

Efeito do ultrassom na extração e modificação de amidos

Effect of ultrasound on the extraction and modification of starches

Cristiany Oliveira Bernardo^I José Luis Ramírez Ascheri^{II}
Carlos Wanderlei Piler de Carvalho^{II}

RESUMO

O ultrassom é considerado uma tecnologia limpa, por possibilitar menor gasto de energia, de substâncias químicas e menor geração de efluentes. Além disso, proporciona menor tempo de processamento e reduz a necessidade de aplicação de calor em vários processos. Por isso, tem sido alvo de pesquisa e desenvolvimento na indústria de alimentos, tanto para substituir, quanto para aperfeiçoar ou acelerar técnicas convencionais de processamento. Dentre as diferentes possibilidades de utilização na indústria de alimentos, o ultrassom pode ser considerado uma alternativa para substituir ou reduzir a utilização de substâncias químicas em processos de extração ou modificação de amidos. Quando utilizado na extração, possibilita maior pureza do amido obtido. Já na modificação, algumas alterações nos grânulos de amido podem ser provocadas pelo ultrassom, mas dependem da origem botânica, da composição do amido, dos parâmetros do equipamento e das condições de processamento.

Palavra-chave: tecnologia emergente, cavitação, amido, indústria de alimentos.

ABSTRACT

Ultrasound is considered a clean technology, because it allows lower energy and chemicals compounds consumption as well as lower generation of waste. Furthermore, it provides shorter processing time and reduces the need for heat application in various processes. Therefore, this technology has been studied in the food industry to replace, improve or accelerate conventional processing techniques. Among the different possibilities of use in the food industry, ultrasound might be considered as an alternative to replace or reduce the use of chemicals during the extraction processes or modification of starches. When used in the starch extraction allows a greater purity of the final product. Towards the modification some changes in the starch granules can be caused by ultrasound, but it depends on the botanical source and starch composition, equipment's parameters and processing conditions.

Key word: emerging technology, cavitation, starch, food industry.

INTRODUÇÃO

O ultrassom é um conjunto de ondas sonoras com vibrações mecânicas de alta frequência e sua aplicação na indústria de alimentos tem sido amplamente pesquisada (CHU et al., 2015). Essa tecnologia faz uso de fenômenos físicos e químicos que são fundamentalmente diferentes, se comparados com as técnicas convencionais. Possui vantagem em termos de produtividade, rendimento e seletividade, além de reduzir a necessidade de utilização de substâncias químicas ou aplicação de calor, em diversos processos industriais (CHEMAT et al., 2011). Por isso, é uma tecnologia que tem sido estudada e aplicada na indústria de alimentos, em processos de emulsificação, homogeneização, esterilização, filtração, secagem, separação e extração de compostos (TAO & SUN, 2015). Recentemente, alguns estudos estão sendo realizados com objetivo de avaliar a utilização do ultrassom não só para essas finalidades, como também em modificações (HU et al., 2013; CHONG et al., 2013; CHEN et al., 2014; HU et al., 2015) e extração de amidos (WANG & WANG, 2004; ZHANG et al., 2005).

Pesquisas por novas fontes de amidos e melhores técnicas de extração estão sendo estimuladas, uma vez que as características do amido dependem da origem botânica (ABEGUNDE et al., 2013). No entanto, os amidos nativos são limitados quanto a sua utilização, devido a sua instabilidade ao processamento

^IUniversidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ), Seropédica, RJ, Brasil.

^{II}Embrapa Agroindústria de Alimentos, Av. das Américas, 29.501, 23020-470, Guaratiba, RJ, Brasil. E-mail: jose.ascheri@embrapa.br.

*Autor para correspondência.

e estocagem, além de suas limitadas características. Por isso, existem diversos métodos para modificação de amidos (WATERSCHOOT et al., 2014).

O desenvolvimento de técnicas para modificação de amidos aumenta a busca e aplicações desse polímero na indústria (GONÇALVES et al., 2014), não só na indústria de alimentos, como também nas indústrias farmacêutica, biomédica, têxtil e de polímeros industriais (YULIANA et al., 2012).

O amido é matéria-prima fundamental para diversos segmentos da indústria, por isso gera grande número de empregos e renda. Diante dessa importância econômica, faz-se necessária a busca pelo aperfeiçoamento de técnicas de extração e modificação de amidos. Além do mais, há pouco conhecimento sobre o impacto do ultrassom nos grânulos. Dessa forma, o objetivo desta revisão é apresentar o conhecimento recente sobre o efeito do ultrassom nas características físico-químicas de amidos, quando aplicado em processos de extração e modificação.

