



EFECTO DEL TRATAMIENTO CON ULTRASONIDO SOBRE LAS PROPIEDADES FUNCIONALES Y ESTRUCTURALES DE ALMIDÓN PROCEDENTE DE DIVERSAS FUENTES: UNA REVISIÓN

EFFECT OF ULTRASONIC TREATMENT ON STRUCTURAL AND FUNCTIONAL PROPERTIES OF STARCH FROM DIFFERENT SOURCES: A REVIEW

Ríos Romero Evelyn Alicia, Ochoa Martínez Luz Araceli *, Morales Castro Juliana

Instituto Tecnológico de Durango, Departamento de Ingenierías Química y Bioquímica. Blvd. Felipe Pescador 1830 Ote, Colonia Nueva Vizcaya, C.P. 34080. Durango Dgo, México.

RESUMEN

El ultrasonido representa un método de procesamiento no térmico que emplea ondas de sonido con frecuencias por arriba del umbral del oído humano. El tratamiento con ultrasonido es uno de los métodos físicos utilizado para la modificación del almidón y ofrece la oportunidad de aplicarlo para mejora de sus propiedades. El almidón es ampliamente utilizado en la industria de los alimentos como espesante, gelificante, microencapsulante, etc., dependiendo de sus propiedades funcionales. Los efectos del ultrasonido se deben al fenómeno de cavitación acústica, el cual ejerce un impacto sobre la estructura de los gránulos de almidón, por el colapso de las burbujas de cavitación, afectando las propiedades fisicoquímicas de éste. El efecto del ultrasonido sobre los gránulos, depende de la potencia y frecuencia de sonicación, temperatura y tiempo de tratamiento, propiedades de la dispersión de almidón, concentración, así como su origen botánico. Este documento, presenta una revisión de reportes actuales sobre el impacto del ultrasonido sobre las propiedades estructurales y funcionales de almidón de diferentes fuentes.

Palabras clave: Ultrasonido, Almidón, Propiedades funcionales, Morfología, Estructura.

ABSTRACT

Ultrasound represents a non-thermal processing method that uses sound waves at a frequency above the threshold of human hearing. Ultrasound treatment is one of the physical methods used for starch modification and offers the opportunity to be applied to improve its properties. Starch is widely used in the food industry as a thickening, gelling, microencapsulating agent, etc., depending on their functional properties. The effects of ultrasound are due to the acoustic cavitation phenomenon, this has an impact on the structure of the starch granule, affecting their physicochemical properties. The effect of ultrasounds on starch granules depends on power and frequency of sonication, temperature and time of the treatment, properties of the starch dispersion, concentration, and botanical origin. This document presents a review of recent reports about the impact of ultrasound on the structural and functional properties of starch from different sources.

Keywords: Ultrasound, Starch, Functional Properties, Morphology, Structure.

INTRODUCCIÓN

En los últimos años, ha crecido considerablemente el interés por utilizar tecnologías no térmicas con fines de investigación fundamental y aplicación comercial, como es el caso del ultrasonido de alta frecuencia. El ultrasonido consta de ondas elásticas cuya frecuencia se transmite sobre el umbral del oído humano (Gómez-Díaz y López-Malo, 2009) y su aplicación ofrece la oportunidad de desarrollar nuevos productos con propiedades únicas. El almidón es uno de los principales componentes naturales de cierto grupo de alimentos, como cereales y raíces, y es generalmente modificado, genética, enzimática, física o químicamente para mejorar las propiedades tecnológicas particulares (solubilidad, capacidad de retención de agua, capacidad de hinchamiento, capacidad de gelificación, etc) y tener mayores aplicaciones en la industria de los alimentos en comparación con el almidón nativo (Zhu *et al.*, 2012). Se ha reportado que el ultrasonido es un método eficaz para modificar los polisacáridos. El proceso ocurre a través de los efectos de la cavitación y puede involucrar dos mecanismos: el colapso de las burbujas de cavitación y la degradación de los polímeros como resultado de la reacción química entre el polímero y moléculas de alta energía producidas a partir del fenómeno de cavitación (Chemat *et al.*, 2011). Esta revisión resume reportes actuales sobre la aplicación del ultrasonido y su efecto sobre las propiedades funcionales y estructurales de almidones procedentes de diferentes fuentes.

Ultrasonido

Principios del ultrasonido

La tecnología de ultrasonido está basada en ondas mecánicas a frecuencias por arriba del umbral del oído humano (>16 kHz). Las ondas viajan a través del material o sobre la superficie a una velocidad la cual es característica de la naturaleza de la onda y del material a través del cual es propagada (Soria y Villamiel, 2010). El ultrasonido se puede dividir en diferentes rangos de frecuencia, ultrasonido de alta frecuencia (100 kHz–1 MHz), con niveles de intensidades menores a 1 W cm⁻², el cual se ha utilizado con éxito en la detec-

ción no invasiva (control de proceso) y en la caracterización de las propiedades fisicoquímicas de materiales alimenticios (evaluación de producto o de control) (Knorr *et al.*, 2004) y el ultrasonido de baja frecuencia (16 – 100 kHz), en donde los niveles de potencia utilizados son tan grandes (típicamente en el rango de 10 – 1000 W cm⁻²) que se utiliza para alterar, ya sea física o químicamente, las propiedades de los alimentos (Soria y Villamiel, 2010; São José *et al.*, 2014).

