

REVISTA de la SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ

REVISTA TRIMESTRAL CONTINUA

Volumen 91 N°3

JULIO - SETIEMBRE 2025



INSTITUCIÓN CIENTÍFICA FUNDADA EN 1933

LIMA, PERÚ

REVISTA
de la
SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ
(Rev Soc Quím Perú)
ISSN impreso: 1810-634X
ISSN on line: 2309-8740
Revista Trimestral

COMITÉ EDITOR

Presidenta : Ana Cecilia Valderrama Negrón
Editor en Jefe : Hugo Alarcón Caveró
Miembros : Julio Santiago Contreras
Julio Ruiz Quiróz

COMITÉ CONSULTIVO

Dr. Hugo Arturo Alarcón Caveró
Universidad Nacional de Ingeniería

Dr. Jacinto Hernández, Christian Ronald
Universidad Nacional de Ingeniería

Dr. Olivio Nino Castro Mandujano
Universidad Nacional Mayor de San Marcos

Dr. Juan Montes de Oca Ávalos
Universidad Nacional de Ingeniería

Dr. Mario Ceroni Galloso
Universidad Nacional Mayor de San Marcos

Dr. Julio Santiago Contreras
Universidad Nacional Mayor de San Marcos

Dr. Juan Dávalos Prado
Instituto de Química-Física "Rocasolano"
España

Dra. Ana Valderrama Negrón
Universidad Nacional de Ingeniería

Revista indizada en el Chemical Abstracts, SciELO y Latindex

Sede: Av. Nicolás de Aranibar 696 Santa Beatriz – Lima 01

Casilla Postal 14-0576 – Lima 14 Perú

Teléfono (511) 960 189 928

e-mail: sqperu@gmail.com

Portal web: www.sqperu.org.pe

Ley 26905 – Hecho el depósito legal a la Biblioteca Nacional del Perú

Certificado N 95-1567

Vol 91

JULIO - SETIEMBRE 2025

N° 3

En el Perú: N° suelto S/ 15

Suscripción anual: S/ 60.00

En el extranjero suscripción anual: US \$ 50

SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ
CONSEJO DIRECTIVO
(Marzo 2024 – Marzo 2026)

Presidente	: Dra. Ana Cecilia Valderrama Negrón
Vicepresidente	: Dr. Mario Ceroni Galloso
Secretario	: Mg. Mario Antonio Bolarte Arteaga
Director Administrativo	: Mg. Helmer Helí Lezama Vigo
Tesorero	: Dr. Christian Ronald Jacinto Hernández
Vocales	: Mg. Elizabeth Deza Marti Dra. Santos Haydeé Chávez Orellana Mg. José Gonzalo Beretta Enciso Dr. Juan José León Cam Dra. Mercedes Puca Pacheco Mg. Norma Amparo Cuizano Vargas

Comisión de Economía y Finanzas

Presidente: Dr. Juan José León Cam

Comisión de Publicaciones

Presidente: Dra. Ana Cecilia Valderrama Negrón

Comisión de Actuaciones Científicas

Presidente: Dr. Juan Manuel Parreño Tipián

**INSTITUCIONES Y EMPRESAS PROTECTORAS DE LA
SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ**

CONTENIDO

(Vol. 91 – N° 3 – 2025)

- Elaboración de una crema dermocosmética antioxidante a base de compuestos bioactivos de *chenopodium quinoa* willd. y *calendula officinalis* vahl por, Félix Castillo Morales, Arcadio Zuñiga Santi, Yahaira Tapia Burga, Lourdes Victoria Tinoco, Américo Castro Luna, Norma Ramos Cevallos, Adil Barrientos Amau, Nicole Arquínigo Bazan, Diana Chavez Rojas, Diana Victorio Cruz y Gabriela N. Solano Canchaya. Págs. 124 – 143
- Estructura electrónica y transición de fase semiconductor a ferromagnética en feos con enlace tetraédrico por, César Cabrera Arista, Richard Bellido Quispe, Salvador A. Trujillo Pérez. Págs. 144 - 153
- Remoción de boro de agua superficial mediante columna de lecho fijo con amberlite ira 743: estudio dinámico y modelado logístico por, Jean C. Pizarro Rabanal, Margarita Briceño Toledo, Edilberto P. Mamani López, Edgardo O. Avendaño Cáceres. Págs. 154 - 169
- Caracterización molecular de proteínas de cuatro cultivares comerciales de *chenopodium quinoa* willd., ayacucho por, Roberta Brita Anaya González, Raúl Antonio Mamani Aycachi, Tomás Yuret Miranda Tomasevich, Reynán Cóndor Alarcón, Orlando Edwin Cundia Alarcón, Marco Antonio Borda Lizarbe. Págs. 170 - 180
- Caracterización de una película de quitosano conteniendo ftalocianina de aluminio tetrasulfonada clorada (alpcs₄cl) y su interacción con la piel por, Mitzy Cerna Alzamora, Nancy Rojas Morán, Julio Santiago Contreras. Págs. 181 - 191
- Informaciones

Revista Arbitrada

Derechos reservados: Prohibido el uso total o parcial del material de esta revista sin indicar la fuente de origen.

Nota: Las referencias comerciales que aparecen en los trabajos no constituyen una recomendación de la Sociedad Química del Perú.

INSTRUCCIONES PARA LOS AUTORES

La Revista de la Sociedad Química del Perú publica trabajos originales e inéditos de carácter científico, tecnológico y técnico en el campo de las ciencias químicas. La Revista acepta preferentemente los trabajos que expresen resultados valiosos, producto de las investigaciones científicas básicas o aplicadas, así como, los de divulgación que, por su importancia y la claridad de su exposición, constituyan un material valioso para la comunidad científica y tecnológica.

La Revista, en formato impreso o electrónico, está dividida en las siguientes secciones: artículos de investigación, comunicaciones cortas, cartas al editor, artículos de revisión, enseñanza de la química y divulgación.

Los trabajos son recibidos por el Comité Editorial, quien revisará cumplan con las “Instrucciones para los autores”, la ortografía y redacción (incluida la puntuación). A continuación, pasa a la Comisión de Publicaciones y Árbitros para que se pronuncien sobre el contenido científico. Si existen observaciones se comunicará al autor corresponsal para que se proceda a levantar dichas observaciones.

Los artículos de investigación son el resultado de un trabajo experimental o teórico, producto de una investigación científica o tecnológica, que aporta un nuevo conocimiento. Se recomienda una extensión entre 10 a 15 páginas a espacio y medio.

Las comunicaciones cortas son trabajos cuya extensión no debe ser mayor a 4 páginas a espacio simple, escritas bajo las mismas características que un artículo de investigación. Están referidos a trabajos cortos concluidos, pero en los que hay urgencia en su publicación.

Las cartas al editor son comunicaciones que brindan la oportunidad para discutir, criticar o ampliar algunos puntos sobre los trabajos publicados en la Revista. Su extensión no debe exceder una hoja a espacio simple.

Los trabajos de revisión se basan en recopilaciones bibliográficas de temas en los que el autor tiene amplia experiencia. La Comisión de Publicaciones encomendará estos trabajos a especialistas en la materia.

Los artículos de enseñanza de la química son aquellos que proporcionan, en especial a los profesores y alumnos, una nueva visión, interpretación o aclaran los conceptos, teorías o experimentos químicos. Los requisitos que deben tener son: originalidad, importancia pedagógica, relevancia y claridad.

Las notas informativas corresponden a temas que no están relacionados a una investigación, pero son artículos que merecen ser divulgados, por ser de gran interés para la comunidad química.

Los autores de los trabajos publicados son los únicos responsables de la autenticidad y opiniones expresadas en los mismos. Todos los autores de un artículo deberán firmar una carta de presentación del trabajo como garantía de haber participado activamente en la investigación y redacción del artículo. Todas las comunicaciones entre la Comisión de Publicaciones y el autor corresponsal se realizarán vía correo electrónico. El autor corresponsal deberá responder los correos electrónicos en el plazo que se señale.

Los autores enviarán sus artículos al correo electrónico revsqperu@gmail.com a la Comisión de Publicaciones, junto con una carta dirigida al editor y abonarán 30 soles (autores nacionales) ó 30 dólares (autores extranjeros) por concepto de gastos administrativos (por revisión del artículo), como adelanto del pago de la publicación, no reembolsables.

La publicación de cada trabajo está sujeta al pago de las siguientes sumas:

Cuando todos los autores son socios: S/ 120.00

Cuando todos los autores no son socios: S/ 200.00

Si entre los autores hay socios y no socios: S/ 150.00

Si los autores residen en el extranjero US \$ 110.00

Cuando el número de autores es superior a 3 se añadirá, además, S/ 30.00 por cada autor en exceso.

Si el trabajo es enviado del extranjero, será US \$ 15.00 más por cada autor en exceso.

Por exceso de correcciones de estilo se cobrará después de la segunda, un mínimo de S/ 30.00.

The publication of each work is subject to payment of the following ones:

When all the authors are partners of the Peruvian Chemical Society: S/ 120.00

When all the authors are not partners: S/ 200.00

If among the authors there are partners and non partners: S/ 150.00

If the authors reside abroad US \$ 110.00

When the number of authors is superior at 3 it will be paid, also, US \$ 15.00 for each author in excess.

Formato para los artículos

Baje la plantilla de artículo. Los autores pueden solicitar la plantilla de artículo al correo electrónico revsqp@gmail.com

El texto completo, debe ser escrito en formato Microsoft Word, tamaño de página A4. Márgenes; izquierdo 3 cm, derecho 3 cm, superior 3 cm, inferior 3 cm. Espacio 1 1/2, fuente Times New Roman, estilo de fuente regular (salvo indicación contraria), color de fuente negro (texto y gráficos) y tamaño de fuente 12. Se imprimirá de manera vertical. Todo el texto, excepto el título, debe estar alineado a la derecha y a la izquierda (usar la opción "justificar"). Los decimales deben llevar coma.

Los idiomas de publicación son español e inglés.

El título del trabajo, que debe ser **breve y claro**, en español y en inglés (este último antes del abstract) se escribe con tamaño de fuente 16, centrado y en negritas. Los nombres completos de los autores aparecerán a continuación con tamaño de fuente 12, el autor corresponsal se identificará con un asterisco. Las instituciones de la cual proceden los autores se escriben con tamaño de fuente 10 e irán a pie de página, donde también sólo el autor corresponsal colocará su correo electrónico después de la dirección postal completa de su institución.

Se presentarán dos resúmenes, uno en español y otro en inglés (Abstract), con una extensión aproximada entre 50 y 200 palabras. Las palabras Resumen y Abstract se escriben con tamaño de fuente 14, centrado y en negrita. Además, después del Resumen se deberá incluir entre 3 y 6 palabras clave, en español. Tanto Palabras clave como Key words se escriben a la izquierda del texto, con tamaño de fuente 12 y en negrita.).

Deberá respetarse las normas internacionales referentes a la nomenclatura, símbolos y sistemas de medida. Los nombres científicos de género y especie van en cursiva (itálica).

El caso de artículos originales y comunicaciones cortas, el texto debe contener las siguientes secciones: Introducción, Parte Experimental, Resultados y Discusión, Conclusiones, Agradecimientos, Referencias. Éstas se escriben con tamaño de fuente 14, en negritas y centradas. Las cartas al editor, artículos de revisión, enseñanza de la química y notas informativas, tendrán las secciones que el autor crea más conveniente.

Las tablas, figuras y esquemas, que no deben ser mayores que una página A4, tienen numeración arábica seguido de punto. A continuación, se coloca la leyenda que explique su significado. La numeración y leyenda en una tabla, cuyo formato debe ser básico 1, se colocan en la parte superior a diferencia de las figuras y los esquemas que se ubican en la parte inferior. Las figuras deben ser originales y de alta resolución.

Las tablas, fotos, figuras y esquemas deben estar incluidos en el documento de Microsoft Word.

Las referencias, se citan en el texto correlativamente como superíndice. El número de estas referencias no debe ser excesivo. Deberían fluctuar entre 7 y 15. La sección Referencias se escribe con tamaño de fuente 14, centrado y **en negrita**. Las abreviaturas de las revistas se escribirán según el Chemical Abstracts Service Source Index (<http://www.cas.org/sent.html>) y List of Journals Indexed in Index Medicus, (<http://www.nlm.nih.gov/tsd/serials/lisou.html>) Las referencias citadas se escribirán con el tamaño de fuente 10 y se seguirá el estilo de Vancouver

ELABORACIÓN DE UNA CREMA DERMOCOSMÉTICA ANTIOXIDANTE A BASE DE COMPUESTOS BIOACTIVOS DE *Chenopodium quinoa* Willd. Y *Calendula officinalis* Vahl.

Felix Castillo Morales^a, Arcadio Zuñiga Santi^a, Yahaira Tapia Burga^a, Lourdes Victoria Tinoco^a, Américo Castro Luna^a, Norma Ramos Cevallos^a, Adil Barrientos Amau^a, Nicole Arquinigo Bazan^a, Diana Chavez Rojas^a, Diana Victorio Cruz^a y Gabriela N. Solano Canchaya^{*a}

RESUMEN

La continua exposición de nuestra piel a radiación ultravioleta puede generar afecciones, como eritemas, envejecimiento prematuro hasta cáncer cutáneo, que pueden prevenirse con el uso de productos dermocosméticos con actividad antioxidante. El objetivo principal del estudio fue elaborar una crema dermocosmética antioxidante enriquecida con principios activos de extracto hidroalcohólico de *Chenopodium quinoa* Willd. y etanólico de *Calendula officinalis* Vahl. Para ello, se realizó un tamizaje fitoquímico mediante reacciones de coloración y precipitación. Se elaboró la crema y se evaluó su estabilidad mediante shock térmico. La actividad antioxidante se determinó usando los métodos de DPPH•, ABTS•+ y FRAP. Los metabolitos secundarios observados en mayor cantidad fueron polifenoles y glicósidos para caléndula; y solo glicósidos para quinua roja. La actividad antioxidante *in vitro* por el método DPPH• indicó un IC₅₀ de 27,47 µg/mL, y un TEAC de 92,79 mg Trolox®/g de crema; por el método ABTS•+, un IC₅₀ de 47,73 µg/mL, y un TEAC de 95,42 mg Trolox®/g de crema; y por el método FRAP, un AAEAC de 6,79 mg Ácido ascórbico/g extracto. La crema dermocosmética enriquecida con los extractos de quinua roja y caléndula demostró una alta actividad antioxidante, además de cumplir con las pruebas de estabilidad y extensibilidad.

Palabras clave: actividad antioxidante, *Chenopodium*, *Calendula*, crema dermocosmética.

^a Facultad de Farmacia y Bioquímica, Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Jr. Puno N.º 1002, Lima, Perú.

*Autor de correspondencia: gsolanoc@unmsm.edu.pe

DEVELOPMENT OF ANTIOXIDANT DERMOCOSMETIC CREAM BASED ON BIOACTIVE COMPOUNDS FROM *Chenopodium quinoa* Willd. AND *Calendula officinalis* Vahl

ABSTRACT

Exposing our skin continuously to ultraviolet radiation can cause conditions such as erythema, premature aging even skin cancer, which can be prevented by using dermocosmetic products with antioxidant activity. The main objective of the study was to develop a dermocosmetic cream enriched with active ingredients coming from hydroalcoholic extract of *Chenopodium quinoa* Willd. and ethanolic extract of *Calendula officinalis* Vahl. For that, a phytochemical screening was performed using coloration and precipitation reactions. Then, the cream was prepared and its stability was evaluated by heat shock. Antioxidant activity was determined using DPPH•, ABTS•+, and FRAP methods. The secondary metabolites observed in greatest quantities were polyphenols and glycosides for calendula; and only glycosides for red quinoa. In vitro antioxidant activity using the DPPH• method indicated an IC₅₀ of 27.47 µg/mL, and a TEAC of 92.79 mg Trolox®/g of cream; by the ABTS•+ method, an IC₅₀ of 47.73 µg/mL, and a TEAC of 95.42 mg Trolox®/g of cream; and by the FRAP method, an AAEAC of 6.79 mg Ascorbic acid/g extract. The dermocosmetic cream enriched with red quinoa and calendula extracts demonstrated high antioxidant activity, in addition to complying with stability and extensibility tests.

Key words: antioxidant activity, *Chenopodium*, *Calendula*, dermocosmetic cream

INTRODUCCIÓN

Los problemas a la piel representan una preocupación creciente en la sociedad. La exposición prolongada a factores como la contaminación, el estrés oxidativo, la deshidratación y el envejecimiento prematuro afectan la salud y apariencia de la piel aumentando significativamente el riesgo de desarrollar cáncer de piel, una de las formas de cáncer más comunes a nivel mundial ⁽¹⁾. Estos factores contribuyen al deterioro de la función barrera de la piel generando inflamaciones, irritaciones y pérdida de elasticidad. En este contexto, los productos dermocosméticos juegan un papel fundamental en el mantenimiento y la regeneración de la piel ayudando a protegerla y restaurar su equilibrio fisiológico ⁽²⁾.

En los últimos años, se ha incrementado la tendencia del uso de ingredientes naturales en la formulación de productos cosméticos y dermocosméticos debido a sus propiedades bioactivas y a la preferencia de los consumidores por opciones seguras y sostenibles. Los extractos vegetales son reconocidos por sus propiedades antioxidantes, antiinflamatorias y regenerativas, las cuales los convierten en una alternativa viable en comparación a los compuestos sintéticos ⁽³⁾. Entre los extractos más prometedores se encuentran la *Chenopodium quinoa* Willd. "quinua roja" y la *Calendula officinalis* Vahl. "caléndula", los cuales han demostrado tener efectos beneficiosos en la salud de la piel. La quinua es rica en flavonoides y polifenoles, compuestos con alta actividad antioxidante que ayudan a neutralizar los radicales libres generados por la exposición ultravioleta UV-B ⁽⁴⁾. La

caléndula, por su parte, es conocida por sus propiedades antiinflamatorias y cicatrizantes, debido a la presencia de triterpenos y carotenoides; y se ha utilizado tradicionalmente en el tratamiento de afecciones cutáneas ⁽⁵⁾.

La sinergia entre los efectos antioxidantes de la quinua y las propiedades regenerativas de la caléndula poseen un potencial innovador en la formulación de una crema dermocosmética. Esta investigación se enfoca en el desarrollo y evaluación de una crema dermocosmética enriquecida con extractos de *Chenopodium quinoa* Willd. y *Calendula officinalis* Vahl. Se evaluarán la estabilidad fisicoquímica y las propiedades funcionales del producto, con el fin de validar su potencial en el cuidado y mantenimiento de la piel.

PARTE EXPERIMENTAL

Colecta y tratamiento de las muestras

Las muestras de estudio fueron *Chenopodium quinoa* Willd. “quinua roja” y *Calendula officinalis* Vahl. “caléndula”. Las semillas de quinua fueron recolectadas en abril del 2023 en el distrito de Acora del departamento de Puno a una altitud de 3867 msnm. Las flores y hojas de caléndula fueron recolectadas en la ciudad de Huancayo a una altura de 3259 msnm.

Clasificación taxonómica

La clasificación de las muestras vegetales de caléndula y de quinua roja fueron realizadas en el Museo de Historia Natural de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos y por un consultor botánico, respectivamente. Las especies identificadas fueron *Calendula officinalis* Vahl. y *Chenopodium quinoa* Willd.

Tamizaje fitoquímico

El tamizaje fitoquímico se efectuó empleando extractos de *Chenopodium quinoa* Willd. “quinua roja” y *Calendula officinalis* Vahl. “caléndula”. La detección cualitativa de metabolitos secundarios se llevó a cabo mediante reacciones de formación de color y/o precipitado. La intensidad de la presencia de cada metabolito se clasificó en cuatro categorías: alta (+++), moderada (++) , baja (+) y ausencia (–).

Obtención de los extractos

Las flores y hojas de *Calendula officinalis* Vahl. fueron colocadas en una estufa a temperatura de 42 °C hasta sequedad, para luego ser tratadas con una mezcla etanólica en un proceso de maceración durante siete días en agitación diaria. Posteriormente, el extracto obtenido fue filtrado con papel Whattman N°42 para luego ser concentrado en evaporador rotatorio a 100 rpm, 60 °C y a 210 mbar. Finalmente, el producto obtenido fue secado a 50 °C durante tres días hasta la eliminación total de solvente en el extracto. Las semillas de *Chenopodium quinoa* Willd. se secaron a temperatura ambiente y se molieron. Se obtuvo el extracto mediante maceración en solución hidroalcohólica al 60% p/v durante diez días. Tras la maceración, se filtró el extracto con papel Whattman N°42 para luego ser concentrado en evaporador rotatorio a 100 rpm, 60 °C y a 210 mbar, y se secó a 42 °C durante tres días hasta la eliminación total de solvente en el extracto.

Elaboración de la crema dermocosmética

Para la elaboración de la crema se pesó en la balanza analítica 20 g de crema base; 0,1 g de extracto hidroalcohólico de *Chenopodium quinoa* Willd. y 0,1 g de extracto etanólico de *Calendula officinalis* Vahl. Posteriormente se solubilizaron los extractos concentrados en aceite de ricino (1:1) para luego ser vehiculizados en Tween 20. Finalmente se incorporaron los extractos en la crema base mediante una mezcla por extensión en una placa de vidrio aséptica.

Tabla 1. Composición de la crema base.

Componente	Nombre/INCI ⁽⁶⁾
Aceite de oliva hidrogenado Insaponificable	Hydrogenated Olive Oil Unsaponifiables
Olivato de etilhexilo hidrogenado	Hydrogenated Ethylhexyl Olivat
Fenoxietanol	Phenoxyethanol
Estearato de glicol	Glycol Stearate
Diestearato de glicol	Glycol Distearate
EDTA disódico	Dissodium EDTA
Agua	Aqua
Copolímero de acrilatos de sodio	Sodium Acrylates Copolymer
Poliisobuteno hidrogenado	Hydrogenated Polyisobutene
Fosfolípidos	Phospholipids
Estearato de poliglicerilo-10	Polyglyceryl-10 Stearate

Determinación de la actividad antioxidante por el método de captación del radical 2,2-difenil-1-picrilhidrazil (DPPH•)

Para medir la capacidad antioxidante, primero se preparó la solución stock al disolver 20 mg de reactivo DPPH en 50 ml de metanol, y se guardó a 4 °C en oscuridad plena. Se disolvió el extracto de la muestra problema en su solvente de elección. Previamente a la lectura, se calibró el espectrofotómetro con un blanco y se procedió a leer las muestras a distintas concentraciones de 10 - 50 mg/mL de crema. Se colocaron 400 µL de cada muestra de diferente concentración con 800 µL de la solución trabajo de DPPH. Se dejó reposar durante 30 minutos y luego se leyó a 517 nm ⁽⁷⁾. El proceso se realizó por triplicado. Para la curva de calibración, se utilizó Trolox como estándar a concentraciones de 0; 1,2; 3,6; 7,2 y 10 µg/mL. Como parte final, se calculó el porcentaje de inhibición de DPPH• con la siguiente fórmula.

$$\% \text{ Inhibición} = (\text{Abs.control} - \text{Abs.muestra}) / (\text{Abs.control}) \times 100$$

Determinación de la actividad antioxidante por el método de captación del radical ácido 2,2'-azinobis (3-etilbenzotiazolin)- 6-sulfónico (ABTS•+)

Se preparó una solución stock con 2,2'-Azinobis-3-etil-benzo-tiazolina-6-ácido sulfónico (ABTS) a partir de la dilución en agua desionizada hasta alcanzar una concentración de 7 mM, luego se añadió 2,45 mM de persulfato potásico y se dejó en reposo alejado de la luz y a temperatura ambiente. Posteriormente, para diluir la solución stock ABTS se utilizó agua desionizada hasta obtener una absorbancia de $0,7 \pm 0,02$ a 734 nm. Todas las lecturas se realizaron a esta misma longitud de onda. Se emplearon 100 µL de la muestra problema, a la cual se le añadió 3 mL de solución de ABTS para realizar la lectura 10 minutos después de la mezcla inicial, a una temperatura de 30 °C y a una longitud de onda de 734 nm ⁽⁸⁾. El proceso se realizó por triplicado. Se procedió a leer las distintas concentraciones de 10 - 80 mg/mL de crema. Para la curva de calibración, se utilizó Trolox como estándar a concentraciones de 0; 50; 100; 200 y 400 µg/mL. Como parte final, se calculó el porcentaje de inhibición de ABTS•+ con la siguiente fórmula.

$$\% \text{ Inhibición} = (\text{Abs.control} - \text{Abs.muestra}) / (\text{Abs.control}) \times 100$$

Determinación de la actividad antioxidante por el método de poder antioxidante reductor férrico (FRAP)

Para el desarrollo de la técnica de capacidad de reducción del hierro (FRAP), se preparó el reactivo de trabajo mezclando 25 mL de tampón de acetato al 0,3 M (pH 3,6) con 2,5 mL de una solución de Tris a 10 mM, (2-pyridyl)-s-triazina (TPTZ) en HCl al 40 mM, y 2,5 mL de FeCl₃ al 20 mM (10:1:1). Seguidamente, se preparó la solución madre de 2 mg/mL de la muestra problema, en base a la cual se realizaron diluciones desde 12,5 µg/mL hasta 100 µg/mL. Luego, se colocaron en un tubo de ensayo 50 µL de la muestra problema y 950 µL de la solución de FRAP, se procedió a agitar y se dejó en reposo en un ambiente oscuro por 15 minutos. Pasado este tiempo, se realizó la lectura de absorbancias a 593 nm ⁽⁹⁾. El blanco fue una solución de reactivo FRAP y agua desionizada en la misma proporción de las muestras, y se utilizó ácido ascórbico como estándar en concentraciones de 5; 10; 15 y 20 µmol/L.

Estudios de estabilidad y extensibilidad de la crema dermocosmética

a. Choque térmico

La crema fotoprotectora se almacenó a bajas temperaturas ($8 \pm 1^\circ\text{C}$) durante 12 horas y luego fue expuesta a altas temperaturas ($40 \pm 1^\circ\text{C}$) las 12 horas restantes en la estufa Barnstead/Lab-Line Modelo N°3510 durante 3 días. Al inicio y al final del periodo de la prueba de choque térmico se evaluaron los parámetros organolépticos (olor, color, aspecto y consistencia) y fisicoquímicas (separación de fases por centrifugación y pH) ⁽¹⁰⁾.

Características organolépticas

En las características organolépticas se evaluaron cambios físicos como olor, color, aspecto y consistencia de la crema dermocosmética.

Centrifugación

Se realizó la prueba de centrifugación para evaluar la separación de fases. Se colocó 5g de muestra en un tubo y se centrifugó a 3500 rpm durante 20 minutos a temperatura ambiente ⁽¹¹⁾.

Medición de pH

La determinación de pH de la crema se realizó utilizando el potenciómetro Milwaukee MI 151. Se preparó una solución al 10% de crema dermocosmética con agua destilada, luego se colocó el electrodo en esta y se registró el valor de pH obtenido. Todas las mediciones se realizaron por triplicado y se calculó un valor promedio.

b. Determinación de extensibilidad de la crema dermocosmética

Para la prueba de extensibilidad se pesaron 2 g de crema y se colocó en el centro de una placa de vidrio, se dispuso de una segunda placa que se colocó homogéneamente sobre la muestra con un peso de 250 g. Luego de 5 minutos se midió el área de la crema esparcida entre las placas. Todas las mediciones se realizaron por triplicado y se calculó un valor promedio ⁽¹²⁾.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tamizaje fitoquímico

El tamizaje fitoquímico del extracto etanólico de *Calendula officinalis* Vahl. reveló una presencia intensa de compuestos fenólicos, acompañada de una presencia moderada de flavonoides, taninos y saponinas esteroides/triterpénicas. La prueba con vainillina confirmó una reacción positiva intensa para saponinas, mientras que las pruebas para alcaloides resultaron en su mayoría negativas, con excepción de una leve reacción observada con el reactivo de Mayer. Finalmente, no se detectó evidencia de lactonas y cumarinas (Tabla 2).

