

## NOTA TECNICA

**Cinetica di estrazione di oli essenziali da nove frazioni di bucce di limone da cento grammi estratte per due ore ciascuna in modo sequenziale mediante Estrattore Naviglio<sup>®</sup> e con lo stesso solvente iniziale.**

**Cinetica di estrazione sequenziale di oli essenziali da bucce di limone (*Citrus limon*) mediante tecnologia Naviglio<sup>®</sup>**

### 1. Scopo

La presente nota descrive il processo di estrazione degli oli essenziali contenuti nelle bucce di limone (*Citrus limon*) mediante tecnologia Naviglio, con riferimento a prove sperimentali condotte su nove frazioni da 100 g di matrice fresca estratte per due ore ciascuna con lo stesso alcol etilico al 99% (v/v) iniziale. Questo protocollo di estrazione solido-liquido consente di studiare la cinetica di estrazione dell'olio essenziali di limone dalle bucce di limone e di individuare il rapporto solido/liquido relativo alla saturazione ed è utile per evidenziare l'elevata efficienza di estrazione della tecnologia Naviglio. Infine, gli estratti alcolici ottenuti e a concentrazione crescente di olio essenziale di limone possono essere impiegati per diversi scopi industriali, dall'industria delle bevande, alla cosmetica e dall'industria profumiera.

### 2. Principio della tecnologia Naviglio

L'estrattore Naviglio opera secondo un principio di **estrazione solido-liquido dinamica a pressione controllata**, basato sull'alternanza di:

- **fase statica:** il sistema viene portato a una pressione prefissata, favorendo la penetrazione del solvente nei pori della matrice vegetale;
- **fase dinamica:** brusca depressurizzazione che genera un gradiente di pressione tra interno ed esterno della matrice, inducendo la fuoriuscita forzata dei composti estraibili.

Questo meccanismo non si basa sulla diffusione passiva ma su un **effetto meccanico di estrazione**, che 1  
consente di rendere "attivo" il fenomeno estrattivo, come riportato nell'enunciato del principio di Naviglio: in

base a tale meccanismo l'estrazione solido-liquido viene completata in tempi molto più ridotti rispetto ai metodi tradizionali quali la macerazione (infusione) e la percolazione; Inoltre, è possibile estrarre a temperatura ambiente o sub-ambiente non dipendendo il processo estrattivo dalla diffusione dei principi attivi; infine, in generale, non si riscontra una degradazione né della matrice solida né dei principi attivi estratti in quanto il contatto solido-liquido è compreso in tempi che vanno dalle due ore al massimo alle 24 ore, per matrici più coriacee da estrarre quali cortecce, radici e bacche. La tecnologia Naviglio permette di operare a temperatura ambiente, preservando monoterpeni sensibili come limonene,  $\beta$ -pinene e  $\gamma$ -terpinene. L'assenza di riscaldamento prolungato limita fenomeni ossidativi e alterazioni del profilo aromatico.

In questa nota tecnica si dimostrano le potenzialità dell'Estrattore Naviglio (Atlas Filtri, Limena, PD, Italia – [www.atlasfiltri.com](http://www.atlasfiltri.com)) nell'estrarre in modo veloce e riproducibile l'olio essenziale di limone, impiegando come liquido veicolante alcol etilico assoluto (99,9% (v/v) Alcoolital, Fossano, CN, Italia). Questo esperimento fondamentale della estrazione rapida solido-liquido dinamica non è possibile realizzarlo con nessuna altra tecnica di estrazione solido-liquido attualmente nota.

### **3. Procedura sperimentale di estrazione delle bucce di limone mediante Estrattore Naviglio**

#### **Materiale e strumentazione impiegati**

**20 kg di limoni, alcol etilico 99,9% (v/v) (Alcoolital, Fossano, CN, Italia); stufa da laboratorio, bilancia analitica, siringa con filtro di PTFEa 0,45 micron (Millipore), pipetta da 10 ml, Estrattore Naviglio®mod. 500 cc (Atlas Filtri, Limena (PD), Italia).**

Una partita di limoni freschi e biologici di circa 20 kg provenienti dall'area Flegrea di Pozzuoli è stata trattata in tre giorni diversi nel modo seguente:

Tre Kg al giorno sono stati scelti dalla partita di 20 Kg verificando che le bucce non avessero difetti evidenti (Punti neri, muffa etc.). I limoni scelti sono stati sottoposti ad un rapido lavaggio con acqua di fonte e dopo essere stati asciugati con carta assorbente 1 Kg è stato sbucciato con l'ausilio di un pelalimoni facendo attenzione a evitare quanto più possibile l'albedo, che non contenendo olio essenziale introduce un errore sul peso del flavedo (Parte gialla che contiene le cellule oleifere).