Mecanismo y efectos del ultrasonido

Los efectos del ultrasonido sobre un sistema líquido están principalmente relacionados al fenómeno de cavitación. La cavitación acústica es el fenómeno de la generación de microburbujas (cavidades) en un líquido durante la rarefacción, o presión negativa, producida por la concentración de la energía difusa de sonido. Cuando se aplica una presión negativa suficientemente grande a un líquido, el aumento de la distancia entre las moléculas resulta en huecos o cavidades y a continuación se forman burbujas de cavitación. La presión negativa requerida para producir la cavitación es proporcional a la fuerza de tensión del líquido. Continuando con la entrada de energía, las burbujas crecen hasta alcanzar un tamaño crítico, la burbuja de repente colapsa dando como resultado la rápida liberación de la energía almacenada con una velocidad de calentamiento de $>10^{10}$ K/s (Karimi *et al.*, 2014). Esta transitoria implosión cavitacional es altamente localizada con temperaturas asociadas alrededor de 5000 K y presión de cerca de 1000 bar. Otro fenómeno resultante de la variación del tamaño de burbuja y el subsecuente colapso, es el desarrollo de fuertes micro-corrientes, asociadas con gradientes de alta velocidad y esfuerzo cortante, que alteran las características de los medios. Así también, otro efecto importante es que las moléculas de agua pueden romperse y generar radicales libres altamente reactivos, que pueden reaccionar con otras moléculas y modificarlas (Soria y Villamiel, 2010). Esta amplia gama de mecanismos que intervienen en el tratamiento de ultrasonidos puede inducir efectos físicos y químicos con varias aplicaciones potenciales en la industria alimentaria. Sin embargo, se debe tomar en cuenta que el procesamiento con ultrasonido puede verse influenciado por cierto número de parámetros, tales como la frecuencia, longitud de onda y amplitud de la onda, la potencia ultrasónica y la consiguiente intensidad. La forma de la sonda (si ese es el caso) también puede ejercer efecto en el proceso, así como la temperatura, tiempo de tratamiento, tipo de solvente (si hay alguno) y la matriz del alimento. Por lo tanto, dichos parámetros deben ser tomados en consideración durante el proceso (Pingret *et al.*, 2013).

Almidón

El almidón es uno de los más abundantes hidratos de carbono naturales almacenados en las plantas. Se encuentra en diferentes órganos de la planta, incluyendo semillas, frutos, tubérculos y raíces, y funciona como una fuente de energía. Estructuralmente, el almidón es un homopolisacárido compuesto por cadenas de amilosa y amilopectina. La amilosa es

una molécula lineal de unidades de α -D-glucopiranosil unidas por enlaces (1 \rightarrow 4); algunas moléculas son ligeramente ramificadas por enlaces α (1 \rightarrow 6). Esta molécula no es soluble en agua, pero puede formar micelas hidratadas por su capacidad para enlazar moléculas vecinas por puentes de hidrógeno y generar una estructura helicoidal. La amilopectina es el componente altamente ramificado del almidón: se forma a través de cadenas de residuos de α -D-glucopiranosil unidos entre sí principalmente por enlaces (1 \rightarrow 4) pero con 5-6% de enlaces (1 \rightarrow 6) en los puntos de ramificación. La proporción en la cual estas estructuras aparecen depende de la fuente botánica, las diferencias entre los cultivares de la misma especie y del grado de madurez de la planta (Gonçalves *et al.*, 2014). Los gránulos de almidón nativo se encuentran en un sistema polimérico semicristalino, donde la cristalinidad varía de 15 a 45%, y es atribuida a las cadenas cortas lineales de la amilopectina, que forman dobles hélices organizadas en una estructura cristalina tridimensional. Los almidones nativos de las diferentes especies de vegetales tienen como característica fundamental que sus propiedades fisicoquímicas y funcionales estarán influenciadas por su estructura granular y molecular. Sin embargo, el uso del almidón nativo es limitado debido a que muestra una pobre tolerancia a la amplia gama de condiciones de procesamiento y a sus propiedades funcionales. No obstante, estas deficiencias se pueden superar mediante la modificación enzimática, física o química como la oxidación (Chong *et al.*, 2013) y la acetilación (Guerra-DellaValle *et al.*, 2009; Torres *et al.*, 2015). Esto permite mejorar las propiedades funcionales de los almidones nativos, permitiendo que el almidón se convierta en un polímero útil con aplicaciones industriales. El tratamiento con ultrasonido, es un tratamiento físico, que mejora la eficiencia y reactividad de otros tipos de modificaciones. Entre las propiedades más importantes a considerar para determinar la utilización del almidón en la elaboración de alimentos y otras aplicaciones industriales incluyen las fisicoquímicas: gelatinización y retrogradación; y las funcionales: solubilidad, hinchamiento, absorción de agua y comportamiento reológico de sus pastas y geles (Wang y White, 1994b). En la Tabla 1 se presentan ejemplos del efecto del ultrasonido sobre las propiedades fisicoquímicas de diversos tipos de almidón.

Efecto del ultrasonido sobre las propiedades funcionales del almidón

Solubilidad y capacidad de hinchamiento

El poder de hinchamiento y la solubilidad proporcionan evidencia de la magnitud de la interacción entre las cadenas de almidón dentro de los dominios amorfos y cristalinos. El grado de esta interacción se ve influido por la relación amilosa / amilopectina, y por las características de la amilosa y la amilopectina en términos de peso molecular y distribución, grado y longitud de ramificación, y conformación (Hoover, 2001). Bello-Pérez *et al.* (2002) señalaron que la capacidad de hinchamiento a ciertas temperaturas es debido al rompimiento de enlaces de hidrógeno intermoleculares en la región amorfa, lo que conduce a la absorción de agua.

