

# VALORIZZAZIONE COMMERCIALE DELLE TREBBIE DELLA BIRRA

Massimo Pizzichini, Genelab-srl

## 1. Introduzione

La birra è la bevanda alcolica maggiormente consumata a livello globale. In Italia la produzione complessiva è stata di circa 15,8 milioni di hL nel 2020. La birra lager è la tipologia più diffusa, rappresentando l'84,2% del consumo complessivo di birra, seguita dalle birre speciali (14,5%) e da quelle a bassa fermentazione o analcoliche (1,3%). Il formato di confezionamento della birra è dominato dalle bottiglie di vetro (80,8%), seguito dai fusti in acciaio (11,7%) e infine dalle lattine di alluminio (7,5%). La maggior parte dei consumatori acquista birra in bottiglie di vetro (di cui il 73,0% a perdere ed il 7,8% a rendere) o lattine di Al, mentre la birra confezionata in fusti d'acciaio è principalmente per uso commerciale. Il settore birrario ha da anni iniziato non solo a ridurre il proprio impatto sul clima globale, ma anche a ripensare i propri modelli di produzione e distribuzione secondo i principi dell'economia circolare. Negli ultimi due decenni, diversi studi business-to-business o business-to-consumer sono stati effettuati per valutare l'impatto ambientale della birra confezionata in diversi formati. La produzione di bottiglie di vetro o lattine di alluminio e la coltivazione dell'orzo rappresentano i principali punti caldi del ciclo di vita della birra. Anche le fecce birrarie costituiscono un residuo di lavorazione anche se sono ricche di lieviti e quindi poliglucani utili per l'industria cosmetica.

Le trebbie di birra (*brewer's spent grain-Bsg*), rappresentano il principale scarto di produzione nel processo di produzione in quanto vengono prodotti circa 35-40 kg di trebbie ogni 100 litri di bevanda. Le trebbie (fig. 1) sono composte dalla buccia (glumella) che ricopre inizialmente il chicco d'orzo, dal pericarpo e dai rivestimenti del seme che rimangono dopo la fase di ammostamento.



Figura 1: trebbie essiccate della produzione birraia

Le trebbie formano un pastone con oltre il 90% d'acqua, quindi insieme agli amidi fermenta rapidamente e questo rende ancora più difficile il suo riutilizzo nella zootecnia perché sono ricche di fibra e proteine e anche come fertilizzante in agricoltura.

Si stima che circa 39 milioni di tonnellate di trebbie vengano prodotte ogni anno in tutto il mondo e vendute per l'alimentazione animale a 45,00 dollari la tonnellata (1). Tuttavia i costi di trasporto non sono compatibili con il valore del materiale. In relazione al tipo di birra prodotto, oltre al malto d'orzo possono essere presenti altri cereali (maltati o non) quali mais, riso, frumento, avena, segale o sorgo. Le trebbie sono sempre disponibili durante tutto l'anno quindi sono una materia costante che facilita l'utilizzo dei suoi costituenti stagionali. Per comprendere meglio l'origine delle trebbie riassumiamo brevemente i passaggi di lavorazione della birra la cui composizione chimica dipende dalle materie prime utilizzate come l'orzo e altre sostanze come il luppolo i lieviti ecc. dalle condizioni di processo come la temperatura di bollitura e dai tempi di trattamento di ogni singola fase. Un ciclo completo di produzione della birra è di circa un mese

Le operazioni principali del processo di produzione della birra sono: Macinazione: Maltazione: Ammostamento : Cottura del mosto con aggiunta del luppolo: Fermentazione alcolica con *saccaromices cerevisiae*: Filtrazione eventuale : Pastorizzazione.

**Macinazione.** I grani di malto d'orzo e di altri cereali eventualmente utilizzati vanno macinati per mettere a disposizione il loro contenuto amidaceo e le altre componenti della birra. Questa operazione ha grande importanza, perché una macinazione eseguita in modo scorretto può essere causa di vari problemi nelle fasi produttive successive o di aspetti organolettici indesiderati nella birra finita.

**Maltazione.** è una **germinazione controllata che converte il grano crudo in malto**. Il malto viene utilizzato principalmente per la produzione di birra o whisky, ma può anche essere usato per produrre aceto di malto o estratto di malto. I cereali esausti sono i principale sottoprodotti dall'industria della birra, che rappresentano l'85% del totale dei rifiuti generati. La produzione totale annua di questi rifiuti nel mondo è di 39 milioni di tonnellate.

**Ammostamento e bollitura.** Durante il processo di produzione la birra va incontro ad un processo di bollitura che inattiva gli enzimi amilasi e sterilizza il mosto (ammostamento).

