



LUPPOLATURA PIÙ EFFICIENTE CON LE MICROONDE

L'idrodistillazione assistita a microonde (MAHD) è una tecnica innovativa green per l'estrazione di componenti volatili da materiale vegetale che consente di ottenere rese estrattive superiori in qualità e quantità, con riduzione dei tempi e del consumo di energia ed acqua. In questo articolo, viene descritta l'applicazione di MAHD nel processo di luppolatura per produzione di birre artigianali, permettendo un incremento fino al 10% della resa di birrificazione ed una riduzione di consumo di luppolo fino al 40%.



Strobilo di luppolo Cascade

Introduzione

Il cambiamento delle richieste di mercato e l'urgenza di contrasto ai crescenti rischi climatici stanno accelerando lo sviluppo di processi produttivi a più alta efficienza ed ecosostenibilità. L'estrazione di prodotti naturali è tra i protagonisti di questa evoluzione, con particolare attenzione alla limitazione dei solventi organici in favore di alternative *green* come l'acqua, all'aumento della resa e alla qualità dell'estrazione e una riduzione dei tempi e costi energetici [1]. In questo senso, le microonde sono state estensivamente studiate, dato che permettono di generare un riscaldamento selettivo e rapido da poter sfruttare in processi simili [2]. Le microonde sono radiazioni elettromagnetiche non ionizzanti,

che si pongono nell'intervallo di frequenza compreso tra i 300 MHz e i 300 GHz. Le frequenze 2,45 GHz e 915 MHz sono tra le più utilizzate in ambito scientifico ed industriale.

Le microonde sono già applicate in molti settori a livello industriale, quali metallurgia [3], ceramica [4] e trattamento del legno [5]. L'ambito di maggiore interesse resta però, ad oggi, quello alimentare per cibo e bevande, dove le microonde sono largamente utilizzate in passaggi come la pastorizzazione, la sterilizzazione, la cottura, l'essiccazione e lo scongelamento [6].

La loro applicazione ai processi di estrazione sta vivendo una transizione da una scala limitata al laboratorio ad una di livello industriale, con la finalità di rendere i processi produttivi più sostenibili (Fig. 1). In particolare, l'estrazione di prodotti naturali è di estremo interesse, considerando le quantità di materiale normalmente processato e, di conseguenza, i relativi costi in termini energetici e di solventi e l'impatto ambientale che ne deriva.

L'interesse negli olii essenziali è cresciuto negli ultimi anni grazie al loro sempre maggiore utilizzo in diversi settori, che includono l'alimentare, la farmaceutica e la cosmetica [7].

Con il termine olii essenziali si fa riferimento ad una classe di composti molto ampia di metaboliti secondari delle piante, che comprende terpeni, terpenoidi, fenilpropanoidi e vari composti volatili a basso peso molecolare, il cui scopo principale in natura è permettere l'interazione della pianta con



Fig. 1 - Milestone Ethos X 2.0 e Ethos XL, due esempi di strumenti a microonde per la distillazione di olii essenziali da prodotti naturali per finalità produttive

l'ambiente intorno e il controllo dello stesso [8]. Le loro funzioni spaziano dall'attrazione di insetti per l'impollinazione, all'inibizione della germinazione dei semi e alla comunicazione con altre piante, oltre ad attività di difesa, grazie alle loro proprietà insetticide e antifungine [9]. Dipendentemente dalla specie, possono trovarsi in diverse parti della pianta, compresi i fiori (luppolo, canapa, lavanda, rosa), le foglie (menta, alloro, salvia), semi (coriandolo), frutti (agrumi, anice), rizomi (zenzero).