Tecnologia de ultrassom

O ultrassom tem sido utilizado desde o início de século XX pela medicina, indústria química e engenharia, porém, somente a partir da metade desse mesmo século, surgiu a possibilidade de sua utilização na área de alimentos (ALVES et al., 2013). Atualmente, tem sido alvo de pesquisa e desenvolvimento na indústria de alimentos (TAO & SUN, 2015), na qual, pode ser utilizado tanto para substituir algumas técnicas tradicionais de processamento (corte, emulsificação, homogeneização, esterilização, pasteurização e desgaseificação), quanto para aperfeiçoar ou acelerar técnicas convencionais de extração, congelamento, descongelamento, salga, oxidação, filtração, secagem ou desidratação (MASON, 1998; CHEMAT et al., 2011; TAO & SUN, 2015).

Os ultrassons são ondas mecânicas acústicas, que necessitam de um meio para se propagarem, as quais possuem frequência acima de 20kHz, isto é, ondas com frequência acima do limiar de audição humana (de 16kHz a 20kHz) (MASON, 1990).

As ondas ultrassônicas são classificadas em dois grandes grupos, dependendo da sua frequência e intensidade. Alta frequência (2 a 20MHz) e baixa intensidade ($<1\text{Wcm}^{-2}$), compõem ultrassons de baixa energia, que não são destrutivos e podem ser empregados na área de alimentos, principalmente, em técnicas analíticas para promover informações sobre propriedades físico-químicas, composição, estrutura e estado físico de alimentos. Já ultrassons de alta energia possuem baixa frequência (20 a 100kHz) e

desenvolvem níveis de intensidade mais altos (10 a 1000Wcm^{-2}), com energia suficiente para romper ligações intermoleculares, capazes de modificar algumas propriedades físicas e favorecer reações químicas (ALVES et al., 2013).

O ultrassom pode ser aplicado em alimentos líquidos ou semissólidos e dependendo deste estado físico do alimento, suas ondas podem ser propagadas por meio de uma sonda, ou por meio da imersão do alimento em banhos de ultrassom (ADEKUNTE et al., 2010).

Em sistemas líquidos e suspensões, quando aplicado o ultrassom, ocorre alternância de compressão (pressão positiva) e rarefação (pressão negativa) nas ondas, podendo ocorrer um fenômeno chamado cavitação. A cavitação consiste no crescimento aparente e colapso de bolhas dentro do líquido (MASON, 1990), essas bolhas se expandem durante a pressão negativa e implodem violentamente, promovendo ondas com energia de cisalhamento muito elevadas e turbulência (SUSLICK, 1988).

A cavitação é o princípio da utilização do ultrassom como alternativa em diversos processos, como na extração de amido, substituindo, por exemplo, substâncias alcalinas ou até mesmo em processos de modificações de amido (ZUO et al., 2009).

Efeito do ultrassom na extração de amidos

O amido é constituído de carboidrato, ou seja, cadeias de amilose e amilopectina, formadas por monômeros de glicose. Apesar disso, apresentam pequenas quantidades de outras substâncias como lipídeos, proteínas e sais minerais. A quantidade desses constituintes no amido depende da composição do vegetal e do método de extração.

Há diferentes métodos de extração de amidos, cuja aplicação depende da origem botânica do amido (WATERSCHOOT et al., 2014). A extração de amido de raízes e tubérculos é relativamente simples, devido à estrutura do tecido e ao baixo teor de proteína e lipídeos, uma vez que, segundo HOOVER (2001), possuem menos que 4% de proteínas e lipídeos, 80% de água e 16 a 24% de amido. Já a extração de amidos de cereais é mais complexa, pois possuem teores mais elevados de proteína (entre 08 e 17%) e lipídeos (entre 1 e 6%) para serem removidos.

Exemplificando, para extração de amidos de batata, por exemplo, são necessárias apenas etapas de moagem, decantação, centrifugação, lavagens sucessivas do amido com água destilada e secagem; na extração de amido de milho, há necessidade primeiramente de uma moagem úmida, com mergulho dos grãos em dióxido de enxofre para amaciar e

possibilitar a obtenção da separação dos componentes do grão durante a moagem, redução do pH, maceração, recozimento, remoção do gérmen, centrifugação e secagem (WATERSCHOOT et al., 2014).

Apesar dos diferentes procedimentos de extração, dificilmente retira-se da matéria-prima todo amido que ela contém. Além disso, há uma busca pela maior pureza de amido extraído, uma vez que, quanto menor o teor de substâncias não amiláceas, provenientes da estrutura vegetal (proteínas, lipídeos e sais minerais), melhor a qualidade do amido para a indústria (PERONI, 2003).

O ultrassom tem sido estudado como alternativa para aumentar o rendimento e a pureza de amidos, pois, quando utilizado na extração de compostos, em geral, possibilita menor consumo de solventes e outras substâncias químicas e menor tempo de extração. Além de proporcionar maior pureza do produto final extraído e menor consumo de energia (CHEMAT & LUCCHESI, 2006; CHEMAT et al., 2011).

As ondas de ultrassom provocam perturbação nas células vegetais, alteram suas propriedades químicas e físicas e facilitam a liberação de componentes da matriz celular, como o amido (CHEMAT et al., 2011).