Amini *et al.* (2015) estudiaron el efecto de diferentes parámetros del tratamiento con ultrasonido (temperatura (25-65°C), tiempo de exposición (5-15 min), concentración (1-20% p/p) y amplitud (50 y 100%)) sobre las propiedades del almidón de maíz, encontrando un aumento en los valores de solubilidad y capacidad de hinchamiento de los gránulos de almidón en comparación con las muestras no tratadas. También reportaron que la temperatura de sonicación provocó el mayor efecto sobre las propiedades mencionadas, en comparación con los otros parámetros investigados. La sonicación ataca principalmente la región amorfa de los gránulos de almidón, y como consecuencia, la amilosa se libera al medio acuoso, de este modo el aumento de la solubilidad puede ser atribuido a la pérdida asociada de la amilosa fuera de los gránulos. Se cree que el aumento en el área superficial de los gránulos debido a la existencia de poros y canales, lleva a una mayor difusión de las moléculas de agua dentro del gránulo, aumentando así la solubilidad. Jambrak *et al.* (2010) observaron también un incremento en la capacidad de hinchamiento del almidón de maíz cuando se aplicó una temperatura por encima de los 20°C, así también, reportaron un incremento en la capacidad de hinchamiento con el aumento de la potencia e intensidad de ultrasonido. El aumento en la capacidad de hinchamiento podría ser atribuido a la ruptura de los enlaces intermoleculares, al rompimiento de la estructura molecular cristalina y a la unión de moléculas de agua a grupos hidroxilo libre de amilosa y amilopectina (Jambrak *et al.*, 2010; Sujka y Jamroz, 2013), a la ruptura de agregados de gránulos de almidón y a cambios morfológicos y de permeabilidad en los gránulos de almidón (Manchun *et al.*, 2012; Amini *et al.*, 2015). Chan *et al.* (2010) observaron una capacidad de hinchamiento mayor en el almidón de papa seguido por el almidón de maíz, sagú y soja verde. Esto puede ser atribuido a las cadenas más largas de la estructura de la amilopectina así como también al alto contenido de fósforo. Con respecto a las muestras sonicadas, el almidón de soja verde no presentó diferencias significativas con respecto a la muestra control, esto podría explicarse a la posible existencia de péptidos unidos-cruzados dentro de la fracción de amilopectina del almidón, que podrían ser los responsables de mantener la estructura del almidón. El almidón de papa y maíz presentaron una disminución en los valores de los parámetros de capacidad de hinchamiento, a diferencia del almidón de sagú, esto atribuido a la desintegración dentro de los gránulos de almidón durante el proceso de modificación. Los resultados de solubilidad de los cuatro almidones, presentaron un aumento en los valores de solubilidad, lo cual puede ser atribuido a la despolimerización y debilitamiento de la estructura del almidón. Sujka y Jamroz (2013) encontraron que después del tratamiento con ultrasonido los valores de solubilidad y capacidad de hinchamiento de almidón de papa, trigo, maíz y arroz, aumentaron. El almidón de papa presentó los valores más altos, observación similar a la encontrada por Chan *et al.*, (2010). Además observaron que los resultados más altos fueron los obtenidos de los gránulos de almidón sonicados en agua, comparados con los gránulos sonicados en etanol.

Capacidad de absorción de agua y aceite

La imbibición de agua es un rasgo funcional importante en alimentos como embutidos, cremas y pastas. Además, la capacidad de absorción de aceite es útil en la interacción estructural en los alimentos, especialmente en la retención del sabor, la mejora de la palatabilidad y extensión de vida útil especialmente en panadería o productos cárnicos. El perfil de absorción de agua y aceite aumenta con la temperatura y las diferencias en el comportamiento de dichas propiedades se puede atribuir a las diferencias en la relación amilosa/amilopectina así como a la distribución de longitud de cadena (Ikegwu *et al.*, 2010). Izidoro *et al.* (2011), señalaron que al aplicar ultrasonido en almidón de plátano verde, se facilitó la ruptura de enlaces de hidrógeno, provocando cambios en la capacidad de absorción de agua, también observaron que a 50°C no se presentaron cambios significativos entre los diferentes métodos, presentando valores de capacidad de absorción de agua de entre 4.14 y 4.62. Sin embargo, a 90°C los tratamientos con ultrasonido presentan una mayor capacidad de absorción agua (19.67 y 20.13), comparado con los tratamientos en donde no se aplicó ultrasonido (16.22 y 17.38). Sujka y Jamroz (2013) reportaron que el tratamiento con ultrasonido durante 30 min a 20°C a una frecuencia de 20 KHz y potencia de 170 W, causó un aumento en la capacidad de absorción de agua para todos los almidones estudiados (papa, trigo, maíz y arroz), especialmente para los almidones de papa y trigo, con un incremento del 10% y 13%, respectivamente. Observaron también, que la sonicación en agua resultó en valores más altos de este parámetro (186% – 206%) comparado con las muestras suspendidas en etanol (180.3% - 197.2%). Los valores de absorción de aceite después de la modificación en agua fueron muchos más altos que los obtenidos de los almidones nativos. Por ejemplo, el almidón de trigo sonicado absorbió un 60% más que el almidón nativo.

Gelatinización

Cuando se calienta el almidón en presencia de agua, el proceso irreversible de gelatinización toma lugar, en el cual un cierto número de puentes de hidrógeno del almidón son sustituidos por enlaces almidón-agua. El orden cristalino existente en los gránulos es eliminado, las cadenas de ambos componentes poliméricos interactúan con los gránulos vecinos, dando lugar a un marcado incremento en la viscosidad y a la creación de una estructura de gel tridimensional (Aparicio *et al.*, 2009). El colapso del orden cristalino dentro de los gránulos de almidón se manifiesta en cambios irreversibles en propiedades tales como: hinchamiento del gránulo, formación de pasta, pérdida de birrefringencia óptica, pérdida de cristalinidad, disociación de las dobles hélices y solubilidad del almidón. La gelatinización ocurre inicialmente en las regiones amorfas, debido a que los enlaces de hidrógeno son más débiles en estas áreas. Las temperaturas de gelatinización y entalpías asociadas con endotermas de gelatinización varían entre los almidones de diferentes fuentes, lo cual puede ser atribuido a las diferencias en el grado de cristalinidad (Singh *et al.*, 2003). Con el fin de investigar los cambios de

