

ESTUDIO DE LA CAPACIDAD DE ABSORCIÓN DE COLORANTES NATURALES EN HIDROGELES DE POLIACRILATO DE SODIO (PacNa)

(STUDY OF THE ABSORPTION CAPACITY OF NATURAL DYES IN SODIUM POLYACRYLATE HYDROGELS (PACNA))

RITA TENÍA¹, CARLOS NÚÑEZ², SHAILILI MORENO³, JOSÉ BENÍTEZ¹, EDGAR CATARÍ⁴,
ALEXANDER GARCIA⁵.

¹Departamento de Química, Escuela de Ciencias, Núcleo de Sucre, Universidad de Oriente, ²Empresa Química del Pacífico. Santiago de Chile, Chile. ³Facultad de Ciencias Pecuarias y Biológicas, Universidad Técnica Estatal de Quevedo (UTEQ), ⁴Laboratorio de Polímeros. Centro de Química Dr. Gabriel Chuchani. I.V.I.C., ⁵Departamento de Procesos Químicos. U.P.T.O.S., Clodosbaldo Russian, Cumaná, Venezuela.

Correo electrónico: rtenia@gmail.com.

RESUMEN

En el presente trabajo se evaluó la capacidad de absorción de colorantes naturales en hidrogeles comerciales a base de poliacrilato de sodio (PacNa), los colorantes naturales se obtuvieron a partir de diversas fuentes naturales flor de (*B. oleracea*,) flor de (*C. ternatea*) y la hoja de (*J. secunda*) empleando métodos de extracción convencionales sólido-líquido los cuales mostraron rendimientos de extracción de moderados a altos. Los hidrogeles comerciales exhibieron una gran capacidad de absorción de agua pura (> 15.000,00%), sin embargo, al exponerlos a las soluciones contentivas de los colorantes naturales, esta capacidad de absorción se redujo a valores de 6001,00 % para el HG/*B. oleracea*, 9551,00 % para el HG/*C. ternatea* y de 4043,00% para el HG/*J. secunda* denotando un efecto de restricción del acceso a los sitios de contención en el hidrogel, esto puede atribuirse al gran tamaño de las moléculas de ciertos componentes de los colorantes naturales, tales como saponinas, flavonoides, polifenoles y cumarinas.

Palabras clave: hidrogeles, poliacrilato de sodio, colorante natural, hinchamiento, saponinas, flavonoides, polifenoles, cumarinas

ABSTRACT

In the present work, the absorption capacity of natural dyes in commercial hydrogels based on sodium polyacrylate (PacNa) was evaluated. The natural dyes were obtained from various natural sources (*B. oleracea* flower, *C. ternatea* flower, and the leaf of *J. secunda*) using conventional solid-liquid extraction methods which showed moderate to high extraction yields. Commercial hydrogels exhibited a high absorption capacity for pure water (> 15000,00%), however, when exposed to the contained solutions of the natural dyes, this absorption capacity was reduced to values of 6001,00% for HG/

B. oleracea, 9551,00% for HG/*C. ternatea* and 4043,00% for HG/*J. secunda* denoting an effect of restriction of access to the containment sites in the hydrogel. This decreased of absorption capacity can be attributed to the large size of the molecules of certain components of natural dyes, such as saponins, flavonoids, polyphenols, and coumarins

Keywords: hydrogels, sodium polyacrylate, natural dye, swelling, saponins, flavonoids, polyphenols, coumarins

INTRODUCCIÓN

Las antocianinas son colorantes o pigmentos naturales, tóxicos, extraíbles y solubles en agua. Estas sustancias forman un grupo de compuestos fenólicos que pertenecen a la familia de los flavonoides, que además actúan como moléculas responsables de los diferentes colores de plantas, flores, frutas y verduras, específicamente de los tonos rojos, morados y azules. (CHAUHAN *ET AL.* 2016; POURJAVAHER *ET AL.* 2017; MAFTOONAZADA Y RAMASWAMY 2019; WU *ET AL.* 2019; CELIK *ET AL.* 2020; KUSWANDI *ET AL.* 2020; CHEN *ET AL.* 2021; HIDAYATI *ET AL.* 2021; NETRAVATI *ET AL.* 2022).

Las antocianinas son compuestos relativamente inestables. En un ambiente acuoso, dependiendo del pH de una solución, sufren transformaciones reversibles e irreversibles, que conducen a cambios visibles en el color de la solución ((PLISZKA *ET AL.* 2009). Han sido utilizadas ampliamente en compuestos inteligentes para envases de alimentos y sensores colorimétricos como colorantes halocrómicos, compuestas de la estructura glicosilada de las antocianidinas delfinidina, peonidina, cianidina, malvidina, pelargonidina y petunidina (KUSWANDI *ET AL.* 2020; ABEDI-FIROOZJAH *ET AL.* 2022; NETRAVATI *ET AL.* 2022).

Muchos alimentos de consumo con valores nutritivos son fuente rica de antocianinas, junto con otros metabolitos secundarios (KUSWANDI *ET AL.* 2020; ABEDI-FIROOZJAH *ET AL.* 2022; NETRAVATI *ET AL.* 2022), entre los que se encuentra la *Brassica oleracea* (col o repollo morada), *Clitoria ternatea* (flor de campana)

y *Justicia secunda* (conocida como sanguinaria en Venezuela).

Las antocianinas del extracto de *Brassica oleracea* son una de las fuentes naturales de colorantes comunes para los alimentos, de bajo costo porque son abundantes en comparación con otras fuentes (KUSWANDI *ET AL.* 2020).

Pertenece a la familia Brassicaceae, una verdura crucífera de estación fresca, conocida como repollo morado. Es una planta herbácea, con hojas de color rojo o morado y normalmente se consumen como ensalada de col, ensalada y bebida (CHAUHAN *ET AL.* 2016; RAJAMANI 2018; PLISZKA *ET AL.* 2019; ABEDI-FIROOZJAH *ET AL.* 2022; AYADI *ET AL.* 2022).

Además, *B. oleracea* contiene compuestos metabólicos como flavonoides, los cuales son compuestos químicos producidos por las plantas, que funcionan para protegerse a sí mismas, para la supervivencia de estas plantas y actúan como antioxidantes, aumentando la actividad de la vitamina C y de los compuestos de glutamina, que son aminoácidos no esenciales que ayudan a regenerar más rápidamente las células dañadas de la piel (BR TARIGAN *ET AL.* 2022).

Por otro lado, *Clitoria ternatea*, es la única especie de la familia Fabaceae a la que se le otorga la presencia de ciclótida. Se conoce como guisante mariposa, alas de paloma asiática, campanilla azul y guisante cordofán, y se encuentra predominantemente como una hierba leguminosa. Su extracto es muy colo-

rado, después de la purificación se utiliza como colorante natural o tinte natural en diversas industrias alimentarias (DAS ET AL. 2020; JEYARAJ ET AL. 2020; NIRANJAN ET AL. 2020; JIJI Y MURALIDHARAN 2021; NETRAVATI ET AL. 2022).

Se han realizado varios estudios de investigación sobre las raíces, semillas, flores y hojas de *C. ternatea*, en los cuales se reportan sus posibles beneficios para la salud, también indican su uso como fuente natural de antioxidantes y/o como posible complemento en la industria alimentaria o farmacéutica (JEYARAJ ET AL. 2020; GHUZALI ET AL. 2021). Los extractos de antocianinas de las flores de *C. ternatea* tienen similitudes características con las antocianinas, que son fácilmente solubles en agua, no tóxicas, pero se dañan fácilmente a altas temperaturas (HIDAYATI ET AL. 2021).

Adicionalmente, Justicia secunda pertenece a la familia de las Acanthaceae, es una planta herbácea tropical nativa originaria de América del Sur, comúnmente conocidas como "sanguinaria" en Venezuela (KOFFI ET AL. 2013; ONOJA ET AL. 2017; ANYASOR ET AL. 2019; AROGBODO 2020; ODOKWO Y ONIFADE 2020; UMOH ET AL. 2020; PÉREZ LINO Y RUIZ CASTRO 2021). Al someter a altas temperaturas (hervor) a las hojas frescas de la planta, pueden tornar una coloración rosada, rojizas o púrpura intenso (YAMOAH ET AL. 2020; PÉREZ LINO Y RUIZ CASTRO 2021). En la medicina popular, las hojas de *J. secunda* se utilizan para el tratamiento de heridas, anemia y dolor en la región abdominal, su decocción se consume en algunas partes con el fin de mejorar el recuento de hematocritos; además se ha demostrado que las hojas poseen actividades antifalcoformes, antimicrobianas, antihipertensivas, hematínicas y un potencial antiinflamatorio ((ONOJA ET AL. 2017; ANYASOR ET AL. 2019; AROGBODO 2020; AYODELE ET AL. 2020 UMOH ET AL. 2020; YAMOAH ET AL. 2020).

En este sentido, la siguiente investigación tiene como finalidad estudiar de la capacidad de

absorción de colorantes naturales, obtenidos de flor de *B. oleracea*, flor de *C. ternatea* y la hoja de *J. secunda*, en hidrogeles tipo esfera de poliacrilato de sodio (PACNA), utilizando las técnicas de grado de hinchamiento, espectroscopia infrarroja (FTIR) y UV-visible.

MATERIALES Y MÉTODOS

Muestreo e identificación del material vegetal

Las flores frescas de *B. oleracea* utilizadas en este estudio fueron obtenidas de un supermercado local. Las flores frescas de *C. ternatea* se recolectaron en un sector de la parroquia Altagracia. Las hojas frescas de *J. secunda* se obtuvieron de la parroquia Santa Inés. Todas las muestras vegetales se encontraron en la ciudad de Cumaná, estado Sucre, Venezuela; y fueron identificadas y autenticadas por el MSc. Jesús Bello, profesor del departamento de Biología, escuela de Ciencias, Universidad de Oriente, Venezuela. También, se utilizó un poliacrilato de sodio (PACNa) obtenido en un establecimiento comercial, cuya característica es de forma esférica y una masa promedio de $12,00 \pm 0,10$ mg.

Obtención de los extractos

Las flores de *C. ternatea* y las hojas de *J. secunda* se aislaron de materiales no deseados y se secaron al aire, a la sombra y a temperatura ambiente, en el laboratorio de productos naturales y lípidos (EC-310) de la Universidad de Oriente. Luego, se pulverizaron con un molino eléctrico una vez secas y el material en polvo se almacenó en un recipiente de vidrio hermético a temperatura ambiente en un sitio oscuro y seco. Por su parte, la muestra de *B. oleracea* se utilizó un procesamiento previo.