Foi relatado por WANG & WANG (2004), que o uso do ultrassom (20kHz) na presença de proteases neutra de *Bacillus subtilis* (0,03%), proporcionou maior rendimento e reduziu o teor de proteína residual na extração de amido de arroz, a partir da farinha. Os autores analisaram o ultrassom antes, durante e após o tratamento com a enzima e compararam com a extração convencional, que utiliza apenas maceração alcalina, seguida por centrifugação. Os resultados demonstraram aumento de 15% no rendimento, quando utilizado o ultrassom com amplitude de 50% durante e após o tratamento com a protease. A cavitação, provavelmente, provocou um tipo de “afrouxamento” nas interações entre o grânulo de amido e a proteína que o envolve, o que tornou essa proteína mais susceptível à proteinase. A maceração alcalina proporcionou menor teor de proteína residual no amido final, 0,12%, se comparado ao tratamento com ultrassom após a protease neutra (0,59%). Entretanto, a quantidade de amido danificado foi maior quando utilizado o hidróxido de sódio na maceração. Os autores concluíram que, dentre os tratamentos com ultrassom, a melhor combinação foi a digestão por protease durante duas horas, seguida por sonicação a 50 ou 75% de amplitude, durante 15 ou 30 minutos.

A protease, embora demonstre efetividade, poderia aumentar o custo do processo, tornando-se necessários outros estudos com objetivo de testar somente o tratamento ultrassônico na extração de amido.

Em outro estudo, ZHANG et al. (2005) observaram que a aplicação de ultrassom (20kHz) em diferentes pontos no processo de moagem de milho amarelo dentado, por via úmida convencional, melhorou a separação do amido e proporcionou aumento de 6,35-7,02% do amido final. Os grãos foram mantidos durante 24 horas a 52°C e, logo depois, foram submetidos paralelamente à adição de dióxido de enxofre (SO₂) (método convencional), e sem a adição de nenhuma substância química, utilizando apenas o ultrassom após a primeira moagem, lavagem e segunda moagem. Os amidos de milho produzidos com a utilização do ultrassom mostraram aumento significativo da cor branca e decréscimo de tom amarelado, além de notável separação do complexo amido-proteína. O melhor resultado com ultrassom foi quando utilizado após a segunda moagem, por apresentar redução de 0,38% de proteína no amido final, comparado a 0,50% de proteína, quando utilizado o método convencional. Além disso, nesse tratamento, foram observados menores valores da coordenada b* da escala CIELAB, que indica a tonalidade amarela do produto, a qual diferenciou de 6,78 (método convencional) para 5,80 (com ultrassom) no amido final.

Efeito do ultrassom na modificação de amido

As propriedades físico-químicas dos amidos ditam sua funcionalidade em várias aplicações na indústria (YULIANA et al., 2012). As principais propriedades são gelatinização, poder de inchamento, solubilidade, retrogradação, capacidade de retenção de água e propriedades de pasta. Tais propriedades estão relacionadas à estrutura do amido, como ao tamanho molecular, ao grau de cristalinidade, ao teor de amilose, à forma dos grânulos e à distribuição granulométrica (JIANG et al., 2012).

Os amidos nativos, em geral, têm uso limitado, principalmente pela indústria de alimentos, devido às suas propriedades físico-químicas, que os tornam instáveis ao processamento e estocagem, uma vez que rapidamente são hidratados, inchados e rompidos, apresentando pasta pouco viscosa, muito elástica e coesiva, assim como rápida retrogradação. A modificação permite ampliar a utilização do amido pela indústria, por melhorar a retenção de água, modificando as características de cozimento (gelificação), além de melhorar as propriedades funcionais de espessamento, gelificação, adesão e/ou formação de filmes, aumentar a estabilidade, por meio da redução da retrogradação, melhorar a sensação ao paladar e brilho, gelificar, dispersar ou conferir opacidade (BEMILLER, 1997; NATIONAL STARCH & CHEMICAL, 1997).

As modificações podem ser químicas, físicas (WATERSCHOOT et al., 2014) e/ou enzimáticas (HU et al., 2013). Para a indústria de alimentos, as principais modificações são ligação cruzada, substituição e reticulação, enquanto para aplicações não alimentícias, os amidos são geralmente modificados por cationização, copolimerização, hidrólise e substituição (WATERSCHOOT et al., 2014).

O ultrassom tem sido investigado tanto para aperfeiçoar processos de modificações químicas e enzimáticas, quanto para promover modificações físicas em amidos, por meio de efeitos térmicos, mecânicos ou pela cavitação. A cavitação é o principal efeito gerado pelo ultrassom, por produzir forças de cisalhamento que são capazes de quebrar cadeias de polímeros e desencadear reações químicas, por meio da liberação de radicais livres (OH, O e HO₂).

Diferentes valores de frequência (kHz) e potência (W) do ultrassom têm sido investigados para modificações de amidos, além de outras variáveis, como amplitude, o tempo de exposição ao ultrassom e a temperatura.