In seguito a questo trend di mercato, congiunto con un interesse nell'ambito farmaceutico e nutraceutico, anche a livello accademico, è emersa la necessità di sviluppare metodi di estrazione all'avanguardia, che sostituissero i metodi convenzionali e ne superassero i limiti. Una tecnica usata per questa applicazione è l'idrodistillazione con riscaldamento convenzionale, molto diffusa, ma basata puramente su processi di convezione e conduzione di calore e, dunque, vincolata alla perdita di molta energia, ceduta all'ambiente, e ad una distribuzione del calore non omogenea. Inoltre, questa tecnica tende a degradare l'olio, modificando le sue caratteristiche aromatiche che non rispecchiano più quelle naturali della pianta. In passato sono state impiegate diver-

se tecniche di estrazione alternative, quali estrazione con solventi, estrazione con anidride carbonica supercritica, estrazione con acqua subcritica, estrazione con liquidi pressurizzati ed estrazione assistita da ultrasuoni [10]. Questi processi presentano, tuttavia, svantaggi in termini di costi operativi più elevati, resa più bassa e alto consumo energetico. In particolare, l'utilizzo di solventi comporta la necessità di effettuare successivi processi di purificazione, dal momento che possono determinare, anche in tracce, effetti negativi sulla salute dei consumatori dei prodotti così estratti [11].

L'applicazione delle microonde in un processo di estrazione di terpeni per idrodistillazione consente un riscaldamento omogeneo e selettivo della materia con cui interagiscono. Questo si traduce in una riduzione dei tempi di distillazione ed un controllo preciso della temperatura e, dunque, in una qualità dell'estratto superiore, il tutto senza l'utilizzo di solventi organici o sostanze chimiche. Trattandosi di un processo di idrodistillazione, la temperatura di lavoro è il punto di ebollizione dell'acqua. Nel caso specifico della distillazione di terpeni da matrici vegetali, l'acqua presente nella matrice viene riscalda-

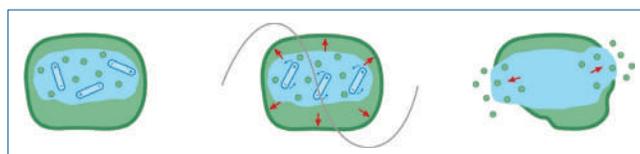


Fig. 2 - Meccanismo di estrazione con microonde di olii essenziali da matrice botanica

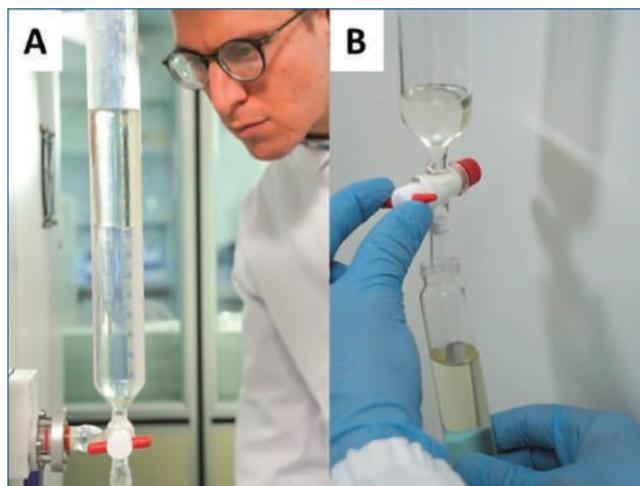


Fig. 3 - A) Condensazione e separazione degli olii essenziali e dell'acqua durante il processo di estrazione; B) recupero dell'estratto

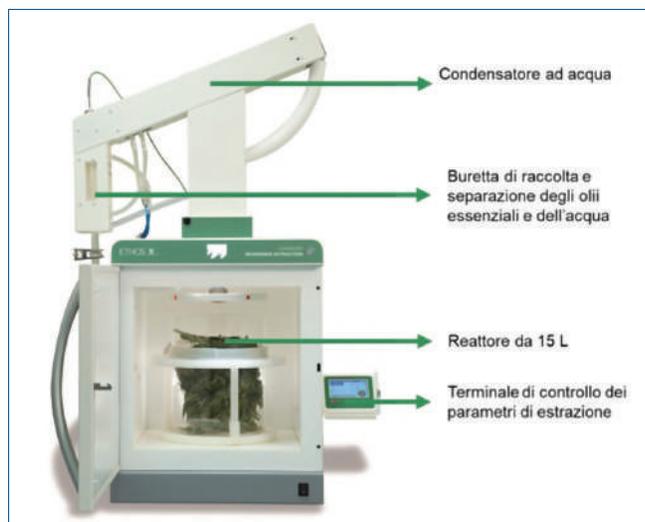


Fig. 4 - Schema delle componenti di Milestone ETHOS X 2.0, strumento dedicato alla distillazione di composti volatili da matrici vegetali

ta direttamente dalle microonde provocando un veloce rilascio degli analiti portati, distillati grazie alla generazione di vapore acqueo (Fig. 2) [12].

