

UFRRJ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

DISSERTAÇÃO

Efeito do Ultrassom na Extração e Características do
Amido de Cará-do-ar (*Dioscorea Bulbifera*)

Cristiany Oliveira Bernardo

2016



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA
DE ALIMENTOS**

**EFEITO DO ULTRASSOM NA EXTRAÇÃO E
CARACTERÍSTICAS DO AMIDO DE CARÁ-DO-AR (*Dioscorea
Bulbifera*)**

CRISTIANY OLIVEIRA BERNARDO

Sob a Orientação do professor
José Luis Ramírez Ascheri
e Co-orientação do professor
Carlos Wanderlei Piler de Carvalho

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências**, no Curso de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, área de concentração em Tecnologia de Alimentos.

Seropédica, RJ
Fevereiro de 2016

664

B523e

T

Bernardo, Cristiany Oliveira, 1991-

Efeito do ultrassom na extração e características do amido de cará-do-ar (*Dioscorea Bulbifera*) / Cristiany Oliveira Bernardo - 2016.

54 f. : il.

Orientador: José Luis Ramírez Ascheri.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Curso de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Bibliografia: f. 41-43

1. Tecnologia de alimentos - Teses. 2. Ultrassom - Teses. 3. Analisador de viscosidade rápida - Teses. I. Ascheri, José Luis Ramírez. 1955-. II. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Curso de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos. III. Título.

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
ALIMENTOS**

CRISTIANY OLIVEIRA BERNARDO

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências**, no Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, área de Concentração em Tecnologia de alimentos.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 26 / 02/ 2016

José Luis Ramírez Ascheri. (D.Sc.)
Embrapa Agroindústria de Alimentos
(Orientador)

Maria Rosa Figueiredo Nascimento. (D.Sc.)
UFRRJ

Renata Torrezan. (D.Sc.)
Embrapa Agroindústria de Alimentos

“Pois dele, por ele e para ele são todas as coisas. A ele seja a glória para sempre! Amém.” (Romanos 11:36).

AGRADECIMENTOS

À Deus, por tudo que Ele é e pela sua graça e misericórdia.

À Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ) e ao programa de pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos pela oportunidade de realização desse sonho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa.

À Embrapa agroindústria de alimentos e Embrapa Hortaliças, pela possibilidade de realização da pesquisa.

Ao meu orientador, José Luis Ramírez Ascheri e ao meu co-orientador Carlos Wanderlei Piler de Carvalho, pela atenção, paciência e orientação, além de todo conhecimento transmitido.

Ao amigo Davy Hidalgo Chávez, pela paciência e contribuição na realização das análises estatísticas.

À Renata Vaqueiro pela contribuição na análise de poder de inchamento e solubilidade.

À todos os funcionários da Embrapa, em especial àqueles que de alguma forma contribuíram para a realização desse trabalho ou em algum momento me tiraram dúvidas, são eles: Mariana Mattos, Adriana Minguita, Melicia Gaudeano, Francisco Carlos, Cristina Takeiti, Mariana dos Anjos, Érika Fraga, Maria de Lourdes Mendes e Neuri Menezes.

Aos estagiários e às estagiárias da planta IV da Embrapa, pelas contribuições no laboratório e nos momentos de pesquisa.

Aos companheiros de classe do mestrado e aos professores do programa, pelo conhecimento compartilhado.

Aos amigos com quem eu pude compartilhar momentos difíceis do curso e também ouvi-los: Maria Isabel Souza, Inayara Martins, Letícia Kênia Pessanha, Maria Eugênia Oliveira, Ana Carolina Almeida e Ana Paula Landim.

À minha família pela força, amor e carinho, aos meus pais: Antônio e Sebastiana, aos meus queridos irmãos Jussara e Christian, ao meu sobrinho Ryan e ao meu cunhado Reginaldo.

Ao meu namorado Lucas pelo carinho, companheirismo e compreensão.

À minha prima Kilsa por me hospedar em sua casa no início do curso, por alguns dias.

À Wandréia de Paula, a qual serei eternamente grata, por me ajudar com hospedagem, alimentação e carinho, durante os quatro anos de graduação, possibilitando que eu chegasse até aqui.

E a todos outros que não citei, mas que de alguma forma contribuíram para a realização desse sonho.

RESUMO GERAL

BERNARDO, Cristiany Oliveira. **Efeito do ultrassom na extração e características do amido de cará-do-ar (*Dioscorea bulbifera*)**. 2016. 55p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Instituto de Tecnologia, Departamento de Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2016.

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. O amido de cará-do-ar possui características físicas desejáveis para aplicações como agente espessante ou desintegrante em formulações de comprimidos, por exemplo. No entanto, a extração desse amido é dificultada pela presença de mucilagem nesse tubérculo. O objetivo do presente estudo foi revisar o efeito do ultrassom na extração e modificação de diversos amidos, como milho, arroz, mandioca, batata, entre outros, avaliar sua utilização na extração do amido de cará-do-ar e seu impacto sobre as características desse amido. Após avaliar a composição centesimal do cará-do-ar, o mesmo foi lavado, descascado e triturado em liquidificador. Em seguida a amostra triturada foi submetida ao ultrassom. Diferentes tempos (3, 6 e 9 minutos) e amplitudes (12, 40 e 68%) foram avaliados por meio do planejamento experimental *Box Benker*. Além desses foram avaliados os tratamentos controle (0% amplitude) e T6 (15 minutos, 70% amplitude), totalizando 7 tratamentos (T1, T2, T3, T4, T5, T6 e controle). A extração prosseguiu por meio de filtração, lavagens sucessivas, centrifugação e secagem em estufa. Após avaliar o rendimento da extração, os diferentes tratamentos foram caracterizados por meio das análises de composição centesimal, análise instrumental de cor, poder de inchamento e solubilidade, claridade de pasta, determinação das propriedades térmicas e propriedades de pasta, padrão de cristalinidade, microscopia eletrônica de varredura, microscopia óptica, determinação do tamanho de partícula e densidade absoluta do amido. Houve aumento do rendimento de 29,85% (controle) para 32,09%, quando utilizado o maior tempo e amplitude (15 min e 70% amplitude). O ultrassom provocou danos na superfície do amido e reduziu os picos de cristalinidade do amido, caracterizados como tipo B. Além disso, aumentou o poder de inchamento e conseqüentemente a viscosidade de pasta de alguns tratamentos. No entanto, 15 minutos e 70% de amplitude (T6), do tratamento com ultrassom, reduziu o poder de inchamento, a viscosidade de pasta e a claridade de pasta e aumentou a tendência à retrogradação. Dessa forma, apesar do pequeno aumento do rendimento quando utilizado o ultrassom durante a extração, danos foram provocados na estrutura desse amido, assim como alterações das suas características físico-químicas.

Palavras-chave: pureza, modificação, Analisador de viscosidade rápida.

ABSTRACT

BERNARDO, Cristiany Oliveira. **Effect Ultrasound on extraction and starch characteristics of yam (*Dioscorea bulbifera*)**. 2016. 55p. Dissertation (Master in Food Science) - Institute of Technology, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2016.

Among the different possibilities of use in the food industry, ultrasound can be considered an alternative to substitute or reduce the use of chemicals in extraction processes or modification of starches. When used in the extraction, enables higher purity of the obtained starch. The starch-the-air yam has physical characteristics desirable for applications such as thickening agent or disintegrating tablet formulations, for example, however, this extraction is hindered by the presence starch mucilage this tubercle. The aim of this study was to review the effect of ultrasound on the extraction and modification of several starches, evaluate their use in starch extraction of yam and its impact on characteristics this starch. After evaluating the chemical composition of tubers, previously washed, peeled and crushed in a blender. Then the crushed sample subjected to ultrasound. Different times (3, 6 to 9 minutes) and amplitudes (12, 40 and 68%) were evaluated by the Box Benker experimental design, furthermore evaluated the control treatment (0% amplitude) and 'T6' (15 minutes, 70% amplitude), totaling 7 treatments (T1, T2, T3, T4, T5, T6 and control). After sonication, the suspension was filtered and the extraction continued by successive washings, centrifugation and drying in an oven. After evaluating the performance of the extraction, the different treatments were characterized by analysis of chemical composition, instrumental analysis of color, scanning electron microscopy, optical microscopy, particle size, pattern of crystallinity, swelling power and solubility, paste clarity, paste properties and thermal properties and absolute density. There was increase in yield of 29,85% (control) to 32,09%, when used longer time and amplitude (15 min and 70% amplitude). The ultrasound caused damage to the surface of starch and reduced starch crystallinity peak, characterized as type B. Additionally, increased swelling power and consequently the paste viscosity of some treatments. However, 15 minutes, 70% amplitude (T6), reduced the swelling power, the paste viscosity and paste clarity and increased the setback. Therefore, despite the small increase in yield, when used ultrasound during extraction, damage was caused in the structure of starch, as well as changes in its physical and chemical characteristics.

Keywords: purity, modification, rapid visco analyzer.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO GERAL.....	1
CAPÍTULO I.....	2
RESUMO	3
ABSTRACT	4
1 INTRODUÇÃO	5
2 DESENVOLVIMENTO	5
2.1 Estrutura do Amido	5
2.2 Importância das Propriedades Físico-químicas e Funcionais do Amido.....	6
2.3 Tecnologia de Ultrassom.....	7
2.4 Efeito do Ultrassom na Extração de Amidos	8
2.5 Efeito do Ultrassom na Modificação de Amido	9
2.5.1 Modificação química.....	10
2.5.2 Modificação física	11
2.5.3 Modificação enzimática	13
3 CONCLUSÃO	13
4 AGRADECIMENTOS.....	13
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	13
CAPÍTULO II.....	18
RESUMO	19
ABSTRACT	20
1 INTRODUÇÃO	21
2 MATERIAL E MÉTODOS.....	22
2.1 Obtenção e Caracterização da Matéria-prima	22
2.2 Extração do Amido de Cará-do-ar com Aplicação de Ultrassom	22
2.3 Avaliação do Rendimento e Caracterização Centesimal do Amido.....	22
2.4 Análise instrumental de cor.....	22
2.5 Análise dos Grânulos	23
2.5.1 Microscopia eletrônica de varredura	23
2.5.2 Microscopia óptica	23
2.5.3 Tamanho de partículas.....	23
2.5.4 Difração de raios-X	23
2.6 Avaliação das Características Funcionais	23
2.6.1 Poder de inchamento e solubilidade.....	23

2.6.2 Claridade de pasta	24
2.7 Propriedades de pasta	24
2.8 Propriedades térmicas	24
2.9 Densidade Absoluta.....	24
2.10 Análise Estatística	25
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
3.1 Rendimento, Cor e Composição Centesimal do Amido.....	25
3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e Microscopia Óptica	28
3.3 Tamanho de Partículas	29
3.4 Difração de Raios-X.....	30
3.5 Poder de Inchamento e Solubilidade.....	31
3.6 Claridade de Pasta	33
3.7 Viscosidade de Pasta (RVA).....	34
3.8 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	37
3.9 Densidade Absoluta.....	38
4 CONCLUSÕES	40
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	41
ANEXOS	44

INTRODUÇÃO GERAL

O amido é um dos hidratos de carbono mais abundantes nos vegetais, funcionam como fonte de energia e são armazenados nas sementes, frutas, tubérculos e raízes das plantas. Além do mais, é um material barato, biodegradável, e renovável. Por isso, é largamente utilizado não só na indústria de alimentos, como também nas indústrias farmacêutica, biomédica, têxtil, de polímeros industriais e na extração de petróleo.

Na indústria de alimentos, o amido é responsável por propriedades funcionais e nutricionais importantes. É utilizado como aditivo ou matéria-prima para diversas formulações. Pode ser usado para conferir adesão e liga, como elemento de recobrimento (filmes de cobertura), reforçador de espuma, geleificante, vitrificante, retentor de umidade, estabilizante, texturizante e espessante. Outra aplicação muito importante do amido é na extração de petróleo, na qual é utilizado durante a perfuração para o controle reológico e melhoria do processo de carregamento de cascalhos.

As fontes de amido mais utilizadas para aplicação industrial são milho, trigo, arroz, batata e mandioca, no entanto, amidos não convencionais, têm ganhado o interesse dos pesquisadores, devido às suas características físico-químicas. Apesar disso, a composição e complexidade da matriz de alguns vegetais dificultam a extração do amido.

O cará-do-ar (*Dioscorea bulbifera*), também conhecido como cará-moela, é um exemplo disso. O gênero *Dioscorea* spp. possui mucilagem composta por carboidratos e proteínas. O alto teor dessa mucilagem dificulta a separação do amido na etapa de filtração.

Alguns autores avaliaram a aplicação do ultrassom em etapas da extração do amido de outras fontes botânicas de difícil separação. Esses autores observaram que a utilização dessa tecnologia possibilitou aumento do rendimento e da pureza desses amidos. No entanto, o tratamento com ultrassom pode afetar as propriedades físico-químicas do amido de diferentes maneiras, dependendo do tempo de operação, da temperatura, da amplitude, da potência, da frequência e da origem botânica. Essas modificações ocorrem principalmente na solubilidade, poder de inchamento, temperatura e entalpia de gelatinização, viscosidade e na superfície dos grânulos. Isso porque o ultrassom possui frequência acima da capacidade de audição humana (>20 kHz), que pode ser gerada por meio de qualquer material piezoelétrico, chamado de transdutor. Os transdutores criam vibrações de alta energia, estas vibrações são amplificadas e transferidas para um sonotrodo ou sonda, a qual ficará em contato direto com a amostra. Dependendo das modificações ocorridas, elas podem ser desejáveis, uma vez que os amidos nativos são limitados quanto a sua utilização devido a sua instabilidade ao processamento e estocagem, além de suas limitadas características.

Vários estudos avaliaram o ultrassom na modificação física de amidos, como auxiliar em modificações químicas e enzimáticas assim como na extração de outros amidos como milho, sorgo e arroz. No entanto, nenhum estudo foi realizado até o momento com objetivo de aumentar o rendimento da extração e a pureza do amido de cará-do-ar com a utilização de ultrassom. Desse modo, o presente trabalho teve como objetivo avaliar o uso do ultrassom no rendimento da extração e pureza do amido deste tubérculo, bem como avaliar o efeito nas propriedades físicas do amido extraído.

CAPÍTULO I

Efeito do ultrassom na extração e modificação de amidos

**Effect of ultrasound Effect of ultrasound on the extraction and modification
of starches**

Publicado na revista CIÊNCIA RURAL

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 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, it has been researched and developed in the food industry for both replace and improve or to accelerate conventional processing techniques. Among the different possibilities of use in the food industry, ultrasound 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 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.

1 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 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 dessa 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.

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 Estrutura do Amido

O amido é um polímero de hidratos de carbono renovável, biodegradável e proveniente de grande variedade de culturas, como cereais, tubérculos e raízes. Sua estrutura é semicristalina com diferentes níveis de cristalinidade. As regiões cristalinas estão relacionadas com as cadeias de amilopectina, enquanto as regiões amorfas do grânulo são representadas por cadeias de amilose, sendo ambas constituídas exclusivamente de moléculas de glicose. A amilose é uma cadeia linear, que contém um pequeno número de ramos, já a amilopectina é uma molécula de cadeia ramificada (TROMMSDORFF & TOMKA, 1995).

