



**EFFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DEL ALMIDÓN DE PLÁTANO (*Musa paradisiaca* L.). ESTIMACIÓN DE LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN**

**EFFECT OF TEMPERATURE IN THE OXIDATION REACTION OF BANANA STARCH (*Musa paradisiaca* L.). ACTIVATION ENERGY DETERMINATION**

M. M. Sánchez-Rivera y L. A. Bello-Pérez \*

Centro de Desarrollo de Productos Bióticos del IPN.  
Km 8.5 Carr. Yautepec-Jojutla, Colonia San Isidro, Apartado Postal 24, 62731 Yautepec, Morelos, México.

Recibido 28 de Julio 2008; Aceptado 12 de Noviembre 2008

**Resumen**

El almidón nativo de plátano (*Musa paradisiaca* L.) fue sometido a cinéticas de oxidación con hipoclorito de sodio (NaClO) al 2 % de cloro activo (p/v) a diferentes temperaturas (30 °C, 40 °C y 50 °C) y dos pH (7.0 y 8.5). Las constantes de velocidad (k) y la energía de activación (Ea) se obtuvieron a partir de la concentración de hipoclorito ClO<sup>-</sup>, (expresado como cloro consumido) durante la oxidación del almidón. Se utilizaron ecuaciones de primer y segundo grado para determinar el orden de reacción, considerando las concentraciones iniciales de almidón [A]<sub>0</sub> = 2.134 moles/L y agente oxidante [B]<sub>0</sub> = 140.84 mmoles/L. Al incrementarse la temperatura y a 40 minutos de reacción, prácticamente todo el cloro fue consumido y en mayor cantidad a pH 8.5, obteniendo valores cercanos a los 20 mg Cl<sub>2</sub> / g de almidón. Más del 75 % de cloro reaccionó durante los 5 minutos presumiblemente con pigmentos del almidón. Los datos se ajustaron a una reacción de primer orden y la velocidad de reacción fue mayor a pH 7.0 que 8.5, incrementándose al aumentarse la temperatura. Los resultados permitieron calcular las Ea de 66.481 KJ/mol (pH 8.5) y 51.082 KJ/mol (pH 7.0).

*Palabras clave:* *Musa paradisiaca*, almidón, oxidación, velocidad de reacción, energía de activación.

**Abstract**

Native banana (*Musa paradisiaca* L.) starch was subjected to oxidation with sodium hypochlorite (NaClO) at 2 % of active chlorine (p/v) at different temperatures (30, 40 and 50 °C) and two pH (7.0 and 8.5). The rate constants (k) and the activation energy (Ea) were obtained from the concentration of hypochlorite ClO<sup>-</sup>, (expressed as chlorine consumption) during the starch oxidation. First and second order equations were used to determine the reaction order, considering the initial concentrations of the starch [A]<sub>0</sub> = 2.134 moles/L and the oxidant agent [B]<sub>0</sub> = 140.84 mmoles/L. As the temperature increased and at 40 minutes of reaction, practically all chlorine was consumed and in major amount at pH 8.5, obtaining values near to 20 mg Cl<sub>2</sub> / g of starch. More than 75 % of chlorine reacted during the five minutes, presumably with the starch pigments. The data were fit for a first order reaction and the reaction rate was higher at pH 7.0 than at 8.5, and it increased when temperature increased. The results allowed the calculation of the Ea of 66.481 KJ/mol (pH 8.5) and 51.082 KJ/mol (pH 7.0).

*Keywords:* *Musa paradisiaca*, starch, oxidation, reaction rate, activation energy.

**1. Introducción**

Los almidones modificados con hipoclorito de sodio en medios acuosos moderadamente alcalinos (pH 8-10), controlando la concentración de almidón, la temperatura y la concentración del oxidante, tienen aplicaciones en la producción de papel, elaboración de textiles, en la formulación de alimentos (Morton y Solarek, 1984; Floor y col., 1989; Forsell y col., 1995; Parovuori y col., 1995;

Chattopadhyay y col., 1997; Kuakpetoon y Wang 2006), así como en la elaboración de películas (Parovuori y col., 1995; Zamudio-Flores y col., 2006). La oxidación del almidón con hipoclorito (ClO<sup>-</sup>), produce almidones con viscosidad reducida de las pastas, lo que favorece una mayor estabilidad durante el procesamiento y almacenamiento de los productos donde se adiciona como ingrediente, ya que durante la reacción se produce degradación de la amilosa, tanto por la hidrólisis de los enlaces