Modificação química

Existem diversas formas de modificações químicas do amido, dentre elas, podemos destacar: oxidação, hidrólise ácida, ligação cruzada e substituição. O ultrassom já foi estudado em modificações por substituição (acetilação, hidroxipropilação, octenilsuccinilação, e carboximetilação) e oxidação de amidos provenientes de diversas fontes, incluindo o milho (HUANG et al., 2007; CHEN et al., 2014; CHONG et al., 2013), mandioca (GAO et al., 2011) e inhame (*Dioscorea zingiberensis*) (ZHANG et al., 2012).

A modificação por substituição pode ser obtida, por exemplo, com adição de anidrido octenilsuccínico (OSA) sob condições alcalinas. Octenil-succinato de amido, o chamado amido-OSA, é um emulsificante, cuja propriedade anfifílica é caracterizada pela hidrofobicidade, introduzida por meio da incorporação de grupos octenilsuccínil na estrutura do amido e pela hidrofiliabilidade oriunda das macromoléculas do amido (WANG et al., 2011).

Normalmente, a reação entre OSA e os grânulos de amido é retardada devido à fraca penetração das gotículas grandes oleosas desse reagente nos grânulos em suspensão aquosa. Além disso, o local da reação é limitado à superfície dos grânulos. Como consequência, os grupos octenilsuccínil não são uniformemente distribuídos em todo o grânulo de amido (CHEN et al., 2014). Com objetivo de minimizar esse problema, Chen et al. (2014) testaram o ultrassom (20kHz, 1000W,

35°C), durante a reação de OSA (3%), com suspensão de amido de milho. O grau de substituição foi determinado por titulação com NaOH (0,1M) e aumentou significativamente de 17,58 a 18,02, com a utilização do ultrassom durante a reação. A técnica possibilitou também melhor eficiência da reação, devido à cavitação, que aumentou a área superficial dos grânulos, por meio do surgimento de poros e reduziu o tamanho das gotículas de OSA, o que proporcionou redução do tempo da reação.

Esses poros na estrutura dos grânulos de amido de batata, provocados pela cavitação, não afetaram significativamente a região cristalina do grânulo, quando observados por luz polarizada e difratômetros de raios-X, e foram levemente agravados com aumento da potência (de 60, 105, 155W) e temperatura do ultrassom (16, 21, 33°C), quando sonicados durante 30 minutos. Foi relatado que os resultados apresentaram-se similares entre o amido nativo e as outras amostras tratadas com ultrassom, sendo os picos de intensidade iguais aos de amidos do tipo B ($2\theta = 5,6^\circ, 15^\circ, 17^\circ, 22^\circ$ e 24°), para ambos (ZHU et al., 2012). Outros autores, quando utilizaram ultrassom em suspensões de amido, também relataram o aparecimento de poros e fendas na superfície dos grânulos (ZHANG et al., 2012; HU et al., 2013; HU et al., 2015).

O surgimento desses poros aumentou também a eficiência da reação de acetilação, possibilitando maior grau de substituição em amido isolado de *Dioscorea zingiberensis*. Nesse caso, o ultrassom foi utilizado como tratamento prévio à reação (40kHz, 60-120W, 5-25 minutos, 25 a 75°C), ou seja, o anidrido acético foi adicionado ao amido já sonificado e seco (ZHANG et al., 2012). O amido acetilado com menor grau de substituição apresenta mercado estabelecido, principalmente pelas indústrias têxteis e de papel. Apesar disso, o maior grau de substituição melhoraria as propriedades hidrofóbicas e termoplásticas, possibilitando sua utilização como material biodegradável.

GAO et al. (2011) também relataram maior grau de substituição quando utilizaram ultrassom durante a carboximetilação de amido de mandioca. Os autores observaram o máximo de substituição (1,23) quando utilizado 15 minutos de ultrassom (500W). Além disso, o aumento do grau de substituição reduziu a cristalinidade dos grânulos e alterou suas características morfológicas. Os grânulos modificados com alto grau de substituição, por meio do ultrassom, tornaram-se hexagonais, com dimensões de 100-400nm, diferentemente dos grânulos nativos, que eram mais lisos, ovais e com tamanhos entre

2 a 20mm, e dos grânulos convencionalmente modificados, que apresentaram superfície grossa e dimensões de 8 a 28mm. A perda da cristalinidade do amido, segundo NAKASON et al. (2010), possibilita a utilização do amido modificado por esse processo para fabricação de hidrogéis absorventes, com grande capacidade de filtração de água.

Na modificação por oxidação, as suspensões de amido são aquecidas na presença de substâncias oxidantes, como hipoclorito de sódio e cálcio, persulfato de amônio, dentre outros. Esse tipo de modificação leva à formação de compostos, nos quais algumas hidroxilas são oxidadas a carbonilas e posteriormente a carboxilas. Tais grupos formados são mais volumosos que os grupos hidroxilas e por isso tendem a manter as cadeias de amilose afastadas umas das outras, evitando assim a retrogradação do amido (BOBBIO & BOBBIO, 1980). Esses amidos podem ser também utilizados para empanar produtos cárneos, por apresentarem cargas negativas que permitem maior aderência em produtos empanados.