La extracción se realizó con el método convencional de extracción sólido-líquido

(RAJAMANI 2018; DAS *ET AL.* 2020; GHUZALI *ET AL.* 2021; NETRAVATI *ET AL.* 2022, TARIGAN *ET AL.* 2022). Los extractos fueron obtenidos mediante el método de maceración, utilizando etanol al 95,00 %. Las muestras se sumergieron durante varios días protegidas de la luz solar, posteriormente se filtraron con algodón blanco limpio seguido de papel de filtro Whatman, para eliminar los residuos no deseados. Los macerados se concentraron con un rotaevaporador marca Heidolph a 50,00 °C y al vacío, para obtener un extracto crudo.

Análisis químico preliminar

Para detectar la posible presencia de las diferentes familias de compuestos presentes en los extractos vegetales, se llevaron a cabo pruebas químicas específicas, siguiendo la metodología de análisis fitoquímico estándar y reportada (MARCANO Y HASEGAWA 2002; MURILLO Y MÉNDEZ 2007; MOSTAFA KAMAL *ET AL.* 2015; OSIOMA Y HAMILTON- AMACHREE 2017; TARIGAN *ET AL.* 2022). El estudio fitoquímico cualitativo de los metabolitos presente en cada extracto se basó en la reacción de formación de color utilizando reactivos indicadores. (AHMED *ET AL.* 2012; AROGBODO 2020; AYODELE *ET AL.* 2020; AJURU *ET AL.* 2021; AJURU *ET AL.* 2022). Entre los metabolitos ensayados se encuentran: alcaloide, flavonoide, esteroide, tanino, fenólicos, glucósido y la formación de espuma (saponina).

Grado de hinchamiento

El estudio de absorción o grado de hinchamiento se llevó a cabo en agua destilada o en la respectiva solución acuosa del extracto en estudio (*B. oleracea* al 23,00 % m/v, *C. ternatea* al 16,00 % m/v y *J. secunda* al 18,00% m/v) a temperatura constante, midiendo gravimétricamente la ganancia de agua, por parte del PAcNa en estado seco, a intervalo de tiempo de inmersión. Para esto, se sumer-

gió una esfera del PAcNa de $12,00 \pm 0,10$ mg en un recipiente con 25,00 mL de agua destilada o de solución de extracto. Se extrajo el PAcNa en un intervalo de tiempo constante, secando la superficie con un papel de filtro, y registrando la masa hidratada posteriormente. El hidrogel se pesó cada 5 minutos hasta los 20 minutos, luego cada 10 minutos hasta la primera hora, seguidamente cada 20 minutos hasta llegar a 140 minutos, continuamente cada media hora hasta los 260 minutos y finalmente cada hora hasta los 380 minutos. El procedimiento fue realizado por triplicado para cada muestra de extracto, y los valores que se reportan son los valores promedio de las tres mediciones. Luego, con los datos obtenidos se calculó el grado de hinchamiento y se graficó la curva de absorción, mediante la siguiente ecuación (ROJAS DE GASCUE *ET AL.* 2007; ROJAS DE GASCUE *ET AL.* 2010; BENÍTEZ *ET AL.* 2015):

$$\text{Grado de hinchamiento} = \left(\frac{m_t - m_0}{m_0} \right) \times 100$$

donde m_0 y m_t son las masas del hidrogel seco y del hidrogel hinchado en el tiempo t , respectivamente.

Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) y reflectancia total atenuada (ATR)

Los extractos se disolvieron en etanol y se colocaron en un portamuestra y se analizaron en un equipo marca Perkin-Elmer, modelo Frontier, del cual fueron obtenidos los espectros IR. Por su parte, para el análisis de los hidrogeles se utilizó un accesorio de muestra universal ATR corriendo todas las muestras en un rango de número de onda de 700,00 a 4000,00 cm^{-1} , acumulándose 24 barridos, con una resolución de 2,00 cm^{-1} ; en un equipo de Infrarrojo marca Thermo Scientific modelo Nicolet iS10, el cual se usó para técnica de transmisión el accesorio smart OMNI-Transmission.

Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-VIs)

Los hidrogeles se colocaron en 25,00 mL de cada solución de extracto por 3 horas. Transcurrido el tiempo, se extrajeron y se sumergieron en agua destilada hasta observar la liberación del indicador. Todas las soluciones de *C. ternatea* fueron analizadas en un espectrofotómetro UV-Visible, mini 1240V SHIMADZU; en un rango espectral comprendido entre 400,00 nm hasta 700,00 nm. Las soluciones de *B. oleracea* y *J. secunda*, fueron analizadas en un espectrofotómetro UV-Visible marca JENWAY, modelo 6405; en un rango espectral de 200,00 nm hasta 1000,00 nm.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Rendimiento porcentual de los extractos obtenidos

El procedimiento de extracción de materiales vegetales es un paso importante. Existen varios procedimientos de extracción disponibles, entre los que se encuentran métodos de extracción convencionales y no convencionales que tienen ventajas respectivas entre sí, por lo que se debe evaluar una selección cuidadosa del método dependiendo de la idoneidad de las muestras y los objetivos que se deben alcanzar. Antes de la extracción, los materiales vegetales generalmente se reducen de tamaño para aumentar el área de superficie para mezclar con el solvente las muestras utilizadas son frescas, secas, molidas o en polvo (JEYARAJ ET AL. 2020). La extracción de plantas es un método para obtener ciertos componentes químicos presentes en las plantas (SHOFI UDDIN ET AL. 2022). Luego del proceso de extracción, se obtuvo un rendimiento porcentual por encima del 50,00% para todos los extractos (**Tabla 1**). Con base en esta observación, se puede sugerir que la polaridad de los compuestos extraídos en la flor de *B. oleracea*, *C.*

ternatea y hoja de *J. secunda* es similar a la del etanol, o que muchos de los compuestos que sintetizan las plantas ensayadas son de naturaleza polar y poseen una excelente afinidad por el etanol (GHUZALI ET AL. 2021).

Análisis químico preliminar

Los fitoquímicos confieren color, sabor y olor a las plantas, las protegen contra insectos y vertebrados herbívoros, hongos, patógenos y parásitos y forman parte del sistema de defensa natural de las plantas (AJURU ET AL. 2021). Los estudios fitoquímicos cualitativos preliminares se realizaron para probar la posible presencia de los diferentes grupos químicos. Se reveló la existencia de varios compuestos naturales o metabolitos secundarios en todos los extractos, los cuales se resumen en la **Tabla 2**, obteniendo resultado positivo para flavonoides y polifenoles para todas las especies de plantas utilizadas. Además, se encontró la presencia de cumarinas solo en el extracto de *C. ternatea*, y de saponinas solo en *B. oleracea*.

Los resultados concuerdan con algunos metabolitos secundarios reportados por varios autores para las especies de *B. oleracea*, *C. ternatea* y *J. secunda*, aunque algunos compuestos fitoquímicos están ausentes en comparación a otras muestras, lo que puede deberse a la presencia de otras sustancias en el extracto que reaccionan con el compuesto y lo hacen invisible (CHAUHAN ET AL. 2016; RAJAMANI 2018; KITADI ET AL. 2019; AYODELE ET AL. 2020; DAS ET AL. 2020; JEYARAJ ET AL. 2020; JIII Y MURALIDHARAN 2021; AJURU ET AL. 2022; TARIGAN ET AL. 2022).

Caracterización de los extractos por Espectroscopia FTIR y UV-visible

La *B. oleracea* es un tipo de repollo, conocido como repollo morado, cuyas hojas son de color rojo o morado (CHAUHAN ET AL. 2015, es

Tabla 2. Análisis químico preliminar de los extractos de *B. oleracea*, *C. ternatea* y *J. secunda*.

Familia de compuestos	<i>B. oleracea</i>	<i>C. ternatea</i>	<i>J. secunda</i>
Saponinas	+	-	-
Flavonoides	+	+	+
Polifenoles	+	+	+
Cumarinas	-	+	-

una excelente fuente de rica en una serie de sustancias bioactivas, incluidas las antocianinas (RAJAMANI 2018). Todas las especies conocidas contienen cianidina como aglicón, glicosilados principalmente con glucosa y/o soforosa (diglucósido) (ARAPITSAS *ET AL.* 2008; ARIF KHAN Y FAROOQUI 2011; DEVARAYANB Y KIM 2015; HALÁSZ Y CSÓKA 2018; BALBINOT-ALFARO *ET AL.* 2019; CELIK *ET AL.* 2020; ABEDI-FIROOZJAH *ET AL.* 2022). Aproximadamente veinte derivados de glucósidos de cianidina se han determinados mediante HPLC-DAD-MS/MS, reportándose como estructura base la cianidina-3-diglucósido-5-glucósido (RAJAMANI 2018).

La *C. ternatea* se conoce en muchas partes del mundo como campanilla azul, y el extracto de la flor es colorido, utilizándose como colorante natural o tinte natural en diversas industrias alimentarias, ya que tiene una variedad de colores que van desde el azul oscuro hasta el azul claro y el blanco (DAS *ET AL.* 2020; NIRANJAN *ET AL.* 2020; GHUZALI *ET AL.* 2021; JIJI Y MURALIDHARAN 2021; NETRAVATI *ET AL.* 2022). Se ha reportado que la *C. ternatea* contiene una concentración densa y alta de antocianina, estables en comparación con otras fuentes y con una tendencia a tener mayor estabilidad, siempre y cuando se mantenga alejado del contacto directo con la luz a baja temperatura ambiente, lo que permite su aplicación como indicador de cambio de pH (HIDAYATI *ET AL.* 2021).

Los compuestos que se han encontrado en las flores son antocianinas de ternatina y varios glucósidos de flavanol de kaempferol, quercetina y miricetina, siendo la ternatina la responsable del color azul y asociada a una base delfinidina ((JEYARAJ *ET AL.* 2020; NIRANJAN *ET AL.* 2020).

