ESTUDOS DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS, ESTRUTURAL E DE PASTA DE AMIDO DE MILHO CEROSO MODIFICADO POR ULTRASSOM.

Amanda Souza (BIC-Fundação Araucária/UEPG), Vivian Ito (Co-orientadora), Luiz Gustavo Lacerda (Orientador), e-mail: luizgustavo75@gmail.com

Universidade Estadual de Ponta Grossa/Departamento Engenharia de Alimentos.

Área: Ciência e Tecnologia de Alimentos; Subárea do conhecimento: Ciência dos Alimentos.

Palavras-Chave: Amido ceroso, análise térmica, modificação física.

Resumo

O amido é o principal carboidrato na alimentação humana, suas fontes mais comuns são o milho, a batata, o trigo, a mandioca e o arroz. Dentre as variedades inclui-se o milho ceroso, cujo amido possui características diferenciadas devido ao seu alto teor de amilopectina, das quais influenciam na capacidade de absorção e liberação de água, viscosidade e textura. Nesse estudo visou-se avaliar efeitos da modificação por ultrassom nos grânulos amido de milho ceroso com diferentes amplitudes. Os resultados obtidos através da análise de TG/DTG mostram uma diminuição na sua estabilidade térmica após a modificação. A partir das curvas RVA visualizou-se que amostras modificadas mostraram perfil de viscosidade similar à amostra nativa, e referente ao DR-X pode-se dizer que quanto maior foi o tempo aplicado por ultrassom, maior foi o grau de cristalinidade em relação ao amido nativo. Através das microimagens dos grânulos, observou-se que a modificação física não causou alteração no seu diâmetro médio, por meio dessa análise também foi avaliado informações sobre os tipos e extensão dos danos da superfície dos grânulos de amido nativo e modificado por ultrassom.

Introdução

Cerca de mil produtos acabados são originados da industrialização de amidos, destinados a diversas utilizações industriais nas áreas agroalimentar, papeleira, química, entre outras. O amido é o principal carboidrato na alimentação humana, sendo assim a indústria de alimentos utiliza os amidos como ingredientes básicos dos produtos ou aditivos para melhorar a fabricação, a apresentação e a conservação dos produtos (AMIDOS, 2016). As fontes mais comuns de amido alimentício são o milho, a batata, o trigo, a mandioca e o arroz. Dentre as variedades inclui-se o milho ceroso, cujo amido possui características diferenciadas, tornando-o ideal para determinadas aplicações envolvendo grandes variações de temperatura pelo fato de praticamente não possuir amilose. (PARKER; RING et al. 2001).

Nos últimos anos, o ultrassom tem sido investigado tanto para aperfeiçoar processos de modificações químicas e enzimáticas, quanto para promover modificações físicas em amido, por meio do fenômeno de cavitação acústica, onde os gradientes de pressão gerados no sistema e a velocidade da camada de líquido favorecem a implosão das bolhas de cavitação as quais se chocam com os grânulos de amido alterando suas características (JIANG et al. 2012; JAMBRAK et al. 2010).

Deste modo o presente projeto teve como objetivo principal caracterizar os efeitos das modificações por ultrassom nas propriedades térmicas, estrutural e de pasta nos grânulos de amido de milho ceroso.

Materiais e Métodos

Materiais

O amido de milho ceroso, aplicado na pesquisa, foi comprado no comércio chamado Max Titanium, fabricado por SUPLEY Laboratório de Alimentos e Suplementos Nutricionais Ltda.

Métodos

A modificação física por ultrassom foi realizada no equipamento *Vibra Cell* (SONICS), modelo CV 334, com frequência 40 kHz e potência de 81 W. O processo seguiu a metodologia de Jambrak et al. (2010) sem pulsos, mantendo a temperatura constante com banho de gelo, em diferentes amplitudes de vibração (50 e 70%) ao longo de diferentes durações (15 e 35 min), e um ponto central com 60% por 25 min.

Curvas TG foram obtidas através do equipamento modelo DTG-60 (*Shimadzu*, Japão). As amostras foram aquecidas de 30°C até 600°C, utilizando cadinhos de alumina abertos, com amostras de massa 4-5mg sob fluxo de ar sintético de 100 mL min^{-1} e taxa de aquecimento de 10°C min^{-1}.