O uso do ultrassom com os parâmetros utilizados por CHONG et al. (2013) (25kHz, 200W, 15-30 minutos), durante essa modificação, acelerou a taxa de oxidação ao degradar as cadeias do polímero de amido de forma significativa, uma vez que foram observados maiores quantidades de grupamentos carbonil e carboxil no amido sonificado, se comparado ao amido oxidado pelo método convencional. O amido oxidado sem a utilização do ultrassom apresentou 0,0153 e 0,0080%, enquanto com o ultrassom por 15 minutos apresentou 0,0203 e 0,0145% de carbonil e carboxil, respectivamente, e 0,06g 50g⁻¹ de cloro ativo. Esses valores aumentaram com o aumento do tempo de sonificação para 30 minutos, apresentando 0,0221 e 0,0189% sem ultrassom e 0,0256 e 0,0203% com ultrassom, de carbonil e carboxil, respectivamente. Além disso, os autores também observaram que, mesmo sem a adição do cloro, houve a formação desses grupamentos, o que indica a oxidação do amido somente sonificado, possivelmente devido à formação de radicais H⁺ e OH⁻, causada pela cavitação, quando o meio de propagação é a água.

Modificação física

Embora as modificações físicas convencionais sejam tratamento térmico e pré-gelatinização do amido, como pelo processo de extrusão, outras técnicas, como o ultrassom, têm sido investigadas como alternativa a esses processos.

O ultrassom, quando aplicado em suspensões de amido, pode produzir nanopartículas, as quais podem ser utilizadas como enchimentos para

melhorar as propriedades mecânicas e de barreira de biocompósitos (SONG et al., 2011; HAAJ et al., 2013; GONÇALVES et al., 2014), ou até mesmo para produção de nanocompósitos biodegradáveis. GONÇALVES et al. (2014) observaram que a hidrólise ácida reduziu o tamanho dos grânulos de 15,34µm (amido nativo), para 21,8nm, enquanto o ultrassom reduziu para 454,3nm. Os autores atribuíram essa diferença ao maior tempo de reação no procedimento por hidrólise ácida, que foi de 50 dias em solução de ácido clorídrico (2%), enquanto o tempo de ultrassom foi de um minuto com potência de 100W de potência e frequência de 20kHz, na proporção de 1: 50 (amido: água).

Essa maior quebra do amido por hidrólise ácida aumentou em torno de 20% a sinérese, 13% a solubilidade e 7% a higroscopicidade do amido em relação ao amido nativo, característica não desejada para produção de filmes. Já o tratamento com ultrassom, apesar de produzir nano partículas desse amido, não alterou suas características originais (GONÇALVES et al., 2014). Outra vantagem do ultrassom em relação à hidrólise ácida é o menor consumo de água, porém é necessária uma análise econômica para averiguar qual método é mais vantajoso.

Com aumento do tempo de sonificação é possível reduzir ainda mais o tamanho dos grânulos. Segundo HAAJ et al. (2013), no amido de milho ceroso, o tamanho reduziu de 1100nm até 30nm depois de 90 minutos de sonificação, utilizando alta intensidade (24kHz) e 170W de potência.

O ultrassom pode também promover mudanças em algumas propriedades físico-químicas, tais como: poder de inchamento, solubilidade ou propriedades de pasta. Essas alterações dependem do tipo e composição do amido, como também dos parâmetros utilizados. Suspensões de amido sonificadas sob as mesmas condições, porém com maiores frequências, apresentam o mesmo comportamento de pasta que suspensões de amido não submetidas ao ultrassom (ZHU, 2015). Já a combinação de duas frequências causa maior impacto sobre os grânulos de amido, uma vez que podem aumentar a ocorrência da cavitação (HU et al., 2013; HU et al., 2015).

O teor de amilose pode influenciar na solubilidade e poder de inchamento final de amidos sonificados (LUO et al., 2008), visto que as porções de amilose nos grânulos podem ser mais facilmente rompidas. A sonificação provoca danos na estrutura semicristalina do amido, deixando os grupamentos hidroxilas livres para se ligarem às moléculas de água, por meio de ligação de hidrogênio (SINGH et al., 2003), o que provoca o aumento da solubilidade

(ZHENG et al., 2013) e do poder de inchamento (JAMBRAK et al., 2010; SUJKA & JAMROZ, 2013). Zheng et al. (2013) observaram aumento de 2% na solubilidade quando utilizaram ultrassom de 25kHz durante 60 minutos. Ao aplicar dupla frequência, o amido tratado sob as mesmas condições mostrou aumento de 2,69% na solubilidade. SUJKA & JAMROZ (2013) observaram aumento de 10,7g g⁻¹ no poder de inchamento, em amido de batata, quando aquecido a 90°C durante a análise.