\* Autor para la correspondencia. E-mail: labellop@ipn.mx  
Fax 01 735 394 18 96

glucosídicos  $\alpha$ -1-4 así como de la apertura y rompimiento de los anillos de las unidades de glucosa. Durante la oxidación se introducen grupos funcionales carbonilo (C=O) y carboxilo (COOH) en los carbonos secundarios C2, C3 y C4 y en el primario C6, de las glucosas (Autio y col., 1992; Kuakpetoon y Wang 2001, 2006; Martínez-Bustos y col., 2007). La producción de grupos COOH se favorece en medios alcalinos, y se incrementa al aumentar la alcalinidad del medio de reacción (Morton y Solarek, 1984; Parovuori y col., 1995); estos grupos son considerados los productos primarios finales de la oxidación y tienen un papel importante en la estabilización de las moléculas lineales de la amilosa y minimizan su recristalización (Morton y Solarek, 1984; Floor y col., 1989; Forssell y col., 1995; Parovuori y col., 1995; Kuakpetoon y Wang, 2006). Para oxidar el almidón se han reportado niveles de 60 g de oxidante / Kg de almidón (0.15 moles  $\text{ClO}^-$  / moles de unidades de glucosa) (Floor y col., 1989). La oxidación con hipoclorito es compleja, debido a su conversión en diferentes especies reactantes en el medio acuoso, como el ácido hipocloroso ( $\text{HClO}$ ),  $\text{ClO}^-$  y  $\text{Cl}_2$  (Patel y col., 1974) que dependen altamente del pH de reacción (Floor y col., 1989); por lo que la velocidad de la reacción es marcadamente influenciada por este parámetro; como se ha observado en el almidón ceroso de maíz, siendo más rápida a pH 7.0 y muy lenta a pH entre 11-13. Resultados similares se han obtenido con almidón ceroso de maíz y almidón de trigo (Patel y col., 1974; Morton y Solarek, 1984; Forssell y col., 1995). La oxidación de grupos hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ) con la conversión de  $\text{ClO}^-$  a  $\text{Cl}_2$ , se ha observado en almidón de trigo (Patel y col., 1974). Estudios cinéticos en condiciones alcalinas, han confirmado que la velocidad de reacción de la oxidación del almidón, disminuye al incrementarse el pH de 7.5 a 10, manteniéndose constante a un pH entre 10 a 11.7 (Morton y Solarek, 1984). La disminución en la velocidad al incrementarse la alcalinidad del medio de reacción, es atribuida principalmente a la formación de almidón cargado negativamente (almidón- $\text{O}^-$ ) y una mayor concentración de iones de hipoclorito cargados también negativamente ( $\text{ClO}^-$ ), la reacción que se produce entre ambos iones (almidón- $\text{O}^-$  y  $\text{ClO}^-$ ), se dificulta debido a la repulsión de cargas (Patel y col., 1974; Morton y Solarek, 1984). En condiciones neutras, el  $\text{ClO}^-$  se encuentra principalmente como  $\text{HClO}$  no disociado y podría producir grupos C=O así como COOH, estos últimos debido a que los aniones  $\text{ClO}^-$  actúan sobre los grupos  $\text{OH}^-$  no disociados del almidón. Patel y col. (1974), reportaron una dependencia de primer orden de la velocidad de reacción, con respecto al hipoclorito en la reacción de oxidación del almidón de maíz; otros autores han encontrado velocidades de segundo orden en función de la concentración de almidón utilizando otras fuentes botánicas (Forssell y

col., 1995). En condiciones alcalinas también se han reportado energías de activación más altas que en condiciones neutras, debido al mecanismo que se ha postulado durante la reacción de oxidación con hipoclorito, el cual consiste en la transferencia de dos protones ( $\text{H}^+$ ) influenciado por el pH, uno a partir de los grupos  $\text{OH}^-$  y el otro proveniente de los átomos de C-H; estos últimos protones en medio alcalino necesitan de una mayor energía de activación ( $E_a$ ), debido a que el tipo de unión es más fuerte (Patel y col., 1974). La magnitud y la velocidad de oxidación del hipoclorito, expresada como cloro consumido en la reacción, ha sido determinada en almidones de maíz, arroz y amaranto (Hebeish y col., 1989; Chattopadhyay y col., 1997); el hipoclorito que no participa en la reacción, se determina por titulación con tiosulfato de sodio (Hebeish y col., 1989), el cual reduce la valencia del átomo de cloro de +1 a -1; esto es, un cambio de dos electrones al adicionar ácido acético al medio de titulación y cambiar la composición química original del  $\text{ClO}^-$  a  $\text{HClO}$  y  $\text{Cl}_2$  (Powell, 2001). Previamente hemos reportado el efecto de la concentración del hipoclorito sobre la oxidación del almidón de plátano y caracterizado los almidones oxidados (Sánchez-Rivera y col., 2005); sin embargo, no existen datos sobre parámetros cinéticos de la reacción de oxidación del almidón de este fruto, por lo que el presente trabajo tiene como objetivo estimar algunos parámetros cinéticos de la reacción de oxidación, utilizando hipoclorito de sodio ( $\text{NaClO}$ ) en medios de reacción neutro y alcalino.