J. secunda es una planta perteneciente a la familia Acanthaceae, que se conoce en Venezuela como "Sanguinaria", y que hace referencia al color rojo del agua que se observa cuando se hierve la planta ŚWIATEK *ET AL.* 2023. Está constituida por una gran variedad de flavonoides como antocianinas, antocianidinas, flavanonas, flavonas, catequinas y chalconas chalconas (MPIANA *ET AL.* 2010; OFFI *ET AL.* 2013; OSIOMA *ET AL.* 2017; KITADI *ET AL.* 2019; AYODELE *ET AL.* 2020, AJURU *ET AL.* 2021; AJURU *ET AL.* 2022;) Además, se han reportados en el estudio de los compuestos responsables de la actividad colorante de especies de uso tradicional como la *J. secunda*, polifenoles asociados con compuestos tipo flavonoides y posiblemente antocianinas como derivados de luteolina (KOFFI *ET AL.* 2013; KITADI *ET AL.* 2019; DOMINGUEZ 2020; PÉREZ LINO Y RUIZ CASTRO 2021).

Los grupos funcionales de los compuestos naturales o metabolitos secundarios detectados en todos los extractos se determinaron mediante análisis FTIR. En la **Figura 1** se

muestran, en todos los espectros, señales que confirman la presencia de grupos funcionales correspondientes a los metabolitos detectados como saponinas y diversos compuestos fenólicos como flavonoides y cumarinas. La banda ancha e intensa entre 3600,00 y 3100,00 cm^{-1} se relaciona con el estiramiento O-H de alcoholes y fenoles, a 2983,00 y 2890,00 cm^{-1} se encuentran las señales asignables al estiramiento C-H de alcanos, una banda pronunciada entre 1770,00 y 1600,00 cm^{-1} atribuible al estiramiento C=O y C=C de sistemas aromáticos, la señal en 1400,00 y 1390,00 cm^{-1} se atribuye a la flexión del enlace O-H del tipo R-OH y del grupo funcional fenol, indicando la presencia de compuestos como flavonoides. Además,

las bandas a 1095,00 cm^{-1} y 1050,00 cm^{-1} corresponden al estiramiento C-O de fenoles y alcoholes primarios respectivamente; también se observa una señal 880,00 cm^{-1} que se atribuye a la flexión C-H fuera del plano correspondiente a un anillo aromático p-disustituido de las antocianinas (GHUZALI 2021; YAN 2021). Por su parte, en el espectro FTIR del extracto de *B. oleracea* (línea morada de la figura anterior) las señales entre 1460,00 cm^{-1} y 1350,00 cm^{-1} son asignables a la tensión asimétrica y simétrica respectivamente del enlace C-H, sobretonos de cadenas hidrocarbonadas posiblemente asociadas a la estructura de las saponinas.

En la **Figura 2** se muestran los espectros UV-

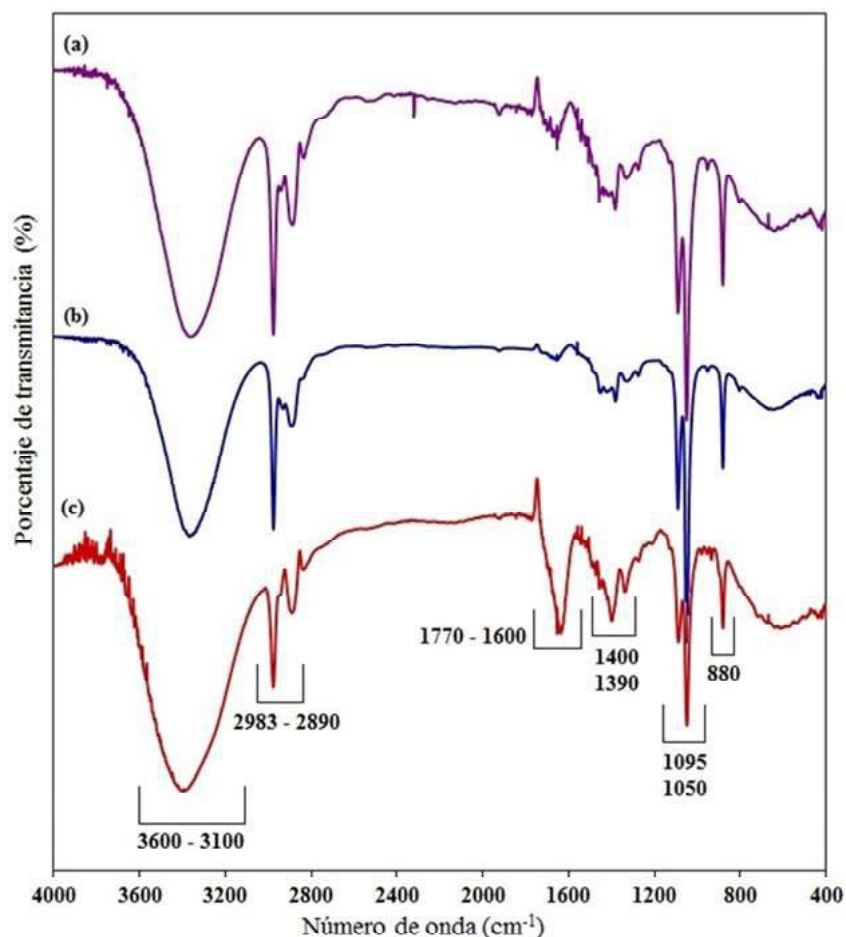


Figura 1. Espectros FTIR de los extractos de: (a) flor de *B. oleracea* (–%), (b) flor de *C. ternatea* (–%) y (c) la hoja de *J. secunda* (Vahl) (–%), y de la en etanol.

visible de las soluciones originales (solución madre) para *B. oleracea*, *C. ternatea* y *J. secunda*, observándose señales de máxima absorción. En el caso de la solución de *B. oleracea* se apreciaron dos máximos de absorción a 285,00 y 545,00 nm, siendo este último el que se asigna a la antocianidina, denominada cianidina y sus formas glicosiladas (ARAPITSAS *ET AL.* 2008). Por su parte, la solución de *C. ternatea* presentó dos bandas de absorción a 575,00 y 618,00 nm, las cuales se deben a la presencia de los dos tautómeros de bases quinonoidales de color azul (LEE Y ABDULLAH 2001); además, en la **Figura 2** se aprecia una pequeña señal a 534,00 nm, la cual se atribuye a las mezclas de equilibrio de cationes de flavilio (GUIMARÃES *ET AL.* 2012). En la solución de *J. secunda* se encontró una banda principal de absorción a 290,00 nm, que ha sido reportada para compuestos polifenólicos, los cuales muestran una estructura química de tipo flavona, señal que pueden ser atribuida a la luteolina y sus formas glicosiladas (KOFFI *ET AL.* 2013).

Grado de hinchamiento

Para el grado de hinchamiento se utilizó la técnica de gravimetría con la finalidad de determinar la cantidad de agua y solución acuosa existente en un hidrogel como el PAcNa cuando este se pesa, conociendo la masa inicial del xerogel. Con esta técnica se determinó la capacidad de absorción de los hidrogeles, manifestado por su hinchamiento (BENÍTEZ *ET AL.* 2015; BENÍTEZ 2019). El procedimiento más simple consistió en la introducción de la muestra en el disolvente (o solución de extracto) y la medida de la variación de su masa con el tiempo hasta los 380 minutos. La **Figura 3** muestra las curvas de hinchamiento del hidrogel en agua destilada y en las soluciones acuosas de extractos naturales. Cuando un hidrogel seco se coloca en contacto con el agua, ésta se difunde dentro del hidrogel y éste se hincha (BENÍTEZ 2019). Se aprecia que el HG de PAcNa presentó un grado de hinchamiento mayor (15419,00%), lo cual se debe a su composición (poliacrilato de sodio), ya que con-

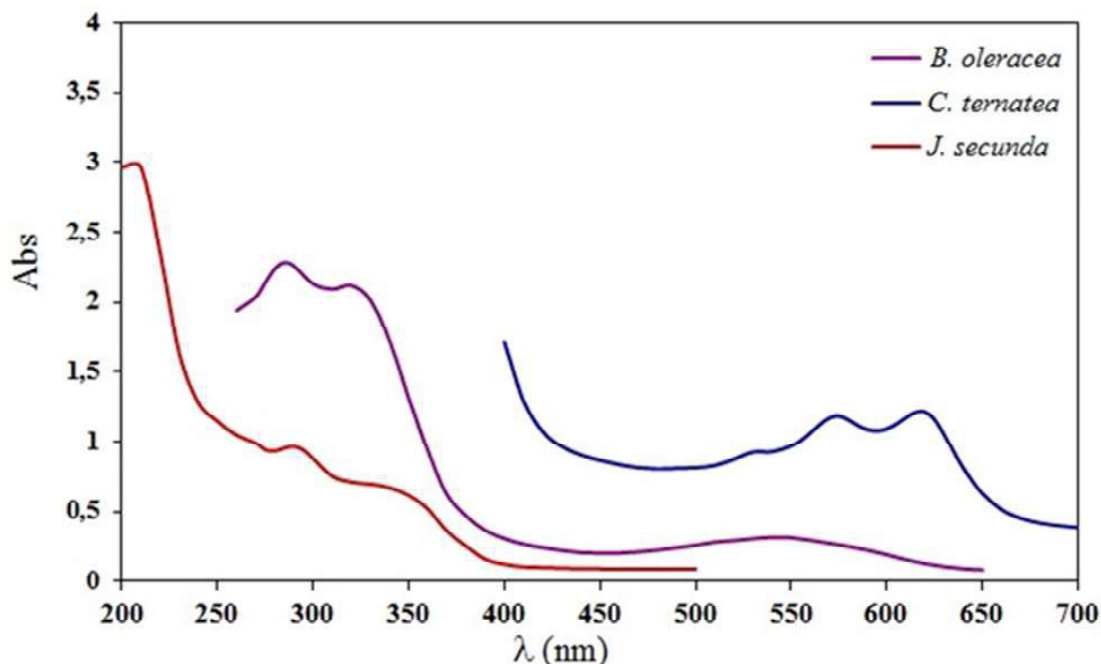


Figura 2. Espectro de UV-Visible para la solución madre de la especie: flor de *B. oleracea* (—), flor de *C. ternatea* (—) y la hoja de *J. secunda* (Vahl) (—)

tiene un gran número de grupos carboxilatos capaces de establecer una mayor cantidad de interacciones de tipo puente de hidrógeno con el agua (MATSUYAMA ET AL. 1997; ARAPITSAS ET AL. 2008). Los hidrogeles comerciales son en su mayoría de poliacrilato de sodio (PACNa) (CAÑAMERO Y GÓMEZ 2011); el cual es un polielectrolito conformado por acrilatos. La capacidad de absorción del PACNa es consecuencia de su estructura, debido a que al entrar en contacto con el agua se libera una gran cantidad de iones sodio al medio, conservando en la cadena los iones carboxilo libres de naturaleza aniónica, los cuales se repelen gracias a sus cargas negativas extendiendo la cadena del polímero y provocando un aumento en su volumen (MOSQUERA 2012).