Outro efeito do ultrassom nas propriedades do amido é a redução da viscosidade máxima de pasta (HUANG et al., 2007; SUJKA & JAMROZ et al., 2013; HU et al., 2015). HU et al. (2015) encontraram, em amido nativo de milho, valores de viscosidade de pasta igual a 3228mPa.s, mas, quando tratados com ultrassom de 20kHz, 25kHz e dupla frequência (20kHz + 25kHz), durante 40 minutos, a viscosidade reduziu 17,66%, 18,87% e 19,61%, respectivamente. Essa redução foi agravada com o aumento da frequência, provavelmente devido à redução do tamanho dos grânulos de amido, o que reduz a capacidade de retenção de água (ZUO et al., 2009), a clivagem parcial de ligações glicosídicas e promove o enfraquecimento das redes do polímero (HUANG et al., 2007). A redução da viscosidade pode ser também observada quando combinado com a enzima α -amilase, a qual pode romper a estrutura macromolecular dos grânulos e consequentemente sua estrutura cristalina, promovendo a redução da resistência da pasta de amido (HU et al., 2013). Outra característica é a cristalinidade, que diminui ligeiramente com o aumento gradual do tratamento de ultrassom (ZHU et al., 2012).

Por outro lado, a claridade de pasta, aumentou 12,2% em amido de batata, tratado por ultrassom de 20kHz e 170W, durante 30 minutos, mas para os outros amidos analisados (milho, trigo e arroz), não causou efeito perceptível (SUJKA & JAMROZ, 2013).

Modificação enzimática

Na modificação enzimática, HU et al. (2013) constataram que a hidrólise é muito maior quando utilizado o ultrassom além da enzima α -amilase, durante 90 minutos a 60°C. Nesse estudo, os autores observaram menor tamanho de partícula dos amidos tratados com a combinação de ultrassom e enzima, principalmente quando utilizada frequência dupla (25 + 40kHz), cuja redução foi de 2 μ m em relação ao amido nativo de feijão. As frequências duplas podem acelerar o colapso das bolhas e aumentar a cavitação (HU et al., 2015). Além disso,

a formação de micro poros no grânulo causado pela cavitação, como discutido anteriormente, pode facilitar a penetração das enzimas, aumentando assim o contato substrato-enzima, o que promove maior quebra desse amido.

CONCLUSÃO

O ultrassom é uma tecnologia emergente na indústria de alimentos e pode ser considerada uma alternativa para melhorar ou promover processos de extração ou modificação de amidos. Aplicação do ultrassom em processos de extração possibilita melhor rendimento e pureza do amido final. Na modificação, o ultrassom acelera e aumenta a eficiência das reações entre o amido e as substâncias químicas ou enzimas, devido à formação de poros nos grânulos, promovida pela cavitação. Além disso, o ultrassom pode ser também usado como método físico de modificação para produção de nano partículas de amidos ou para alterar algumas propriedades físico-químicas, como poder de inchamento, solubilidade ou propriedades de pasta e sinérese. No entanto, estudos devem ser realizados com objetivo de definir os melhores parâmetros e condições de operação do equipamento para os diferentes tipos de amidos comerciais ou não, uma vez que as alterações no amido, provocadas pelo ultrassom, dependem da origem botânica, da composição dos amidos, dos parâmetros (frequência e potência) e das condições de processamento (temperatura, tempo, concentração da amostra e amplitude). Portanto, pode-se considerar o ultrassom uma tecnologia promissora, tanto para extrair, quanto para modificar amido.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Embrapa Agroindústria de Alimentos, à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos (PPGCTA), da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ).

REFERÊNCIAS

- ABEGUNDE, O.K. et al. Physicochemical characterization of sweet potato starches popularly used in Chinese starch industry. **Food Hydrocolloids**, v.33, p.169-177, 2013. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X13000878>>. Acesso em: 23 jan. 2015. doi: 10.1016/j.foodhyd.2013.03.005.
- ADEKUNTE, A.O. et al. Effect of sonication on colour, ascorbic acid and yeast inactivation in tomato juice. **Food Chemistry**, v.122, n.3, p.500-507, 2010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814610001068>>. Acesso em: 20 nov. 2014. doi: 10.1016/j.foodchem.2010.01.026.