De todos os polissacarídeos, o amido é o único produzido em pequenos agregados individuais, denominados grânulos (WHISTLER & DANIEL, 1993). O amido, apesar de ser constituído de carboidrato, apresenta pequenas quantidades de substâncias como lipídeos, proteínas e sais minerais. A quantidade destes constituintes no amido depende da composição do vegetal e do método de extração. Quanto menor o teor dessas substâncias, melhor a

qualidade do amido extraído, pois influenciam nas propriedades tecnológicas. Por exemplo, os lipídeos, presentes principalmente nos amidos de cereais, são responsáveis pela fixação de cor e desenvolvimento de aromas nos amidos, o que pode ser indesejável (PERONI, 2003).

2.2 Importância das Propriedades Físico-químicas e Funcionais do Amido

As propriedades físico-químicas dos amidos ditam sua funcionalidade em várias aplicações não apenas em alimentos, como também, na indústria farmacêutica, biomédica e têxtil (YULIANA et al., 2012). As principais propriedades para aplicações na indústria 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).

O amido sem passar por tratamento térmico absorve 30%, do seu volume, em água, à temperatura ambiente (SILVA et al., 2008), devido a estrutura e a integridade dos grânulos. Ao serem submetidos a altas temperaturas, na presença de água passam pelo processo de gelatinização, caracterizado pela hidratação, inchamento e rompimento dos grânulos. Esse fenômeno é explorado pela indústria de alimentos, por exemplo, na utilização do amido como agente espessante (DEVEREUX et al., 2011).

Durante a gelatinização a estrutura cristalina é rompida aos poucos e moléculas de água formam ligações de hidrogênio com os grupos hidroxilas de amilose e amilopectina expostos. Essas moléculas de água retidas nos grânulos parcialmente intactos proporcionam inchamento até que o grânulo seja totalmente rompido. A quebra de ligações intermoleculares pode continuar e tender a dextrinização, ou seja, a frações menores do amido que se tornam solúveis em água (HOOVER, 2001).

Cada amido possui uma capacidade máxima de retenção de água e conseqüentemente de inchamento até o rompimento dos grânulos. Durante o aquecimento, esse inchamento promove viscosidade, chamada de viscosidade de pasta.

A retrogradação é outra propriedade física do amido também muito interessante principalmente para a indústria de alimentos, uma vez que afeta profundamente a qualidade, aceitabilidade e vida de prateleira de alimentos que contêm amido (ZHANG et al., 2014). Esse fenômeno consiste em interações moleculares que ocorrem após o resfriamento do gel (ligação de H, entre as cadeias) e dependem do tempo e temperatura. Durante a estocagem ocorre mudança estrutural nos grânulos rompidos, como associações dupla hélice nas cadeias de amilose e cristalização da amilopectina por associações ultra periférica entre curtos ramos (HOOVER, 2001). Devido à sua linearidade, as moléculas de amilose em solução tendem a se orientar paralelamente, aproximando-se o suficiente para que se formem ligações de hidrogênio entre hidroxilas de cadeias de amilose adjacentes. Como resultado, a afinidade do polímero por água é reduzida, o que promove a sinérese, ou seja, expulsão das moléculas de água e favorecendo a formação de pastas opacas e filmes resistentes.

Todas essas características variam de acordo com a origem botânica, por isso têm sido estimuladas pesquisas para extrair e caracterizar amidos de novas fontes (ABEGUNDE et al., 2013). No entanto, o amido nativo geralmente não atende a requisitos de processos ou produtos, devido a sua instabilidade ao processamento e estocagem, razão pela qual existem diversos métodos para modificação de amidos (WATERSCHOOT et al., 2014).

O Brasil possui grande potencial para produção de amidos de diversas fontes botânicas. Contudo, necessita de maiores investimentos e inovação tecnológica nesse setor, visando melhoria da qualidade desses produtos e conquista de mercados internacionais (SHIRAI et al., 2007). Nesse sentido, novas tecnologias estão sendo estudadas, dentre elas, o ultrassom.

2.3 Tecnologia de Ultrassom

O ultrassom tem sido utilizado desde o início de século XX pela medicina, a indústria química e a 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 20 kHz, isto é, ondas com frequência acima do limiar de audição humana (de 16 kHz a 20 kHz) (MASON, 1990). Essas ondas podem ser geradas por meio de um dispositivo ultrassônico simples e fácil de manusear. O sistema de ultrassom é sempre constituído por três componentes essenciais: (1) gerador, (2) transdutor e (3) sistema de entrega (Figura 1). (1) O gerador transforma a energia elétrica em corrente alternada que se direciona ao conjunto de transdutor. (2) O transdutor converte a corrente em vibrações mecânicas (MASON, 1998), que são amplificadas e transferidas para um sonotrodo ou sonda (3), que está em contato direto com o material. Os transdutores são geralmente constituídos de materiais piezoelétricos (cristais, cerâmicas) (MASON, 1998; JAMBRAK et al., 2010).

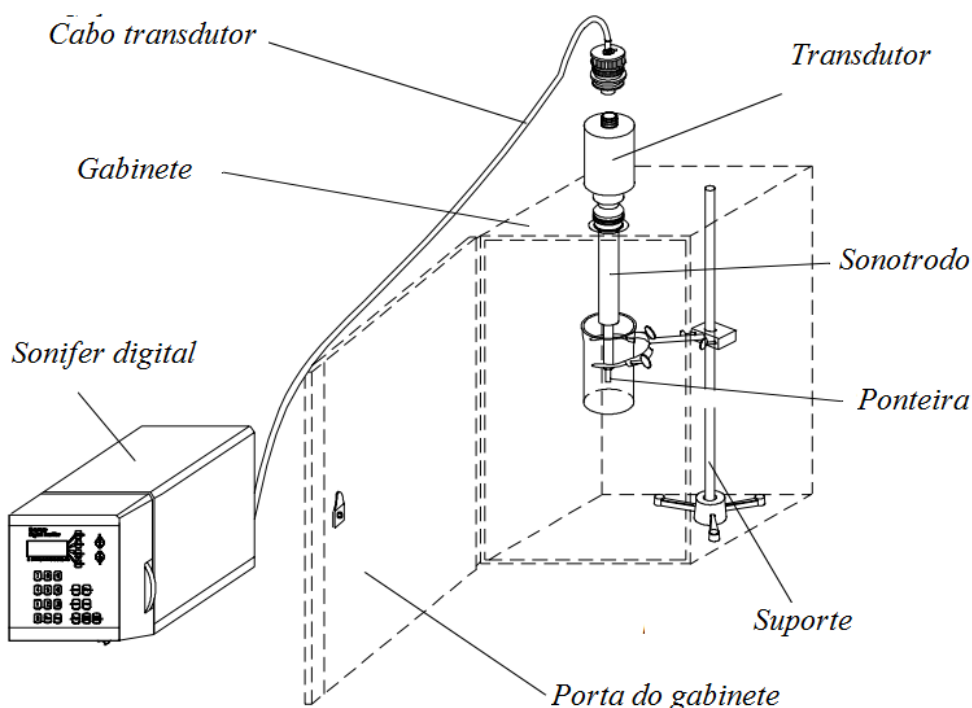


Figura 1 - Esquema ilustrativo de equipamento de ultrassom de ponta Branson Digital Sonifer. Adaptado de Branson (2001).

As ondas ultrassônicas são classificadas em dois grandes grupos, dependendo da sua frequência e intensidade. Alta frequência (2 a 20 MHz) 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 100 kHz) e desenvolvem níveis de intensidade mais altos (10 a 1000 Wcm^{-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). Existem dois tipos de cavitação, a estável e a transiente. A cavitação estável geralmente ocorre com baixa pressão acústica e envolve o crescimento de microbolhas sem colapso, pois não conseguem atingir a dimensão crítica para o colapso. Por outro lado, na cavitação transiente, a alta pressão acústica promove o rápido crescimento de microbolhas seguido por colapsos violentos quando atingem um tamanho crítico. Neste caso, a implosão instantânea destas bolhas pode gerar no local temperaturas altas (até 5000 K) e pressão (até 100 MPa) (GONG & HART, 1998).

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).

2.4 Efeito do Ultrassom na Extração de Amidos

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. Tradicionalmente, a maceração, altas temperaturas e compostos químicos, como bissulfeto de sódio, contribuem para uma eficiente separação. Esses procedimentos podem ser aliados a forças centrífugas para obter elevada pureza do amido, como ocorre com o procedimento de extração de amido de milho. No entanto, outros cereais com alto teor de amido, como trigo e arroz, possuem características de ligação amido lipoprotéica peculiares, que necessitam de procedimentos adequados que permitam um custo/benefício para sua comercialização.

Para exemplificar, enquanto para extração de amidos de batata 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 germen, 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 ser altamente reprodutivo, proporcionar maior pureza do produto final extraído e menor consumo de energia (CHEMAT & LUCCHESI, 2006; CHEMAT et al, 2011).

As ondas de ultrassom, após a interação com o material vegetal submetido, alteram suas propriedades químicas e físicas, facilitam a liberação de compostos extraíveis, tais como amidos contidos na matriz celular e melhoram o transporte de massa por perturbar as paredes das células vegetais (LUQUE-GARCIA & LUQUE DE CASTRO, 2003; CHEMAT et al., 2011).

Foi relatado por Wang & Wang (2004), que o uso do ultrassom (20 kHz) 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 2 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 (20 kHz) 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 utilizou-se o método convencional. Além disso, nesse tratamento foi observado 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.

2.5 Efeito do Ultrassom na Modificação de Amido

Os amidos nativos, em geral, têm uso limitado, principalmente pela indústria de alimentos, por serem 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 tem sido uma alternativa para 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) que ocorre devido ao colapso das bolhas de cavitação, os quais podem atacar cadeias poliméricas do amido. Esse fenômeno depende dos parâmetros de operação, especialmente frequência (HU et al., 2013). 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.

A extensão das alterações depende da frequência e intensidade, tempo e configurações do ultrassom, além de temperatura e umidade do sistema, bem como do tipo de amido (ZHU, 2015).

2.5.1 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, octenilo-succinilação, 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 anidro 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 (20 kHz, 1000 W, 35°C), durante a reação de OSA (3%), com suspensão de amido de milho. O grau de substituição foi determinado por titulação com NaOH (0,1 M) 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, 155 W) 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 (40 kHz, 60-120 W, 5-25 minutos, 25 a 75 °C), ou seja, o anidrido acético foi adicionado ao amido já sonicado 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 (500 W). 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 100-400 nm, diferentemente dos grânulos nativos, que eram mais lisos, ovais e com tamanhos entre 2 a 20 μm , e dos grânulos convencionalmente modificados, que apresentaram superfície grossa e dimensões de 8 a 28 μm . 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, 200 W, 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 sonicado, 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 0,06 g 50 g⁻¹ de cloro ativo. Esses valores aumentaram com o aumento do tempo de sonicação 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 sonicado, possivelmente devido à formação de radicais H⁺ e OH⁻, causada pela cavitação, quando o meio de propagação é a água.

2.5.2 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, tem 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 15,34 μm (amido nativo), para 21,8 nm, enquanto o ultrassom reduziu para 454,3 nm. 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 1 minuto com potência de 100 W de potência e frequência de 20 kHz, 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 sonicação é possível reduzir ainda mais o tamanho dos grânulos. Segundo HAAJ *et al.* (2013), no amido de milho ceroso, o tamanho reduziu de 1100 nm até 30 nm depois de 90 minutos de sonicação, utilizando alta intensidade (24 kHz) 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. Estas alterações dependem do tipo e composição do amido, como também dos parâmetros utilizados. Suspensões de amido sonicada 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 sonicados (LUO *et al.*, 2008), visto que as porções de amilose nos grânulos podem ser mais facilmente rompidas. A sonicação 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 25 kHz 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 10,7 g/g 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 1.076,0 BU, mas quando tratados com ultrassom de 20 kHz, 25 kHz e dupla frequência (20 kHz + 25 kHz) a viscosidade reduziu 17,66%, 18,87% e 19,61%, respectivamente. Essa redução foi agravada com o aumento da frequência, provavelmente devido a 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 podem 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 20 kHz e 170 W, durante 30 minutos, mas para os outros amidos analisados (milho, trigo e arroz), não causou efeito perceptível (SUJKA & JAMROZ, 2013),

2.5.3 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. 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 + 40 KHz), 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.

3 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 amido 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.

4 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Embrapa Agroindústria de Alimentos (CTAA), à CAPES, CNPq, FAPERJ e a ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos - PPGCTA da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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: <http://dx.doi.org/10.1590/S0103-84782013000800029>.

AMERICAM MAIZE PRODUCTS COMPANY (1992). Method for making a reduced fat product. Food Science and Technology abstracts.

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.

BRANSON ULTRASONICS CORPORATION. Ultrassom Digital sonifier modelo 250 e 450. Danbury, Connecticut, EUA, 2001. 135p. (manual de instruções).

BOBBIO, F. O. & BOBBIO, P. A. **Introdução à química de alimentos**. Campinas: Faculdade de Engenharia de Alimentos e Agrícola, Unicamp, 1980. 85 p.

CHEMAT, F.; LUCCHESI, M. Microwave-assisted extraction of essential oils. In: Loupy A. (Ed.), **Microwaves in Organic Synthesis**, WILEY-VCH GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 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, mar. 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.

CHIU, C.; SOLAREK, D. Modification of Starches. In: BEMILLER, J.; WHISTLER, R. **Starch: Chemistry and Technology**. Burlington: Elsevier, 2009. Cap.17, p.629-648.

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 acryte. **Chemical Engineering and processing: Process intensification**, v. 90, p.1-5. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0255270115000264>>. Acesso em: 20 maio 2015. doi:10.1016/j.cep.2015.02.002

DEVEREUX, S. et al. Isolation and Characterisation of Recovered Starch from Industrial Wastewater. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 19, n. 4, p. 971-979, 2011. Disponível em: <<http://link.springer.com/article/10.1007%2fs10924-011-0342-0>>. Acesso em: 17 maio 2015.

GAO, W. et al. Preparation of nano-sized flake carboxymethyl cassava starch under ultrasonic irradiation. **Carbohydrate Polymers**, v.84, n.4, p.1413–1418, abril 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.

GONG, L.D.; HART, D.P. Ultrasound induced cavitation and sonochemical yields. **Journal of Acoustical Society of American**, v.104, p.2675-2682, 1998. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1121/1.423851>>. Acesso em: 12 dez. 2014. doi:10.1121/1.423851.

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 enzymatical 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, jan. 2010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861709004068>>. 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 nov. 2008. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/star.200800014/abstract>>. Acesso em: 05 jan. 2015. doi: 10.1002/star.200800014.

LUQUE-GARCÍA, J. L.; LUQUE DE CASTRO, M. D. Ultrasound: a powerful tool for leaching. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 22, p. 41–47, 2003. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016599360300102X>>. Acesso em: 10 dez. 2014. doi:10.1016/S0165-9936(03)00102-X.

MASON, T. J. A general introduction to sonochemistry. In: MASON, T. J., (Ed.), **Sonochemistry: The Uses of Ultrasound in Chemistry**, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 1990, p. 1–8.