## 2. Materiales y métodos

### 2.1 Aislamiento del almidón

Se adquirieron frutos inmaduros de plátano (*Musa paradisiaca* L.) en el mercado local de Cuautla, Estado de Morelos, México. El almidón fue aislado a escala de planta piloto mediante el procedimiento de Flores-Gorosquera y col. (2004). Para la oxidación del almidón, se utilizó una solución de hipoclorito de sodio ( $\text{NaClO}$ ), calidad técnica (50 g de cloro activo / L) de Hycel de México, S.A de C.V). Todos los reactivos utilizados fueron productos comerciales de grado analítico.

### 2.2 Cinéticas de oxidación.

Para determinar las constantes cinéticas ( $k$ ) y la energía de activación ( $E_a$ ) a pH 7.0 y 8.5, se determinó la disminución en la concentración de cloro (g  $\text{Cl}_2$ /g almidón) en el medio de reacción (Hebeish y col., 1989), aplicando diferentes temperaturas y tiempos de reacción. Para evitar la liberación de sustancias ácidas ( $\text{HCl}$  y  $\text{Cl}_2$ ) durante la oxidación, se prepararon reguladores de fosfato de sodio (50 mM) y bicarbonato de sodio (4 %, p/v) para las cinéticas de oxidación a pH 7.0 y 8.5,

respectivamente. Se hicieron dispersiones al 35 % de sólidos (35 g de almidón suspendidos en 100 mL de regulador) en un reactor de vidrio de 1 L, con sistema de circulación de agua para mantener la temperatura deseada (30, 40 ó 50 °C); se introdujo un electrodo previamente calibrado y un termómetro para controlar el pH y la temperatura, respectivamente. El reactor fue cubierto con una tapa de aluminio para evitar fugas por evaporación. La reacción se mantuvo en agitación continua (300 rpm); una vez alcanzada la temperatura y el pH deseado, se adicionaron 42 mL de la solución de hipoclorito, conteniendo 2 % de cloro activo (1.4084 moles/L). Con una pipeta automática, se tomaron alícuotas de 10 mL a los 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 70, 90, 110 y 130 min después de iniciada la reacción, que se depositaron en un matraz de 125 mL conteniendo 10 mL de yoduro de potasio libre de yodo al 10 %, después se adicionaron 5 mL de ácido acético glacial concentrado y se tituló con 0.1 N de tiosulfato de sodio (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). La disminución en la concentración de cloro fue calculada como sigue:

$$\frac{gCl_2}{g \text{ almidón}} = \frac{(\text{Blanco} - \text{muestra}) mL \times V \times N \times 35.5 \times 1000}{10 \times W \times 1000} \quad (1)$$

donde  $V$  es el volumen de NaOCl usado para la oxidación de cada muestra,  $N$  es la normalidad del Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y  $W$  el peso del almidón en base seca.

### 2.3 Ecuaciones de velocidad.

La velocidad de reacción se determinó utilizando ecuaciones de primer (2) y segundo orden (3) (Levenspiel, 1999). La constante cinética ( $k$ ) de la velocidad de reacción a diferentes temperaturas, se obtuvo considerando las concentraciones iniciales de almidón  $[A]_0 = 2.134$  moles/L y del agente oxidante  $[B]_0 = 140.84$  mmoles/L; la concentración inicial de almidón fue calculada con base a una unidad de anhidroglucosa (UAG). La concentración del agente oxidante a un determinado tiempo  $[B]_t$  se expresó en relación a la concentración de almidón (unidades de anhidroglucosa a un tiempo determinado  $[A]_t$ )

$$K_I = \ln B_0 / B_t \text{ vs. } t \quad (2)$$

$$K_{II} = 1 / B_t \text{ vs. } t \quad (3)$$

donde  $K_I$  es la constante de primer-orden y  $K_{II}$  la de segundo-orden,  $B_t$  es la concentración del agente oxidante a un determinado tiempo de reacción,  $B_0$  es la concentración inicial del agente oxidante y  $t$  el tiempo al cual se determinó la concentración de cloro en el medio de reacción. La constante de velocidad ( $k$ ) y el orden de reacción, se determinaron a partir de las pendientes, considerando los coeficientes de regresión ( $R^2$ ) (Levenspiel, 1999).

### 2.4 Estimación de la energía de activación.

La energía de activación ( $E_a$ ) se determinó graficando el  $\ln k$  en función de la inversa de la

temperatura (°K). Se demostró que las constantes de velocidad siguieron una dependencia de tipo Arrhenius; mediante este análisis se determinó el efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción, aplicando la siguiente ecuación

$$K = K_0 \exp(E_a / RT) \quad (4)$$

donde:  $K_0$  es el factor pre-exponencial de frecuencia (L mol<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>) relacionado con el número de colisiones moleculares,  $E_a$  la energía de activación,  $R$  la constante universal de los gases (0.0081341 KJmol<sup>-1</sup>) y  $T$  la temperatura absoluta (K).

### 2.5 Análisis estadístico

Se aplicó un análisis de variancia de una vía con un nivel de significancia de  $\alpha = 0.05$ ; para diferencias significativas se aplicó la prueba de comparaciones múltiples de Tukey (Walpole *et al.*, 1999).