L'ammostamento per infusione è il metodo usato più di frequentemente impiegato. Esso consiste nel riscaldare progressivamente l'intera miscela fino a raggiungere la temperatura desiderata. La progressione di temperatura segue un ciclo ben specificato e le sue variazioni si possono ottenere anche aggiungendo acqua calda. Da questa operazione si ricavano le trebbie.

**Fermentazione.** La fermentazione della birra rappresenta la fase della lavorazione più lunga (circa 15-20 giorni), in cui avviene la trasformazione enzimatica del mosto. Questo è possibile per mezzo di lieviti che attaccano gli zuccheri in esso presenti, (maltosio e glucosio) sviluppando alcol e anidride carbonica.

**Pastorizzazione.** Il processo prevede un riscaldamento di circa 20" ad una temperatura di 72-74 °C, che permette una buona conservazione della birra che non contiene microorganismi. Anche le tecniche di microfiltrazione sono impiegate in alternativa alla pastorizzazione evitandone danneggiamenti termici. La composizione delle trebbie dipende dalla natura delle materie prime e dal tipo di processo di produzione della birra (chiara, scura, doppio malto, ecc.). Il contenuto d'acqua delle trebbie costituisce un problema di smaltimento ed anche energetico per l'essiccamento e la preparazione di farine per prodotti da forno fra cui pane, grissini. ecc.

In alcuni casi le trebbie essiccate vengono usate come combustibile ma i costi di trattamento sono troppo alti e comunque bruciare una matrice ricca di sostanze bioattive rappresenta uno spreco della risorsa biologica a danno principalmente di quelle molecole come proteine e polifenoli utili per applicazioni industriali.

In alternativa agli usi correnti delle trebbie come l'impiego zootecnico, la produzione di farine per prodotti da forno è possibile immaginare per queste componenti chimiche un destino diverso in

quanto nel loro complesso costituiscono un pool di molecole attive valide per settori ad alto valore aggiunto come l'industria cosmetica.

La composizione media delle trebbie d'orzo è riportata nella tabella 1.

<b>Composti</b>	<b>Quantità ((g/100)</b>
Emicellulosa	25-29
Cellulosa	25-31
Proteine	24-26
Lignina	10-68
Lipidi	10-6
Cenere	4-24
Composti fenolici	2,0-1,7

Tabella 1: composizione chimica media delle trebbie da orzo (1)

## **2.Estrazione dei polifenoli dalle trebbie.**

Insieme alle proteine ed alle emicellulose le trebbie rappresentano una fonte interessante di metaboliti secondari tra cui i polifenoli presenti nella cariosside dell'orzo a protezione dell'endosperma. I polifenoli possono costituiscono un pool di molecole antiossidanti utile e spendibile in diversi ambiti commerciali. Pertanto prevederne il recupero rappresenta un percorso valido di valorizzazione di questo sottoprodotto.

Il recupero dei composti fenolici dalle trebbie richiede alcuni passaggi per renderli disponibili ad altri usi. Il pretrattamento dei grani delle trebbie aiuta a scomporre il materiale lignocellulosico e migliora l'efficacia del processo estrattivo facilitando l'accesso dei solventi, fra cui l'acqua, ai vacuoli e ad altre strutture di stoccaggio dei polifenoli.

Il recupero dei composti fenolici è stato affrontato in diversi lavori scientifici (2,3). Il pretrattamento è un passaggio fondamentale : (macinazione, eventuali trattamenti chimici in acido o base), per migliorare l'estrazione dei polifenoli. Anche le tecniche di estrazione con CO<sub>2</sub> supercritica sono state studiate ma richiedono prima un essiccamento delle trebbie, poi costi elevati di trattamento.

Il contenuto di composti fenolici varia costantemente durante la macerazione, la germinazione e l'essiccazione. Inoltre, le diverse condizioni di processo influenzano la composizione e la distribuzione dei composti fenolici presenti nelle trebbie che derivano principalmente dall'orzo e solo parzialmente dal luppolo. La temperatura nella fase di bollitura ha un effetto positivo sull'estrazione a la solubilizzazione di proteine e fenoli ma deve essere controllata perchè contribuisce anche all'inizio della reazione di Maillard, fra glucidi e proteine sottraendo queste due componenti dal prodotto e conduce ad un tipo di imbrunimento non enzimatico, che si verifica sul malto. A volte questo imbrunimento è voluto (birre scure) ma se la temperatura di bollitura supera i 100 °C si danneggiano le stesse molecole fenoliche. I composti risultanti da questa reazione contribuiscono alle proprietà sensoriali della birra risultante e sono quindi di grande importanza per i birrai. La presenza di melanoidine, che sono molecole colloidali aventi un anello benzoico che si formano per reazione di Maillard durante la cottura degli alimenti contenenti amidi e proteine sarebbe da evitare perché riducono il contenuto di polifenoli.