MASON, T. J. Power ultrasound in food processing- the way forward. In: Povey, M.J.W., MASON, T. J. (Eds.), **Ultrasound in Food Processing**, Thomson Science, London, UK, 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 Ltda. **Como escolher: um guia profissional para amidos alimentícios**. São Paulo, 8, 1997.

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.

SHIRAI, M. A. et al. Características físico-químicas e utilização em alimentos de amidos modificados por tratamento oxidativo. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.27, n.2, p.239-247, 2007. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0101-20612007000200005>>. Acesso em: 15 dez. 2014.

SILVA, E. M. M. et al. Efeito dos parâmetros de extrusão nas características de viscosidade de pasta e índice de absorção de água de macarrões pré-cozidos elaborados a partir de farinha mista de arroz integral e milho obtidos por extrusão. **Boletim CEPPA**, v. 26, n. 2, p. 239-254, 2008. Disponível em: <<http://ojs.c3.ufpr.br/ojs/index.php/alimentos/article/view/13279>>. Acesso em: 18 maio 2015. doi: <http://dx.doi.org/10.5380/cep.v26i2.13279>

SINGH 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., 1988. **Ultrasound: its chemical, physical, and biological effects**. In: SUSLICK, K.S., (Ed.), **Ultrasound**, VCH Press, New York.

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#.VMKWgUff91Y>>. Acesso em: 10 jan. 2015. doi: 10.1080/10408398.2012.667849.

TROMMSDORFF, U., & TOMKA, I. Structure of amorphous starch.1. An atomistic model and X-ray scattering study. **Macromolecules**, v. 28, p. 6128–6137, 1995. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma00122a021>>. Acesso em: 23 out. 2014. doi: 10.1021/ma00122a021.

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.

WATERSHOOT, 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.

WHISTLER, R.L.; DANIEL, J.R. Carbohidratos In: FENNEMA O.R. **Química de los alimentos** Zaragoza: Acribia, 1993, p-81-156.

YULIANA, M. et al. Defatted cashew nut shell starch as renewable polymeric material: Isolation and characterization. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n.4, p. 2576– 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, jun. 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* C.H. Wright. **Chemical Engineering and Processing**, v. 54, p. 29–36, jan./fev. 2012. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0255270112000232>>. Acesso em: 12 out. 2014. doi:10.1016/j.cep.2012.01.005.

ZHANG, Y. et al. Retrogradation behaviour of high-amylose rice starch prepared by improved extrusion cooking technology. **Food Chemistry**, v. 158, p. 255–261, 2014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030881461400257X>>. Acesso em: 19 maio 2015. doi: 10.1016/j.foodchem.2014.02.072

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**, jan. 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.

CAPÍTULO II

Uso do ultrassom na extração de amido de cará-do-ar (*Dioscorea bulbifera*)

Use of Ultrasound in starch extraction yam (*Dioscorea bulbifera*)

RESUMO

O presente trabalho objetivou avaliar o efeito do ultrassom no rendimento da extração, pureza e características do amido de cará-do-ar (*Dioscorea bulbifera*), quando utilizado como etapa da extração. Após avaliar a composição centesimal dos tubérculos, os mesmos foram lavados, descascados e triturados em liquidificador. Em seguida, a amostra triturada foi submetida ao ultrassom. Diferentes tempos (3, 6 e 9 min) e amplitudes (12, 40 e 68%) foram avaliados por meio do planejamento experimental *Box Benker*, além disso, foram avaliados os tratamentos controle (0% amplitude) e 'T6' (15 min, 70% amplitude). A extração prosseguiu por meio de lavagens sucessivas, centrifugação e secagem em estufa. Após avaliar o rendimento da extração, os diferentes tratamentos foram caracterizados por meio das análises de composição centesimal, análise instrumental de cor, microscopia eletrônica de varredura, microscopia óptica, determinação do tamanho de partícula, padrão de cristalinidade, poder de inchamento e solubilidade, claridade de pasta, determinação das propriedades de pasta e propriedades térmicas e densidade absoluta. Houve aumento do rendimento de 29,85% (controle) para 32,09% quando utilizado 15 minutos e 70% de amplitude (T6). O ultrassom provocou danos na superfície do amido e reduziu os picos de cristalinidade do amido, caracterizados como tipo B. Além disso, aumentou o poder de inchamento e conseqüentemente a viscosidade de pasta de alguns tratamentos. No entanto, o tratamento com maior tempo (15 min) e amplitude (70%), T6, reduziu o poder de inchamento, a viscosidade de pasta e a claridade de pasta e aumentou a tendência à retrogradação. Portanto, apesar do pequeno aumento do rendimento quando utilizado o ultrassom durante a extração, danos foram provocados na estrutura desse amido, assim como, alterações das suas características físico-químicas.

Palavras-chave: Rendimento, modificação, sonicação.

ABSTRACT

The aim of this study was to evaluate the effect of ultrasound on yield, purity and starch characteristics of yam (*Dioscorea bulbifera*), when used in the extraction. After evaluating the chemical composition of tubers, were washed, peeled and crushed in a blender. Then the crushed samples were subjected to ultrasound. Different times (3.6 to 9 minutes) and amplitudes (12, 40 and 68%) and evaluated using the box Benker experimental design, furthermore evaluated the control treatment (0% amplitude) and 'T6' (15 minutes, 70% amplitude). The extraction continued by filtration, successive washings, centrifugation and drying in an oven. After evaluating the extraction performance, the different treatments were characterized by chemical composition analysis, color instrumental analysis, scanning electron microscopy, optical microscopy, particle size, pattern of crystallinity, swelling power and solubility, paste clarity, pasting properties, thermal properties and absolute density. There was increase in yield of 29,85% (control) to 32,09%, when used longer time and amplitude (15 min and 70% amplitude). The ultrasound caused damage to the surface of starch and reduced starch crystallinity peak, characterized as type B. Additionally, increased swelling power and consequently the paste viscosity of some treatments. However, treatment with longer time (15 min) and amplitude (70%), T6, reduced swelling power, the paste viscosity, paste clarity and increased the setback. Therefore, despite the increase in yield, when used ultrasound during extraction, damage was caused in the structure of starch, as well as changes in its physical and chemical characteristics.

Keywords: yield, modification, sonication

1 INTRODUÇÃO

As principais fontes de amido para aplicação na indústria tem sido milho, trigo, arroz, batata e mandioca, no entanto, amidos não convencionais, ganharam interesse pela pesquisa, devido às suas características físico-químicas e potencial utilização (PINTO et al., 2015), a exemplo o amido de cará-do-ar (*Dioscorea bulbifera*).

O cará-do-ar, também conhecido como cará-moela é uma herbácea perene, nativa da Ásia e da África e se reproduz principalmente por meio de bulbos aéreos (LAKE et al., 2015), que são como uma cápsula oblonga, com lóculo contendo duas sementes aladas na parte inferior com folhas inteiras e cordiformes (CASTRO et al., 2012). Essa espécie se adapta bem em regiões tropicais e subtropicais e destaca-se pela sua rusticidade, ou seja, pouca sensibilidade ao ataque de pragas, o que possibilita menor demanda de agrotóxico. Algumas variedades possuem em torno de 4,5% (base seca) de diosgenina (CHU; RIBEIRO, 1991), esteroides capazes de equilibrar o nível hormonal em mulheres.

O cará (*Dioscorea* spp.) possui também vitaminas do complexo B (tiamina, riboflavina, niacina), assim como vitaminas A e C (ácido ascórbico) (CASTRO et al., 2012). É rico em amido, no entanto, há dificuldade em sua extração devido à presença de mucilagem solúvel e viscosa composta por carboidratos e proteínas (glicoproteínas). O alto teor dessa mucilagem e material fibroso nesse tubérculo limita a quantidade de amido que passa através da peneira (FU et al., 2002; FU et al., 2014). A dificuldade de extração desse amido pode levar à subutilização destes tubérculos como fonte de amido.

Segundo Otegbayo, Oguniyan & Akinwumi (2014), as propriedades físico-químicas e funcionais do amido de cará possibilitam a utilização desse amido em diversas aplicações, como agentes espessantes e de gelificação na indústria de alimentos, desintegrantes em formulações de comprimidos na indústria farmacêutica, por exemplo, ou possíveis modificações para outras finalidades. Por esse motivo, novas metodologias de extração devem ser buscadas a fim de melhorar a extração e possibilitar a utilização desse amido.

Alguns autores avaliaram a aplicação do ultrassom em etapas da extração do amido de outras fontes botânicas de difícil separação. Esses autores observaram que a utilização dessa tecnologia possibilitou aumento do rendimento e da pureza desses amidos (WANG & WANG, 2004; ZHANG et al., 2005). As ondas de ultrassom de alta intensidade quando propagadas no material podem romper ligações intermoleculares (ALVES et al., 2013), devido a alternância de compressão (pressão positiva) e rarefação (pressão negativa), que provocam o 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), esse fenômeno é chamado de cavitação.

Outros autores testaram a separação do amido e da mucilagem por formação de bolhas combinadas com a irradiação ultravioleta no tubérculo *Dioscorea pseudojaponica* Yamamoto (FU et al., 2014). No entanto, nenhum estudo foi encontrado com objetivo de facilitar a extração do amido de cará-do-ar com a utilização do ultrassom. Dessa forma, o objetivo deste estudo foi avaliar o efeito do ultrassom no rendimento e pureza do amido de cará-do-ar, bem como sobre suas características.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Obtenção e Caracterização da Matéria-prima

Os tubérculos de cará-do-ar, variedade Jounville, cultivados em Brasília (Figura 1) foram colhidos em junho e enviados pela Embrapa hortaliças.

A análise de composição centesimal do tubérculo foi realizada em triplicata e expressa em base seca. O teor de umidade e cinzas foi determinado por analisador termogravimétrico (TGA) a 105 e 550°C, respectivamente (peso constante). O teor de proteínas foi determinado pelo método Kjeldahl, descrito pela Association of Official Agricultural Chemists (2005) e Extrato etéreo pelo método oficial Am 5-04 da American Oil Chemists Society (2009). O teor de carboidrato foi calculado por diferença como descrito pela RDC nº360 de 23 de dezembro de 2003 (BRASIL, 2002).

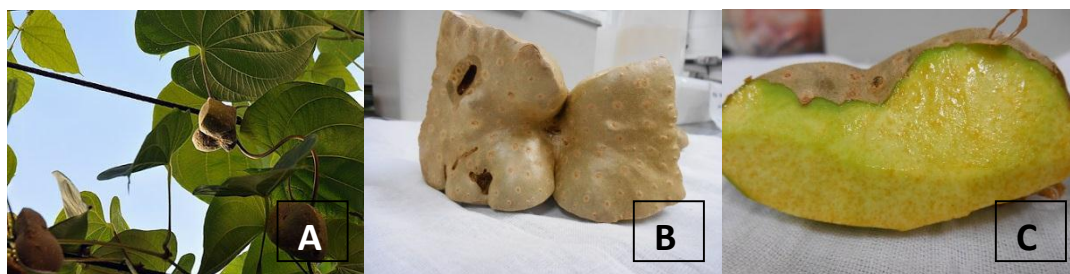


Figura 1 – Fotografias dos tubérculos aéreos (A); Tubérculos de cará-do-ar (*Dioscorea bulbifera*) com casca (B) e parcialmente descascado (C).

2.2 Extração do Amido de Cará-do-ar com Aplicação de Ultrassom

Inicialmente para extração do amido, os tubérculos foram lavados, descascados e triturados em liquidificador, com adição de água (1:1) e submetida ao ultrassom. Foi utilizado um ultrassom de ponta Branson Digital Sonifer 450 W (potência) e 25 kHz (frequência). Diferentes níveis de tempo e amplitude foram testados como descrito na Tabela 1 e o controle do processo foi o amido extraído não submetido à etapa de ultrassom.

A extração prosseguiu com filtração em pano e peneira (106 µm) e por meio de lavagens sucessivas com água destilada, centrifugações e subsequente secagem em estufa (45 °C).

2.3 Avaliação do Rendimento e Caracterização Centesimal do Amido

O rendimento foi calculado como porcentagem de massa do amido obtido, desconsiderando sua umidade, em relação à massa bruta de tubérculos descascados e expresso em base seca, por meio da Equação 1.

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{\text{Massa do amido seco após extração (g)}}{\text{Massa da raiz sem a casca (g)}} \quad \text{Equação 1}$$

Os amidos extraídos foram submetidos à análise de composição centesimal de acordo com a metodologia descrita no item 2.1.

2.4 Análise instrumental de cor

A análise instrumental de cor dos diferentes tratamentos foi realizada em quadruplicata, utilizando os parâmetros de cor por reflectância no equipamento Color Quest XE (Huntelab,

Reston EUA), com escala CIELAB, com abertura de 0.375 mm de diâmetro, iluminante D65/10. Os parâmetros que foram medidos são luminosidade (L^*), que varia de 0 (preto) a 100 (branco), a^* que varia de verde (-80 até 0) a vermelho (0 até +100) e b^* que varia de azul (-100 até 0) a amarelo (0 até +70).

2.5 Análise dos Grânulos

2.5.1 Microscopia eletrônica de varredura

As morfologias dos amidos controle e tratamento 6 foram analisadas por meio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) TM 3000 (Hitachi, Tóquio, Japão) a 15 kV de aceleração e com 1500 de ampliação.

2.5.2 Microscopia óptica

Pequena quantidade do amido controle foi colocada sobre uma lâmina histológica e imersa em uma gota de água destilada, recobertos com uma lamínula, observados e fotografados em microscópio óptico Leitz Laborlux S (Leica, Portugal), com e sem polarização.

2.5.3 Tamanho de partículas

A distribuição do tamanho de partícula dos grânulos de amido foi determinada em duplicata, com utilização de um analisador de tamanho de partícula a laser (780 nm), modelo S3500 (Microtrac, Montgomery, EUA). O agente dispersante foi o álcool isopropílico e os resultados são caracterizados pelo volume e diâmetro médio, após três leituras.

2.5.4 Difração de raios-X

O padrão de cristalinidade dos grânulos de amido foi determinado em duplicata, usando um difratômetro raios-X D2 Phaser (Bruker, Karlsruhe, Alemanha), que opera com diferença de potencial igual a 40 kW e corrente elétrica de 30 mA, utilizando radiação gerada a um comprimento de onda de 0.154 nm., o ângulo de difração foi de 2θ , no intervalo de 2 a 32° .

2.6 Avaliação das Características Funcionais

2.6.1 Poder de inchamento e solubilidade

O poder de inchamento foi determinado em triplicata, seguindo o método de Tsai, Li & Lii (1997), com modificações. Os amidos foram pesados (0,1 g) em tubos de centrífuga e 10 mL de água foram adicionados. Os tubos foram aquecidos em banho-maria a 55, 65, 75, 85 e 95 °C durante uma hora, sob agitação. Logo depois foram resfriados em recipiente com água e gelo e centrifugados a 9000 rpm por 10 min. O sobrenadante (P_1) foi retirado e seco em estufa a 105 °C durante 4 h. O material aderido a tubo foi pesado (P_s). O poder de inchamento (PI) e o índice de solubilidade em água (ISA) foram calculados utilizando as Equações 3 e 2, respectivamente. O amido de mandioca (polvilho doce comercial) foi também analisado para comparação.

$$ISA = \frac{P_1}{0,1} \times 100\% \quad \text{Equação (2)}$$

$$PI = \frac{P_s}{[0,1(100\% - ISA)]} \quad (\text{g/g}) \quad \text{Equação (3)}$$

2.6.2 Claridade de pasta

A claridade de pasta dos amidos foi determinada em triplicata, por transmitância (%T), como descrito por Craig *et al.* (1989), utilizando suspensões de cada amido (1% p/v) em 10 mL de água. As suspensões foram aquecidas, durante 30 minutos, em banho com água fervente com agitação de 30 segundos a cada 5 minutos. Cada solução foi então agitada e resfriada à temperatura ambiente e a transmitância foi determinada a 650 nm utilizando-se um espectrofotômetro AJX 3002 PC (Micronal, São Paulo, Brasil).