Tabla 2. Marcha fitoquímica del extracto etanólico de *Calendula officinalis* Vahl.

Reacción	Metabolito secundario	Resultado
Cloruro férrico	Polifenoles	+++
Shinoda	Flavonoides	++
Gelatina	Taninos	++
Dragendorff	Alcaloides	-
Wagner	Alcaloides	-
Bertrand	Alcaloides	-
Mayer	Alcaloides	+
Índice Afrosimétrico	Saponinas	+
Baljet	Heterósidos, cardiotónicos y sesquiterpenlactonas	-
Vainillina -HCl	Glicósidos	+++
Salkowsky	Terpenoides	-
Brontarger	Naftoquinonas, antraquinonas, antronas	-
Lieberman-Bouchardat	Triterpenoides	++

*Negativo (-), Presencia Leve (+), Moderada (++), Intensa (+++)

Estos resultados guardan coherencia con estudios recientes que evidencian que los extractos hidroalcohólicos de *Calendula officinalis* Vahl. contienen cantidades relevantes de compuestos fenólicos y flavonoides, entre los que destacan rutina, quercetina e isorhamnetina, reconocidos por su marcada actividad antioxidante y citotóxica frente a diversas líneas celulares tumorales ⁽¹³⁾. Principalmente, la quercetina ha sido objeto de múltiples investigaciones debido a su capacidad para neutralizar especies reactivas de oxígeno (ROS), contribuyendo de esa manera a reducir el daño oxidativo celular y a retrasar procesos asociados al envejecimiento cutáneo. En un análisis comparativo de 26 especies medicinales de las familias Asteraceae, Rosaceae y Lamiaceae, Sytar *et al.* identificaron a *Calendula officinalis* como uno de los extractos con mayor contenido de fenoles y flavonoides, además de presentar una destacada actividad antioxidante. Este hallazgo refuerza la consistencia de los resultados fitoquímicos obtenidos en el presente

estudio y respalda el potencial de *Calendula officinalis* como insumo prometedor en formulaciones dermocosméticas con acción antioxidante efectiva ⁽¹⁴⁾.

De igual forma, se realizó el tamizaje fitoquímico del extracto hidroalcohólico de *Chenopodium quinoa* evidenciando un resultado positivo significativo para la presencia de flavonoides mediante la reacción de vainillina-HCl. Además, se mostró la presencia moderada de fenoles, taninos y saponinas, y en menor proporción esteroides y triterpenos. Por último, no se detectó la presencia de alcaloides, azúcares reductores, esteroides y triterpenos (Tabla 3).

Tabla 3. Marcha fitoquímica del extracto hidroalcohólico de *Chenopodium quinoa* Will.

Reacción	Metabolito secundario	Resultado
Cloruro férrico	Polifenoles	++
Shinoda	Flavonoides	++
Gelatina	Taninos	-
Dragendorff	Alcaloides	-
Wagner	Alcaloides	-
Bertrand	Alcaloides	-
Mayer	Alcaloides	-
Índice Afrosimétrico	Saponinas	+
Baljet	Heterósidos, cardiotónicos y sesquiterpenlactonas	-
Vainillina -HCl	Glicósidos	+++
Salkowsky	Terpenoides	+
Brontarger	Naftoquinonas, antraquinonas, antronas	-
Lieberman-Bouchardat	Triterpenoides	-

*Negativo (-), Presencia Leve (+), Moderada (++) , Intensa (+++)

Los resultados obtenidos se compararon con el estudio de Kadri *et. al.*, el cual realizó un tamizaje fitoquímico de semillas de *Chenopodium quinoa* identificando metabolitos secundarios como flavonoides, taninos, saponinas y triterpenos. Además, se determinó cuantitativamente el contenido total de polifenoles del extracto hidroalcohólico de esta especie mediante el método de Folin-Ciocalteu, obteniendo el valor de $11,647 \pm 1,91 \mu\text{g}$

AGE/mg de extracto; por ende, concluye que la especie *Chenopodium quinoa* posee un valor terapéutico considerable ⁽¹⁵⁾. Asimismo, el estudio de Anwar *et. al.* evaluó el extracto metanólico de semillas de *Chenopodium quinoa* determinando su contenido fitoquímico obteniendo niveles importantes de compuestos fenólicos con valor de 181.4 mg GAE/g y flavonoides de 42.15 mg QE/g, confirmando la presencia de metabolitos bioactivos relevantes ⁽¹⁶⁾. A partir de lo mencionado anteriormente, diversos artículos han demostrado la relación directa entre la presencia de flavonoides y compuestos fenólicos con la actividad antioxidante como el estudio de Carciochi *et al.*, donde determinó el contenido de fenoles y flavonoides del extracto hidroalcohólico de *Chenopodium quinoa* hallando los valores de 103 mg GAE/100 g y 25 mg QE/100 g, respectivamente. Acorde a ello, evaluó la actividad antioxidante evidenciando un valor de 28 % de inhibición DPPH indicando la importante y potencial capacidad antioxidante ⁽¹⁷⁾.

Por lo tanto, la combinación de extractos de diferentes plantas puede generar un efecto sinérgico que potencia su actividad antioxidante, superando la acción individual de cada uno. Esto ocurre porque cada extracto aporta una diversidad de compuestos bioactivos como polifenoles y flavonoides que actúan a distintos niveles en la neutralización de radicales libres pudiendo ofrecer un espectro más amplio de protección contra el estrés oxidativo.

Determinación de la actividad antioxidante por el método de captación del radical 2,2-difenil-1-picrilhidrazil (DPPH•)

Se evaluó la actividad antioxidante de la crema con extracto mediante el método DPPH•, observando un incremento en el porcentaje de inhibición del radical DPPH• a medida que aumentaba la concentración de la crema. Para ello se tomó 3 mL de solución stock de DPPH• al 40% en metanol y se diluyó con 42 mL de metanol, presentando una absorbancia de 0,682.

Tabla 4. Captación de radical libre de DPPH• de Trolox®

Concentración de Trolox® (µg/mL)	Absorbancia	Inhibición de DPPH• (%)	IC ₅₀ (µg/mL)
0	0,4694	0,00	2,5489
0,42	0,4338	7,59	
0,83	0,4008	14,61	
1,67	0,3226	31,28	
3,33	0,1575	66,46	

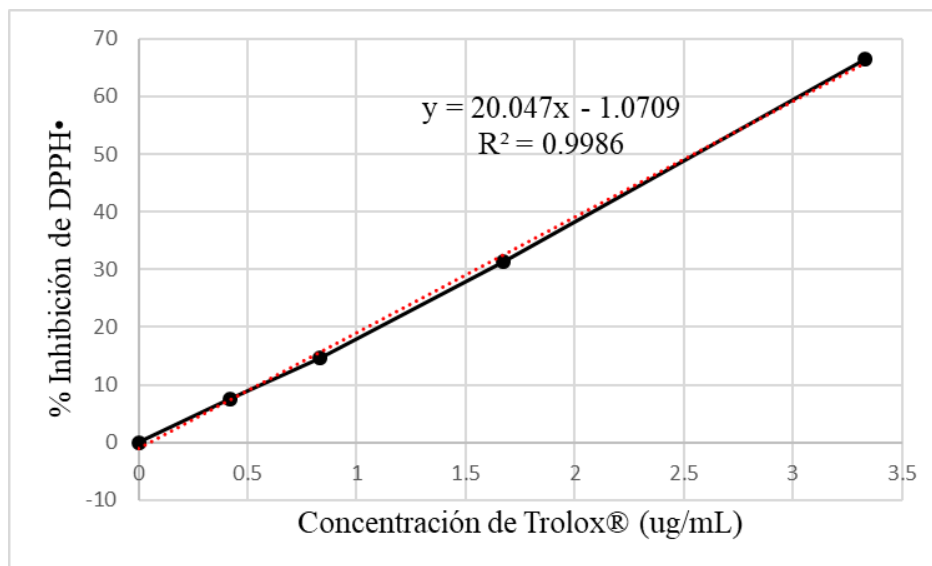


Figura 1. Concentración de inhibición 50 (IC₅₀) del Trolox® frente al radical DPPH•.

Tabla 5. Captación de radical libre DPPH• de la crema formulada con extractos de *Chenopodium quinoa* Willd. "quinua roja" y *Calendula officinalis* Vahl. "caléndula".

Concentración de crema (µg/mL)	Absorbancia	Inhibición de DPPH• (%)	IC ₅₀ (µg/mL)
0	0,407	0,0000	27,4698
10	0,304	24,1433	
30	0,187	53,9721	
50	0,051	87,3054	

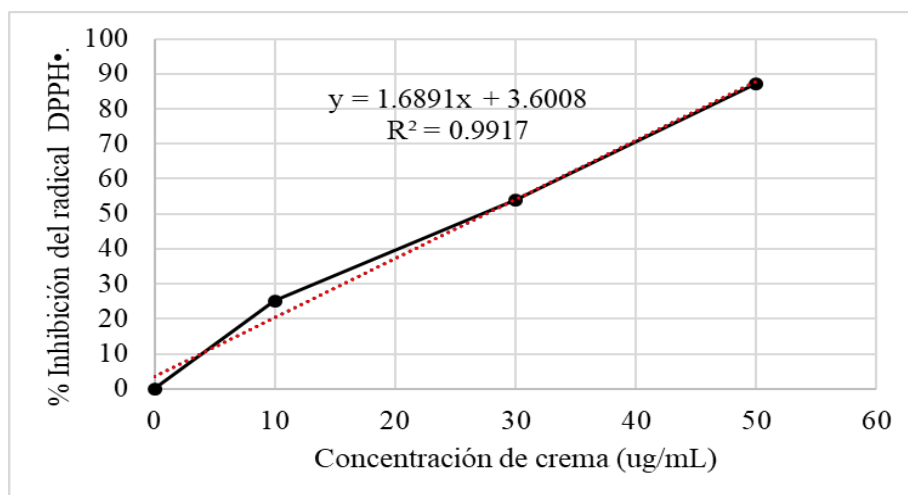


Figura 2. Concentración de inhibición 50 (IC₅₀) de la crema formulada con extractos de *Chenopodium quinoa* Willd. "quinua roja" y *Calendula officinalis* Vahl. "caléndula" frente al radical DPPH•.

TEAC= 92,7893 mg Trolox / g extracto

Según Ismahene *et al.* encontraron que el extracto etanólico de la parte aérea de *Calendula suffruticosa* spp. ha mostrado una fuerte actividad antioxidante con un porcentaje de reducción de DPPH de $92,07 \pm 0,05\%$ y un $IC_{50} = 0,017$ mg /mL ⁽¹⁸⁾. Asimismo, en otro estudio elaborado por Yemina *et al.*, evaluaron la actividad antioxidante de los extractos hidroalcohólicos de la especie *Chenopodium quinoa* Willd. en sus diversos colores, siguiendo el método de DPPH hallando que la actividad antioxidante de las muestras de granos de quinua roja fue de aproximadamente 1088,8 µg TEAC/g, mientras que para las muestras blanca y negra fue de 488,1 µg TEAC/g y 1546,8 µg TEAC/g, respectivamente. Además, los porcentajes de inhibición variaron entre 12 a 47,6% ⁽¹⁹⁾. A partir de ello, se extrapolan los resultados obtenidos de la actividad antioxidante de la crema a base de extracto hidroalcohólico de *Chenopodium quinoa* Willd. y etanólico de *Calendula officinalis* Vahl. encontrándose que el IC_{50} de 27,47 ug/mL fue mayor en comparación al extracto etanólico de *Calendula suffruticosa* spp. por sí solo, por otro lado, el TEAC de 92,79 mg Trolox/g fue mayor en comparación a los extractos hidroalcohólicos de *Chenopodium quinoa* Willd. en sus diversas variedades.

Determinación de la actividad antioxidante por el método de captación del radical ácido 2,2'-azinobis (3-etilbenzotiazolin)- 6-sulfónico (ABTS•+)

La actividad antioxidante de la crema enriquecida con extracto de *Chenopodium quinoa* Willd. y *Calendula officinalis* Vahl. fue evaluada mediante el ensayo de ABTS•+. Para ello se realizó una disolución de agua destilada del catión ABTS•+ y persulfato de potasio hasta obtener una absorbancia de 0,7 a una longitud de onda de 734 nm.

Tabla 6. Captación de radical catiónico ABTS•+ de Trolox®.

Concentración de Trolox® (µg/mL)	Absorbancia	Inhibición de ABTS•+ (%)	IC ₅₀ (µg/mL)
0	0,6729	0,00	4,5551
50	0,6078	9,67	
100	0,5308	21,11	
200	0,3740	44,42	
400	0,0790	88,25	

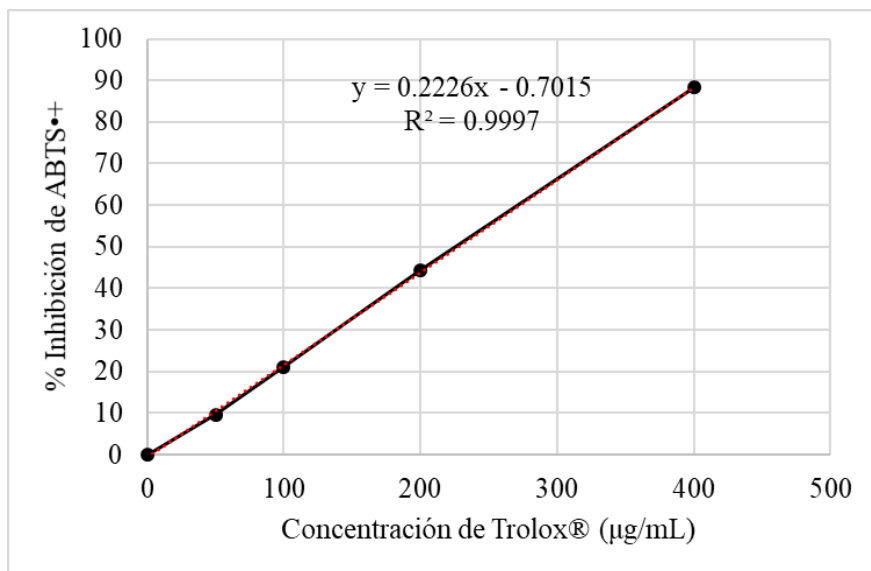


Figura 3. Concentración de inhibición 50 (IC_{50}) del Trolox® frente al radical ABTS•+.

Tabla 7. Captación de radical libre ABTS•+ de la crema formulada con extractos de *Chenopodium quinoa* Willd. "quinua roja" y *Calendula officinalis* Vahl. "caléndula".

Concentración de crema (µg/mL)	Absorbancia	Inhibición de ABTS•+ (%)	IC_{50} (µg/mL)
0	0,6127	0,0000	47,7389
10	0,5843	4,6245	
50	0,2653	56,6920	
80	0,1037	83,0794	

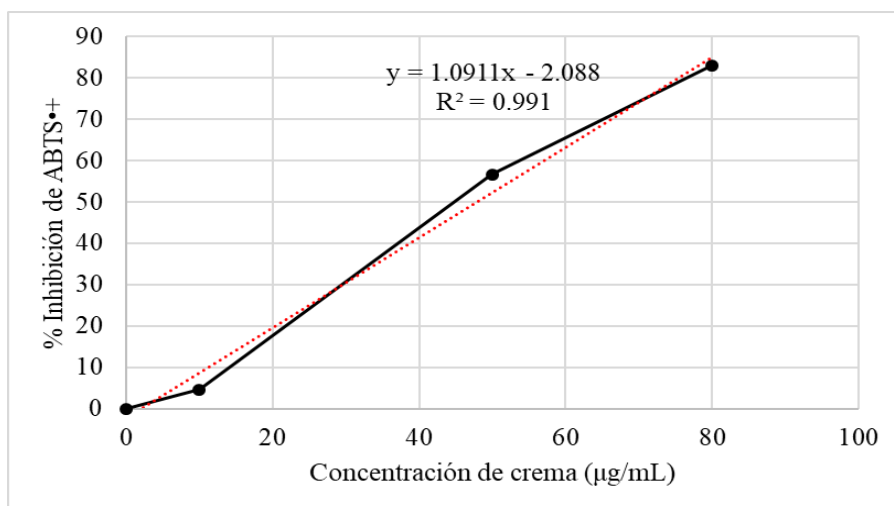


Figura 4. Concentración de inhibición 50 (IC_{50}) de la crema formulada con extractos de *Chenopodium quinoa* Willd. "quinua roja" y *Calendula officinalis* Vahl. "caléndula". frente al radical ABTS•+.

TEAC= 95,4171 mg Trolox / g extracto

Del mismo modo, en el estudio de Yemina *et al.*, evaluaron la actividad antioxidante de los extractos hidroalcohólicos de las diversas variedades de *Chenopodium quinoa* Willd. mediante el método de ABTS●+, obteniendo que, para las muestras de quinua negra, blanca y roja, fueron $2,25 \pm 0,08$ uM TEAC/g, $1,95 \pm 0,12$ uM TEAC/g y $1,79 \pm 0,07$ uM TEAC/g, respectivamente, por lo cual se menciona que existe una tendencia de que los granos coloreados son los de mayor actividad antioxidante ⁽¹⁹⁾. Asimismo, en el estudio realizado por Chaires *et al.*, se evaluó la capacidad de eliminación de radicales del extracto hidroalcohólico de semillas crudas de la especie *Chenopodium berlandieri* spp., por el método 2,2'-azino-bis (3-etilbenzotiazolina- 6 - ácido sulfónico) (ABTS●+), en el cual se obtuvo como resultado el TEAC que fue de 234 ± 5 mM Trolox/kg, considerándose un valor significativo de actividad antioxidante ⁽²⁰⁾. En otro estudio, Pretthi *et al.*, realizó un extracto etanólico de las flores de *Calendula officinalis* y halló que este eliminó eficazmente a los radicales libres estables ABTS●+ con un IC₅₀ de 6,5 µg/mL ⁽²¹⁾. A partir de ello, se compararon los resultados obtenidos de la actividad antioxidante de la crema a base de extracto hidroalcohólico de *Chenopodium quinoa* Willd. y etanólico de *Calendula officinalis* Vahl. encontrándose que el IC₅₀ de 47,73 µg/mL fue mayor en comparación al extracto etanólico de las flores de *Calendula officinalis* por sí solo ⁽²¹⁾, además, el TEAC de 95,42 mg Trolox/g fue mayor en comparación a los extractos hidroalcohólicos de las diversas variedades de *Chenopodium quinoa* Willd. revisadas en la literatura científica. Lo que indica que ambos extractos en conjunto poseen una mayor actividad antioxidante que por sí solos.

Determinación de la actividad antioxidante por el método de poder antioxidante reductor férrico (FRAP)

Se preparó la solución madre de reactivo FRAP a una concentración de 2mg/mL y se cuantificó la absorbancia del estándar ácido ascórbico y la crema enriquecida con extracto de *Chenopodium quinoa* Willd. y *Caléndula officinalis* Vahl.

Tabla 8. Poder reductor Férrico del estándar ácido ascórbico.

Concentración de ácido ascórbico (umol/L)	Absorbancia			Promedio
	1 ^{ra}	2 ^{da}	3 ^{ra}	
5	0,036	0,029	0,028	0,0310
10	0,154	0,154	0,153	0,1537
15	0,326	0,324	0,328	0,3260
20	0,426	0,424	0,425	0,4250

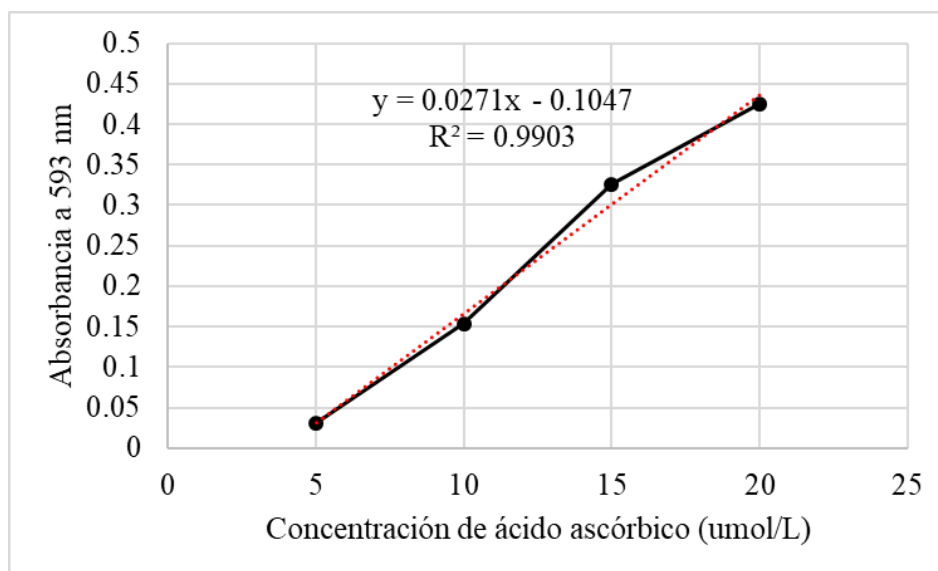


Figura 5. Curva del Poder reductor férrico del Ácido ascórbico.

Tabla 9. Poder reductor Férrico del de la crema formulada con extractos de *Chenopodium quinoa* Willd. "quinua roja" y *Calendula officinalis* Vahl. "caléndula".

Concentración de crema (μg/ml)	Absorbancia			Promedio
	1 ^{ra}	2 ^{da}	3 ^{ra}	
125	0,094	0,085	0,079	0,0860
250	0,149	0,158	0,159	0,1553
375	0,226	0,223	0,224	0,2243
500	0,320	0,323	0,337	0,3267

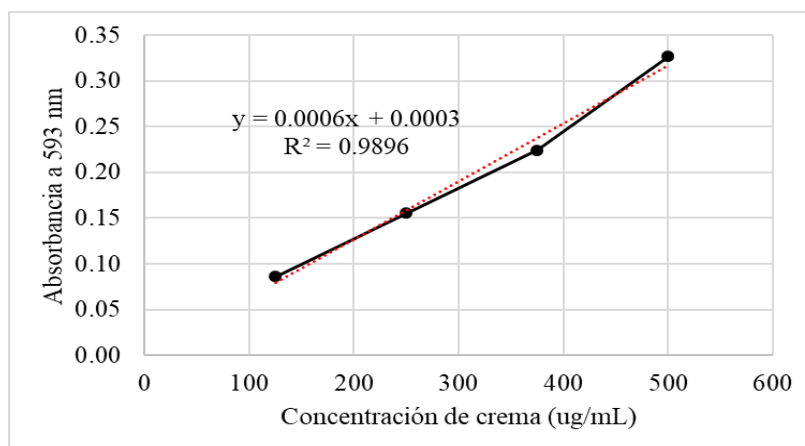


Figura 6. Curva del Poder reductor férrico de la crema formulada con extractos de *Chenopodium quinoa* Willd. "quinua roja" y *Calendula officinalis* Vahl. "caléndula".

$$\text{AAEAC} = 6,79 \text{ mg Ácido ascórbico / g extracto}$$

La evaluación de la capacidad antioxidante de la crema formulada con extractos de *Chenopodium quinoa* Willd. “quinua roja” y *Calendula officinalis* Vahl. “caléndula” mediante el método FRAP presentó un valor de 6,79 mg de ácido ascórbico equivalente por gramo (mg AAE/g). Este resultado indica una capacidad antioxidante moderada, pero plantea interrogantes sobre la falta de sinergia entre ambos extractos, considerando que estudios previos han reportado valores más altos para los extractos individuales. Por ejemplo, el extracto hidroalcohólico de semillas de quinua cultivada en Corea alcanzó un valor FRAP de 13,13 mM Fe²⁺/kg, mientras que los extractos de EE. UU. y Perú mostraron 8,42 mM Fe²⁺/kg y 7,12 mM Fe²⁺/kg, respectivamente ⁽²²⁾. En el caso del extracto metanólico de *Calendula officinalis*, se han reportado valores elevados como 28,37 ± 0,12 mM Trolox para las flores y 17,68 ± 0,02 mM Trolox para las hojas ⁽²¹⁾. Estos resultados sugieren que la combinación en la crema no logró potenciar significativamente la capacidad antioxidante global.

La falta de un aumento significativo en la capacidad antioxidante puede deberse a interacciones antagonistas entre los compuestos bioactivos, lo que reduciría su efecto combinado ⁽²³⁾. Además, los mecanismos de acción de los antioxidantes en ambos extractos podrían no ser sinérgicos bajo las condiciones del ensayo FRAP. También es posible que la concentración utilizada (0,1 g de cada extracto en 20 g de crema) haya sido insuficiente para maximizar la actividad antioxidante. Otro factor a considerar es el origen de los extractos, ya que la variabilidad en la composición química debido a diferencias en el clima, el suelo y las condiciones de cultivo puede afectar la concentración de compuestos antioxidantes ⁽²⁴⁾. Por último, el método FRAP mide únicamente la capacidad reductora, sin considerar otros mecanismos como la donación de hidrógeno o la quelación de metales.

Estudios de estabilidad y extensibilidad de la crema dermocosmética

Choque térmico

Características organolépticas

La evaluación de las características organolépticas se realizó antes y después del choque térmico obteniendo los resultados que se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10. Evaluación de las características organolépticas antes y después del choque térmico.

Condiciones	Características organolépticas			
	Olor	Color	Aspecto	Consistencia
Antes del choque térmico	Sg	Ap	Homogéneo	Cr
Después del choque térmico	Sg	Ap	Homogéneo	Cr

Ap: amarillo pardo; Sg: sui generis, Cr: cremoso

La estabilidad del color, aspecto, consistencia y el olor de una crema cosmética pueden alterarse después de estar en condiciones variadas y aceleradas de temperatura que pueden evidenciar cambios notorios a vista de los formuladores, tal y como lo menciona Panyachariwat *et al.*, en su estudio de emulsiones cosméticas tópicas con extractos vegetales ⁽²⁵⁾. La presente fórmula dermocosmética mantiene las características organolépticas al inicio y final del estudio de estabilidad, lo cual puede constituir que los componentes estearato de glicol y diestearato de glicol desempeñan una correcta función de estabilizantes en la fórmula. El Sodium Acrylates Copolymer es un gelificante ⁽²⁶⁾, el cual estaría funcionando en la fórmula cosmética como gelificante de la fase acuosa, principalmente del extracto hidroalcohólico de *Chenopodium quinoa* Willd y etanólico de *Calendula officinalis* Vahl., esto se puede inferir dado que la crema demostró conservar su consistencia.

Centrifugación

La prueba de centrifugación se emplea para condicionar emulsiones a fuerzas gravitatorias extremas, con el objetivo de evaluar la estabilidad de la formulación y acelerar los posibles efectos de separación de fases y sedimentación. Este método es rápido y permite contrastar principalmente el efecto estabilizador de distintos componentes en la formulación como los espesantes y gomas, así como los parámetros en el proceso de elaboración del producto cosmético ⁽²⁷⁾. En nuestro producto dermocosmético, no se evidenció una separación después de las pruebas de estabilidad, lo cual puede indicar que el estearato de poliglicerilo-10 proporcionó una aceptable función emulsificante de fase acuosa y oleosa, de igual modo el estearato de glicol y diestearato de glicol como estabilizantes y espesantes.