## 3. Resultados y discusión

### 3.1 Cloro disponible en el medio de reacción

En la Fig. 1 se presenta la concentración de cloro consumido durante la oxidación con hipoclorito del almidón de plátano. Se observó que a pH neutro y alcalino, conforme se incrementó la temperatura, hubo un incremento en la cantidad de cloro consumido (Cl<sub>2</sub>) en la reacción, llegando a los 40 minutos de reacción a valores cercanos a los 20 mg Cl<sub>2</sub> / g almidón (Fig. 1a) siendo esta la concentración inicial  $[B_0]$  del agente oxidante. Estos resultados indican que el incremento en la temperatura de reacción, favorece la conversión del hipoclorito (ClO<sup>-</sup>) a una mayor concentración de cloro (Cl<sub>2</sub>) disponible en el medio de reacción, el cual es posteriormente utilizado en la oxidación.

El incremento en la temperatura provoca que las moléculas se muevan con mayor rapidez, chocando entre sí con más frecuencia debido a una mayor energía cinética. Al aumentar la temperatura, la energía cinética de los reactantes aumenta y por lo tanto la energía de activación es menor, tendiendo la reacción hacia la espontaneidad, esto quiere decir que los productos aparecen más rápidamente.

Se observó que más del 75 % del cloro inicial se consumió en los primeros 5 minutos de la reacción. Este consumo rápido de cloro se ha relacionado con la presencia de pigmentos en el almidón nativo, los cuales son característicos en este fruto; así como por la presencia de productos obtenidos de la reacción de oscurecimiento enzimático. Los pigmentos como polifenoles (productos de oscurecimiento enzimático que se producen en frutos como la manzana y el plátano) tienen la característica de presentar grupos OH<sup>-</sup> al igual como las unidades de glucosa del almidón; por lo que estos tienden primeramente a reaccionar con el agente oxidante, y posteriormente serían oxidadas las unidades de glucosa del almidón.

Los tratamientos con hipoclorito se prefieren para modificar el almidón, no solamente para oxidarlo, sino para blanquearlo, debido a que la oxidación solubiliza del 70-80 % de impurezas y eliminan o decoloran el material pigmentado presente en el almidón (Morton y Solarek, 1984; Thomas y Atwell, 1999). En un trabajo previo, el almidón de plátano var. "macho" se oxidó con 2 % de cloro activo durante 50 minutos, presentando un factor de luminosidad ( $L^*$ ) del 96 % (casi blanco), mientras que en el almidón nativo fue < 82 % (Sánchez-Rivera y *col.*, 2005). Esto corrobora que la oxidación del almidón de plátano se lleva a cabo en estas dos etapas.

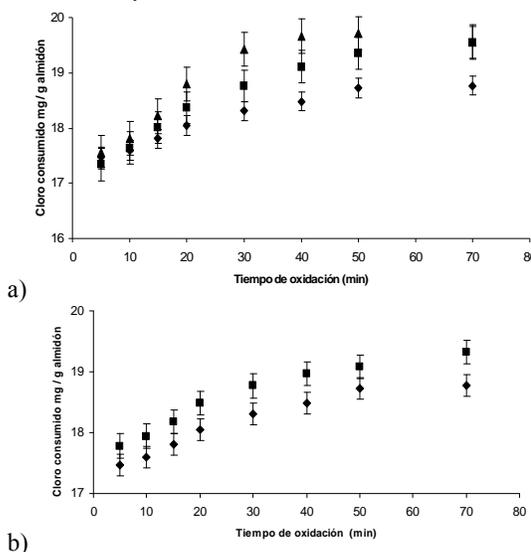


Fig. 1. Efecto del tiempo durante la reacción de oxidación en la concentración de cloro consumido (mg Cl<sub>2</sub> / g almidón). a) Efecto de la temperatura a pH 7.0, 30 (♦), 40 (■) y 50 (▲) °C; b) Efecto del pH a 30 °C, pH 7.0 (♦) y pH 8.5 (■).

Cuando la reacción se realizó a pH moderadamente alcalino, la cantidad de cloro consumido en la reacción fue mayor que a pH neutro (Fig. 1b), lo que demuestra que bajo esta condición de reacción, el NaClO es utilizado más eficientemente para la incorporación de grupos carbonilo y carboxilo en las unidades de glucosa de las cadenas del almidón; se ha reportado que para una oxidación completa de los grupos hidroxilo primario del almidón, la cantidad de NaClO requerido es de dos moles de NaClO por mol de grupo hidroxilo primario o bien dos moles de NaClO y una mol de NaOH para oxidar una mol de estos grupos (Kato y *col.*, 2003). Este comportamiento está relacionado con la velocidad de conversión del hipoclorito a moléculas de cloro, no así en el pH neutro, donde se observa que la cantidad de cloro consumido fue menor y por lo tanto hay una mayor concentración de cloro en el medio de reacción, relacionado con una mayor conversión de ClO<sup>-</sup> a moléculas de Cl<sub>2</sub> y por consiguiente una menor

velocidad del hipoclorito en el medio neutro para transformarse en productos.