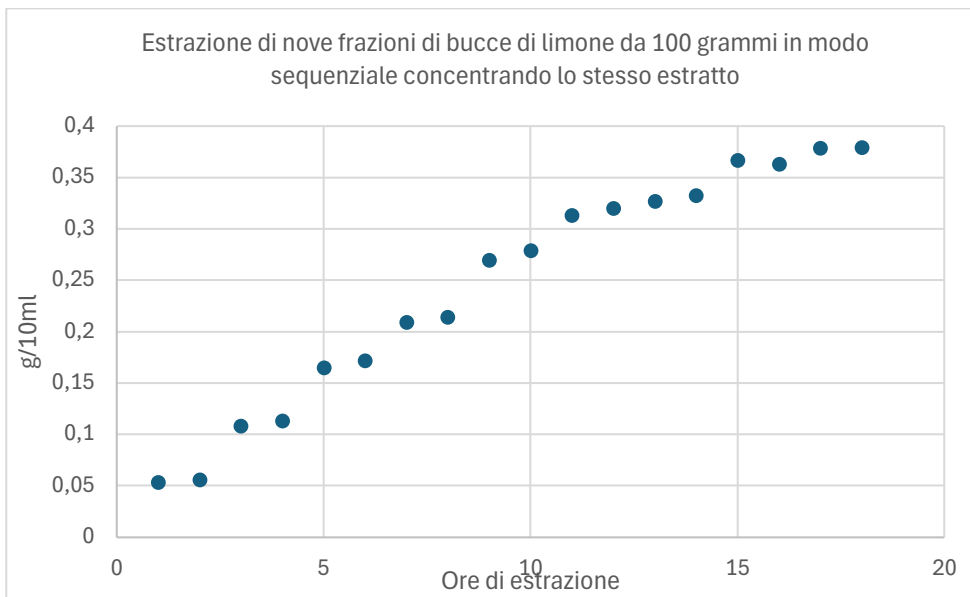
100 grammi di bucce, provenienti da 1 kg di limoni, sono stati introdotti nel sacchetto filtrante di polietilene per uso alimentare, da 100 micron di porosità che è poi stato introdotto nella camera dell'Estrattore Naviglio mod. 500 cc (Atlas Filtri, Limena, Padova, Italia; [www.atlasfiltri.com](http://www.atlasfiltri.com)). Il solvente impiegato per l'estrazione degli oli essenziali di limone è stato alcol etilico 99,9% (v/v) (Alcol etilico assoluto) (Alcoolital, Cuneo, Italia) in quantità di 550 ml.

Le condizioni operative sono state le seguenti: statica: 2 min.; dinamica 2 min. con 12 secondi di fermo pistone per 15 cicli complessivi pari a una ora di estrazione a temperatura ambiente (18-20 °C) e alla pressione massima di lavoro di 10 bar. Alla fine della prima ora l'alcol etilico è stato scaricato dall'estrattore in modo completo e omogeneizzato tramite agitazione in una bottiglia di vetro da 1 litro e una aliquota pari a 12 ml è stata filtrata attraverso un filtro di PTFE a 0,45 micron di porosità. 10 ml esatti di estratto sono stati prelevati con l'ausilio di una pipetta in vetro a doppia tacca e sono stati trasferiti in un becher da 25 ml (preventivamente portato a peso costante mediante bilancia analitica in stufa a 105 °C) che è stato posto in stufa a 105 °C per l'essiccazione a 24 ore. Trascorse le 24 ore il becher è stato portato a temperatura ambiente in un essiccatore e poi pesato alla bilancia analitica.