Medición de pH

La crema obtuvo un valor medio de pH de 4,65 antes de someterla a choque térmico, luego de mantenerse a altas y bajas temperaturas en un intervalo de 12 horas durante 3 días se realizó nuevamente la medición de pH obteniendo un valor medio de 5,26. El pH normal de la superficie cutánea es ácido y se encuentra en el intervalo de 4,1 - 5,8; las zonas del antebrazo, nariz, cuello, las mejillas y la zona perioral se sitúan entre estos valores ⁽²⁸⁾. Los valores de pH de la crema que se obtuvo al inicio y al final de la prueba de estabilidad indican ser aceptables y compatibles con nuestro pH cutáneo, del mismo modo, es recomendable continuar con estudios de estabilidad acelerada a mayor plazo, para encontrar una mayor seguridad en la fórmula que mantiene el pH y así no pueda producir una alteración en la barrera cutánea.

Determinación de extensibilidad de la crema dermocosmética

Según Muñoz *et al.*, el área de extensibilidad en una crema es un parámetro considerado relevante en relación con su consistencia ⁽²⁹⁾. En la investigación la crema dermocosmética obtuvo como resultado un valor de 72,19 cm², este valor es el resultado de la acción de los emulsificantes, gelificantes, espesantes que han permitido que la incorporación de extractos vegetales e ingredientes humectantes se mantengan estables en la consistencia del producto cosmético.

El desarrollo de productos cosméticos con componentes vegetales puede presentar retos técnicos para los formuladores, tales como la inestabilidad de los componentes, la inadecuada absorción de los activos en la capa exterior de la piel, dificultades de

dispersión que se ven reflejados en los resultados de calidad, seguridad y efectividad ⁽³⁰⁾. Por consiguiente, es relevante continuar con estudios de reología, interacciones entre activos y vehículo, así como la estabilidad a largo plazo al igual que de eficacia antimicrobiana.

CONCLUSIONES

La actividad antioxidante *in vitro* de la crema enriquecida con extractos de *Chenopodium quinoa* Willd. y *Calendula officinalis* Vahl. indicó una alta capacidad antioxidante de los compuestos liposolubles e hidrosolubles de la formulación enriquecida, así como una mayor actividad en comparación con los datos exhibidos individualmente en otras investigaciones para la mayoría de los ensayos antioxidantes realizados. Estos resultados se atribuyen a los componentes fitoquímicos presentes en ambas especies vegetales, como polifenoles y glicósidos, cuya sinergia se traduce en los efectos observados. Se recomienda ahondar en los mecanismos que influyen en la disminución del potencial reductor férrico presentada por la combinación de ambos extractos en la formulación enriquecida.

La crema enriquecida cumplió con los parámetros de estabilidad evaluados a través de los ensayos de centrifugación, análisis organoléptico y pH. Esto indica una correcta incorporación del extracto en el producto base, que es capaz de mantener sus características físicoquímicas en rangos seguros y aceptables para los usuarios.

AGRADECIMIENTO

Al Vicerrectorado Académico de Investigación y Posgrado de la UNMSM por el apoyo brindado en el desarrollo del proyecto "CREMA DERMOCOSMÉTICA FOTOPROTECTORA ENRIQUECIDA CON PRINCIPIOS ACTIVOS DEL EXTRACTO HIDROALCOHÓLICO DE *Chenopodium quinoa* WILL. Y ETANÓLICO DE *Calendula officinalis* L.", con código: Código A230416pro, conforme a lo establecido en la Resolución Rectoral N° 011992-2023-R, que se desarrolló durante el periodo 2024.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Tang X, Yang T, Yu D, Xiong H, Zhang S. Current insights and future perspectives of ultraviolet radiation (UV) exposure: Friends and foes to the skin and beyond the skin. *Environment International*. 1 de marzo de 2024;185:108535. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2024.108535>
2. Rosado C, Tokunaga VK, Sauce R, de Oliveira CA, Sarruf FD, Parise-Filho R, et al. Another reason for using caffeine in dermocosmetics: Sunscreen adjuvant. *Front Physiol* [Internet]. 2019;10. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.3389/fphys.2019.00519>
3. Castaño Amores Celia, Hernández Benavides Pablo José. Activos antioxidantes en la formulación de productos cosméticos antienviejecimiento. *Ars Pharm* [Internet]. 2018 Jun ; 59(2): 77-84. Disponible en: <https://dx.doi.org/10.30827/ars.v59i2.7518>.

4. Milagros, Roxana N. Actividad antioxidante y composición de ácidos grasos, tocoferoles y tocotrienoles en tres variedades de *Chenopodium quinoa* Willdenow y elaboración de una crema dermocosmética antienvjecimiento. Unmsmedupe [Internet]. 2017. Disponible en: <https://cybertesis.unmsm.edu.pe/handle/20.500.12672/7113>
5. Karthikeya Patil, J SC, D Nagabhushana Doggalli, N Harshitha. A Review of *Calendula Officinalis* Magic in Science [Internet]. ResearchGate. JCDR Research and Publications; 2022 [cited 2023 Aug 23]. Disponible en: https://www.researchgate.net/publication/358800025_A_Review_of_Calendula_OfficinalisMagic_in_Science
6. International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook, 15th edition, 2014, USA.
7. Kedare SB, Singh RP. Genesis and development of DPPH method of antioxidant assay. J Food Sci Technol. 2011;48(4):412-22. Disponible en: <https://doi.org/10.1007/s13197-011-0251-1>
8. RE R, Pellegrini N, Proteggente A, Pannala A, Yang M, Rice-Evans C. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. Free Radic Biol Med. 2007;26(9/10):1231-7. Disponible en: [https://doi.org/10.1016/S0891-5849\(98\)00315-3](https://doi.org/10.1016/S0891-5849(98)00315-3)
9. Benzie IF., Strain J. The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of «Antioxidant Power»: The FRAP assay. Anal Biochem. 1996;239(0292):70-6. Disponible en: <https://doi.org/10.1006/abio.1996.0292>
10. Ascate-Pasos, Manuel E., Luz A. Suárez-Rebaza, Mayar L. Ganoza Yupanqui, y Fidel A. Torres-Guevara. «Estabilidad de cremas fotoprotectoras a base de *Myrcianthes rhopaloides* "lanche colorado" de los páramos de Piura». Revista Peruana de Medicina Integrativa 5, n.º 2 (11 de julio de 2020): 49-54. Disponible en: <https://rpmi.pe/index.php/rpmi/article/view/661/658>
11. Adejokun, Deborah Adefunke, y Kalliopi Dodou. «A Novel Method for the Evaluation of the Long-Term Stability of Cream Formulations Containing Natural Oils». Cosmetics 7, n.º 4 (diciembre de 2020): 86. Disponible en: <https://doi.org/10.3390/cosmetics7040086>.
12. Pérez, Dania, Nilia De La Paz, Mirna Fernández, Niurys Mantilla, Mariela Peña, y Addis Menéndez. «Optimization, Physical-Chemical Evaluation and Healing Activity of Chitosan Ointment». Journal of Pharmacy & Pharmacognosy Research 7, n.º 1 (1 de enero de 2019): 297-309. Disponible en: https://doi.org/10.56499/jppres19.550_7.4.297.
13. Hernández-Moreno LV, Salazar JR, Pabón LC, Hernández-Rodríguez P, Hernández-Moreno LV, Salazar JR, et al. Actividad antioxidante y cuantificación de fenoles y flavonoides de plantas colombianas empleadas en infecciones urinarias. Revista UDCA Actualidad & Divulgación Científica [Internet]. junio de 2022 [citado 5 de septiembre de 2025];25(1). Disponible en: http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_abstract&pid=S0123-42262022000100016&lng=en&nrm=iso&tlng=es
14. Tavallali V, Rahmati S, Bahmanzadegan A, Lasibi MJM. Phenolic profile and evaluation of antimicrobial and anticancer activities of *Calendula officinalis* L. using exogenous polyamines application. Industrial Crops and Products. 1 de agosto de 2024;214:118571.

15. Kadri M. Preliminary Phytochemical Screening, Quantification of phenolic compounds, of Plant Extract from *Chenopodium quinoa*. Alger j biosciences [Internet]. 2021;2(1). Disponible en: <http://dx.doi.org/10.57056/ajb.v2i1.40>
16. Anwar H, Habib A, Taj MU, Ali MA, Munir A, Shafi M, et al. Phytochemical screening and antimicrobial potential of *Chenopodium quinoa* extract against pathogenic bacterial strains. *Vegetos* [Internet]. 2024;37(2):585–95. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1007/s42535-023-00784-1>
17. Carciochi RA, Manrique GD, Dimitrov K. Optimization of antioxidant phenolic compounds extraction from quinoa (*Chenopodium quinoa*) seeds. *J Food Sci Technol* [Internet]. 2015;52(7):4396–404. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1007/s13197-014-1514-4>
18. Ismahene S, Ratiba S, Miguel CM, Nuria C. Phytochemical Composition and Evaluation of the Antioxidant Activity of the Ethanolic Extract of *Calendula suffruticosa* subsp. *suffruticosa* Vahl. *Pharmacognosy Journal*. 2018;10(1):64-70. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.5530/pj.2018.1.13>
19. Diaz-Valencia YK, Alca JJ, Calori-Domingues MA, Zanabria-Galvez SJ, Cruz SHD. Nutritional composition, total phenolic compounds and antioxidant activity of quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) of different colours. *Nova Biotechnol Chim* [Internet]. 2018;17(1):74–85. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.2478/nbec-2018-0008>
20. Martinez LC, Vargas MAP, del Angel AIC, Bermudez FC, Avalos HAJ. Total phenolic content and antioxidant capacity of germinated, popped, and cooked huauzontle (*Chenopodium berlandieri* spp. *nuttalliae*) seeds. *Cereal Chem* [Internet]. 2013;90(3):263–8. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1094/cchem-03-12-0022-r>
21. Preethi KC, Kuttan G, Kuttan R. Antioxidant Potential of an Extract of *Calendula officinalis*. *Flowers in Vitro. and in Vivo*. *Pharm Biol* [Internet]. 2006;44(9):691–7. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1080/13880200601009149>
22. Park JH, Lee YJ, Kim YH, Yoon KS. Antioxidant and Antimicrobial Activities of Quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) Seeds Cultivated in Korea. *PubMed* [Internet]. 2017 Sep 1 [cited 2025 Feb 23];22(3):195–202. Disponible en: <https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC5642801/>
23. José Carranza-Concha, Chairez-Huerta SG, Contreras-Martínez CS, García-Martínez E. CHARACTERIZATION OF NUTRITIONAL AND ANTIOXIDANT PROPERTIES OF QUINOA SEEDS (*Chenopodium quinoa* WILLD.). *Revista Fitotecnia Mexicana* [Internet]. 2021 Sep 29 [cited 2025 Feb 23];44(3):357–7. Disponible en: https://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0187-73802021000300357&lng=es&nrm=iso
24. Arguello-Hernández P, Samaniego I, Leguizamo A, María Josefa Bernalte-García, María Concepción Ayuso-Yuste. Nutritional and Functional Properties of Quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) Chimborazo Ecotype: Insights into Chemical Composition. *Agriculture* [Internet]. 2024 Mar 1 [cited 2025 Feb 23];14(3):396–6. Disponible en: <https://www.mdpi.com/2077-0472/14/3/396>
25. Panyachariwat, N., Jimtaisong, A. y Saewan, N. (2024). Potencial antioxidante del bulbo de *Eleutherine bulbosa* y su utilización en emulsiones cosméticas tópicas. *Cosmetics*, 11 (4), 111. Disponible en: <https://doi.org/10.3390/cosmetics11040111>
26. Bahar, M. K., Mazhar, H., Khan, W. U., & Al-Harhi, M. A. (2023). Thermal behaviour and crystallization analysis of ethylene-propylene (EP) copolymer and EP-

- styrene terpolymer. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 101(9), 5291-5299. Disponible en: <https://doi.org/10.1002/cjce.24954>
27. Kulkarni, V. S., & Shaw, C. (2016). Miscellaneous Physical, Chemical, and Microbiological Test Methods. *Essential Chemistry for Formulators of Semisolid and Liquid Dosages*, 193–221. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-801024-2.00011-x>
 28. Proksch, E. (2018). pH in nature, humans and skin. *The Journal of Dermatology*. Disponible en: <https://doi.org/10.1111/1346-8138.14489>
 29. Muñoz C A, Fernández V O, Nuñez de la F L, A. E. J, Suárez G. J, Vega M. R, , Rodríguez M. L. Influencia de los parámetros químico físicos en el diseño de formulación de cremas de Budesonida al 0.025%. *Revista Mexicana de Ciencias Farmacéuticas* [Internet]. 2005;36(1):25-30. Disponible en: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=57936105>
 30. Semenzato, A., Costantini, A., Meloni, M., Maramaldi, G., Meneghin, M. y Baratto, G. (2018). Formulación de emulsiones O/W con principios activos de origen vegetal: un desafío de estabilidad para un producto eficaz. *Cosmetics* , 5 (4), 59. Disponible en: <https://doi.org/10.3390/cosmetics5040059>

ESTRUCTURA ELECTRÓNICA Y TRANSICIÓN DE FASE SEMICONDUCTORA A FERROMAGNÉTICA EN FeAs CON ENLACE TETRAÉDRICO

César Cabrera Arista^{a*}, Richard Bellido Quispe^a, Salvador A. Trujillo Perez^a

RESUMEN

Aquí fueron calculadas la estructura electrónica y la energía total de la aleación FeAs con red cristalina tipo blenda de cinc. Fueron empleados el método LMTO, un potencial efectivo tipo LDA que usa la aproximación de intercambio y correlación de un gas de electrones homogéneo de spin polarizado para resolver la ecuación de Schrödinger de la red cristalina. Se calcularon las bandas de energía, densidad de estados y energía total del FeAs para siete casos diferentes de una fracción pequeña de la carga electrónica de valencia centrada en las esferas vacías de la diagonal en la red. Se obtuvo una estructura de bandas con brecha prohibida de 2,72 eV asociada con una fase semiconductor semi estable y con energía total de $-17,59$ Ry. Se obtuvo una fase ferromagnética estable del FeAs con una estructura electrónica que presenta dos picos distanciados por 354 meV cerca de la energía de Fermi, con energía total mínima de $-19,68$ Ry. Resultado que bien se puede asociar con un desdoblamiento de spin de los estados electrónicos, ya observado en estudios experimentales.

Palabras clave: bandas de energía, semiconductores, fase ferromagnética.

ELECTRONIC STRUCTURE AND SEMICONDUCTOR TO FERROMAGNETIC PHASE TRANSITION IN FeAs WITH TETRAHEDRAL BOND

ABSTRACT

Here the electronic structure and the total energy of the FeAs alloy with a zinc blende-type crystal lattice were calculated. The LMTO method, an effective LDA-type potential that uses the exchange and correlation approximation of a homogeneous electron gas of polarized spin to solve the Schrödinger equation of the crystal lattice, were used. The energy bands, state density, and total energy of the FeAs were calculated for seven different cases of a small fraction of the valence electron charge centered on the empty spheres of the diagonal in the lattice. A band structure with a gap of 2,72 eV associated with a semi-stable semiconductor phase and with a total energy of $-17,59$ Ry was obtained. A stable ferromagnetic phase of FeAs was also obtained with an electronic structure that presents two peaks spaced by 354 meV near the Fermi energy, with a minimum total energy of $-19,68$ Ry. A result that can well be associated with a spin splitting of electronic states, already observed in experimental studies.

Keywords: Energy bands, semiconductors, ferromagnetic phase.

^a Unidad de Investigación de Ingeniería Química UI-FIQ, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Callao, Av. Juan Pablo II s/n Bellavista, Callao, Perú. *ccabreraa@unac.edu.pe

INTRODUCCIÓN

De publicaciones hechas ya es conocido que, dependiendo de su densidad electrónica y distribución geométrica, los materiales con enlaces tetraédricos de FeAs son capaces de albergar estados cuánticos fundamentales que van desde la superconductividad hasta el ferromagnetismo y compitiendo entre sí. Los materiales tetraédricos basados en arseniuro de hierro FeAs han captado la atención sobre todo los materiales semiconductores ferromagnéticos (FMS) de alta temperatura de Curie (TC) basados en Fe con propiedades magnéticas, electrónicas y de transporte que los hacen prometedores para aplicaciones espintrónicas. En un artículo reciente de 2021, Anh¹ reportó el uso de enlaces tetraédricos de FeAs incrustados en matriz de InAs semiconductora semejante a la estructura cristalina de los superconductores basados en Fe. Estudio que revela super redes de FeAs/InAs que exhiben ferromagnetismo y una magnetorresistencia extremadamente grande sintonizable por voltaje de compuerta, cuya temperatura de Curie TC aumenta rápidamente con la disminución de espesor de capa InAs. Los cálculos de primeros principios efectuado, revelan el importante papel de las posiciones desordenadas de los átomos de Fe en el establecimiento del estado ferromagnético de las superredes basadas en FeAs. Motivando el interés por conocer las propiedades electrónicas y magnéticas de este semiconductor ferromagnético.

Los semiconductores ferromagnéticos de enlace tetraédrico se han vuelto atractivos como objeto de estudio por sus potenciales aplicaciones, principalmente en los dispositivos espintrónicos² o electrónicos, como sensores, emisores de luz y foto detectores, entre otros semiconductores, que hoy constituyen la base de muchos dispositivos empleados en la electrónica moderna³. Aunque el influyente modelo de Zener del campo medio predice la división de espín en la banda de conducción y la banda de valencia de los semiconductores ferromagnéticos, esto no ha sido observado en los semiconductores ferromagnéticos dopados con Mn. En un trabajo que usa espectroscopia de túnel en estructuras de diodos de Esaki, se ha reportado que fue observada una energía de división de espín espontánea grande de 31.7 meV a 50.0 meV en la parte inferior de la banda de conducción del semiconductor ferromagnético blanda de cinc⁴ de tipo n. Sin embargo, los valores de temperatura de Curie calculados con estas energías de división de espín observadas son mucho más bajos que los experimentales en un factor de 400, de modo que el modelo de Zener del campo medio no explica consistentemente el ferromagnetismo y la energía de división de espín del FeAs e InAs.

En 2017 fueron reportados cálculos con *Density Functional theory* (DFT) que estudiaron la influencia de los funcionales de intercambio y correlación, usando la LDA *Local Density Approximation*, usando la GGA *Generalized Gradient Approximation*, además de funcionales híbridos para conocer las propiedades electrónicas y magnéticas del FeAs con enlace tetraédrico en superconductores de Fe-pnictide⁵. Por otro lado, también fue efectuado un estudio de primeros principios para conocer la estructura electrónica y magnética para una fase hipotética blanda de cinc de compuestos de FeP, FeAs, FeSb, usando el método de las ondas planas aumentadas con un potencial completo, revelando un estado fundamental anti ferromagnético con red tipo blanda de cinc muy estable para FeSb⁶. Los parámetros que caracterizan la estructura electrónica de los semiconductores ferromagnéticos como el FeAs ó InAs incrementando su potencial como materiales electrónicos y optoelectrónicos de uso en nano estructuras. Además de constituir una ventaja para comprender y analizar el transporte cuántico de materiales semiconductores a esta escala⁷. El objetivo del trabajo aquí es determinar estructura de las bandas de

energía, la densidad de estados y la energía total de la aleación FeAs con red cristalina tipo blenda de cinc, usando el método de los orbitales lineales *muffins tin* o método LMTO⁸ con las técnicas computacionales a nuestro alcance. Se obtuvo la estructura de bandas en las direcciones cristalográficas de alta simetría Γ - X, Γ - L y Γ - K para siete fracciones de una pequeña parte de la carga de valencia residiendo en las regiones vacías de la diagonal de la red. La ecuación de Schrödinger de la red cristalina se resolvió con un potencial efectivo en la aproximación LDA formulado en el marco de la teoría del funcional de la densidad (DFT)⁹ usando la aproximación de intercambio y correlación de un gas de electrones homogéneo de spin polarizado¹⁰, modelo empleado para el cálculo de la estructura electrónica del AlAs¹¹ reportando parámetros de estructura electrónica concordantes con resultados experimentales y que se presenta como una alternativa para el estudio de las propiedades electrónicas de otros materiales como semiconductores ferromagnéticos.

PARTE PROCEDIMENTAL

La carga electrónica

El estudio se inicia con la carga electrónica de valencia que usaremos para hierro $4s^2 4p^1$ y para Arsénico $4s^2 4p^3$ obtenida con el software libre ATOM.FOR de J. P. Desclaux¹² también disponible en la literatura. La carga electrónica de la red cristalina es formulada como de tipo átomo libre $\rho_L(r)$ en las posiciones de las esferas atómicas y es de forma homogénea $q_{\bar{R}}$ en las esferas vacías de la diagonal de la red, de modo que esta no altere la densidad del material. La celda unitaria de la red posee la carga electrónica de dos átomos de diferente clase $\rho_{R,i}$ y carga electrónica de dos esferas vacías ρ_{R_v} que se describen por las ecuaciones (1) y (2). Siendo $S_{w,i}$ el radio de las esferas atómicas y γ una cantidad real que varía entre 0 y 1.

$$\rho_{R,i}(r) = \rho_{L,i}(r) + \gamma \frac{3}{4\pi} \frac{q_{Ri}}{S_{w,i}^3} \quad (1)$$

$$\rho_{R_v3}(r) = \left(\frac{1-\gamma}{2} \right) \frac{3}{4\pi} \frac{q_{Ri}}{S_{w,i}^3} \quad (2)$$

El potencial efectivo de la red

Con esta carga electrónica de la red fue calculada un potencial efectivo, que contiene toda la información de la red cristalina y la densidad del material y, considera la aproximación de intercambio y correlación de un gas homogéneo de electrones de spin polarizado. Potencial usado para el cálculo de la estructura electrónica del AlAs con buenos resultados¹¹, de la forma:

$$V_{ef}(r) = -\frac{2Z}{r} + \frac{2}{r} \int_0^r 4\pi(r')^2 \rho(r') dr' + 2 \int_r^{R_w} \frac{4\pi(r')^2 \rho(r')}{r'} dr'$$

$$+2 V_{xc}(r) - \sum_{\vec{R}'} \sum_{\vec{T}}^4 \frac{2q_{\vec{R}'}}{|\vec{R} - \vec{R}' - \vec{T}|} \quad (3)$$

Este potencial contiene además un término que describe la contribución de las esferas vacías con la fracción pequeña de la carga de valencia q_R al potencial efectivo. Siendo las posiciones de las esferas vacías de la diagonal en la celda unitaria denotadas por \vec{R} y \vec{R}' . El cálculo de este potencial requiere del radio de las esferas atómicas y vacías de la red cristalina, las que se dan en la tabla 1.

Tabla 1. Parámetro de red de FeAs y radio de las esferas atómicas R, en *a.u.*

<i>a</i> (Å)	<i>R_{As}</i>	<i>R_{Fe}</i>	<i>R_{v1}</i>	<i>R_{v2}</i>
5,580	2,688	2,504	2,504	2,688

Los parámetros potenciales LMTO

La parte radial de la ecuación de Schrödinger mostrada en la ecuación (4), es resuelta con el potencial efectivo y se obtuvieron las funciones de onda parciales dentro de las esferas atómicas y en la región intersticial de la red. Siendo $P_{nl}(r)$ la función de onda parcial, con *n* y *l* como números cuántico principal y orbital. Los parámetros potenciales denotados con ϵ_μ ; Δ_μ ; C_μ ; P_μ ; Q_μ son requeridos para cumplir la continuidad de la función de onda parcial dentro y fuera de la esfera atómica y su primera derivada energética en un punto que corresponde al radio de las esferas atómicas, parámetros definidos en el método *muffin tin* y que permitió constituir la base de orbitales LMTO¹³.

$$\frac{\partial^2 P_{nl}(r)}{\partial r^2} + \left[\epsilon_{nl} - \frac{l(l+1)}{r^2} - V_{ef}(r) \right] P_{nl}(r) = 0 \quad (4)$$

La matriz hamiltoniana de K-S

Obtenida la base $\{\chi_v(\vec{r})\}$ de los orbitales LMTO, esta permite expandir la función de onda de la forma escrita en la ecuación (5).

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_v^N c_{iv} \chi_v(\vec{r}) \quad (5)$$

Lo que permite escribir la ecuación de Kohn-Sham^{9,13} (K-S) de la red cristalina como una matriz de 9x9 en el espacio de momento cristalino \vec{k} , ver la ecuación (6) en la que el término $S_{vv'}$ constituye las constantes de estructura tabuladas en la literatura.

$$\sum_{v'} (H_{vv'} - \epsilon_i S_{vv'}) c_{iv'} = 0 \quad (6)$$

Matriz que fue diagonalizada con técnicas computacionales que ya existen en la literatura (fortran o Matlab) nos permitió determinar los auto valores de energía y los auto vectores en las direcciones de alta simetría de la red cristalina para cada una de las siete fracciones diferentes de la pequeña fracción de carga de valencia residendo en las esferas vacías de la diagonal de la red.

Las bandas de energía y densidad de estados

Los auto valores de energía obtenidas de diagonalizar la matriz de K-S ecuación (7), se calcularon en las direcciones $\Gamma - X$, $\Gamma - L$ y $\Gamma - K$ de alta simetría de la red cristalina, lo que constituyen la estructura de las bandas de energía $\varepsilon(\vec{k})$. También fue calculada la densidad de estados (DOS) asociadas a cada una de las estructuras de bandas ya mencionadas. De la estructura de bandas se obtuvieron los parámetros de estructura electrónica para la fase semiconductor y de la densidad de estados para la fase ferromagnética de esta aleación FeAs.

Energía total de la aleación FeAs

Aunque la energía total con el modelo de la DFT considera cuatro términos, en este estudio se obtuvo con cinco términos sumando: la integral de los auto valores de energía hasta el último nivel de energía ocupado, la integral de interacción de Coulomb, la integral de energía de intercambio y correlación, más la contribución de las esferas vacías cargadas con la fracción pequeña $q_{\vec{R}}$ de la carga electrónica valencia^{11,13}.

$$E_T = \sum_i^{occ} \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{n(r)n(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}'^3 d\vec{r}^3 + E_{xc}[n(r)] - \int V_{xc}(r)n(r)dr^3 + \sum_{\vec{R}} q_{\vec{R}}V_{\vec{R}} \quad (8)$$

Esta energía total se obtuvo para cada estructura de bandas de energía calculadas para los siete valores de la fracción pequeña $q_{\vec{R}}$ de la carga electrónica de valencia en las esferas vacías. La fase más estable de la aleación FeAs se evidencia de aquella estructura de bandas de energía que minimizó la energía total.

La figura 1 resume la metodología desarrollada y en seguida se detalla en extenso cada una de las partes.

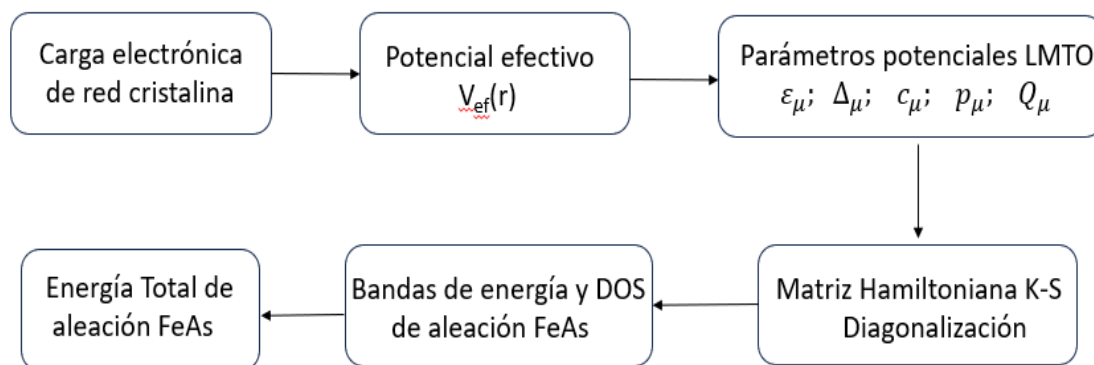


Figura 1. Resumen de la metodología

RESULTADOS Y DISCUSION

Estructura electrónica del FeAs

Se efectuaron los cálculos de densidad de estados y las bandas de energía $\epsilon = \epsilon(k)$ en las direcciones de alta simetría de la red cristalina Γ -L, Γ -X y Γ -K para siete valores de la pequeña fracción de carga de valencia fuera de las esferas atómicas y residiendo de forma homogénea en las esferas vacías de la celda unitaria. La estructura de bandas mostrada en la Figura 2 presenta una banda indirecta de energía prohibida entre el tope de la banda de valencia ubicada en el punto Γ_{15v} y el fondo de la banda de conducción ubicada en el punto X_{1v} , una brecha indirecta de $0,248 \pm 0.001 Ry$, que equivalen a unos $3,378 \pm 0.014 eV$.