As propriedades da pasta do amido de milho ceroso foram determinadas por um viscosímetro, modelo RVA (*Newport Scientific*, Austrália). Foi realizado aquecimento controlado com os seguintes parâmetros: temperatura mantida a 50ºC por 2 min, aquecimento até 95ºC a uma razão de aquecimento de 6º C min^{-1}, temperatura mantida a 95ºC durante 5 min, seguido de arrefecimento até 50ºC a 6ºC min^{-1} e, finalmente, mantendo-se a temperatura a 50ºC por 2 min.

Difratogramas para avaliação do padrão de difração e grau de cristalinidade dos grânulos de amido de milho ceroso foram obtidos por um difratômetro de raios X modelo Ultima (*Rigaku*, Japão), utilizando radiação CuK (λ= 1,541 A) e com configurações de 40 kV e 20 mA. A radiação dispersa foi detectada em intervalo angular de 5 a 50° em 2(θ), com velocidade de digitalização de 2º min^{-1} e passo de 0,02°.

Microimagens dos grânulos de amido nativo e modificado foram realizadas no equipamento *Tescan* (VEGA 3 , República Tcheca). Os parâmetros da análise para cada amostra foram: 15 kV de tensão no feixe de elétrons, filamento de tungstênio e detector de elétrons retro-espelhado.

Resultados e Discussão

As curvas TG/DTG para o amido nativo e modificado de milho ceroso foram similares entre as amostras, com o mesmo perfil de decomposição térmica. O amido nativo apresentou estabilidade até 257 ºC, superior a encontrada por Malucelli et al. (2015). A primeira perda de massa, referente ao primeiro degrau registrado na curva TG ocorreu devido à evaporação da água das amostras. Após desidratação, um período de estabilidade pode ser visualizado, seguido de duas perdas de massa atribuído à decomposição do amido e oxidação, até a formação de cinzas. Estas etapas também foram relatadas para amido de inhame por Hornung et al. (2017). O teor de cinzas ao final da análise foi de: (a) 0,32%; (b) 1,59%; (c) 3,18%; (d) 2,39%; (e) 2,30; (f) 2,73%.

As curvas RVA foram obtidas a fim de avaliar as propriedades de pasta do amido de milho ceroso nativo e após o tratamento aplicado. Através das curvas

pode-se visualizar que as que as amostras modificadas mostraram perfil de viscosidade similar à amostra nativa, com pequenas alterações. A amostra modificada a 60% de amplitude de vibração durante 25 min parece ter apresentado maiores mudanças em suas propriedades de pasta.

Os valores encontrados para o amido nativo e milho ceroso foram similares aos relatados por Malucelli et al. (2015). Observou-se um aumento na temperatura de pasta com a modificação do amido. A viscosidade de pico e quebra só apresentaram diferença estatística para a amostra tratada com 60% de amplitude durante 25 minutos em relação à nativa. Tendência a retrogradação, viscosidade final e tempo de pico não foram alterados após o tratamento. A modificação por ultrassom não apresentou grande influência na formação de pasta de amido de milho ceroso, assim como relatado por Zuo et al. (2009).

Com relação ao padrão de difração e grau de cristalinidade, como esperado, os picos difratados pelas amostras em estudo são típicos de amido de cereais, em 15º e 23º, e um dublete a 17 e 18º, caracterizando o padrão de difração do tipo A, sem mudanças deste padrão após US, assim como discutido por Zhu et al. (2012). Os picos a 17 e 18º parecem ter sido ligeiramente alterados com o tratamento, sendo que na amostra (e) submetida a maior tempo e amplitude de vibração, o dublete quase não é perceptível. Isso pode estar associado a uma reorientação ou reorganização das cadeias de amilopectina, que predominam em amido cerosos.

A partir do grau de cristalinidade relativa pode-se perceber que o tempo influenciou diretamente na alteração das cadeias de amilose e amilopectina durante a modificação por irradiação ultrassônica. A cristalinidade relativa apresentou um ligeiro aumento após o tratamento realizado, sendo que o amido exposto ao US em maiores períodos apresentou maior grau de CR, em relação ao nativo. Ao contrário do encontrado na literatura (MANCHUN et al. 2012), em que esta modificação física ocasiona uma ruptura na estrutura cristalina, neste estudo a região amorfa parece ter sido mais afetada.