- ALVES, L.L. et al. O ultrassom no amaciamento de carnes. **Ciência Rural**, v.43, n.8, p.1522-1528, 2013. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0103-84782013000800029&script=sci_arttext>. Acesso em: 23 jan. 2015. doi: 10.1590/S0103-84782013000800029.
- BEMILLER, J.N. Starch modification: challenges and prospects. **Starch/Stärke**, v.49, n.4, p.31-127, 1997. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/star.19970490402/abstract>>. Acesso em: 16 abr. 2015. doi: 10.1002/star.19970490402.
- BOBBIO, F.O.; BOBBIO, P.A. **Introdução à química de alimentos**. Campinas: Faculdade de Engenharia de Alimentos e Agrícola, Unicamp, 1980. 85p.
- CHEMAT, F.; LUCCHESI, M. Microwave-assisted extraction of essential oils. In: LOUPY, A. (Ed.), **Microwaves in organic synthesis**. Weinheim: WILEY-VCH GmbH & KGaA, 2006. p.959-983.
- CHEMAT, F. et al. Applications of ultrasound in food technology: processing, preservation and extraction. **Ultrasonics Sonochemistry**, v.18, n.4, p.813-835, 2011. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350417710002385>>. Acesso em: 2 dez. 2014. doi: 10.1016/j.ultsonch.2010.11.023.
- CHEN, H. et al. Ultrasonic effect on the octenyl succinate starch synthesis and substitution patterns in starch granules. **Food Hydrocolloids**, v.35, p.636-643, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2013.08.009>>. Acesso em: 3 dez. 2014. doi: 10.1016/j.foodhyd.2013.08.009.
- CHONG, W.T. et al. The influence of ultrasound on the degree of oxidation of hypochlorite-oxidized corn starch. **LWT - Food Science and Technology**, v.50, n.2, p.439-443, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2012.08.024>>. Acesso em: 5 jan. 2015. doi: 10.1016/j.lwt.2012.08.024.
- CHU, H. et al. Ultrasound enhanced radical graft polymerization of starch and butyl acrylate. **Chemical Engineering and processing: Process intensification**, v.90, p.1-5, 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0255270115000264>>. Acesso em: 20 maio 2015. doi: 10.1016/j.cep.2015.02.002.
- GAO, W. et al. Preparation of nano-sized flake carboxymethyl cassava starch under ultrasonic irradiation. **Carbohydrate Polymers**, v.84, n.4, p.1413-1418, 2011. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861711000907>>. Acesso em: 10 out. 2014. doi: 10.1016/j.carbpol.2011.01.056.
- GONÇALVES, P.M. et al. Characterization of starch nanoparticles obtained from *Araucaria angustifolia* seeds by acid hydrolysis and ultrasound. **LWT - Food Science and Technology**, v.58, n.1, p.21-27, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2014.03.015>>. Acesso em: 2 dez. 2014. doi: 10.1016/j.lwt.2014.03.015.
- HAAJ, S.B. et al. Starch nanoparticles formation via high power ultrasonication. **Carbohydrate Polymers**, v.92, n.2, p.1625-1632, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.11.022>>. Acesso em: 4 dez. 2014. doi: 10.1016/j.carbpol.2012.11.022.
- HOOVER, R. Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: a review. **Carbohydrate polymers**, v.45, p.253-267, 2001. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861700002605>>. Acesso em: 19 maio 2015. doi: 10.1016/S0144-8617(00)00260-5.
- HU, A. et al. Ultrasonically aided enzymatic effects on the properties and structure of mung bean starch. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v.20, p.146-151, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ifset.2013.08.005>>. Acesso em: 5 dez. 2014. doi: 10.1016/j.ifset.2013.08.005.
- HU, A. et al. Ultrasonic frequency effect on corn starch and its cavitation. **LWT - Food Science and Technology**, v.60, n.2, p.941-947, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2014.10.048>>. Acesso em: 23 jan. 2015. doi: 10.1016/j.lwt.2014.10.048.
- HUANG et al. Ultrasound effects on the structure and chemical reactivity of cornstarch granules. **Starch/Stärke**, v.59, n.8, p.371-378, 2007. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/star.200700614/abstract>>. Acesso em: 4 dez. 2014. doi: 10.1002/star.200700614.
- JAMBRAK, A.R. et al. Ultrasound effect on physical properties of corn starch. **Carbohydrate Polymers**, v.79, n.1, p.91-100, 2010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S01448617090004068>>. Acesso em: 11 dez. 2014. doi: 10.1016/j.carbpol.2009.07.051.
- JIANG, Q. et al. Characterizations of starches isolated from five different *Dioscorea* L. species. **Food Hydrocolloids**, v.29, n.1, p.35-41, 2012. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X12000239>>. Acesso em: 20 nov. 2014. doi: 10.1016/j.foodhyd.2012.01.011.
- LUO, Z. et al. Effect of ultrasonic treatment on the physicochemical properties of maize starches differing in amylose content. **Starch/Stärke**, v.60, n.11, p.646-653, 2008. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/star.200800014/abstract>>. Acesso em: 05 jan. 2015. doi: 10.1002/star.200800014.
- MASON, T.J. A general introduction to sonochemistry. In: MASON, T.J. (Ed.). **Sonochemistry: the uses of ultrasound in chemistry**. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1990. p.18.
- MASON, T.J. Power ultrasound in food processing- the way forward. In: POVEY, M.J.W.; MASON, T.J. (Eds.). **Ultrasound in food processing**. London: Thomson Science, 1998. p.105-126.
- NAKASON, C. et al. Preparation of cassava starch-graft-polyacrylamide super absorbents and associated composites by reactive blending. **Carbohydrate Polymers**, v.81, n.2, p.348-357, 2010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861710001220>>. Acesso em: 18 abr. 2015. doi: 10.1016/j.carbpol.2010.02.030.
- NATIONAL STARCH & CHEMICAL INDUSTRIAL. **Como escolher: um guia profissional para amidos alimentícios**. São Paulo, 8, 1997. 8p.
- PERONI, F.H.G. **Características estruturais e físico-químicas de amidos obtidos de diferentes fontes botânicas**. 2003. 118f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de alimentos) - Universidade Estadual Paulista "Julio de Mesquita Filho", São José do Rio Preto, SP.
- SINGH, N. et al. Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources: review.

