

# Aprovechamiento de los subproductos citrícolas

Julián Londoño-Londoño\*

Jelver Sierra\*\*

Rafael Álvarez\*\*\*

Ana María Restrepo Duque\*\*\*\*

Catarina Pedro Pássaro Carvalho\*\*\*\*\*

## Resumen

En este capítulo se describen las principales sustancias químicas presentes en los residuos de la industrialización de cítricos. Especialmente se detallan en los carotenoides, aceites fijos y esenciales, flavonoides, limonoides y pectina. Finalmente se relacionan aplicaciones de estos componentes en los sectores pecuario, farmacéutico, alimentario y ambiental.

**Palabras clave:** residuos, subproductos, industria cítrica

## The use of citrus' sub products

### Abstract

This chapter describes the main chemical substances contained by the waste generated in citrus' industrialization. An especial emphasis is given for carotenoids, fixed and essential oils, flavonoids, limonoids and pectin. Finally, applications of these components for the livestock, pharmaceutical, alimentary and environmental sectors are also described.

**Key words:** waste, sub products, citrus industry

\* **Químico Farmacéutico.** Doctor en Ciencias Químicas. Docente de la Corporación Universitaria Lasallista. Grupo de Investigación en Ingeniería de Alimentos. Caldas, Antioquia – Colombia.

\*\* **Químico Farmacéutico.** Magister en Biología-Genética. Candidato Doctor en Ingeniería de Materiales. Universidad de Antioquia. Grupo de Investigación en Sustancias Bioactivas. Medellín -Colombia.

\*\*\* **Químico Farmacéutico.** Doctor en Ciencias Farmacéuticas y Alimentarias. Universidad Federal de Santa Catarina. Departamento de Ciencias Farmacéuticas. Florianópolis-Brasil.

\*\*\*\* **Ingeniera Química.** Magister en Ciencia y Tecnología de Alimentos. Docente de la Corporación Universitaria Lasallista. Grupo de Investigación en Ingeniería de Alimentos. Caldas, Antioquia – Colombia.

\*\*\*\*\* **Ing. Agrónoma.** Ph.D. en Ing. de Alimentos. Corporación de Investigación Agropecuaria – CORPOICA. CI La Selva. Rionegro, Antioquia – Colombia.

## Introducción

A nivel mundial, la preocupación acerca del aprovechamiento de residuos ha tomado gran fuerza entre la comunidad científica y sobre todo a nivel industrial, en donde los procesos de transformación generan desechos y subproductos que pueden ser útiles en otras actividades; sin embargo, los residuos generados en las transformaciones agroindustriales no han sido aprovechados eficientemente en Colombia, en parte, porque su valor es aún desconocido.

Específicamente, el aprovechamiento industrial de los cítricos se ha convertido en una actividad intensiva en donde participan empresas dedicadas a toda la cadena productiva (cultivadores, procesadoras, centros de distribución y exportadores), produciendo jugos, pulpas, concentrados y frutas en fresco; pero a medida que la producción crece, se aumenta también la generación de residuos sólidos y líquidos, los cuales están compuestos principalmente de agua, azúcares solubles, fibra, ácidos orgánicos, aminoácidos, minerales, aceites esenciales, flavonoides y vitaminas, estando en cantidades diferentes dependiendo de la fracción de la fruta (jugo, cáscara, pulpa, mesocarpio), su estado de madurez y el sistema empleado para la extracción del jugo<sup>1</sup>.

## Subproductos de cítricos

Actualmente, se producen más de 120 millones de toneladas de cítricos en todo el mundo, de las cuales el 40% es utilizado por la agroindustria para extraer cerca de la mitad del peso del fruto como zumo. El resto, la piel, las semillas y la pulpa se convierten en residuos. Así, tan solo en España, las cantidades de residuos ascienden a 600.000 toneladas por año y en Florida (USA) a 5 millones de toneladas por año. Por su parte, de acuerdo con la producción mundial de cítricos, se estima que en el mundo se estarían produciendo alrededor de 20 millones de toneladas en residuos de cítricos<sup>2</sup>.

Los residuos de cítricos pueden clasificarse como líquidos ó sólidos. Los principales residuos líquidos identificados en el proceso de transformación de cítricos incluyen: los de la línea de extracción de jugo, los del lavado de la cáscara, y aquellos obtenidos en el proceso de centrifugación en la línea de recuperación de aceites esenciales. Por lo general son residuos de naturaleza muy diluida o corresponden a una proporción pequeña del total de material de desecho<sup>3</sup>, a excepción de las melazas, las cuales corresponden a un líquido obtenido por prensado de las cáscaras y evaporado hasta obtener una fase viscosa, de color marrón y con 72° Brix. La melaza de cítricos es similar a la

melaza de caña, con cerca de 45% de azúcares totales, sin embargo, tiene más proteínas y un contenido de cenizas inferior.

Con relación a los residuos sólidos, la cáscara constituye la principal fracción de residuos, representando alrededor del 50% del total del peso de la fruta. Además, si se trata de frutas que han crecido en zonas tropicales, podría existir una mayor producción de residuos, toda vez que estas frutas tienden a presentar una relación más alta de cáscara/pulpa comparada con frutas subtropicales<sup>4</sup>.

## Sustancias con interés industrial presentes en residuos de cítricos

La composición química de los residuos de cítricos dependen de muchos factores como por ejemplo: la especie de cítrico, la fracción de la fruta, el estado de madurez, la procedencia geográfica y el sistema empleado para la extracción del jugo.

Sin embargo, debido a que la composición química de una fruta corresponde a las características bioquímicas y fisiológicas propias de la especie vegetal, así como a la función que cumplen estas sustancias en la planta, haremos un análisis de la composición química de los residuos de cítricos de acuerdo con su ubicación en la fruta.

En general, todos los cítricos tienen una estructura idéntica, salvo cuando se trata de dimensiones y forma. Por ejemplo, los limones son generalmente ovalados con el eje central siguiendo el tallo; las mandarinas son aplastadas en los polos con el eje central en el plano ecuatorial, mientras que la mayoría de las naranjas son redondas. En cuanto a las partes que constituyen el fruto están: epidermis, flavedo, albedo, endocarpio, septas, semillas y eje central (**figura 1**)

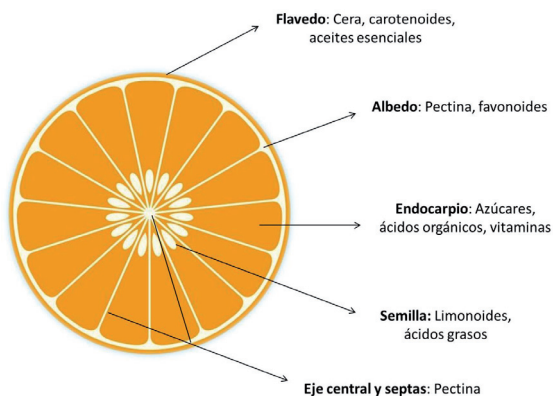


Figura 1. Representación esquemática de la distribución de la composición química de un fruto cítrico.

**Epidermis:** La piel del fruto está constituida por una estructura epicuticular en forma de placas con células secretoras y esclerenquimáticas donde su función es proteger mecánicamente y limitar la transpiración mediante la exudación de cera, cuya cantidad depende de la variedad, del clima y del crecimiento de las frutas. Esta capa suele alojar una microflora constituida principalmente por hongos y bacterias.

En general, alcanos, aldehídos y ácidos grasos son los componentes principales de la cera epicuticular cítrica, mientras que los alcoholes primarios y triterpenoides son constituyentes menores. Además, se ha encontrado que el contenido de esta cera se incrementa durante la maduración del fruto alcanzando hasta 110 µg/cm<sup>5</sup>.