En la **Figura 3**, además, se aprecia una menor capacidad de absorción de los HG/solución de extractos en comparación con el agua (6001,00% para el HG/*B. oleracea*, 9551,00% para el HG/ *C. ternatea* y 4043,00% para el HG/ *J. secunda*), lo cual indica que los componentes presentes en cada uno de los extrac-

tos interaccionan con los grupos funcionales presentes en el HG, limitando así la entrada de moléculas de agua. También, se visualiza el proceso de captación del colorante en cada extracto por parte del HG-comercial, ya que el HG adquirió el color morado de *B. oleracea*, azul intenso de *C. ternatea* y rojo sangre de *J. secunda*, en cada experiencia. Se ha reportado que la capacidad de hinchamiento de algunos hidrogeles se ve bastante afectada por la presencia de ciertas sustancias (iones o compuestos) en el medio de hinchamiento (MATSUYAMA ET AL. 1997).

Caracterización de los HG/extracto s por espectroscopia FTIR

En la **Figura 4** a se muestra el espectro de FTIR por ATR del PACNa, observando señales características para poliacrilato de sodio. La banda ancha entre 3680,00 y 2970,00 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de estiramiento del enlace O-H, ya que el PACNa fue sin tratamiento previo. Las señales en 2918,00 y

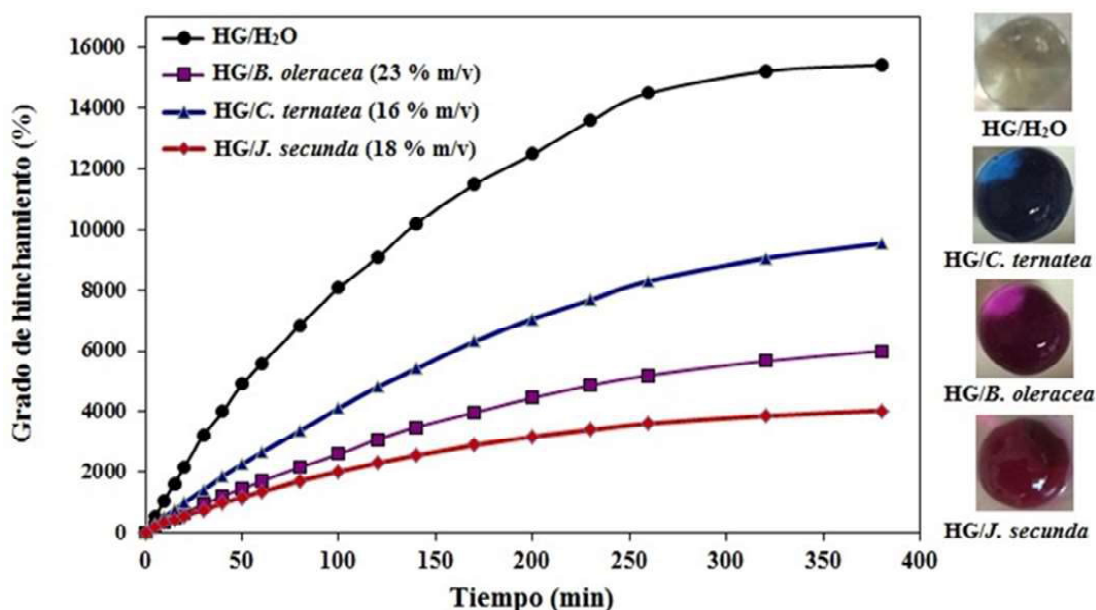


Figura 3. Curva de hidratación en: (a) agua, (b) solución *B. oleracea* (23,00 % m/v), (c) *C. ternatea* (16,00 % m/v) y (d) *J. secunda* (18 % m/v)

2848,00 cm^{-1} característica del estiramiento simétrico y asimétrico del enlace C-H alifático del CH_2 . La vibración de estiramiento C=O para un grupo carboxilato protonado es desplazada mediante enlaces de hidrógeno. Cuando ocurre la ionización, generando iones COO^- , es posible el equilibrio de resonancia entre los dos átomos de oxígeno unidos al átomo de carbono en estos iones (LEE *ET AL.* 1996).

Como resultado, la banda de absorción de carbonilo característica asociada con una es-

pecie de carboxilato protonado desaparece, y es reemplazada por las dos bandas de absorción que se observan en las regiones 1650,00-1535,00 y 1415,00-1395,00 cm^{-1} , que corresponden a las vibraciones de estiramiento de C-O asimétrico y simétrico, respectivamente, para los iones COO^- (LEE *ET AL.* 1996; BEJARANO *ET AL.* 2008).

Todos los espectros HG/extracto mostraron las señales características del hidrogel de PAAC. En la **Figura 4b** se muestra el espectro FTIR-

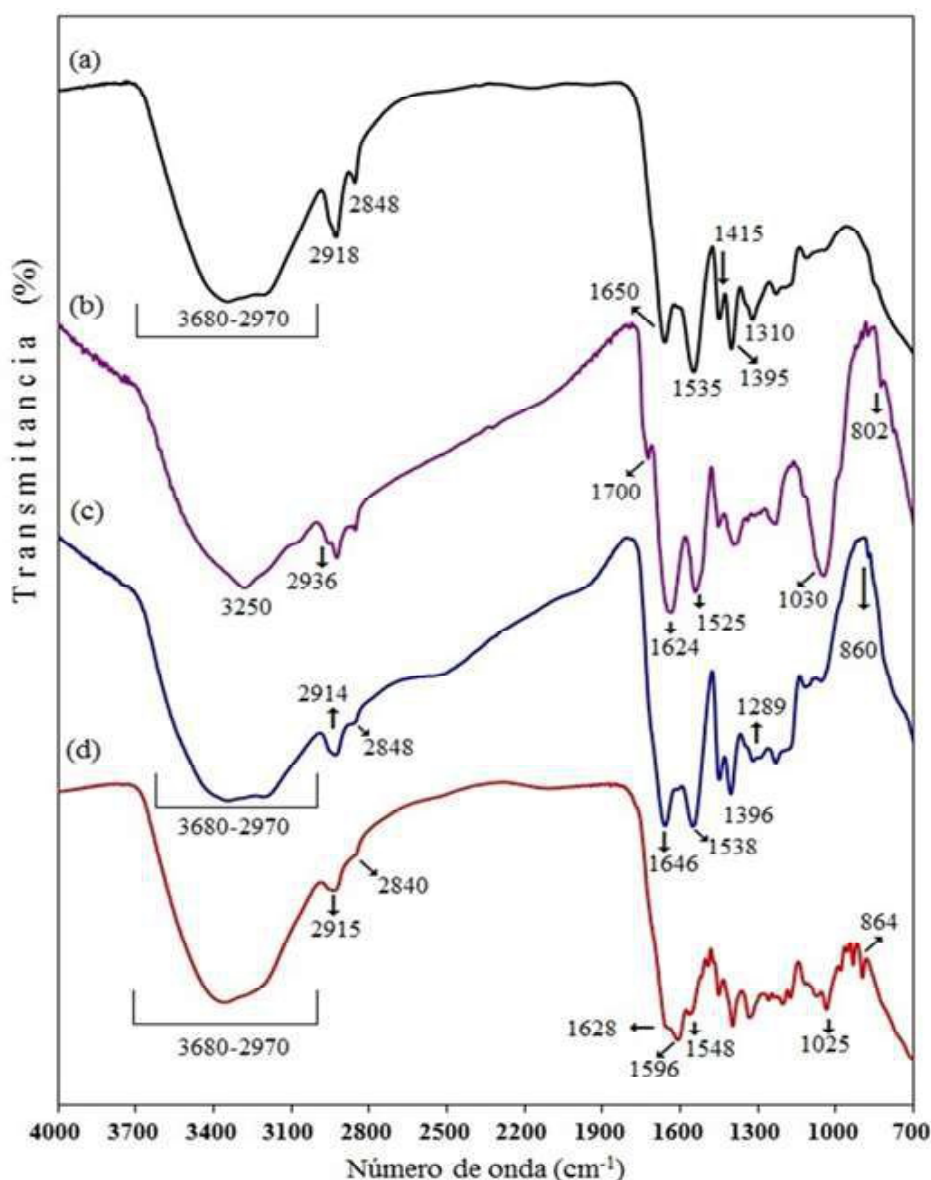


Figura 4. Espectro FTIR por ATR de: (a) PAcNa, (b) HG/*B. oleracea*, (c) HG/*C. ternatea* y (d) HG/*J. secunda*

ATR del hidrogel cargado con *B. oleracea* al 23 % m/v (HG/*B. oleracea*). Se confirma la interacción del hidrogel con el extracto de *B. oleracea*, al comparar el espectro del HG-PAAC con el HG/*B. oleracea*, encontrándose un claro cambio de intensidad en algunas bandas de absorción. La disminución de la intensidad de la banda ancha entre 3680,00 y 2970,00 cm^{-1} y la presencia de una señal a 3250,00 cm^{-1} , se atribuye a la vibración OH en el PAAC cuando interactúa con la antocianina del colorante (POURJAVAHHER ET AL. 2017; KUSWANDI ET AL. 2020); al igual que el desplazamiento de la señal de 1650,00 a 1624,00 cm^{-1} ; y de 1535,00 a 1525,00 cm^{-1} , indicando que la interacción ocurre por el ion carboxilato. La disminución de la absorción de estiramiento de C-H a 2918,00 y 2848,00 cm^{-1} también muestra cambios claros en el hidrogel, asociados con la formación de nuevos enlaces entre el PAAC y los anillos aromáticos de la *B. oleracea*. La aparición de las señales en 2936,00, 1030,00 y 802,00 cm^{-1} , corresponden a estiramiento C-H de alcanos, estiramiento C-O de fenoles y alcoholes primarios, y la flexión C-H fuera del plano correspondiente a un anillo aromático p-disustituido, respectivamente, evidencian la presencia del indicador. Una señal importante es la que aparece en 1700 cm^{-1} en el HG/*B. oleracea*, característica del modo de estiramiento C=O para grupos carboxilatos protonados que forman dímeros cíclicos (LEE ET AL. 1996). Por último, la desaparición de la señal en 1310,00 cm^{-1} correspondiente a la vibración de estiramiento de C-O simétrico, corrobora que la interacción ocurre por el ion COO^- .