Queste molecole volatili, congiuntamente al vapore generato, vengono poi ricondensate. Essendo immiscibili con acqua, si osserva una separazione di fase, che consente un semplice recupero delle componenti terpeniche con un elevato grado di purezza, che non necessitano di ulteriori processi di purificazione e possono essere utilizzate nell'immediato oppure conservate (Fig. 3, 4).

Estrazione assistita a microonde di terpeni dal luppolo

Una delle fonti botaniche che recentemente sta guadagnando interesse proprio per il suo contenuto di terpeni è il luppolo. I luppoli sono infiorescenze dell'*Humulus lupulus*, anche noto semplicemente come luppolo comune [13]. Appartenente alla famiglia delle Cannabaceae, è una pianta originaria dell'Europa, dell'Asia sud-occidentale e del Nord America. Il luppolo comune cresce rapidamente, fino a raggiungere i 15-20 metri di lunghezza su steli ruvidi rivestiti di foglie lobate. A livello commerciale, viene coltivato per la raccolta dei fiori femminili, che crescono in strutture simili a coni, chiamate strobili, che maturano tra la fine dell'estate e l'inizio dell'autunno, e vengono utilizzati come ingrediente fondamentale nel processo di birrificazione. Il maggiore produttore a livello mondiale sono gli Stati Uniti e, in

particolare, la regione Yakima Valley è l'area di coltivazione più ampia, godendo di un clima mite ideale per la coltivazione di questa pianta.

Il 90% della produzione mondiale di questa pianta è destinata alla produzione di birra, divenendo input per lo sviluppo di nuove varietà di luppolo con caratteristiche organolettiche sempre più ricercate. All'interno del processo di birrificazione, il luppolo viene utilizzato per le sue proprietà amaricanti e aromatizzanti, oltre che per aumentare la stabilità e conservazione del prodotto finale, nella fase di bollitura e a ridosso o durante la fermentazione.

Il suo utilizzo si riflette nella ricerca di caratteristiche specifiche, ovvero il contenuto di α -acidi, una classe di composti organici che include l'umulone, e che, una volta isomerizzati, in bollitura permettono l'amaricatura della birra e di oli essenziali, responsabili, invece, del contributo aromatico.

La tendenza a ricercare un aroma luppolato più intenso ha portato questo mercato ad un impiego sempre più elevato di luppolo ed anche alla ricerca



Fig. 5 - ETHOS XL ed ETHOS X 2.0 durante l'estrazione di olio essenziale da luppolo in pellet (T90)



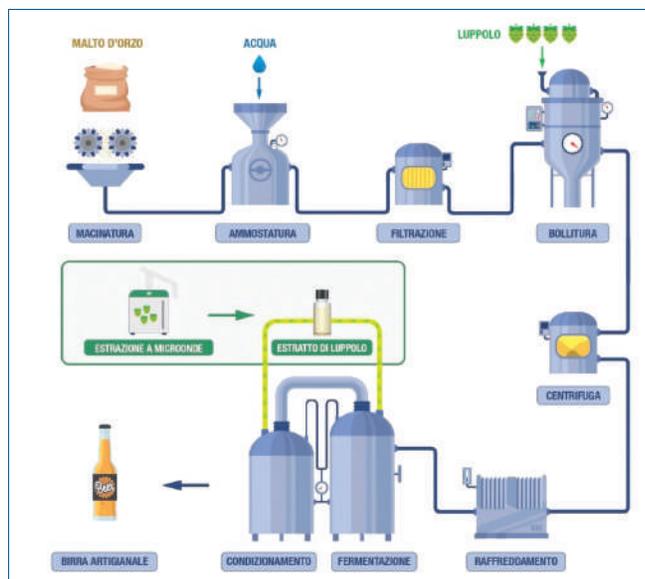


Fig. 6 - Schema del processo di birrificazione con aggiunta di olii essenziali di luppolo