**Flavedo:** Bajo la epidermis se encuentra el flavedo que aloja vesículas oleaginosas con paredes muy finas y frágiles. En el flavedo son importantes los pigmentos y los aceites esenciales. Los pigmentos dan su color amarillo o anaranjado a los frutos. Antes de madurar predomina el color verde de la clorofila, pero a medida que la fruta va madurando aparecen los carotenoides que le confieren el color amarillo-naranja.

**Carotenoides:** El contenido global de carotenos es mayor en las naranjas, le siguen las mandarinas y es muy pequeño en las limas, limones y toronjas. En las naranjas oscila de 30 a 300 mg/Kg de corteza fresca; en las mandarinas de 80 a 140 mg/Kg y en los demás de 1 a 5 mg/Kg. En la **tabla 1** se muestra el contenido de carotenoides individuales en diferentes especies de cítricos y en la **figura 2** se pueden apreciar sus estructuras químicas.

Tabla 1. Contenido de carotenoides (%) en cáscaras de diferentes especies cítricas<sup>6</sup>.

Carotenoide	Naranja	Mandarina	Clementina	Toronja	Limon
Neocromo	1.6	3.1	5.7	2.2	4.3
β-citraurina	10.0	13.3	28.0	9.3	4.0
Luteoxantina	2.9	1.6	6.1	2.1	0.5
9Z-Violaxantina	33.8	18.0	7.9	6.4	1.6
Luteína	6.6	5.4	4.1	7.6	8.3
β-criptoxantina	3.5	23.4	13.4	11.3	19.9

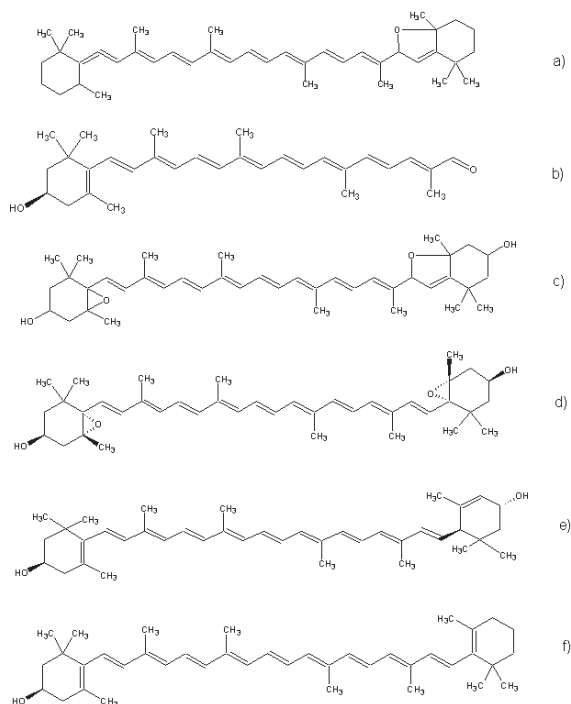


Figura 2. Estructuras químicas de los principales carotenoides presentes en la cáscara de algunas especies de cítricos. a) Neocromo, b) β-citraurina, c) Luteoxantina, d) 9Z-Violaxantina, e) Luteina, f) β-criptoxantina.

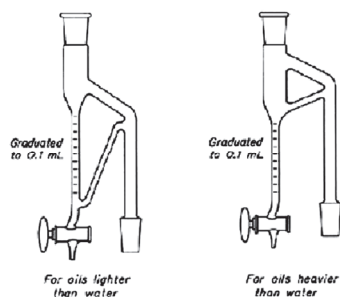
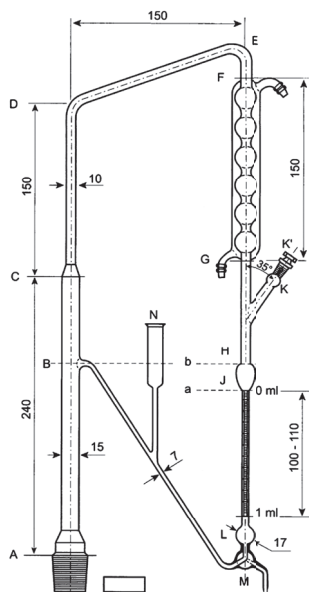
**Aceites esenciales:** Los aceites esenciales son mezclas de varias sustancias químicas biosintetizadas por las plantas, que dan el aroma característico a algunas flores, árboles, frutos, hierbas, especias, semillas y a ciertos extractos de origen animal. Se trata de productos químicos intensamente aromáticos, no grasos, volátiles por naturaleza y livianos (poco densos). Son insolubles en agua, levemente solubles en alcohol, grasas, ceras y aceites vegetales. En gimnospermas y angiospermas es donde aparecen las principales especies que contienen aceites esenciales, distribuyéndose dentro de unas 60 familias. Son particularmente ricas en esencias las pináceas, lauráceas, mirtáceas, labiáceas, umbelíferas, asteráceas y rutáceas.

En cuanto al rendimiento del aceite obtenido de una planta, éste varía de unas cuantas milésimas por ciento de peso vegetal hasta 0.1-3 %.

**Caracterización química de aceites esenciales:** De manera general, el procedimiento para determinar la composición química de los aceites esen-

ciales incluye una secuencia de etapas desde la preparación de la muestra, la extracción y el análisis.

La extracción se puede realizar por hidrodestilación en la cual las cascaras exprimidas se pesan en balanza electrónica y posteriormente se reducen de tamaño, este material se humecta con 1 litro de una solución al 5% (p/v) de NaCl para que durante el proceso se produzca un efecto salting-out y mejorar la liberación de los compuestos orgánicos volátiles, posteriormente las cascaras molidas se cargan en un hidrodestilador, de tal manera que formen un lecho fijo compactado. Los equipos más comunes de hidrodestilación se muestran a continuación:



Equipo para hidrodestilación de aceites esenciales de United States Pharmacopoeia, USP 32 NF27.

Equipo para hidrodestilación de aceites esenciales de British Pharmacopoeia 2007.

Figura 3. Equipos de hidrodestilación propuestos por las Farmacopeas Británica y Farmacopea Norteamericana (USP) para la extracción de aceites esenciales.

En el equipo de la USP el vapor de agua se genera en un balón de vidrio fondo plano, el cual contiene el material vegetal. Conforme el vapor se expande por el recipiente las cascaras comienzan a liberar el aceite esencial contenido en ellas, y a su vez, debido a su alta volatilidad se va evaporando. Al ser soluble en el vapor circundante, es “arrastrado”, corriente arriba hacia el tope del hidrodestilador. La mezcla, vapor saturado y aceite esencial, fluye hacia un condensador, mediante un “cuello de cisne” o prolongación curvada

del conducto de salida del hidroddestilador. En el condensador, la mezcla se condensa y enfría, hasta la temperatura ambiente. A la salida del condensador, se obtiene una emulsión líquida inestable, la cual se separa en la parte distal del equipo de destilación. Al final del proceso se recogen cantidades del aceite esencial, el cual es menos denso que el agua quedando suspendido en la parte superior de la columna de agua y por otro lado se obtiene sustancias orgánicas volátiles polares disueltas en estas aguas, las cuales se denominan “*aguas aromáticas*” o “*aguas florales*”.

La composición de los aceites esenciales de cítricos se puede establecer por Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas (GC/MS), generalmente con una columna capilar tipo HP5 y usando Helio como gas de arrastre. La identificación se realiza por comparación del patrón de fragmentación con librerías y reportes de la literatura.

Para asegurar la identidad y autenticidad de un producto de origen vegetal, típicamente se realizan en forma conjunta la identificación química e identificación botánica. La identificación química aplica frecuentemente procedimientos cromatográficos para la detección de un compuesto marcador especificado por la literatura efectuando normalmente procedimientos de comparación de perfiles conocidos comúnmente como “*fingerprint*” o huella digital.