las propiedades térmicas de muestras de almidón de maíz sonicadas a diferentes temperaturas, Amini *et al.* (2015) reportaron una reducción en la cantidad de energía requerida para gelatinizar el almidón. Izidoro *et al.* (2011), reportaron que la temperatura de gelatinización del almidón de plátano verde se ve principalmente influenciada por la técnica de secado y que el tratamiento con ultrasonido reduce la cantidad de energía requerida para gelatinizar el almidón, resultados consistentes con los obtenidos por Amini *et al.* (2015). Jambrak *et al.* (2010) evaluaron el efecto del ultrasonido sobre las propiedades físicas del almidón de maíz en diferentes tratamientos con ultrasonido de sonda y baño a frecuencia de 24 kHz, durante 15 y 30 minutos a diferentes intensidades, y reportaron que la temperatura de gelatinización de almidón de maíz sonicado no fue estadísticamente más alta comparado con la temperatura de gelatinización del almidón nativo. Sin embargo, observaron una disminución en los valores de entalpía, lo cual indica que se requiere menor cantidad de energía para gelatinizar el almidón. La variación obtenida de la energía de gelatinización podría ser explicada por las diferencias entre las fuerzas de enlace de la doble hélice que forma la cristalografía de la amilopectina, lo que da lugar a diferentes alineaciones de los enlaces de hidrógeno dentro de las moléculas de almidón. El tratamiento de ultrasonido de almidón de maíz distorsiona la región cristalina en los gránulos de almidón antes de la hidratación reversible de la fase amorfa, lo que resulta en la destrucción de la estructura granular. La destrucción de las interacciones inter-hélice bajo condiciones de ultrasonido, resulta en una disminución en la entalpía de gelatinización. Yu *et al.*, (2013), procesaron con ultrasonido suspensiones al 5% de almidón de arroz no ceroso, y reportaron que los valores de entalpía térmica disminuyó con el tiempo de ultrasonificación dentro de los primeros 60 minutos. También observaron que la potencia e intensidad de la ultrasonificación tiene efectos significativos sobre la temperatura de gelatinización así como en la entalpía, demostrando que el tratamiento con ultrasonido provoca cambios en la estructura del gránulo y por lo tanto modifica las propiedades del almidón. Hay que señalar que en algunos estudios la temperatura del sistema agua-almidón no se mantiene durante el tratamiento con ultrasonido, resultando en un aumento de la temperatura del sistema. Esto causa la parcial gelatinización de los gránulos y el almidón resultante presenta una menor temperatura de gelatinización y cambio de entalpía (Zhu *et al.*, 2015).

Retrogradación

La retrogradación del almidón, que esencialmente implica los fenómenos de empaquetamiento molecular y de recristalización, conduce generalmente a cambios significativos en las propiedades mecánicas de los productos a base de almidón y afecta, por lo tanto, en gran medida, sus características sensoriales, nutricionales y de procesamiento. La retrogradación ocurre porque el almidón gelatinizado está sobreenfriado y se almacena por debajo de su temperatura de fusión, por lo tanto, la tendencia hacia el equilibrio termo-

dinámico durante el almacenamiento conduce a la reordenación y cristalización (Lionetto *et al.*, 2006). La retrogradación es un proceso continuo que ocurre durante un período prolongado. La retrogradación de la amilosa en los alimentos procesados se considera importante para las propiedades relativas a la pegajosidad, capacidad para absorber agua, y la digestibilidad, mientras que la retrogradación de la amilopectina es probablemente un determinante más importante en el envejecimiento del pan y pasteles (Copeland *et al.*, 2009). La retrogradación del almidón es un proceso complejo y depende del contenido de amilopectina, amilosa y grado de polimerización del almidón. Bajo la acción del ultrasonido las moléculas de almidón son probablemente degradadas, y la amilopectina puede ser desramificada, resultando en el aumento de la cantidad relativa de la amilosa, y la disminución del grado de polimerización, dando como resultado una fácil retrogradación (Hu *et al.*, 2013). Lue *et al.* (2008) observaron una disminución de la sinéresis de los geles de almidón de maíz normal y ceroso tratados con ultrasonido durante el ciclo congelación-descongelación, mientras que en el almidón con alto contenido en amilosa observaron un aumento. Yu *et al.* (2013) determinaron por DSC las propiedades de retrogradación de almidón de arroz almacenado a 4 °C durante 14 días y concluyeron que el procesamiento con ultrasonido puede cambiar la estructura del gránulo de almidón de arroz, y que la estructura molecular es fácil de destruir a alta potencia de ultrasonificación con fuertes amplitudes, lo que lleva a la degradación molecular del almidón. Moléculas muy pequeñas de almidón retrogradado son más difíciles de fundir, entonces, el valor de la temperatura inicial se incrementa cuando se utiliza ultrasonido con alta potencia o tiempos más largos de procesamiento. Así también, observaron que el tiempo de procesamiento y la potencia del ultrasonido tienen ligeros efectos sobre los valores de la temperatura pico del almidón de arroz retrogradado. Con respecto a la entalpía de retrogradación, observaron una disminución de los valores en las muestras tratadas con ultrasonido, esto debido a que, como la amilopectina es altamente ramificada, el ultrasonido de alta frecuencia fácilmente destruye la estructura molecular ramificada y degrada la masa molar, por lo tanto, menos moléculas de amilopectina son recristalizadas, lo que trae como consecuencia una disminución en los valores de entalpía. El tipo y composición del almidón tienen un efecto sobre los resultados del tratamiento con ultrasonido (Zhu *et al.*, 2015). Sin embargo, hay que señalar que los datos de los diferentes estudios son limitados, además de que las condiciones de tratamiento, la fuente de almidón así como los métodos de evaluación son diferentes y por lo tanto, no se puede tener punto de comparación.

