



Original article¹

Caracterización del almidón de tubérculos andinos de Bolivia mediante DRX

Susana Huanca López, Patricia Mollinedo, Valerio Choque*

Instituto de Investigaciones Químicas IIQ, Universidad Mayor de San Andrés UMSA, Av. Villazón 1995, La Paz, Bolivia

Keys: Starch, Characterization, Andean tubers, Bolivia, XRD; **Claves:** Almidón, Caracterización, Tubérculos Andinos, Bolivia, DRX

ABSTRACT

Characterization of starch from Andean tubers in Bolivia using XRD. The starch of Andean tubers from Bolivia, potato, tunta, chuño, oca, caya, papalisa, chuño de papalisa and isaño was characterized by XRD. The starch samples were assigned a type B crystallinity, which can be assigned to a starch with hydrated double helix packing in fixed and ordered positions of the hexagonal symmetry amylopectin, which, by crystallography tables, are assigned to the P6 space group. The estimated percentage of crystallinity was calculated using the ORIGIN 2021 program, where the samples: potato dehydrated with sunlight (P3), oca natural state (O1), papalisa dehydrated with sunlight (PL2) and black isaño (I2) have an estimated value of 41.9%, 55.1%, 52.5% and 48.5%, respectively. X-ray diffraction (XRD) analysis allows the classification of starch types based on their crystalline structure, which determines fundamental properties for their application in formulations and in the preparation of various mixtures.

RESUMEN

Se caracterizó el almidón de tubérculos andinos de Bolivia, papa, tunta, chuño, oca, caya, papalisa, chuño de papalisa e isaño por DRX. Las muestras de almidón fueron asignadas con una cristalinidad del tipo B, que puede asignarse a un almidón con empaquetamiento de doble hélice hidratada en posiciones fijas y ordenadas de la amilopectina de simetría hexagonal, que, por tablas de cristalografía, se asignan al grupo espacial P6. El porcentaje de cristalinidad estimado se calculó mediante el programa ORIGIN 2021, donde las muestras: papa deshidratada con luz solar (P3), oca estado natural (O1), papalisa deshidratada con luz solar (PL2) e isaño negro (I2) poseen un valor estimado de 41,9%, 55,1%, 52,5% y 48,5%. respectivamente. El análisis por difracción de rayos X (DRX) permite clasificar los tipos de almidón en función de su estructura cristalina, la cual determina propiedades fundamentales para su aplicación en formulaciones y en la preparación de diversas mezclas

Revista Boliviana de Química, 2025, 42, 31-38 ISSN 0250-5460, Rev. Bol. Quim. *Paper edition* ISSN 2078-3949, Rev. boliv. quim. *e-edition, Jan-May* 30 de mayo 2025, <u>https://doi.org/10.34098/2078-3949.42.1.4</u> © 2025 Universidad Mayor de San Andrés, Facultad de Ciencias Puras y Naturales, Carrera Ciencias Químicas, Instituto de Investigaciones Químicas https://bolivianchemistryjournaliig.umsa.bo; https://bolivianchemistryjournal.org

¹Received April 17, 2025, accepted May 18, 2025, published May 30, 2025. *Mail to: <u>valeriorenechoqueflores@gmail.com.</u>



INTRODUCCIÓN

 $\mathbb{E}\mathbb{L}$ almidón es un polisacárido de reserva presente en los vegetales compuesto por dos macromoléculas: la amilosa y la amilopectina. Estas estructuras difieren en su grado de ramificación y organización molecular, lo que influye directamente en las propiedades físico-químicas y funcionales del almidón.¹.

Tanto la amilosa como la amilopectina, tienen roles diferentes: la amilosa es una cadena larga y recta de polímeros lineales (Fig. 1) compuesta de cientos o miles de moléculas de glucosa la cual es más digestible permitiendo una liberación de energía gradual y sostenida.





La amilopectina presenta ramificaciones debido a los enlaces $\alpha(1\rightarrow 6)$ además de los enlaces lineales $\alpha(1\rightarrow 4)$ glucosídicos, la cual permite que dos monosacáridos se unan entre sí^{1 2 3 4 5 6 7}.





