| Madura | 50/50 | 525,5 | 0,1036 ± 0,02 | 0,5255 | 26,275 | 3,7645 |
| | 70/30 | 889 | 0,1763 ± 0,02 | 0,889 | 44,45 | 5,0184 |
| | 80/20 | 837,5 | 0,1660 ± 0,04 | 0,8375 | 41,875 | 4,7681 |
| | 100/0 | 721,5 | 0,1428 ± 0,03 | 0,7215 | 36,0764 | 3,8058 |
| Pintona | 50/50 | 571 | 0,1127 ± 0,01 | 0,571 | 28,55 | 3,0566 |
| | 70/30 | 1001 | 0,1987 ± 0,01 | 1,001 | 50,05 | 5,8952 |
| | 80/20 | 968 | 0,1921 ± 0,02 | 0,968 | 48,4 | 6,8571 |
| | 100/0 | 501,5 | 0,0988 ± 0,01 | 0,5015 | 25,075 | 2,6453 |
| Verde | 50/50 | 476 | 0,0937 ± 0,01 | 0,476 | 23,8 | 3,8073 |
| | 70/30 | 972 | 0,1929 ± 0,01 | 0,972 | 48,6 | 4,646 |
| | 80/20 | 985,5 | 0,1956 ± 0,01 | 0,9855 | 49,275 | 5,8197 |
| | 100/0 | 526,8 | 0,1039 ± 0,02 | 0,5268 | 26,3417 | 2,7789 |