Generalmente, las antocianinas son catiónicas debido a su oxígeno cargado positivamente en el anillo central de pirano (POURJAVAHHER ET AL. 2017; KUSWANDI ET AL. 2020), y el PAAC puede considerarse aniónico cuando está en solución debido a que al entrar en contacto con el agua

se libera una gran cantidad de iones sodio al medio, conservando en la cadena los iones carboxilo libres de naturaleza aniónica (MOSQUERA 2012). Al sumergir el HG-PAAC en una solución de antocianinas, las moléculas de antocianina son absorbidas por el HG debido a las interacciones polares entre el ion oxonio en la antocianina y el COO^- (o COOH) en el PAAC.

Por su parte, no se observaron desplazamientos apreciables en las señales de los espectros FTIR-ATR entre el HG-PAAC y el hidrogel cargado con solución de *C. ternatea* 16,00% m/v (**Figura 4c**), lo que sugiere que la introducción de la *C. ternatea* en el HG no tuvo influencia en la estructura molecular de este. No obstante, las bandas a 1051,00 y 882,00 cm^{-1} indican la presencia del indicador en el hidrogel. Además, es posible que el desplazamiento de la señal de 1310,00 cm^{-1} a número de onda más alto (1289,00 cm^{-1}) sea un indicativo de la interacción de los componentes de la *C. ternatea* con los grupos carboxilatos del PAAC. En este estudio no se detectaron desplazamiento de bandas, probablemente atribuyéndose a la superposición de bandas adyacentes; no obstante, el estudio de gravimetría confirmó que el colorante azul presente en la *C. ternatea* se encuentra presente, de manera estable mediante la formación de enlaces de hidrógeno (CHEN ET AL. 2021).

En la **Figura 4d** se muestra el espectro FTIR-ATR del hidrogel cargado con *J. secunda* al 18,00% m/v (HG/*J. secunda*). Aunque, en el método gravimétrico se apreció un cambio en la característica física cuando se sumergió la esfera de PAAC en la solución de *J. secunda*, durante la caracterización de la estructura química no se observó cambio de forma y desplazamiento en algunas bandas, como por ejemplo la ancha absorción que se observa entre 3680,00 y 2970,00 cm^{-1} . Sin embargo, la reducción considerable de la intensidad de

los picos 2915,00 y 2840,00 cm^{-1} , lo que indica una posible formación de extensos enlaces de hidrógeno intermoleculares (HAMZAH ET AL. 2021). El análisis de las señales entre 1630,00 y 1400,00 cm^{-1} confirma la interacción del indicador con el hidrogel, ya que se aprecia un desplazamiento fuerte de las bandas de 1660,00 y 1547,00 cm^{-1} a 1628,00, 1596,00 y 1548,00 cm^{-1} , se ha reportado que estos resultados son consistentes a la presencia de flavonoides (MAFTOONAZADA Y RAMASWAMY 2019). Esto indica que la interacción ocurre nuevamente por el ion carboxilato. La aparición de las señales entre 1100,00-860,00 cm^{-1} , confirman nuevamente la presencia del extracto de *J. secunda* dentro del hidrogel, porque pueden estar relacionados con la vibración de estiramiento C-O-C, la vibración de estiramiento del alquil aril éter C-O-C-O-C y a la deformación del anillo aromático C-H H (PEREIRA JUNIOR ET AL. 2015; ABEDI-FIROOZJAH ET AL. 2022).

Evaluación de la liberación de los extractos

Varios estudios se han centrado en la inmovilización de antocianinas en películas inteligentes mediante polímeros y/o biopolímeros aniónicos (ZHANG ET AL. 2014; DEVARAYANB Y KIM 2015; WU ET AL. 2019; MOHAMMADALINEJHAD ET AL. 2020; RAWDKUEN ET AL. 2020). No obstante, son pocos los reportes que demuestran la manera en que el colorante se encuentra dentro del hidrogel. A continuación, se presentan los estudios realizados en la liberación de los extractos cuando están interactuando con la estructura interna del PAcNa.

Para la evaluar la liberación de los extractos, los hidrogeles PAcNa se sumergieron por 3 h en las soluciones de extractos de *B. oleracea*, *C. ternatea* y *J. secunda*. Terminado el tiempo, los HG/extractos se colocaron en agua destilada por 24 horas.

Método Gravimétrico

En la **Figura 5** se observa el porcentaje de hinchamiento de los hidrogeles sumergidos en la solución de *B. oleracea* (23,00% m/v), *C. ternatea* (16,00% m/v) y *J. secunda* (18,00% m/v) y, el porcentaje de hinchamiento de los hidrogeles colocados en agua destilada. Se aprecia un aumento en el grado de hinchamiento cuando el HG que estuvo inmerso después de 3 horas en las soluciones de extractos, discutido anteriormente, con valores de 3843,00, 6774,00 y 332,00%, respectivamente.

En la figura también se aprecia un aumento en el grado de hinchamiento luego que los HG-PAcNa/extractos fueron sumergidos en agua destiladas por 24 h, de 3843,00 a 16483,00% para el HG/ *B. oleracea*, de 6774,00 a 16743,00% para el HG/ *C. ternatea* y de 3321,00 a 19417,00% para el HG/*J. secunda*.

Estos resultados se deben a que la presión osmótica permite el paso de agua hacia el interior del hidrogel, y a la fuerza hidrostática que provoca la salida del extracto fuera del mismo, alcanzando un equilibrio entre ambas fuerzas, en donde la presión osmótica no permita el paso de agua hacia el interior del gel (SÁENZ ET AL. 2003). Se debe considerar que la capacidad de absorción de un hidrogel depende de su grado de hinchamiento, el cual es un proceso de expansión del polímero donde las fuerzas osmóticas permiten el ingreso de agua a la red tridimensional, logrando que el hidrogel pueda absorber cierta cantidad de agua hasta llegar al punto donde las fuerzas cohesivas poseen resistencia al proceso de expansión (el polímero llega a su estado de saturación) sin perder la forma original (ESPINOZA Y JIMÉNEZ 2016).

Espectroscopía UV-visible

Las soluciones con el extracto liberado por el hidrogel después de estar en contacto con agua destilada por 24 horas se analizaron por es-

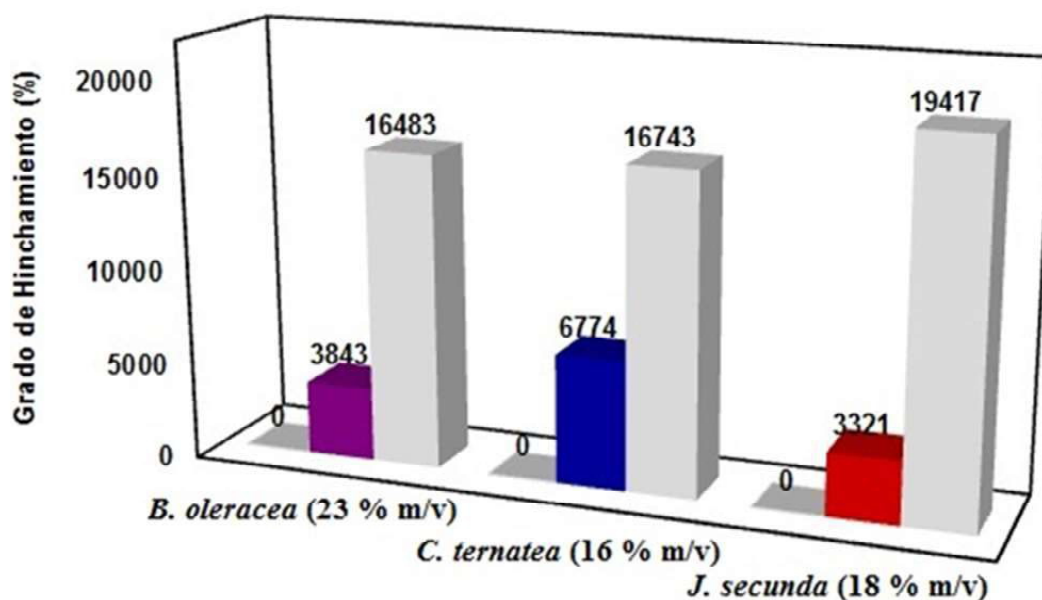


Figura 5. Variación de la absorción-liberación de los extractos de *B. oleracea* (23,00 % m/v), *C. ternatea* (16,00 % m/v) y *J. secunda* (18,00 % m/v) en el HG-PaNa

pectroscopia UV-visible. En la **Figura 6** se muestra los espectros UV-visible de las soluciones originales (solución inicial) las soluciones liberadas por el HG para *B. oleracea*, *C. ternatea* y *J. secunda*.

Para cada una de las soluciones iniciales se observaron señales de máxima absorción. En el caso de la *B. oleracea* se apreciaron dos máximos de absorción a 285,00 y 545,00 nm, siendo este último el que se asigna a la antocianidina denominada cianidina y sus formas glicosiladas, ya que son los compuestos reportados en mayor proporción para esta especie vegetal (ARAPITSAS ET AL. 2008). Por su parte, la solución de *C. ternatea* presentó dos bandas de absorción a 575,00 y 618,00 nm, las cuales se deben a la presencia de los dos tautómeros de bases quinonoidales de color azul (LEE Y ABDULLAH 2001; además, en la **Figura 6b** se aprecia una señal débil a 534,00 nm, la cual se atribuye a las mezclas de equilibrio de cationes de flavilio (GUIMARÃES ET AL. 2012).

Para el caso de la *J. secunda*, se encontró una banda principal de absorción a 290,00 nm, que

ha sido reportada para compuestos polifenólicos, los cuales muestran una estructura química de tipo flavona, señal que puede ser atribuida a la luteolina y sus formas glicosiladas (KOFFI ET AL. 2013). Estos resultados demuestran que los extractos se han inmovilizados de la estructura interna del HG. (WU ET AL. 2019) indicaron que debido a la alta hidrofiliidad de las antocianinas, su estabilidad disminuye al migrar a la superficie de la película inteligente, en condiciones de humedad, pero con la inmovilización de antocianinas en películas inteligentes mediante biopolímeros aniónicos, se puede superar este inconveniente.

Espectroscopia FTIR

Después de realizado el estudio de la liberación de los extractos en agua destilada, se dejaron secar los HG a temperatura ambiente para su posterior análisis de FTIR-ATR. En la **Figura 7** se presenta los espectros FTIR-ATR de HG-PAAc y del hidrogel luego de la liberación de los tres extractos, respectivamente.