En la aplicación de la identificación botánica y de la información química aparece el concepto quimiotaxonómico de cada especie. Para este propósito se establecen compuestos marcadores que constituyen índices de identificación y calidad. Como tal estas sustancias constituyen una expresión directa de la bioquímica de la planta. Aunque la composición de un aceite puede cambiar con la época de la recolección, el lugar geográfico o pequeños cambios genéticos, resulta necesario identificar las sustancias en los aceites esenciales de cítricos que tienen relevancia analítica para establecerlos como marcadores tipificantes de su procedencia, lo que se denomina como *químio marcadores*.

Las propiedades físico-químicas de los aceites esenciales son diversas, puesto que este grupo engloba diferentes tipos de sustancias, de hecho existen ejemplos de lo heterogéneo que puede ser la composición de un aceite en particular entre una especie y otra. Prácticamente puede encontrarse solo un compuesto como en el caso del aceite esencial de gaulteria que corresponde en un 98-99 % a salicilato de metilo o como sucede con la esencia de canela la cual contiene más de 85 % de cinamaldehído, por su parte existen aceites esenciales de mediana complejidad como en el caso del jasmín y la

manzanilla donde se encuentran más de 30 compuestos y finalmente los aceites esenciales de cítricos son complejos y pueden contener alrededor de 80 compuestos. Algunos quimiomarcadores en aceites esenciales de cítricos se muestran en la **tabla 2**.

Tabla 2. Quimiomarcadores de aceites esenciales de cascaras de mandarina.

Sustancia	Número CAS	Tiempo de Retención (Min)	Porcentaje relativo (%)
1R- $\alpha$ -Pinoeno	7785-70-8	6.113	0.99
Sabineno	3387-41-5	6.671	0.23
$\alpha$ -Pinoeno	127-91-3	6.870	<b>3.78</b>
$\alpha$ -Fellandreno	99-83-2	7.101	0.23
3-Careno	13466-78-9	7.188	0.19
$\alpha$ -Terpineno	99-86-5	7.272	0.43
Limoneno	138-86-3	7.492	<b>51.74</b>
D-Silvestreno	1461-27-4	7.514	<b>8.47</b>
$\alpha$ -Terpineno	586-62-9	7.841	0.64
1-Octanol	111-87-5	7.926	0.29
$\alpha$ -Terpinoleno	586-62-9	8.246	0.68
$\beta$ -Linalool	78-70-6	8.346	<b>2.70</b>
$\beta$ -Terpineol	138-7-4	8.984	0.37
L-4-terpineol	20126-76-5	9.429	1.76
$\alpha$ -Terpineol	10482-56-1	9.615	<b>27.28</b>
(S)-cis-Verbenol	18881-04-4	9.914	0.22

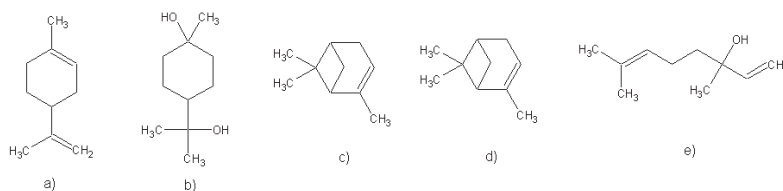


Figura 4. Estructuras químicas de los principales quimiomarcadores presentes en el aceite esencial de mandarina. a) Limoneno, b)  $\alpha$ -Terpineol, c) D-Silvestreno, d)  $\beta$ -Pinoeno, e)  $\beta$ -Linalool.

**Albedo:** Después del flavedo aparece el albedo compuesto por células de estructura tubular que forman una tela con la mayoría del volumen tisular comprimido en el espacio intercelular. La espesura del albedo varía según el tipo de cítricos y de cultivo. El albedo es rico en flavonoides y pectina.

**Flavonoides:** Los flavonoides son constituyentes de amplia distribución en el reino vegetal, implícitamente se encuentran en todas las plantas, pero su distribución cuantitativa varía entre diferentes órganos y en diferentes poblaciones de una misma planta, explicado por la regulación de la expresión genética y la interacción con factores ambientales (clima, altitud, nutrición y prácticas agrícolas)<sup>7</sup>.

Los flavonoides presentan una gran variedad estructural, con un esqueleto común de núcleo flavon (2-fenilbenzopirano) que contiene dos anillos benzenicos (A) y (B) combinados por un anillo pirano (C) con oxígeno como heteroátomo, donde las modificaciones sobre el anillo C generan una variedad de tipos de flavonoides como se muestra en la **figura 5**. Estructuralmente, las flavanonas tienen el anillo C saturado, mientras que las flavonas presentan una insaturación en los carbonos 2–3. Por su parte, las chalconas y dihidrochalconas tienen una estructura abierta, y desaparece virtualmente el anillo C.

En los cítricos, los flavonoides más abundantes son aquellos pertenecientes a los grupos de las flavonas, flavanonas, chalconas y dihidrochalconas. Estos compuestos tienen una distribución restringida, lo cual hace que sean descritos como flavonoides minoritarios a pesar de estar presentes en concentraciones significativas en algunos alimentos de alto consumo. Las estructuras químicas de los flavonoides más representativos de cítricos se muestran en la **figura 6**.

En cuanto a las modificaciones en los anillos A y B, la glicosilación es un fenómeno común. En general, en los cítricos, las flavanonas se presentan como glicósidos, generalmente rutinósidos (1→6 ramnosil-glucósidos) y neohesperidinósidos (1→6 ramnosil-glucósidos) unidos casi siempre por un enlace O-glicósido al carbono 7 de la aglicona<sup>8</sup>.

Muchos cultivares comerciales de limón, lima, mandarina y naranja dulce han sido caracterizados químicamente demostrando que poseen un patrón de flavonoides principalmente del tipo rutinósido (compuestos menos amargos)<sup>9</sup>, mientras que naranja amarga y pomelo contienen principalmente neohesperidinósidos (compuestos amargos). Por su parte, la toronja, por tratarse de un híbrido, presenta un perfil mezclado de rutinósidos y neohesperidinósidos.

dinósidos. Este hecho es importante, pues los perfiles cromatográficos de los flavonoides glicosilados en cítricos se han convertido en una herramienta útil para quimiotaxonomía de materiales híbridos y para el control de calidad y de adulteraciones en productos derivados<sup>10</sup>.

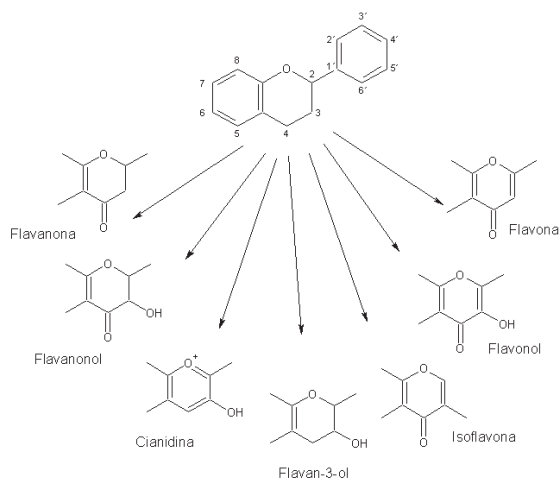


Figura 5. Esquema de la clasificación de los flavonoides basado en las modificaciones estructurales en el anillo C, modificado de Tiwari y colaboradores<sup>11</sup>.

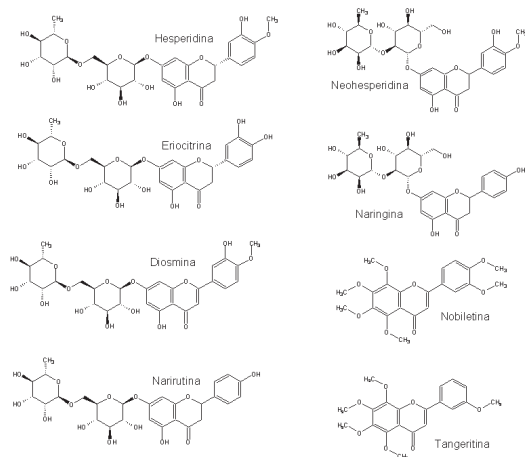


Figura 6. Estructuras químicas de los flavonoides más frecuentes encontrados en cítricos.