Cabe mencionar, que el efecto del pH en la cantidad de hipoclorito consumido en la oxidación, fue minimizado por la temperatura, ya que cuando se compararon las cinéticas a ambos pH, pero a mayor temperatura (40 °C y 50 °C), después de los 40 minutos de reacción la diferencia en el consumo de hipoclorito fue cada vez menor, llegando a ser similares cuando la temperatura fue de 50 °C (datos no mostrados).

Floor y *col.* (1989) reportaron para almidones de papa sometidos a oxidación, un porcentaje de NaClO disponible en el medio de reacción de entre 15 y 20 %, utilizando 10 g de almidón y una concentración de hipoclorito de sodio de 186 mmoles, menor a la utilizada en este trabajo (232.8 mmoles). Se ha reportado que el tipo de almidón así como la concentración de NaClO influyen en la velocidad de oxidación (Hebeish y *col.*, 1989).

El rápido consumo de cloro al inicio de la reacción de oxidación en el almidón de plátano, podría estar relacionado con la presencia de una cantidad elevada de polifenoles y lípidos en el almidón nativo aislado de frutos inmaduros (Kuakpetoon y Wang, 2008; Agustini-Osornio y *col.*, 2005), así como con un contenido mayor de amilosa (37 %) (Aparicio-Saguilán y *col.*, 2005), esto debido a que se ha reportado que el hipoclorito reacciona en primer lugar con lípidos y pigmentos como carotenoides, xantofilas y pigmentos relacionados, después despolimeriza las moléculas del almidón (amilosa y amilopectina) y por último forma grupos carbonilo y carboxilo (Thomas y Atwell, 1999; Wang y Wang, 2003; Kuakpetoon y Wang, 2008); por lo tanto, se considera que mayor cantidad de especies reactantes fueron consumidas para eliminar los pigmentos, lípidos y proteínas presentes en el almidón, durante los primeros minutos de la reacción.

El cloro disponible durante la oxidación, esta relacionado con la cantidad de hipoclorito (OCl<sup>-</sup>) presente en el medio de reacción (Morton y Solarek, 1984; Hebeish y *col.*, 1989; Chattopadhyay y *col.*, 1997) y adicionalmente con la cantidad de grupos COOH formados durante la oxidación. El cloro disponible en la oxidación de amaranto y maíz normal fue de 45 mg Cl<sub>2</sub> / g almidón y 306 mg Cl<sub>2</sub> / g almidón, respectivamente, adicionando NaClO al 15 % de cloro activo (150 mg Cl<sub>2</sub> / g almidón) en un tiempo de reacción de 90 min a pH 7.0 y de 58 y 32 mg Cl<sub>2</sub> / g almidón con NaClO al 2.5 % de cloro activo adicionado durante 45 min a pH 8.0 y evaluado después de 15 minutos. Cuando se adicionó todo el NaClO al inicio de la reacción, llevada a cabo a pH 7.5 en almidón de maíz, la concentración de cloro disponible a los 120 minutos fue de 27 mg Cl<sub>2</sub> / g almidón (Chattopadhyay y *col.*, 1997). Estos resultados demuestran diferencias importantes en cuanto al cloro disponible / hipoclorito consumido en la reacción, dependiendo de la fuente botánica de

almidón, así como de la concentración de NaClO, el pH y la temperatura de reacción. En el caso de los almidones de cereales, se observa una menor concentración de cloro disponible en la reacción, esto puede deberse principalmente al tipo de almidón utilizado en la oxidación así como a la concentración de NaClO (Hebeish y *col.*, 1989). Además de frutos como el plátano, que se caracterizan por presentar oscurecimiento enzimático, sería de esperarse de una mayor concentración de cloro y otras especies reactantes para romper y/o eliminar estos pigmentos antes de oxidar las unidades de anhidroglucosa (Morton y Solarek, 1984; Thomas y Atwell, 1999; Sánchez-Rivera y *col.*, 2005).

### 3.2 Orden de reacción y constantes de velocidad

El orden de reacción, relaciona la velocidad y la concentración de los reactivos para una reacción química. El conocimiento de la velocidad (aparición o desaparición de una sustancia en el tiempo) es de gran interés práctico, ya que permite calcular bajo qué condiciones la reacción evoluciona rápidamente para producir una elevada cantidad de producto útil y el tiempo necesario para alcanzar un determinado rendimiento. El orden de la reacción de oxidación en el almidón de plátano fue investigado aplicando ecuaciones de primer y segundo orden. Los datos experimentales mostraron un mejor ajuste con la ecuación de primer orden a los dos pH evaluados, debido a que se obtuvieron los mayores coeficientes de regresión (0.96-0.99) a las diferentes temperaturas; a diferencia de las ecuaciones de segundo orden donde se obtuvo un intervalo de  $R^2$  menor (0.63-0.97). En una reacción de primer orden, la velocidad de reacción es directamente proporcional a la concentración de una de las sustancias reaccionantes (Levenspiel, 1999). En almidón de maíz normal los datos cinéticos mostraron que la reacción de oxidación fue de primer orden con respecto al hipoclorito (Patel y *col.*, 1974). En la Tabla 1, se muestran las constantes de velocidad de primer y segundo orden a las diferentes temperaturas y pH evaluados. La velocidad de reacción fue menor a pH 8.5 que a 7.0, y conforme la temperatura de reacción aumentó, la velocidad de oxidación se incrementó; efecto similar se observó con las constantes de velocidad de segundo orden, aunque los valores fueron mayores. Una constante de velocidad de reacción menor a pH moderadamente alcalino, indica una baja conversión del  $\text{ClO}^-$  a  $\text{Cl}_2$ , quedando mayor concentración de hipoclorito que estaría incorporándose durante la oxidación del almidón. La especie reactante  $\text{ClO}^-$ , es la principal forma para oxidar el almidón y su concentración se incrementa al incrementarse el pH alcalino.