2.7 Propriedades de pasta

As propriedades de pasta foram determinadas de acordo com o procedimento descrito por Pinto *et al.* (2015), com modificações, utilizando um analisador rápido de viscosidade RVA 4 (Newport Scientific, Sidney, Austrália) e o software *Thermocline for Windows*. A análise foi realizada utilizando 3,0 g ($\pm 0,1$) de amido e 25,0 g ($\pm 0,1$) de água destilada, ajustando a umidade para 14% base úmida. O padrão de análise foi *Standard I analysis profile*, ou seja, as amostras foram mantidas a 50°C por 1 min, aquecidas até 95°C até 4:42 min e mantidas nessa temperatura até 7:12 min, resfriadas a 50°C até 11 min e mantidas nessa temperatura, até o total de 13 minutos de análise. Sendo homogeneizadas à 960 rpm por 10s iniciais e até o final da análise a 160 rpm. A viscosidade foi expressa em cP (centipoise) e os tratamentos foram comparados com amido comercial de mandioca (polvilho doce). Os parâmetros considerados foram:

- a) Temperatura de início de formação de pasta, temperatura inicial de formação de pasta, correspondente ao ponto onde se inicia a formação da curva;
- b) Viscosidade máxima ($V_{M\acute{a}x}$): é o valor da viscosidade no ponto máximo da curva, obtido durante o ciclo de aquecimento, expresso em cP;
- c) Viscosidade mínima, menor valor da viscosidade após ter atingido a temperatura constante 95 °C ($V_{M\acute{i}n}$);
- d) Quebra da viscosidade "breakdown" é a diferença entre a viscosidade máxima e a viscosidade mínima a 95°C.
- e) Viscosidade final no ciclo de resfriamento ($V_{F\acute{i}nal}$): é o valor da viscosidade em cP, ao final da análise (a 50 °C);
- f) Tendência à retrogradação (TR) ou "Setback": é a diferença entre o menor valor de viscosidade mínima durante a manutenção à 95 °C e a viscosidade final;

2.8 Propriedades térmicas

As propriedades térmicas do amido foram determinadas, usando um calorímetro diferencial de varredura (DSC) modelo Q200 (TA Instruments, New Castle, EUA) de acordo com os procedimentos descritos por Franco *et al.* (2002), com modificações. Aproximadamente 2 mg de amostra, em base seca, foi pesada em cápsulas de alumínio hermético, adicionadas com aproximadamente o dobro de água deionizada e mantidas a temperatura ambiente durante 1 hora. As cápsulas foram equilibradas a 5°C, aquecidas até 120 °C a 5 °C/min, usando uma cápsula vazia como referência. Foi determinada a temperatura inicial de gelatinização (T_0), temperatura do pico endotérmico (T_p), temperatura final (T_f) e a variação de entalpia (ΔH) dos diferentes tratamentos.

2.9 Densidade Absoluta

A densidade absoluta dos grânulos de amido foi determinada utilizando um picnômetro a gás modelo AccuPyc II – 1340 (Micromeritics, Norcross, EUA). O gás hélio foi utilizado durante as análises, totalizando, para cada amostra, 10 purgas, a uma temperatura constante de 24-26 °C, com taxa de equilíbrio de 0,005 psi.g.min⁻¹, com um valor máximo atingido em cada

purga de até 19 psi. O material foi pesado, colocado na câmara para realização das purgas e iniciadas as leituras; a análise foi realizada em duplicata.

2.10 Análise Estatística

As análises estatísticas foram realizadas utilizando o software *Statística 10.0* (Statsoft, Tulsa, EUA). Foi realizado o planejamento *Box Benker* com dois fatores, tempo (3, 6 e 9 minutos) e amplitude (12, 40, 68%), com três repetições do ponto central. O teste Tukey foi usado para a comparação das médias entre os tratamentos do planejamento (T1, T2, T3, T4 e T5), tratamento controle e tratamento 6 (Tabela 1). Todas as análises estatísticas foram realizadas ao nível de significância de $\alpha = 0,05$.

Tabela 1 – Tratamentos analisados, variação de tempo e amplitude no ultrassom

Tratamentos Box Benker	Tempo (min.)	Amplitude (%)	Temperatura (°C)*
T1	3	12	43
T2	9	12	45
T3	3	68	48
T4	9	68	50
T5 (ponto central) Com três repetições	6	40	45
Outros tratamentos:	Tempo (min.)	Amplitude (%)	
T6	15	70	60
Controle	0	0	-

*Temperatura gerada pela intensidade do ultrassom.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Rendimento, Cor e Composição Centesimal do Amido

A interação entre o tempo e a amplitude e o efeito desses fatores sobre o rendimento não foram estatisticamente significativos ($p > 0,05$) e o tratamento ideal para extração não foi encontrado (Anexo 1.1). Apesar disso, observa-se uma tendência do aumento do rendimento, associado ao aumento de um dos fatores (Figura 2).

Na Tabela 2 observa-se que houve diferença significativa entre as médias do rendimento e que o ultrassom aumentou o rendimento da extração dos tratamentos T2, T3, T4, T5 e T6 ($p < 0,05$), quando comparados ao controle. O maior valor de tempo e amplitude (T6) aumentou 2,24% no rendimento (base seca). A intensidade ultrassônica pode ter quebrado estruturas que compõe a mucilagem, facilitando a etapa de filtração, devido à provável redução de viscosidade do material. Por outro lado, essa quebra pode ter facilitado a passagem de outros componentes, como pigmentos e minerais, uma vez que os tratamentos com ultrassom apresentaram maior tonalidade amarela ($p < 0,05$) e maiores teores de cinzas, apesar de não significativo (Tabela 2). Esse comportamento pode ser também observado na Figura 3, que mostra a tendência do aumento no teor de cinzas, quando aumenta-se a amplitude e tempo do ultrassom.

A tonalidade amarela indicada pelos valores positivos de 'b*' da escala CIELAB, foi predominante no amido de cará-do-ar, em todos os tratamentos (Tabela 2). Os valores de 'L' que indicam a luminosidade e variam de 0 (preto) ao 100 (branco) não diferiram do controle, exceto o tratamento T1.

O amido apresentou menor teor de proteína se comparado ao cará-do-ar, no entanto, não houve variação dessa quantidade entre o amido controle e os amidos extraídos com uso do ultrassom. Esses resultados foram diferentes aos encontrados por outros autores (PARK et al., 2006; ZHANG et al., 2005; WANG; WANG, 2004). Park *et al.* (2006) observaram maior rendimento de amido de sorgo, menores teores de proteínas e menor tonalidade amarela, ao aumentarem o tempo de sonicação na presença de reagentes químicos. Zhang *et al.* (2005) também obtiveram maior rendimento e pureza do amido de milho, ao utilizarem o ultrassom nas etapas de moagem dos grãos.

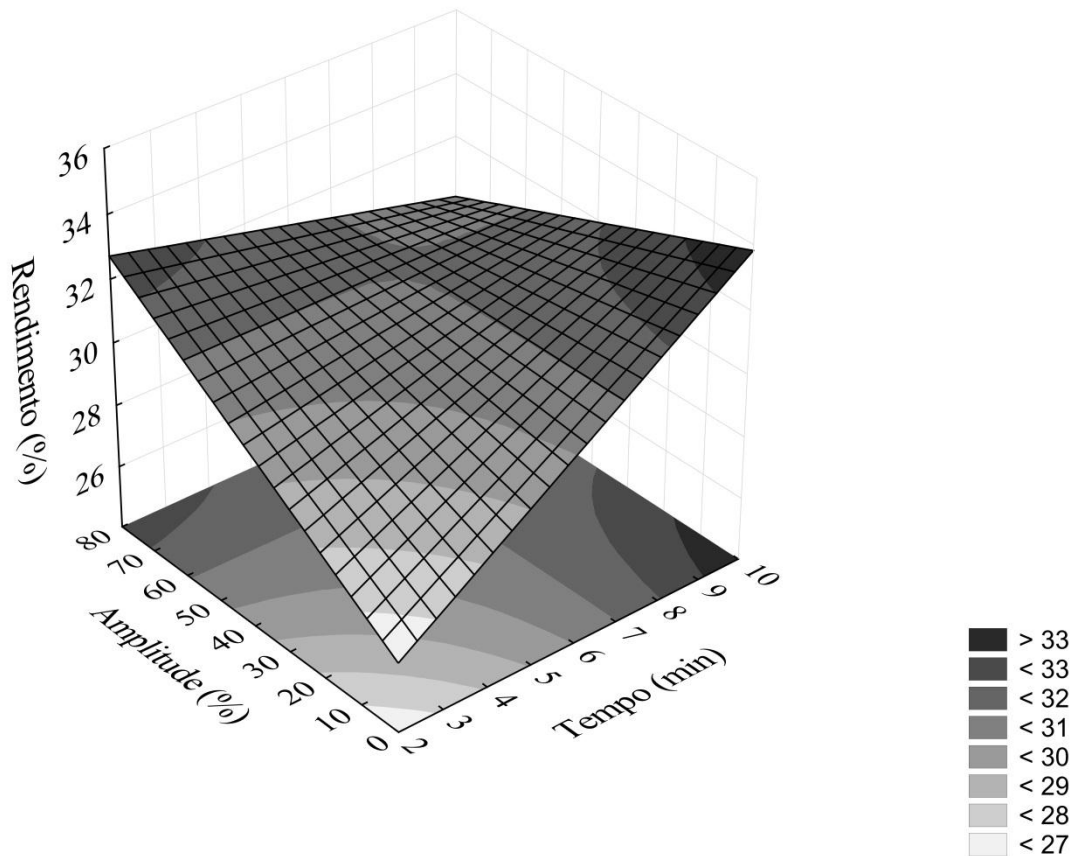


Figura 2- Efeito tempo e amplitude do ultrassom sobre o rendimento da extração de amido de cará-do-ar.

Tabela 2 – Resultados de rendimento, cor e composição centesimal dos amidos controle e tratados com ultrassom durante a extração

Tratamentos	Rendimento			Extrato etéreo				
	(% b.s.)	Cor L*	Cor b*	Proteína (g/100g)	(g/100g)	Cinzas (g/100g)	Carboidrato (g/100g)	Umidade (g/100g)
T1	27,94 ^a	94,42 ± 0,07 ^c	7,48 ± 0,11 ^c	0,12 ± 0,0 ^a	nd*	0,18 ± 0,007 ^{ab}	99,69 ± 0,150 ^b	12,6 ± 0,14 ^c
T2	32,49 ^g	90,56 ± 1,49 ^a	10,54 ± 0,22 ^e	0,12 ± 0,0 ^a	nd*	0,16 ± 0,007 ^a	99,72 ± 0,014 ^d	9,07 ± 0,007 ^a
T3	31,60 ^e	92,28 ± 0,71 ^b	6,64 ± 0,06 ^b	0,22 ± 0,007 ^a	nd*	0,18 ± 0,007 ^{ab}	99,59 ± 0,007 ^d	9,30 ± 0,007 ^a
T4	30,75 ^c	92,27 ± 0,82 ^b	7,53 ± 0,02 ^c	0,19 ± 0,0 ^a	nd*	0,17 ± 0,0 ^{ab}	99,63 ± 0,014 ^d	9,34 ± 0,014 ^a
T5	31,52 ^d	92,05 ± 0,47 ^{ab}	6,19 ± 0,03 ^a	0,29 ± 0,015 ^a	nd*	0,20 ± 0,017 ^{abc}	99,50 ± 0,120 ^d	11,14 ± 0,47 ^b
T6	32,09 ^f	92,95 ± 0,91 ^{bc}	8,08 ± 0,09 ^d	0,22 ± 0,007 ^a	nd*	0,24 ± 0,007 ^c	99,53 ± 0,040 ^c	11,49 ± 0,042 ^b
Controle	29,85 ^b	91,88 ± 0,60 ^{ab}	6,09 ± 0,05 ^a	0,25 ± 0,007 ^a	nd*	0,20 ± 0,0 ^{bc}	99,54 ± 0,120 ^c	9,57 ± 0,11 ^a
Cará-do-ar	nd**	nd**	nd**	3,25 ± 0,0 ^b	0,39 ± 0,02	2,88 ± 0,0 ^d	93,48 ± 0,080 ^a	75,38 ± 0,06 ^d

Médias seguidas pela mesma letra na coluna não se diferem estatisticamente pelo Teste Tukey ($p > 0,05$). *Não detectado; ** Não determinado; T1 (12% amplitude e 3 minutos); T2 (12% amplitude e 9 minutos); T3 (68% amplitude e 3 minutos); T4 (68% amplitude e 9 minutos); T5 – ponto central (40% amplitude e 6 minutos); T6 (70% amplitude e 15 minutos); controle (sem ultrassom). b.s.: base seca.

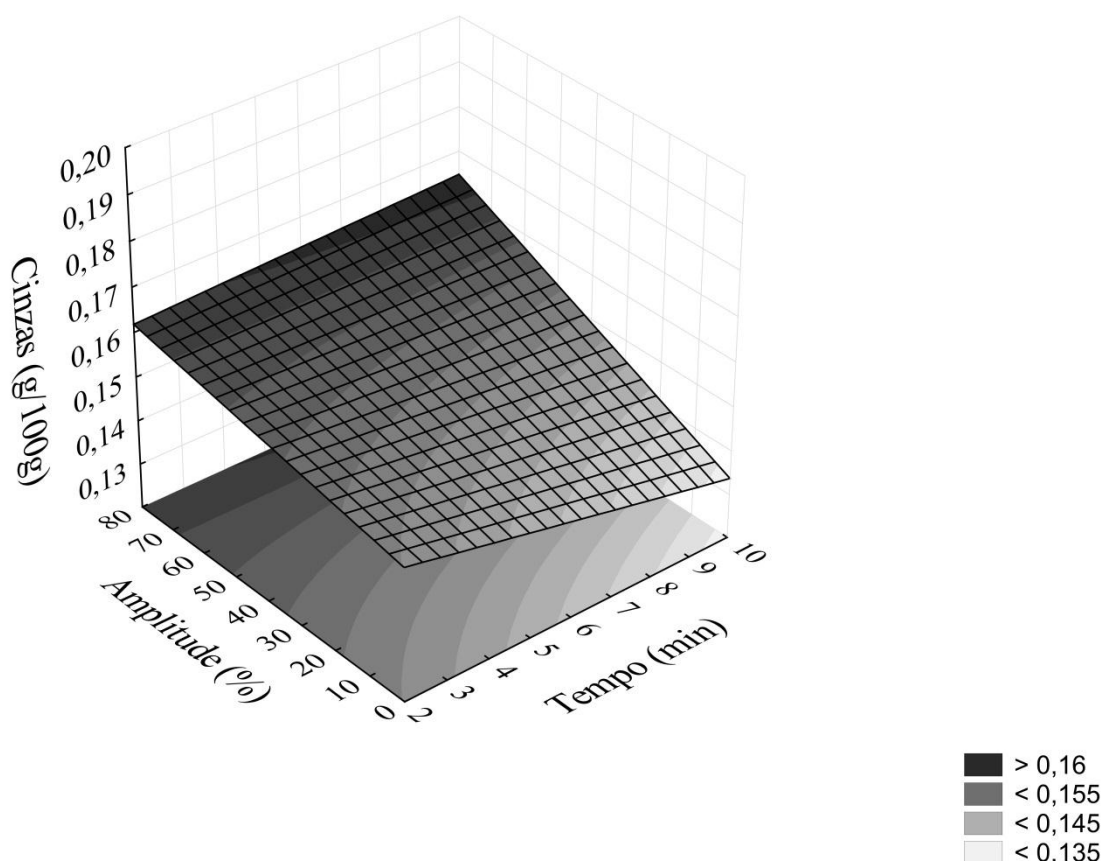


Figura 3 - Efeito tempo e amplitude do ultrassom sobre o teor de cinzas dos amidos de cará-do-ar.