Nella bollitura delle trebbie si solubilizzano anche i polifenoli che conferiscono alla birra un sapore troppo amaro, quindi nelle grandi aziende si rimuovono con tecniche di scambio ionico su colonne

cromatografiche. I composti fenolici delle trebbie sono antiossidanti associati alla riduzione del rischio di malattie croniche, cancro e alla promozione della salute tramite la protezione e la prevenzione dello stress ossidativo intracellulare (4). I composti fenolici più abbondanti nelle trebbie sono gli acidi idrossicinnamici, in particolare l'acido ferulico e l'acido p-cumarico, acidi sinapico, caffeico e siringico in misura minore (5).

Il contenuto specifico di ciascuno di questi composti fenolici può variare a seconda del tipo di malto o chicco d'orzo utilizzato e del processo a cui è stato sottoposto (2),.

### 3 Processi a membrana nel trattamento delle trebbie

Le tecniche di membrana sono già impiegate dall'industria della birra sia nella chiarifica del mosto con membrane di microfiltrazione (MF) che nella filtrazione finale del prodotto finito per garantirgli una totale limpidezza con processi di ultrafiltrazione (UF). Non sono ancora impiegate nel trattamento delle trebbie. Di seguito viene riportato un esempio di trattamento delle trebbie per il recupero dei polifenoli, impiegando diverse tecniche di membrana per la purificazione degli estratti. Nella figura 2 si riporta uno schema di processo seguito in questa sperimentazione. Sono stati impiegati 30 kg di trebbie grezze, non pretrattate, che vengono sottoposte ad un processo di estrazione solido/liquido aggiungendo 80 L di acqua distillata e poste in un bollitore agitato meccanicamente.

Schema del processo di estrazione dei polifenoli

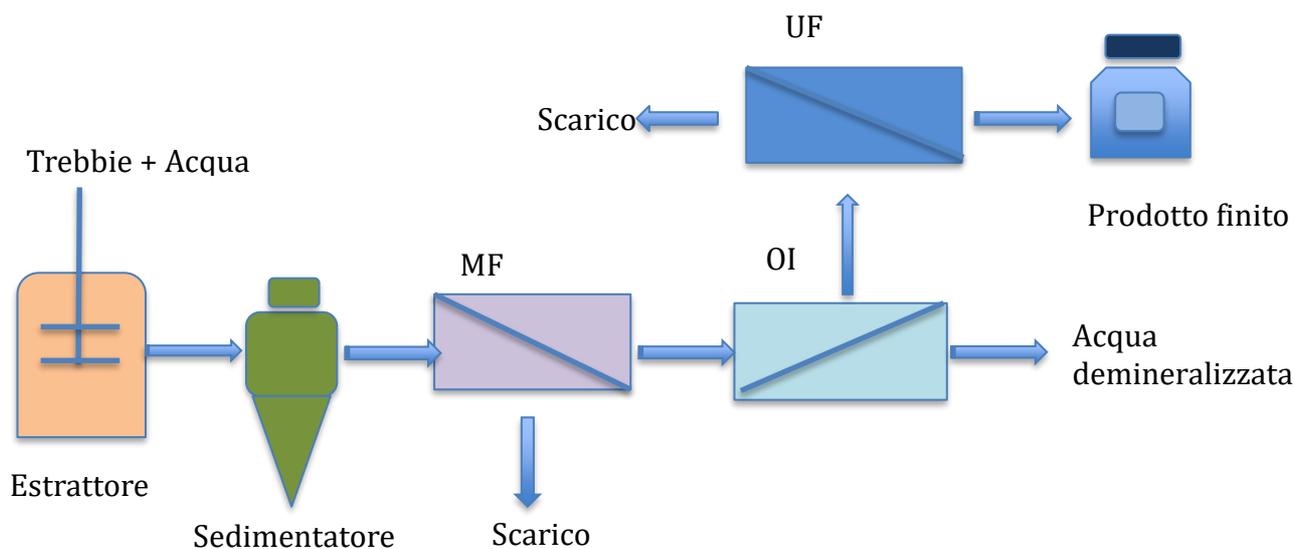


Figura 2 : *schema del processo di estrazione dei polifenoli dalle trebbie*

Dopo l'estrazione a caldo le trebbie sono fatte sedimentare e il supernatante ancora torbido viene filtrato con membrane da microfiltrazione (MF).