di nuove tecniche di estrazione. La tecnica più comunemente utilizzata è un'estrazione a freddo delle componenti aromatiche più volatili chiamata *dry hopping*, che però ha dei limiti intrinseci. Essendo una estrazione a freddo è poco efficiente; allo stesso tempo, l'aggiunta di una matrice vegetale secca, che dunque assorbe birra, determina una riduzione importante della resa di produzione, specialmente per birre che richiedono quantità massicce di luppolo. È quindi seguito lo sviluppo di metodi alternativi che potessero ottimizzare questo processo di estrazione, che permettessero di aggiungere il luppolo con modalità e tempistiche diverse in un'ampia finestra del processo produttivo, che va dalla fase finale della bollitura alla fine della fermentazione.

Più recentemente si è diffuso l'utilizzo di estratti di luppolo, principalmente ottenuti con CO₂ supercritica, per sostituire il luppolo aggiunto in *dry hopping*, limitando così la perdita di birra. Questa soluzione ha, tuttavia, una resa aromatica differente rispetto ad un *dry hopping* tradizionale, cosa che scoraggia alcuni birrifici ad utilizzarla; inoltre, questi olii sono disponibili solo per alcune specie di luppolo, aspetto che limita il *blending* delle birre. Viene,

infatti, sfruttata la polarità e la viscosità della CO₂ supercritica, che determina, però, l'estrazione di α -acidi e della sola frazione volatile più lipofila [7]. In questo contesto, l'estrazione di olii essenziali attraverso l'idrodistillazione assistita a microonde (Fig. 5) rappresenta un'alternativa estremamente interessante per isolare in modo rapido, selettivo ed efficiente le componenti volatili del luppolo.

La distillazione (Fig. 6) può essere effettuata sul luppolo in pellet, comunemente usati nei birrifici, oppure sui coni, freschi o seccati. Il processo di distillazione assistita a microonde può essere svolto direttamente sul materiale fresco o previa reidratazione in caso di materiale secco. Questo processo richiede normalmente pochi minuti, ed è seguito dalla distillazione vera e propria con un sistema a microonde dotato di un condensatore integrato. Milestone Srl ha brevettato questa tecnologia [14] e propone, al momento, due diversi strumenti, ETHOS X 2.0 ed ETHOS XL, in base alla quantità di luppolo da processare. ETHOS XL è stato progettato per permettere ai birrifici artigianali di avere un'elevata capacità produttiva, permettendo di processare circa 15 kg di luppolo in pellet per turno lavorativo [15]. Entrambi i sistemi effettuano un riscaldamento a microonde selettivo sul materiale, consentendo una rapida evaporazione dei composti d'interesse e delle molecole di acqua contenute nel luppolo stesso, che vengono condensati e quindi separati. L'estratto così ottenuto è radicalmente diverso in termini di composizione rispetto agli estratti commercialmente disponibili ricavati per CO₂ supercritica, poiché offre un profilo terpenico sovrapponibile a quello originale del luppolo (Tab. 1).

Il processo di estrazione ha una durata che può variare tra i 30 e i 120 minuti con una resa superiore

Varietà di luppolo	Mircene (%)		Cariofillene (%)		Farnesene (%)		Umulene (%)	
	SFME	Certificato	SFME	Certificato	SFME	Certificato	SFME	Certificato
Citra	60,2	61,4	5,6	6,5	0,1	0,1	10,1	11,1
Cascade	29,7	30,8	10,9	10,2	9,1	9,3	17,3	24,6
Mosaic	59,1	60,2	3,7	4,3	0,1	0,1	9,1	10,8
Centennial	66,0	67,1	7,4	8,4	0,1	0,1	8,5	8,8

Tab. 1 - Contenuto % di mircene, cariofillene, farnesene e umulene nell'olio essenziale estratto con Ethos X per luppoli Citra, Cascade, Mosaic e Centennial, confrontato con le analisi fornite dal produttore (analisi GC-MS)



Fig. 7 - Aggiunta di estratto di luppolo nel fermentatore

al 95%, in base alla quantità di luppolo processato. In ogni caso, rispetto ad una idrodistillazione convenzionale il tempo si riduce sostanzialmente, minimizzando la degradazione termica e l'ossidazione dei composti. Questi aspetti si riflettono in un estratto di qualità superiore.