3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e Microscopia Óptica

As microscopias eletrônica de varredura (MEV) e óptica foram realizadas no amido controle e no tratamento T6 (70% amplitude, 15 minutos), a fim de verificar possíveis alterações na superfície dos grânulos. As imagens da microestrutura dos amidos estão apresentadas nas figuras 4 e 5. Os grânulos do amido apresentaram forma triangular e achatada, semelhante aos grânulos de *Dioscorea bulbifera* Lin., observados por Jiang *et al.* (2012). Além disso, por meio da microscopia óptica com luz polarizada, observou-se que o amido de cará-do-ar apresenta a cruz de malta e hilum na extremidade do grânulo (Figura 5b). Os grânulos de amido nativos são birrefringentes quando visto sob luz polarizada, o que sugere algum tipo de orientação molecular e permite a visualização de padrões de birrefringência para cada tipo de amido, conhecido como “cruz de malta” (JANE, 2009).

Observaram-se fendas na superfície de alguns grânulos (Figura 4b), que foram processados com o ultrassom o que poderia ser atribuído ao dano estrutural causado pelo emprego desta técnica. Outros autores também observaram esses danos físicos na superfície dos grânulos, quando submetidos ao ultrassom (ZHANG *et al.*, 2012; ZHU *et al.*, 2012; HU *et al.*, 2013; HU *et al.*, 2015). Essas fendas ou ranhuras são causadas por forças de cisalhamento geradas pelo colapso de bolhas durante a cavitação (MAJZOBI; HEDAYATI; FARAHNAKY, 2015; JAMBRAK *et al.*, 2010).

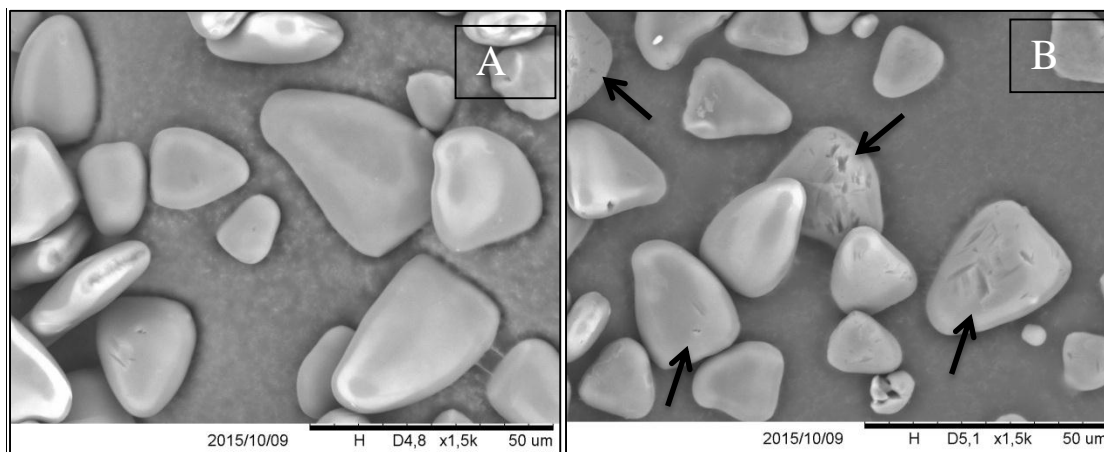


Figura 4- Microfotografias (ampliação 1500x) do amido controle (A) e T6 (15 min e 70% de amplitude de tratamento com ultrassom) (B).

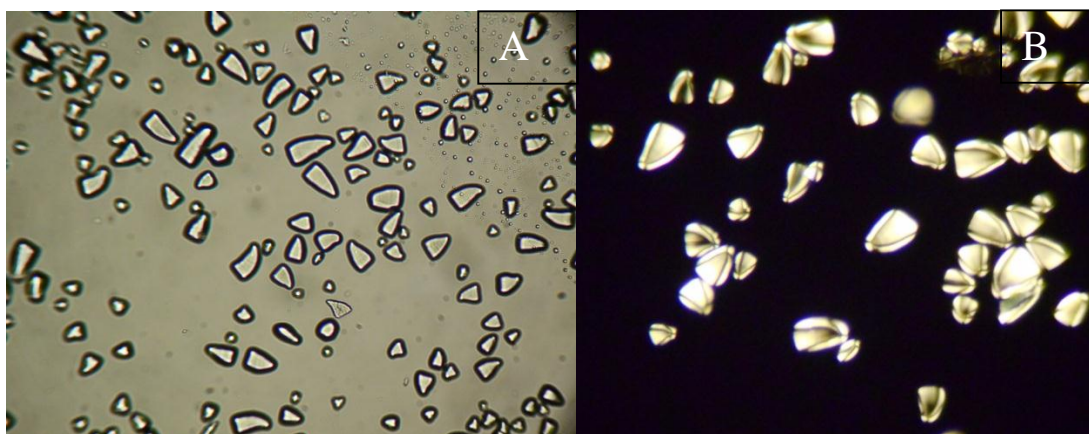


Figura 5- Microfotografias do amido controle de cará-do-ar, em microscópio óptico com luz normal (A) e luz polarizada (B).

3.3 Tamanho de Partículas

Os resultados de tamanho de partícula do amido estão expressos na Tabela 3. Os resultados foram apresentados como uma cumulativa distribuição em massa. Por exemplo, o diâmetro médio (D50) indica que 50% do peso total do material são constituídos por partículas que passam por uma malha com aberturas correspondentes àquele tamanho, assim como D10 e D90 seriam 10% e 90%, respectivamente (SILVA et al., 2013). No presente estudo, 50% da massa do amido de cará-do-ar (controle) atravessou uma abertura com diâmetro igual a 23 µm.

O tratamento com ultrassom durante a extração não provocou alterações no tamanho do amido, uma vez, que não houve diferença significativa entre os tratamentos. Apesar disso, pode-se observar uma tendência, não significativa, de redução do tamanho médio dos grânulos quanto maior o tempo e amplitude do ultrassom (Figura 6). Haaj *et al.* (2013), com auxílio de analisador de tamanho de partícula e microscópio, observaram redução do tamanho dos grânulos de amido de milho e amido de milho ceroso após o tratamento com ultrassom, contudo, esses autores utilizaram 80% de amplitude e 75 minutos de tratamento, ou seja, intensidade maior que a utilizada no presente estudo.

Tabela 3 – Tamanho do amido controle e dos amidos tratados com ultrassom durante a extração

Tratamentos	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)
T1	16,72 \pm 0,84 ^a	25,36 \pm 1,31 ^a	34,22 \pm 2,56 ^a
T2	13,13 \pm 1,77 ^a	24,20 \pm 2,54 ^a	41,24 \pm 1,58 ^a
T3	12,87 \pm 1,00 ^a	26,73 \pm 1,48 ^a	48,02 \pm 1,86 ^a
T4	13,04 \pm 3,41 ^a	23,87 \pm 4,06 ^a	32,67 \pm 4,77 ^a
T5	12,77 \pm 2,02 ^a	22,31 \pm 2,04 ^a	32,29 \pm 5,20 ^a
T6	11,98 \pm 1,90 ^a	23,38 \pm 2,26 ^a	42,51 \pm 1,73 ^a
Controle	13,04 \pm 3,91 ^a	23,09 \pm 1,67 ^a	35,05 \pm 2,67 ^a

Médias seguidas pela mesma letra na coluna não se diferem estatisticamente pelo Teste Tukey ($p > 0,05$).

T1 (12% amplitude e 3 minutos); T2 (12% amplitude e 9 minutos); T3 (68% amplitude e 3 minutos); T4 (68% amplitude e 9 minutos); T5 – ponto central (40% amplitude e 6 minutos); T6 (70% amplitude e 15 minutos); controle (sem ultrassom).

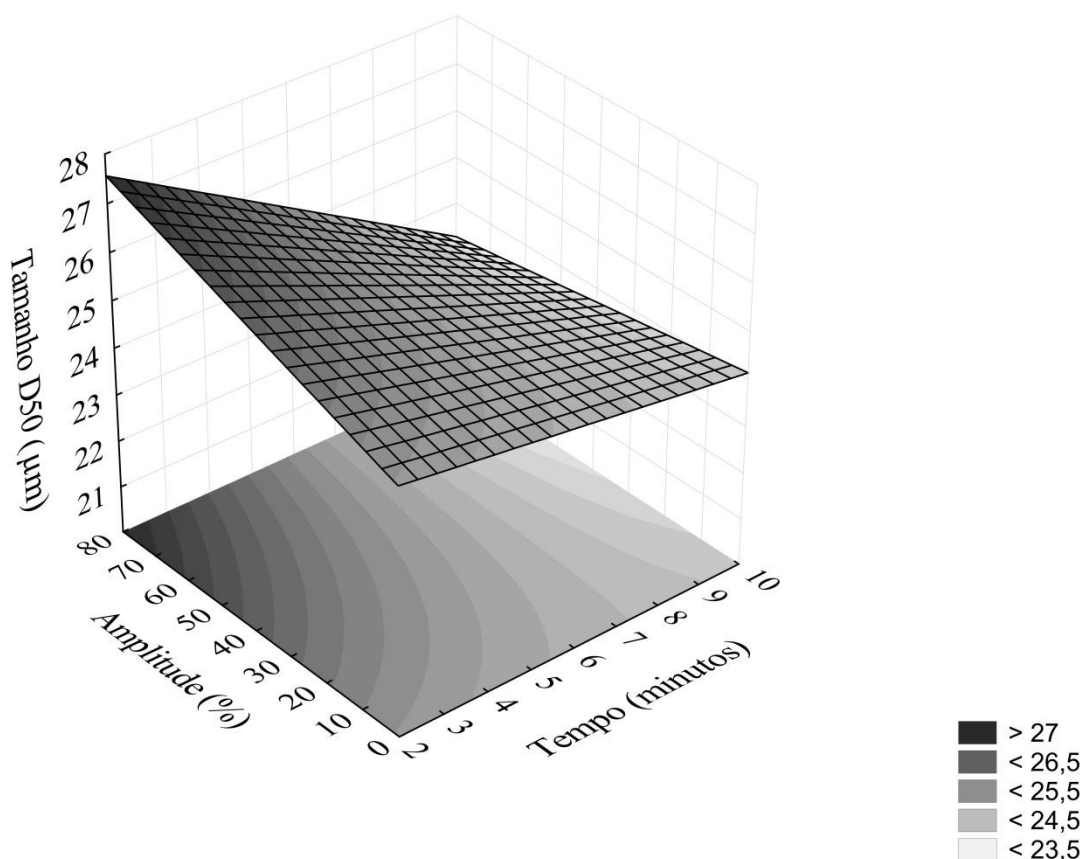


Figura 6 – Efeito do tempo e amplitude do ultrassom no tamanho dos grânulos de amido de cará-do-ar.

3.4 Difração de Raios-X

O padrão de difração de raios-X do amido controle e extraídos com auxílio do ultrassom é apresentado na Figura 7. A difração de raios-X possibilita a definição dos tipos de arranjos formados nas áreas cristalinas, segundo a posição dos picos de difração. A técnica se baseia nos princípios da lei de Bragg, na qual um cristal é apresentado como um conjunto de planos refletoras, com espaçamento uniforme, de onde os raios-x incidentes a um ângulo θ são refletidos a um mesmo ângulo (CANEVAROLO JUNIOR, 2004). A cristalinidade do grânulo de amido que gira em torno de 15 a 45% se deve basicamente à amilopectina (ZOBEL, 1988)

e depende do tamanho das cadeias de amilopectina, da densidade, do empacotamento e quantidade de água presente no grânulo.

Os padrões de cristalinidade de amidos são classificados em A, B e C. O amido de cará-do-ar apresentou picos de cristalinidade característicos do tipo B, assim como os amidos tratados com ultrassom durante a extração. O padrão tipo A de amidos apresentam fortes picos de difração no ângulo 2θ em 15° e 23° e picos menores em 17° e 18° . Já, os amidos do tipo B possuem forte pico de difração ângulo 2θ em 17° , com pequenos picos em 15° , 20° , 22° e 24° e um pico típico no ângulo de $5,6^\circ$. Por fim, o amido do tipo C é uma mistura de ambos (PINTO et al., 2015; GERNAT, RADOSTA & DAMASCHUN, 1990).

Observam-se reduções do tamanho dos picos de cristalinidade dos amidos tratados com ultrassom se comparados ao amido controle, sobretudo do tratamento T2. A redução da cristalinidade de amido submetido ao tratamento com ultrassom foi observada por outros autores (AMINI et al., 2015; HAAJ et al., 2013; ZHU et al., 2012; MANCHUN et al., 2012). Hung *et al.* (2007) acreditam que o ultrassom tem maior impacto nas regiões amorfas do grânulo, devido a maior compactação da região cristalina, mas observaram pequenas alterações nas regiões cristalinas do amido de milho, quando aumentaram o tempo de 9 para 15 minutos de tratamento, no entanto, a estrutura do grânulo não foi totalmente rompida.