Efecto del ultrasonido sobre las propiedades estructurales y morfológicas del almidón

Efecto del ultrasonido sobre los gránulos de almidón

Una de las aplicaciones más antiguas del ultrasonido es en la degradación de polímeros. El proceso de despolimerización se produce a través de los efectos de la cavitación y

puede involucrar a dos posibles mecanismos: la degradación mecánica del polímero, resultado del colapso de burbujas de cavitación y la degradación química, como resultado de la reacción química entre el polímero y moléculas de alta energía, tales como los radicales hidroxilo producidos a partir de fenómeno de cavitación (Chemat *et al.*, 2011). La degradación de polímeros por medio de ultrasonido depende del solvente y más precisamente de la presión de vapor, la viscosidad y la tensión superficial (Jambrak *et al.*, 2010; Sujka y Jamroz, 2013). En la industria alimentaria, un área activa es el uso de ultrasonido para despolimerizar almidón; este tipo de investigación se remonta a 1933. La sonicación generalmente proporciona una ruta eficiente de despolimerización en términos de mejores tasas, rendimientos y quimioselectivi-

dad, regioselectividad y estereoselectividad, que se realizan generalmente utilizando sondas de inmersión simples que operan a 20 kHz (Chemat *et al.*, 2011). Se ha reportado que el tratamiento con ultrasonido causa cambios en la estructura y tamaño del gránulo de almidón y consecuentemente, cambios en sus propiedades fisicoquímicas. (Jambrak *et al.*, 2010; Lima y Andrade, 2010; Manchun *et al.*, 2012; Zhu *et al.*, 2012). Chan *et al.* (2010) observaron que la superficie de los gránulos de almidón de maíz tratados con ultrasonido durante 10 minutos presentaba finas fisuras. Ellos sugieren que el almidón de maíz tiene una integridad estructural granular más débil comparado con los gránulos de almidón de papa, sagú y soja verde, los cuales no presentaron cambios después del tratamiento. Zhu *et al.* (2012) trataron con ultrasonido (30

Tabla 1. Efecto del tratamiento con ultrasonido sobre las propiedades fisicoquímicas del almidón

Table 1. Effect of ultrasound treatment on the physicochemical properties of starch

Fuente	Condiciones de tratamiento	Resultados	Referencia
Maíz, trigo, arroz y papa	Concentración al 30% de almidón usando como solvente etanol o agua 30 min 20°C 20 kHz 170 W	El tratamiento con ultrasonido, especialmente en agua, influyó las propiedades funcionales de los almidones, causando un aumento en la absorción de agua y aceite, menor viscosidad y mayor solubilidad y poder de hinchamiento en comparación con el almidón nativo	Sujka y Jamroz, 2013
Maíz, papa, soja verde y sagú	Ultrasonido de baño 10 min	El tratamiento incrementó la solubilidad de los almidones. Se observó un aumento en el pico de viscosidad, excepto en el almidón de papa	Chan <i>et al.</i> , 2010
Maíz	Suspensión al 10% de almidón en agua 34, 55, 73 W cm ⁻¹ 24 kHz 15 y 30 min	Disminución en la entalpía de gelatinización. Una significativa disminución en el coeficiente de consistencia. Un aumento en el poder de hinchamiento, el cual es asociado con la capacidad de absorción de agua y solubilidad de los gránulos de almidón.	Jambrak <i>et al.</i> , 2010
Tapioca	Suspensión acuosa de almidón al 3% 10, 15 y 30 min 50 y 100% de amplitud 400 W 24 kHz	Aumento en la solubilidad y poder de hinchamiento	Manchun <i>et al.</i> , 2012
Plátano verde	Concentración de 20 g L ⁻¹ 1 h 24 W con 40% de amplitud 20 kHz	El ultrasonido redujo la cantidad de energía requerida para gelatinizar el almidón. Aumento de la solubilidad, poder de hinchamiento y capacidad de absorción de agua	Izidoro <i>et al.</i> , 2011
Arroz no ceroso	Concentración al 5% de almidón suspendido en agua 0-120 min 100, 500 y 1000 W	El procesamiento puede cambiar las temperaturas inicial y pico del almidón de arroz retrogradado y disminuir la entalpía de retrogradación	Yu <i>et al.</i> , 2013
Camote	Concentración de 5% de almidón en agua 720 W 25 y 80 kHz 10, 20, 30, 45 y 60 min	La solubilidad incrementó conforme aumentó el tiempo de ultrasonificación. Alcanzó el máximo a los 60 min con ultrasonido de doble frecuencia	Zheng <i>et al.</i> , 2013
Almidones de maíz con diferente contenido de amilosa	Contenido de humedad de 70% 100 W 30 min	Aumento de los valores del poder de hinchamiento, solubilidad y temperatura de transición de gelatinización	Luo <i>et al.</i> , 2008

min y 60, 105 o 155 W) almidón de papa y reportaron que el tratamiento provocó hendiduras y ranuras en la superficie de los gránulos de almidón. La formación de erosión y cavidades provee más canales para difusión de agua dentro de los gránulos de almidón, lo cual podría cambiar la estructura granular del almidón de papa.

En la Figura 1 se muestran micrografías electrónicas de barrido (SEM) de gránulos de almidón de maíz, en donde algunos de los gránulos presentan pequeñas fisuras y depresiones sobre la superficie después del tratamiento con ultrasonido (Amini *et al.*, 2015). Observaciones en micrografías electrónicas de barrido (SEM) y micrografías electrónicas de transmisión (TEM) revelan que los gránulos de almidón de maíz, papa, trigo y arroz tratados con ultrasonido presentan grietas y depresiones situadas cerca de los bordes, y cavidades centrales más grandes después del tratamiento. Dichas observaciones, fueron más evidentes en el almidón de papa y trigo, suspendidos en agua. (Sujka y Jamroz, 2013).