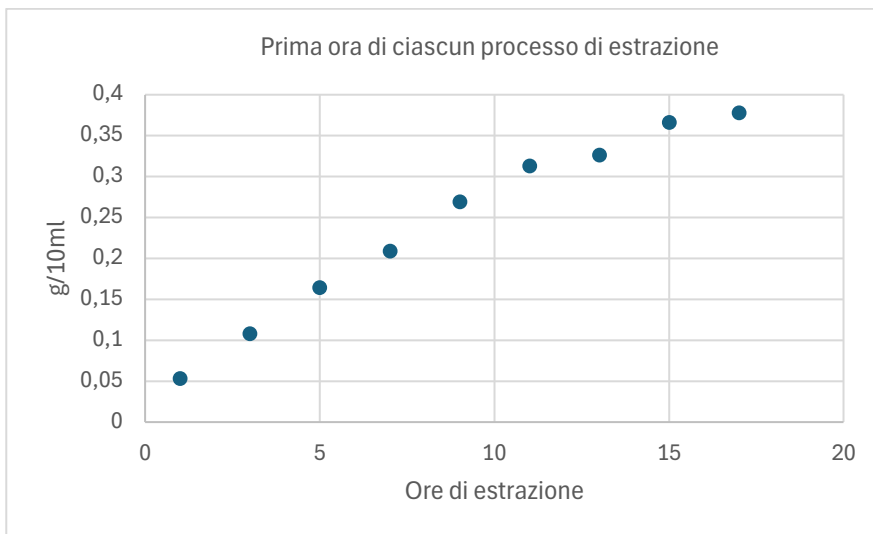
L'estratto recuperato è stato reintrodotta nella camera dell'estrattore e la fase estrattiva è stata reiterata per un'altra ora nelle stesse condizioni operative sopra riportate. Alla fine della seconda ora l'estratto è stato recuperato e si è proceduto ad un secondo prelievo seguendo la procedura sopra esposta. Dopo la seconda ora i primi cento grammi di bucce esauste sono stati rimpiazzati da un'altra aliquota di cento grammi di bucce fresche ricavate dal secondo kg di limoni scelti e sbucciati con le precauzioni sopra riportate; l'estratto proveniente dal primo processo estrattivo è stato impiegato come liquido estraente per la seconda aliquota. Poiché il prelievo dei dodici ml di liquido riduce il volume totale e incide sul raggiungimento della pressione massima impostata una pari quantità di alcol etilico al 99,9% (v/v) è stata aggiunta all'estratto per riportare il volume ai 550 ml iniziali. La seconda aliquota di bucce di limoni è stata sottoposta ad estrazione allo stesso modo della prima aliquota e sono stati fatti altri due prelievi alla terza e alla quarta ora di estrazione. Di seguito, una terza aliquota di bucce di limone ricavata dal terzo kg di limoni secondo la procedura sopra riportata è stata sottoposta ad altre due ore di estrazione impiegando come liquido estraente l'estratto proveniente dalla quarta ora di estrazione, cioè dal secondo processo di estrazione. Così sono stati prelevati altri due campioni di estratto dal volume di 10 ml secondo la procedura sopra riportata e sono stati essiccati a 105°C per 24 ore. Alla fine dell'estrazione della terza aliquota di bucce di limone, l'estratto è stato posto in frigo alla temperatura di 4 °C fino all'impiego del giorno successivo, mentre il sacchetto filtrante è stato posto all'interno della camera di estrazione che è stata chiusa ermeticamente fino al giorno successivo. Né la camera né il sacchetto sono stati posti a lavaggio per non alterare le condizioni di estrazioni del giorno successivo.

I processi estrattivi sono stati ripetuti nei due giorni successivi seguendo in modo accurato tutte le fasi sopra riportate in dettaglio. Alla fine delle tre estrazioni del secondo giorno sono stati ottenuti altri sei estratti (settima e ottava ora; nona e decima ora e undicesima e dodicesima ora di estrazione) e l'estratto finale della seconda giornata è stato conservato in frigo alla temperatura di 4 °C fino all'impiego del giorno successivo; così anche il sacchetto contenuto nella camera di estrazione è stato conservato senza alcun lavaggio. Infine, durante il terzo giorno di estrazione sono stati raccolti i campioni relativi alle ultime sei ore di estrazione degli ultimi processi estrattivi.

