

REVISTA de la SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ

REVISTA TRIMESTRAL CONTINUA

Volumen 92 N°1

ENERO - MARZO 2026



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 92

ENERO - MARZO 2025

N° 1

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. 92 – N° 1 – 2026)

- Análisis de aguas de uso doméstico en viviendas emergentes de Carabayllo Lima Norte y su implicancia en la salud pública por, Dayana Pineda Arce, Cinthia Vasquez Urbina, Mario Pineda Pérez. Págs. 1 – 8
- Efecto de la funcionalización in situ y ex situ con vanadio – níquel sobre carbones activados derivados de estiércol de alpaca para electrodos de supercapacitores por, Leyser Chapia Calderón, Ofelia Arias Pinedo, Fernando Javier Hurtado Butron, Angélica María Baena Moncada. Págs. 9 - 25
- Síntesis y caracterización de hidrogeles a partir de N,N dimetilacrilamida y telequélidos de 2 - oxazolininas por, Juan Carlos Rueda, Javier Alfredo Cano. Págs. 26 - 38
- Síntesis de Macamidas y su identificación por medio de un equipo de mesa de RMN por, Edward Joel Chocano Coralla, Joshelyn Mariangela Paredes Zavala, Jaime Dante Cardenas García. Págs. 39- 58
- Influencia de la maceración y extracción asistida por ultrasonido en el perfil fitoquímico, caracterización y actividad antioxidante de extractos hidroalcohólicos de las partes aéreas de *encelia canescens* lamarck “girasol silvestre” por, Rocio Garay Muñoz, María Bendeزú Acevedo, Felipe Surco Laos, Derian Gonzales Vargas, Ronaldo Medina Donayre, Shiomara Bendezu Granda, Sofia Pacheco Ninahuanca. Págs. 59 - 70
- 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

ANÁLISIS DE AGUAS DE USO DOMÉSTICO EN VIVIENDAS EMERGENTES DE CARABAYLLO LIMA NORTE Y SU IMPLICANCIA EN LA SALUD PÚBLICA.

Dayana Pineda Arce*, Cinthia Vasquez Urbina*, Mario Pineda Perez*

RESUMEN

El agua es esencial para la vida humana, biológica y socialmente, al constituir gran parte del cuerpo humano y facilitar procesos vitales como la digestión, circulación y excreción, además de ser clave en la agricultura y actividades domésticas como higiene, cocina y saneamiento. En Lima, particularmente en distritos como Carabayllo con alta migración andina y servicios básicos limitados, su calidad varía por factores socioeconómicos y ambientales, regulada por normativas peruanas como el DS N° 031-2010-SA de DIGESA, que establece límites para parámetros físicos, químicos y microbiológicos, alineándose con el derecho humano al agua reconocido por la ONU en 2010, las guías de la OMS y al los Objetivos de Desarrollo sostenible (ODS).

El estudio analizó 20 muestras de agua mediante ensayos físicos (pH, sólidos totales, conductividad, densidad), químicos (calcio/magnesio, nitratos, sulfatos, cloro residual), microbiológicos (coliformes totales/fecales, E. coli) y organolépticos (sabor, color, olor) en laboratorios acreditados como Bless-Perú y la Universidad Científica del Sur.

Todos los parámetros cumplieron los límites máximos permisibles: pH neutro-alkalino (7.74), sólidos totales moderados (686 mg/L), conductividad aceptable (1077 μ S/cm), dureza blanda óptima (103.79 mg/L CaCO_3), nitratos bajos (11.04 mg/L), sulfatos seguros (148.90 mg/L), cloro residual adecuado (0.70 mg/L) y ausencia total de coliformes y E. coli (<1 UFC/100 mL), contrastando con estudios previos en Perú y Ecuador que reportan contaminaciones microbiológicas y riesgos sanitarios como diarreas o gastroenteritis.

Estos hallazgos confirman la aptitud del agua para consumo humano, previniendo enfermedades hídricas en poblaciones vulnerables y apoyando los ODS 3[†] y 6 aunque se recomienda monitoreo continuo, educación comunitaria y mejoras en infraestructura para sostener estos estándares en zonas emergentes de Lima Norte.

Palabras clave: Análisis de agua; Carabayllo; Población vulnerable; Salud pública.

* Facultad de Ciencias de la Salud, Carrera de Farmacia y Bioquímica Universidad Científica del Sur. Antigua Panamericana Sur Km 19 Villa el Salvador - Lima – Perú. 100069583@cientifica.edu.pe

ANALYSIS OF DOMESTIC WATER USE IN EMERGING HOUSING AREAS OF CARABAYLLO, NORTH LIMA, AND ITS IMPLICATIONS FOR PUBLIC HEALTH

ABSTRACT

Water is essential for human life, both biologically and socially, as it constitutes a large part of the human body and facilitates vital processes such as digestion, circulation, and excretion. It is also key for agriculture and domestic activities such as hygiene, cooking, and sanitation. In Lima, particularly in districts like Carabayllo with high Andean migration and limited basic services, water quality varies due to socioeconomic and environmental factors. It is regulated by Peruvian regulations such as DIGESA's Supreme Decree No. 031-2010-SA, which establishes limits for physical, chemical, and microbiological parameters, aligning with the human right to water recognized by the UN in 2010, WHO guidelines, and the Sustainable Development Goals (SDGs).