El almidón, un polisacárido de reserva, se encuentra comúnmente en cereales, raíces y tubérculos. En Bolivia, los tubérculos andinos representan un recurso alimentario fundamental, cultivado en regiones de más de 3000 msnm y consumido por pueblos originarios desde hace más de 3000 años. Entre los principales tubérculos están la papa (*Solanum tuberosum*), rica en almidón, la oca (*Oxalis tuberosa*), y la papalisa (*Ullucus tuberosus*), cultivada entre los 3000 y 3800 msnm. El isaño, aunque menos conocido, posee alto valor nutricional y propiedades medicinales, pero su producción es limitada. Una característica distintiva de estos cultivos es su conservación tradicional por deshidratación (congelado y secado), dando origen a productos como el chuño, tunta, caya y lingli, ampliamente consumidos y comercializados en la región andina.

Estudios de caracterización fisicoquímica y funcional de almidones muestran una variación significativa en variables como morfología, contenido de amilosa y amilopeptina y el tipo estructural de almidón asociada con el tipo y variedad agrícola de cultivo, así como las condiciones ambientales y sobre todo con el complejo amilosa-amilopectina, el tamaño de granulo y caracterización fisicoquímica del almidón. La caracterización estructural implica la determinación de la estructura del almidón, en la cual técnicas como microscopia de barrido (SEM) permiten observar las dimensiones estructurales de los gránulos^{8 9 10 11 12}.

Existen varios métodos de extracción de almidones en los que se varia el rendimiento y la pureza del mismo¹³, por su importancia mencionamos: arroz, papa, camote, guisante mediante el método de adición de agua¹⁴, castaña de indias, castaña de agua, tallo de flor de loto con el método de ultrasonido¹⁵, de banano usando el método por sedimentación y centrifugación¹⁶ e inclusión de reactivos de almidón de maíz¹⁷. Es importante destacar que el método para la





caracterización estructural de cada uno de ellos fue realizada por difracción de rayos X (DRX) en polvo, método que permite identificar almidones del tipo A, tipo B y tipo C. Asimismo, la presencia mayoritaria de amilosa en almidones indica un incremento de la cristalinidad de los almidones obtenidos¹⁴. El presente artículo reporta la caracterización e identificación del tipo de almidón extraído de varios tubérculos de la zona andina de Bolivia mediante difracción de rayos X (DRX).

EXPERIMENTAL

Las muestras analizadas corresponden a almidones extraídos de diferentes tubérculos: papa imilla negra de la provincia Pacajes (P1), oca (O1), papalisa (PL1), isaño (I1) e isaño negro (I2) provenientes del municipio de Sorata; y tubérculos deshidratados: chuño (P3) proveniente del municipio de Calamarca, tunta (P2) proveniente del municipio de Collana, caya blanca (O2) y caya negra (O3) provenientes del municipio de Achacachi y chuño de papalisa (PL2) usando el Método establecido por Huanca (2017)¹⁸

El análisis de los almidones de fase sólida cristalina fue realizado en un equipo de Difracción (DRX), PanAnalytical Expert Plus con tubo generador de Rayos X de Cu (cobre) y filtro de Ni, dando radiación K alfa del Cu con longitud de onda de 1.54178 Å, bajo las condiciones de operación: Radiación a 40 Kv. y 40mA., rango de registro de 3º a 60º, detección con XCELERATOR de 125 canales y escala de detección automática.

Luego de la caracterización e identificación de los picos de almidón, se estimó el % de cristalinidad usando el programa ORIGIN 2021, para lo cual se creó una línea base y se calculó el área de cada pico representativo cuya suma indicara el % de cristalinidad estimado de acuerdo a la ecuación:

% Cristalinidad =
$$\frac{A_1 + A_2 + A_3 + A_4 + A_5}{A_T}$$

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 1, se muestran la compilación de las muestras de almidón para su respectiva caracterización mediante difracción de rayos X (DRX).

Compilacion		Origen del almidón	
	P1	Papa estado natural	
G1	P2	Papa deshidratada sin luz solar	
	P3	Papa deshidratada con luz solar (hv)	
	01	Oca estado natural	
G2	02	Oca deshidratada sin luz solar	
	O3	Oca deshidratada con luz solar (hv)	
PL1 Papalisa		Papalisa estado natural	
G3	PL2	Papalisa deshidratada con luz solar (hv)	
	I1	Isaño estado natural	
G4	G4 I2 Isaño negro		

Tabla 1. Compilación de muestras de almidón

Los cuatro grupos se caracterizaron mediante difracción de rayos X (DRX) separadamente para luego identificar y analizar las fases presentes.