- Food Chemistry**, v.81, p.219-231, 2003. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814602004168>>. Acesso em: 11 dez. 2014. doi: 10.1016/S0308-8146(02)00416-8.
- SONG, D. et al. Starch nanoparticle formation via reactive extrusion and related mechanism study. **Carbohydrate Polymers**, v.85, n.1, p.208-214, 2011. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861711001214>>. Acesso em: 29 nov. 2014. doi: 10.1016/j.carbpol.2011.02.016.
- SUJKA, M.; JAMROZ, J. Ultrasound-treated starch: SEM and TEM imaging, and functional behavior. **Food Hydrocolloids**, v.31, p.413-419, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2012.11.027>>. Acesso em: 14 dez. 2014. doi: 10.1016/j.foodhyd.2012.11.027.
- SUSLICK, K.S. **Ultrasound**: its chemical, physical, and biological effects. In: SUSLICK, K.S. (Ed.). **Ultrasound**. New York: VCH, 1988. p.123-164.
- TAO, Y.; SUN, D. Enhancement of food processes by ultrasound: a review. **Food Science and Nutrition**, v.55, n.4, p.570-594, 2015. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10408398.2012.667849#.VMKWgUf91Y>>. Acesso em: 10 jan. 2015. doi: 10.1080/10408398.2012.667849.
- WANG, L.; WANG, Y. Rice starch isolation by neutral protease and high-intensity ultrasound. **Journal of Cereal Science**, v. 39, p. 291-296, 2004. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0733521003000997>>. Acesso em: 24 out. 2014. doi: 10.1016/j.jcs.2003.11.002.
- WANG, X. et al. Preparation and characterization of octenyl succinate starch as a delivery carrier for bioactive food components. **Food Chemistry**, v.126, n.3, p.1218-1225, 2011. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814610016043>>. Acesso em: 18 abr. 2015. doi: 10.1016/j.foodchem.2010.12.006.
- WATERSCHOOT, J. et al. Production, structure, physicochemical and functional properties of maize, cassava, wheat, potato and rice starches. **Starch/Stärke**, v.66, p.1-16, 2014. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/star.201300238/abstract>>. Acesso em: 24 out. 2014. doi: 10.1002/star.201300238.
- YULIANA, M. et al. Defatted cashew nut shell starch as renewable polymeric material: Isolation and characterization. **Carbohydrate Polymers**, v.87, n.4, p.257-2581, 2012. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014486171101037X>>. Acesso em: 4 nov. 2014. doi:10.1016/j.carbpol.2011.11.044.
- ZHANG, Z. et al. Sonication enhanced cornstarch separation. **Starch/Stärke**, v.57, n.6, p.240-245, 2005. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/star.200400285/abstract>>. Acesso em: 29 out. 2014. doi: 10.1002/star.200400285.
- ZHANG, L. et al. Ultrasound effects on the acetylation of *Dioscorea* starch isolated from *Dioscorea zingiberensis*. WRIGHT, C.H. **Chemical Engineering and Processing**, v.4, p.29-36, 2012. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0255270112000232>>. Acesso em: 12 out. 2014. doi: 10.1016/j.cep.2012.01.005.
- ZHENG, J. et al. Dual-frequency ultrasound effect on structure and properties of sweet potato starch. **Starch/Stärke**, v.65, n.6-7, p.621-627, 2013. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/star.201200197/abstract>>. Acesso em: 7 dez. 2014. doi: 10.1002/star.201200197.
- ZHU, J. et al. Study on supramolecular structural changes of ultrasonic treated potato starch granules. **Food Hydrocolloids**, v.29, n.1, p.116-122, 2012. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X12000355>>. Acesso em: 28 out. 2014. doi: 10.1016/j.foodhyd.2012.02.004.
- ZHU, F. Impact of ultrasound on structure, physicochemical properties, modifications, and applications of starch. **Trends in Food Science & Technology**, 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924224414002829>>. Acesso em: 13 jan. 2015. doi: 10.1016/j.tifs.2014.12.008.
- ZUO, J.Y. et al. The pasting properties of sonicated waxy rice starch suspensions. **Ultrasonics Sonochemistry**, v.16, n.4, p.462-468, 2009. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350417709000066>>. Acesso em: 26 dez. 2014. doi: 10.1016/j.ultsonch.2009.01.002.