The study analyzed 20 water samples using physical (pH, total solids, conductivity, density), chemical (calcium/magnesium, nitrates, sulfates, residual chlorine), microbiological (total/fecal coliforms, *E. coli*), and organoleptic (taste, color, odor) tests in accredited laboratories such as Bless-Peru and the Scientific University of the South. All parameters met the maximum permissible limits: neutral-alkaline pH (7.74), moderate total solids (686 mg/L), acceptable conductivity (1077 $\mu\text{S}/\text{cm}$), optimal soft hardness (103.79 mg/L CaCO_3), low nitrates (11.04 mg/L), safe sulfates (148.90 mg/L), adequate residual chlorine (0.70 mg/L), and a total absence of coliforms and *E. coli* (<1 CFU/100 mL). This contrasts with previous studies in Peru and Ecuador that reported microbiological contamination and health risks such as diarrhea or gastroenteritis.

These findings confirm the suitability of the water for human consumption, preventing waterborne diseases in vulnerable populations and supporting SDGs 3 and 6. However, continuous monitoring, community education, and infrastructure improvements are recommended to maintain these standards in emerging areas of North Lima.

Keywords: Water analysis; Carabayllo; Vulnerable population; Public health.

INTRODUCCIÓN

El agua representa un elemento esencial para la vida, al cumplir funciones vitales en la supervivencia y el progreso humano en múltiples ámbitos. Biológicamente, resulta indispensable para todos los seres vivos, ya que el cuerpo humano está compuesto mayoritariamente por este líquido, que asegura la hidratación óptima y el correcto funcionamiento de procesos como la digestión, absorción, circulación y excreción^{1,2}. En la agricultura y la producción de alimentos, el agua es igualmente crucial, para facilitar el riego de cultivos, la fotosíntesis y la generación de productos como carne, lácteos y otros componentes básicos de la alimentación humana³.

A escala doméstica, el agua soporta actividades cotidianas indispensables, tales como el consumo directo, la preparación de comidas, la higiene personal (baño, lavado de manos y cepillado dental), la limpieza del hogar (ropa, utensilios y superficies), el saneamiento (inodoros y manejo de aguas residuales), así como el riego de jardines y el empleo en

sistemas de calefacción o refrigeración⁴. Asegurar su calidad para usos domésticos es clave para resguardar la salud pública y el bienestar comunitario.

En Lima, capital peruana, la calidad del agua difiere notablemente entre distritos debido a factores demográficos, socioeconómicos y ambientales; áreas como Lima Este, Norte y Sur enfrentan desafíos específicos en cuanto a la disponibilidad de agua segura para consumo y actividades diarias⁵. Este recurso doméstico suele contener minerales como calcio (máximo 100 mg/L), magnesio (50 mg/L), dureza total (≤ 500 mg/L CaCO_3), sodio (200 mg/L), potasio (10 mg/L), sulfato (250 mg/L), cloruro (250 mg/L) y fluoruro (1,5 mg/L), cuyo pH varía según la fuente y el tratamiento aplicado^{6,7}.

En 2010, la Asamblea General de las Naciones Unidas reconoció el derecho humano al agua y al saneamiento, estableciendo que toda persona debe acceder de forma continua a agua limpia, suficiente, asequible, física y de calidad adecuada para usos personales y domésticos. La contaminación o la falta de saneamiento propician enfermedades como cólera, diarreas, disentería, hepatitis A y fiebre tifoidea (Programa de las Naciones Unidas). La Organización Mundial de la Salud (OMS) ha publicado cuatro ediciones de sus Guías para la calidad del agua potable, orientadas a proteger la salud pública, aunque los estándares varían según el uso previsto y las normativas locales, nacionales o internacionales.

Estudios específicos refuerzan estas preocupaciones. Huera (2013) Un análisis de nueve parámetros en el agua de consumo doméstico del barrio Cuendina en Ecuador (oxígeno disuelto, coliformes totales, pH, demanda bioquímica de oxígeno, nitratos, fosfatos, temperatura, turbidez y sólidos disueltos totales), concluyendo que cumplían la normativa y eran de buena calidad⁸. En otros estudios vincularon enfermedades hídricas con un análisis epidemiológico de siete puntos en una red de distribución, evaluando pH, turbidez, cloro residual, olor y parámetros microbiológicos; hallaron macroorganismos riesgosos y recomendaron mejoras en la planta de tratamiento para elevar la calidad y reducir patologías⁹. Un estudio en manantiales de Viques-Junín detectó excedentes de bacterias heterotróficas, *Escherichia coli*, coliformes totales y fecales, superando los límites permisibles¹⁰. Un estudio sobre enfermedades gastrointestinales en Punta Moreno (La Libertad) calificó la calidad de agua como deficiente, afectando al 50% de los residentes con infecciones intestinales (56,3%), intoxicaciones alimentarias (25%), gastroenteritis (12,5%) y colitis (6,3%)¹¹.

En Perú, los Estándares de Calidad Ambiental (ECA) para agua se rigen por el Decreto Supremo N° 004-2017-MINAM, mientras que el agua para consumo humano sigue el DS N° 031-2010-SA DIGESA del Ministerio de Salud^{12,13}.

PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos y materiales

El estudio se llevó a cabo en el distrito de Carabayllo, situado al norte de Lima. Esta zona recibe una fuerte migración de las regiones andinas del Perú y alberga numerosas comunidades emergentes con servicios básicos limitados. Dadas las particularidades de la investigación, se adoptó un diseño experimental para examinar las propiedades físicas, químicas y microbiológicas del agua, complementado con un enfoque descriptivo para las características organolépticas. Se recolectaron y analizaron 20 muestras procedentes de distintas áreas de un asentamiento humano. Los análisis se realizaron en el área de

control de calidad fisicoquímica y microbiología del laboratorio Bless-Perú, el cual cuenta con buenas Prácticas de Manufactura y en la Universidad Científica del Sur. Los ensayos realizados fueron:

Ensayos físicos

- Potencial de hidrógeno (pH), para medir la concentración de iones hidrógenos en las muestras.
- Sólidos totales: para cuantifica la cantidad total de partículas suspendidas en el agua.
- Índice de espuma: para conocer la presencia de tensioactivos en el agua.
- Conductividad: para determina la capacidad del agua para conducir corriente eléctrica, atribuible a los electrolitos disueltos¹⁴
- Densidad: para valorar impurezas disueltas en las muestras

Ensayos químicos

- Calcio y magnesio: para cuantifica iones (Ca^{2+} y Mg^{2+}) mediante titulación complexométrica y estimar la dureza total del agua.
- Nitratos: para conocer la concentración de NO_3^- mediante el método de reducción de nitrato.
- Sulfatos: para determina los niveles de SO_4^{2-} utilizando el método yodo métrico.
- Cloro residual: a fin de evaluar la presencia de Cl_2 o especies cloradas libres a través de métodos de oxidación-reducción¹⁵.

Ensayos microbiológicos

Coliformes totales, coliformes fecales y *Escherichia coli*: para detectar la presencia de estos indicadores de contaminación fecal y patógenos potencialmente dañinos para la salud humana¹⁶.

Ensayos organolépticos

Se efectúan mediante un análisis sensorial que evalúa el sabor, color y olor de la muestra tal como se obtuvo en campo^{12,13}.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 1. Ensayos físicos de muestras de agua en el distrito de Carabayllo

Parámetro	Unidad	LCM	LMP	Resultado
Potencial de H^+	Unidad pH	0.10	6,50-8,00	7.74
Sólidos totales	mg/L	5.00	<1000	686.00
Conductividad	uS/cm	0.10	<2000	1077.00
Densidad	g/cm ³	0.0001	<1,020	1,001

Leyenda: LCM Límite de Cuantificación del Método. LMP Límite Máximo Permisible

Los resultados correspondientes a la media aritmética de 20 muestras analizadas demostraron que: pH 7.74: Excelente rango neutro-alcalino lo que favorece estabilidad

microbiológica y evita corrosión en tuberías. Sólidos totales 686 mg/L, mineralización media típica de agua potable, sin afectar palatabilidad. Conductividad 1077 $\mu\text{S}/\text{cm}$ que correlaciona perfectamente con sólidos disueltos indicando sales inorgánicas normales. Densidad 1.001 g/cm^3 , ligeramente superior al agua pura, pero aceptable, confirma presencia moderada de solutos sin contaminación orgánica.

Los ensayos físicos del agua en Carabayllo muestran cumplimiento total de los Límites Máximos Permitidos (LMP) según el D.S. N° 031-2010-SA.

Tabla 2. Ensayos químicos de muestras de agua en el distrito de Carabayllo

Parámetro	Unidad	LCM	LMP	Resultado
Determinación de $\text{Ca}^{+} \text{Mg}^{+}$	Mg/LCaC O_3	5.00	500	103.79
Determinación de nitratos	$\text{NO}_3\text{-N}$ mg/L	0.20	50.00	11.04
Determinación de sulfatos	$\text{SO}_4/\text{mg}/\text{L}$	2.50	250	148.90
Determinación de cloro	$\text{Cl mg}/\text{L}$	0.01	250	0.70

Legenda: LCM Límite de Cuantificación del Método. LMP Límite Máximo Permisible

Los resultados correspondientes a la media aritmética de 20 muestras analizadas demostraron que: la determinación de calcio y magnesio registró 103.79 mg/L como CaCO_3 , un valor excelente, lo que clasifica al agua como blanda y óptima para uso doméstico. Los nitratos alcanzaron 11.04 mg/L de $\text{NO}_3\text{-N}$, sulfatos 148.90 mg/L de SO_4 cloro residual 0.70 mg/L de Cl_2 , todos en rangos seguros que garantizan ausencia de riesgos sanitarios y una desinfección adecuada.

Los ensayos químicos del agua en Carabayllo muestran cumplimiento total de los Límites Máximos Permitidos (LMP) según el D.S. N° 031-2010-SA.

Tabla 3. Ensayos microbiológicos de muestras de agua en el distrito de Carabayllo

Parámetro	Unidad	LCM	LMP	Resultado
Coliformes totales	$\text{UFC}/100$ ml	1.00	0	<1.0
Coliformes fecales	$\text{UFC}/100$ ml	1.00	0	<1.0
<i>Escherichia coli</i>	$\text{UFC}/100$ ml	1.00	0	<1.0

Legenda: LCM Límite de Cuantificación del Método LMP Límite Máximo Permisible

Los ensayos microbiológicos realizados en las muestras de agua del distrito de Carabayllo demostraron ausencia completa de contaminación fecal, cumpliendo estrictamente con los Límites Máximos Permitidos del D.S. N° 031-2010-SA

CONCLUSIONES

El presente estudio confirma que el agua del asentamiento humano Las Lomas en Carabayllo cumple integralmente con los Límites Máximos Permitidos del D.S. N° 031-2010-SA en todos los parámetros físicos, químicos y microbiológicos evaluados a partir de 20 muestras representativas. Los resultados destacan un pH neutro-alcalino óptimo (7.74), sólidos totales moderados (686 mg/L), dureza blanda excelente (103.79 mg/L CaCO_3), niveles seguros de nitratos (11.04 mg/L), sulfatos (148.90 mg/L) y cloración adecuada (0.70 mg/L), junto con ausencia total de coliformes y *E. coli* (<1 UFC/100 mL). Esta investigación se alinea directamente con los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) de la Agenda 2030 de Naciones Unidas:

ODS 6 "Agua limpia y saneamiento", contribuyendo a las metas 6.1 (acceso universal a agua potable segura) y 6.3 (mejorar la calidad del agua), demostrando acceso equitativo a agua apta en comunidad emergente de migración andina.