**Pectina:** La pectina es un polímero del ácido galacturónico cuya estructura general es la siguiente:

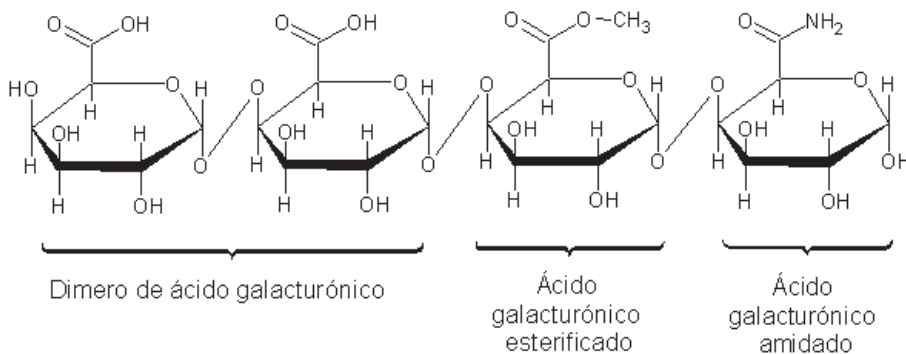


Figura 7. Estructura química de la pectina

Cada anillo de la cadena posee un grupo carboxilo (-COOH). Este grupo puede estar esterificado con metanol produciendo grupos éster metílicos, (-COOCH<sub>3</sub>) o neutralizado por una base generando grupos amida (-CONH<sub>2</sub>). Según cuántos grupos carboxílicos están esterificados en la cadena o polímero, Kertesz los clasificó dándole diferentes nombres<sup>12</sup>:

- Protopectinas, si todos los carboxilos están esterificados. Estas son insolubles en agua y se hallan en mayor cantidad en los tejidos de los frutos no maduros o verdes.
- Ácidos pectínicos: Si solo una parte pero mayoritaria de los carboxilos está esterificada. Estos compuestos son capaces de formar geles si las condiciones de sólidos solubles y pH son adecuadas. Las sales de estos ácidos se llaman pectinatos.
- Pectinas: Son los ácidos pectínicos, solubles en agua caliente, con un contenido medio de éster metílico. La principal característica es su capacidad de formar geles en presencia de suficientes sólidos solubles, ácidos o iones polivalentes.
- Ácidos pécticos: Estos compuestos no poseen grupos carboxílicos esterificados. Las sales de estos se denominan pectatos y reaccionan fácilmente

con los iones calcio de las células para producir compuestos insolubles en los jugos de frutas, dando un precipitado visible comúnmente en la separación de fases o abanderamiento en los néctares.

Así, existen dos características químicas fundamentales que definen las propiedades de las pectinas. 1) grado de esterificación, 2) longitud de la cadena. El comportamiento y las aplicaciones prácticas de los diferentes tipos de pectinas se explican según los valores de estas dos características.

Según el grado de esterificación, las pectinas se clasifican como de alto o bajo metoxilo.

**Las pectinas de bajo metoxilo (LMP, Low Methoxyl Pectins):** presentan esterificación menor del 50% y gelifican solamente con presencia de iones calcio. Algunas veces aparecen grupos amidados luego de los procesos industriales de desmetilación en medio amoniacal.

**Las pectinas de alto metoxilo (HMP, High Methoxyl Pectins):** poseen grupos carboxilo esterificados en más del 50%. Este grado de esterificación determinará el comportamiento de las pectinas en la gelificación, de tal manera que se requiere una concentración mínima de sólidos solubles y un valor de pH que oscila en un rango relativamente estrecho.

El poder gelificante de la pectina se expresa en grados SAG. Estos grados se definen como “el número de gramos de sacarosa que en una solución acuosa de 65 ° Brix y un valor de pH 3,2, son gelificados por un gramo de pectina, obteniéndose un gel de una consistencia determinada”<sup>12</sup>.

- **Propiedades fisicoquímicas de las pectinas:** La disolución en agua de las pectinas en polvo tiene lugar en tres etapas: Dispersión, hinchado y disolución. Para la dispersión del polvo es necesaria una fuerte agitación. Una vez dispersada, la pectina necesita un tiempo (función de la temperatura, de la concentración, de la dureza del agua, etc.) para hidratarse en la etapa conocida como hinchado. Finalmente cuando las moléculas han fijado una cantidad suficiente de agua, entre 15 y 25 veces su propio peso, se obtiene una solución homogénea.

A temperatura ambiente y a su propio pH, (2,8-3,2) las pectinas son mas solubles en agua cuanto mayor es su grado de esterificación. Las disoluciones de pectina son estables en medio ácido (pH: 2,5 a 4,5) incluso a temperaturas elevada; por el contrario sufren una rápida degradación en medio alcalino

La viscosidad de la solución depende de:

- La concentración y la temperatura,
- El peso molecular y el grado de esterificación de la pectina,
- La presencia de electrolitos en el medio,
- La dureza del agua, especialmente en las pectinas de bajo metoxilo.

Las Pectinas de Alto Metoxilo (HM) pueden encontrarse en el mercado de tres tipos:

Gelificación de la pectina	Porcentaje esterificación
Lenta	60 – 67
Mediana	68 – 70
Rápida	71 – 76

La gelificación se entiende como el inicio de la formación del gel en la temperatura crítica de gelificación. Esta temperatura es característica de cada pectina.

En cuanto a la pectina de bajo metoxilo, en solución acuosa sus grupos carboxilo se disocian parcialmente para formar iones carboxilo con carga negativa (R-COO<sup>-</sup>), la adición de azúcar y de ácido modifica completamente este cuadro. El azúcar desarrolla una acción deshidratante sobre la pectina y la lleva al límite de la solubilidad; el ácido, neutraliza los iones carboxilos, reduce las repulsiones de cargas eléctricas y la disociación de la pectina, y favorece las uniones físicas de sus moléculas, generando una estructura reticular.

- **Extracción de pectinas:** Se han reportado múltiples métodos para la extracción de polisacáridos solubles como alginato, carragenanos y pectinas a partir de material vegetal. La pectina es generalmente hidrolizada y extraída con agua acidificada (pH 1-3) a una temperatura entre 60 a 90°C por un tiempo que varía entre 30 minutos y varias horas. Generalmente la extracción se lleva a cabo en reactores con agitación lenta seguida por separación usando filtración. El paso final de purificación consiste en precipitar y lavar las pectinas con alcohol, secar y pulverizar el precipitado<sup>13-15</sup>. Actualmente se han investigado otros métodos alternativos para la extracción de pectina cítrica, entre ellos, el uso de membranas<sup>16</sup>, la extracción asistida por microondas<sup>17</sup>, la extracción con agua subcrítica<sup>18</sup>,

### Semilla

Las semillas de cítricos contienen cerca de 36% de aceite con características deseables de un aceite comestible<sup>19</sup>. En cuanto a las sustancias con actividad biológica, se han encontrado antioxidantes en las semillas de naranja, limón y toronja, además de la presencia de limonoides con actividad insecticida y antitumoral<sup>20, 21</sup>.

### Aceite de semilla de cítricos

Después de la extracción del jugo, las semillas se separan de los residuos con una paleta, se parten, se lavan, se secan, y el aceite se extrae por prensado, usando en algunos casos un solvente de extracción comercial con n-hexano o éter de petróleo, para mejorar la recuperación del aceite.

El aceite no refinado de semilla de cítricos es pálido, de color amarillento y puede tener un aroma suave o de almendra. Las características físico-químicas de los aceites de semillas de cítricos, es decir, el índice de refracción, peso específico, punto de fusión, color y viscosidad, varían de acuerdo con la especie (**tabla 3**).

El aceite de semillas de cítricos se puede utilizar para cocinar después de refinación. Sin embargo, los crudos se utilizan para la preparación de detergentes y jabones<sup>19</sup>.