Los resultados de la difracción de Rayos x (DRX) del G1, se muestran a continuación:





Susana Huanca López et al. Revista Boliviana de Química, 2025, Vol. 42, N°1, 31-38 https://doi.org/10.34098/2078-3949.42.1.4



Figura 3. Espectros de Difracción de Rayos X de las muestras de almidón del grupo G1

En la Figura 3, los resultados de difracción de Rayos X (DRX) del grupo G1 indican los picos máximos de difracción $2\theta = 13,0^{\circ}, 2\theta = 25,3 \text{ y } 2\theta = 32,3$ los cuales se asignan a señales débiles, asimismo a $2\theta = 5,6-7,2^{\circ}, 2\theta = 16,6^{\circ}, 2\theta = 21,6^{\circ}$ son asignadas a señales medias. Los valores del pico máximo a $2\theta = 18,5^{\circ}$ se asigna a una señal fuerte. Estas señales se relacionan con la cristalinidad de la amilosa, mientras que la amilopectina se asocia a las fases amorfas. Los picos de difracción obtenidos del GRUPO 1, indican presencia de almidón con cristalinidad del Tipo B la cual es propia de los tubérculos¹⁹ 20 21 22 23.

Asimismo, se puede observar que el difractograma de papa P1, presenta una mejor cristalinidad en comparación con el de la pasa deshidratada sin sol P2.

En la Figura 4, se muestran los difractogramas de Rayos X (DRX) del grupo G2.



Figura 4. Espectros de Difracción de Rayos X de las muestras de almidón del grupo G2





Los resultados de difracción de Rayos X (DRX) de la Figura 4 del grupo G2 muestran los picos de difracción máximos débiles a $2\theta = 12,7^{\circ}, 2\theta = 25,3$ y $2\theta = 29,1$, picos de difracción de señales medias asignadas a $2\theta = 5,8-7,0^{\circ}, 2\theta = 16,0^{\circ}, 2\theta = 21,7^{\circ}$. Los valores del pico máximo a $2\theta = 18,5^{\circ}$ se asigna a una señal fuerte. Las señales del grupo G2 se asocian con la cristalinidad de la amilosa con un similar comportamiento que del grupo G1 cuya cristalinidad es del Tipo B, donde la amilopectina se asocia con las fases amorfas. El espectro de DRX de la oca (O1) presenta una mejor cristalinidad con picos a $6,5^{\circ}$ y $18,5^{\circ}$ más definidos respecto al resto. lo cual confirma la asignación de cristales de almidón del tipo B^{21 22 23}.

Los difractogramas Rx de los grupos G3 y G4 se muestra en la Figura 5.





Figura 5. Espectros de Difracción de Rayos X de muestras de almidón de: (A) Grupo G3; (B) Grupo G4

En la Figura 5, se puede observar la presencia de picos máximos débiles a $2\theta = 12,4^{\circ}, 2\theta = 24,5$ y $2\theta = 34,3^{\circ}$ ²³, así como los picos de difracción de señales medias $2\theta = 5,6^{\circ}, 2\theta = 16,1^{\circ}, 2\theta = 21,7^{\circ}$, para en los grupos G3 y G4,. Los





valores del pico máximo a $2\theta = 18,7^{\circ}$ se asignan a una señal fuerte. Estas señales también se relacionan con la cristalinidad de la amilosa respecto a los anteriores grupos cuya cristalinidad también es del Tipo B. Es de destacar que la amilopectina también se asocia a las fases amorfas. Por otro lado, de acuerdo a la Figura 5(A), el grupo G3 (PL1 y PL2) presenta una mejor cristalinidad con picos levemente definidos respecto a la fase amorfa, la cual se asociaría a un incremento del % de cristalinidad.

En todos los grupos, el tipo de cristalinidad que predomina en cada muestra se asigna a una cristalinidad del tipo B que podría interpretarse como la presencia de un empaquetamiento de doble hélice hidratada en la cual los átomos de carbono e hidrogeno de la molécula con una estructura más abierta en posiciones fijas y ordenadas de la amilopectina con simetría hexagonal la cual se asignaría al grupo espacial P6 que posee un solo eje principal de orden 6 de acuerdo a la tabla internacional de cristalografía²⁴.