ODS 3 "Salud y bienestar", apoyando la meta 3.9 (reducir mortalidad por agua contaminada), al garantizar agua microbiológicamente segura que previene enfermedades diarreicas, infecciosas y desnutrición en poblaciones vulnerables.

Los resultados tienen relevancia estratégica para la salud pública en Carabayllo, distrito con alta migración andina y cobertura limitada de servicios básicos. La ausencia total de patógenos fecales (<1 UFC/100 mL) y cloración óptima (0.70 mg/L) previenen directamente enfermedades transmitidas por agua como diarreas (56.3% en estudios similares), gastroenteritis y colitis, reduciendo la carga de morbilidad en niños y adultos mayores. La dureza blanda (103.79 mg/L) minimiza riesgos de cálculos renales y mejora higiene doméstica, impactando positivamente la calidad de vida en los habitantes de la localidad evaluada.

Contrariamente a los desafíos documentados en zonas de Lima Norte, el agua analizada es apta para consumo humano, constituyendo un recurso estratégico para la salud pública en comunidades emergentes. Estos resultados posicionan a la zona analizada como caso exitoso frente a estudios regionales que reportan contaminación microbiológica y química, sin embargo, se recomienda monitoreo trimestral para mantener estos estándares, educación comunitaria en higiene del agua y conservación de recursos hídricos. Esta investigación fortalece el derecho humano al agua (ONU 2010).

AGRADECIMIENTO

Expresamos nuestro más sincero agradecimiento a la Carrera de Farmacia y Bioquímica de la Universidad Científica del Sur por su valioso apoyo académico y logístico, que facilitó el desarrollo de esta investigación. De igual manera, reconocemos el aporte fundamental del Laboratorio Bless-Perú, cuyo equipo especializado en control de calidad físicoquímica y microbiológica proporcionó las instalaciones acreditadas y la expertise técnica esencial para la realización exitosa de los ensayos analíticos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Fundación Aquae. La importancia del agua en los seres vivos [Internet]. [citado 18 Mar 2026]. Disponible en: <https://www.fundacionaquae.org/wiki/importancia-del-agua/>
2. Guyton AC, Hall JE. Guyton y Hall tratado de fisiología médica. 13a ed. Barcelona: Elsevier; 2016.
3. EOS. Uso del agua en la agricultura con métodos sostenibles [Internet]. [citado 18 Mar 2026]. Disponible en: <https://eos.com/es/blog/uso-del-agua-en-agricultura/>
4. Bizkaia. Uso responsable del agua [Internet]. [citado 18 Mar 2026]. Disponible en: https://www.bizkaia.eus/documents/880311/9767048/Uso_responsable_agua.pdf
5. Córdova R, Cárdenas J. Evaluación de la calidad del pH del agua potable en cuatro zonas de Lima [Internet]. Lima: Universidad Peruana de Ciencias Aplicadas; 2020 [citado 18 Mar 2026]. Disponible en: <https://repositorioacademico.upc.edu.pe/handle/10757/671101>
6. Viga Home. Qué minerales debe tener el agua potable [Internet]. [citado 18 Mar 2026]. Disponible en: <https://vigahome.com/blogs/blog-vigahome/cuales-son-los-minerales-que-contiene-el-agua-potable>
7. Bonavista Perú. Análisis de los minerales en el agua de caño en Lima [Internet]. [citado 18 Mar 2026]. Disponible en: <https://www.bonavistaperu.com/analisis-de-los-minerales-en-el-agua-de-cano-en-lima/>
8. Huera V. Evaluación de la calidad de agua de consumo doméstico administrada por la junta de agua sana del barrio Cuendina-Albornóz, Cantón Rumiñahui [tesis de grado en Internet]. Quito: Escuela Politécnica Nacional; 2022 [citado 18 Mar 2026]. Disponible en: <http://bibdigital.epn.edu.ec/handle/15000/22197>
9. Barahona Sánchez KJ, Pardo Villamil MD. Relación entre la calidad del agua distribuida por la Empresa de Servicios Públicos de Viotá (EPV), las enfermedades gastrointestinales y recomendaciones para el mejoramiento del servicio de acueducto en el municipio de Viotá (Cundinamarca) [Internet]. [citado 18 Mar 2026]. Disponible en: <http://repositorioslatinoamericanos.uchile.cl/handle/2250/3694437>
10. Baca E, Valdez R. Evaluación de la calidad microbiológica del agua de manantial para consumo humano, Viques [tesis profesional en Internet]. Huancayo: Universidad Peruana Los Andes; 2022 [citado 18 Mar 2026]. Disponible en: https://repositorio.upla.edu.pe/bitstream/handle/20.500.12848/5709/T037_42875662-72890752_T.pdf
11. Rodríguez Pichen L, Jauregui García J. Calidad del agua y las enfermedades gastrointestinales en el centro poblado Punta Moreno, La Libertad [tesis en Internet]. Trujillo: Universidad Privada del Norte; 2019 [citado 18 Mar 2026]. Disponible en: https://repositorio.upn.edu.pe/bitstream/handle/11537/29404/Jeanpier%20Jauregui%20y%20Lesly%20Rodriguez_total_pdf.pdf
12. Perú. Ministerio del Ambiente. Decreto Supremo N° 004-2017-MINAM, Estándares de Calidad Ambiental (ECA) para agua [Internet]. Lima: MINAM; 2017 [citado 18 Mar 2026]. Disponible en: <https://www.minam.gob.pe/wp-content/uploads/2017/06/DS-004-2017-MINAM.pdf>
13. Perú. Ministerio de Salud. Decreto Supremo N° 031-2010-SA, Reglamento de la Calidad del Agua para Consumo Humano [Internet]. Lima: DIGESA; 2010 [citado 18 Mar 2026]. Disponible en:

- https://www.digesa.minsa.gob.pe/publicaciones/descargas/Reglamento_Calidad_Agua.pdf
14. García PJ. Evaluación de la calidad del agua potable en cuatro zonas de Lima, Perú [tesis en Internet]. Lima: Universidad Peruana de Ciencias Aplicadas; 2020 [citado 18 Mar 2026]. Disponible en: https://repositorioacademico.upc.edu.pe/bitstream/handle/10757/671101/Garcia_PJ.pdf
 15. Huamán M. Determinación de la calidad del agua de consumo humano mediante parámetros físicos, químicos y microbiológicos en la ciudad de Huancavelica. *Rev Científica*. 2021;12(1):15-25. [citado 18 Mar 2026]. Disponible en: <https://revistas.unh.edu.pe/index.php/rcsxxi/article/view/191>
 16. Cabrera PA. Análisis microbiológico y fisicoquímico de agua de consumo humano del AH Pampas de San Antonio, Carabayllo - Lima (octubre 2022 - mayo 2023) [tesis de pregrado]. Lima: Universidad Nacional Mayor de San Marcos; 2024. Disponible en: <https://hdl.handle.net/20.500.12672/2393>

EFFECTO DE LA FUNCIONALIZACIÓN *IN SITU* Y *EX SITU* CON VANADIO–NÍQUEL SOBRE CARBONES ACTIVADOS DERIVADOS DE ESTIÉRCOL DE ALPACA PARA ELECTRODOS DE SUPERCAPACITORES

Leyser Chapia-Calderón^a, Ofelia M. Arias-Pinedo^b, Fernando Javier Hurtado Butrón^c,
Angélica María Baena-Moncada^{b*}

RESUMEN

En este trabajo se sintetizaron carbones activados derivados de estiércol de alpaca y se funcionalizaron con glicerolatos metálicos (VNiGly) y óxidos metálicos de vanadio–níquel (VNiO) mediante rutas *in situ* y *ex situ*, con el objetivo de evaluar su potencial como materiales para electrodos de supercapacitores. Los soportes carbonosos se obtuvieron por activación química y tratamiento térmico a diferentes temperaturas, dando lugar a una serie de materiales funcionalizados con propiedades estructurales y electroquímicas diferenciadas. La caracterización fisicoquímica mediante difracción de rayos X (DRX) evidenció que los materiales funcionalizados con óxidos metálicos presentan un mayor grado de orden estructural en comparación con aquellos modificados con glicerolatos, destacando CA8/VNiO-e, que alcanzó un grado de cristalinidad del 28 %, asociado a una reducción de la distancia interplanar del plano [002] ($\approx 3,34 \text{ \AA}$) y a una estructura carbonosa más compacta y estable. Los análisis por espectroscopía Raman confirmaron una red carbonosa parcialmente grafitizada en todas las muestras, con valores de I_D/I_G cercanos a la unidad, lo que indica un equilibrio entre dominios grafiticos y defectos estructurales, dependiente tanto de la fase metálica como de la ruta de funcionalización. El desempeño electroquímico se evaluó mediante voltamperometría cíclica (CV) y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) en KOH 1 mol L^{-1} . Los electrodos funcionalizados con VNiO, en particular CA8/VNiO-e y CA7/VNiO-e, exhibieron las mayores capacitancias específicas (hasta $60,3 \text{ F g}^{-1}$ a 5 mV s^{-1}) y una buena retención de capacitancia ($\sim 78 \text{ %}$ a altas velocidades de barrido), lo que refleja una respuesta electroquímica estable. El análisis EIS mostró que el incremento del orden estructural se acompaña de un aumento en la resistencia a la transferencia de carga, evidenciando un compromiso entre cristalinidad y cinética electroquímica, mientras que sistemas con mayor desorden estructural favorecen una transferencia de carga más eficiente. Estos resultados demuestran que la funcionalización *ex situ* con óxidos de vanadio–níquel sobre carbón activado derivado de estiércol de alpaca, particularmente para materiales activados a $800 \text{ }^\circ\text{C}$, constituye una estrategia eficaz y sostenible para el desarrollo de electrodos de bajo costo destinados a aplicaciones en almacenamiento electroquímico de energía.

Palabras clave: estiércol de alpaca, carbón activado, óxidos de Ni y V, supercapacitores.