Tabla 3. Características fisicoquímicas del aceite de semilla de cítricos<sup>19</sup>.

PROPIEDAD	LIMON	NARANJA	MANDARINA	MEZCLA
Índice de refracción (25°C)	1,4681±0.001	1,4684±0.002	1,4672±0.001	1,4682±0.001
Densidad (25°C) (g/cm <sup>3</sup> )	0.884±0.01	0.914±0,06	0.962±0.09	0.910±0.08
Punto de fusión (°C)	7	7	7	7
Viscosidad (10-1 Pa. s)	0.05	0.07	0.08	0.07
Valor ácido (mg KOH/g aceite)	0.953±0.08	0.673±0.09	1.120±0.09	0.762±0.06
Índice de saponificación (mg KOH/g aceite)	189.5±1.41	190.2±1.87	187.2±1.73	188.3±1.76
Índice ester (mg KOH/g aceite)	188.5±1.40	189.5±1.72	186.8±1.70	187.5±1.41
Índice de peroxide (mEq O <sub>2</sub> /Kg aceite)	5.95±0.48	6.37±0.51	5.90±0.62	5.98±0.57
Índice de yodo (mg I/g aceite)	96.23±1.34	102.57±1.57	91.54±1.09	99.25±1.07

En cuanto a la composición química, el aceite crudo de semilla de cítricos contiene, principalmente triglicéridos, y en menor proporción, ácidos grasos libres, diacilgliceroles, monoacilgliceroles, esteroides, fosfolípidos, alcoholes e hidrocarburos.

El aceite de cítricos de semilla, como un aceite comestible potencial, sirve como una buena fuente de ácidos grasos esenciales. Más de 60 ácidos grasos han sido encontrados en diversos aceites de semillas de cítricos, entre los cuales los ácidos grasos insaturados están presentes en una gran cantidad (> 65%), principalmente linoleico (> 30%), oleico (> 18%) y linoléico (2-12%), además de cantidades muy pequeñas de ácido mirístico (C14: 1). Los ácidos grasos saturados son menos abundantes que sus contrapartes no saturados en los aceites de semillas de cítricos y consisten principalmente de los ácidos palmítico (C16: 0) y esteárico (C18: 0) 22-31% y 1.6%, respectivamente<sup>22</sup>.

### Limonoides

Los limonoides comprenden un grupo de triterpenos tetracíclicos oxigenados que son ampliamente distribuidos en las plantas de las familias *Rutaceae* y *Meliaceae*, muchos de ellos se encuentran libres (agliconas) o unidos a azúcares (glicósidos), de hecho existen alrededor de 50 agliconas y 17 glicósidos reportados hasta ahora, de las cuales cerca de 36 agliconas fueron aisladas de plantas del género *Citrus* y géneros relacionados<sup>23</sup>.

Las agliconas son insolubles en agua y suelen ser responsables del sabor amargo de los zumos de cítricos, a diferencia de los glicósidos que no presentan sabor y son solubles en agua. De hecho, la presencia de agliconas de limonoides en concentraciones superiores a 6 ppm impiden el consumo de los jugos de cítricos, pues contenidos superiores a 4 ppm clasifican el jugo de cítricos de mala calidad, entre 4 y 2 ppm como aceptable y inferiores a 2 ppm como de buena calidad. Este hecho obliga a reducir su contenido en el jugo a través de mezclas, dilución u operaciones de remoción<sup>24</sup>.

Además de su importancia económica en la transformación de los cítricos, los limonoides tienen un amplio rango de actividades biológicas, especialmente su potencial efecto antitumoral. Los limonoides inhiben la tumorigénesis químicamente inducida en boca, estómago, intestino delgado, colon, pulmón, y piel de animales de experimentación. Además inhiben la proliferación de cáncer de mama in vitro. Específicamente Obacunone y limonina (**figura 8**), los limonoides más conocidos de cítricos, inhiben la carcinogénesis de colon en ratas<sup>25, 26</sup>.

Los limonoides son también activos como repelentes de insectos, además de inhibir su crecimiento y reproducción<sup>23</sup>.

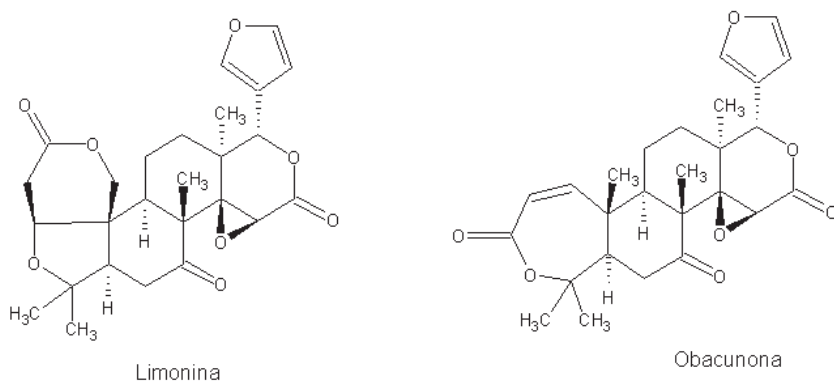


Figura 8. Estructuras químicas de las principales agliconas de limonoides presentes en cítricos.

## Usos y aplicaciones de residuos de cítricos

**Recuperación y aplicaciones de ingredientes bioactivos:** Las frutas y vegetales contienen gran variedad de sustancias con actividad biológica, de las cuales las vitaminas (A, E y C), compuestos fenólicos, carotenoides, tocoferoles, ácidos orgánicos, fibra dietaria, entre otros, han sido ampliamente estudiados.

En la actualidad se acepta ampliamente que los efectos benéficos de las frutas en la prevención de enfermedades de alto impacto como aquellas de tipo cardiovascular y ciertos tipos de cáncer se deben a sus componentes bioactivos. Esto ha conducido a un aumento en la conciencia de los consumidores acerca de los problemas de salud relacionados con la dieta y ha llevado a buscar alternativas para incorporar en la ingesta diaria algunos componentes que puedan beneficiar la salud, lo cual ha promovido la aparición en el mercado de una amplia gama de productos entre los que se cuentan suplementos nutricionales, alimentos funcionales (nutracéuticos) o frutas con un mayor contenido de metabolitos activos; adicionalmente existe un recelo por parte de los consumidores frente a aditivos de origen sintético y por ende la demanda de colorantes, saborizantes y antioxidantes de origen natural ha aumentado considerablemente en los últimos años<sup>27</sup>.

- **Aplicaciones como aditivos en alimentos:** Son múltiples las aplicaciones de residuos de cítricos como aditivos en alimentos<sup>27, 28</sup>. Una de ellas consiste en

someter los residuos cítricos, como las melasas, cáscaras, concentrados de jugo y pulpa a fermentación, tratamiento pectolítico y extracción con alcohol para obtener un agente enturbiantes para bebidas<sup>29</sup>. Por otro lado, son múltiples las aplicaciones de residuos de cítricos en la industria cárnica<sup>30</sup>. De hecho, se ha estudiado el efecto de la adición de diferentes concentraciones (5-10%) de las aguas residuales de jugo de naranja y aceites esenciales de orégano o tomillo (0,02%), sobre las características químicas, físico-químicas y sensoriales de una mortadela, lo cual tiene un efecto significativo en la extensión de la vida útil debido a una reducción del grado de oxidación de los lípidos<sup>31</sup>.