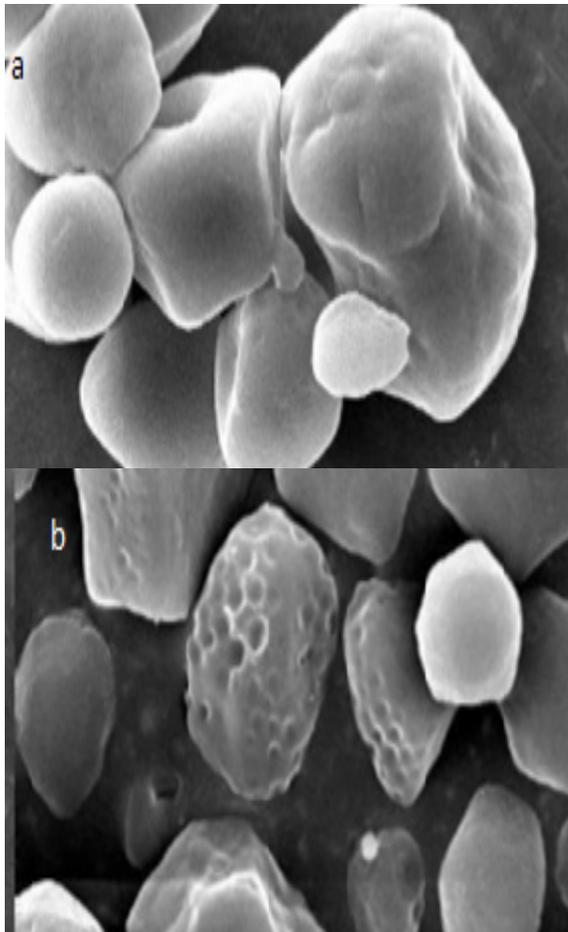


Figura 1. Micrografías de muestras de almidón de maíz; a) muestra control; b) muestra tratadas con ultrasonido a 25°C (Amini *et al.*, 2015)

Figure 1. Micrographs of samples of corn starch; a) control sample; b) sample treated with ultrasound at 25°C (Amini *et al.*, 2015)

El grado de daño del almidón aumenta con el tiempo de tratamiento y disminuye con el incremento de la concentración de almidón en la suspensión (Chan *et al.*, 2010). El daño de los gránulos de almidón es agravado cuando aumenta la potencia de sonicación (Zuo *et al.*, 2012, Zhu *et al.*, 2012). Así también, una mayor modificación sobre el almidón se observa al aplicar ultrasonido de doble frecuencia, comportamiento observado por Hu *et al.* (2015). Ellos encontraron que el ultrasonido de doble frecuencia causó mayor modificación sobre almidón de maíz que el ultrasonido simple, probablemente debido a que al propagarse al mismo tiempo dos ondas de ultrasonido puede mejorar la amplitud de la vibración y producir más cavitación ultrasónica, resultando en una mayor área interfacial de transferencia de masa y más daño sobre la superficie de los gránulos de almidón. Jambrak *et al.* (2010) observaron que no hay cambios significativos en el tamaño de los gránulos de almidón maíz, cuando la suspensión fue tratada con ultrasonido de baño, pero cuando se aplicó ultrasonido de sonda, el tamaño de los gránulos de almidón disminuyó drásticamente. Con el aumento de potencia, los gránulos de almidón tienden a aglomerarse, debido a los enlaces liberados, que ofrecen la oportunidad de conectar enlaces entre polímeros.

Efecto del ultrasonido sobre las propiedades estructurales del almidón

Diversas investigaciones han reportado que el tratamiento con ultrasonido puede afectar la estructura de los gránulos de almidón en diferente dimensión. Zinoviadou *et al.* (2015) reportaron una disminución en la viscosidad de soluciones de almidón de maíz (30% p/p) tratadas con ultrasonido, esto debido al rompimiento parcial de los enlaces glicosídicos del almidón, resultados consistentes con los reportados por Ila *et al.* (2008) en almidón de maíz, papa, tapioca y camote. Czechowska-Biskup *et al.* (2005) encontraron que los radicales libres generados durante el tratamiento con ultrasonido, podrían causar el rompimiento de cadenas en el almidón, concluyendo que el ultrasonido es un eficiente método para la reducción del peso molecular del polisacárido. Otras investigaciones también han mostrado que el tratamiento con ultrasonido tiene un ligero efecto sobre el tamaño molecular de las cadenas de los almidones de diversas fuentes como arroz, papa y soja verde (Chung *et al.*, 2002; Zuo *et al.*, 2009). Manchun *et al.* (2012) observaron en los difractogramas de almidones de tapioca tratados con ultrasonido, una disminución en la intensidad del pico de cristalización, indicando que la estructura cristalina del almidón de tapioca fue dañada después del tratamiento ultrasónico. Zhu *et al.* (2012) reportaron que el tratamiento con ultrasonido puede afectar la estructura de los gránulos de almidón de papa en diferente dimensión. La estructura cristalina fue poco afectada después del tratamiento con ultrasonido, esto de acuerdo a lo observado en el análisis de microscopía de polarización. Los patrones de difracción de rayos X (DRX) mostraron que la cristalinidad disminuye ligeramente con el gradual aumento de la potencia del tratamiento con ultraso-

nido, como se observa en la Figura 2. Además, encontraron que la estructura fractal cambió progresivamente a medida que aumentó la potencia del tratamiento con ultrasonido, de una superficie fractal a una masa fractal, lo que indica que los gránulos compactos de almidón se hinchan en gran medida, llegando a ser menos compactos. El tratamiento ultrasónico ejerció cambios sobre toda la estructura del clúster que conduce a la reducción de orden molecular sin cambiar el espesor de clúster de repetición y el arreglo cristalino de tipo B. Lima y Andrade (2010), observaron que la sonicación provocó un incremento en la cristalinidad tipo-B, la dispersión en agua durante el tratamiento de 30 minutos, seguido de un periodo de secado relativamente largo, podrían tener un rol significativo sobre la cristalinidad final de las muestras. Zhang *et al.* (2012) evaluaron los efectos del ultrasonido sobre la acetilación de almidón de dioscorea, y observaron que el espectro de FT-IR del almidón nativo y del tratado con ultrasonido era similar, lo que sugiere que las ondas de ultrasonido no tienen efecto sobre los grupos funcionales presentes en el almidón.