Dopo 30 minuti di riscaldamento a 80 °C il contenuto del bollitore viene scaricato e fatto sedimentare in apposito recipiente per raccogliere il prodotto che affiora (super-natante) di color mattone, come mostrato nella figura 3. In particolare, la figura mostra a sinistra l'estratto grezzo delle trebbie, al centro l'estratto dopo una fase di sedimentazione di circa 60 minuti, a destra l'immagine dell'estratto ottenuto dal trattamento a membrane che costituisce il prodotto finale del processo estrattivo.

E' stata eseguito un solo trattamento di estrazione ma per aumentare le reste di bio-prodotti se ne possono ripetere almeno altri due per essere sicuri di una estrazione quantitativa. Quindi si raccoglie

il liquido purificato dai residui solidi delle trebbie che viene inviato al processo di (MF) come mostra lo schema di figura 2, con membrane ceramiche aventi una porosità di 0,14 micron. Per questa operazione e per le due successive si impiegano unità pilota a membrana. La filtrazione avviene ad una temperatura di circa 40 °C che non crea nessun problema termico alle membrane di allumina con rivestimento di ossido di titanio (coating).



Figura 3: fasi di trattamento delle trebbie (primo estratto; sedimentato; permeato di ultrafiltrazione).

La produttività della membrana ceramica è di circa 250 L/h per una superficie di membrana di 0,6 m<sup>2</sup>. Il permeato della MF è perfettamente limpido e di un colore leggermente paglierino. Mentre il concentrato della MF viene scartato, il permeato viene concentrato in osmosi inversa ad una pressione di 30 bar e una temperatura di 25°C. In questa fase si ottiene una riduzione di volume di circa 3 volte, il permeato (acqua demineralizzata) viene utilizzato per una seconda fase di trattamento delle. Il concentrato di OI viene trattato in UF usando membrane polimeriche di polietersulfone con un taglio molecolare di 10 K dalton per rimuovere tutte le molecole indesiderate come i derivati delle reazioni di Maillard, in modo da ottenere un permeato ricco di proteine e polifenoli purificati. Nella figura 4 si riporta l'immagine dell'impianto pilota di UF impiegato in questo test. L'UF consente di raccogliere nell'effluente permeato tutti i principi attivi purificati delle trebbie privo di materie particellari e di altre sostanze chimiche estranee alle componenti bioattive.

Nella figura 4 si vede il quadro elettrico e di controllo dell'impianto mentre il cilindro orizzontale contiene la membrana polimerica di UF (vessel).



Figura 4. *Impianto pilota di ultrafiltrazione tangenziale*

La composizione chimica del permeato di UF è riportata nella tabella 2.

<b>Composti</b>	<b>Quantità (g/L)</b>
Emicellulosa	200-160
Cellulosa	90- 80
Proteine	300-230
Lignina	tracce
Lipidi	30-15
Cenere	35-25
Composti fenolici	90- 80

*Tabella 2 Concentrazione di bio-prodotti nel concentrato di UF.*

Come si vede dalla tabella 2 i valori di polifenoli, proteine ed emicellulose son molto interessanti per gli utilizzi nel settore cosmetico e nutraceutico. Il processo descritto apparentemente complesso, è in realtà molto pratico perché le prestazioni delle membrane (filtrazioni) sono eccellenti trattando una matrice molto diluita in acqua, e i fenomeni di intasamento dei filtri sono trascurabili.. Le tecniche di membrana accoppiate fra loro, come descritto, consentono sia di purificare l'estratto grezzo delle trebbie (MF) che di concentrare il prodotto ricavato contenente i principi attivi vegetali.

I risultati di questo studio hanno dimostrato la fattibilità pratica del processo ecosostenibile a membrane dove non si utilizzano solventi e la stessa acqua di processo viene continuamente riciclata per nuove estrazioni delle trebbie, in una sorta di circuito chiuso. Le tecnologie di membrana presentano una serie di vantaggi rispetto alle tecniche tradizionali (evaporazione, scambio ionico, cristallizzazione, etc.) per l'estrazione delle proteine dalle trebbie dove si possono raggiungere concentrazioni molto più elevate di quelle riportate in tabella 2. Per fare questo è necessario partire da quantitativi di estratto acquoso delle trebbie superiori a quelli indicati questo test sperimentale.

Disponendo di volumi di estratto grezzo dell'ordine dei m<sup>3</sup>, che sono quelli che maggiormente interessa l'industria, si possono raggiungere concentrazioni in osmosi fino a 15 volt.