- **Cáscara de cítricos como matriz alimentaria:** La ingeniería de matrices utiliza la técnica de impregnación al vacío como mecanismo de incorporación de disoluciones suspensiones o emulsiones que contienen componentes fisiológicamente activos sobre estructuras alimentarias porosas, como es el caso de la corteza de los cítricos<sup>32</sup>. Este mecanismo representa una alternativa muy efectiva en el desarrollo de nuevos ingredientes y alimentos funcionales de humedad alta, intermedia y baja en estructuras porosas y con excelentes cualidades organolépticas, microbiológicas y nutricionales, que permiten satisfacer las necesidades del consumidor actual que cada vez más está buscando en el mercado alimentos que le proporcionen beneficios a la salud que van más allá de los nutrientes tradicionales que éste contiene. Además es importante resaltar que este tipo de desarrollos no se encuentran en el mercado.
- **Aplicaciones farmacéuticas:** El interés farmacéutico de los compuestos presentes en los residuos de cítricos se basa en el uso de estos materiales en medicina tradicional<sup>33</sup> y la descripción reciente de sus propiedades farmacológicas<sup>34, 35</sup>.

Las aplicaciones terapéuticas de los flavonoides obtenidos de cáscara de cítricos son ya conocidas y utilizadas a nivel clínico. La mezcla micronizada de flavonoides Daflón®, que contiene 90 % de diosmina y 10 % de hesperidina es utilizada como un potente medicamento flebotónico para el tratamiento de la insuficiencia venosa crónica<sup>36</sup>. Además, son numerosos los productos fitoterapéuticos y alimentos funcionales comercializados a nivel mundial que contienen, totalmente o como parte de sus principios activos, una fracción flavonoide, comúnmente llamada bioflavonoides e incluso denominada genéricamente como vitamina P.

Es tan promisorio la obtención de compuestos con alto valor a partir de residuos de cítricos, que en el estado de la Florida (USA), una región produc-

tora de cítricos, ha surgido el Laboratorio de Investigación en Cítricos y Productos Subtropicales (Citrus and Subtropical Products Research Laboratory, por su nombre en inglés) precisamente con el interés de recuperar, a partir de residuos de cítricos, productos importantes para uso en la salud humana y en alimentos. Ellos han estimado que el aprovechamiento de los residuos generados por la industria procesadora de cítricos en los Estados Unidos de América, podría suministrar más de 10.000 toneladas de hesperidina por año, muy por debajo de la demanda mundial para esta materia prima<sup>37</sup>.

Por otro lado, los suplementos dietéticos obtenidos de la cáscara de naranja, también conocida como naranja amarga, verde, naranja agria, zhi shi; son cada vez más populares como ingrediente en productos para perder peso<sup>38</sup>.

Las cáscaras de cítricos contienen aminor adrenérgicas, principalmente sinefrina, tiramina y octopamine. La sinefrina se conoce como un “componente activo” de plantas y suplementos alimenticios utilizados en la pérdida de peso. Se convirtió en uno de los estimulantes más populares presentes en los productos para bajar de peso después de que la Alimentación de Medicamentos y Alimentos (FDA) de EE.UU había prohibido el uso de suplementos dietéticos que contienen efedrina<sup>39</sup>.

***Producción de alimentos para animales:*** El aumento de los costos de disposición de residuos ha aumentado el interés en la utilización de los subproductos cítricos como alimentos alternativos para animales, especialmente pulpa de cítricos frescos, ensilado de cítricos, pulpa seca, harina de cáscaras de cítricos y melazas de cítricos, los cuales se pueden utilizar como una fuente de alta energía en raciones de animales durante ceba y lactancia, con menos efectos negativos sobre la fermentación ruminal que los alimentos ricos en almidón. Sin embargo, con niveles muy altos de algunos residuos cítricos puede ocurrir paraqueratosis ruminal, sobre todo cuando el nivel de forraje en la dieta es baja<sup>40, 41</sup>.

Las aplicaciones son múltiples e incluyen la suplementación con 20% de pulpa seca de cítricos sobre la producción, composición de la leche, consumo de materia seca, condición corporal, metabolitos y electrolitos sanguíneos de vacas lecheras, encontrando una mayor producción de leche, con mayor contenido graso y un aumento en el colesterol sérico<sup>42</sup>.

Adicionalmente, se ha investigado sobre las posibilidades y limitaciones del reemplazo parcial de granos de cereales con pulpa de citrus seca en las dietas de corderos de engorde, evaluando sus efectos sobre el crecimiento

del animal y la calidad de la carne, encontrando que la sustitución de cereales con la pulpa de cítricos puede ser económicamente beneficiosa en las dietas de los corderos de engorde, cuando la sustitución en la mezcla de concentrado se encuentra en un porcentaje equivalente al 30%. En cambio, cuando la pulpa de cítricos se usa a niveles de 45%, lleva a una disminución en la eficiencia de conversión alimenticia, peso en canal, rendimiento y densidad de la canal<sup>43</sup>.

Por otro lado, la pulpa de cítricos ensilada se ha evaluado como una alternativa de alimento en dietas para cerdos en crecimiento, en términos de rendimiento del crecimiento, flora intestinal y calidad de la carne, encontrando que los cerdos pueden adaptar su aparato digestivo a la pulpa de cítricos como fuente de carbohidratos de alta fermentación, sin efectos perjudiciales sobre el crecimiento económico y la calidad de la carne, además de los beneficios potenciales sobre la microbiología intestinal<sup>44</sup>.

En otros trabajos, se ha evaluado en cabras el efecto de la suplementación con diferentes niveles de cáscaras de cítricos sobre la digestibilidad y el consumo de paja de cebada tratada con urea e hidróxido de sodio. Mostrando que una suplementación con subproductos cítricos de 100 g/día mejora la digestibilidad y el consumo de la paja de cebada. Sin embargo, los niveles más altos de complemento disminuyen la utilización digestiva de la dieta<sup>45</sup>.

En otros pequeños rumiantes, como ovejas, se ha estudiado la inclusión de frutos de cítricos enteros sobre la evolución de los parámetros ruminales in vivo (pH, ácidos grasos volátiles (AGV) y Nitrógeno amoniacal), intentando reemplazar el grano de trigo y comparando con pulpa cítrica en el mismo nivel de inclusión. Los resultados muestran que los carbohidratos de cítricos son altamente degradables y se podría utilizar como una alternativa al almidón de cereales para cubrir las necesidades energéticas de las ovejas, y no parece suponer un riesgo, ya que incluso, se mantuvo un pH ruminal más alto durante todo el día<sup>46 47</sup>.

**Aplicaciones de la pectina cítrica:** La fibra dietética abarca una gran variedad de macromoléculas, mostrando una amplia gama de propiedades físico-químicas. En los cítricos, los componentes químicos de la fibra son: pectina, lignina, celulosa y hemicelulosa. De hecho, la pectina cítrica tiene mejor calidad que otras fuentes de fibra dietética debido a la presencia de compuestos bioactivos asociados (flavonoides y vitamina C) con propiedades antioxidantes, que pueden ejercer efectos biológicos benéficos<sup>2</sup>.

Las aplicaciones de la pectina cítrica son múltiples y comprenden desde el uso en alimentos como estabilizante de emulsiones<sup>48</sup> y fuente de fibra dietaria<sup>49-52</sup>, así como usos más recientes en química ambiental para la remoción de contaminantes como metales pesados<sup>53-57</sup>, azul de metileno<sup>58</sup> y colorantes<sup>59</sup>.

**Biocombustibles:** Los residuos de cítricos contienen carbohidratos solubles e insolubles, siendo una materia prima ideal para la conversión biológica a biocombustibles como el etanol y el biogás. Sin embargo, además de los carbohidratos, los residuos de cítricos contienen aceites esenciales, cuyo componente principal es D-limoneno, que es extremadamente tóxico para la actividad biológica y debe ser eliminado antes de la fermentación o procesos de digestión anaerobia<sup>60</sup>. Varios estudios se han reportado para la obtención de biocombustibles a partir de residuos de cítricos<sup>61-63</sup>. El proceso propuesto para la obtención de biocombustibles a partir de residuos de cítricos consiste en la mezcla de los residuos con ácido sulfúrico diluido y luego una exposición a vapor para hidrolizar los polisacáridos y evaporar el limoneno. La mezcla resultante se centrifuga, donde la parte líquida es fermentada en etanol y se destila. La vinaza de la destilación y los sólidos de la centrifuga se mezclan y se digiere en biogás (metano). El biogás puede ser utilizado en parte para producir vapor necesario para el proceso<sup>64</sup>.