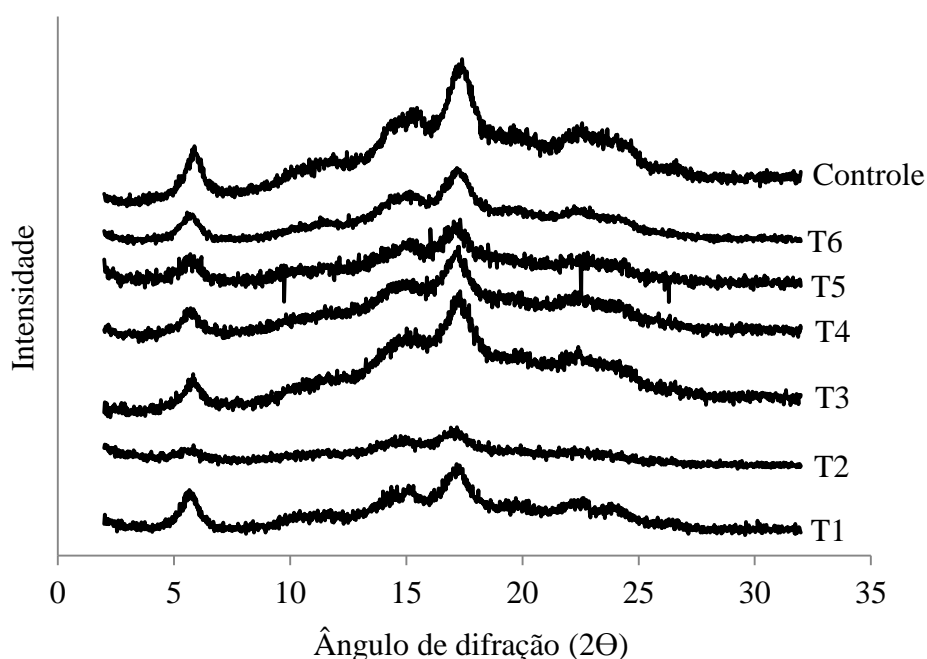


Figura 7 – Gráfico do padrão de raios-x dos amidos controle e tratados com ultrassom durante a extração T1 (12% amplitude e 3 minutos); T2 (12% amplitude e 9 minutos); T3 (68% amplitude e 3 minutos); T4 (68% amplitude e 9 minutos); T5 – ponto central (40% amplitude e 6 minutos); T6 (70% amplitude e 15 minutos).

3.5 Poder de Inchamento e Solubilidade

Os resultados de poder de inchamento e solubilidade estão apresentados nas Figuras 8 e 9, respectivamente. O aumento no poder de inchamento dos amidos de cará-do-ar teve início a 65°C e até essa temperatura não foi possível observar efeito do ultrassom sobre essa característica. Já o amido de mandioca, em temperaturas mais baixas (55 e 65°C), apresentou poder de inchamento maior que o amido de cará-do-ar. Isso infere que o amido de cará-do-ar seja menos termosensível que o amido de mandioca.

O aumento que ocorre no inchamento do amido causado pelo aumento da temperatura, é devido à quebra de ligações de hidrogênio intermoleculares na região amorfa, o que facilita a absorção de água (IZIDORO et al., 2011), uma vez que o aumento no poder de inchamento está relacionado com a capacidade de absorção de água e a solubilidade dos grânulos do amido (JAMBRAK et al., 2010). De acordo com Hashim *et al.* (1992), durante a faixa de temperatura de gelatinização, o grânulo tem um limitado inchamento e somente uma pequena quantidade de carboidratos é solubilizada, mas à medida que a temperatura aumenta, acima da faixa de temperatura de gelatinização, existe um aumento do poder de inchamento e uma grande quantidade de carboidratos é lixiviada a partir do grânulo de amido.

O poder de inchamento dos tratamentos T2 e T5 não diferiram do amido controle. Já os amidos T3 e T4, ambos tratados com amplitude de 68%, apresentaram poder de inchamento maior que o amido controle, no amido T3 o inchamento foi crescente até a temperatura de 95 °C e similar ao amido de mandioca. Sujka & Jamroz (2013) também observaram aumento do poder de inchamento em amidos de batata, trigo, milho e arroz, tratados com ultrassom. Esse aumento foi atribuído aos danos na estrutura molecular e cristalina do amido, que facilitou a ligação entre moléculas de água e hidroxilas livres das cadeias de amilose e amilopectina. Pinto *et al.* (2015) disseram que esses danos, em amido de pinhão foram causados por radicais livres e pela força mecânica gerados pelo ultrassom. Jambtrak *et al.* (2010) também acreditam que o ultrassom distorce a região cristalina dos grânulos devido a cavitação, uma vez que o colapso das bolhas induz a gradientes de alta pressão e altas velocidades locais, que geram forças de cisalhamento capazes de romper cadeias por perturbar ligações covalentes. Por consequência, a amilose presente nas regiões amorfas do grânulo pode ser lançada em meio aquoso, aumentando a solubilidade do amido também (AMINI et al., 2015).

Por outro lado, a maior exposição ao tempo e amplitude (T6) reduziu o inchamento, provavelmente devido ao rompimento de alguns grânulos ou a redução da interação entre as cadeias, o que pode ter reduzido a resistência do grânulo ao inchamento. Esse está relacionado à menor viscosidade de pasta desse amido.

A solubilidade do amido de mandioca foi maior que a do amido de cará-do-ar, a partir de 65 °C e está normalmente associada ao maior grau de inchamento (Figura 9). No caso do cará-do-ar, dependendo do tratamento, o ultrassom causou tanto o aumento, quanto a redução da solubilidade. Na maioria dos tratamentos o ultrassom reduziu a solubilidade do amido. A solubilidade está relacionada à lixiviação de moléculas para o meio (TESTER; MORRISON, 1990) e sua redução pode estar associada à diminuição da porosidade do amido ou canais da estrutura do grânulo. Gomes et al. (2005) avaliaram o tratamento térmico em amido de mandioca fermentado e disseram que a redução da solubilidade está relacionada ao fortalecimento das interações entre as moléculas de amilose e amilopectina, formando uma estrutura mais estável e reduzindo o lixiviamento dessas moléculas.

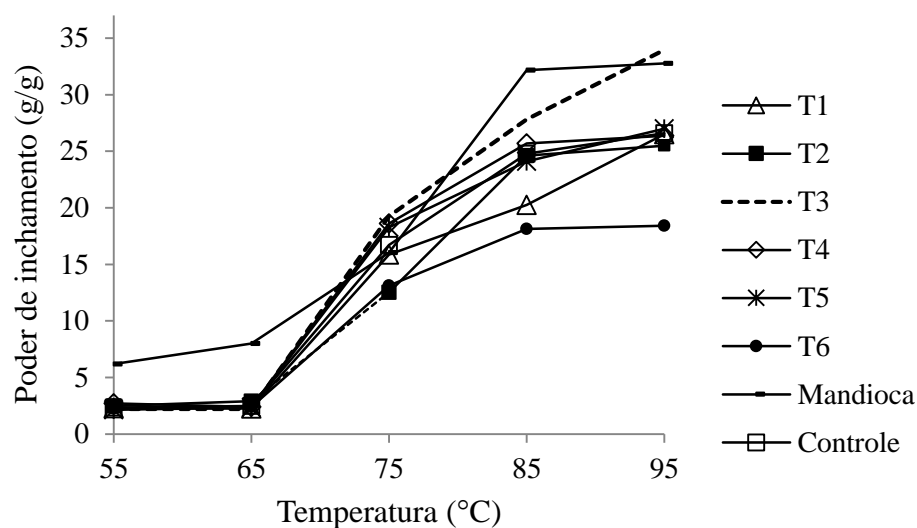


Figura 8 – Poder de inchamento dos amidos controle e tratados com ultrassom durante a extração T1 (12% amplitude e 3 minutos); T2 (12% amplitude e 9 minutos); T3 (68% amplitude e 3 minutos); T4 (68% amplitude e 9 minutos); T5 – ponto central (40% amplitude e 6 minutos); T6 (70% amplitude e 15 minutos); Mandioca (polvilho doce).

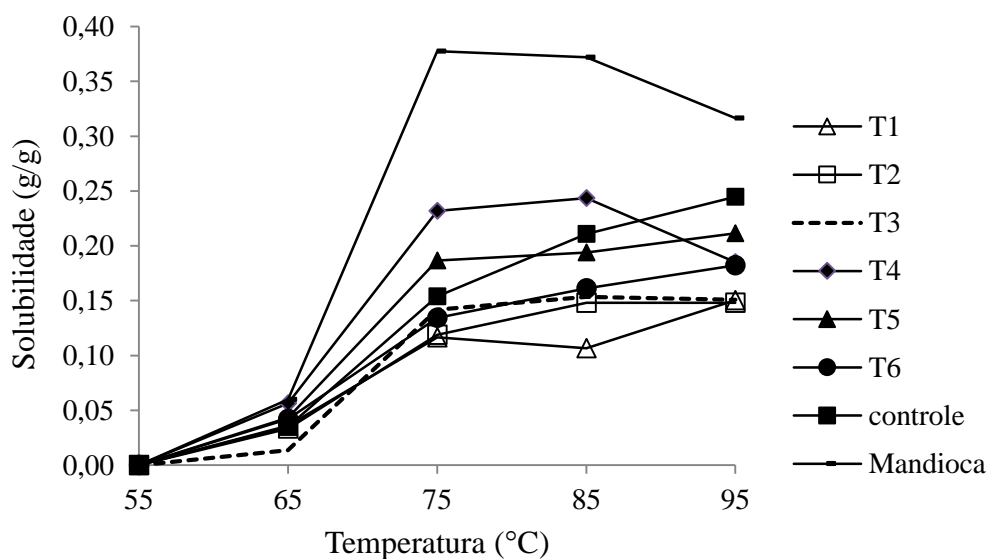


Figura 9 – Solubilidade dos amidos controle e tratados com ultrassom durante a extração T1 (12% amplitude e 3 minutos); T2 (12% amplitude e 9 minutos); T3 (68% amplitude e 3 minutos); T4 (68% amplitude e 9 minutos); T5 – ponto central (40% amplitude e 6 minutos); T6 (70% amplitude e 15 minutos); Mandioca (polvilho doce).

3.6 Claridade de Pasta

Os resultados de claridade de pasta estão apresentados na Tabela 4. A claridade de pasta de amidos é uma das propriedades funcionais mais importantes para indústria de alimentos (AMINI et al., 2015), especialmente para produtos como recheios de frutas. Os valores de claridade de pasta do amido de cará-do-ar estão entre os encontrados para trigo (12%) e batata (70%) pelo estudo de Sujika & Jamroz (2013).

A claridade de pasta dos amidos sonicados aumenta ou reduz de acordo com o efeito do rompimento dos grânulos inchados, durante o processo de aquecimento da análise (CHUNG et al., 2002). Quanto maior o rompimento das cadeias, maior é a tendência a retrogradação e menor a claridade de pasta.

A claridade de pasta dos amidos tratados com ultrassom não diferiu do amido controle, exceto o tratamento T6. O tratamento T6 apresentou menor claridade de pasta se comparado aos demais tratamentos e ao amido controle, o que pode estar relacionado à sua maior tendência a retrogradação. A maior intensidade ultrassônica pode ter promovido o rompimento parcial de ligações glicosídicas no grânulo. Assim, durante o aquecimento para formação de pasta, a ruptura dos grânulos foi maior para esse tratamento.

Tabela 4 – Claridade de pasta dos amidos controle e extraídos com uso de ultrassom

Tratamentos	Claridade de pasta
T1	33,17 ± 3,17 ^c
T2	29,8 ± 1,03 ^{bc}
T3	33,7 ± 0,72 ^c
T4	33,13 ± 3,25 ^c
T5	27,63 ± 2,03 ^b
T6	18,76 ± 0,73 ^a
Controle	31,36 ± 1,24 ^{bc}

Médias seguidas pela mesma letra na coluna não se diferem estatisticamente pelo Teste Tukey ($p > 0,05$).

T1 (12% amplitude e 3 minutos); T2 (12% amplitude e 9 minutos); T3 (68% amplitude e 3 minutos); T4 (68% amplitude e 9 minutos); T5 – ponto central (40% amplitude e 6 minutos); T6 (70% amplitude e 15 minutos); controle (sem ultrassom).

3.7 Viscosidade de Pasta (RVA)

Os resultados de viscosidade de pasta estão apresentados na Tabela 5, Figura 10 e 11. O amido de cará-do-ar apresentou alta viscosidade (entre 6000 a 8000 cP), podendo ser uma alternativa para o desenvolvimento de produtos que requerem essa característica.

As pastas de amido de cará-do-ar são aparentemente semelhantes às de amidos de milho e de outros cereais e contrárias às de fécula de mandioca e de batata, pois apresentaram pastas opacas e formação de géis durante o resfriamento (Figura 10). No entanto, se comparado a amidos comuns de cereais, o amido de cará-do-ar possui menor tendência a retrogradação. Na maioria dos casos em amidos de cereais a viscosidade de retrogradação é maior do que a viscosidade máxima no ciclo de aquecimento. No entanto, a viscosidade de retrogradação do amido de cará-do-ar foi cerca de 50% menor que a viscosidade máxima. Esta propriedade pode ser aproveitada na aplicação de determinados produtos que requerem baixos graus de sinéreses.

O amido de cará-do-ar apresentou maior viscosidade máxima e maior temperatura inicial de gelatinização que o amido de mandioca, o que indica maior termoresistência e maior poder espessante desse amido em relação ao amido de mandioca, um dos amidos mais utilizados pela indústria de alimentos. Isso acontece por que o perfil de empastamento depende do tipo de amido (fonte botânica, amido natural ou modificado), do pH da suspensão aquosa e da programação de aquecimento (WHISTLER; BEMILLER, 1997).

Alguns amidos submetidos ao ultrassom durante a extração (T1, T3 e T5) apresentaram maior viscosidade máxima. Pinto *et al.*, (2015) também observaram aumento da viscosidade de pasta e atribuíram ao possível enfraquecimento das interação entre cadeias de amilose e amilopectina, causada pela cavitação. Já a viscosidade máxima de T2 não diferiu do controle.

No entanto, a maior intensidade do ultrassom (T6) reduziu a viscosidade de pasta, o *breakdown* e aumentou a tendência à retrogradação (*setback*) e a viscosidade final. Lin, *et al.*

(2012) acreditam que a viscosidade de todos os amidos dependem da amilose, bem como do atrito entre grânulos inchados e do teor de amilopectina. Hu *et al.* (2015) também verificaram redução da viscosidade de pasta em amido de milho sonificado e disseram que o ultrassom pode romper a estrutura macromolecular do amido, o que reduz a resistência das pastas do amido. Huang, Li & Fu (2007), ao observarem uma diminuição da viscosidade de pasta do amido de milho sonificado, atribuíram à clivagem parcial de ligações glicosídicas e disseram que a rede de polímero parcialmente degradada, não é resistente ao cisalhamento e não pode manter a integridade dos grânulos durante o aquecimento.