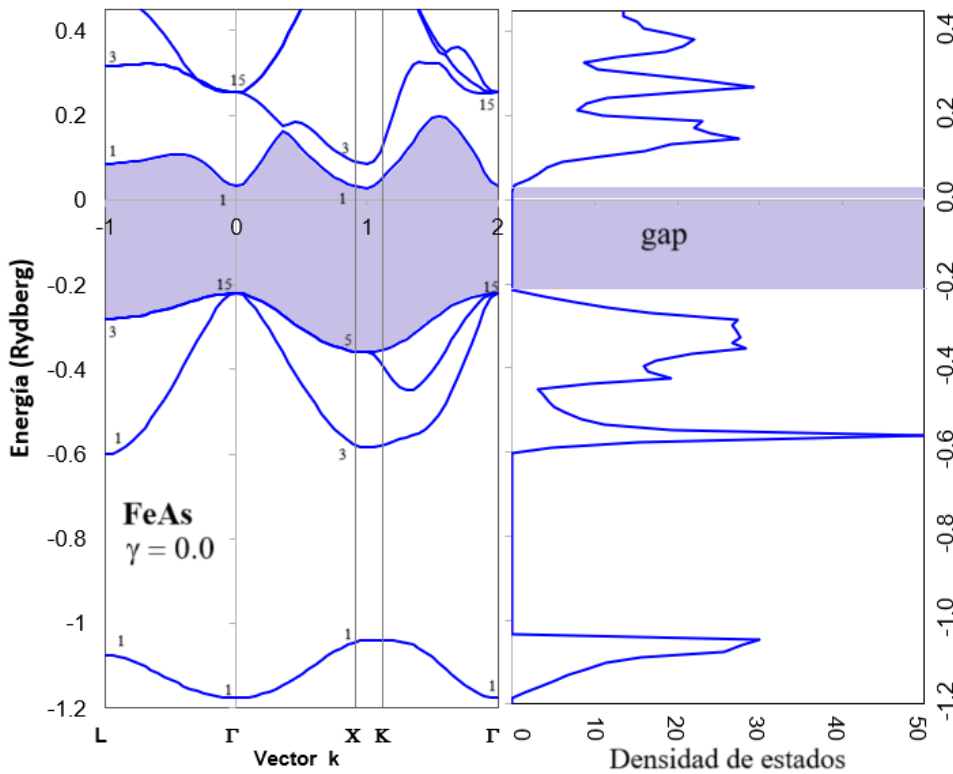


Figura 2. Estructura de bandas del FeAs, en unidades Ry, obtenida con 100% de la fracción de carga q_R en las esferas vacías de la red.

Tabla 2: Brecha prohibida ϵ_g en los puntos de simetría Γ , X y L respecto al tope de la banda de valencia en el punto Γ , con de $\pm 0,001 Ry$ y $\pm 0.014 eV$

P.S.	Γ	X	L	K
$\epsilon_g(Ry)$	0,254	0,248	0,306	0,268
$\epsilon_g(eV)$	3,449	3,378	4,162	3,607

Estructura de bandas que se ajusta más a una fase semiconductor del FeAs asociada con una energía total de $-17,57 \pm 0.01 Ry$ que no es mínima. La densidad de estados obtenida para este caso resultó con un perfil con una brecha de energía prohibida que caracteriza la fase semiconductor de esta aleación, ya observada en las bandas de

energía. La estructura electrónica obtenida para el caso de un 80% del valor de la fracción de carga q_R residiendo en las esferas vacías de la red, ha resultado con cambios apreciables en los estados electrónicos cerca de las bandas de valencia y de conducción con una brecha de energía prohibida nula, tal como se observa en la estructura de bandas. La densidad de estados para este caso resultó con un perfil que confirma lo observado en las bandas de energía, mostrando la característica de semi metal de esta aleación FeAs.

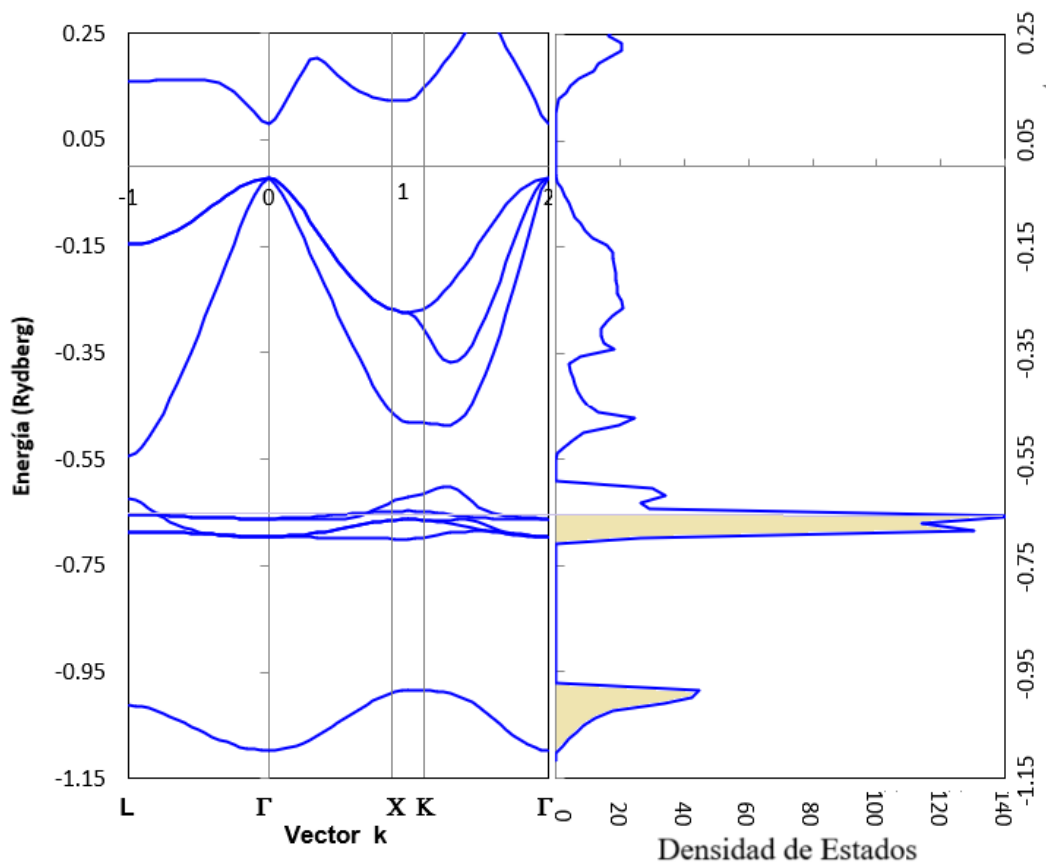


Figura 3: Estructura de bandas de energía del FeAs, en unidades Ry, obtenida con un 70.0% de la fracción q_R residiendo en las esferas vacías.

En la Figura 3 se observa un notable cambio en la estructura electrónica calculada para el caso de un 70% del valor de la fracción pequeña de carga q_R residiendo en las esferas vacías $\gamma = 0,3$ la estructura de bandas resultó con alta concentración de estados electrónicos en la banda de valencia. Estructura de bandas que caracteriza fuertemente la fase ferromagnética de esta aleación FeAs. La densidad de estados asociada con esta estructura de bandas confirma la alta concentración de estados electrónicos con dos picos separados por una energía de $0,026 \pm 0,001$ Ry, unos 354 meV cercana al límite de la banda de valencia y próxima a la energía de Fermi. Estructura electrónica que se asocia con la energía total mínima correspondiente a $-19,68 \pm 0,01$ Ry. Los resultados obtenidos para $\gamma = 0,4$ un 60% del valor de la carga q_R en las esferas vacías de la red, muestran una estructura de bandas y una densidad de estados con un perfil que se caracteriza más con una fase ferromagnética, similar a la obtenida con $\gamma = 0,3$ pero ligeramente desplazados hacia mayores valores de energía total. Los resultados para los demás casos con $\gamma = 0,6$, $\gamma = 0,8$ y $\gamma = 1,0$ la estructura electrónica presenta un perfil con

tendencia similar hacia mayores valores de energía, pero asociada con la fase ferromagnética de la aleación FeAs. A continuación, se presenta los parámetros de estructura electrónica de los puntos de alta simetría más representativos, todas obtenidas de la estructura de las bandas de energía que minimiza la energía total.

Tabla 3: La energía de Fermi, la energía total en unidades Ry del FeAs obtenidas con el método de orbitales LMTO aquí, con $\pm 0,001$ Ry para E_T

γ	0,0	0,2	0,3	0,4	0,6	0,8	1,0
$E_F(\text{Ry})$	-0,216	0,114	-0,661	-0,603	-0,486	-0,373	-0,225
$E_T(\text{Ry})$	-17,59	-16,92	-19,68	-19,11	-18,80	-19,12	-18,41

La tabla 3 presenta los resultados calculados para los siete casos que nos planteamos como objetivo al inicio. La figura 4, permite apreciar mejor la transición de fase con la respectiva redistribución de la carga en la red, se observa una energía total de $-17,59 \pm 0,02$ Ry relacionada con la estructura de las bandas de energía calculada para $\gamma = 0,0$ que se asocia con una fase semiconductora del FeAs con brecha de $3,378 \pm 0,014$ eV de energía prohibida. Sin embargo, la energía total mínima es de $-19,68 \pm 0,02$ Ry que está relacionada con la estructura de las bandas de energía calculada con $\gamma = 0,3$ y con una densidad de estados de alta concentración de estados electrónicos, con dos picos cercanas al tope de la banda de valencia y la energía de Fermi.

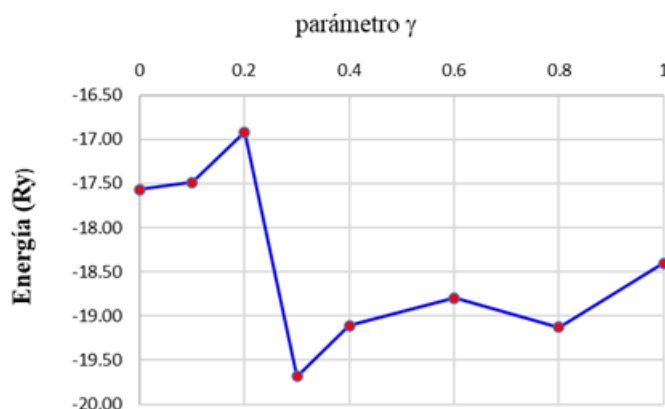


Figura 4: Resultados de la energía Total en unidades Ry de la aleación FeAs, calculadas con el modelo empleado en el presente estudio.

CONCLUSIONES

Los resultados muestran que el perfil de la estructura de las bandas de energía y de la densidad de estados obtenida para un 100% de la pequeña fracción de carga q_R residiendo en las esferas vacías de la diagonal de la red, presenta los parámetros de estructura electrónica que está asociada fuertemente con una fase semiconductora de la aleación FeAs ya antes observada por otro estudio⁶. Por otro lado, la estructura de las bandas de energía y la densidad de estados obtenidos con $\gamma = 0,3$, un 70% de la fracción de carga q_R residiendo en las esferas vacías de la diagonal, han resultado con una gran concentración de estados electrónicos en la banda de valencia, el perfil de la densidad de

estados a resultado con dos picos máximos separados por 0.354 eV y cercanos a la energía de Fermi -0.661 Ry en la banda de valencia, lo que caracteriza fuertemente una fase ferromagnética¹ de esta aleación FeAs. Los cálculos muestran que esta estructura electrónica con características ferromagnéticas es la que se asocia con una mayor estabilidad del sistema con una energía total mínima de -19.68 Ry. El modelo de potencial efectivo LDA usado en la presente investigación, que toma en cuenta el efecto de la contribución de una fracción pequeña de carga de valencia en las esferas vacías de la red, el potencial de intercambio y correlación de un gas homogéneo de electrones de spin polarizado resultó ser bueno para el cálculo de la estructura electrónica de las aleaciones semiconductoras ferromagnéticas.

AGRADECIMIENTOS

Mi profundo agradecimiento a la unidad de investigación de la Facultad de Ingeniería Química de la UNAC por la oportunidad y la confianza brindada para el desarrollo del proyecto de investigación. A mis colegas que son parte del presente artículo las gracias por el esfuerzo y tiempo brindado para la presente publicación.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Anh LD, Hayakawa T, Nakagawa Y, Shinya H, Fukushima T, Kobayashi M, Katayama-Yoshida H, Iwasa Y, Tanaka M. Ferromagnetism and giant magnetoresistance in zinc-blende FeAs monolayers embedded in semiconductor structures. *Nat Commun.* 2021;12(1):4201. doi: 10.1038/s41467-021-24190-w.
2. Sakamoto S, Tu NT, Takeda Y, Fujimori S, Hai PN, Anh LD, et al. Electronic structure of the high- T C ferromagnetic semiconductor (Ga,Fe)Sb: X-ray magnetic circular dichroism and resonance photoemission spectroscopy studies. *Phys Rev B.* 2019; 100 (3): 035204. doi: 10.1103/PhysRevB.100.035204.
3. Hai PN, Anh LD, Mohan S, Tamegai T, Kodzuka M; Ohkubo T, et al. Growth and characterization of n-type electron-induced ferromagnetic semiconductor (In,Fe)As. *Appl Phys Lett.* 2012; 101:182403. doi:10.1063/1.4764947.
4. Anh LD, Hai PN, Tanaka M. Observation of spontaneous spin-splitting in the band structure of an n-type zinc-blende ferromagnetic semiconductor. *Nat. Commun.* 2016; 7:1–8. doi: 10.1038/ncomms13810.
5. Griffin SM, Spaldin NA. A density functional theory study of the influence of exchange-correlation functionals on the properties of FeAs. *J Phys Condens Matter.* 2017; 29(21):215604. doi: 10.1088/1361-648X/aa6b9a.
6. Rahman G, Cho S, Cheol Hong S. Magnetic and electronic structures of zinc-blende FeX (X=P, As, Sb) by first principles calculations. *J Magn Magn Mater.* 2006; 304(1):e146–e148. doi: 10.1016/j.jmmm.2006.02.037.
7. Torres-Jaramillo S, Pulzara-Mora C, Bernal-Correa R, Venegas M, Gallardo-Hernández S, López-López M, et al. Structural and optical study of alternating layers of In and GaAs prepared by magnetron sputtering. *Universitas Scientiarum*, 2019; 24(3):523-542. doi:10.11144/Javeriana.SC24-3.saos.

8. Andersen OK, Pawłowska Z, Jepsen O. Illustration of the linear-muffin-tin-orbital tight-binding representation: Compact orbitals and charge density in Si. *Phys Rev B*. 1986; 34(8):5253–5269. doi: 10.1103/PhysRevB.34.5253.
9. Kohn W. Nobel lecture: Electronic structure of matter - Wave functions and density functional. *Rev Mod Phys*. 1999; 71(5): 1253–1266. doi: 10.1103/revmodphys.71.1253.
10. MacLaren JM, Clougherty DP, McHenry ME, Donovan MM. Parameterised local spin density exchange-correlation energies and potentials for electronic structure calculations I. Zero temperature formalism. *Comput Phys Commun*. 1991; 66(2-3):383–391. doi: 10.1016/0010-4655(91)90084-X.
11. Cabrera C. Estructura electrónica de aleación AlAs con red zincblende, calculadas con el método LMTO. *Rev Investig Física*. 2020; 23(1): 18–23. doi: 10.15381/rif.v23i1.20284.
12. Desclaux JP. Relativistic Dirac-Fock expectation values for atoms with $Z = 1$ to $Z = 120$,” *At Data Nucl Data Tables*. 1973; 12(4):311–406. doi: [https://doi.org/10.1016/0092-640X\(73\)90020-X](https://doi.org/10.1016/0092-640X(73)90020-X).
13. Skriver HL. *The LMTO Method*. Vol. 1. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1984. doi: 10.1007/978-3-642-81844-8.

REMOCIÓN DE BORO DE AGUA SUPERFICIAL MEDIANTE COLUMNA DE LECHO FIJO CON AMBERLITE IRA 743: ESTUDIO DINAMICO Y MODELADO LOGÍSTICO

Jean C. Pizarro Rabanal^a, Margarita Briceño Toledo^b, Edilberto P. Mamani López^a,
Edgardo O. Avendaño Caceres^{a*}

RESUMEN

El objetivo de este estudio fue determinar la capacidad de la columna y la isoterma de adsorción, ajustar y analizar las curvas de avance, determinar los parámetros de la ecuación logística para tres modelos de lecho fijo (Bohart-Adams, Thomas y Yoon-Nelson). Se utilizó la resina Amberlite IRA 743 y la columna operó a 3, 7 y 11 mL min⁻¹. Se empleó la ecuación logística para ajustar las curvas de avance y determinar los parámetros para los tres modelos de lecho fijo. La capacidad de la columna se basó en los tiempos de ruptura (t_b), la capacidad total (t_t) y la capacidad utilizable (t_u). El análisis de boro se realizó por espectrofotometría visible utilizando Azometina H. El modelo de Langmuir se ajustó mejor a los datos experimentales con un $q_{\text{máx}}=11,97 \text{ mg g}^{-1}$ y $b=0,02 \text{ L mg}^{-1}$. Los datos experimentales de las curvas de avance para 3, 7 y 11 mL min⁻¹ se ajustaron a la ecuación logística obteniendo $R^2=0,985$, $0,997$ y $0,999$, respectivamente. En la determinación de la capacidad de la columna se encontró que t_u/t_t (fracción de la capacidad de lecho utilizada hasta el punto de ruptura) para los flujos de 3, 7 y 11 mL min⁻¹ fueron de 0,67, 0,39 y 0,25, respectivamente. Los resultados evidenciaron que el modelo de Langmuir se ajustó mejor a los datos experimentales, las curvas de avance y la capacidad de la columna demostraron que caudales bajos optimizan el contacto y el uso del lecho adsorbente.

Palabras clave: intercambio iónico, boro, adsorción e isoterma

BORON REMOVAL FROM SURFACE WATER USING A FIXED-BED COLUMN WITH AMBERLITE IRA 743: DYNAMIC STUDY AND LOGISTIC MODELING

ABSTRACT

The objective of this study was to determine the column capacity and adsorption isotherm, adjust and analyze breakthrough curves, and determine the parameters of the logistic equation for three fixed bed models (Bohart-Adams, Thomas, and Yoon-Nelson). Amberlite IRA 743 resin was used and the column operated at 3, 7, and 11 mL min⁻¹. The logistic equation was employed to adjust breakthrough curves and determine the parameters for the three fixed bed models. Column capacity was based on breakthrough

^a Departamento de Química e ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional Jorge Basadre Grohmann, Av Miraflores s/n, Tacna Perú. 23001.

*eavendanoc@unjbg.edu.pe

^b Facultad de Ciencias de la Salud, Carrera de Química y Farmacia, Núcleo de Investigación en Laboratorio Natural en Sistemas Socio-ecológicos de Territorios Ancestrales. Universidad Arturo Prat. Iquique, Chile.

time (t_b), total capacity (t_t), and usable capacity (t_u). Boron analysis was performed by visible spectrophotometry using Azomethine H. The Langmuir model showed better fit to experimental data with $q_{\text{máx}} = 11,97 \text{ mg g}^{-1}$ and $b = 0,02 \text{ L mg}^{-1}$. Experimental data from breakthrough curves for 3, 7, and 11 mL min^{-1} were fitted to the logistic equation obtaining $R^2 = 0,985$, $0,997$, and $0,999$, respectively. In the determination of column capacity, it was found that t_u/t_t (fraction of bed capacity used up to the breakthrough point) for flow rates of 3, 7, and 11 mL min^{-1} were 0,67, 0,39, and 0,25, respectively. Results demonstrated that the Langmuir model showed better fit to experimental data, and breakthrough curves and column capacity showed that low flow rates optimize contact and use of the adsorbent bed.

Keywords: ion exchange, boron, adsorption, isotherm.

INTRODUCCIÓN

El boro se libera al medio ambiente tanto de forma natural, a través de la meteorización de rocas, como por actividades humanas presente en las aguas residuales generadas por la industria y la agricultura¹. Aunque es un micronutriente esencial para plantas y animales, tiene múltiples aplicaciones comerciales y su exceso resulta tóxico para ambos. El margen entre las dosis seguras y las perjudiciales para plantas y personas es muy reducido, por lo que con frecuencia es necesario eliminarlo del agua y de las aguas residuales². Al ser los cultivos muy sensibles a concentraciones altas de boro en el agua de riego, su concentración es una grave amenaza para ellos³. No hay un único método para eliminar el boro del agua. Dependiendo de la concentración de boro presente, se puede utilizar uno o varios métodos. Entre los métodos disponibles se incluyen la adsorción sobre cenizas volantes, precipitación química, nanofiltración, osmosis inversa, electrodiálisis, microfiltración con intercambio iónico, así como procesos híbridos como la ultrafiltración con intercambio iónico y electrodesionización entre otros. El método de mayor uso en soluciones acuosas es el uso de resina quelante selectiva de boro mediante intercambio iónico⁴. La cantidad de boro presente en el agua está influenciada por las características geológicas circundantes, como el contenido de boro de las formaciones geológicas locales y las fuentes antropogénicas. El agua de mar presenta como concentración promedio $4,6 \text{ mg L}^{-1}$ de boro oscilando entre concentraciones de $0,5$ a $9,6 \text{ mg L}^{-1}$, en contraste el agua dulce muestra concentraciones de boro $< 0,01 \text{ mg L}^{-1}$ a $1,5 \text{ mg L}^{-1}$. En el agua superficial las concentraciones de boro encontradas oscilan desde $< 10 \text{ mg L}^{-1}$ a mayores de $1000 \text{ mg L}^{-1(3)}$. Lo anterior implica que en diferentes lugares se requiere remover el boro de las fuentes consideradas para abastecimiento público y/o en su caso para riego agrícola de cultivos sensibles al boro.

En este estudio se utilizaron muestras de agua provenientes de la salida de los filtros de la planta antigua de tratamiento del distrito de Ite (provincia de Jorge Basadre, región de Tacna en Perú). Esta agua no está destinada para consumo humano debido a que la concentración de arsénico supera el valor máximo recomendado (norma nacional peruana Decreto Supremo N°031-2010-SA) de $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ los pobladores lo utilizan para otros usos, la concentración promedio de boro determinada durante el estudio fue de $9,64 \pm 0,27 \text{ mg L}^{-1}$. Los habitantes de Ite consumen agua subterránea. Según los registros de la Administración Local del Agua Caplina Locumba (ALA-Caplina-Locumba), perteneciente a la Autoridad Nacional del Agua (ANA Perú), los monitoreos

participativos de la calidad del agua superficial en la cuenca Locumba, realizados entre 2016 y 2021 en la estación de monitoreo 1316RLocu5 (ubicada en el río Locumba, coordenadas UTM WGS 84 Zona 19 K, 300083 Este y 8036874 Norte), muestran valores promedio de boro de $8,44 \pm 1,55 \text{ mg L}^{-1}$, pH de $8,31 \pm 0,17$ y conductividad eléctrica de $2400 \pm 150 \mu\text{Scm}^{-1}$. A pocos metros aguas abajo de esta estación se encuentra la bocatoma del canal de Ite, que deriva parte del caudal del río hacia el distrito de Ite, donde una porción de esta agua es tratada en la planta antigua de tratamiento de agua. El distrito de Ite es una zona agrícola donde las concentraciones altas de boro afectan a la diversificación de cultivos. El presente estudio propone utilizar las aguas tratadas por la planta antigua de tratamiento, reduciendo las concentraciones de boro utilizando la resina Amberlite IRA 743 a niveles para uso agrícola.

La región de transferencia de masa en un proceso de adsorción está condicionada por elementos tales como la isoterma de adsorción, el flujo, la transferencia de masa hacia las partículas y la difusión en los poros. A pesar de la existencia de técnicas teóricas para la predicción de la transferencia de masa y los perfiles de concentración en el lecho, sus hallazgos pueden resultar imprecisos debido a las incertidumbres vinculadas al flujo y a las correlaciones empleadas. Por consiguiente, resulta imprescindible llevar a cabo experimentos a escala de laboratorio para lograr resultados fiables⁵.

El objetivo del presente estudio fue determinar la remoción de boro utilizando la resina de intercambio iónico Amberlite IRA 743 (AI743), específica para la remoción de boro del agua de la salida de los filtros de la planta antigua de tratamiento del distrito de Ite. Para ello, se empleó una columna de lecho fijo a nivel de laboratorio, lo que permitió llevar a cabo un estudio dinámico en el que se analizó la curva de avance, se calcularon los parámetros de los modelos de lecho fijo de Yoon-Nelson, Thomas y de Bohart-Adams mediante la aplicación del modelo logístico, así como también la determinación de la capacidad de la columna y las isotermas de adsorción de Langmuir y Freundlich.

PARTE EXPERIMENTAL

Área de estudio

El área de estudio está ubicada en el distrito de Ite, que pertenece a la provincia de Jorge Basadre, una de las cuatro provincias del departamento de Tacna ubicado en el país de Perú. Se tomaron muestras representativas de la salida del filtro de la antigua planta de tratamiento de agua cuya ubicación en coordenadas UTM WGS 84, 291849 Este y 8024164 Norte, Zona 19 K. La figura 1 muestra el departamento de Tacna ubicado en el sur del Perú, con sus cuatro provincias y la provincia Jorge Basadre donde se encuentra ubicado el distrito de Ite. La zona ampliada corresponde a la planta antigua de tratamiento de agua de Ite.

diámetro interno una altura de 3,5 cm; con un orificio en la parte lateral de diámetro de 0,65 cm, donde se conecta la alimentación para la columna. El flujo de alimentación se realizó utilizando una bomba peristáltica, pasando el líquido por gravedad a través de la columna (flujo de arriba hacia abajo). Se utilizó una masa de 15g de resina AI743, teniendo un volumen de resina de $21,8 \pm 0,2$ mL para un diámetro de columna de intercambio de 1,5 cm y una altura de lecho de 15 cm. En la figura 2, se observa el esquema del sistema de intercambio iónico que fue construido para la adsorción de boro.