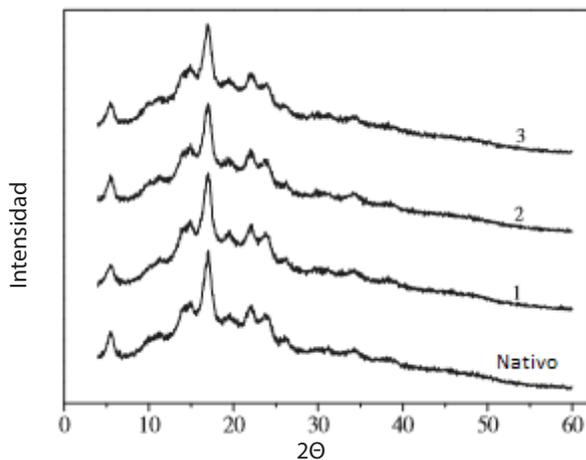


Figura 2. Patrones de DRX de almidón nativo y almidones tratados con ultrasonido: 1) 60 W, 2) 105 W y 3) 155 W (Zhu *et al.*, 2012)

Figure 2. XRD patterns of native starch and ultrasound treated starches: 1) 60 W, 2) 105 W and 3) 155 W (Zhu *et al.*, 2012)

CONCLUSIONES

De esta revisión, se observa que la aplicación de ultrasonido sobre almidones de diversas fuentes, permite modificar la estructura y morfología de sus gránulos, provocando consecuentemente cambios en sus propiedades funcionales. Estos cambios, dependen de diversos parámetros del ultrasonido, incluyendo frecuencia, intensidad, duración del tratamiento, temperatura, contenido de agua en el sistema, así como el tipo y estructura del almidón estudiado. El uso del ultrasonido como método de procesamiento, brinda un gran potencial para la modificación de las propiedades fisicoquímicas del almidón, ampliando las oportunidades de uso en diversas aplicaciones alimentarias y no alimentarias y ofreciendo además, otros beneficios como son la disminu-

ción de los tiempos de procesamiento, mayor producción, menor uso de energía y disminución de costos, además de ser considerado una tecnología amigable con el ambiente.

REFERENCIAS

- Amini, A., Razavi S. y Mortazavi, S. 2015. Morphological, physicochemical, and viscoelastic properties of sonicated corn starch. *Carbohydrate Polymers*. 122: 282-292.
- Aparicio, C., Resa, P., Elvira, L., Molina-García, A., Marino, M. y Sanz, P. 2009. Assessment of starch gelatinization by ultrasonic and calorimetric techniques. *Journal of Food Engineering*. 94: 295-299.
- Bello-Pérez, L.A., Contreras, R.S.M., Romero, R.M., Solorza-Feria, J. y Jiménez-Aparicio, A. 2002. Propiedades químicas y funcionales del almidón modificado de plátano *Musa Paradisiaca* L (var. *macho*). *Agrociencia*. 36: 169-180.
- Chan, H.T., Bhat, R. y Karim, A.A. 2010. Effects of sodium dodecyl sulphate and sonication treatment on physicochemical properties of starch. *Food Chemistry*. 120: 703-709.
- Chemat, F., Humma, Z. y Khan, M.K. 2011. Applications of ultrasound in food technology: processing, preservation and extraction. *Ultrasonics Sonochemistry*. 18: 813-835.
- Chong, W.T., Uthumporn, U., Karim, A.A., Cheng, L.H. 2013. The influence of ultrasound on the degree of oxidation of hypochlorite-oxidized corn starch. *LWT-Food Science and Technology*. 50: 439-443.
- Chung, K.M., Moon T.W., Kim, H., y Chun, J.K. 2002. Physicochemical Properties of Sonicated Mung Bean, Potato, and Rice Starches. *Cereal Chem*. 79(5): 631-633.
- Copeland, L., Blazek, J., Salman, H. y Tang, M.C. 2009. Form and functionality of starch. *Food Hydrocolloids*. 23: 1527-1534.
- Czechowska-Biskup, R., Rokita, B., Lotfy, S., Ulanski, P., y Rosiak, J.M. 2005. Degradation of chitosan and starch by 360-kHz ultrasound. *Carbohydrate Polymers*. 60: 175-184.
- Guerra-DellaValle, D., Sánchez-Rivera, M.M., Zamudio-Flores, P., Méndez-Montalvo, G. y Bello-Pérez, L.A. 2009. Efecto del tipo de modificación en la caracterización fisicoquímica y reológica del almidón de plátano. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*. 82(2): 197-203.
- Gómez-Díaz J. y López-Malo A. 2009. Aplicaciones del ultrasonido en el tratamiento de alimentos. *Temas Selectos de Ingeniería de Alimentos*. 3(1): 69-73.
- Gonçalves, P.M., Noreña, C.P.Z., Silveira, N.P. y Brandelli, A. 2014. Characterization of starch nanoparticles obtained from *Araucaria angustifolia* seeds by acid hydrolysis and ultrasound. *LWT- Food Science and Technology*. 58: 21-27.
- Herceg, I.L., Jambrak, A.R., Šubarić, D., Brnčić, M., Brnčić, S.R., Badanjak, M., Tripalo, B., Novotni, D. y Herceg, Z. 2010. Texture and Pastign Properties of Ultrasonically Treated Corn Starch. *Czech J. Food Sci*. 28:83-93.
- Hoover, R. 2001. Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: a review. *Carbohydrate Polymers*. 45: 253-267.
- Hu, A., Lu, J., Zheng, J., Sun, J., Yang, L., Zhang, X., Zhang, Y. y Lin, Q. 2013. Ultrasonically aided enzymatical effects on the properties and structure of mung bean starch. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*. 20: 146-151.
- Hu, A., Li, L., Zheng, J., Jiao, S., Fan, Y., Chen, L. y Zhang, Z. 2015. Ultrasonic frequency effect on corn starch and its cavitation. *LWT - Food Science and Technology*. 60(2): 941-947.