La velocidad de una reacción es proporcional a la concentración (moles / litro) de las sustancias reaccionantes. Por lo tanto, la velocidad a la que se producen las reacciones pueden expresarse como el

modo en el que la concentración de algunas especies moleculares varía en función del tiempo. La velocidad de una reacción homogénea se define como el cambio del número de moles (debido a la reacción) de un reactante o un producto, por unidad de tiempo y unidad de volumen de la mezcla reaccionante. La velocidad de reacción se relaciona con la velocidad de desaparición de los reactivos o de aparición de los productos con respecto al tiempo y será positiva para los productos y negativa para los reactivos (Ancheyta y Valenzuela, 2001).

Esta dependencia, de la velocidad de reacción sobre el pH, ha sido atribuida a los cambios presentes en las especies reactantes (Patel y *col.*, 1974; Morton y Solarek, 1984). La disminución en la velocidad de oxidación en el medio de reacción a pH alcalino, podría también deberse a la presencia de mayor contenido de álcali (NaOH) en el medio de reacción; el álcali mantiene el almidón nativo en solución, aunque produce despolimerización y puede participar en la formación de estructuras intermediarias como hemiacetales (Tornert y *col.*, 1990; Kato y *col.*, 2003). El pH tiene un papel importante en los procesos de oxidación, por ejemplo en almidón de trigo, se ha reportado que la velocidad de oxidación disminuyó al incrementarse el pH de 7 a 10, manteniéndose constante hasta pH 11.7 (Morton y Solarek, 1984). Estudios de la oxidación de la amilopectina con hipoclorito, ha demostrado que la velocidad de reacción es mayor a pH 7.0 y disminuye a pH de 5.5 ó 9.0, obteniéndose la velocidad más baja a pH 11.0 (Patel y *col.*, 1974). Siendo la velocidad de oxidación más alta a pH 7.0, también es cierto que la velocidad de descomposición del oxidante ( $\text{ClO}^-$  a  $\text{Cl}_2$ , HClO y  $\text{ClO}_3$ ), (el clorato  $\text{ClO}_3$ , no oxida el almidón) es más alto a pH 7.0, como fue discutido en la sección anterior (Floor y *col.*, 1989). Sin embargo, aún no se tiene bien claro la influencia que pueden tener otros factores en la velocidad de reacción durante la reacción de oxidación (Patel y *col.*, 1974).

Tabla 1. Efecto del pH y la temperatura de reacción sobre las constantes de velocidad (mol L<sup>-1</sup> min) de la oxidación de primer y segundo orden de almidón de plátano. NaClO de 232.8 mmoles/L y almidón 2.134 moles/L\*.

	pH 7.5	pH 8.5
<b>1er. Orden</b>		
30 °C	0.0145a	0.0096a
40 °C	0.0284b	0.0253b
50 °C	0.0508c	0.0490c
<b>2do. Orden</b>		
30 °C	1.063a	0.517a
40 °C	3.823b	2.253b
50 °C	16.32c	3.506c

\*Media de 3 repeticiones. Valores con la misma letra en cada columna no son significativamente diferentes ( $\alpha=0.05$ )