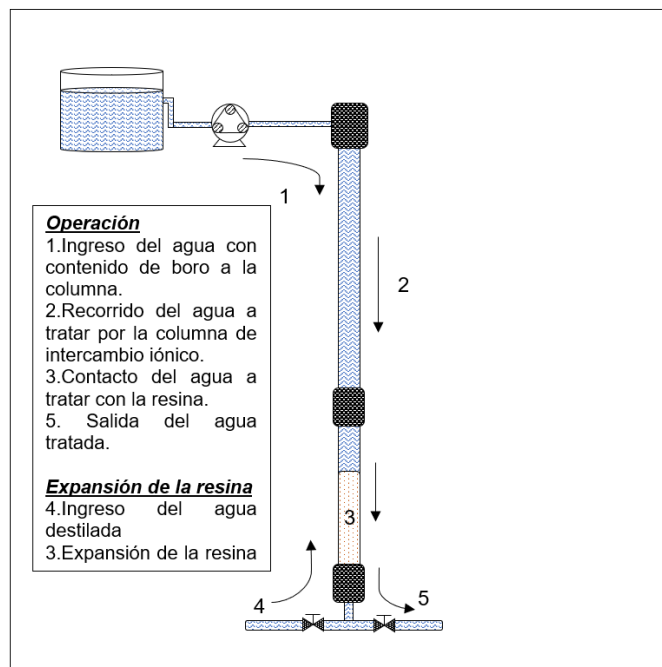


Figura 2. Esquema del sistema de intercambio iónico utilizado para adsorción de boro

Curvas de avance:

Se mantuvo el pH natural del agua y la temperatura ambiente. Se trabajó con tres flujos diferentes dentro del rango de trabajo recomendado por las especificaciones técnicas de la resina (4 a 30 volúmenes por hora, BV/h). Los flujos de trabajo fueron de 11, 7 y 3 mL min⁻¹. Los flujos fueron regulados a través de una bomba peristáltica con cabezal multicanal (MasterFlex L/S). Previamente la resina AI743 fue hidratada 24 horas antes con agua destilada y colocada en la columna de intercambio. Una vez establecido el caudal, se empezó a alimentar la columna con la muestra de agua colectada. Se determinaron los periodos de tiempo de toma de muestras, que es dependiente del volumen de agua a tratar y el caudal de alimentación. La recolección de las muestras a diferentes tiempos se realizó en envases de plástico y se procedió al análisis de las mismas; las muestras fueron colectadas hasta que la concentración de salida de la columna de intercambio sea igual o similar a la concentración de entrada a la misma. Esto indica que la resina llegó a su saturación llamado también punto de agotamiento de la resina.

Los análisis de boro para las curvas de avance fueron realizados utilizando un espectrofotómetro UV-Visible, un medidor de pH (HANNA, modelo HI98129), los reactivos utilizados para determinar el boro por espectrofotometría visible utilizando Azometina H fueron: azometina H (Sigma-Aldrich, grado P.A.), ácido ascórbico (Sigma Aldrich, grado ACS), EDTA (Merck, ACS), ácido acético (Merck, EMSURE), acetato de

amonio (Merck, EMSURE) y una solución estándar de boro de 1000 mg L⁻¹ (Merck, Certipur) y ácido bórico (Merck, EMSURE).

Isoterma de adsorción:

Se prepararon seis soluciones de 250 mL con diferentes concentraciones de boro (57, 78, 184, 476, 1249 y 1661 mg L⁻¹), las mismas fueron colocadas en envases de plástico de 750 mL, posteriormente se procedió con el análisis de boro de cada solución. Se adicionaron 2,0g de resina AI743, en cada uno de los envases de plástico con las soluciones de boro antes preparadas procediendo a tapar los envases. Se agitan los envases y se deja un tiempo de contacto de seis días a temperatura ambiente hasta alcanzar el equilibrio, luego se realizó nuevamente los análisis de boro en cada una de las seis soluciones. Estos análisis fueron realizados en el Laboratorio de Química Analítica y Ambiental de la Carrera de Química y Farmacia de la Facultad de Ciencias de la Salud de la Universidad Arturo Prat de Iquique-Chile, por espectrofotometría visible (Genesys 20 de Spectronic Unicam) utilizando Azometina-H. El método de análisis de boro se basó en la norma 11.1 INIA de Chile 2006⁶; teniendo como modificación que no se utiliza el extractante CaCl₂ para el análisis de boro en agua.

Determinación de las constantes para los modelos de lecho fijo de Bohart-Adams, Thomas y Yoo-Nelson utilizando el modelo logístico para 03 diferentes flujos

El autor Chu⁷ demostró en su investigación que los parámetros de los tres modelos de lecho fijo (Bohart-Adams, Thomas y Yoo-Nelson) pueden estimarse mediante el ajuste de una única ecuación: la función logística.

$$\frac{C}{C_o} = \frac{1}{1 + \exp(a - bt)} \dots \dots \dots (1)$$

Cuyos parámetros para cada modelo se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 1. Parámetros de los tres modelos de lecho fijo expresados en términos de los parámetros generales “a” y “b” de la ecuación logística.

Modelo	Parámetros de ecuación logística	
	a	b
Bohart-Adams	$k_{BA} N_o L/u$	$k_{BA} C_o$
Thomas	$k_T q_o M/Q$	$k_T C_o$
Yoon-Nelson	$k_{YN} \tau$	k_{YN}

Donde: C_o, concentración inicial del adsorbato (mg cm⁻³). L, profundidad del lecho (cm). M, masa del adsorbente (g). Q, caudal volumétrico (cm³ min⁻¹). u, velocidad superficial (cm min⁻¹). k_{BA}, coeficiente de velocidad de Bohart-Adams (cm³ mg⁻¹ min⁻¹). N_o, Capacidad de adsorción del adsorbente por unidad de volumen de lecho (mg cm⁻³). k_T, coeficiente de velocidad de Thomas (cm³ mg⁻¹ min⁻¹). q_o, carga sólida por unidad de masa de adsorbente (mg g⁻¹). k_{YN}, coeficiente de velocidad de Yoon-Nelson (1 min⁻¹). τ, tiempo requerido para el 50% de ruptura (min). Referencia Chu⁷.

Utilizando la ecuación logística se ajustó estadísticamente los datos experimentales de las curvas de avance de los tres flujos con los que trabajó (3, 7, 11 mL min⁻¹), determinando los parámetros generales “a” y “b” junto a los parámetros propios de cada modelo. Físicamente las constantes “a” y “b” en la ecuación logística representan: el parámetro “a” representa la capacidad del sistema. El parámetro “b” representa la cinética del

proceso de adsorción. Para el diseño de lechos fijos valores altos de “a” indican mayor capacidad de adsorción y tiempos de servicio más largos. Valores altos de “b” indican transiciones más rápidas entre la zona no saturada y saturada. Esta comprensión unificada del significado físico de los parámetros es fundamental para el diseño y optimización de sistemas de adsorción en lecho fijo, ya que permite una interpretación coherente independientemente del modelo matemático específico utilizado. En la Tabla 1 se muestra los parámetros antes mencionados.

Determinación de la Capacidad de la columna

Es posible demostrar que la capacidad total o estequiométrica de una torre de lecho empacado, al alcanzar el equilibrio con la corriente de alimentación, es directamente proporcional al área comprendida entre la curva de ruptura y la línea correspondiente a $C/C_o = 1,0$ como se evidencia en la siguiente figura 3⁵.

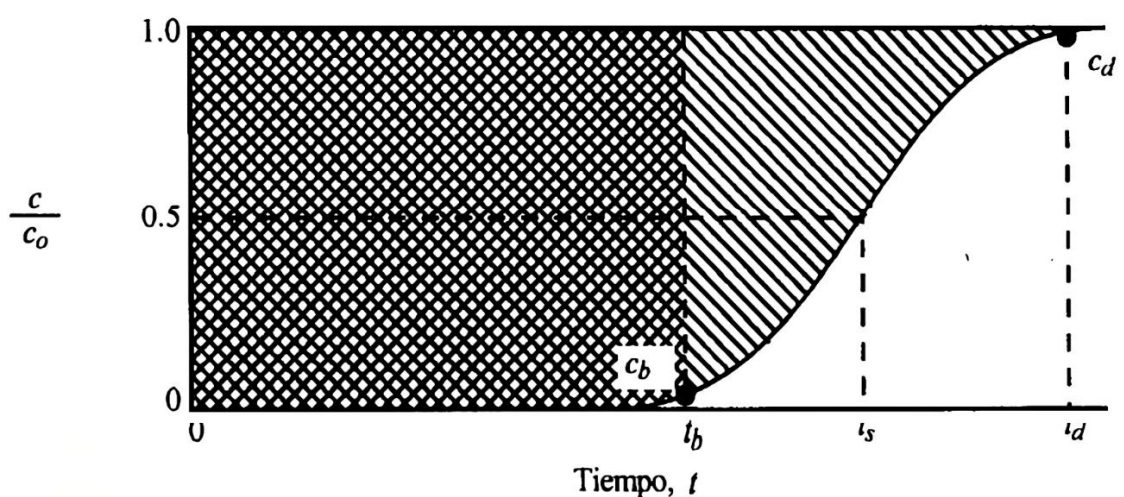


Figura 3. Determinación de la capacidad a partir de la curva de avance⁵

El área total sombreada representa la capacidad total o estequiométrica del lecho:

$$t_t = \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{C}{C_o}\right) dt \dots \dots \dots (2)$$

Donde t_t es el tiempo equivalente a la capacidad total o estequiométrica. La capacidad utilizable del lecho hasta el tiempo del punto de ruptura t_b , es el área cuadrículada de la figura 3. C_o y C representan la concentración inicial y en el tiempo del boro respectivamente.

$$t_u = \int_0^{t_b} \left(1 - \frac{C}{C_o}\right) dt \dots \dots \dots (3)$$

Donde t_u es el tiempo equivalente a la capacidad utilizable o el tiempo en el cual la concentración del efluente alcanza su máximo nivel permisible.

La relación t_u/t_t es la fracción de la capacidad o longitud total del lecho utilizada hasta el punto de ruptura. Así para una longitud total del lecho de H_T , H_B es la longitud del lecho utilizada hasta el punto de ruptura.

$$H_B = \frac{t_u}{t_t} H_T \dots \dots \dots (4)$$

La longitud de lecho no utilizado H_{UNB} en m, es entonces la fracción no usada multiplicada por la longitud total. H_{UNB} representa la sección o zona de transferencia de masa; depende de la velocidad del fluido y es independiente de la longitud total de la columna.

$$H_{UNB} = \left(1 - \frac{t_u}{t_t}\right) H_T \dots \dots \dots (5)$$

Se utilizaron los datos experimentales de las curvas de avance de los tres caudales (3, 7 y 11 mL min⁻¹) y fueron ajustados utilizando la ecuación logística (ecuación 1); luego en base a las tres ecuaciones logísticas ajustadas (una para cada flujo) se procedió a determinar para cada una de las tres curvas de avance el tiempo equivalente a la capacidad total (t_t), el tiempo equivalente a la capacidad utilizable (t_u), la longitud de lecho utilizado hasta el punto de ruptura (H_B) y la longitud de lecho no utilizada (H_{UNB}), para estos cálculos se utilizaron las ecuaciones 2, 3, 4 y 5 respectivamente. La concentración utilizada para el punto de ruptura fue de 0,05 ($C/C_o = 0,05$) para las tres curvas de avance. La altura total para los 03 lechos de intercambio fue de 15 cm (H_T).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Isotermas de adsorción:

Se utilizaron dos isotermas de adsorción de Langmuir y de Freundlich para evaluar los datos experimentales. Una isoterma de adsorción representa la relación entre la cantidad de contaminante retenido en el adsorbente y la concentración en solución acuosa, bajo condiciones de equilibrio y temperatura constante⁸. Las formas linealizadas de las dos isotermas se muestran a continuación.

Isoterma de Langmuir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{m\acute{a}x}b} + \frac{C_e}{q_{m\acute{a}x}} \dots \dots \dots (6)$$

Isoterma de Freundlich:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \dots \dots \dots (7)$$

Donde: q_e cantidad de adsorbato retenido por el adsorbente en condiciones de equilibrio (mg g⁻¹); C_e es la concentración de equilibrio (mg L⁻¹), b y $q_{m\acute{a}x}$ son las constantes de Langmuir, donde b es la constante relacionada con la afinidad del sitio de adsorción (L mg⁻¹) y $q_{m\acute{a}x}$ es la constante referida a la capacidad máxima de adsorción en monocapa (mg g⁻¹). K_F es la constante de Freundlich relacionada con la capacidad de adsorción (mg g⁻¹)(dm³ g⁻¹)ⁿ, n intensidad de la adsorción⁹.

Se llevó a cabo la investigación del equilibrio de adsorción del boro en la resina Amberlite IRA 743, utilizando los modelos de isoterma de Langmuir y Freundlich. Los hallazgos obtenidos (Tabla 2, Figura 4) evidencian resultados diferenciados en cuanto al ajuste de los datos experimentales a cada modelo.

Para el modelo de Langmuir, el coeficiente de correlación lineal ($R^2=0,989$) señala un alto ajuste, lo que indica que el proceso de adsorción es en monocapa, se lleva a cabo

principalmente en una superficie homogénea, la energía de activación es constante y la interacción entre las moléculas de adsorbato es insignificante¹⁰. El valor de $q_{\text{máx}}$ de Langmuir calculado tiene un valor de $11,970 \text{ mg g}^{-1}$. Los autores Nasef et al.¹¹ describen que se ha determinado una capacidad máxima de adsorción de boro de $0,69 \text{ mmol g}^{-1}$ ($7,46 \text{ mg g}^{-1}$) a pH 9,5, 30°C y 140 rpm durante 2 h , con una concentración inicial de 40 mg L^{-1} . Adicionalmente también describen que la eficiencia de remoción disminuía con el aumento de la concentración de boro en la alimentación. Estos resultados concuerdan con las investigaciones de Nasef et al.¹¹, Marín Martínez¹² y García-Soto¹³ quienes coinciden en el ajuste significativo del modelo de Langmuir en trabajos con la resina Amberlite IRA 743 y la adsorción de boro.

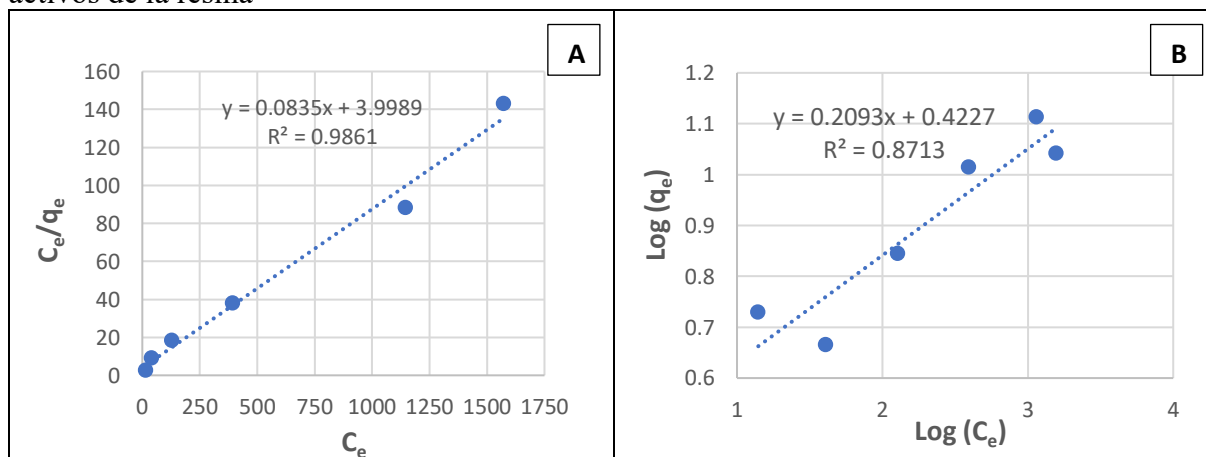
Tabla 2. Parámetros de Langmuir y Freundlich para la adsorción de boro sobre la resina Amberlite IRA 743

Langmuir				Freundlich		
$q_{\text{máx}} (\text{mg g}^{-1})$	$b (\text{L mg}^{-1})$	R_L	R^2	$1/n$	$K_F (\text{L g}^{-1})$	R^2
11,97	0,021	Isoterma Favorable	0,989	0,209	2,647	0,871

R_L : Parámetro de equilibrio¹⁴

El ajuste de los datos experimentales utilizando el modelo de Freundlich mostraron un coeficiente de determinación menor ($R^2=0,871$) que el encontrado por el modelo de Langmuir ($R^2=0,989$) representando este último mejor el comportamiento de los datos experimentales. Lo antes mencionado también puede deducirse analizando los ajustes no lineales que se aprecian en la figura 4(A) y 4(B). Mostrando el modelo de Langmuir ajustarse mejor a los datos experimentales. En la figura 5 se aprecia que los valores de R_L confirman una adsorción favorable para todas las condiciones evaluadas ($0 < R_L < 1$)¹⁴. En reacciones de intercambio que exhiben isotermas favorables como es el caso de este estudio, la forma característica de la curva de ruptura y su amplitud generalmente no varían con la longitud del lecho¹³.

Estos valores permiten afirmar que el modelo de Langmuir describe mejor la adsorción de boro en la resina Amberlite IRA 743, teniendo el boro una alta afinidad con los sitios activos de la resina



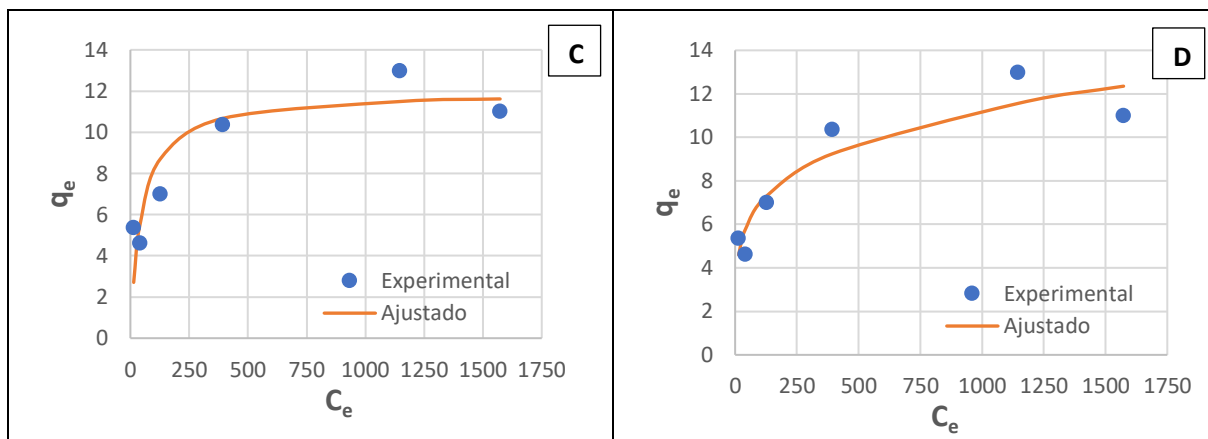


Figura 4. Estudio del equilibrio de adsorción del boro A) Ajuste de la forma lineal de la Isoterma Langmuir, B) Ajuste de la forma de lineal de la isoterma de Freundlich, C) Isoterma de Langmuir ajustada, D) Isoterma de Freundlich ajustada.

El parámetro R_L (factor de separación o parámetro de equilibrio), es utilizado para comprobar si el ajuste al modelo de Langmuir es favorable para el proceso de adsorción. Confirma si el modelo de Langmuir es apropiado para describir el sistema estudiado. El parámetro R_L , adimensional se define^{14, 15, 16, 17}.

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_i} \dots \dots \dots (8)$$

Donde b es el parámetro de Langmuir y C_i la concentración inicial de la muestra estudiada. Este parámetro define el tipo de isoterma obtenida: un $R_L > 1$ indica una isoterma no favorable, $R_L = 1$ corresponde a una isoterma lineal, R_L entre 0 y 1 representa una isoterma favorable, y un $R_L = 0$ es una isoterma irreversible.

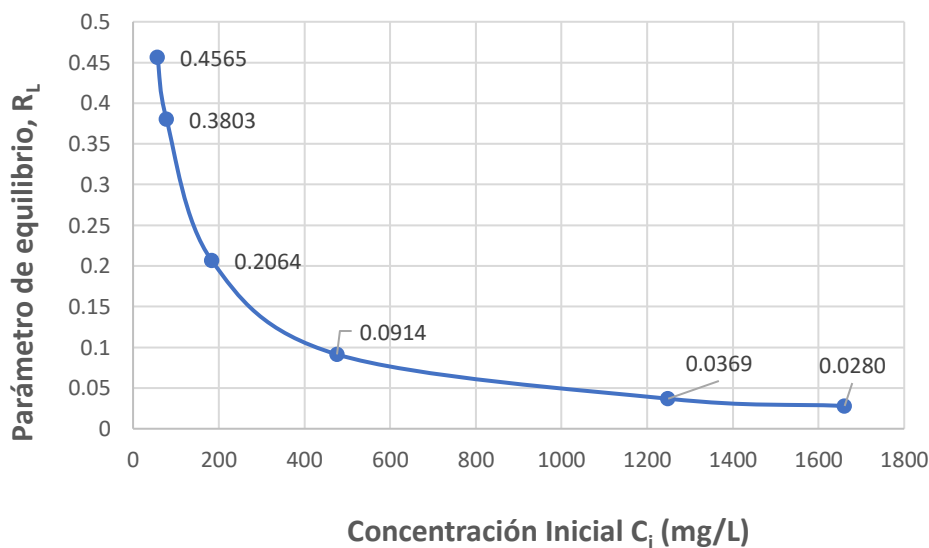


Figura 5. Ajuste del modelo de Langmuir Favorable

Ajuste de las curvas de avance y determinación de las constantes para los modelos de lecho fijo de Bohart-Adams, Thomas y Yoo-Nelson utilizando el modelo logístico para 03 diferentes caudales.

Se utilizó tres caudales (3, 7 y 11 mL min⁻¹) para evaluar la adsorción de boro en una columna de lecho fijo. Se generaron datos experimentales de las curvas de avance que fueron ajustadas con el modelo logístico (ecuación 1), la figura 6 muestra los datos experimentales con las curvas de avance ajustadas. El modelo logístico también fue utilizado para calcular los parámetros de los modelos de lecho fijo de Bohart-Adams, Thomas y Yoon-Nelson. En tabla 3 se observa los valores para los parámetros calculados y el nivel de ajuste (R^2) alcanzado para cada caudal utilizado. Autores como Bakka et al.¹⁸, Juella et al.¹⁹ y Dima et al.²⁰ también han utilizado el modelo logístico en sus trabajos de investigación.

La figura 6 evidencia que a medida que aumenta el caudal, la curva de avance tiende a inclinarse hacia la izquierda, logrando periodos de tiempo más breves por lo tanto saturaciones más rápidas. Esto puede explicar el hecho que a mayores velocidades en la columna no permiten un tiempo de contacto suficiente entre el adsorbato y adsorbente, reduciendo la eficiencia de adsorción consecuentemente permitiendo que se alcance rápidamente el punto de ruptura de la columna. Con caudales de 11 mL min⁻¹ se llega a la saturación alrededor de 1500 minutos, mientras que a 3 mL min⁻¹ la saturación se prolonga alrededor de 4000 minutos. Los autores Yilmaz et al.²¹ y García-Soto¹³ en sus investigaciones de adsorción de boro mediante intercambio iónico; utilizando la resina Amberlite IRA 743 encontraron también que flujos mayores disminuyen la eficiencia de captura de boro.

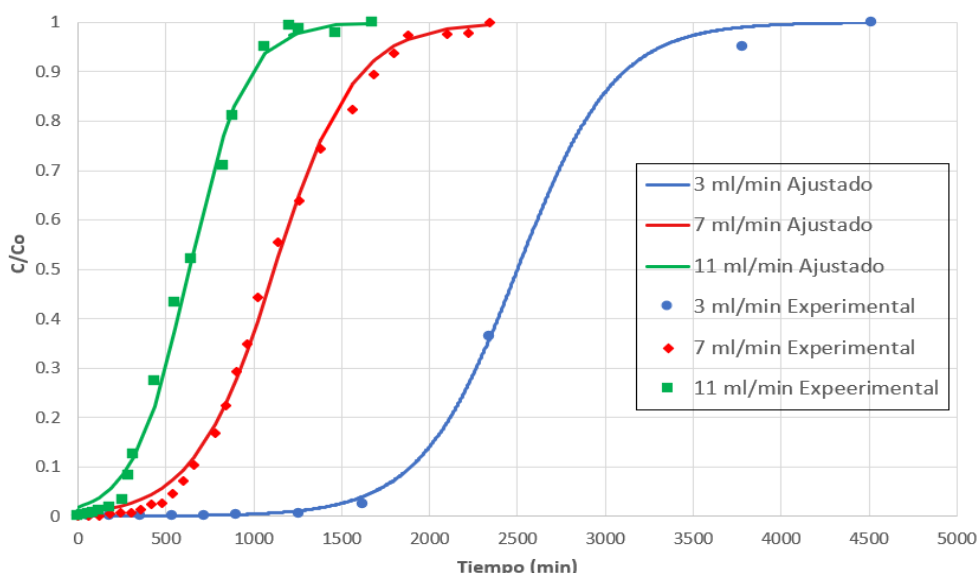


Figura 6. Ajuste de las curvas de avance utilizando el modelo logístico

El modelo logístico utilizado para el ajuste de las curvas de avance se ajustó en un alto grado mostrando valores del coeficiente de determinación (R^2) mayores a 0,98. Estos resultados son consistentes con⁷, quien validó el uso del modelo logístico para la obtención de parámetros cinéticos clásicos.

Tabla 3. Valores de las constantes de los modelos de lecho fijo de Bohart-Adams, Thomas y Yoo-Nelson utilizando el modelo logístico para 03 diferentes caudales

Modelo	ml min ⁻¹	Parámetros de ecuación logística		R ²
		a	b	
Bohart-Adams	11	3,984	0,006	0,985
Thomas				
Yoon-Nelson				
Bohart-Adams	7	4,917	0,004	0,997
Thomas				
Yoon-Nelson				
Bohart-Adams	3	9,047	0,004	0,999
Thomas				
Yoon-Nelson				

Los resultados encontrados explican que las tasas de flujo bajas aumentan el tiempo de contacto, promoviendo mecanismos de difusión y captura del boro en las zonas activas del adsorbente.

En la tabla 4, se observa que los valores de k_B , k_T y k_{YN} aumentan con el aumento de la velocidad de flujo evidenciando esto una cinética más rápida. Respecto a N_o y q_o mantiene un valor constante a flujos intermedios a bajos y disminuye a flujos altos significando que flujos altos provocan un menor aprovechamiento del lecho y del absorbente. En cuanto a τ se puede notar que disminuye con el aumento de flujo alcanzando el sistema más rápido el 50% de saturación.

Tabla 4. Parámetros de los modelos de lecho fijo de Bohart-Adams, Thomas y Yoo-Nelson.

Modelo	Parámetro	Flujos (ml min ⁻¹)		
		3	7	11
Bohart-Adams (BA)	k_{BA} (ml mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,36	0,46	0,66
	N_o (mg ml ⁻¹)	2,83	2,85	2,50
Thomas	k_T (ml mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,36	0,46	0,66
	q_o (mg g ⁻¹)	5,00	5,03	4,41
Yoon-Nelson (YN)	k_{YN} (min ⁻¹)	0,00362	0,0044	0,006
				3
	τ (min)	2499,36	1117,5	633,5
			3	2

Donde⁽¹⁸⁾: K_{BA} es la constante del modelo de (BA), N_o es la capacidad de sorción del adsorbente por unidad de volumen de lecho, K_T es la constante del modelo de Thomas, q_o es la concentración máxima en la fase sólida, k_{YN} es el coeficiente de velocidad de (YN), τ es el tiempo necesario para alcanzar el 50% de penetración del adsorbato.

Estudios previos como los de Marín Martínez¹² han trabajado en modelos cinéticos clásicos en batch y columna. La presente investigación propone utilizar el modelo logístico como herramienta para estimar los parámetros de modelos clásicos con un alto ajuste estadístico.