^a Escuela de Posgrado de la Universidad Nacional de Trujillo, Juan Pablo II Av., Trujillo 13008, Perú. GMIN-UNT

^b Laboratorio de Investigación de Electroquímica Aplicada, Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Rímac, Lima, Perú. abaenam@uni.edu.pe

^c Laboratorio Multidisciplinario de Nanociencia y Nanotecnología "Oswaldo Sánchez Rosales", del Departamento de Física, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad Nacional de Trujillo, Juan Pablo II Av., Trujillo 13008, Perú. GMIN-UNT

EFFECT OF *IN SITU* AND *EX SITU* VANADIUM–NICKEL FUNCTIONALIZATION ON ACTIVATED CARBONS DERIVED FROM ALPACA MANURE FOR SUPERCAPACITOR ELECTRODES

ABSTRACT

In this work, activated carbons derived from alpaca manure were synthesized and functionalized with vanadium–nickel glycerolates (VNiGly) and vanadium–nickel oxides (VNiO) through *in situ* and *ex situ* routes, aiming to evaluate their potential as electrode materials for supercapacitors. The carbon supports were obtained by chemical activation and thermal treatment at different temperatures, leading to a series of functionalized materials with distinct structural and electrochemical characteristics.

X-ray diffraction (XRD) analysis revealed that oxide-functionalized materials exhibit a higher degree of structural ordering than glycerolate-based systems, with CA8/VNiO-e showing the highest crystallinity degree (28 %), associated with a reduced interplanar spacing of the [002] plane (≈ 3.34 Å) and a more compact carbon framework. Raman spectroscopy confirmed a partially graphitized carbon structure in all samples, with I_D/I_G ratios close to unity, reflecting a balance between graphitic domains and defect sites that depend on both the metallic phase and the functionalization route. The electrochemical performance was evaluated by cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in 1 mol L⁻¹ KOH. Electrodes functionalized with VNiO, particularly CA8/VNiO-e and CA7/VNiO-e, exhibited the highest specific capacitance values (up to 60.3 F g⁻¹ at 5 mV s⁻¹) and good capacitance retention (~ 78 % at high scan rates), indicating stable electrochemical behavior. EIS analysis showed that increased structural ordering is accompanied by higher charge-transfer resistance, evidencing a trade-off between crystallinity and electrochemical kinetics, while materials with moderate disorder favored faster interfacial charge transfer.

These results demonstrate that *ex situ* functionalization with vanadium–nickel oxides on alpaca-manure-derived activated carbon, particularly at an activation temperature of 800 °C, represents an effective and sustainable strategy for developing low-cost electrode materials for electrochemical energy storage applications.

Keywords: Alpaca manure; Activated carbon; Vanadium–nickel oxides; Supercapacitors

INTRODUCCIÓN

Los supercapacitores destacan como dispositivos de almacenamiento de energía por su alta densidad de potencia, rápidas cinéticas de carga/descarga y larga vida útil, superando a las baterías convencionales en estabilidad operativa ^{[1], [2]}. Dentro de esta categoría, los supercapacitores híbridos combinan mecanismos faradaicos y no faradaicos mediante electrodos de naturaleza tipo batería y tipo capacitor, lo que permite mejorar la eficiencia de almacenamiento ^{[3], [4], [5]}. Su desempeño está fuertemente condicionado por los materiales de los electrodos; en sistemas comerciales y académicos es común la integración de materiales carbonosos con polímeros conductores u óxidos de metales de

transición, donde el carbono aporta estabilidad estructural y conductividad, mientras que los compuestos activos contribuyen al comportamiento pseudocapacitivo [6], [7], [8], [9]

En este contexto, el carbón activado (CA) obtenido a partir de residuos orgánicos ha recibido creciente atención debido a su alta porosidad, conductividad adecuada, estabilidad química y bajo costo [10], [11]. En particular, los carbones derivados de estiércol animal han mostrado desempeños competitivos, con capacitancias específicas superiores a 200 F g^{-1} dependiendo del agente activante y las condiciones de síntesis [12], [13], [14]. Estudios recientes sobre CA derivado de estiércol de alpaca reportan estructuras micro-mesoporosas, áreas superficiales del orden de $110 - 1100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y un desempeño electroquímico estable, alcanzando $20,1 \text{ F g}^{-1}$ en celdas tipo moneda con retenciones cercanas al 99 % tras 13 000 ciclos, lo que posiciona a este residuo como un precursor renovable y regionalmente abundante [15], [16].

Más allá de la activación, la funcionalización del CA con óxidos de metales de transición (Ni, V, Co, Mn) se ha consolidado como una estrategia eficaz para incrementar la contribución pseudocapacitiva y la conductividad eléctrica [17] [18], [19]. Sistemas basados en óxidos binarios y ternarios de Ni, Co y V soportados sobre matrices carbonosas han alcanzado capacitancias específicas desde valores moderados hasta superiores a 1000 F g^{-1} dependiendo de la composición, la nanoarquitectura y el electrolito empleado [19], [20], [21], [22]. Estos resultados subrayan el potencial de estructuras híbridas carbono-óxido para el desarrollo de electrodos avanzados con propiedades electroquímicas mejoradas. Sin embargo, aún son limitados los estudios que comparan de forma sistemática las rutas de funcionalización *in situ* y *ex situ* mediante glicerolatos y óxidos de vanadio-níquel sobre carbones activados derivados de biomasa. En este trabajo, se evalúa el efecto de la funcionalización *in situ* y *ex situ* con glicerolatos y óxidos de vanadio-níquel sobre las propiedades estructurales y el desempeño electroquímico de carbones activados derivados de estiércol de alpaca, con el fin de identificar materiales óptimos para su aplicación como electrodos en supercapacitores.