En los tres casos, los espectros de los HG/extractos-liberación presentan las mismas ban-

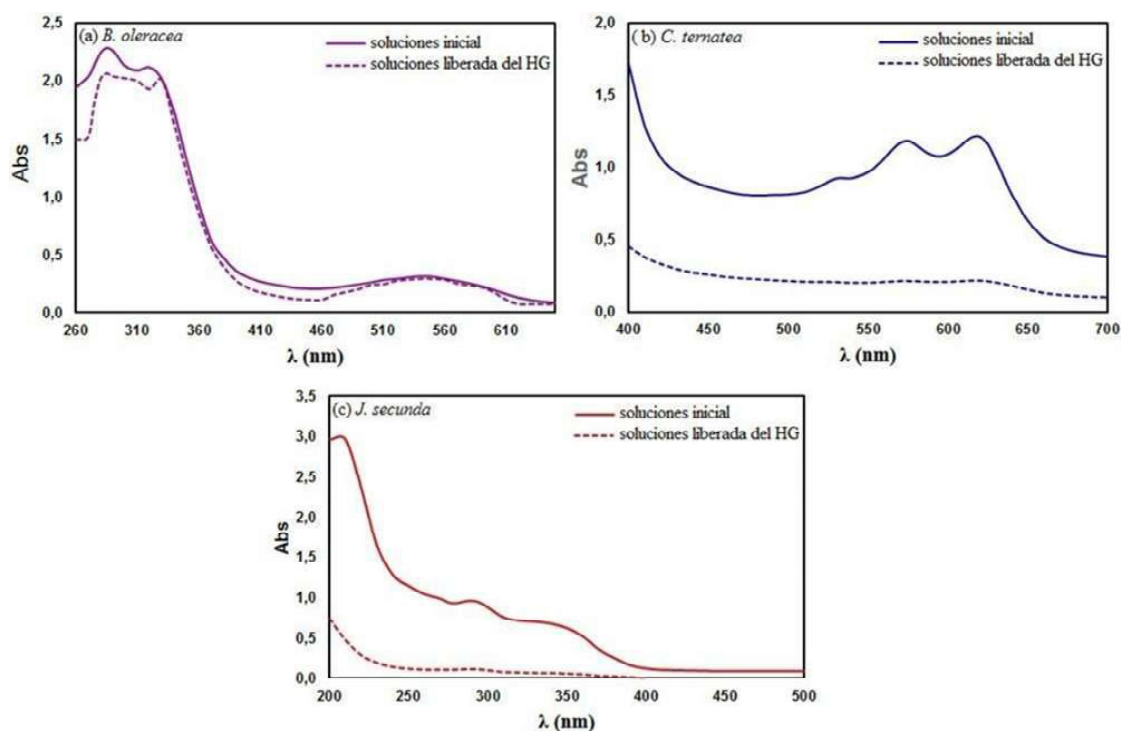


Figura 6. Espectros de UV-Visible de las soluciones originales y liberadas por HG: (a) *B. oleracea*, (b) *C. ternatea* y (c) *J. secunda*.

das de absorción que los espectros HG/extracto, lo que implica que la composición química y la estructura de los HG/extractos y el HG de PAcNa (como control) son consistentes. En el espectro para HG/*B. oleracea*-liberado se puede observar una banda a $1700,00\text{ cm}^{-1}$ que corresponden a los flavonoides presentes en el extracto de *B. oleracea* (Figura 7a), también, las señales en las regiones $1650,00\text{--}1535,00\text{ cm}^{-1}$. En el espectro del HG/ *C. ternatea*-Liberado aparece las bandas a $1051,00$ y $882,00\text{ cm}^{-1}$ indican la presencia del indicador, al estiramiento de C-O de fenoles y a los compuestos aromáticos sustituidos (Figura 7b). En la Figura 7c se muestra el espectro FTIR-ATR para HG/*J. secunda*-Liberación, donde se observa el mismo comportamiento que en las otras muestras, espectro es bastante similar al del HG/extracto. Las bandas que aparecen entre $1200,00$ y $1400,00\text{ cm}^{-1}$ y las que se muestran entre $800,00$ y $1000,00\text{ cm}^{-1}$ correspondientes a

enlaces de compuestos aromáticos.

En general, los espectros FTIR de los HG/extractos después de la liberación en agua destilada de los extractos indican que aún existen moléculas de los metabolitos secundarios presentes en los extractos, que no fueron liberadas por el hidrogel en medio acuoso. Los resultados de los espectros UV-visible y FT-IR confirmaron que los colorantes naturales que se encuentran en los extractos de *B. oleracea*, (b) *C. ternatea* y (c) *J. secunda* se inmovilizaron de manera estable en la matriz del hidrogel de PAcNa mediante la formación de enlaces probablemente de hidrógeno, que son más débiles que los enlaces químicos covalentes y tienen poco o ningún efecto sobre las propiedades halocrómicas de los extractos (SILVA-PEREIRA ET AL. 2015; WU ET AL. 2019; ABEDI-FIROOZJAH ET AL. 2022), conocido como un sistema híbrido (MAFTOONAZADA Y RAMASWAMY 2019; ABEDI-FIROOZJAH ET AL. 2022) interconectado debido a la fuerte interacción entre los

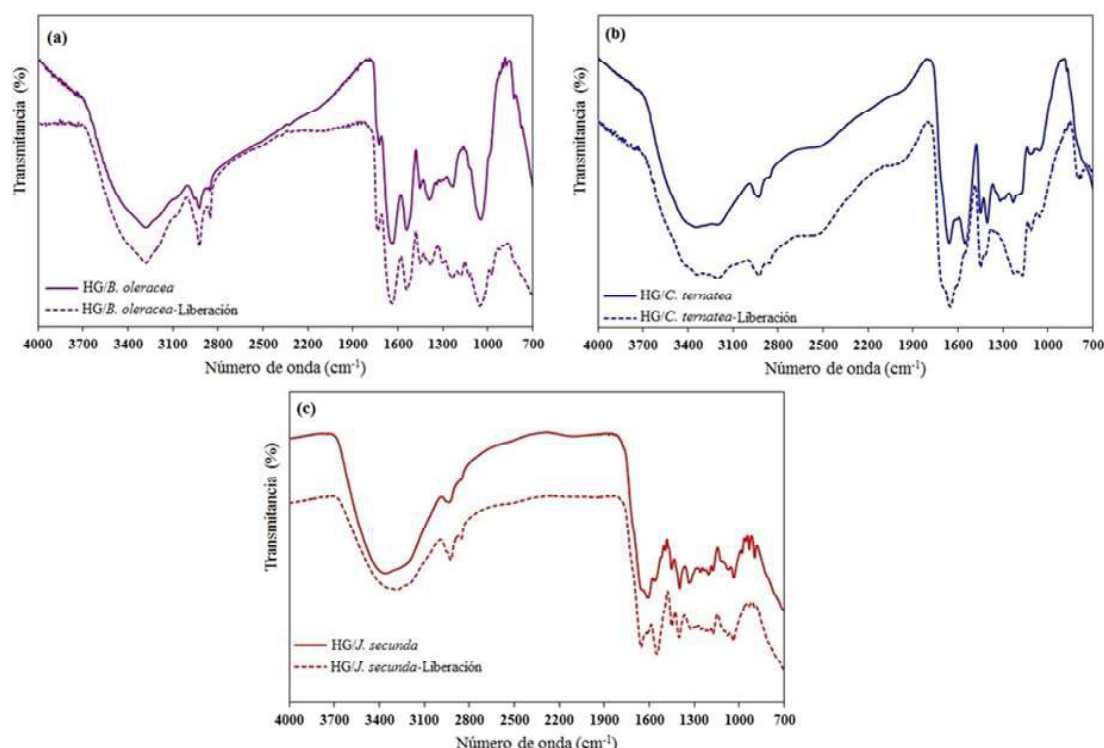


Figura 7. Espectros FTIR-ATR de los HG/extractos e HG/extractos después de la liberación en agua destilada. (a) *B. oleracea*, (b) *C. ternatea* y (c) *J. secunda*

grupos COO⁻ del PAAcNa con los grupos OH en los tres extractos.

CONCLUSIONES

El método de extracción convencional utilizado en la investigación arrojó un rendimiento porcentual por encima del 50,00% para todos los extractos, sugiriendo que la polaridad de los compuestos extraídos en la flor de *B. oleracea*, *C. ternatea* y hoja de *J. secunda* es similar o que poseen una excelente afinidad por el etanol. El estudio fitoquímico reveló resultado positivo para flavonoides y polifenoles para todas las especies de plantas utilizadas; además de la presencia de cumarinas solo en el extracto de *C. ternatea*, y de saponinas solo en *B. oleracea*. Por FTIR se confirmó la presencia de grupos funcionales correspondientes a los metabolitos detectados como saponinas y diversos compuestos fenólicos como flavonoides y cumarinas. La

capacidad de absorción de los HG/solución de extractos fue menor que la del agua, lo que indica que los componentes presentes en cada uno de los extractos interaccionan con los grupos funcionales presentes en el HG, observándose durante el hinchamiento el proceso de captación del colorante en cada extracto por parte del HG-comercial. Por FTIR se confirma la interacción del hidrogel con el extracto de *B. oleracea*; sin embargo no se observaron desplazamientos apreciables en las señales de los espectros FTIR-ATR entre el HG-PAAcNa, el hidrogel cargado con solución de *C. ternatea* y con en la solución de *J. secunda*. Varios estudios se han centrado en la inmovilización de antocianinas en películas inteligentes mediante polímeros y/o biopolímeros aniónicos; no obstante, son pocos los reportes que demuestran la manera en que el colorante se encuentra dentro del hidrogel. Los resultados de los espectros UV-visible y FT-