Determinación de la capacidad de la columna

Las curvas de avance utilizadas para determinar la fracción de lecho utilizada y la zona no utilizada o de transferencia de masa, se obtuvieron para tres caudales (3, 7, 11 mL min⁻¹), considerando los tiempos de ruptura t_b , la capacidad total t_t y la capacidad utilizable t_u . La relación t_u/t_t , que representa la proporción del lecho que se emplea efectivamente, indica que con el incremento del caudal, la proporción del lecho utilizado será menor, como puede observarse en la Tabla 5, donde con el menor caudal de trabajo se logra utilizar 67% del lecho, y con el mayor caudal de trabajo se logra solo utilizar solo el 25%; de igual modo, en la figura 7, se muestra claramente que con flujos bajos se aprovecha mayor cantidad de lecho, que trabajando a flujos altos, que trae en consecuencia una menor cantidad de lecho sin utilizar.

Tabla 5. Parámetros para el cálculo de la capacidad de la columna para tres diferentes caudales

Q(ml/min)	C/C ₀	t _b (min)	t _t (min)	t _u (min)	t _u /t _t	H _B (cm)	H _{UNB} (cm)	H _T (cm)
3	0,05	1685,98	2499,2	1671,8	0,67	10,03	4,97	15
7	0,05	448,34	1118,1	438,3	0,39	5,88	9,12	15
11	0,05	165,40	636,2	160,2	0,25	3,78	11,22	15

Donde: Q (caudal), C/C₀ (concentración en el punto de ruptura), t_b (tiempo del punto de ruptura), t_t (tiempo equivalente a la capacidad total), t_u (tiempo equivalente a la capacidad utilizable), t_u/t_t (fracción de la capacidad de lecho utilizada hasta el punto de ruptura), H_B (longitud de lecho utilizado hasta el punto de ruptura), H_{UNB} (longitud de lecho no utilizada) y H_T (longitud total del lecho de intercambio).

En la tabla 5, la longitud del lecho que no se usa es representado por el parámetro H_{UNB}, observándose que, al aumentar el flujo, el tiempo de contacto entre el adsorbato y el adsorbente disminuye, ocasionando un aumento del área de transferencia de masa y disminución en la eficiencia del proceso de adsorción en columna; teniendo como consecuencia que una parte mayor del lecho no sea utilizada efectivamente.

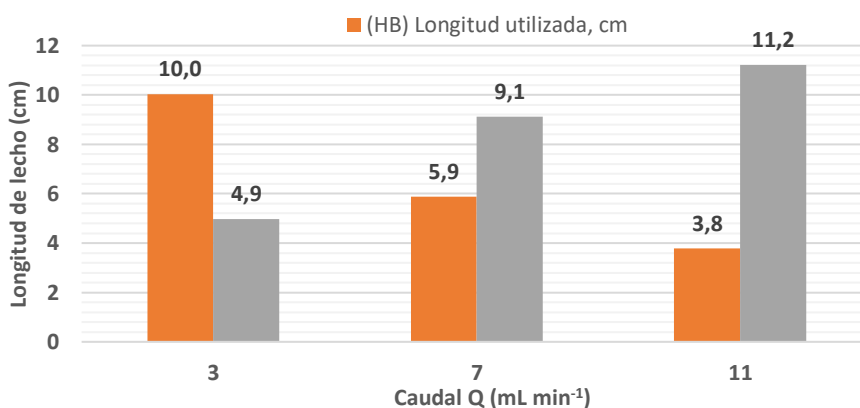


Figura 7. Comparación entre longitud utilizada y no utilizada del lecho

Con un flujo menor, el tiempo hasta el punto de ruptura t_b es mucho mayor (hasta 1685 minutos a 3 mL min^{-1}), disminuyendo hasta 165 minutos para un flujo de 11 mL min^{-1} y análogamente, el tiempo de la capacidad total t_t se reduce cuando el caudal aumenta (de 2499,2 a 636,2 min) observándose, además, que los caudales más bajos facilitan una mejor interacción entre el contaminante y el adsorbente, lo que aumenta el tiempo de funcionamiento antes de llegar a la saturación.

CONCLUSIONES

El estudio realizado para la determinación de la isoterma de adsorción, mostró que los datos experimentales son mejor representados por la isoterma de Langmuir. Lo que indica según los postulados de Langmuir, que el proceso de adsorción es en monocapa y se lleva a cabo en una superficie homogénea.

El modelo logístico utilizado permitió realizar una interpretación representativa de los datos experimentales facilitando la estimación de parámetros cinéticos para tres modelos de lecho fijo. Se determinó que trabajar con caudales bajos mejora el proceso de contacto entre el adsorbente y adsorbato; haciendo más eficiente el proceso de adsorción, significando una mayor retención del boro y un uso más eficiente del lecho. El modelo logístico muestra ser versátil y sólido para estudiar la dinámica de intercambio en columnas de lecho fijo.

El estudio de la capacidad de la columna para tres flujos ($3, 7$ y 11 mL min^{-1}) basándose en los tiempos de ruptura t_b , la capacidad total t_t y la capacidad utilizable t_u , puso de manifiesto que trabajar con flujos bajos emplea una proporción mayor de lecho adsorbente. Trabajar a caudales bajos optimiza en el caso de estudio la capacidad útil del sistema, prolongará su vida útil y mejora el rendimiento del proceso de tratamiento de adsorción de boro del agua.

En conjunto, estos hallazgos evidencian que la resina selectiva a boro Amberlite IRA 743 es una alternativa eficiente y viable para la remoción de boro en regiones afectadas por altas concentraciones de boro, siendo una alternativa de mejora de calidad del agua para uso agrícola. Se recomienda realizar más estudios a escala mayores, evaluar la regenerabilidad, estabilidad a largo plazo y de esta manera fortalecer la sustentabilidad económica y ambiental del proceso.

Este estudio representa la primera validación experimental exitosa del modelo logístico propuesto por Chu⁽⁷⁾ para la remoción de boro, demostrando su aplicabilidad práctica en sistemas reales de tratamiento de agua.

AGRADECIMIENTO

J.C.P.R. Agradece a la Universidad Nacional Jorge Basadre Grohmann (UNJBG), el financiamiento de la tesis para optar el título profesional de ingeniero químico, logrado a través de concurso organizado por el vicerrectorado de investigación de la UNJBG con recursos de Canon, Sobre canon y Regalías Mineras.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Bolan S, Wijesekara H, Amarasiri D, Zhang T, Ragályi P, Brdar-Jokanović M, et al. Boron contamination and its risk management in terrestrial and aquatic environmental settings. *Sci Total Environ.* 2023;894:164744. doi: 10.1016/j.scitotenv.2023.164744.
2. Bodzek M. The removal of boron from the aquatic environment—state of the art. *Desalin Water Treat.* 2016;57(3):1107–31. doi:10.1080/19443994.2014.1002281.
3. Bilgin Simsek E, Beker U, Senkal BF. Predicting the dynamics and performance of selective polymeric resins in a fixed bed system for boron removal. *Desalination.* 2014;349:39–50. doi:10.1016/j.desal.2014.06.015.
4. Recepoğlu YK, Kabay N, Ipek IY, Arda M, Yüksel M, Yoshizuka K, et al. Packed bed column dynamic study for boron removal from geothermal brine by a chelating fiber and breakthrough curve analysis by using mathematical models. *Desalination.* 2018;437(February):1–6. doi:10.1016/j.desal.2018.02.022.
5. Geankoplis CJ. *Procesos de transporte y operaciones unitarias.* 3a Edición. México: Compañía Editorial Continental S.A. de C.V.; 1998. 1024 p.
6. Sadzawka R A, Carrasco R MA, Grez Z R, Mora G M de la luz, Flores P H, Neaman A. *Métodos de análisis recomendados para los suelos de Chile* revisión 2006. Chile: Instituto de Investigaciones Agropecuarias (INIA) - Gobierno de Chile; 2006. p. 150.
7. Chu KH. Breakthrough curve analysis by simplistic models of fixed bed adsorption: In defense of the century-old Bohart-Adams model. *Chem Eng J.* 2020; 380(15):122513. doi:10.1016/j.cej.2019.122513
8. Lavado C, Sun R, Castro T. Biosorción del colorante azul de metileno usando los cladodios de la tuna (*Opuntia ficus indica*). *Rev Soc Quím Perú.* 2020;86(3):231–45. doi:10.37761/rsqp.v86i3.297.
9. Foo KY, Hameed BH. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chem Eng J.* 2010;156(1):2–10. doi:10.1016/j.cej.2009.09.013.
10. Wang J, Guo X. Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method. *Chemosphere.* 2020;258:127279. doi:10.1016/j.chemosphere.2020.127279.
11. Nasef MM, Nallappan M, Ujang Z. Polymer-based chelating adsorbents for the selective removal of boron from water and wastewater: A review. *React Funct Polym.* 2014;85:54–68. doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2014.10.007
12. Marín Martínez A. *Estudio de adsorción de boro con Amberlite IRA 743.* Barcelona: Universidad Politécnica de Cataluña; 2011.
13. García-Soto M. *Diseño y desarrollo de un sistema de tratamiento para la eliminación de boro en vertidos industriales.* [Tesis Doctoral]. Madrid: Universidad Autónoma de Madrid; 2000.
14. Weber TW, Chakravorti RK. Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers. *AIChE J.* 1974;20(2):228–38. doi:10.1002/aic.690200204.
15. Achmad A, Kassim J, Suan TK, Amat RC, Seey TL. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of direct dye onto a novel green adsorbent developed from *Uncaria gambir* extract. *J Phys Sci.* 2012;23(1):1–13.
16. Gouamid M, Ouahrani MR, Bensaci MB. Adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics of methylene blue from aqueous solutions using Date palm Leaves. *Energy Procedia.* 2013;36:898–907. doi:10.1016/j.egypro.2013.07.103.

17. Bouhamed F, Elouear Z, Bouzid J. Adsorptive removal of copper(II) from aqueous solutions on activated carbon prepared from Tunisian date stones: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *J Taiwan Inst Chem Eng.* 2012;43(5):741–9. doi:10.1016/j.jtice.2012.02.011.
18. Bakka A, Mamouni R, Saffaj N, Laknifli A, Aziz K, Roudani A. Removal of bifenthrin pesticide from aqueous solutions by treated patellidae shells using a new fixed bed column filtration technique. *Process Saf Environ Prot.* 2020;143:55–65. doi:10.1016/j.psep.2020.06.030.
19. Juela D, Vera M, Cruzat C, Alvarez X, Vanegas E. Mathematical modeling and numerical simulation of sulfamethoxazole adsorption onto sugarcane bagasse in a fixed-bed column. *Chemosphere.* 2021;280:130687. doi:10.1016/j.chemosphere.2021.130687.
20. Dima JB, Ferrari M, Zaritzky N. Mathematical Modeling of Fixed-Bed Columns Adsorption: Hexavalent Chromium onto Chitosan Flakes. *Ind Eng Chem Res.* 2020;59(34):15378–86. doi:10.1021/acs.iecr.0c02004.
21. Yilmaz AE, Boncukcuoglu R, Yilmaz MT, Kocakerim MM. Adsorption of boron from boron-containing wastewaters by ion exchange in a continuous reactor. *J Hazard Mater.* 2005;117(2–3):221–6. doi: 10.1016/j.jhazmat.2004.09.012.

CARACTERIZACIÓN MOLECULAR DE PROTEÍNAS DE CUATRO CULTIVARES COMERCIALES DE

Chenopodium quinoa Willd., Ayacucho

Roberta Brita Anaya González^{*a}, Raúl Antonio Mamani Aycachi^a, Tomás Yuret Miranda Tomasevich^b, Reynán Cóndor Alarcón^c, Orlando Edwin Cundia Alarcón^a, Marco Antonio Borda Lizarbe^a

RESUMEN

Las fracciones proteicas de cuatro cultivares comerciales de *Chenopodium quinoa* procedentes de los distritos de Acocro, Chiara y Acos Vinchos se caracterizaron mediante electroforesis SDS-PAGE (dodecil sulfato sódico-poliacrilamida) y se cuantificaron por el método de Bradford. El perfil electroforético mostró de 3 a 11 bandas con un peso molecular entre 5 y 123 kDa para las albúminas; de 1 a 10 bandas y un peso molecular entre 9 y 105 kDa para las globulinas 7S; de 2 a 9 bandas y un peso entre 11 y 75 kDa para las globulinas 11S; de 1 a 3 bandas y pesos entre 11 y 16 kDa para las prolaminas y de 1 a 7 bandas y pesos entre 13 y 61 kDa para las glutelinas. El contenido en proteínas reveló una mayor presencia de globulinas 7S con 25,15 mg/mL (cultivar Rojo de Acocro); las globulinas 11S alcanzaron valores de 19,46 mg/mL (cultivar Rojo de Acos Vinchos). Las albúminas oscilaron entre 6,56 y 19,3 mg/mL (más altas en el cultivar Negro de Chiara), las prolaminas entre 2,21 y 7,57 mg/mL y las glutelinas entre 7,86 y 16,5 mg/mL. Por lo tanto, existe variabilidad en las características moleculares de las fracciones proteicas de los 4 cultivares procedentes de los distritos de Acocro, Acos Vinchos y Chiara, ya que cada cultivar muestra un perfil electroforético único de bandas proteicas.

Palabras clave: *Chenopodium quinoa*, cultivares, fraccionamiento, electroforesis, proteínas de reserva.

MOLECULAR CHARACTERISATION OF PROTEINS FROM FOUR COMMERCIAL CULTIVARS OF *Chenopodium quinoa* Willd., Ayacucho

ABSTRACT

The protein fractions from four commercial cultivars of *Chenopodium quinoa*, sourced from the districts of Acocro, Chiara, and Acos Vinchos, were characterized using SDS-PAGE (sodium dodecyl sulfate-polyacrylamide gel electrophoresis) and quantified via the Bradford method. Electrophoretic profiles revealed 3–11 bands with molecular weights ranging from 5 to 123 kDa for albumins; 1–10 bands from 9 to 105 kDa for 7S globulins; 2–9 bands from 11 to 75 kDa for 11S globulins; 1–3 bands from 11 to 16 kDa for prolamins; and 1–7 bands from 13 to 61 kDa for glutelins. Protein quantification

^a *Laboratorio de Bioquímica – Facultad de Ciencias Biológicas- Universidad Nacional de San Cristóbal de Huamanga, Av. Independencia s/n, Ayacucho, Perú, *roberta.anaya@unsch.edu.pe

^b Centro de Investigación en Biología Molecular y Bioinformática - UNSCH

^c Laboratorio de Genética – UNSCH

showed the highest concentration of 7S globulins at 25.15 mg/mL (in the Red from Acocro cultivar), while 11S globulins reached 19.46 mg/mL (in the Acos Vinchos Red cultivar). Albumins varied from 6.56 to 19.3 mg/mL (highest in the Black cultivar from Chiara), prolamins from 2.21 to 7.57 mg/mL, and glutelins from 7.86 to 16.5 mg/mL. Overall, these cultivars exhibited variability in molecular characteristics, with each displaying a distinct electrophoretic profile of protein bands.

Key words: *Chenopodium quinoa*, cultivars, fractionation, electrophoresis, reserve proteins.

INTRODUCCIÓN

La quinua constituye un pseudocereal procedente de los Andes centrales y la región sur del país alrededor del lago Titicaca cuyo cultivo data desde tiempos ancestrales; este pseudograno tiene alto valor nutritivo por el balance perfecto de aminoácidos esenciales, contenido de grasas y proteínas.¹ Se considera como un alimento funcional promisorio y su baja cantidad de gluten, la hace más digerible para todo tipo de consumidor. La FAO, como entidad mundial, ha declarado el año 2013 “Año Internacional de la quinua” y afirma que representa una riqueza vegetal promisorio de la humanidad, en base a sus inmensas propiedades benéficas y diversos usos, y por considerarla como una alternativa para solucionar los graves problemas de malnutrición humana.²

Es sabido que la quinua posee alto porcentaje de proteínas ligada a la presencia de aminoácidos esenciales, lo que la cataloga como un alimento de calidad. Caracterizada por su alto contenido de lisina, aminoácido que no es muy abundante en el reino vegetal; además, contiene otros aminoácidos esenciales, particularmente arginina e histidina, que son muy apropiados para la alimentación infantil. También contiene leucina, isoleucina, metionina, fenilalanina, treonina, triptófano y valina.³

El método de extracción según Osborne⁴, se fundamenta en la relación estructura-solubilidad de las proteínas. Las proteínas difieren en su solubilidad debido a sus características estructurales. Las glutelinas son insolubles en agua, en soluciones salinas y en alcohol, y bastante solubles en sosa y potasa.¹¹ Es importante notar que la mayoría de nitrógeno proveniente de proteínas es soluble en alcohol y en disoluciones alcalinas. Las globulinas, albúminas y proteasas son solubles en disoluciones alcalinas diluidas.

En la extracción de proteínas, la exposición de la harina al n-hexano por 24 h incrementó la solubilidad de las proteínas en aproximadamente 10 %. Se menciona la importancia de la deslipidización de la harina total para estudios cualitativos de fracciones proteicas.⁵ La separación de proteínas de *Chenopodium quinoa* Willd., cultivares blanca, amarilla, negra y roja, fue por electroforesis SDS - PAGE (sodium dodecyl sulphate – polyacrylamide gel electrophoresis).^{4,5} Este método de separación proteica, tiene alto poder de resolución y sensibilidad.⁶

Existe referencia limitada sobre las proteínas fraccionadas que contiene la quinua en Ayacucho, en tal sentido se promueve al estudio de las proteínas vegetales para enriquecer una base de datos en nuestra región. Además, la población está en una etapa de crecimiento exponencial con una simultánea reducción de recursos a través de la salinización y desertificación de suelos de cultivo, resultado de las actividades antropogénicas y el cambio climático.⁷ Ante la necesidad de conocer los niveles de proteínas en las diversas variedades de quinua adaptadas en la zona de influencia del gas de Camisea, se realizó el trabajo sobre extracción y caracterización molecular de proteínas

de cuatro cultivares comerciales de quinua *Chenopodium quinoa* Willd., colectadas en los distritos de Acocro, Acos Vinchos y Chiara, con el objetivo de evaluar el perfil electroforético y cuantificar las fracciones proteicas de estas especies promisorias de interés agronómico y nutricional.

PARTE EXPERIMENTAL

Lugar de ejecución

Las muestras de quinua fueron trasladadas al Laboratorio de Bioquímica, ubicado en el Pabellón de Laboratorios de la Facultad de Ciencias Biológicas de la Universidad Nacional de San Cristóbal de Huamanga, para realizar los análisis correspondientes.

Muestra

Los campos de cultivo de quinua muestreados, están ubicados en la jurisdicción de los distritos comprometidos con el trayecto del gas de Camisea (Acocro, Chiara, Acos Vinchos) de la provincia de Huamanga, región Ayacucho - Perú. Se colectaron semillas (1 kg) de cuatro cultivares de quinua Blanca, Roja, Negra y Amarilla en los tres distritos (obteniéndose un total de 12 muestras), de los cuales se obtuvieron fracciones proteicas para su caracterización molecular y cuantificación.

Métodos

Procesamiento de muestras

Los granos de quinua recolectados se limpiaron manualmente y se tamizaron para eliminar impurezas. Los granos seleccionados se almacenaron en envases herméticos codificados. Posteriormente, se pesaron 100 g de granos limpios, se secaron en estufa (modelo Labor Muszeripari Muvek) a 40 °C durante 24 h. Los granos secos se molieron en un pulverizador de granos (marca Oster) hasta obtener una harina fina.

Deslipidación

Una muestra de 0,2 g de quinua pulverizada se suspendió en 2,0 mL de n-hexano (relación 1:10 p/v). Se agitó a 150 rpm en agitador orbital a 4 °C durante 24 h. Cada 4 h, se vortexeó durante 1 min. Se centrifugó a 17 000 g por 15 min a 4 °C. Se descartó el sobrenadante (fase lipídica). El pellet se secó al aire en campana de extracción durante 30 min y se usó para las extracciones.

Extracción de las fracciones proteicas según Osborne⁴

Extracción de albúminas: El pellet deslipidizado se resuspendió en 2,0 mL de tampón: CaCl₂ 10 mM, MgCl₂ 10 mM, pH 8,0. Se vortexeó durante 10 min a 4 °C. Se agitó a 130 rpm por 1 h a 4 °C. Se centrifugó a 17 000 g por 30 min a 4 °C. El sobrenadante fue la fracción de albúminas, el cual se transfirió a tubo Eppendorf y se almacenó a -20 °C. El pellet se reservó.

Extracción de globulinas 7S: El pellet se resuspendió en 2,0 mL de: NaCl 0,1 M, K_2HPO_4 10 mM, pH 7,5. Se repitieron los pasos anteriores de la extracción de albúminas. El sobrenadante fue la fracción 7S.

Extracción de globulinas 11S: El pellet se resuspendió en 2,0 mL de: NaCl 1,0 M, K_2HPO_4 10 mM, EDTA 1 mM, pH 7,5. Se repitieron los pasos anteriores. El sobrenadante fue la fracción 11S.

Extracción de prolaminas: el pellet se resuspendió en 1,0 mL de 2-propanol 70% (v/v) (relación 1:5 p/v). Se repitieron los pasos anteriores. El sobrenadante fue la fracción de prolaminas.

Extracción de glutelinas: el pellet final se resuspendió en 1,0 mL de: Urea 7 M, tiourea 2 M, Triton X-100 1% (v/v), 2-mercaptoetanol 1% (v/v). Se repitieron los pasos anteriores. El sobrenadante fue la fracción de glutelinas.

Obtención de pellet

Para concentrar las fracciones proteicas al final del proceso de extracción, se tomaron 0,5 mL de cada sobrenadante y se transfirieron a tubos Eppendorf. Se añadieron 1,5 mL de acetona fría, se agitó manualmente durante 1 min y se centrifugó a 17 000 g durante 15 min a 4 °C. Se descartó cuidadosamente el sobrenadante y el pellet proteico se almacenó a 4 °C. Finalmente, cada pellet se resuspendió en 1 000 μ L de agua bidestilada autoclavada y se almacenó a -20 °C hasta su análisis.

Preparación de la muestra biológica para la electroforesis

Se mezcló la proteína con el buffer de carga 4X en proporción 3:1 en microtubos y se sometió a ebullición por 5 min.

Finalizado el procedimiento, se retiraron los tubos y fueron centrifugados por 10 seg a 12000 rpm. Se mantuvieron dentro de un recipiente con hielo hasta el proceso de electroforesis.

Perfil electroforético

Las proteínas se separaron por electroforesis en gel de poliacrilamida al 10 % con dodecil sulfato de sodio (SDS-PAGE)^{8,9}, utilizando un sistema de electroforesis vertical (modelo Enduro E2010-P2). La corrida se realizó a 100 V constantes durante 1 hora.

Posteriormente, el gel se tiñó con Coomassie Brilliant Blue R-250 (0,1 % en solución de ácido acético al 10 % y metanol al 40 %) durante 1 hora con agitación suave, seguido de destinción en la misma solución sin colorante hasta obtener fondo claro (Figura 1)¹⁰.

Los pesos moleculares de las bandas proteicas se estimaron por interpolación en una curva semilogarítmica, utilizando el marcador de referencia Promega Broad Range Protein Molecular Weight Marker (10 a 225 kDa).

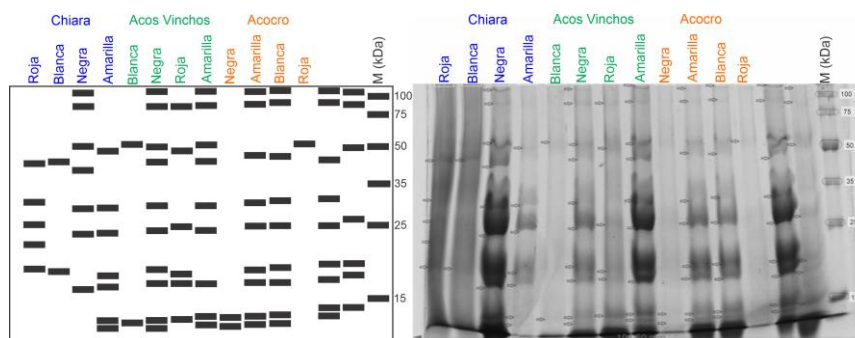


Figura 1. Patrón electroforético de la fracción de globulinas 7s de cuatro cultivares de quinua (*Chenopodium quinoa* Willd.) muestreados en los distritos de Chiara, Acos Vinchos y Acocro. M: Marcador de peso molecular (kDa).

Cuantificación de proteínas por el método de Bradford

La cuantificación de proteínas se realizó mediante el método de Bradford utilizando el colorante Coomassie Brilliant Blue G-250¹⁰. La absorbancia se midió a 595 nm en un espectrofotómetro UV-visible (modelo Único 1200). Previamente, se construyó una curva de calibración con concentraciones conocidas de seroalbúmina bovina (BSA) como proteína patrón, obteniéndose un coeficiente de correlación lineal de $R^2 = 0,9904$. Para cada muestra, se mezclaron 10 μL de extracto proteico con 790 μL de agua bidestilada y 200 μL del reactivo de Bradford (preparado según protocolo estándar). Tras 5 minutos de incubación a temperatura ambiente, se midió la absorbancia y se determinó la concentración de proteínas por interpolación en la curva de calibración.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de las fracciones proteicas mediante electroforesis

En la tabla 1 se muestran las estimaciones de los pesos moleculares de albúminas de cuatro cultivares de *Chenopodium quinoa*. En los cultivares Negro de Acocro y Blanco de Acos Vinchos se observaron 12 bandas de proteínas de 5 a 121 kDa y 5 a 115 kDa respectivamente. Seguido por el cultivar Negro de Chiara con 10 bandas con rango de 5 a 117 kDa. El cultivar con menos bandas fue Amarillo de Chiara con 3 bandas de 9 a 19 kDa. La banda con mayor peso molecular se registró en el cultivar Rojo de Acos Vinchos con 123 kDa. No se logró obtener el perfil de proteínas del cultivar Blanca de Chiara, por degradación de proteínas en la muestra. El análisis electroforético de las fracciones de albúmina provenientes de semillas de quinua de la variedad Amarilla, Blanca, Negra y Roja, colectadas en tres regiones geográficas distintas, reveló perfiles proteicos cualitativa y cuantitativamente diferentes. La variabilidad observada, manifestada en el número de bandas y sus pesos moleculares estimados, contradice la hipótesis nula de un perfil homogéneo y sugiere la influencia de factores como la variación dentro de las variedades y entre variedades. Además, las albúminas y globulinas son las principales proteínas de almacenamiento en la quinua.¹³

Tabla 1. Pesos moleculares de albúminas en cuatro cultivares comerciales de *Chenopodium quinoa* Willd.

Cultivares	Distritos	Nº de bandas	Pesos moleculares estimados (kDa)	Rango (kDa)
Amarillo	Acocro	6	108, 37, 19, 10, 9, 6	6-108
	Acos Vinchos	7	27, 19, 10, 9, 6, 7, 5	5-27
	Chiara	3	19, 10, 9	9-19
	$\bar{X} \pm DE$	5.33±2.08		
Blanco	Acocro	8	120, 105, 36, 28, 19, 10, 9, 6	6-120
	Acos Vinchos	11	115, 106, 97, 58, 29, 25, 18, 10, 9, 6, 5	5-115
	Chiara	-	-	-
	$\bar{X} \pm DE$	9.5±2.12		
Negro	Acocro	11	121, 105, 95, 59, 51, 19, 11, 10, 9, 6, 5	5-121
	Acos Vinchos	9	114, 55, 49, 18, 14, 10, 9, 6, 5	5-114
	Chiara	10	117, 109, 102, 60, 48, 26, 18, 9, 6, 5	5-117
	$\bar{X} \pm DE$	10±1		
Rojo	Acocro	6	26, 18, 10, 8, 6, 5	5-26
	Acos Vinchos	6	123, 20, 11, 9, 6, 5	5-123
	Chiara	8	121, 101, 57, 49, 20, 12, 10, 7	7-121
	$\bar{X} \pm DE$	6.67±1.15		

Leyenda: \bar{X} : Promedio, DE: Desviación estándar, Rango: Rango de pesos moleculares estimados.