In questo modo anche le concentrazioni di principi attivi crescono in proporzione. Il prodotto finito oltre ad una notevole presenza di proteine che contengono la maggior parte di aminoacidi essenziali fra cui: serina, glutamina, glicina alanina, valina, tirosina, lisina, arginina ecc.(10), inoltre è ricco della componente fenolica di altissimo valore antiossidante per la presenza fenoli acidi a basso peso molecolare, in particolare l'acido ferulico, cumarico, caffeico e siringico, ecc. (2).

#### **4. Conclusioni**

Le trebbie della birra costituiscono un problema per le industrie birraie perché devono essere smaltite in maniera ecocompatibile e gli sbocchi commerciali, come l'impiego nella marginalmente e nella produzione di farine essiccate per prodotti da forno sono limitati.

Tuttavia, le trebbie dal punto di vista della composizione chimica e dalla loro origine vegetale spesso biologica, debbono essere considerate una fonte sostenibile e a basso costo perché contengono polifenoli, proteine, emicellulose, sali minerali e di altre molecole bioattive.

Come per altre fonti lignocellulosiche, l'estrazione di molecole fenoliche dalle trebbie rappresenta un'eccellente opportunità per offrire risorse aggiuntive alle iniziative di bioraffineri.

Questa nota dimostra la fattibilità tecnica di un processo di recupero dei principi attivi delle trebbie con l'impiego di tecnologie di membrana al fine di produrre semilavorati per l'industria cosmetica che richiede proprio un concentrato acquoso da impiegare direttamente nelle diverse formulazioni. Inoltre gli estratti delle trebbie contengono un mix di composti sinergici ed ottimali per la cosmesi, dove le proteine sono nutrienti facilmente assorbibili dalla cute, i lipodi svolgono una funzione emolliente e lenitiva i fenoli proteggono dalle ossidazioni e combattono i radicali liberi dell'invecchiamento. L'uso recente dei composti fenolici anti aging per i preparati cosmetici rappresenta una nuova opportunità di mercato.

Soltanto l'impiego nel settore nutraceutico e cosmetico dei principi attivi delle trebbie renderebbe economicamente sostenibile il processo di estrazione e raffinazione.

#### **5. Bibliografia**

1. Lynch, K. M., Steffen, E. J., and Arendt, E. K. Brewers' spent grain: a review with an emphasis on food and health. *J. Inst. Brewing* 122, 553–568. doi: 10.1002/jib.363 (2016).
2. Bonifácio-Lopes, T., Teixeira, J. A., and Pintado, M. Current extraction techniques towards bioactive compounds from brewer's spent grain – a review. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 60, 2730–2741. doi: 10.1080/10408398.2019.1655632 (2019).
3. Marcias-Garbett, R and all. Phenolic compounds from BSG: toward green recovery methods and application in cosmetic Industry; *Frontier in Sustainable Food Systems* Vol.5 (2011).
4. Aliyu, S., and Bala, M.). spent grain: a review of its potentials and applications. *Af. J. Biotechnol.* 10, 324–331. doi: 10.5897/AJB10.006 (2011)
5. Almendinger, M., Rohn, S., and Pleissner, D. Malt and beer-related by-products as potential antioxidant skin-lightening agents for cosmetics. *Susta. Chem. Pharm.* 17:100282. doi: 10.1016/j.scp.2020.100282 (2020).
6. Panzella, L., Moccia, F., Nasti, R., and all. Bioactive phenolic compounds from agri-food wastes:

an update on green and sustainable extraction methodologies. *Front. Nutr.* 7:60. doi: 10.3389/fnut.2020.00060 (2020).

7. Pizzichini, M. Pizzichini D. I polifenoli delle olive possono combattere la sindrome metabolica e sconfinare gravi patologie . *FIDAF*, Aprile (2020).

8. Ikram, S., Zhang, H., Ming, H., and all.. Recovery of major phenolic acids and antioxidant activity of highland barley brewer's spent grains extracts. *J. Food Process. Preserv.* 44:e14308. doi: 10.1111/jfpp. 14308 (2020).

9. Petrón, M. J., Andrés, A. I., Esteban, G., and all. Study of antioxidant activity and phenolic compounds of extracts obtained from different craft beer by-products. *J. Cereal Sci.* 98:103162. doi: 10.1016/j.jcs.2021.103162 (2021).

10. Coating, W. Jixian ,Z. and all. A Mini-Review on Brewer's Spent Grain Protein: Isolation, Physicochemical Properties, Application of Protein, and Functional Properties of Hydrolysates. <https://doi.org/10.1111/1750-3841.14906> December (2019).