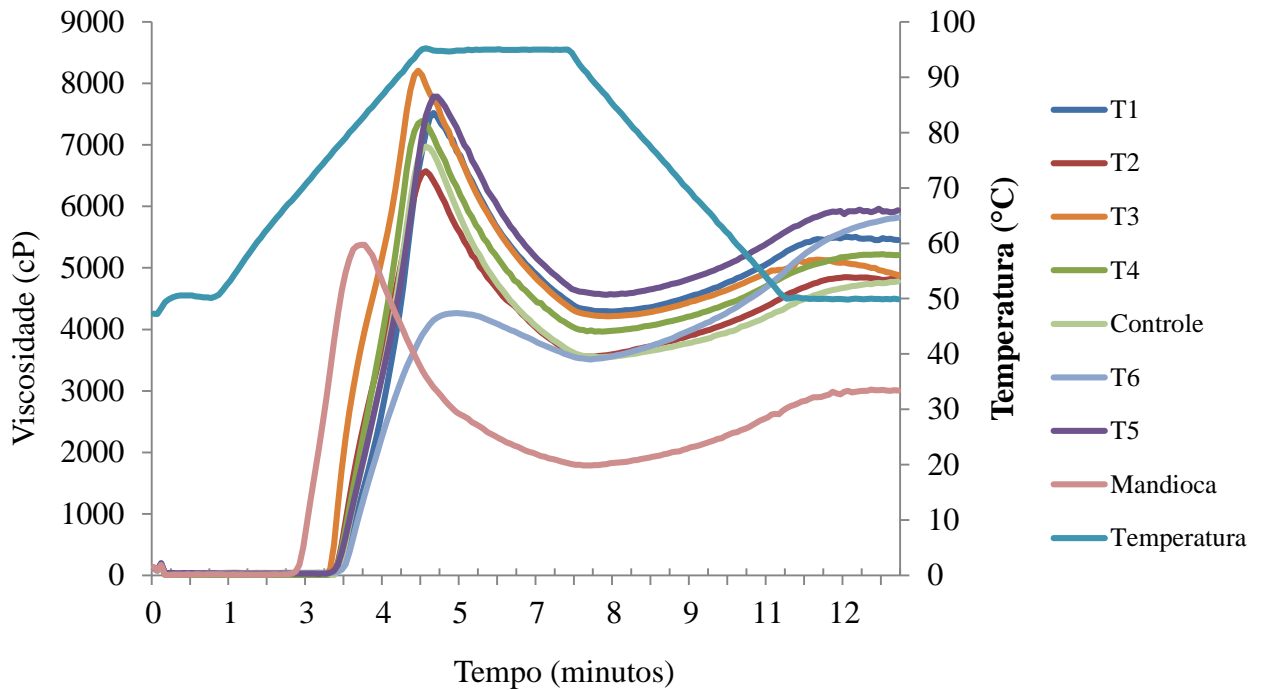


Figura 10- Viscosidade aparente dos amidos controle e tratados com ultrassom durante a extração. T1 (12% amplitude e 3 minutos); T2 (12% amplitude e 9 minutos); T3 (68% amplitude e 3 minutos); T4 (68% amplitude e 9 minutos); T5 – ponto central (40% amplitude e 6 minutos); T6 (70% amplitude e 15 minutos); Mandioca (polvilho doce).



Figura 11 – Pasta do amido de cará-do-ar após análise de viscosidade de pasta.

Tabela 5 - Viscosidade aparente dos amidos controle e tratados com ultrassom durante a extração

Tratamentos	Temp. Inicial de Pasta (°C)	Visc. Máxima	Visc. Mínima	Breakdown	Setback	Visc. Final
T1	78,27 ± 0,03 ^b	7519 ± 82,73 ^d	4459 ± 86,26 ^{cd}	3060 ± 3,530 ^b	996 ± 14,14 ^{bc}	5455 ± 72,12 ^b
T2	78,40 ± 0,00 ^b	6573 ± 66,46 ^b	3732 ± 151,3 ^a	2841 ± 84,85 ^b	1056 ± 98,99 ^{bc}	4788 ± 52,32 ^a
T3	77,62 ± 0,03 ^a	8205 ± 140,0 ^e	4522 ± 78,48 ^{cd}	3682 ± 218,5 ^c	364 ± 26,16 ^a	4887 ± 104,6 ^a
T4	77,62 ± 0,03 ^a	7389 ± 78,48 ^{cd}	4155 ± 44,54 ^{bc}	3234 ± 21,21 ^b	1052 ± 2,82 ^{bc}	5207 ± 41,71 ^b
T5	79,42 ± 0,52 ^c	7805 ± 315,8 ^{de}	4807 ± 187,9 ^d	2998 ± 148,6 ^b	1128 ± 109,7 ^c	5935 ± 143,5 ^c
T6	80,87 ± 0,03 ^d	4908 ± 12,02 ^a	3631 ± 24,04 ^a	637 ± 36,06 ^a	2185 ± 37,47 ^d	5816 ± 13,43 ^c
Controle	79,22 ± 0,03 ^c	6970 ± 28,99 ^{bc}	3931 ± 68,58 ^{ab}	3039 ± 97,58 ^b	849 ± 79,90 ^b	4781 ± 11,31 ^a
Mandioca	67,80	5375	1786,5	3588,5	1181,5	3007

Médias seguidas pela mesma letra na coluna não se diferem estatisticamente pelo Teste Tukey ($p > 0,05$). T1 (12% amplitude e 3 minutos); T2 (12% amplitude e 9 minutos); T3 (68% amplitude e 3 minutos); T4 (68% amplitude e 9 minutos); T5 (40% amplitude e 6 minutos); T6 (70% amplitude e 15 minutos); controle (sem ultrassom); mandioca (polvilho doce).

3.8 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As propriedades térmicas do amido controle e amidos tratados com ultrassom estão apresentadas na tabela 6. Os valores encontrados para o cará-do-ar alcançaram entre 15 e 18 J.g⁻¹ aproximadamente. Segundo Franco *et al.* (2002), as mudanças de entalpia observadas em uma endoterma obtida por DSC geralmente são relacionadas à transição do tipo ordem/desordem dos cristais presentes. A entalpia específica de gelatinização para amidos nativos é de cerca de 15 J.g⁻¹, sendo mais elevadas para amidos de tuberosas. Para amidos de milho, arroz e trigo foram reportados valores de 7,5, 8,8 e 8,1 J.g⁻¹, respectivamente. Já para tuberosas como mandioca e batata, 17 e 11 J.g⁻¹, respectivamente.

A redução da entalpia de gelatinização pode ser devido a quebra de duplas hélices das regiões cristalinas causada pelo ultrassom, o que fora observado e relatado pelo trabalho de Park & Han (2016). Apesar de não haver diferença significativa entre os valores de entalpia do presente estudo, o gráfico da figura 12 mostra que a entalpia tende a reduzir com aumento do tempo e amplitude do ultrassom.

Foi observado que a temperatura inicial de gelatinização aumentou com aumento da intensidade do ultrassom, nos tratamentos T3 e T6. Park & Han (2016) observaram comportamento semelhante e disseram que poderia ser devido à fusão dos cristais mais fracos, influenciados pelo ultrassom, restando apenas cristais mais fortes com cadeias longas de amilopectina. Outros autores como Huang, Li & Fu (2007), atribuíram o aumento da temperatura inicial de gelatinização à hidrólise das lamelas amorfas, que desestabilizam as lamelas cristalinas, por meio do aumento da hidratação e inchamento dos cristais.

A diferença entre 'T_f' e 'T₀' indica o grau de heterogeneidade dos cristais (PARK; HAN, 2016). No presente estudo houve redução dessa diferença quando utilizado a maior intensidade do ultrassom na extração, o que reforça a hipótese da quebra dos cristais mais fracos nesse tratamento.

Tabela 6 – Propriedades térmicas dos amidos controle e tratados com ultrassom durante a extração

Tratamentos	ΔH (J/g)	T ₀ (°C)	T _p (°C)	T _{f-0} (°C)	T _f (°C)
T1	17,12 ± 1,03 ^a	69,02 ± 0,190 ^a	75,13 ± 0,13 ^b	18,95 ^{ab}	87,97 ± 1,39 ^a
T2	16,80 ± 0,46 ^a	69,33 ± 0,007 ^a	73,89 ± 0,02 ^{ab}	22,30 ^{ab}	91,64 ± 2,50 ^a
T3	15,77 ± 1,16 ^a	71,62 ± 0,100 ^b	74,95 ± 0,00 ^{ab}	22,81 ^{ab}	94,44 ± 0,74 ^a
T4	16,57 ± 0,91 ^a	68,67 ± 0,020 ^a	73,29 ± 0,09 ^a	18,44 ^{ab}	87,11 ± 3,24 ^a
T5	17,51 ± 0,60 ^a	69,89 ± 0,840 ^a	74,87 ± 0,67 ^{ab}	25,63 ^{ab}	95,53 ± 4,71 ^a
T6	15,59 ± 2,90 ^a	71,80 ± 0,180 ^b	75,17 ± 0,14 ^b	14,38 ^a	86,18 ± 3,64 ^a
Controle	18,19 ± 1,11 ^a	69,94 ± 0,700 ^a	74,77 ± 0,98 ^{ab}	27,01 ^b	96,95 ± 4,14 ^a

ΔH - Entalpia; (T₀, temperatura inicial-onset, T_p, temperatura de pico e T_f, temperatura final).

Médias seguidas pela mesma letra na coluna não se diferem estatisticamente pelo Teste Tukey (p>0,05).

T1 (12% amplitude e 3 minutos); T2 (12% amplitude e 9 minutos); T3 (68% amplitude e 3 minutos); T4 (68% amplitude e 9 minutos); T5 (40% amplitude e 6 minutos); T6 (70% amplitude e 15 minutos); controle (sem ultrassom).

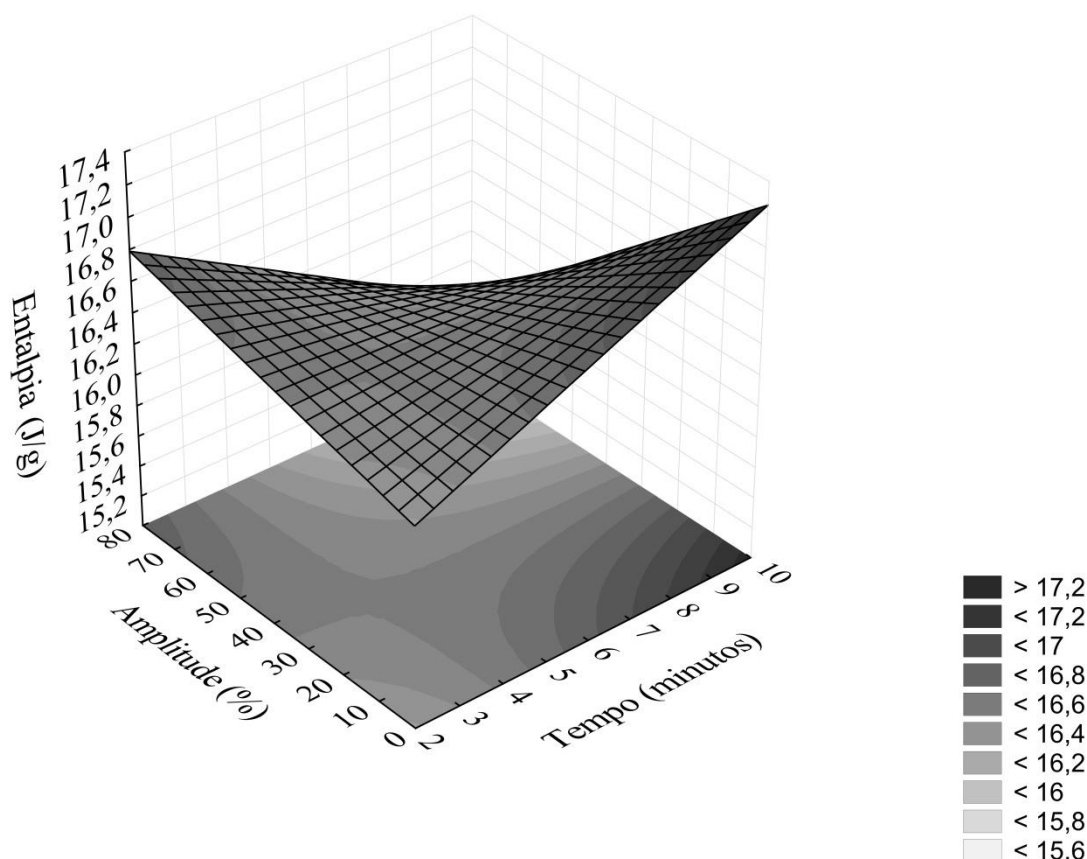


Figura 12 – Efeito do tempo e amplitude do ultrassom sobre a entalpia de gelatinização dos amidos de cará-do-ar.

3.9 Densidade Absoluta

Na Tabela 7 estão apresentados os valores de densidade absoluta. Os resultados estão de acordo com os valores esperados para os amidos em geral, que segundo Jane (2009) é em torno de 1,5 g/cm³. A densidade é um fator importante na escolha da variedade a ser processada para extração do amido, uma vez que quanto maior a densidade do amido menor será o tempo de decantação ou centrifugação (NUNES; SANTOS; CRUZ, 2009).

Não houve diferença significativa entre os valores de densidade absoluta, entretanto, o gráfico da Figura 13 mostra a tendência do efeito significativo ($p < 0,05$) do tempo e da amplitude sobre a densidade absoluta do amido. O aumento do tempo e da amplitude induz ao aumento da densidade. Os amidos com maior densidade provavelmente possuem maior compactação da massa (RAINHA et al, 2006), ou seja, interações mais fortes entre as cadeias de amilose e amilopectina.

Tabela 7 – Densidade absoluta dos amidos controle e tratados com ultrassom durante a extração

Tratamentos	Densidade absoluta (g/cm ³)
T1	1,4885 ± 0,0060 ^a
T2	1,5029 ± 0,0003 ^a
T3	1,5315 ± 0,0300 ^a
T4	1,4998 ± 0,0000 ^a
T5	1,5010 ± 0,0020 ^a
T6	1,4954 ± 0,0010 ^a
Controle	1,4917 ± 0,0009 ^a

Médias seguidas pela mesma letra na coluna não se diferem estatisticamente pelo Teste Tukey (p>0,05). T1 (12% amplitude e 3 minutos); T2 (12% amplitude e 9 minutos); T3 (68% amplitude e 3 minutos); T4 (68% amplitude e 9 minutos); T5 (40% amplitude e 6 minutos); T6 (70% amplitude e 15 minutos); controle (sem ultrassom).