- Ikegwu, O.J., Okechukwu, P.E. y Ekumankana, E.O. 2010. Physico-chemical and pasting characteristics of flour and starch from Achi *Brachystegia eurycoma* Seed. *Journal of Food Technology*. 8(2): 58-66.
- Izidor, D.R., Sierakowski, M.R., Haminiuk, Ch.W.I., Fernandes de Souza, C. y Scheer, A.P. 2011. Physical and chemical properties of ultrasonically, spray-dried Green banana (*Musa Cavendish*) starch. *Journal of Food Engineering*. 104: 639-648.
- Jambrak, A.R., Herceg, Z., Šubarić, D., Babić, J., Brnčić, M., Brnčić, S.R., Bosiljkov, T., Čvek, D., Tripalo, B. y Gelo, J. 2010. Ultrasound effect on physical properties of corn starch. *Carbohydrate Polymers*. 79: 91 -100.
- Karimi, M., Jenkins, B. y Stroeve, P. 2014. Ultrasound irradiation in the production of ethanol from biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 40: 400-421.
- Knor, D., Zenker, M., Heinz, V. y Lee, D.U. 2004. Applications and potential of ultrasonics in food processing. *Trends in Food Science & Technology*, 15: 261-266.
- Lima, F.F. y Andrade, C.T. 2010. Effect of melt-processing and ultrasonic treatment on physical properties of high-amylose maize starch. *Ultrasonics Sonochemistry*. 17: 637-641.
- Lionetto, F., Maffezzoli, A., Ottenhof, M.A., Farhat, I.A. y Mitchell, J. 2006. Ultrasonic investigation of wheat starch retrogradation. *Journal of Food Engineering*. 75: 258-266.
- Luo, Z., Fu, X., He, X., Luo, F., Gao, Q., Yu, S. 2008. Effect of Ultrasonic Treatment on the Physicochemical Properties of Maize Starches Differing in Amylose Content. *Starch/Stärke*. 60: 646-653.
- Manchun, S., Nunthanid, J., Limmatvapirat, S. y Srimornsak, P. 2012. Effect of ultrasonic treatment on physical properties of tapioca starch. *Advanced Materials Research*. 506: 294-297.
- Pingret, D., Fabiano-Tixier, A.S. y Chemat, F. 2013. Degradation during application of ultrasound in food processing: a review. *Food Control*. 31: 593-606.
- São José, J.F.B., Andrade, N.J., Ramos, A.M., Vanetti, M.C.D., Stringheta, P.C. y Chaves, J.B.P. 2014. Decontamination by ultrasound application in fresh fruits and vegetables. *Food Control*. 45: 36-50.
- Singh, N., Singh, J., Kaur, L., Sodhi, N.S. y Gill, B.S. 2003. Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. *Food Chemistry*. 81: 219-231.
- Soria, A.C. y Villamiel, M. 2010. Effect of ultrasound on the technological properties and bioactivity of food: a review. *Trends in Food Science & Technology*. 21: 323-331.
- Sujka, M. y Jamroz, J. 2013. Ultrasound-treated starch: SEM and TEM imaging, and functional behaviour. *Food Hydrocolloids*. 31: 413-419.
- Torres Becerril, M., Carmona García, R. y Aguirre Cruz, A. 2015. Obtención y caracterización estructural y funcional del almidón acetilado de malanga (*Colocasia esculenta* Schott). *Revista Mexicana de Ciencias Agrícolas*. 6(4): 905-912.
- Wang, L. y White, P. 1994b. Structure and properties of amylose, amylopectin and Intermediate materials of oat starches. *Cereal Chemistry*. 71: 263-268.
- Yu, S., Zhang, Y., Ge, Y., Zhang, Y., Sun, T., Jiao, Y. y Zheng, X. 2013. Effects of ultrasound processing on the thermal and retrogradation properties on nonwaxy rice starch. *Journal of Food Process Engineering*. 36: 793-802.
- Zhang, L., Zuo, B., Wu, P., Wang, Y. y Gao, W. 2012. Ultrasound effects on the acetylation of dioscorea starch isolated from *Dioscorea zingiberensis* C.H. Wright. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 54: 29-36.
- Zheng, J., Li, Q., Hu, A., Yang, L., Lu, J., Zhang, X. y Lin, Q. 2013. Dual-frequency ultrasound effect on structure and properties of sweet potato starch. *Starch/Stärke*. 65: 621-627.
- Zhu, J., Li, L., Chen, L. y Li, X. 2012. Study on supramolecular structural changes of ultrasonic treated potato starch granules. *Food Hydrocolloids*. 29: 116-122.
- Zhu, F. 2015. Impact of ultrasound on structure, physicochemical properties, modifications, and applications of starch. *Trends in Food Science & Technology*. 43: 1-17.
- Zinoviadou, K.G., Galanakis, Ch. M., Brnčić, M., Grimi, N., Boussetta, N., Mota, M.J., Saraiva, J.A., Patras, A., Tiwari, B. y Barba, F. 2015. Fruit juice sonication: Implications on food safety and physicochemical and nutritional properties. *Food Research International*. 77: 743-752.
- Zuo, J., Knoerzer, Y., Mawson, R., Kentish, S. y Ashokkumar, M. 2009. The pasting properties of sonicated waxy rice starch suspensions. *Ultrasonic Sonochemistry*. 16: 462-468.
- Zuo, Y.Y.J., Hébraud, P., Hemar, Y. y Ashokkumar, M. 2012. Quantification of high-power ultrasound induced damage on potato starch granules using light microscopy. *Ultrasonics Sonochemistry*. 19:421-426.