IR de la investigación confirmaron que los colorantes naturales que se encuentran en los extractos de *B. oleracea*, (b) *C. ternatea* y (c) *J. secunda* se inmovilizaron de manera estable en la matriz del hidrogel de PAcNa mediante la formación de enlaces probablemente de hidrógeno.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al M.Sc. Jesús Bello, profesor del Departamento de Biología, Escuela de Ciencias, Universidad de Oriente, Venezuela por su ayuda en la identificación y autenticación del material vegetal utilizado. También agradecen la ayuda obtenida del Consejo de Investigación de la Universidad de Oriente por el financiamiento del Proyecto N° CI-02-010200-1998-18.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABEDI-FIROOZJAH R., YOUSEFI S., HEYDARI M., SEYEDFATEHI F., JAFARZADEH S., MOHAMMADI R., ROUHI M. & GARAVAND F. 2022. Application of red cabbage anthocyanins as pH-sensitive pigments in smart food packaging and sensors. *Polymers*. 14: 1-21. DOI:10.3390/polym14081629.
- AHMED M. F., SRINIVASA RAO A., AHMAD S. R. & IBRAHIM M. 2012. Phytochemical studies and antioxidant activities of *Brassica oleracea* L.var.capitata. *Int. J. Pharm. Pharm. Sci.* 4(S3): 374-378.
- AJURU M.G., KPEKOT A. K., OMUBO J. & MORRISON I. 2021. Comparative study of proximate and phytochemical analysis of the roots of *justicia carnea* lindl. and *Justicia secunda* Vahl. *Niger Ann. Pure Appl. Sci.* 4 (1): 22-33. DOI: 10.46912/napas.217.
- AJURU M.G., KPEKOT A. K., ROBINSON G. E. & AMUTADI M. C. 2022. Proximate and phytochemical analysis of the leaves of *Justicia carnea* Lindl. and *Justicia secunda* Vahl and its taxonomic implications. *J Biomed. Biosens.* 2(1): 1-12.
- ANYASOR G. N., OKANLAWON A. A. & OGUNBIYI B. 2019. Evaluation of anti-inflammatory activity of *Justicia secunda* Vahl leaf extract using in vitro and in vivo inflammation models. *Clin. Phytosci.* 5(1): 49. DOI: 10.1186/s40816-019-0137-8.
- ARAPITSAS P., SJÖBERG PER J.R. & TURNER C. 2008. Characterisation of anthocyanins in red cabbage using high resolution liquid chromatography coupled with photodiode array detection and electrospray ionization-linear ion trap mass spectrometry. *Food Chem.* 109: 219-226.
- ARIF KHAN P. M. & FAROOQUI M. 2011. Analytical applications of plant extract as natural pH indicator: A Review. *J. Adv. Sci. Res.* 2(4): 20-27.
- AROGBODO J. O. 2020. Evaluation of the phytochemical, proximate and elemental constituents of *Justicia secunda* M. Vahl LEAF. *Int. J. Innovative Sci.* 5(5): 1262- 1268.
- AYADI J., DEBOUBA M., RAHMANI R. & BOUAJILA J. 2022. *Brassica* genus seeds: A review on phytochemical screening and pharmacological properties. *Molecules*. 27: 1-34. DOI: 10.3390/molecules27186008.
- AYODELE A. E., ODUSOLE O. I. & ADEKANMBI A. O. 2020. Phytochemical screening and in-vitro antibacterial activity of leaf

- extracts of *Justicia secunda* Vahl on selected clinical pathogens. *MicroMed.* 8(2): 46-54. DOI: 10.5281/zenodo.3985136.
- BALBINOT-ALFARO E., VIEIRA CRAVEIRO D., OLIVEIRA LIMA K., LEÃO GOUVEIA COSTA H., RUBIM LOPES D. & PRENTICE C. 2019. Intelligent packaging with pH indicator potential. *Food Eng. Rev.* 235-244. <https://doi.org/10.1007/s12393-019-09198-9>.
- BEJARANO L., ROJAS B., PRIN J., MOHSIN M., GARCÍA A., MOSTUE M., ROJAS L., RAMÍREZ M. Y KATIME I. 2008. Síntesis y estudio de hidrogeles obtenidos a partir de acrilamida, poli(ácido acrílico) y ácido maléico como potenciales remediadores de contaminantes metálicos en aguas residuales. *Rev. Iberoam. Polymer.* 9(3): 307-312.
- BENÍTEZ J. L. 2019. Diseño de hidrogeles como herramienta para la absorción de metales presentes en aguas residuales, fuentes hidrotermales y otros fluidos de interés. [Tesis Doctoral presentada como requisito parcial para Optar al Título de Doctor en Ciencia de los Materiales. Universidad de Oriente], Cumaná, Venezuela.
- BENÍTEZ J. L., LÁREZ VELÁSQUEZ C. Y ROJAS DE GÁSCUE B. 2015. Cinética de absorción y transporte del agua en hidrogeles sintetizados a partir de acrilamida y anhídrido maleico. *Rev. LatinAm. Metal.* 35(2): 242-253.
- BR TARIGAN L. D., LISTER I. N. E., FACHRIAL E. & ARMANSYAH A. 2022. Phytochemical of ethanolic extract of cabbage (*Brassica oleracea*) collected from medan, Indonesia. *J. Chem. Nat. Resources.* 4(1):37-41.
- CAÑAMERO A. Y GÓMEZ M. 2011. Juguetes y polímeros superabsorbentes. *REurEDC.* 8: 460-465.
- CELIK C., ILDIZ N., KAYA M.Z., KILIC A.B. & OCSOY, I, 2020. Preparation of natural indicator incorporated media and its logical use as a colorimetric biosensor for rapid and sensitive detection of methicillin resistant *Staphylococcus aureus*. *Anal. Chim. Acta.* 1128: 80-89. DOI: 10.1016/j.aca.2020.06.005.
- CHAUHAN E. S., TIWARI A. & SINGH A. 2016. Phytochemical screening of red cabbage (*Brassica oleracea*) powder and juice-A comparative study. *J. Med. Plants Stud.* 4(5): 196-199.
- CHEN M., YANA T., HUANG J., ZHOUA Y. & HU Y. 2021. Fabrication of halochromic smart films by immobilizing red cabbage anthocyanins into chitosan/oxidized-chitin nanocrystals composites for real-time hairtail and shrimp freshness monitoring. *Int. J. Biol. Macromol.* 179: 90-100.
- DAS A., SHANMUGA PRIYA G., SOUNDARIYA S., DEEPESH P., EDWIN A. R., VIHASHINEE E., RUBIGA A., MEGAVARTHINI S., ESWARAN R. & BINDHU J. 2020. Antibacterial and in vitro Anticancer Study of Methanol Extracts of *Clitoria ternatea* Leaves. *J. Nat. Remedies.* 20(2): 96-102. DOI: 10.18311/jnr/2020/24381.
- DEVARAYANB K. & KIM B-S. 2015. Reversible and universal pH sensing cellulose nanofibers for healthmonitor. *Sens. Actuators B.* 209: 281-286.
- DOMINGUEZ ARAGÓN I. M. 2020. *Justicia secunda* Valh, especie utilizada en la medicina indígena colombiana. [Trabajo Fin de Grado. Grado de Farmacia. Uni-

- versidad de Sevilla], Colombia.
- ESPINOZA C. Y JIMÉNEZ L. 2016. Desarrollo de una propuesta para la obtención de hidrogeles. [Trabajo de Grado. Facultad de Ingenierías. Programa de Ingeniería Química. Fundación Universidad de América], Bogotá, Colombia.
- GHUZALI N. A. M., CHE MOHD NOOR M. A. A., ZAKARIA F. A., HAMIDON T. S. M. & HUSIN H. 2021. Study on *Clitoria ternatea* extracts doped sol-gel coatings for the corrosion mitigation of mild steel. *Appl. Surf. Sci. Adv.* 6: 100177. DOI: 10.1016/j.apsadv.2021.100177.
- GUIMARÃES W., RIBEIRO M. & ANTONIOSI N. 2012. Antocianinas em extratos vegetais: Aplicação em titulação ácido-base e identificação via Cromatografia Líquida/Espectrometria de massas. *Quim. Nova.* 35: 1-3.
- HALÁSZ K. & CSÓKA L. 2018. Black chokeberry (*Aronia melanocarpa*) pomace extract immobilized in chitosan for colorimetric pH indicator film application. *Food Packag. Shelf Life.* 16: 185–193.
- HAMZAH N. H. C., SHAIID N. A. M., MERAIS M. S. & KHAIRUDDIN N. 2021. Smart food packaging from sago starch incorporated with anthocyanin from *Brassica oleracea*. *International Conference on Green Agro-industry and Bioeconomy*. IOP Conf. Series: *Earth Environ. Sci.* 733: 012030. DOI:10.1088/1755-1315/733/1/012030.
- HIDAYATI N.A., WIJAYA M.W., BINTORO V.P., MULYANI S. & PRATAMA Y. 2021. Development of biodegradable smart packaging from chitosan, polyvinyl alcohol (PVA) and butterfly pea flower's (*Clitoria ternatea* L.) anthocyanin extract. *Food Res.* 5(3): 307-314. DOI: 10.26656/fr.2017.5(3). 537.
- JEYARAJ E. J., LIM Y. Y. & CHOO W. S. 2020. Extraction methods of butterfly pea (*Clitoria ternatea*) flower and biological activities of its phytochemicals. *J. Food Sci. Techn.* 2054-2067 DOI: 10.1007/s13197-020-04745-3.
- JIJI K. N. & MURALIDHARAN P. 2021. Identification and characterization of phytoconstituents of ethanolic root extract of *Clitoria ternatea* L. utilizing HR-LCMS analysis. *Plant Sci. Today.* 8(3): 535–540. DOI: 10.14719/pst.2021.8.3.1141.
- KITADI J.M., LENGBIYE E.M., GBOLO B.Z., INKOTO C.L., MUANYISHAY C.L., LUFULUABO G.L., TSHIBANGU D.S.T., TSHILANDA D.D., MBALA B.M., NGBOLUA K. & MPIANA P.T. 2019. Justicia secunda Vahl species: Phytochemistry, pharmacology and future directions: A mini-review. *Discov. Phytomed.* 6(4): 157-171. DOI:10.15562/phytomedicine.2019.93.
- KOFFI E., LE GUERNAVÉ C., LOZANO P., MEUDECE E., ADJÉ F., BEKRO Y. & LOZANO Y. 2013. Polyphenol extraction and characterization of *Justicia secunda* Vahl leaves for traditional medicine uses. *Ind. Crops Products.* 49: 682-689.
- KOOSHA M. & HAMED S. 2019. Intelligent Chitosan/PVA nanocomposite films containing black carrot anthocyanin and bentonite nanoclays with improved mechanical, thermal and antibacterial properties. *Prog. Org. Coat.* 127: 338–347.
- KUSWANDI B., ASIH N. P., PRATOKO D. K., KRISTININGRUM N. & MORADI M. 2020.