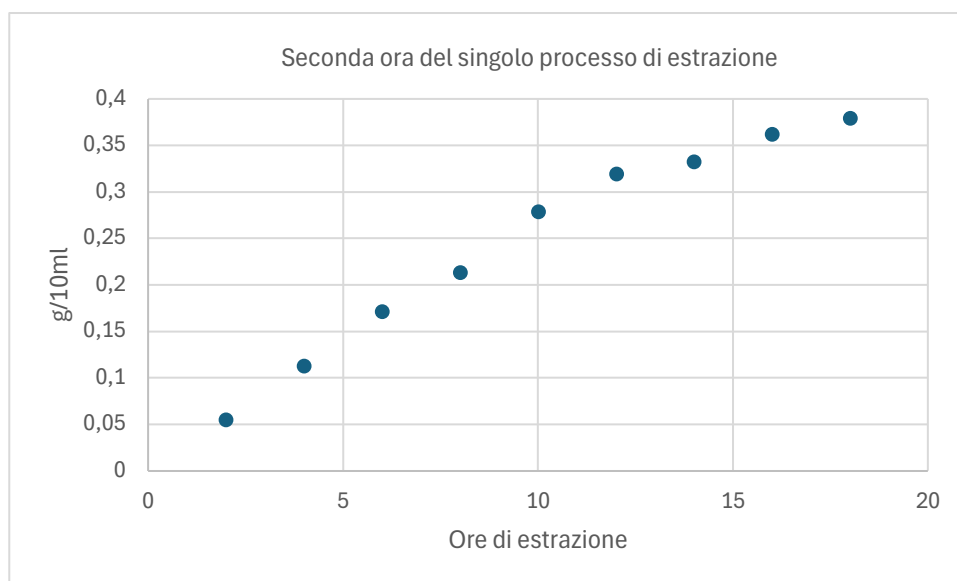
#### 4. Cinetica di estrazione



**Fig. 1** – Cinetica di estrazione relativa a nove aliquote da 100 grammi di bucce di limone estratte in modo sequenziale impiegando l'estratto della precedente estrazione.



**Fig. 2** – Cinetica di estrazione relativa a nove aliquote da 100 grammi di bucce di limone estratte in modo sequenziale impiegando l'estratto della precedente estrazione. Prima ora si estrazione per ciascun processo.



**Fig. 3** – Cinetica di estrazione relativa a nove aliquote da 100 grammi di bucce di limone estratte in modo sequenziale impiegando l'estratto della precedente estrazione. Seconda ora di estrazione per ciascun processo.

La Figura 1 mostra la cinetica di estrazione complessiva relativa alle nove aliquote da 100 g di bucce di limone estratte in modo sequenziale utilizzando lo stesso solvente progressivamente arricchito. Le Figure 2 e 3 riportano, rispettivamente, l'andamento della prima e della seconda ora di estrazione per ciascun processo.

Per ciascuna aliquota, la cinetica di estrazione presenta un andamento tipico dei processi di estrazione solido-liquido ed è ben descritta da un'equazione di tipo esponenziale negativo:

$$C = S e^{-k/t}$$

dove  $C$  rappresenta la concentrazione dei composti estratti,  $S$  la concentrazione a saturazione e  $k$  la costante cinetica.

I dati sperimentali indicano che due ore di estrazione sono sufficienti per il completo esaurimento degli oli essenziali dalle bucce di limone. Tale comportamento risulta costante per tutte le aliquote analizzate, evidenziando una elevata riproducibilità del processo. L'andamento del grafico conferma una cinetica di estrazione efficiente nelle prime fasi, seguita da un plateau che identifica il limite di recupero nelle condizioni operative adottate.

Un risultato di particolare interesse è rappresentato dalla linearità della curva di arricchimento del solvente nelle prime sei aliquote sequenziali. In questo intervallo, l'incremento della quantità di composti estratti risulta pressoché proporzionale alla massa di matrice trattata, indicando che il potere estrattivo del solvente<sup>5</sup> rimane sostanzialmente invariato nonostante il progressivo aumento della concentrazione di oli essenziali.

Complessivamente, è stato possibile estrarre 600 g di bucce di limone utilizzando 550 mL di alcol etilico, senza evidenza di fenomeni di saturazione anticipata del solvente.