El cálculo del área de cada pico se realizó mediante el programa ORIGIN 2021 en la cual se asignó una línea base para eliminar la fase amorfa para luego estimar el % de cristalinidad, usando la ecuación (1). En la Tabla 2, se muestran los resultados del % de cristalinidad estimada de cada muestra:

Compilacion		Origen del almidón	% Cristalinidad estimada
	P1	Papa estado natural	32,7
G1	P2	Papa deshidratada sin luz solar	20,1
	P3	Papa deshidratada con luz solar (hv)	41,9
	01	Oca estado natural	55,1
G2	02	Oca deshidratada sin luz solar	46,2
	03	Oca deshidratada con luz solar (hv)	43,7
	PL1	Papalisa estado natural	28,6
G3	PL2	Papalisa deshidratada con luz solar (hv)	52,5
	I1	Isaño estado natural	43,8
G4	12	Isaño negro	48,5

Tabla 2. Porcentaje estimado de cristalinidad de cada muestra de almidón

Se puede observar en la tabla 2 que la muestra P3 de papa deshidratada con luz solar ($h\nu$)del grupo G1, posee un % cristalinidad estimada de 41,9%. En el grupo G2, la muestra O1 de oca en estado natural presenta la mejor cristalinidad en un valor del 55,1%, mientras que en los grupos G3 y G4, las muestras PL2 de papalisa deshidratada con luz solar ($h\nu$) y I2 isaño negro, presentan una cristalinidad estimada del 52,5% y 48,5% respectivamente. Estos resultados se podrían asociar a una mayor presencia de la fase amilasa cristalina con respecto a la fase amorfa de amilopectina.

CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos se llegan a las siguientes conclusiones:

- Los picos máximos de difracción de todos los grupos se encuentran entre: $2\theta = 13,0^{\circ}$, $2\theta = 25,3$ y $2\theta = 32,3$ las cuales se asignan a señales débiles (Oscar), asimismo a $2\theta = 5,6-7,2^{\circ}$, $2\theta = 16,6^{\circ}$, $2\theta = 21,6^{\circ}$ son asignadas a señales medias. Los valores del pico máximo a $2\theta = 18,5^{\circ}$ se asignan a una señal fuerte. Las señales de los picos cristalinos se relacionan con la cristalinidad de la amilosa, mientras que la amilopectina se asocia a las fases amorfas. Los picos de difracción obtenidos del grupo G1, indican presencia de almidón con cristalinidad del Tipo B la cual es propia de los tubérculos.
- El espectro de DRX de la oca en estado natural (O1), papalisa en estado natural (PL1) y papalisa deshidratada con luz solar (hv) (PL2) presentaría una mejor cristalinidad con picos a 6,5° y 18,5° más definidos respecto al resto.
- El tipo de cristalinidad que predomina en cada muestra, se asigna a una cristalinidad del tipo B que podría interpretarse con la presencia de un empaquetamiento de doble hélice hidratada en la cual los átomos de carbono e hidrogeno de la molécula con una estructura más abierta en posiciones fijas y ordenadas de la amilopectina con simetría hexagonal la cual se asignaría al grupo espacial P6 que posee un solo eje principal de orden 6 de acuerdo a la tabla internacional de cristalografía.





- El estudio de los datos de difracción de rayos X de almidones, abre una nueva puerta en la cual permite en el futuro resolver la estructura de almidones para obtener datos cristalográficos como ser Grupo espacial, coordenadas atómicas como si se comportase como un cristal

RECONOCIMIENTOS

Los autores expresan su agradecimiento a Swedish International Development Cooperation Agency (SIDA) por su soporte financiero.

REFERENCIAS

² L. Songnan, W. Zihan, P. Yujun, S. Chaohui, L. Enpeng, and R. G. Gilbert, *International Journal of Biological Macromolecules*, 2025, preprint in <u>https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2025.142717</u>

⁴ J. Contreras, D. Medin, and M. Monsalve, *Revista Bases de la Ciencia*, 2022, 6, 48.

⁵ H. O. Egharevba, *IntechOpen*, 2020, retrieved from http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.87777.

⁶ J. Hong, X. A. Zeng, C. S. Brennan, M. Brennan, , and Z. Han, *Foods*, 2016, 5, 50.

⁷ O. R. Ticona Huanca and Q. S. Brigido Moises, *Cibum Scientia*, 2023, **2**, 115.

⁸ O. M. Luque Vilca, Y. Hancco Cayllahua, J. R. Gallegos, Ramos, R. W; Jilapa, C. R. Hanco, *Ñawparisum*, 2021, **3**, 65.