### 3.3 Energía de activación

La influencia de la temperatura sobre la velocidad de reacción a los pH estudiados, mostró una dependencia de tipo Arrhenius (Fig. 2). De la pendiente de esta gráfica se obtuvo la energía de activación ( $E_a$ ). Las reacciones rápidas tienen valores bajos de  $E_a$  y las reacciones lentas, valores elevados de  $E_a$ . Las moléculas que se mueven rápidamente (alta energía cinética) pueden reaccionar, la energía mínima que deben de tener las moléculas para que el choque sea efectivo se conoce como  $E_a$  de la reacción. Altos valores de  $E_a$  también indican una dependencia mayor con la temperatura, relacionada con la magnitud de la reacción, por lo que las reacciones que presentan una mayor  $E_a$  serán más sensibles a los cambios de temperatura. El valor de la  $E_a$  fue mayor para la reacción de oxidación realizada a pH 8.5 (66.481 KJ/mol), lo cual indica que es necesaria una mayor cantidad de energía para que la reacción proceda, después de formarse los complejos activados o estados de transición a partir del reactante, este complejo se descompone posteriormente para formar los productos. Cuando la reacción se llevo a cabo a pH 7.0, la  $E_a$  fue menor (51.082 KJ/mol), por lo que con esta condición la reacción de oxidación con hipoclorito procede con mayor facilidad desde el punto de vista termodinámico. En condiciones alcalinas la reacción de oxidación del almidón de plátano es menos favorable termodinámicamente y esto es debido a la dificultad de eliminar una mayor cantidad de protones ( $H^+$ ), los cuales son producidos en mayor cantidad en el medio de reacción con mayor alcalinidad (Patel y col., 1974). Además, mientras las condiciones de reacción sean más alcalinas, los  $H^+$  salientes de las uniones C-H se encuentran en mayor cantidad que en condiciones de reacción ácida o neutra. Esto provoca que se requiera de una mayor  $E_a$  a pH 8.5 para eliminar los  $H^+$  de las uniones C-H del esqueleto de las glucosas del almidón (Patel y col., 1974). Sin embargo, el incremento en la  $E_a$  a pH 8.5 en el almidón de plátano, se considera que está relacionado principalmente con la interacción entre el almidón- $O^-$  y el  $OCl^-$  para producir el complejo activado, este complejo activado es necesario en primera instancia para que puedan generarse los productos de la oxidación; sin embargo, para contrarrestar las barreras energéticas (entre ambos iones), debido a las cargas negativas entre ambos, lo cual produce repulsión, es justificable de una cantidad mayor de  $E_a$  para la formación de almidón oxidado con mayor cantidad de grupos funcionales incorporados en el almidón.

Los valores usuales de  $E_a$  en modificaciones químicas se encuentran en el intervalo de 50 y 110 KJ/mol (Ayoub y col., 2004); en almidón de maíz normal oxidado a pH 8.5 con  $NaClO$ , se ha reportado una  $E_a$  de 76.9 KJ/mol cuando el pH de la reacción se mantuvo en un intervalo de 8 y 10; en almidón de

trigo, modificado con  $NaClO$ , la  $E_a$  fue de 88.96 KJ/mol (Morton y Solarek, 1984). Las diferencias encontradas en la  $E_a$  a los dos pH estudiados en el almidón de plátano, mostró como este parámetro es alterado de forma importante por el pH del medio de reacción, lo cual puede influir en la velocidad de la reacción.

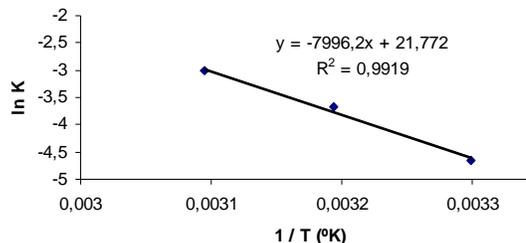


Fig. 2. Estimación de la energía de activación ( $E_a$ ) y el factor de frecuencia ( $k_0$ ) de primer orden en la oxidación de la reacción de almidón de plátano a pH 8.5.

### Conclusiones

El consumo de cloro fue mayor cuando se incremento la temperatura de la reacción. Cuando la reacción se llevo a cabo a la más baja temperatura (30 °C), el pH alcalino tuvo mayor efecto en el consumo de cloro, lo que quiere decir que se favoreció la reacción de oxidación del almidón de plátano. El efecto del pH fue minimizado cuando la reacción procedió a mayor temperatura. La constante de velocidad de reacción fue menor a pH 8.5 que a 7.0, y este parámetro cinético se incrementó al aumentar la temperatura de la reacción. La energía de activación fue mayor a pH 8.5 que a 7.0, por lo que bajo condiciones alcalinas se requiere mayor energía para formar el complejo activado y posteriormente generarse los productos. El conocimiento de la cinética de la reacción de oxidación del almidón de plátano será de utilidad para producir almidones modificados con aplicaciones específicas.

### Agradecimientos

Se agradece el apoyo económico a la SIP-IPN, COFAA-IPN, al SIBE-IPN y EDI-IPN.

### Referencias

- Agustiniano-Osornio, J.C., González-Soto, R.A., Flores-Huicochea, E., Manrique-Quevedo, N., Sánchez-Hernández, L. y Bello-Pérez, L.A. (2005). Resistant starch production from mango starch using a single-screw extruder. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 85, 2105-2110.
- Ancheyta, J.J. y Valenzuela, Z., M.A. (2001). *Cinética química para sistemas homogéneos*.