La cinetica di estrazione per ogni aliquota da 100 grammi di bucce è quella tipica dei processi di estrazione solido-liquido ed è interpolabile con una equazione di tipo esponenziale negativo ( $C = S e^{-k/t}$ ); dove C indica la concentrazioni dell'olio essenziale nel liquido veicolante, S rappresenta la saturazione, che in questo caso coincide con l'estrazione totale degli oli essenziali dalla singola aliquota di bucce di limone; k rappresenta la costante di velocità del processo e t è il tempo; infatti è possibile evidenziare dal grafico che due ore sono sufficienti a estrarre completamente gli oli essenziali dalla buccia di limone. Questo tempo di estrazione non a caso è stato scelto come tempo minimo per dimostrare l'efficienza della produzione del liquore di limone, noto più comunemente come limoncello. La caratteristica del fenomeno studiato, cioè l'estrazione sequenziale di nove aliquote di cento grammi di bucce di limone è che le prime sei aliquote di bucce di limone di cento grammi sono interpolate da una retta con coefficiente di correlazione molto vicino all'unità. Ciò indica che la cinetica di estrazione delle bucce è perfettamente sovrapponibile. Questo risultato è dovuto all'effetto della velocità di estrazione realizzata dall'estrattore Naviglio che non induce alcuna degradazione nel materiale solido sottoposta ad estrazione e che si basa su un effetto di pressione-depressione generato dal liquido estraente. La linearità del fenomeno evidenzia che non ci sono variazioni apprezzabili nel potere di estrazione dell'estratto nei confronti delle bucce di limone. L'estrazione è lineare fino alla sesta aliquota di bucce di limone e quindi è possibile avere una estrazione complessiva di 600 grammi di bucce in 550 ml di alcol etilico, risultato non riproducibile con nessuna altra tecnica di estrazione tradizionale. In particolare, nella macerazione il rapporto massimo impiegabile per la ricopertura totale delle bucce con l'etanolo è di 150 grammi per 500 ml. Inoltre, è impensabile effettuare un simile arricchimento dell'alcol etilico impiegando estrazioni ripetute per macerazione in quanto per raggiungere il rapporto di 600 grammi per 550 ml bisognerebbe impiegare 12 settimane secondo il protocollo di estrazione convenzionale. Il grafico ottenuto (resa in olio essenziale o concentrazione di composti volatili in funzione dei cicli/tempo) evidenzia un comportamento tipico dell'estrazione mediante tecnologia Naviglio:

**Fase iniziale molto rapida:** elevato rilascio di oli essenziali nei primi cicli, dovuto alla rimozione dei composti facilmente accessibili nelle ghiandole oleifere superficiali del flavedo, ciò si deduce dall'elevato valore della costante cinetica k

**Fase intermedia:** diminuzione progressiva della velocità di estrazione, legata all'esaurimento della frazione più disponibile.

**Fase di plateau:** stabilizzazione della curva, indicativa del raggiungimento di un equilibrio e della quasi completa estrazione dei composti estraibili in tali condizioni operative.

Le prime sei aliquote da 100 g mostrano un andamento sovrapponibile, indicando **buona ripetibilità del processo** e uniformità della matrice, che nonostante sia naturale ha evidenziato una altissima omogeneità della distribuzione degli oli essenziali di limoni nel flavedo.

## 5. Impieghi degli estratti

Questo esperimento fondamentale dell'estrazione solido-liquido consente non solo di studiare la cinetica di estrazione delle bucce di limone e definire la velocità del processo e la saturazione del liquido estraente in riferimento alla matrice estratta (Nel caso specifico le bucce di limone), ma consente anche di ottenere industrialmente degli estratti che possono essere impiegati in modo diverso a seconda della concentrazione dell'estratto. Infatti, in questo caso le prime due ore di estrazione producono l'estratto classico per la produzione di limoncello; le seconde due ore producono l'estratto alcolico che può essere impiegato ancora per l'ottenimento di liquore di limone oppure come aroma non concentrato (Bagna per dolci); la terza estrazione produce un estratto concentrato che può essere impiegato come aroma di base per la fragranza di limone anche nella cosmetica; le successive tre estrazioni concentrano ancora di più gli oli essenziali di limone nell'alcol etilico e per ciò possono essere impiegate nella cosmetica e come basi per profumi.

## 6. Robustezza dei macchinari Naviglio di Atlas Filtri

**L'esperimento riportato è stato realizzato con un estrattore Naviglio mod 500 cc costruito nell'anno 2002; l'enorme riproducibilità dei dati ottenuti confermano la robustezza e la precisione nel ripetere le fasi estrattive della statica e della dinamica anche dopo circa 25 anni di usura.**