Utilizzo delle microonde nel processo di luppolatura

L'applicazione di questa tecnologia (denominata *True Hopping*) permette la distillazione e quindi l'utilizzo di olii essenziali di luppolo per la sostituzione parziale o totale del luppolo da aroma [16]. L'elevata efficienza estrattiva e la mancata aggiunta di matrice vegetale al processo determinano una riduzione dell'uso totale di luppolo e un aumento significativo della resa di produzione. In media, si può raggiungere una riduzione dell'utilizzo di luppolo intorno al 40%, mentre la resa di birra può aumentare del 10%, ottenendo un aroma comparabile al prodotto ottenuto per via convenzionale.

Questo tipo di distillato di luppolo viene aggiunto al mosto di birra a freddo, in una finestra di tempo compresa tra la fine della fermentazione e il momento antecedente l'imbottigliamento. Il bouquet aromatico che si ottiene è molto variegato e riflette le peculiarità delle varietà di luppolo utilizzate (Fig. 7).

Un altro aspetto interessante di questa tecnica riguarda l'amaricatura: è possibile utilizzare il luppolo esausto ottenuto dall'estrazione con microonde a tal scopo. Essendo già trattato durante il processo ad una temperatura intorno ai 100 °C, si osserva l'isomerizzazione degli α -acidi, consentendo la loro aggiunta direttamente in bollitura. Si apre così la pos-

sibilità di un ulteriore risparmio di luppolo, oltre che di utilizzo di varietà normalmente considerate prettamente da aroma, più costose, anche per questa fase. Il prodotto finito ottenuto con questa tecnica presenta caratteristiche organolettiche eccellenti, unite ad una stabilità nel tempo molto superiore rispetto al corrispettivo prodotto ottenuto con metodo tradizionale. L'aggiunta di un estratto consente, infatti, di limitare molto l'utilizzo di pellet e, di conseguenza, minimizzare processi ossidativi che inevitabilmente tendono a compromettere la qualità delle birre luppolate, già a distanza di pochi mesi dalla loro produzione.

Conclusioni

Lo sviluppo di metodi di estrazione più sostenibili ed efficienti, come l'idrodistillazione assistita a microonde, rappresenta il futuro prossimo e lontano dell'estrazione su scala industriale. L'ottimo riscontro dell'applicazione sul luppolo, e quindi nella birrificazione, dimostra come questa tecnica possa essere utilizzata in scala industriale. Tra i numerosi vantaggi, si osserva un'efficienza di estrazione estremamente elevata, vicina al 95%, oltre ad una qualità superiore dell'estratto stesso. A livello produttivo, il risparmio di materia prima si accompagna ad una resa finale di produzione di birra significativamente maggiore, oltre che ad un prodotto finale qualitativamente eccellente e con proprietà uniche, garantendo al birrifico la flessibilità nel *blending*. L'utilizzo di una tecnologia *green*, priva di utilizzo di solventi e con limitato consumo di energia ed acqua, incontra le nuove richieste di mercato, dettate dalla necessità di affrontare nuove sfide di sostenibilità e dalla consapevolezza delle stesse. Anche l'utilizzo dello stesso luppolo in due fasi distinte della produzione, cosa ad oggi impossibile con i metodi tradizionali ed altre tecniche estrattive, contribuisce in questo senso. In definitiva, siamo di fronte ad un esempio virtuoso di applicazione delle microonde su scala industriale, che incoraggia lo sviluppo di nuove applicazioni.

BIBLIOGRAFIA

- [1] R.C. Richter, C. Pirola, Microwave green extraction. Modernizing trace organic analysis, Ikonos, 2017.
- [2] G. Cravotto, D. Carnaroglio, Microwave Chemistry, De Gruyter, 2017.