- Editorial Instituto Politécnico Nacional, México.
- Aparicio-Saguilán, A., Flores-Huicochea, E., Tovar, J., García-Suárez, F., Gutiérrez-Meraz, F. y Bello Pérez, L.A. (2005). Resistant starch-rich powders prepared by autoclaving of native and lintnerized banana starch: partial characterization. *Starch/Stärke* 57, 405-412.
- Autio, K., Suortti, T., Hamunen, A. y Poutanen, K. (1992). Microstructural and physicochemical properties of oxidized potato starch for paper coating. *Starch/Stärke* 44, 393-398.
- Ayoub, A., Berzin, F., Tighzert, L. y Bliard, C. (2004). Study of the thermoplastic wheat starch cationisation reaction under molten condition. *Starch/Stärke* 56, 513-519.
- Chattopadhyay, S., Singhal, R.S. y Kulkarni, P.R. (1997). Optimization of conditions of synthesis of oxidised starch from corn and amaranth for use in film-forming applications. *Carbohydrate Polymers* 34, 203-212.
- Floor, A., Kieboom, A.P.G. y Delft, H.B. (1989). Preparation and calcium complexation of oxidized polysaccharides. *Starch/Stärke* 41, 348-354.
- Flores-Gorosquera, E., García-Suárez, F.J., Flores-Huicochea, E., Núñez-Santiago, M.C., González-Soto, R. y Bello-Pérez, L.A. (2004). Rendimiento del proceso de extracción de almidón de frutos de plátano (*Musa paradisiaca* L.). Estudio en planta piloto. *Acta Científica Venezolana* 55, 86-90.
- Forsell, P., Hamunen, A., Autio, K., Suortti, T. y Poutanen, K. (1995). Hypochlorite oxidation of barley and potato starch. *Starch/Stärke* 47, 371-377.
- Hebeish, A., El-Thalouth, I.A., Refai, R. y Dokki, A.R. (1989). Synthesis and characterization of hypochlorite oxidized starches. *Starch/Stärke* 41, 293-298.
- Kato, Y., Matsuo, R., Isogai A. (2003). Oxidation process of water-soluble starch in TEMPO-mediated system. *Carbohydrate Polymers* 51, 69-75.
- Kuakpetoon, D. y Wang, Y. (2001). Characterization of different starches oxidized by hypochlorite. *Starch/Stärke* 53, 211-218.
- Kuakpetoon, D. y Wang, Y.J. (2006). Structural characteristics and physicochemical properties of oxidized corn starches varying in amylose content. *Carbohydrate Research* 341, (11), 1896-1915.
- Kuakpetoon, D. y Wang, Y.J. (2008). Locations of hypochlorite oxidation in corn starches varying in amylose conten. *Carbohydrate Research* 343, (1), 90-100.
- Levenspiel, O. (1999). *Chemical reaction engineering*. Editorial Wiley, USA.
- Martínez-Bustos, F., Amaya-Llano S.L., Carvajal-Arteaga, J.A., Chang Y.K. y Zazueta-Morales, J. de J. (2007). Physicochemical properties of cassava, potato and jicama starches oxidised with organics acids. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 87, 1207-1214.
- Morton, R.W. y Solarek, D. (1984). Starch derivatives: Production and uses. En: *Starch Chemistry and Technology*, (R.L. Wistler, J. N. BeMiller, y E. F. Paschall, eds.), Pp. 311-366. Academic Press, New York.
- Patel, K.F., Mehta, H.U. y Srivastava, H.C. (1974). Kinetics and mechanism of oxidation of starch with sodium hypochlorite. *Journal of Applied Polymer Science* 18, 389-399.
- Parovuori, P., Hamunen, A., Forsell, P., Autio K. y Poutanen, K. (1995). Oxidation of potato starch by hydrogen peroxide. *Starch/Stärke* 47, 19-23.
- Powell. (2001). *Procedimiento analítico para determinar la concentración de hipoclorito de sodio*. Powell Fabrication y Manufacturing Inc. St. Louis.
- Sánchez-Rivera, M.M., García-Suárez, F.J.L., Velásquez, del Valle M.G., Gutiérrez-Meraz, F. y Bello-Pérez, L.A. (2005). Partial characterization of banana starches oxidized by different levels of sodium hypochlorite. *Carbohydrate Polymers* 62, 50-56.
- Thomas, D.J. y Atwell, W. (1999). Starch Modifications. En: *Starches*, (D. J. Thomas y W. A. Atwell eds.), Pp. 31-48. Eagen Press, Minnesota.
- Tornerport, L.J., Salomonsson, A.Ch. y Theander, O. (1990). Chemical characterization of bromine oxidized potato starch. *Starch/Stärke* 42, 413-417.
- Wang, Y. y Wang, L. (2003). Physicochemical properties of common and waxy corn starches oxidized by different levels of sodium hypochlorite. *Carbohydrate Polymers* 52, 207-217.
- Walpole, E., Myers, H. y L. Myers. (1999). *Probabilidad y Estadística para Ingenieros*. Editorial Prentice Hall Hispanoamericana, México.
- Zamudio-Flores, P.B., Vargas-Torres, A., Pérez-González, J., Bósquez-Molina, E. y Bello-Pérez, L.A. (2006). Films prepared with oxidized banana starch: mechanical and barrier properties. *Starch/Stärke* 58, 274-282.