PARTE EXPERIMENTAL

Carbón activado obtenido a partir de estiércol de alpaca

El CA se obtuvo a partir de estiércol de alpaca siguiendo un procedimiento previamente reportado por nuestro grupo de investigación [16], con ligeras adaptaciones. El precursor fue lavado con agua ultrapura, secado a 60°C durante 48 h y pulverizado. Posteriormente, se sometió a precarbonización en un horno tubular a 400°C durante 4 h bajo atmósfera de nitrógeno, utilizando una rampa de calentamiento de 5°C min^{-1} , obteniéndose el material precarbonizado (PEA).

La activación química del PEA se realizó empleando H_3PO_4 (85 %) en una relación másica precursor: activante de 1:4, manteniendo la mezcla bajo agitación a 80°C durante 24 h. Tras un reposo adicional de 24 h a temperatura ambiente, el material fue filtrado y secado a 80°C . El sólido obtenido se dividió en tres fracciones y se sometió a pirólisis a 700 , 800 y 900°C , con una rampa de 5°C min^{-1} durante 2 h en atmósfera de nitrógeno. Finalmente, los carbones activados se lavaron con KOH diluido ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) y agua ultrapura hasta pH neutro, se secaron a 60°C durante 24 h, se molieron y se etiquetaron como CA7, CA8 y CA9 (Figura 1).

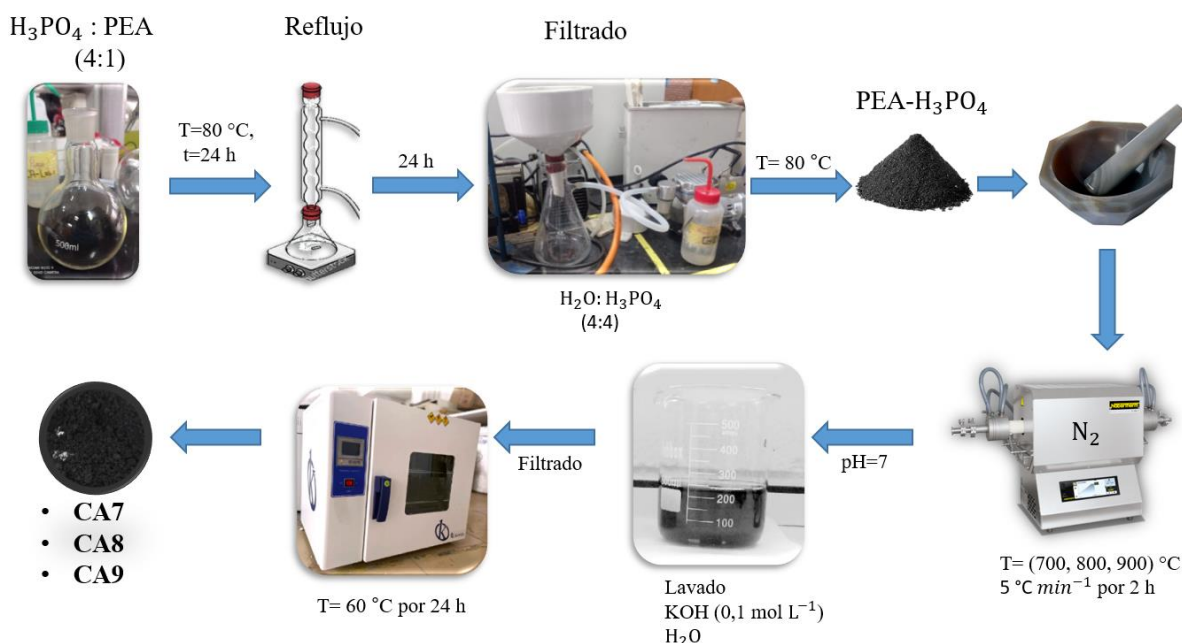


Figura 1. Proceso de obtención de CA derivado del estiércol de alpaca.

Síntesis del glicerolatos de níquel (NiGly)

El glicerolato de níquel (NiGly) se preparó mediante un tratamiento solvotermal. Para ello, 0,33 g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ se disolvieron en una mezcla de glicerol e isopropanol (1:5, v/v), alcanzando un volumen total de 48 mL. La solución se agitó y posteriormente se transfirió a un autoclave, donde se mantuvo a $180\text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 h. Tras el enfriamiento a temperatura ambiente, el sólido formado se recuperó por centrifugación, se lavó con etanol y se secó a $70\text{--}80\text{ }^\circ\text{C}$ [23], [24].

Síntesis de VNigly y VNIO

Los glicerolatos bimetalicos (VNigly) se obtuvieron dispersando NiGly (0,1 g) en etanol y NH_4VO_3 (0,035 g) en agua ultrapura. Ambas suspensiones se sonicaron y se mezclaron, siendo posteriormente tratadas en un autoclave a $120\text{ }^\circ\text{C}$ durante 10 h. Para la obtención de los óxidos metálicos mixtos (VNIO), el sólido resultante fue calcinado a $400\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h en aire, seguido de un tratamiento adicional en reflujo con NH_4VO_3 a $90\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h. Finalmente, los materiales fueron lavados y secados a $80\text{ }^\circ\text{C}$ [24].

Preparación de compósitos soportados sobre carbón activado

Los glicerolatos y óxidos metálicos de níquel y vanadio se inmovilizaron sobre carbones activados (CA7, CA8 y CA9) mediante dos rutas sintéticas diferenciadas, denominadas *ex situ* e *in situ*.