## 7. Conclusioni

Questo esperimento fondamentale dell'estrazione rapida solido-liquido dinamica (RSLDE), realizzata mediante la tecnologia Naviglio, rappresenta un processo che è possibile applicare a qualsiasi matrice vegetale impiegando qualsiasi liquido veicolante della tradizione, come acqua, etanolo, glicerolo etc. La rapidità dell'estrazione Naviglio è evidenziata da un elevato valore della costante cinetica, come già dimostrato per diverse applicazioni riportate in letteratura; per quanto riguarda l'estrazione dell'olio essenziale dalle bucce di limone l'estrazione può considerarsi completa dopo due ore di estrazione nelle condizioni operative riportate nella procedura sperimentale di questa nota tecnica. L'arricchimento progressivo dell'alcol etilico in olio essenziale procede in modo lineare fino alla sesta estrazione di aliquote ripetute da cento grammi di bucce. La procedura di arricchimento dell'olio essenziale di limone può essere

vantaggiosamente impiegata per il controllo rapido dei limoni in questo caso e, in generale, di tutte le matrici vegetali che contengono principi attivi estraibili. La concentrazione a temperatura ambiente degli oli essenziali evita la loro degradazione e consente di avere estratti concentrati in tempi brevi per diversi impieghi industriali nel settore dell'industria delle bevande, nell'industria degli integratori alimentari, nell'industria cosmetica, nella produzione dei profumi etc. Infine, l'estrazione degli oli essenziali da bucce di limone mediante estrattore Naviglio risulta rapida, riproducibile e adatta anche alla valorizzazione di sottoprodotti agro-industriali come già ampiamente dimostrato in studi di letteratura.

#### Riferimenti bibliografici

- 1) Naviglio, D. (2003). Naviglio's principle and presentation of an innovative solid-liquid extraction technology: Extractor Naviglio®. *Analytical Letters*, **36**(8), 1647–1659.
- 2) Naviglio, D., Formato, A., Pucillo, G. P., & Gallo, M. (2013). A cyclically pressurised soaking process for the hydration and aromatisation of cannellini beans. *Journal of Food Engineering*, **116**(3), 765–774.
- 3) Formato, A., Gallo, M., Ianniello, D., Montesano, D., & Naviglio, D. (2013). Supercritical fluid extraction of  $\alpha$ - and  $\beta$ -acids from hops compared to cyclically pressurized solid-liquid extraction. *The Journal of Supercritical Fluids*, **84**, 113–120.
- 4) Naviglio, D., Ferrara, L., Formato, A., & Gallo, M. (2014). Efficiency of conventional extraction technique compared to rapid solid-liquid dynamic extraction (RSLDE) in the preparation of bitter liquors and elixirs. *IOSR Journal of Pharmacy*, **4**, 14–22.
- 5) Naviglio, D., Formato, A., & Gallo, M. (2014). Comparison between two methods of solid-liquid extraction for the production of Cinchona calisaya elixir: Experimental kinetics and numerical modeling approach. *Journal of Food Science*, **79**(9), C1704–C1712.
- 6) Naviglio, D., Montesano, D., & Gallo, M. (2015). Laboratory production of lemon liqueur (limoncello) by conventional maceration and a two-syringe system to illustrate rapid solid-liquid dynamic extraction. *Journal of Chemical Education*, **92**(5), 911–915.
- 7) Naviglio, D., Formato, A., Vitulano, M., Cozzolino, I., Ferrara, L., Zanoelo, E. F., & Gallo, M. (2017). Comparison between the kinetics of conventional maceration and a cyclic pressurization extraction process for the production of lemon liqueur using a numerical model. *Journal of Food Process Engineering*, **40**(2), e12350.
- 8) Naviglio, D., Scarano, P., Ciaravolo, M., & Gallo, M. (2019). Rapid solid-liquid dynamic extraction (RSLDE): A powerful and greener alternative to the latest solid-liquid extraction techniques. *Foods*, **8**(7), 245.
- 9) Naviglio, D., Nebbioso, V., Savastano, A., Montesano, D., Trucillo, P., & Gallo, M. (2022). High Efficiency and New Potential of RSLDE: A Green Technique for the Extraction of Bioactive Molecules from Not Completely Exhausted Plant Biomass and Organic Industrial Processing Waste. *Applied Sciences*, **12**(22), 11726.
- 10) Naviglio, D., Trifuoggi, M., Varchetta, F., Nebbioso, V., Perrone, A., Avolio, L., De Martino, E., Montesano, D., & Gallo, M. (2023). Efficiency of Recovery of the Bioactive Principles of Plants by Comparison between Solid-Liquid Extraction in Mixture and Single-Vegetable Matrices via Maceration and RSLDE. *Plants*, **12**(16), 2900-2917.
- 11) Naviglio, D., Trucillo, P., Perrone, A., Montesano, D., & Gallo, M. (2024). Comparison between Conventional Ageing Process in Barrels and a New Rapid Aging Process Based on RSLDE: Analysis of Bioactive Compounds in Spirit Drinks. *Processes*, **12**(4), 829.