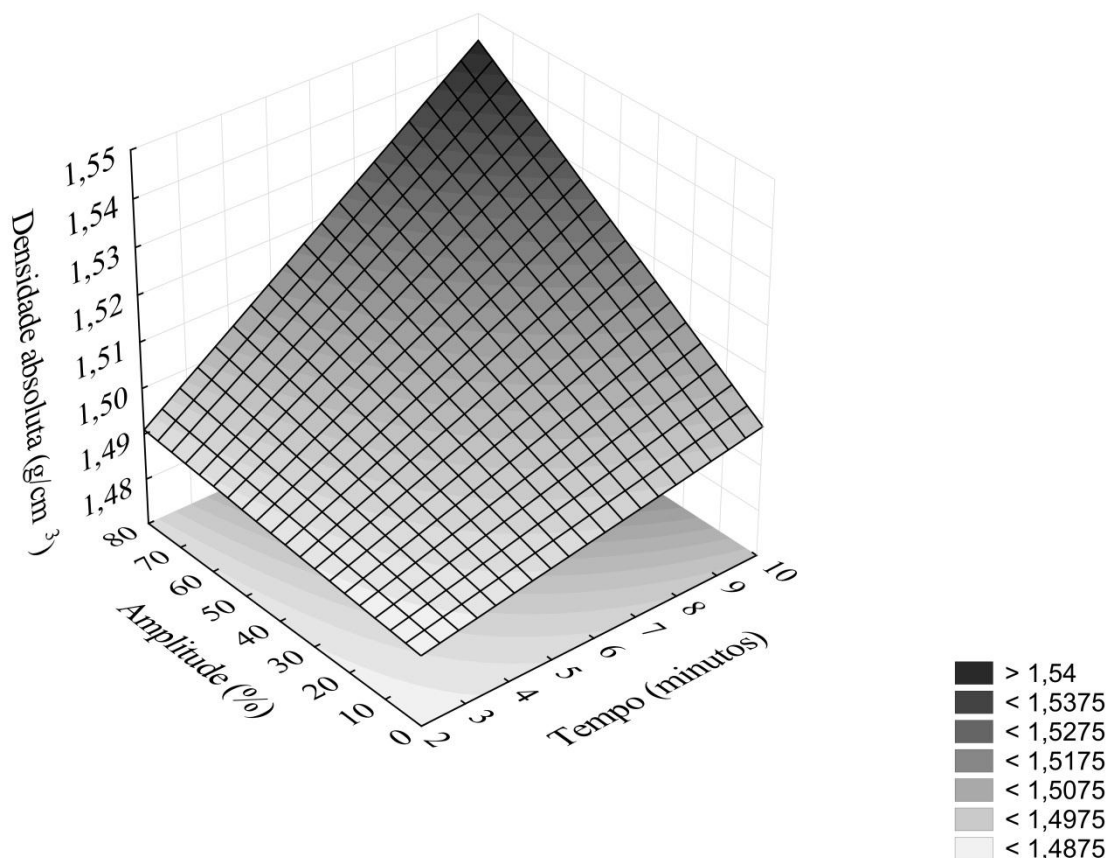


Figura 13 – Efeito do tempo e amplitude do ultrassom sobre a densidade absoluta dos amidos de cará-do-ar.

4 CONCLUSÕES

O presente estudo avaliou a utilização do ultrassom para facilitar a extração de amido de cará-do-ar e os impactos dessa aplicação sobre as características desse amido. A maior intensidade ultrassônica aumentou o rendimento do amido, no entanto, aumentou também o teor de cinzas e sua tonalidade amarela.

O ultrassom provocou danos na superfície dos grânulos e, provavelmente alterou parcialmente as regiões cristalinas. Essas alterações possibilitaram maior poder de inchamento e consequentemente maior viscosidade de pasta na maioria dos tratamentos avaliados.

O amido tratado com condições mais intensas apresentou aumento na temperatura inicial de formação de pasta e reduziu consideravelmente a viscosidade de pasta, o que deve estar relacionado com a quebra da região cristalina. Além disso, houve redução no poder de inchamento e na claridade de pasta, uma vez que apresentou também maior tendência à retrogradação. Portanto, o ultrassom, dependendo da intensidade avaliada, pode promover modificações significativas nas características físico-químicas do amido de cará-do-ar.

Dessa forma, para alcançar melhores resultados de rendimento com menores alterações nas propriedades físico-químicas, novos estudos devem ser realizados, ajustando a metodologia de extração do amido de cará-do-ar e testando outros níveis de tempo e amplitude do ultrassom.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALVES, L. L. et al. O ultrassom no amaciamento de carnes. **Ciência Rural**, v.43, n.8, p.1522-1528, 2013.
- AMINI A. M. et al. Morphological, physicochemical, and viscoelastic properties of sonicated corn starch. **Carbohydrate Polymers**, v.122, p.282–292, 2015.
- AOAC. **Official methods of analysis of the Association Analytical Chemists**. 18. ed. Gaithersburg, Maryland, 2005.
- AOCS. American Oil Chemists' Society. **Official Method Am 5-04, rapid determination of oil/fat utilizing high temperature solvent extraction**. Urbana: 'Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society, 2005.
- BILIADERIS, C. G. Physical characteristics, enzymatic digestibility, and structure of chemically modified smooth pea and waxy maize starches. **Jornal of Agricultural and food Chemistry**, v.30, p.925-930, 1982.
- BRASIL. Agência nacional de vigilância sanitária. Resolução **RDC n° 360, de 23 de dezembro de 2003**. Aprova regulamento técnico sobre rotulagem nutricional de alimentos embalados. D.O.U. – Diário oficial da União; Poder executivo, de 26 de dezembro de 2003.
- CANEVAROLO JUNIOR, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2004. p. 17-361.
- CASTRO, A.P. et al. Etnobotânica das variedades locais do cará (*Dioscorea* spp.) cultivados em comunidades no município de Caapiranga, estado do Amazonas. **Acta Botanica Brasilica**, v.26, n.3, p.658-667, 2012.
- CRAIG, S.A.S. et al. Starch Paste Clarity. **Cereal Chemistry**, v.66, n.3, p.173-182, 1989.
- CHUNG, K. M. et al. Physicochemical properties of sonicated mung bean, potato and rice starches. **Cereal Chemistry**, v.79, p.631-633, 2002.
- CHU, E. P.; RIBEIRO, R.C.L.F. Native and exotic species of *Dioscorea* used as food in Brazil. **Economic Botany**, v.45, n.4, p. 467-479, 1991.
- FRANCO, C.M.L.; DAIUTO, E.R.; DEMIATE, I.M.; CARVALHO, L.J.C.B.; LEONEL, M.; CEREDA, M.P.; VILPOUX, O.F.; SARMENTO, S.B.S. (2002). Culturas de Tuberosas amiláceas latino americanas Propriedades gerais do amido. Fundação Cargill, Campinas.
- FRANCO, C. M. L. et al. Structural and functional characteristics of selected soft wheat starches. **Cereal Chemistry**, v.79, p.243-248, 2002.
- FU, Y. C. et al. The influence of mucin and cellulose on the yield of yam starch. **Journal of the Agricultural Association of China**, v.3, p.216–227, 2002.
- FU, Y.; HUNG, C.; HUANG, P. Minimal processing of mucilage from the pulp of yam (*Dioscorea pseudojaponica* Yamamoto) using bubble separation and ultraviolet irradiation. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v.26, p.214–219, 2014.
- GERNAT, C., RADOSTA, S., & DAMASCHUN, G. Supramolecular structure of legume starches revealed by X-ray scattering. **Starch/Stärke**, v.28, p.175–178, 1990.
- GOMES, A. M. M.; SILVA, C. E. M.; RICARDO, N. M. P. S. Effects of annealing on the physicochemical properties of fermented cassava starch (polvilho azedo). **Carbohydrate Polymers**, v.60, n.1, p.1-6, 2005.
- HAAJ, S. B. et al. Starch nanoparticles formation via high power ultrasonication. **Carbohydrate Polymers**, v.92, n.2, p.1625–1632, 2013.
- HASHIM, D.B. The effect of low levels of antioxidants on the swelling and solubility of cassava starch. **Starch/Stärke**, v.44, n.3, p.471-475, 1992.
- HUANG, Q.; LI, L.; FU, X. Ultrasound effects on the structure and chemical reactivity of cornstarch granules. **Starch/Stärke**, v.59, p.371–378, 2007.

HU, A. et al. Ultrasonically aided enzymatical effects on the properties and structure of mung bean starch. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v.20, p.146–151, 2013.

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.

IZIDORO, D. R. Physical and chemical properties of ultrasonically, spray-dried green banana (*Musa cavendish*) starch. **Journal of Food Engineering**, v.104, p.639–648, 2011.

JANE, J. Structural features of starch granules. In: BEMILLER, J.; WHISTLER, R. **Starch: Chemistry and Technology**. Burlington: Elsevier, 2009. Cap.6, p.193-227.

JAMBRAK, A. R. et al. Ultrasound effect on physical properties of corn starch. **Carbohydrate Polymers**, v.79, n.1, p.91–100, 2010.

JIANG, Q. et al. Characterizations of starches isolated from five different *Dioscorea L.* species. **Food Hydrocolloids**, v.29, n.1, p.35-41, 2012.

LAKE, E.C. et al. Ecological host-range of *Lilioceris cheni* (Coleoptera: Chrysomelidae), a biological control agent of *Dioscorea bulbifera*. **Biological Control**, v.85, p.8–24, 2015.

LIN, J. H. et al. Influence of molecular structural characteristics on pasting and thermal properties of acid-methanol-treated rice starches. **Food Hydrocolloids**, v.26, n.2, p.441-447, 2012.

MANCHUN, S. et al. Effect of ultrasonic treatment on physical properties of tapioca starch **Advanced Materials Research**, v.506, p.294-297, 2012.

MASON, T. J. 1990. A general introduction to sonochemistry. In: MASON, T. J., (Ed.), **Sonochemistry: The Uses of Ultrasound in Chemistry**, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, p. 1–8.

MAJZOBI, M.; HEDAYATI, S.; FARAHNAKY, A. Functional properties of microporous wheat starch produced by α -amylase and sonication. **Food Bioscience**, v.11, p.79–84, 2015.

NUNES, L.B.; SANTOS, W. de J.; CRUZ, R. S. Rendimento de extração e caracterização química e funcional de féculas de mandioca da região do semi-árido baiano. **Alimentos e Nutrição - Brazilian Journal of Food and Nutrition**, v.20, n.1, p.129-134, 2009.

OTEGBAYO, B.; OGUNIYAN, D.; AKINWUMI, O. Physicochemical and functional characterization of yam starch for potential industrial applications. **Starch**, v.66, n.3-4, p.235–250, 2014.

PARK et al. Rapid isolation of sorghum and other cereal starches using sonication. **Cereal Chemistry**, v.83, n.6, p.611–616, 2006.

PARK, D.; HAN, J. Quality controlling of brown rice by ultrasound treatment and its effect on isolated starch. **Carbohydrate Polymers**, v.137, p.30–38, 2016.

PINTO, V.Z. et al. Effects of single and dual physical modifications on pinhão starch. **Food Chemistry**, v.187, p.98-105, 2015.

RAINA, C. S. et al. Some characteristics of acetylated, cross-linked and dual modified Indian rice starches. **European Food Research and Technology**, v.223, p.561–570, 2006.

SILVA et al. Particle sizing measurements in pharmaceutical applications: Comparison of in-process methods versus off-line methods. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, n.85, p.1006–1018, 2013.

SUJKA, M; JAMROZ, J. Ultrasound-treated starch: SEM and TEM imaging, and functional behavior. **Food Hydrocolloids**, v.31, p.413-419, 2013.

SUSLICK, K.S., 1988. **Ultrasound: its chemical, physical, and biological effects**. In: SUSLICK, K.S., (Ed.), **Ultrasound**, VCH Press, New York.

TESTER, R. F.; MORRISON, W. R. Swelling and gelatinization of cereal starches. I. Effects of amylopectin, amylose, and lipids. **Cereal Chemistry**, v.67, n.6, p.551- 557, 1990.

TSAI, M.L.; LI, C.F.; LII, C.Y. Effects of granular structures on the pasting behaviors of starches. **Cereal Chemistry**, v.74, n.6, p.750-757, 1997.

WANG, L.; WANG, Y. Rice starch isolation by neutral protease and high-intensity ultrasound. **Journal of Cereal Science**, v.39, p.291–296, 2004.

WHISTLER, R. L.; BEMILLER, J. N. **Starch: Carbohydrate chemistry for food scientists**. Saint Paul: AACC, Eagan Press, 1997. p. 117-151.

ZHANG, Z. et al. Sonication Enhanced Cornstarch Separation. **Starch**, v.57, p.240–245, 2005.

ZHANG, L. et al. Ultrasound effects on the acetylation of *Dioscorea* starch isolated from *Dioscorea zingiberensis* C.H. Wright. **Chemical Engineering and Processing**, v.54, p.29– 36, 2012.

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.

ZOBEL, H. F. Molecules to granules – a comprehensive starch review. **Starch**, v. 40, p. 44–50, 1988.

ANEXOS

1. Quadros de Anova correspondente ao planejamento Box benker

1.1 Rendimento

Factor	ANOVA; Var.:Rendimento (%); R-sqr=,82667; Adj:,48002 (Resultado box benker 19-11-2015) 2**(2-0) design; MS Pure Error=,0816333 DV: Rendimento (%)				
	SS	df	MS	F	p
Curvatura.	0,075540	1	0,075540	0,925357	0,437574
(1)Tempo (min)	0,208392	1	0,208392	2,552784	0,251195
(2)Amplitude (%)	0,054522	1	0,054522	0,667892	0,499656
Interação (1 e 2)	0,440232	1	0,440232	5,392800	0,145912
Pure Error	0,163267	2	0,081633		
Total SS	0,941953	6			

1.2 Teor de cinzas

2. 3. Factor	ANOVA; Var.:Cinzas; R-sqr=,8871; Adj:,66129 (DADOS DO LABORATÓRIO 19-11-2015.sta) 2**(2-0) design; MS Pure Error=,0001 DV: Cinzas				
	SS	df	MS	F	p
Curvatura.	0,001296	1	0,001296	12,96429	0,069222
(1)Tempo (min)	0,000025	1	0,000025	0,25000	1,000000
(2)Amplitude (%)	0,000225	1	0,000225	2,25000	0,272393
Interação (1 e 2)	0,000025	1	0,000025	0,25000	0,666667
Pure Error	0,000200	2	0,000100		
Total SS	0,001771	6			

3.1 Tamanho de partículas

Factor	ANOVA; Var.:Tamanho de partícula (D50); R-sqr=,6916; Adj:,07481 (DADOS DO LABORATÓRIO 19-11-2015.sta) 2**(2-0) design; MS Pure Error=2,760033 DV: Tamanho de partícula (D50)				
	SS	df	MS	F	p
Curvatura.	7,33963	1	7,339630	2,659254	0,244522
(1)Tempo (min)	4,06023	1	4,060225	1,471078	0,348993
(2)Amplitude (%)	0,26523	1	0,265225	0,096095	0,785886
Interação (1 e 2)	0,71402	1	0,714025	0,258702	0,661569
Pure Error	5,52007	2	2,760033		
Total SS	17,89917	6			

3.2 Entalpia de gelatinização

Factor	ANOVA; Var.:AH (J/g); R-sqr=,98901; Adj:,96703 (Resultado box benker 19-11-2015) 2**(2-0) design; MS Pure Error=,0036333 DV: AH (J/g)				
	SS	df	MS	F	p
Curvatura.	0,131219	1	0,131219	36,11533	0,026590
(1) Tempo (min)	0,010000	1	0,010000	2,75229	0,238981
(2) Amplitude (%)	0,176400	1	0,176400	48,55046	0,019982
Interação (1 e 2)	0,336400	1	0,336400	92,58716	0,010629
Pure Error	0,007267	2	0,003633		
Total SS	0,661286	6			

3.3 Densidade absoluta

Factor	ANOVA; Var.:Densidade absoluta (g/cm3); R-sqr=,98308; Adj:,94925 (DADOS DO LABORATÓRIO 19-11-2015.sta) 2**(2-0) design; MS Pure Error=,0000093 DV: Densidade absoluta (g/cm3)				
	SS	df	MS	F	p
Curvatura.	0,000022	1	0,000022	2,33312	0,266216
(1) Tempo (min)	0,000623	1	0,000623	66,91177	0,014618
(2) Amplitude (%)	0,000326	1	0,000326	35,01997	0,027387
Interação (1 e 2)	0,000111	1	0,000111	11,96372	0,074380
Pure Error	0,000019	2	0,000009		
Total SS	0,001100	6			