As microimagens dos grânulos de amido nativo apresentaram superfície lisa, e formato poligonal assim como observado por Malucelli et al. (2015) e Haaj et al. (2013). A modificação promoveu danos severos aos grânulos de amido com rupturas e o surgimento de pequenas cavidades ou depressões em alguns pontos da sua superfície, o que Jambrak et al. (2010) discutem isso ocorreu devido ao colapso das bolhas de cavitação que promovem cisalhamento capaz de romper cadeias de polímeros, danificando os grânulos. Zheng et al. (2013) e Sujka e Jamroz (2013) também observaram a formação de poros e depressões após US em amido de batata doce e amidos de batata, trigo, milho e arroz, respectivamente. A modificação física não causou alterações expressivas no diâmetro médio dos grânulos de amido.

Conclusões

Observaram-se pequenas mudanças nas propriedades do amido de milho ceroso. Desde as curvas termogravimétricas que apresentaram similaridade entre as amostras, quanto a analise de viscosidade, que mostraram perfil similar a amostra nativa, com pequenas alterações. Os picos difratados caracterizaram o padrão de difração do tipo A, sem mudanças deste padrão após o tratamento de ultrassom. A cristalinidade relativa apresentou um ligeiro aumento após o tratamento realizado.

A modificação promoveu danos severos aos grânulos de amido, mas não causou alterações expressivas no diâmetro médio dos grânulos de amido de milho ceroso. Com isso podemos concluir que o emprego de irradiação ultrassônica para modificação de amidos pode causar diferentes alterações nas propriedades tecnológicas em função da potência, frequência, intensidade, tempo e temperatura de tratamento.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Tecnológico e Científico (CNPq), Fundação Araucária (FA) pela bolsa PIBIC oferecida durante o período da implementação dessa pesquisa. E ao meu Orientador pelo apoio durante a elaboração do trabalho.

Referências

AMIDOS: FONTES, ESTRUTURAS E PROPRIEDADES FUNCIONAIS: <Disponível em: http://www.insumos.com.br/aditivos_e_ingredientes/materias/124.pdf >. Acesso em: 28 maio 2016.

HAAJ, S.B.; MAGNIN, A.; PÉTRIER, C.; BOUFI, S. Starch nanoparticles formation via high power ultrasonication. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, p. 1625-1632, 2013.

HORNUNG, P. S.; ÁVILA, S.; LAZZAROTTO, M. S.; LAZZAROTTO, S. R. A.

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

JAMBRAK, A.R.; HERCEH, Z.; SUBARÍC, D., BABÍC, J.; BRNCÍC, M.; BRNCÍC, S.R.; BOSILJKOV, T.; Cvek, D., Tripalo, B., Gelo, J. Ultrasound effect on physical properties of corn starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, p. 91-100, 2010.

MALUCELLI, L.C.; LACERDA, L.G.; FILHO, M.A.S.C.; FERNÁNDEZ, D.E.R.; DEMIATE, I.M.; OLIVEIRA, C.S.; SCHNITZLER, E. Porous waxy maize starch. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.120, p. 525-32, 2015.

MANCHUN, S.; NUNTHANID, J.; LIMMATVAPIRAT, S.; SRIAMORNSAK, P. Dual-frequency ultrasound effect on structure and properties of sweet potato starch. **Advanced Materials Research**, v. 506, p. 294-297, 2012.

PARKER, R.; RING, S. G. Aspects of the physical chemistry of starch. Journal of **Cereal Science**, v. 34, p. 1-17, 2001.

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

ZHENG, J.; LI, Q.; HU, A.; YANG, L.; LU, J.; ZHANG, X.; LIN, Q.T.; RICHARD, F. Dual-frequency ultrasound effect on structure and properties of sweet potato starch. **Starch/Stärke**, v. 65, p. 621-627, 2013.

ZHU, J.; LI, L.; CHEN, L.; LI, X. Study on supramolecular structural changes of ultrasonic treated potato starch granules. **Food Hydrocolloids**, v.29, p.116-122, 2012.

ZUO, J.Y.; KNOERZER, K.; MAWSON, R.; KENTISH, S.; ASHOKKUMAR, M. The pasting properties of sonicated waxy rice starch suspensions. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 16, p. 462 -468, 2009.