En la tabla 2 se presenta los pesos moleculares de globulinas 7S de cuatro cultivares de *Chenopodium quinoa*. En el cultivar Negro de Acos Vinchos se observó 10 bandas de proteínas de 9 a 100 kDa. Seguido por los cultivares Amarillo y Blanco de Acocro y Amarillo de Acos Vinchos con 9 bandas con rangos de 9 a 103 kDa, 9 a 105 kDa y 9 a 104 kDa respectivamente. La banda con mayor peso molecular se registró en el cultivar Blanco de Acocro con 105 kDa. Y la banda con el menor peso molecular fue de 9 kDa que se observó en el 67% de las muestras.

Mu et al.¹², obtuvieron el perfil electroforético en gel de SDS-PAGE, la quinua analizada con contenido proteico total de $14,15 \pm 0,28$ %; en su mayoría albúminas (66 kDa) y globulinas (55 kDa).

Tabla 2. Estimación de pesos moleculares de globulinas 7S en cuatro cultivares comerciales de *Chenopodium quinoa* Willd.

Cultivares	Distritos	Nº bandas	Pesos moleculares estimados (kDa)	Rango (kDa)
Amarillo	Acocro	9	103, 91, 59, 52, 25, 16, 14, 10, 9	9-103
	Acos Vinchos	9	104, 89, 58, 50, 31, 24, 14, 10, 9	9-104
	Chiara	7	56, 30, 23, 15, 13, 9, 9	9-56
	$\bar{X} \pm DE$	8.33±1.15		
Blanco	Acocro	9	105, 92, 52, 33, 25, 17, 14, 10, 9	9-105
	Acos Vinchos	2	57, 9	9-57
	Chiara	2	49, 15	15-49
	$\bar{X} \pm DE$	4.33±4.04		
Negro	Acocro	2	10, 9	9-10
	Acos Vinchos	10	100, 88, 57, 49, 31, 24, 16, 14, 13, 9	9-100
	Chiara	7	100, 87, 56, 46, 29, 23, 13	13-100
	$\bar{X} \pm DE$	6.33±4.04		
Rojo	Acocro	1	58	58
	Acos Vinchos	6	88, 53, 25, 15, 13, 9	9-88
	Chiara	5	48, 25, 20, 34, 26	20-48
	$\bar{X} \pm DE$	4±2.65		

Leyenda: \bar{X} : Promedio, DE: Desviación estándar, Rango: Rango de pesos moleculares estimados.

En la tabla 3 se muestra el peso molecular de globulinas 11S de cuatro cultivares de *Chenopodium quinoa*. En el cultivar Amarillo de Chiara se observó 9 bandas de proteínas con pesos de 11 a 75 kDa. Seguido por el cultivar Rojo de Acocro con 7 bandas de 12 a 68 kDa. El cultivar con menos bandas fue Negro de Acocro con 2 bandas y pesos entre 15 a 66 kDa. La banda con mayor peso molecular se registró en los cultivares Amarillo de Chiara y Negro de Acos Vinchos con 75 kDa. Y con menor peso molecular fue el cultivar Amarillo de Chiara con 11 kDa. De las 12 muestras se logró visualizar el perfil de proteínas de 5 cultivares (ver tabla 3), en el resto de los cultivares no se evidenció bandas en los carriles de electroforesis.

La movilidad a través del gel puede verse afectada por el estado de la proteína como, por ejemplo, fosforilación y presencia de moléculas multiméricas; la migración de las bandas de globulina 7S y 11S dependen principalmente de la fuerza iónica de sus agentes extractores. En el caso de las globulinas se caracterizan por ser del tipo 11S constituidas por una masa molecular de 300-350 kDa conformadas por seis pares de polipéptidos ácidos y básicos estabilizados por una unión disulfuro.¹³

Tabla 3. Estimación de pesos moleculares de globulinas 11S en cuatro cultivares de *Chenopodium quinoa* Willd.

Cultivares	Distritos	Nº bandas	Pesos moleculares estimados (kDa)	Rango (kDa)
Amarillo	Acocro	-	-	-
	Acos Vinchos	-	-	-
	Chiara	9	75, 64, 56, 42, 33, 25, 16, 13, 11	11-75
	$\bar{X} \pm DE$	9 \pm 0		
Blanco	Acocro	0	-	-
	Acos Vinchos	0	-	-
	Chiara	0	-	-
	$\bar{X} \pm DE$	0 \pm 0		
Negro	Acocro	2	66, 15	15-66
	Acos Vinchos	4	75, 66, 29, 24	24-75
	Chiara	-	-	-
	$\bar{X} \pm DE$	3 \pm 1.41		
Rojo	Acocro	7	68, 62, 57, 34, 24, 19, 12	12-68
	Acos Vinchos	-	-	-
	Chiara	4	73, 65, 56, 24	24-73
	$\bar{X} \pm DE$	5.5 \pm 2.12		

Leyenda: \bar{X} : Promedio, DE: Desviación estándar, Rango: Rango de pesos moleculares estimados.

En la tabla 4 se muestra el peso molecular de prolaminas de cuatro cultivares de *Chenopodium quinoa* Willd. En los cultivares Amarillo de Chiara, Blanco y Rojo de Acos Vinchos se observó 3 bandas de proteínas con pesos de 11 a 16 kDa, 12 a 15 kDa y 12 a 15 kDa respectivamente. Los cultivares que mostraron una banda fueron Amarillo de Acocro (13 kDa), Blanco de Chiara (12 kDa), Negro de Acocro (13 kDa), Negro de Acos Vinchos (14 kDa) y Rojo de Acocro (13kDa). La banda con mayor peso se registró en el cultivar Amarillo de Chiara con 16 kDa. Y con el menor peso se observó en los cultivares Amarillo de Acos Vinchos y Chiara con 11 kDa. En el cultivar Blanco de Acocro no se registró evidencia de bandas en el carril de electroforesis.

Tabla 4. Estimación de pesos moleculares de prolaminas en cuatro cultivares comerciales de *Chenopodium quinoa* Willd.

Cultivares	Distritos	Número de bandas	Pesos moleculares estimados (kDa)	Rango (kDa)
Amarillo	Acocro	1	13	13
	Acos Vinchos	2	13, 11	11-13
	Chiara	3	16, 13, 11	11-16
	$\bar{X} \pm DE$	2±1		
Blanco	Acocro	-	-	-
	Acos Vinchos	3	15, 13, 12	12-15
	Chiara	1	12	12
	$\bar{X} \pm DE$	2±1.41		
Negro	Acocro	1	13	13
	Acos Vinchos	1	14	14
	Chiara	2	13, 12	12-13
	$\bar{X} \pm DE$	1.33±0.58		
Rojo	Acocro	1	13	13
	Acos Vinchos	3	15, 13, 12	12-15
	Chiara	2	13, 12	12-13
	$\bar{X} \pm DE$	2±1		

Leyenda: \bar{X} : Promedio, DE: Desviación estándar, Rango: Rango de pesos moleculares estimados.

En la tabla 5 se presentan los pesos moleculares de glutelinas de cuatro cultivares de *Chenopodium quinoa* Willd. En el cultivar Blanco de Acocro se observó 7 bandas de proteínas con peso molecular de 13 a 54 kDa. Seguido por el cultivar Amarillo de Chiara con 5 bandas de proteínas de 14 a 31 kDa. El cultivar que mostró una banda fue el Amarillo de Acocro (26 kDa). La banda de proteína con mayor peso molecular se registró en el cultivar Amarillo de Acos Vinchos con 61 kDa. Y la banda con el menor peso se observó en el cultivar Blanco de Acocro con 13 kDa. Se logró evidenciar bandas de proteínas en 5 cultivares (ver tabla 5), en el resto de los cultivares no se logró registrar bandas de la fracción de glutelinas.

Tabla 5. Estimación de pesos moleculares de glutelinas en cuatro cultivares comerciales de *Chenopodium quinoa* Willd.

Cultivares	Distritos	Número de bandas	Pesos moleculares estimados (kDa)	Rango (kDa)
Amarillo	Acocro	1	26	26
	Acos Vinchos	4	61, 57, 30, 25	25-61
	Chiara	5	31, 25, 18, 15, 14	14-31
	$\bar{X} \pm DE$	3.33±2.08		
Blanco	Acocro	7	54, 49, 24, 18, 15, 14, 13	13-54
	Acos Vinchos	3	58, 28, 25	25-58
	Chiara	-	-	-
	$\bar{X} \pm DE$	5±2.83		
Negro	Acocro	0	-	-
	Acos Vinchos	0	-	-
	Chiara	0	-	-
	$\bar{X} \pm DE$	0±0		
Rojo	Acocro	0	-	-
	Acos Vinchos	0	-	-
	Chiara	0	-	-
	$\bar{X} \pm DE$	0±0		

Leyenda: \bar{X} : Promedio, DE: Desviación estándar, Rango: Rango de pesos moleculares estimados.

Concentración de fracciones proteicas

Del análisis de la figura 2, se desprende que el contenido de proteínas en cada fracción extraída de los cuatro cultivares de *Chenopodium quinoa* procedentes de los distritos de Acocro, Acos Vinchos y Chiara, corresponde a las albúminas con rangos de 6,56 a 19,3 (mayor el cultivar negro de Chiara); las que predominaron fueron las globulinas 7S con un valor de 25,15 mg/mL del cultivar Rojo de Acocro; en tanto que las globulinas 11S alcanzaron valores de 19,46 mg/dL del cultivar Rojo de Acos Vinchos; las de menor porcentaje fueron las prolaminas con valores de 2,21 a 7,57 mg/mL; respecto a las glutelinas osciló entre 7,86 mg/dL a 16,5 mg/mL. Lo que significa que existe variabilidad en los cultivares y su procedencia⁶.

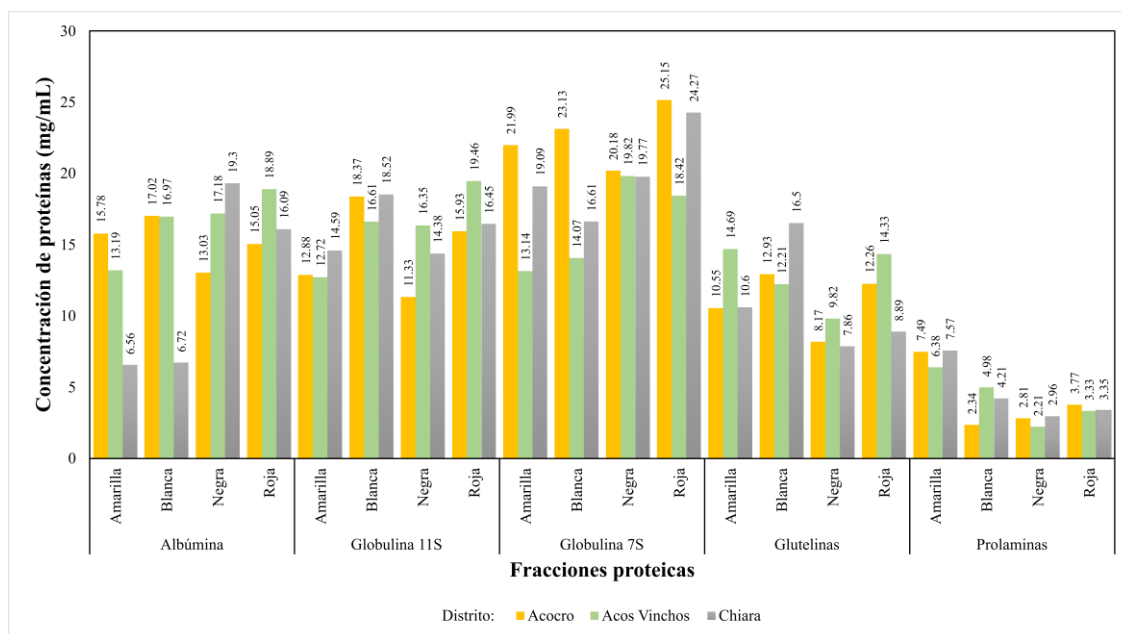


Figura 2. Concentración de proteínas (mg/mL) de 5 fracciones proteicas en cuatro cultivares de *Chenopodium quinoa* Willd de tres distritos.

Con el método de Osborne⁴, se obtuvo un alto rendimiento para las albúminas (41-50 %), globulinas (7-11 %), prolaminas (4-6 %) y glutelinas (14-16 %) de cuatro cultivares de quinua. Respecto al porcentaje de prolaminas y glutelinas, existe cierta discrepancia con autores que refieren que estas fracciones están ausentes¹⁵; dado que, de acuerdo a los resultados del trabajo, si se reporta su presencia, aunque en mínima proporción. Además, Mu et al.¹² reporta 35 %, 37 %, 9 % y 15 % de albúminas, globulinas, prolaminas y glutelinas respectivamente en la semilla de quinua, contradiciendo a Burrieza et al.¹⁵, quien tomó como muestra de evaluación una sola variedad de 4 países (Ecuador, Perú, Bolivia y Chile), siendo una muestra no representativa. Sólo en el Perú existe más de 3 mil ecotipos, 20 variedades comerciales reconocidos por el MINAGRI y la FAO² lo que afianza el presente trabajo de investigación y sus respectivos reportes.

CONCLUSIONES

Las fracciones proteicas de cuatro cultivares comerciales de *Chenopodium quinoa* de tres zonas en estudio muestran variabilidad en el peso molecular predominando las albúminas, globulinas 7S y 11S, poca presencia de prolaminas y glutelinas. El contenido de proteínas reveló mayor presencia de globulinas 7S con 25,15 mg/mL del cultivar Rojo de Acocro; las globulinas 11S con 19,46 mg/dL del cultivar Rojo de Acos Vinchos; las albúminas con rangos de 6,56 a 19,3 mg/dL (mayor en el cultivar Negro de Chiara); las fracciones de menor porcentaje fueron las prolaminas con 2,21 a 7,57 mg/mL; las glutelinas con 7,86 mg/dL a 16,5 mg/mL. Existe variabilidad de las características moleculares de las fracciones de proteínas de los 12 cultivares evaluados, cada uno tiene su propio perfil electroforético, por influencia del tipo de cultivar, zona de muestreo, tipo de suelo, entre otros factores.

AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen al Vicerrectorado de Investigación de la Universidad Nacional de San Cristóbal de Huamanga (UNSCH), quienes hicieron posible el financiamiento de esta investigación a través del IV Concurso de Proyectos CTI financiados con recursos de FOCAM, aprobado con RCU N°173-2017-UNSCH-CU. Además, se agradece de manera especial a la Dra. Inés Arnao Salas de la UNMSM, por las capacitaciones brindadas, así mismo a la Ing. Ana María Altamirano Pérez del INIA-Ayacucho, que apoyó en la toma de muestras de las diversas localidades.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Amit S., Irfan AM., Gaurav S., Nalini T., & Sarmad M. A review on medicinal and pharmaceutical importance of quinoa (*Chenopodium quinoa*). *Research journal of pharmacy and technology*. **2021**; 14(3), 1779–1784. <https://doi.org/10.5958/0974-360X.2021.00316.4>
2. FAO. *Dietary protein quality evaluation in human Nutrition*. Report of an FAO Expert Consultation. Roma. 2013. Disponible en: <http://www.fao.org/quinoa-2013/es/>. <http://www.fao.org/quinoa-2013/what-is-quinoa/nutritional-value/es/>
3. Pathan S., Ndunguru G., & Ayele A. G. Comparison of the Nutritional Composition of Quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) Inflorescences, Green Leaves, and Grains. *Crops*. **2024**; 4(1), Article 1. <https://doi.org/10.3390/crops4010006>
4. Osborne TB. The Vegetable Proteins. *Nature*. 1924; 114(2875), 822–822. <https://doi.org/10.1038/114822c0>
5. Barba de la Rosa A., Gueguen J., Paredes O., Viroben G. Fractionation procedures, electrophoretic characterization and amino acid composition of amaranth seed protein. *J Agric Food Chem*. **1992**; 40: 931-936. <https://doi.org/10.1021/jf00018a0026>.
6. Kumari B., Chrungoo NK. Gene characterization of *Chenopodium quinoa* Willd., and *Chenopodium album* L. accessions: unmasking genetic diversity. *3 Biotech*. **2025**; 15(1): 9. Doi: 10.1007/s13205-024-04173-6.

7. Jaikishun S., Li W., Yang Z., & Song, S. Quinoa: In Perspective of Global Challenges. *Agronomy*. **2019**; 9(4), Art. 4. <https://doi.org/10.3390/agronomy9040176>
8. Laemmli U. K. Cleavage of Structural Proteins during the Assembly of the Head of Bacteriophage T4. *Nature*. **1970**; 227: 680-685. Art. 5259. <https://doi.org/10.1038/227680a0>
9. Moscoso-Mujica G., Zavaleta A., Mujica Á., Santos M., & Calixto R. Fraccionamiento y caracterización electroforética de las proteínas de la semilla de kañihua (*Chenopodium pallidicaule* Aellen). *Rev chilena de nutrición*. **2017**; 44(2), 144–152. <https://doi.org/10.4067/S0717-75182017000200005>
10. Bradford M. A rapid and sensitive method for the quantization of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding. *Anal Biochem*, **1976**; 72: 248-254. [http://DOI: 10.1016/0003-2697\(76\)90527-3](http://DOI: 10.1016/0003-2697(76)90527-3)
11. Abdullah N., Fang J., Liu X., Javed H. U, Cai J., Zhou Q., *et al.* Recent advances in self-assembly behaviors of prolamins and their applications. **2024**; 64(4):1015-1042. <https://doi.org/10.1080/10408398.2022.2113031>
12. Mu H., Xue S., Sun Q., Shi J., Zhang D., Wang D., & Wei J. Research Progress of Quinoa Seeds (*Chenopodium quinoa* Willd.): Nutritional Components, Technological Treatment, and Application. *Foods*. **2023**; 12(10), Article 10. <https://doi.org/10.3390/foods12102087>
13. Vilcacundo R., y Hernández-Ledesma B. Nutritional and biological value of quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.). *Food Microbiology-Funct. Foods and Nutrition*. 2017; 14, 1-6. <https://doi.org/10.1016/j.cofs.2016.11.007>
14. Xing J., Li Z., Zhang W., & Wang P. The Composition, Structure, and Functionalities of Prolamins from Highland Barley. *Molecules*. **2023**; 28(14), Article 14. <https://doi.org/10.3390/molecules28145334>
15. Burrieza HP., Rizzo AJ., & Pérez OE. Quinoa does not contain prolamins. Comments on “Quinoa protein: Composition, structure and functional properties”, Dakhili et al. (2019). *Food Chemistry*. **2020**; 325, 126934. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.126934>

CARACTERIZACIÓN DE UNA PELÍCULA DE QUITOSANO CONTENIENDO FTALOCIANINA DE ALUMINIO TETRASULFONADA CLORADA (ALPCS₄Cl) Y SU INTERACCIÓN CON LA PIEL

Mitzy Cerna Alzamora^a, Nancy Rojas Morán^b, Julio Santiago Contreras^{a*}

RESUMEN

La terapia fotodinámica es un tratamiento utilizado para destruir células no deseadas (cáncer, psoriasis, acné, lunares, etc.). Consiste en generar oxígeno singlete en las zonas afectadas, conjugando la acción de un fotosensibilizador, luz y oxígeno molecular, para provocar la muerte celular. En este trabajo se inmoviliza un fotosensibilizador, el AlPcS₄Cl, en una película de quitosano y se trata de identificar si se transfiere a la piel cuando se pone en contacto con ella. La eficiencia del fotosensibilizador es estudiada indirectamente, viendo su efecto frente al ácido úsnico. La película quitosano-AlPcS₄Cl es caracterizada por espectroscopia UV-Visible y fluorescencia. La potencial acumulación del fotosensibilizador en la piel se estudió por MALDI-TOF-MS sobre biopsias de piel. Se observó que el AlPcS₄Cl sí provoca cambios estructurales en el ácido úsnico. No se detectaron trazas de fotosensibilizador en la piel de ratón cuando esta estuvo en contacto con películas de quitosano-AlPcS₄Cl, pero sí cuando se inoculó directamente el fotosensibilizador en la piel de ratón.

Palabras clave: AlPcS₄Cl, Encapsulamiento de fotosensibilizador, MALDI-TOF-MS, Espectroscopia de fluorescencia.

CHARACTERIZATION OF A CHITOSAN FILM CONTAINING ALUMINUM PHTHALOCYANINE TETRASULFONATE CHLORIDE (ALS₄PC-CL) AND ITS INTERACTION WITH THE SKIN

ABSTRACT

Photodynamic therapy is a treatment used to destroy unwanted cells (cancer, psoriasis, acne, moles, etc.). It involves generating singlet oxygen in the affected areas, combining the action of a photosensitizer, light, and molecular oxygen, to cause cell death. In this study, a photosensitizer, AlPcS₄Cl, is immobilized in a chitosan film and an attempt is made to determine whether it transfers to the skin upon contact. The efficiency of the photosensitizer is studied by observing its effect on usnic acid. The chitosan-AlPcS₄Cl film was characterized by UV-visible and fluorescence spectroscopic analyses. The potential accumulation of the photosensitizer in skin was evaluated using MALDI-TOF-

^a Facultad de Química e Ing. Química, Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Química Orgánica, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima-Perú. *jsantiagoc@unmsm.edu.pe

^b Facultad de Medicina Humana, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima-Perú.

MS analysis of skin biopsies. It was observed that AlPcS₄Cl does cause structural changes in usnic acid. No traces of photosensitizer were detected on mouse skin when it was in contact with chitosan-AlPcS₄Cl films, but they were detected when the photosensitizer was directly inoculated into the mouse skin.

Keywords: AlPcS₄Cl, Photosensitizer encapsulation, MALDI-TOF-MS, Fluorescence spectroscopy.

INTRODUCCIÓN

La terapia fotodinámica (TFD) es una modalidad de tratamiento que ha sido utilizada en el tratamiento exitoso de una serie de enfermedades y trastornos, incluidas la degeneración macular relacionada con la edad, la psoriasis y ciertos cánceres¹. El proceso fotodinámico combina tres componentes (un fotosensibilizador (FS), luz y oxígeno molecular) para eliminar patógenos, células o tejidos. Los tres componentes no son tóxicos cuando actúan por separado². Cuando el fotosensibilizador es irradiado con luz de longitud de onda apropiada, absorbe energía y la transfiere al oxígeno molecular, convirtiéndola en oxígeno singlete, una especie muy reactiva. Esta última especie es la responsable de provocar una serie de reacciones sobre biomoléculas importantes, provocando muerte celular o del microorganismo en donde se está provocando el proceso fotodinámico¹. Este proceso fue aplicado inicialmente en la FTD del cáncer a la piel, pero en la actualidad se aplica en el tratamiento de diversas enfermedades o desórdenes de la piel. La TFD es doblemente selectiva, ya que el FS se acumula selectivamente en las células cancerosas y, además, el proceso se inicia solamente con la iluminación de la zona afectada^{2,3}. En el caso de tratamiento de desórdenes de la piel (psoriasis, acné, queratosis actínica, leishmania cutánea, etc.) se utiliza el FS incorporado en cremas, las que se aplican tópicamente. El FS es absorbido por la piel y, al ser irradiado con luz visible, se inicia el proceso fotodinámico y las células superficiales de la piel son eliminadas^{4,5}.

El AlPcS₄Cl es un fotosensibilizador hidrofílico constituido por un anillo de ftalocianina rodeado de cuatro grupos sulfónicos, con un átomo de aluminio en la cavidad central, unido a un átomo de cloro, Figura 1. Este fotosensibilizador ha sido muy estudiado por su alta afinidad por ciertos tipos de cáncer (cáncer de vesícula) y por su rápida eliminación del organismo. El AlPcS₄Cl ha sido ensayado para controlar amastigotes de *Leishmania (V.) peruviana*, lográndose una inhibición del 72%⁶.

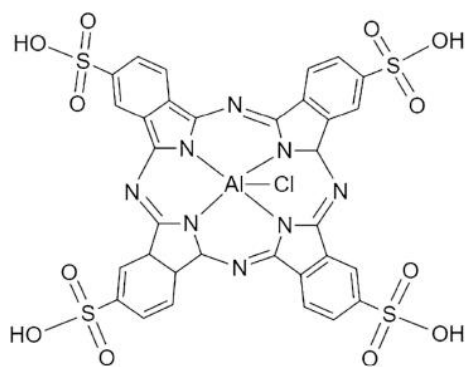


Figura 1. Estructura química del AlPcS₄Cl

En general, la investigación actual sobre la TFD se basa en cuatro aspectos fundamentales:

- a) *Tipo de fotosensibilizador*: Los FS utilizados en la TFD son generalmente derivados de porfirina y ftalocianina, y pueden ser hidrofílicos o lipofílicos⁷.
- b) *Localización intracelular*: El daño celular provocado por el FS, y por ende el tipo de muerte celular, depende de la zona en la célula donde se acumula el fotosensibilizador. El grado de lipofílicidad de los fotosensibilizadores determina su localización y el tipo de daño celular. En general, un fotosensibilizador lipofílico se acumula en la membrana de la célula y sus organelas⁷. De otro lado, los fotosensibilizadores hidrofílicos ingresan a la célula por pinocitosis y son localizados principalmente en lisosomas y endosomas⁸. También se utiliza el ácido aminolevulínico (ALA), un precursor para la biosíntesis de porfirina en el organismo⁹. Ya existen tres generaciones de fotosensibilizadores y algunos de ellos ya se encuentran autorizados por la FDA para su comercialización¹. El FS ideal debe tener una gran afinidad por las células cancerosas (o las que se quieran eliminar), debe metabolizarse rápidamente de las células normales, poseer una fuerte absorción y un alto rendimiento cuántico para generar oxígeno singlete^{1,2}. Por ejemplo, los FS lipofílicos se acumulan en la membrana celular, provocando la desintegración de la membrana celular¹. Un FS a base de tetrafenilporfirina rodeado de cuatro cadenas largas de doce átomos de carbono, lo que le confiere una alta lipofílicidad, se acumula en la membrana celular (modificando la permeabilidad de los canales iónicos) y en la cromatina^{10,11}.
- c) *Nuevos vehículos portadores del fotosensibilizador*: Se han desarrollado diferentes estrategias para mejorar la internalización del FS al interior de la célula que se quiere eliminar. Por ejemplo, los FS hidrofílicos, como el AlPcS₄Cl, se pueden conjugar con péptidos, con liposomas y con nanopartículas inorgánicas para mejorar su penetrabilidad en las células¹². Para aplicaciones no cancerosas, los FS se aplican en forma de cremas¹³. También se ha intentado inmovilizar fotosensibilizadores (ZnPcS₄) en membranas de quitosano y se demostró que el fotosensibilizador mantenía sus propiedades de generar oxígeno singlete^{14,15}.
- d) *Nuevas fuentes de luz y técnicas de monitoreo*: Al inicio de la TFD, la fuente de luz fue el láser, pero los FS también pueden ser activados con luz visible proveniente de LEDs con diferentes longitudes de onda^{6,16}. De otro lado, las técnicas de monitoreo de la TFD aprovechan la fluorescencia de los FS que han sido absorbidos en los tejidos¹⁷. Recientemente se ha combinado la Tomografía de Emisión de Positrones (PET) para visualizar la acción del fotosensibilizador AlPcS₄Cl¹⁸.