- [3] S. Bhatt *et al.*, *Materials Today: Proceedings*, 2020, **26**, 3000.
- [4] A. Kumar, P.M. Pandey, *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, **854**, 156211.
- [5] B.M. Balboni *et al.*, *European Journal of Wood and Wood Products*, 2018, **76**, 861.
- [6] P. Guzik *et al.*, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2022, **62**, 7989.
- [7] L. Lamberti *et al.*, *Foods*, 2021, **10**, 2726.
- [8] N. Nikmaram *et al.*, *Meat Science*, 2018, **145**, 245.
- [9] M.A. Hanif *et al.*, in *Essential Oil Research*, Springer International Publishing, 2019, 3.
- [10] L. Gomez, B. Tiwari, M. Garcia-Vaquero, in *Sustainable Seaweed Technologies*, Elsevier, 2020, 207.
- [11] T. Alvi, Z. Asif, M.K. Iqbal Khan, *Food Bioscience*, 2022, **46**, 101580.
- [12] F. Chemat, G. Cravotto, *Microwave-assisted Extraction for Bioactive Compounds*, Springer US, 2013.
- [13] <https://www.missouribotanicalgarden.org/PlantFinder/PlantFinderDetails.aspx?kempercode=f191>, *Humulus lupulus - Plant Finder*.
- [14] F. Chemat, J. Smadja, M. Lucchesi, Solvent-free microwave extraction of volatile natural compounds, EP1439218B1, Milestone Srl
- [15] <https://www.milestonesrl.com/products/microwave-extraction-for-processors/ethos-x-line-for-hops-extraction>
- [16] <https://youtu.be/qXiltANFwds>, <https://vimeo.com/819062348>, Video interview at Molino Spadoni Brewery - True Hopping Extraction Technology.

More Efficient Hopping with Microwaves

Microwave-assisted hydrodistillation (MAHD) has been reported as an innovative technique applied to the extraction of volatile components from botanicals, leading to superior extraction yields in terms of quality and quantity, combined with time, energy and water saving. Herein, we discuss the application of MAHD for hopping in brewing ensuring an increase of up to 10% in brewing yield and a reduction of hops pellet consumption by up to 40%.

LIBRI E RIVISTE SCI

Targets in Heterocyclic Systems Vol. 26

È disponibile il 26° volume della serie "Targets in Heterocyclic Systems", a cura di Orazio A. Attanasi, Bortolo Gabriele, Pedro Merino e Domenico Spinelli

https://www.soc.chim.it/it/libri_collane/th/s/vol_26_2022

Sono disponibili anche i volumi 1-25 della serie.

I seguenti volumi sono a disposizione dei Soci gratuitamente, è richiesto soltanto un contributo spese di € 10:

- G. Scorrano "La Storia della SCI", Edises, Napoli, 2009 (pp. 195)
- G. Scorrano "Chimica un racconto dai manifesti", Canova Edizioni, Treviso, 2009 (pp. 180)
- AA.VV. CnS "La Storia della Chimica" numero speciale, Edizioni SCI, Roma 2007 (pp. 151)
- AA.VV. "Innovazione chimica per l'applicazione del REACH" Edizioni SCI, Milano, 2009 (pp. 64)

Oltre "La Chimica e l'Industria", organo ufficiale della Società Chimica Italiana, e "CnS - La Chimica nella Scuola", organo ufficiale della Divisione di Didattica della SCI (www.soc.chim.it/riviste/cns/catalogo), rilevante è la pubblicazione, congiuntamente ad altre Società Chimiche Europee, di riviste scientifiche di alto livello internazionale:

- ChemPubSoc Europe Journal
- Chemistry A European Journal
- EURJOC
- EURJIC
- ChemBioChem
- ChemMedChem
- ChemSusChem
- Chemistry Open

- ChemPubSoc Europe Sister Journals
- Chemistry An Asian Journal
- Asian Journal of Organic Chemistry
- Angewandte Chemie
- Analytical & Bioanalytical Chemistry
- PCCP, Physical Chemistry Chemical Physics

Per informazioni e ordini telefonare in sede, 06 8549691/8553968, o inviare un messaggio a segreteria@soc.chim.it