## Conclusiones

- Las aplicaciones de los residuos de cítricos trascienden el ámbito agroalimentario y van desde las aplicaciones convencionales en alimentos, farmacia y agricultura, hasta usos ambientales y en energía. De allí la importancia, cada vez mayor, de generar procesos ambientalmente amigables que permitan aplicaciones comercialmente útiles.
- La obtención de sustancias de interés comercial a partir de residuos de cítricos implica, no solo el desarrollo de una metodología de extracción limpia y con alto rendimiento, sino también el desarrollo de procedimientos analíticos que permitan la valoración de las sustancias obtenidas.
- Los volúmenes de residuos generados en las etapas de producción de cítricos, justifican su aprovechamiento. Sin embargo, es necesario implementar procesos que sean económicamente viables y técnicamente factibles a escala industrial para responder a las operaciones de almacenamiento, transporte y transformación.

### Referencias bibliográficas

1. BRADDOCK, R. J. By-products of citrus fruits. En: Food Technology. Vol. 49, No. (1995); p. 74-77.
2. MARÍN, F. R.; et al. By-products from different citrus processes as a source of customized functional fibres. En: Food Chemistry. Vol. 100, No. 2 (2007); p. 736-741.
3. COLL, M. D.; et al. Recovery of flavanones from wastes of industrially processed lemons. En: Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und -Forschung A. Vol. 206, No. 6 (1998); p. 404-407.
4. SCHIEBER, A.; STINTZING, F. C. and CARLE, R. By-products of plant food processing as a source of functional compounds - recent developments. En: Trends in Food Science and Technology. Vol. 12, No. 11 (2001); p. 401-413.
5. SALA, J. M.; LAFUENTE, T. and CUÑAT, P. Content and chemical composition of epicuticular wax of 'Navelina' Oranges and 'Satsuma' Mandarins as Related to Rindstaining of Fruit. En: Journal of the Science of Food and Agriculture. Vol. 59, No. 4 (1992); p. 489-495.
6. AGÓCS, A.; et al. Comparative study on the carotenoid composition of the peel and the pulp of different citrus species. En: Innovative Food Science & Emerging Technologies. Vol. 8, No. 3 (2007); p. 390-394.
7. WINKEL-SHIRLEY, B. Biosynthesis of flavonoids and effects of stress. En: Current opinion in plant biology. Vol. 5, No. 3 (2002); p.218-223.
8. TOMÁS-BARBERÁN, F. and MICHAEL, N. C. Flavanones, chalcones and dihydrochalcones - nature, occurrence and dietary burden. En: Journal of the Science of Food and Agriculture. Vol. 80, No. 7 (2000); p. 1073-1080.
9. ROUSEFF, R. L.; MARTIN, S. F. and YOUTSEY, C. O. Quantitative survey of narirutin, naringin, hesperidin, and neohesperidin in citrus. En: Journal of Agricultural and Food Chemistry. Vol. 35, No. 6 (2002); p. 1027-1030.
10. ROBARDS, K. and ANTOLOVICH, M. Analytical Chemistry of Fruit Bioflavonoids: A Review. En: Analyst. Vol. 122, No. (1997); p. 11-34.
11. TIWARI, A. Imbalance in antioxidant defence human diseases: Multiple approach of natural antioxidant therapy. En: Current Science. Vol. 81, No. 9 (2001); p. 1179-1187.
12. KERTESZ, Z. I. The Pectic Substances. NY: Interscience Publishers, Inc., 1951.
13. YEOH, S.; SHI, J. and LANGRISH, TAG. Comparisons between different techniques for water-based extraction of pectin from orange peels. En: Desalination. Vol. 218, No. 1-3 (2008); p. 229-237.

14. LIU, Y.; SHI, J. and LANGRISH, TAG. Water-based extraction of pectin from flavedo and albedo of orange peels. En: *Chemical Engineering Journal*. Vol. 120, No. 3 (2006); p. 203-209.
15. YAPO, B. M. Pectin quantity, composition and physicochemical behaviour as influenced by the purification process. En: *Food Research International*. Vol. 42, No. 8 (2009); p. 1197-1202.
16. MORESI, M. and SEBASTIANI, I. Pectin recovery from model solutions using a laboratory-scale ceramic tubular UF membrane module. En: *Journal of Membrane Science*. Vol. 322, No. 2 (2008); p. 349-359.
17. KRATCHANOVA, M.; PAVLOVA, E. and PANCHEV, I. The effect of microwave heating of fresh orange peels on the fruit tissue and quality of extracted pectin. En: *Carbohydrate Polymers*. Vol. 56, No. 2 (2004); p. 181-185.
18. TANAKA M.; et al. Extraction of dietary fiber from Citrus junos peel with subcritical water. En: *Food and Bioproducts Processing*. Vol. In Press, Corrected Proof, No. (2011).
19. SHAHIDI, F. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*. 6th Ed. John Wiley & Sons, 2005. Volumes 1-6.
20. HERNÁNDEZ-MONTOYA, V.; MONTES-MORÁN, M. A. and ELIZALDE-GONZÁLEZ MP. Study of the thermal degradation of citrus seeds. En: *Biomass and Bioenergy*. Vol. 33, No. 9 (2009); p. 1295-1299.
21. DANDEKAR, D. V.; JAYAPRAKASHA, G. K. and PATIL, B. S. Hydrotropic extraction of bioactive limonin from sour orange (*Citrus aurantium L.*) seeds. En: *Food Chemistry*. Vol. 109, No. 3 (2008); p. 515-520.
22. SAIDANI, M.; DHIFI, W. and MARZOUK, B. Lipid evaluation of some Tunisian citrus seeds. En: *Journal of Food Lipids*. Vol. 11, No. 3 (2004); p. 242-250.
23. MANNERS, G. D. Citrus Limonoids: Analysis, Bioactivity, and Biomedical Prospects. En: *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. Vol. 55, No. 21 (2007); p. 8285-8294.
24. MANNERS, G. D.; et al. Analysis of Bitter Limonoids in Citrus Juices by Atmospheric Pressure Chemical Ionization and Electrospray Ionization Liquid Chromatography-Mass Spectrometry. En: *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. Vol. 51, No. 13 (2003); p. 3709-3714.
25. CHAMPAGNE, D. E.; et al. Biological activity of limonoids from the rutales. En: *Phytochemistry*. Vol. 31, No. 2 (1992); p. 377-394.
26. CHIDAMBAR, A.; et al. Obacunone and obacunone glucoside inhibit human colon cancer (SW480) cells by the induction of apoptosis. En: *Food and Chemical Toxicology*. Vol. 49, No. 7 (2011); p. 1616-1625.