⁹ P. Martínez, F. Peña, L. A. Bello-Pérez, C. Núñez-Santiago, H. Yee-Madeira, C. Velezmoro, *Food Chemistry: X*, 2019, **2**, 100030. <u>https://doi.org/10.1016/j.fochx.2019.100030</u>.

¹⁰ G. Barraza-Jáuregui, J. Soriano-Colchado, J. Obregón, P. Martínez, F. Peña, C. Velezmoro, R. Siche, A. C. Miano, Propiedades fisicoquímicas, funcionales y estructurales de almidones obtenidos de cinco variedades de papas nativas (Solanum tuberosum L.), Engineering, Integration, and Alliances for a Sustainable Development. Hemispheric Cooperation for Competitiveness and Prosperity on a Knowledge-Based Economy: Proceedings of the 18th LACCEI International Multi-Conference for Engineering, Education and Technology, July 27-31, 2020, http://dx.doi.org/10.18687/LACCEI2020.1.1.623.

¹¹ C. A. Ligarda Samanez, D., **2020**, Propiedades fisicoquímicas, tecnofuncionales y morfológicas de almidones extraídos de clones de papa nativa (Solanum tuberosum) cultivados en la provincia de Andahuaylas (BSc tesis), Universidad Nacional José María Arguedas. Andahuaylas,Perú, recuperado de:

https://repositorio.unajma.edu.pe/handle/20.500.14168/744?show=full-

¹² F. Valdivieso Molina, P. Mollinedo, *Revista Con-Ciencia*, 2021, 9, 84.

¹³ I. Demiate, C. Delinski Bet, V. Ito, L. Lacerda, *Starchy Crops Morphology, Extraction, Properties and Applications*, 2023, **1**, 165.

¹⁴ T. Taguchi, M. Onishi, N. Katsuno, N. Miwa, C. Oomoto, M. Sato, M. Sekita, H. Yamaguchi, T. Imaizumi, T. Nishizu, *Food Science and Technology*, 2023, **173**, 114341.

¹⁵ M. Ahmad, A. Gani, I. Hassan, Q. Huang, H. Shabbir, *Scientific Reports*, 2020, 10, 3533.

¹⁶ L. Acevedo-Guevara, L. Nieto-Suaza, L. Sanchez, M. Pinzon, C. Villa, *International Journal of Biological Macromoleculas*, 2018, **111**, 498.

¹⁷ E. Aytunga Arık Kibar, İlknur Gönenç, Ferhunde Us, *GIDA*, 2010, **35**, 237.

¹⁸ S. Huanca, **2017**, Determinación de la relación entre estructuras y rendimiento de jarabe de glucosa a partir de almidón extraído de diferentes tubérculos del departamento de La Paz (MSc tesis), Universidad Mayor de San Andrés, La Paz, Bolivia, recuperado de: <u>http://repositorio.umsa.bo/xmlui/handle/123456789/23010</u>

¹⁹ S. Wang, H. Luo, J. Zhang, Y. Zhang, Z. He and S. Wang, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2014, **62** 3636.

²⁰ R. Anitha, K. Jayakumar, G. Vijay Samuel, M. Esther Joice, M. Sneha and D. Sathya Seeli, *Engineering Proceedings*, 2024, **61**, 1.

¹ E. Subroto, J. Georgina, Y. Meiyanasari, I. Luwinsky and S. Baraddiaz *International Journal of Emerging Trends in Engineering Research*, 2020, **8**, 3520.

³ B. Selvaraju Sivamania, A. Karuppasamy, R. Santhosha, S. Natesan, and P. Naveen, *Journal of Bioresources and Bioproducts*, 2018, **3**, 161.





- ²¹ J. Mina, A. Valadez, T. Toledano, *Biotecnologia en el sector Agropecuario y Agroindustrial*, 2013, **11**, 31.
- ²² D. G. Montoya-Anaya, T. J. Madera-Santana, C. L. Aguirre-Mancilla, C. P. Grijalva-Verdugo, G. Gonzáles-García, C. A. Núñez-Colín, J. R. Rodriguez-Nuñez, *Biotecnia*, 2023, 25, 60.
- ²³ O. H. Pardo C., J. C. Castañeda, C. Armando Ortiz, Acta Agronómica, 2013, **62**, 289.

²⁴ M. I. Aroyo, 'International Tables for Crystallography, 6th Edition, Volume A, Space-Group Symmetry', Wiley, New Jersey, 2017.