- Edible pH sensor based on immobilized red cabbage anthocyanins into bacterial cellulose membrane for intelligent food packaging. *Packag Technol. Sci.* :1–12. DOI:10.1002/pts.2507.
- LEE D., CONDRATE R. & REED J. 1996. Infrared spectral investigation of polyacrilate adsorption on alumina. *J. Mat. Sci.* 31: 471-478.
- LEE P. & ABDULLAH R. 2001. Thermal degradation of blue anthocyanin extract of *Clitoria ternatea* flower. *Second International Conference on Biotechnology and Food Science IPCBEE*. 7: 49-53.
- MAFTOONAZADA N. & RAMASWAMY H. 2019. Design and testing of an electrospun nanofiber mat as a pH biosensor and monitor the pH associated quality in fresh date fruit (*Rutab*). *Polym. Test.* 75: 76–84.
- MARCANO D. Y HASEGAWA M. 2002. Fitoquímica Orgánica. Segunda edición. Universidad Central de Venezuela. Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico, Caracas, Venezuela.
- MATSUYAMA H., TERAMOTO M. & URANO H. 1997. Analysis of solute diffusion in poly(vinil alcohol) hydrogel membrane. *J. Membr. Sci.* 126(1): 151-160.
- MOHAMMADALINEJHAD S., ALMASI H. & MORADI M. 2020. Immobilization of Echinacea anthocyanins into bacterial cellulose film: A novel colorimetric pH indicator for freshness/spoilage monitoring of shrimp. *Food Control*. 113: 107169. DOI: 10.1016/j.foodcont.2020.107169.
- MOSQUERA D. 2012. Estudio del aprovechamiento de subproductos de poliacrilato de sodio y celulosa provenientes de la industria pañalera en procesos de perforación petrolera. [Trabajo de Grado. Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ingeniería. Departamento de Ingeniería Química], Bogotá, Colombia.
- MOSTAFA KAMAL A.T.M., AHMED CHOWDHURY K. A., SHILL L. K., HOSSAIN M. R., ISLAM N., ANAYTULLA AMIN I. & FORHADUL HASSAN M. 2015. Phytochemical screening, cytotoxic and thrombolytic activity of extract of *Brassica oleracea* Flower (Cauliflower). *Global J. Pharmacol.* 9(1): 115-120.
- MPIANA P. T., NGBOLUA K. N., BOKOTA M., KASONGA T. K., ATIBU E. K., TSHIBANGU D. S. & MUDOGO V. 2010. In vitro effects of anthocyanin extracts from *Justicia secunda* Vahl on the solubility of haemoglobin S and membrane stability of sickle erythrocytes. *Blood Transfus.* 8: 248-254 DOI 10.2450/2009.0120-09.
- MURILLO E. Y MÉNDEZ J. 2007. Guía metodológica para la detección rápida de algunos metabolitos secundarios. [Trabajo de grado. Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Universidad de Tolima], Colombia.
- NETRAVATI GOMEZ S., PATHROSE B., RAJ N., MEAGLE J. P. & KURUVILA B. 2022. Comparative evaluation of anthocyanin pigment yield and its attributes from Butterfly pea (*Clitoria ternatea* L.) flowers as prospective food colorant using different extraction methods. *Future Foods*. 6: 100199. DOI: 10.1016/j.fufo.2022.100199.
- NIRANJAN M., VAISHNAV V. & MANKAR P. 2020. *In-vitro* analysis of antioxidant and antimicrobial properties of *Garcinia*

- mangostana* L. (pericarp) and *Clitoria ternatea* (flower). *Pharm Innov. J.* 9(3): 468-472.
- ODOKWO E. O. & ONIFADE M. S. 2020. Volatile constituents of the leaves and stem of *Justicia secunda* Vahl. *Commun. Phys. Sci.* 6(2): 827-834.
- OGUNBAMOWO P. O., OLANIYI M. B., AWOTEDU O. L. & LAWAL I. O. 2020. Assessment of the foliar micromorphology, phytochemical and mineral composition of *Justicia secunda* Vahl leaves. *An. Biol.* 42: 183-192. DOI: 10.6018/analesbio.42.20.
- ONOJA S. O., EZEJA M. I., OMEH Y. N. & ONWUKWE B. C. 2017. Antioxidant, anti-inflammatory and antinociceptive activities of methanolic extract of *Justicia secunda* Vahl leaf. *Alexandria J. Med.* 53: 207-213.
- OSIOMA E. & HAMILTON-AMACHREE A. 2017. Comparative study on the phytochemical and in vitro antioxidant properties of methanolic leaf extract of *Justicia secunda* Vahl. *Nigerian J. Sci. Environ.* 15(1): 111-117.
- PEREIRA JUNIOR V.A., DE ARRUDA I.N.Q. & STEFANI R. 2015. Active Chitosan/ PVA films with anthocyanins from *Brassica oleraceae* (Red Cabbage) as time-temperature indicators for application in intelligent food packaging. *Food Hydrocoll.* 43: 180-188 DOI: 10.1016/j.foodhyd.2014.05.014.
- PÉREZ LINO J. P. Y RUIZ CASTRO E. R. 2021. Estudio etnobotánico, químico y antioxidante de *Justicia secunda* Vahl. [Trabajo de Titulación Presentado como Requisito Previo para optar por el Grado de Químicos y Farmacéuticos. Universidad de Guayaquil], Ecuador.
- PLISZKA B., HUSZCZA-CIO³KOWSKA G., MIELESZKO E. & CZAPLICKI S. 2009. Stability and antioxidative properties of acylated anthocyanins in three cultivars of red cabbage (*Brassica oleracea* L. var. capitata L. f. rubra). *J. Sci. Food Agric.* 89: 1154-1158. DOI 10.1002/jsfa.3565.
- POURJAVAHER S., ALMASI H., MESHKINI S. PIRSA S. & PARANDI E. 2017 Development of a colorimetric pH indicator based on bacterialcellulose nanofibers and red cabbage (*Brassica oleraceae*) extract. *Carbohydr. Polym.* 156: 193-201.
- RAJAMANI L. 2018. Phytochemical and GC-MS analysis of *Brassica oleracea* var. capitata f. rubra. *World J. Pharm. Res.* 7(3): 1392 - 1400. DOI: 10.20959/wjpr20183-10902.
- RAWDKUEN S., FASEHA A., BENJAKUL S. & KAEWPRACHU P. 2020. Application of anthocyanin as a color indicator in gelatin films. *Food Biosci.* 36: 100603. DOI:10.1016/j.fbio.2020.100603.
- ROJAS DE GASCUE B., RAMÍREZ M., AGUILER R., GARCÍA A., PRIN J. L., LIAS J. TORRES C. & KATIME I. 2007. Hidrogeles obtenidos a partir de acrilamida, ácido maleico, ácido acrílico y monoitaconato de octilo: síntesis, capacidad absorbente y variaciones de pH en soluciones de sulfato de cobre. *RTI-LUZ.* 30(1): 74-84.
- ROJAS DE GÁSCUE B., RAMÍREZ M., PRIN J. L., TORRES C., BEJARANO L., VILLARROEL H., ROJAS L., MURILLO M. y KATIME I. 2010. Hidrogeles de acrilamida/ácido acrílico y de acrilamida/poli(ácido acrílico): Estudio de su capacidad de remediación en efluentes industriales. *Rev. LatinAm. Metal.* 30(1): 28-39.

- SÁENZ V., HERNÁNDEZ E. Y SANZ E. 2003. Liberación controlada de fármacos en hidrogeles. *Rev. Iberoam. de Polím.* 4(1): 21-91.
- SILVA-PEREIRA M. C., TEIXEIRA J. A., PEREIRA-JÚNIOR V. A. & STEFANI R. 2015. Chitosan/corn starch blend films with extract from *Brassica oleraceae* (red cabbage) as a visual indicator of fish deterioration. *LWT. Food Sci. Techn.* 61(1): 258-262. DOI:10.1016/j.lwt.2014.11.041.
- SHOFI UDDIN A. N. M., CHAKMA B., MONDAL B., RAMPROSHAD S., ANISUZZMAN M. D., BOKSHI B. & SADHU S. K. 2022. Phytochemical screening and pharmacological assessment of *Justicia aurea* grown in Bangladesh. *Int. J. Pharm. Sci. Rev. Res.* 75(2): 130-134.
- ŚWIATEK Ł., SIENIAWSKA E., SINAN K.I., ZENGİN G., BOGUSZEWSKA A., HRYC B., BENE K., POLZ-DACEWICZ M. & DALL'ACQUA S. 2023. Chemical characterization of different extracts of *Justicia secunda* Vahl and determination of their anti-oxidant, anti-enzymatic, anti-viral, and cytotoxic properties. *Antioxidants*. 12: 509. DOI: 10.3390/antiox12020509
- TARIGAN L. D., BR. LISTER I N. E., FACHRIAL E. & ARMANSYAH A. 2022. Phytochemical of ethanolic extract of cabbage (*Brassica oleracea*) collected from medan, Indonesia. *J. Chem. Nat. Resour.* 4(1):37-41.
- UMOH R. A., IMOH I. J., UMOH O. T., UDOH A. E., ANAH V. U. & OBAH-ENI L. C. 2020. Pharmacognostic evaluation of the leaves and stems of *Justicia secunda* VAHL. (Acanthaceae). *World J. Pharm. Res.* 9(11): 5-18.
- WU C., LI Y., SUN J., LU Y., TONG C., WANG L., YAN Z. & PANG J. 2019. Novel konjac glucomannan films with oxidized chitin nanocrystals immobilized red cabbage anthocyanins for intelligent food packaging. *Food Hydrocoll.* 98: 105245. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2019.105245.
- YAMOAH A., ADOSRAKU R.K., AMENU J.D., BAAH M.K. & ABAYE D.A. 2020. Evaluation of the haematinic activities of extracts of *Justicia secunda* Vahl leaves in red blood cells of laboratory rats. *J. Biosci. Med.* 8: 48-57. DOI: 10.4236/jbm.2020.83006.
- YAN J., CUI R., QIN Y., LI L. & YUAN M. 2021. A pH indicator film based on chitosan and butterfly pudding extract for monitoring fish freshness. *Int. J. Biol. Macromol.* 177: 328–336.
- ZHANG J., ZOU X., ZHAI X., HUANG X.W., JIANG C. & HOLMES M. 2019. Preparation of an intelligent pH film based on biodegradable polymers and roselle anthocyanins for monitoring pork freshness. *Food Chem.* 272: 306-312. DOI: 10.1016/j.foodchem.2018.08.041.
- ZHANG X., LU S. & CHEN X. 2014. A visual pH sensing film using natural dyes from *Bauhinia blakeana* Dunn. *Sens. Actuators B: Chem.* 198: 268-273. DOI:10.1016/j.snb.2014