27. ZIA, U. R. Citrus peel extract - A natural source of antioxidant. En: *Food Chemistry*. Vol. 99, No. 3 (2006); p. 450-454.
28. KANG, H. J.; et al. Studies on the development of functional powder from citrus peel. En: *Bioresource Technology*. Vol. 97, No. 4 (2006); p. 614-620.
29. SREENATH, H. K.; CRANDALL, P. G. and BAKER, R. A. Utilization of citrus by-products and wastes as beverage clouding agents. En: *Journal of Fermentation and Bioengineering*. Vol. 80, No. 2 (1995); p. 190-194.
30. FERNÁNDEZ-LÓPEZ, J.; et al. Application of functional citrus by-products to meat products. En: *Trends in Food Science & Technology*. Vol. 15, No. 3-4 (2004); p. 176-185.
31. VIUDA-MARTOS, M.; et al. Effect of adding citrus waste water, thyme and oregano essential oil on the chemical, physical and sensory characteristics of a bologna sausage. En: *Innovative Food Science & Emerging Technologies*. Vol. 10, No. 4 (2009); p. 655-660.
32. CHÁFER, M.; et al. Microstructure and vacuum impregnation response of citrus peels. En: *Food Research International*. Vol. 36, No. 1 (2003); p. 35-41.
33. ARIAS, B. A. and RAMÓN-LACA, L. Pharmacological properties of citrus and their ancient and medieval uses in the Mediterranean region. En: *Journal of Ethnopharmacology*. Vol. 97, No. 1 (2005); p. 89-95.
34. GONZÁLEZ-MOLINA, E.; et al. Natural bioactive compounds of Citrus limon for food and health. En: *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. Vol. 51, No. 2 (2010); p. 327-345.
35. BENAVENTE-GARCÍA, O. and CASTILLO, J. Update on uses and properties of citrus flavonoids: new findings in anticancer, cardiovascular, and anti-inflammatory activity. En: *Journal of agricultural and food chemistry*. Vol. 56, No. 15 (2008); p. 6185-6205.
36. LYSENG-WILLIAMSON, K. A. and PERRY, C. M. Micronised purified flavonoid fraction: a review of its use in chronic venous insufficiency, venous ulcers and haemorrhoids. En: *Drugs*. Vol. 63, No. 1 (2003); p. 71-100.
37. GROHMANN, K.; MANTHEY, J. A. and CAMERON, R. G. Acid-catalyzed hydrolysis of hesperidin at elevated temperatures. En: *Carbohydrate Research*. Vol. 328, No. 2 (2000); p. 141-146.
38. ROSSATO, L. G.; et al. Synephrine: From trace concentrations to massive consumption in weight-loss. En: *Food and Chemical Toxicology*. Vol. 49, No. 1 (2011); p. 8-16.
39. GRAY, S. and WOOLF, A. D. Citrus aurantium used for weight loss by an adolescent with anorexia nervosa. En: *Journal of Adolescent Health*. Vol. 37, No. 5 (2005); p. 414-415.

40. BAMPIDIS, V. A. and ROBINSON, P. H. Citrus by-products as ruminant feeds: A review. En: *Animal Feed Science and Technology*. Vol. 128, No. 3-4 (2006); p. 175-217.
41. TRIPODO, M. M.; et al. Citrus waste recovery: a new environmentally friendly procedure to obtain animal feed. En: *Bioresource Technology*. Vol. 91, No. 2 (2004); p. 111-115.
42. BELIBASAKIS, N. G. and TSIRGOGIANNI, D. Effects of dried citrus pulp on milk yield, milk composition and blood components of dairy cows. En: *Animal Feed Science and Technology*. Vol. 60, No. 1-2 (1996); p. 87-92.
43. CAPARRA, P.; et al. Solar-dried citrus pulp as an alternative energy source in lamb diets: Effects on growth and carcass and meat quality. En: *Small Ruminant Research*. Vol. 68, No. 3 (2007); p. 303-311.
44. CERISUELO, A.; et al. The inclusion of ensiled citrus pulp in diets for growing pigs: Effects on voluntary intake, growth performance, gut microbiology and meat quality. En: *Livestock Science*. Vol. 134, No. 1-3 (2010); p. 180-182.
45. MADRID, J.; et al. Effects of citrus by-product supplementation on the intake and digestibility of urea+sodium hydroxide-treated barley straw in goats. En: *Small Ruminant Research*. Vol. 28, No. 3 (1998); p. 241-248.
46. PIQUER, O.; et al. Whole citrus fruits as an alternative to wheat grain or citrus pulp in sheep diet: Effect on the evolution of ruminal parameters. En: *Small Ruminant Research*. Vol. 83, No. 1-3 (2009); p. 14-21.
47. VOLANIS, M.; et al. Utilization of an ensiled citrus pulp mixture in the feeding of lactating dairy ewes. En: *Small Ruminant Research*. Vol. 64, No. 1-2 (2006); p. 190-195.
48. LEROUX, J.; et al. Emulsion stabilizing properties of pectin. En: *Food Hydrocolloids*. Vol. 17, No. 4 (2003); p. 455-462.
49. FIGUEROLA, F.; et al. Fibre concentrates from apple pomace and citrus peel as potential fibre sources for food enrichment. En: *Food Chemistry*. Vol. 91, No. 3 (2005); p. 395-401.
50. GARAU, M. C.; et al. Effect of air-drying temperature on physico-chemical properties of dietary fibre and antioxidant capacity of orange (*Citrus aurantium* v. *Canoneta*) by-products. En: *Food Chemistry*. Vol. 104, No. 3 (2007); p. 1014-1024.
51. LARIO, Y.; SENDRA, E. and GARCÍA-PÉREZ, J. et al. Preparation of high dietary fiber powder from lemon juice by-products. En: *Innovative Food Science & Emerging Technologies*. Vol. 5, No. 1 (2004); p. 113-117.
52. MESBAHI, G.; JAMALIAN, J. and FARAHNAKY, A. A comparative study on functional properties of beet and citrus pectins in food systems. En: *Food Hydrocolloids*. Vol. 19, No. 4 (2005); p. 731-738.

53. SCHIEWER, S. and BALARIA, A. Biosorption of Pb<sup>2+</sup> by original and protonated citrus peels: Equilibrium, kinetics, and mechanism. En: *Chemical Engineering Journal*. Vol. 146, No. 2 (2009); p. 211-219.
54. SCHIEWER, S. and IQBAL, M. The role of pectin in Cd binding by orange peel biosorbents: A comparison of peels, depectinated peels and pectic acid. En: *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 177, No. 1-3 (2010); p. 899-907.
55. SCHIEWER, S. and PATIL, S. B. Pectin-rich fruit wastes as biosorbents for heavy metal removal: Equilibrium and kinetics. En: *Bioresource Technology*. Vol. 99, No. 6 (2008); p. 1896-1903.
56. WAI, W. W.; ALKARKHI, A. F. and EASA, A. M. Comparing biosorbent ability of modified citrus and durian rind pectin. En: *Carbohydrate Polymers*. Vol. 79, No. 3 (2010); p. 584-589.
57. BALARIA, A. and SCHIEWER, S. Assessment of biosorption mechanism for Pb binding by citrus pectin. En: *Separation and Purification Technology*. Vol. 63, No. 3 (2008); p. 577-581.
58. DUTTA, S.; et al. Application of Response Surface Methodology for preparation of low-cost adsorbent from citrus fruit peel and for removal of Methylene Blue. En: *Desalination*. Vol. 275, No. 1-3 (2011); p. 26-36.
59. HAMEED, B. H.; MAHMOUD, D. K. and AHMAD, A. L. Sorption of basic dye from aqueous solution by pomelo (*Citrus grandis*) peel in a batch system. En: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. Vol. 316, No. 1-3 (2008); p. 78-84.
60. WILKINS, M. R. Effect of orange peel oil on ethanol production by *Zymomonas mobilis*. En: *Biomass and Bioenergy*. Vol. 33, No. 3 (2009); p. 538-541.
61. OBEROI, H. S; et al. Enhanced ethanol production from Kinnow mandarin (*Citrus reticulata*) waste via a statistically optimized simultaneous saccharification and fermentation process. En: *Bioresource Technology*. Vol. 102, No. 2 (2011); p. 1593-1601.
62. POURBAFRANI, M.; et al. Production of biofuels, limonene and pectin from citrus wastes. En: *Bioresource Technology*. Vol. 101, No. 11 (2010); p. 4246-4250.
63. WILKINS, M. R.; WIDMER, W. W. and GROHMANN, K. Simultaneous saccharification and fermentation of citrus peel waste by *Saccharomyces cerevisiae* to produce ethanol. En: *Process Biochemistry*. Vol. 42, No. 12 (2007); p. 1614-1619.
64. LOHRASBI, M.; et al. Process design and economic analysis of a citrus waste biorefinery with biofuels and limonene as products. En: *Bioresource Technology*. Vol. 101, No. 19 (2010); p. 7382-7388.