Cuando se aplica la TFD *in vivo*, generalmente se da un tiempo de 24 h para que el fotosensibilizador se distribuya en el organismo, y luego se aplica la fuente de luz en la zona donde se quiere generar el oxígeno singlete¹. En este artículo se utilizó el AlPcS₄Cl en solución y dentro de una película de quitosano, y se puso en contacto con piel de ratón, para luego tratar de identificar la presencia del fotosensibilizador y su tiempo de permanencia en la piel. Para ello se aplica la técnica de MALDI-MS sobre una biopsia de piel. Previamente, se estudió la actividad del fotosensibilizador sobre una solución de ácido úsnico, una molécula fotoprotectora bastante estable.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales

El fotosensibilizador AlPcS₄Cl (Peso molecular 895,25 g/mol) se obtuvo de Frontier Scientific (USA). El quitosano, de viscosidad 400 mPa.s., ácido acético glacial, etanol y ácido úsnico provinieron de Merck.

Estudio de la interacción del ácido úsnico con AlPcS₄Cl

Se preparó una solución del fotosensibilizador AlPcS₄Cl $4,7 \times 10^{-4}$ M (0,0042 g de AlPcS₄Cl en 10 mL de agua destilada). Se tomó 5,4 mL del fotosensibilizador y se enrasó en una fiola de 25 mL con una solución de 0,0025 g de ácido úsnico en etanol. Se obtuvo una solución con 100 ppm de ácido úsnico y AlPcS₄Cl $1,02 \times 10^{-4}$ M (Solución 1).

Se tomó 2,5 mL de la solución 1 y se enrasó con etanol 78% en una fiola de 25 mL, obteniéndose una solución de ácido úsnico 10 ppm y AlPcS₄Cl $1,02 \times 10^{-5}$ M (Solución 2).

Se colocaron 5 mL de la solución 2 en 4 diferentes viales, los cuales fueron llevados a la cámara para ser irradiados con luz roja LED ($\lambda=670$ nm) por diferentes tiempos (20, 22, 24 y 48 h, respectivamente). Los cambios fueron monitoreados por espectroscopía UV-visible.

Preparación de películas de Quitosano-AlPcS₄Cl a diferentes concentraciones

Se preparó una solución del fotosensibilizador AlPcS₄Cl $5,0 \times 10^{-4}$ M (0,0045 g AlPcS₄Cl/10 mL de agua destilada), a partir de la cual se preparó una solución de concentración $5,0 \times 10^{-5}$ M. A partir de esta nueva solución se realizaron diluciones de 1,0; 2,0; 3,0 y $4,0 \times 10^{-5}$ M.

De otro lado, se preparó una solución de quitosano al 1% en CH₃COOH al 1%. Finalmente, se prepararon mezclas de solución de quitosano y del fotosensibilizador a diferentes concentraciones (2:1, 20 mL), respectivamente, y se trasvasaron a placas Petri, y se secaron en estufa a 40 °C por 24 h.

Caracterización de las películas de quitosano-AlPcS₄Cl

Las películas obtenidas fueron caracterizadas por espectroscopía UV-visible (Thermo Scientific, Helios γ , simple haz, precisión 1 nm, barrido de 200 a 800 nm) y fluorescencia (Exemplar BWTek, Delaware, US, con una fuente de excitación de 405 nm, con una integración de 50 ms).

Interacción de películas de quitosano-AlPcS₄Cl con piel de ratón

Películas de Quitosano-AlPcS₄Cl (la concentración del AlPcS₄Cl utilizada fue $4,0 \times 10^{-5}$ M), de dimensiones 1 x 1 cm, se pusieron en contacto con el lomo rasurado de un ratón. Luego de 24 h se sacrificó al ratón, se tomó una biopsia de la zona de contacto, se colocó en formol para su preservación y se procedió a realizar la determinación de la presencia de AlPcS₄Cl mediante el MALDI-TOF-MS (Thermo Q Exactive HF).

Obtención de pieles de ratón inyectadas con AlPcS₄Cl

Se preparó una solución del fotosensibilizador AlPcS₄Cl $4,7 \times 10^{-4}$ M (0,0042 g AlPcS₄Cl/10 mL de agua destilada). Se inyectó 0,075 mL del fotosensibilizador por inyección subcutánea al ratón de aprox. 30g, según el siguiente cálculo:

$$V_{\text{inyect.}}(\text{mL}) = (1 \text{ mg FS/kg}) \times (1 \text{ mL}/0.42 \text{ mg FS}) \times (W_{\text{ratón}}(\text{kg}))$$

Donde: FS se refiere al fotosensibilizador AlPcS₄Cl.

Luego de aproximadamente 10 min, se procedió a sacrificar al ratón y realizar el corte de la piel donde se realizó la inyección. Finalmente, las muestras de pieles se colocaron en formol para su preservación y se procedió a realizar la determinación de la presencia de AlPcS₄Cl mediante el MALDI-MS (Thermo Q Exactive HF).

Análisis de las biopsias por MALDI-MS

Para la lectura en el equipo se utilizó la matriz α -Cyano-4-hydroxycinnamic acid (α -CHCA) disuelta en acetonitrilo/ácido trifluoroacético 0,1% - MeOH (1:1) con concentración de 20 mg/mL, la cual fue aplicada mediante spray sobre la muestra y fue leída con polaridad positiva en el rango de 200 - 2000 m/z con aceleración de voltaje de 3,0 kV y resolución de 30 000. Nivel RF de lente S: 70. Temperatura del capilar: 300 °C¹⁹.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Estudio de la interacción del ácido úsnico con AlPcS₄Cl

La Figura 2 muestra la evolución de los espectros UV-Visible de una solución de ácido úsnico 10 ppm y AlPcS₄Cl $1,02 \times 10^{-5}$ M, colocados en una cámara e irradiados con luz roja LED ($\lambda=670$ nm) por diferentes tiempos (20, 22, 24 y 48 h). Al tiempo $t=0$, se observan las bandas de absorción del FS a 675 nm, 608 nm y 350 nm²⁰, y las bandas de absorción del ácido úsnico a 234 y 282 nm¹⁷. Se seleccionó utilizar una luz LED roja, de 670 nm, para poder excitar la banda más intensa del FS, y así generar oxígeno singlete⁶.

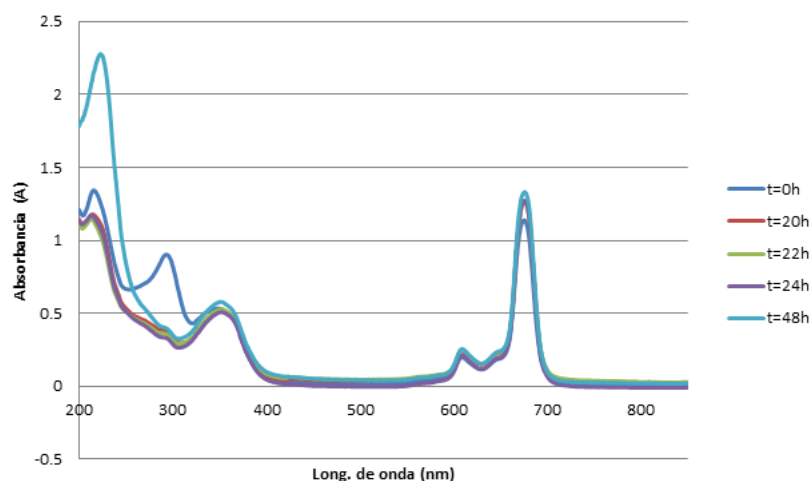


Figura 2. Espectros de absorción de solución de ácido úsnico 10 ppm/AlPcS₄Cl $1,0 \times 10^{-5}$ M. Se observa la desaparición de la banda a 282 nm del ácido úsnico.

Con el tiempo de irradiación se observa que la banda del ácido úsnico a 282 nm desaparece. A 20 h de irradiación ya no se observa dicha banda. En cambio, la otra banda del ácido úsnico, a 232 nm, prácticamente no cambió de intensidad. La curva obtenida a 48 h está amplificada debido a una disminución del volumen (incremento de concentración), sin embargo, permite ver mejor la desaparición de la banda a 282 nm. Hay que remarcar que de las dos bandas del ácido úsnico, se ha reportado que la posición de la banda a 232 nm depende del solvente utilizado²¹.

Se ha reportado que el ácido úsnico no genera oxígeno singlete ni tampoco actúa como atenuador, es decir, que tampoco reacciona con el oxígeno singlete²². Sin embargo, los espectros UV muestran que el ácido úsnico sufre variaciones estructurales en presencia del AlPcS₄Cl, en las condiciones del experimento, en función del tiempo. Se sabe que el oxígeno singlete reacciona principalmente con los dobles enlaces a través de reacciones de adición electrofílica o reacciones de tipo ene. Según la estructura del ácido úsnico (Figura 3), lo más probable es que reacciones con los dobles enlaces de las posiciones 2 o 4, ya que este anillo no es aromático²³.

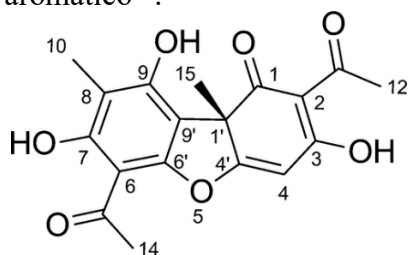


Figura 3. Estructura química del ácido úsnico

Caracterización de películas de Quitosano-AlPcS₄Cl

Luego de la evaporación del solvente, de las mezclas de soluciones de quitosano y FS descritas en la parte experimental, quedaron películas en las placas Petri. El color turquesa de las mismas se muestra cada vez más intenso en función del incremento de la concentración utilizada del FS. Se cortaron láminas rectangulares (1 x 4 cm) (Figura 4) y fueron adaptadas para ser medidas directamente en los espectrofotómetros UV-Visible y de fluorescencia.

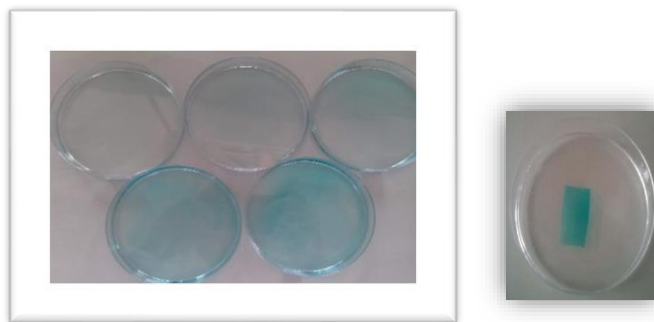


Figura 4. Películas de quitosano-AlPcS₄Cl a diferentes concentraciones. El color se incrementa con la concentración del FS.

En la Figura 5, se observa el incremento de la intensidad de banda del fotosensibilizador en con la concentración del mismo, utilizado para la preparación de las películas. La otra banda, a 350 nm, corresponde al quitosano. A pesar de que la medición de la absorbancia fue en estado sólido, las bandas del AlPcS₄Cl aparecen en las mismas longitudes de onda

que cuando se mide en solución acuosa. La banda de absorción más intensa del AlPcS₄Cl aparece a 675 nm²⁴.

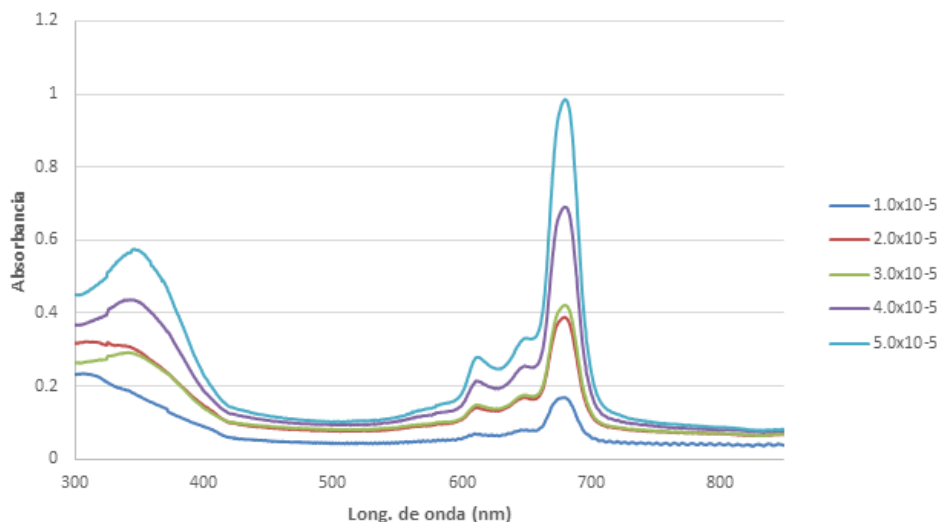


Figura 5. Espectros de absorción de películas de Quitosano-AlPcS₄Cl a diferentes concentraciones.

Los espectros de fluorescencia de las películas de quitosano-AlPcS₄Cl se muestran en la Figura 6. Se observa el característico desplazamiento Stokes, diferencia entre el λ_{max} en el espectro de absorción (675 nm) y el de la fluorescencia (682 nm). El λ_{max} de fluorescencia se incrementa con la concentración del FS, según lo observado en la literatura²⁴. En este trabajo, a pesar de que se midió al estado sólido, el λ_{max} de fluorescencia siguió la misma tendencia, varía desde 682 nm (1×10^{-5} M) hasta 686 nm (5×10^{-5} M).

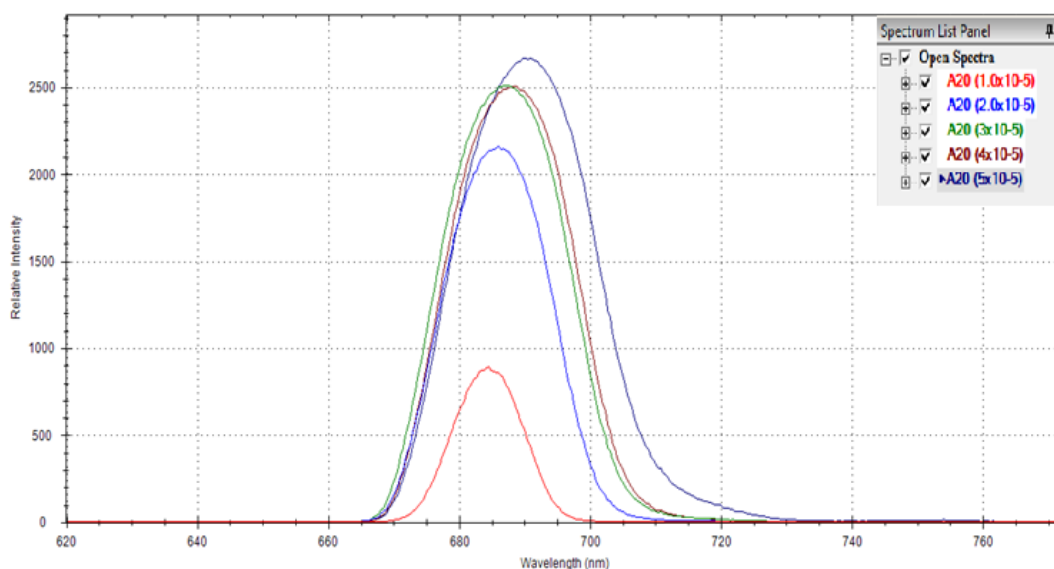


Figura 6. Espectros de emisión de películas de quitosano-AlPcS₄Cl a diferentes concentraciones.

Detección de AlPcS₄Cl en piel de ratón

El análisis por MALDI-MS de biopsias de piel de ratón, que estuvieron en contacto con películas de quitosano-AlPcS₄Cl, no detectó ninguna evidencia de presencia del FS.

Aparentemente, no hubo ninguna transferencia del fotosensibilizador a la piel por simple contacto entre ellos. En cambio, cuando se inyectó directamente una solución del FS, se llegó a detectar la señal del FS, pero se detectó solamente a partir de $4,7 \times 10^{-4}$ M. Se podría pensar que el AlPcS₄Cl podría haber salido de las biopsias cuando se dejaron en contacto con formol, pero estas soluciones se mantuvieron incoloras durante todo el tiempo que estuvieron en contacto con las biopsias.

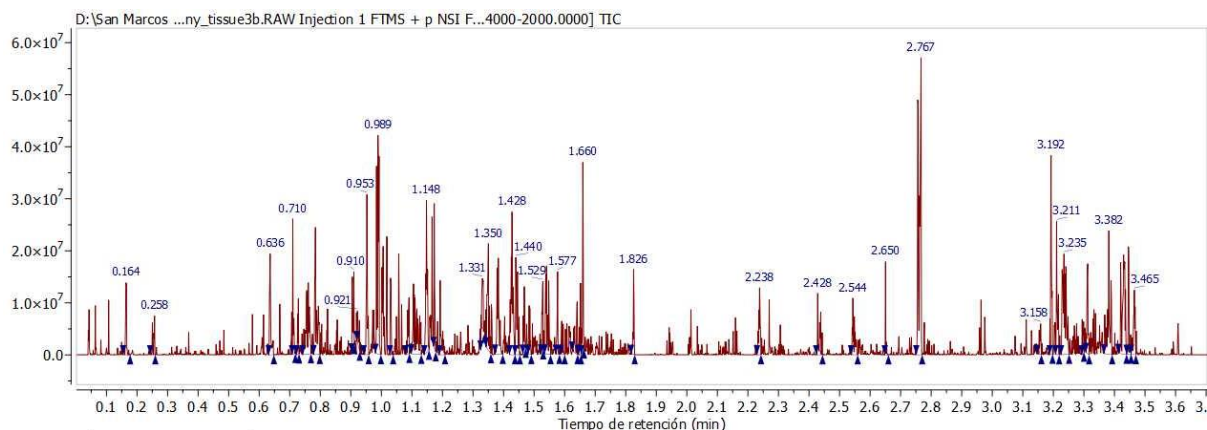


Figura 7. Cromatograma obtenido por MALDI-TOF de la biopsia de piel de ratón.

La Figura 7 muestra el cromatograma obtenido por MALDI-TOF. Se observa un gran número de picos debido al gran número de biomoléculas presentes en la piel analizada. La señal del FS fue encontrada en la fracción a un tiempo de retención de 2,77 minutos. La Figura 8 muestra el grupo de señales característico del MALDI-MS. Se observa la señal del peso molecular del fotosensibilizador a 895,714 (Peso molecular del FS = 895,25 g/mol). Esta señal se obtuvo cuando se inoculó una solución de $4,7 \times 10^{-4}$ M de AlPcS₄Cl. Desafortunadamente, esta concentración ya es considerada tóxica. En el caso de soluciones más diluidas del fotosensibilizador, cabe la posibilidad de que el tiempo de espera de 10 minutos, para la obtención de las biopsias, haya sido suficiente para que el AlPcS₄Cl se haya distribuido por el organismo del ratón, de tal manera que la concentración remanente del mismo sea suficientemente diluida para no ser detectado por MALDI-MS.

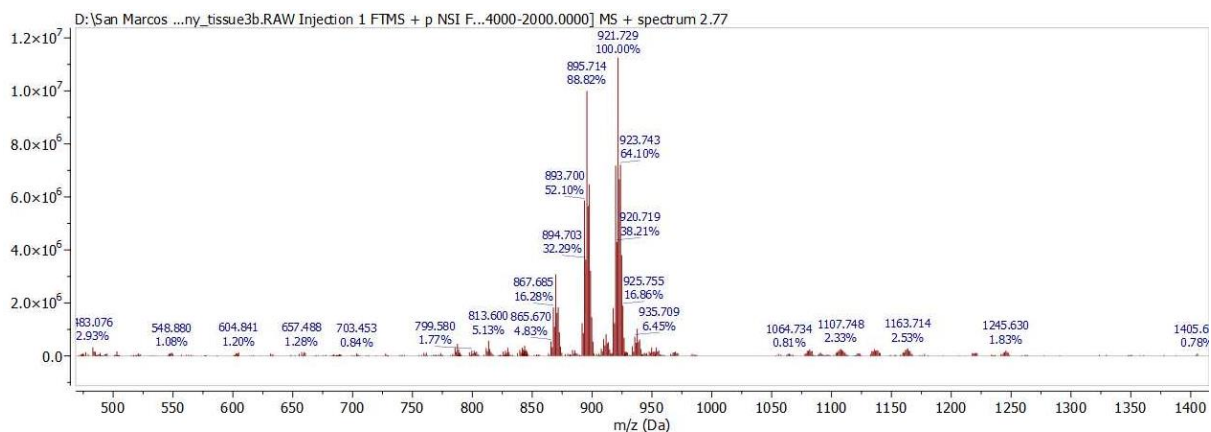


Figura 8. Espectro MALDI-MS de la fracción presente a 2,77 minutos. Se identifica la señal del fotosensibilizador a 895,714.

CONCLUSIONES

Se obtuvo evidencia por espectroscopía UV de que el fotosensibilizador AlPcS₄Cl es capaz de modificar estructuralmente al ácido úsnico. Las espectroscopías UV-Visible y de fluorescencia son apropiadas para caracterizar al fotosensibilizador AlPcS₄Cl en el interior de películas de quitosano. Se observaron las mismas señales a las mismas longitudes de onda que en solución.

La técnica MALDI-TOF-MS es apropiada para detectar moléculas presentes en la piel, lo que abre diferentes posibilidades de estudiar la permanencia o la cinética de degradación de diferentes fármacos. En este estudio no se detectó ninguna traza del FS cuando películas de quitosano-AlPcS₄Cl estuvieron en contacto con la piel, pero sí cuando se inoculó directamente el FS. El AlPcS₄Cl fue detectado a partir de una concentración de $4,7 \times 10^{-4}$ M.

AGRADECIMIENTO

A los Drs. Alfredo Ibáñez y Fanny Casado, del Instituto de Ciencias Ómicas y Biotecnología Aplicada, ICOBA-PUCP, por la realización de los análisis por MALDI-TOF.

Esta investigación fue financiada por la Universidad Nacional Mayor de San Marcos, RR N° 03202-R-18, Proyecto C18070391.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Correia, J.H.; Rodrigues, J.A.; Pimenta, S.; Dong, T.; Yang, Z. Photodynamic Therapy Review: Principles, Photosensitizers, Applications, and Future Directions. *Pharmaceutics* 2021, 13, 1332. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics13091332>
2. Bonnett R. Photosensitizers of the porphyrin and phthalocyanine series for photodynamic therapy, *Chem. Soc. Rev.* 1995; 24, 19–33.
3. Whitacre C, Feyes D, Satoh T, Grossmann J, Mulvihill J, Mukhtar H, Oleinick N. Photodynamic therapy with the phthalocyanine photosensitizer PcS₄ of SW480 human colon cancer xenografts in athymic mice, *Clin. Cancer Res.* 2000; 6, 2021–2027.
4. Gilaberte Y, Serra C, de las Heras M, Ruiz R, Fernández M, Benvenuto C, González S, Guillén C. Terapia fotodinámica en dermatología, *Actas Dermosifiliogr.* 2006; 97(2): 83-102.
5. Wan M, Lin J. Current evidence and applications of photodynamic therapy in dermatology, *Clinical, Cosmetic and Investigational Dermatology* 2014; 7, 145–163.
6. Izarra-Rojas KV, Rojas-Palomino N, Gonzales-Medrano JL, Minaya-Gómez G, Berrocal-Huallpa A, Santiago-Contreras J, León J. In vitro inhibitory effect of aluminum phthalocyanine tetrasulfonate chloride against *Leishmania (Viannia) peruviana* and *Leishmania (Viannia) braziliensis*. *Rev. Peru. Med. Exp. Salud Publica.* 2020; 37(3), 462-70. Malacarne, M.C., Banfi, S., Rugiero, M. et al. Drug delivery systems for the photodynamic application of two photosensitizers belonging to the porphyrin family. *Photochem Photobiol Sci* 20, 1011–1025 (2021).

7. Kanai M, Obana A, Gohto Y, Nagata S, Miki T, Kaneda K, Nakajima S. Long-term effectiveness of photodynamic therapy by using a hydrophilic photosensitizer ATX-S10(Na) against experimental choroidal neovascularization in rats. *Lasers Surg Med.* 2000;26(1):48-57.
8. Wachowska M, Muchowicz A, Firczuk M, Gabrysiak M, Winiarska M, Wańczyk M, Bojarczuk K, Golab J. Aminolevulinic Acid (ALA) as a Prodrug in Photodynamic Therapy of Cancer. *Molecules.* 2011;16(5):4140–64.
9. Prado Figueroa M, Santiago J. Intracellular localization of a long alkyl chain tetraphenylporphyrin and chloride channel activation in *Psammobatis* extant electrocytes. *Photochem. Photobiol. Sci.* 2004; 3, 33–35.
10. Prado Figueroa M, Santiago J, SEM-EDS probing of morphological and physiological changes produced by a porphyrin photosensitizer in *Psammobatis* extant electrocytes. *Micron*, 2007; 38(6), 668-73.
11. Baek S, Na K. A nano complex of hydrophilic phthalocyanine and polyethylenimine for improved cellular internalization efficiency and phototoxicity, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 2013; 101, 493– 500.
12. Ortiz B, Lui H. Methyl Aminolevulinate-PDT for Actinic Keratoses and Superficial Nonmelanoma Skin Cancers, *Skin Therapy Letter.* 2009; 14(6), 1-3.
13. Gmurek M, Foszpanczyk M, Olak-Kucharczyk M, Gryglik D, Ledakowicz S. Photosensitive chitosan for visible-light water pollutant degradation, *Chemical Engineering Journal*, 2017; 318, 240-246.
14. Bonnett R, Krysteva M, Lalov I, Artarsky S. Water disinfection using photosensitizers immobilized on chitosan, *Water Res.* 2006; 40(6), 1269-1275.
15. Man T. Lasers and light sources for PDT: past, present and future, *Photodiagnosis and Photodynamic Therapy* 2004; 1, 43-48.
16. Juzenas P, Juzeniene A, Kaalhus O, Lani V, Moan J. Noninvasive fluorescence excitation spectroscopy during application of 5-aminolevulinic acid in vivo, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2002; 1, 745-748.
17. Boubacar P, Sarrhini O, Lecomte R, van Lier J, Bentourkia M. A real-time follow-up of photodynamic therapy during PET imaging, *Photodiagnosis and Photodynamic Therapy* 2015; 12, 428-435.
18. Pena-Rodríguez E, García-Berrocoso T, Vázquez Fernández E, Otero-Espinar F, Abian J, Fernández-Campos F. Monitoring dexamethasone skin biodistribution with ex vivo MALDI-TOF mass spectrometry imaging and confocal Raman microscopy, *International Journal of Pharmaceutics*, 2023; 636, 122808.
19. Didamson OC, Chandran R and Abrahamse H. Aluminium phthalocyanine-mediated photodynamic therapy induces ATM-related DNA damage response and apoptosis in human oesophageal cancer cells. *Front. Oncol.* 2024, 14:1338802. doi: 10.3389/fonc.2024.1338802.
20. Roach, J. A. G., Musser, S. M., Morehouse, K., & Woo, J. Y. J. Determination of Usnic Acid in Lichen Toxic to Elk by Liquid Chromatography with Ultraviolet and Tandem Mass Spectrometry Detection. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2006; 54(7), 2484-2490.
21. Boehm F, Clarke K, Edge R, Fernandez E, Navaratnam S, Quilhot W, Rancan F, Truscott T. Lichens - Photophysical studies of potential new sunscreens, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 2009; 95(1), 40-45.

22. Murotomi, K.; Umeno, A.; Shichiri, M.; Tanito, M.; Yoshida, Y. Significance of Singlet Oxygen Molecule in Pathologies. *Int. J. Mol. Sci.* 2023, 24, 2739. <https://doi.org/10.3390/ijms24032739>
23. Beton-Mysur K, Jarota A, Wolszczak M, Brozek-Pluska B. Spectroscopic Insights into the Localization and Photodynamic Efficacy of Aluminum Tetrasulfonated Phthalocyanine for Colorectal Cancer Therapy. *J Phys Chem B.* 2025; 129(33), 8265-8280.