En el procedimiento *ex situ*, se mezclaron 0,01 g de VNigly o VNIO con 0,5 g de carbón activado en 15 mL de etanol [25]. La suspensión se homogenizó y se transfirió a un autoclave, donde se sometió a un tratamiento solvotermal a $120\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h. Posteriormente, el sólido fue recuperado por filtración, lavado con etanol para eliminar

especies no ancladas y secado, obteniéndose los compósitos soportados por deposición posterior del material activo.

En el método *in situ*, el carbón activado (1 g) se impregnó inicialmente con una solución de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ disuelta en una mezcla de glicerol, empleando ultrasonido para favorecer la penetración del precursor metálico en la estructura porosa. La mezcla se trató en un autoclave a 180 °C durante 10 h, seguida de enfriamiento y lavado con etanol. Posteriormente, una masa definida del sólido resultante se re-dispersó en etanol mediante sonicación y se sometió a calentamiento en reflujo a 90 °C. Durante este proceso, se adicionaron 5 mL de una solución acuosa de NH_4VO_3 y se mantuvo la reacción durante 1 h, promoviendo la formación *in situ* de las fases bimetálicas sobre la superficie del carbono. Finalmente, los materiales se lavaron y secaron a 80 °C. En la Tabla 1 se muestra la serie de materiales sintetizados con su respectiva nomenclatura. La nomenclatura empleada refleja el efecto combinado de la temperatura de activación y la ruta de funcionalización sobre los materiales obtenidos.

Tabla 1. Nomenclatura de los materiales sintetizados.

Nomenclatura	Síntesis
CA7/NiGly-i	In situ (i)
CA7/VNiGly-e	Ex situ (e)
CA8/VNiGly-e	Ex situ (e)
CA9/VNiGly-e	Ex situ (e)
CA7/NiO-i	In situ (i)
CA7/VNiO-e	Ex situ (e)
CA8/VNiO-e	Ex situ (e)
CA9/VNiO-e	Ex situ (e)

Nota. CA7/ NiGly-i (carbón activado a 700 °C funcionalizado con glicerolatos de vanadio y níquel de forma *in situ*), CA7/VNiGly-e (carbón activado de 700 °C funcionalizado con glicerolatos de vanadio y níquel de forma *ex situ*), CA8/VNiGly-e (carbón activado a 800 °C funcionalizado con glicerolatos de vanadio y níquel de forma *ex situ*), CA9/VNiGly-e (carbón activado a 900°C funcionalizado con glicerolatos de vanadio y níquel de forma *ex situ*), CA7/VNiO-e (carbón activado a 700 °C funcionalizado con óxidos metálicos de vanadio y níquel de forma *in situ*), CA8/VNiO-e (carbón activado a 800 °C funcionalizado con óxido metálicos de vanadio y níquel de forma *ex situ*).

Caracterización estructural y espectroscópica

La difracción de rayos X (DRX) se realizó utilizando un difractómetro Rigaku Miniflex 600 con radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,15405 \text{ nm}$). Se aplicó un voltaje de 40 kV y una intensidad de corriente de 15 mA. El análisis se realizó con un monocromador, aplicando un barrido en pasos de $0,02^\circ$ a una velocidad de 2° min^{-1} . El tamaño de cristalito y la distancia interplanar se estimaron mediante las ecuaciones de Scherrer y la ley de Bragg, respectivamente. Los espectros Raman se adquirieron con un microscopio confocal

Raman Witec- Alpha 300 equipado con un láser de 532 nm, empleando baja potencia para evitar degradación térmica de las muestras.

Preparación de electrodos y caracterización electroquímica

Las tintas electroquímicas se prepararon dispersando 2 mg de material activo en una mezcla de 500 μL de agua, 15 μL de isopropanol y 5 μL Nafion, seguida de sonicación por 30 min. Una alícuota 10 μL de la tinta se depositó sobre un electrodo de carbón vítreo y se secó antes de las mediciones, este electrodo se utilizó como electrodo de trabajo. Se empleó como electrodo de referencia Ag/AgCl ($\text{KCl } 3 \text{ mol L}^{-1}$), contraelectrodo una barra de grafito

Voltamperometría cíclica (CV)

Los estudios de voltamperometría cíclica se llevaron a cabo a temperatura ambiente en una celda de tres electrodos utilizando un potenciostato/galvanostato METROHM AUTOLAB. Antes de las mediciones, el sistema se mantuvo en condiciones de potencial de circuito abierto (OCP) durante 8 h, con el fin de asegurar la estabilización electroquímica del electrodo. Posteriormente, se realizaron barridos de potencial en las ventanas positiva y negativa, utilizando un rango de velocidades de barrido comprendido entre 5 y 200 mV s^{-1} . Estas condiciones permitieron evaluar la dependencia del comportamiento electroquímico de los carbones activados funcionalizados con las especies metálicas.

La capacitancia específica (C_s , F g^{-1}) se calculó a partir de las curvas de CV empleando la siguiente expresión [26]:

$$C_s = \frac{\int idE}{2 \cdot \Delta E \cdot v \cdot m} \quad (\text{F g}^{-1}) \quad (1)$$

donde $\int idE$: corresponde al área absoluta del voltamperograma, ΔE es la ventana de potencial (V), v es la velocidad de barrido V s^{-1} y m es la masa del material activo depositado sobre el electrodo (g).

Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

La EIS se realizó empleando el mismo sistema electroquímico y electrolito utilizados en los estudios de CV. Las mediciones se llevaron a cabo aplicando una perturbación sinusoidal de 10 mV en un rango de frecuencia comprendido entre 100 kHz y 0,1 Hz, utilizando una escala logarítmica. El potencial de polarización se fijó en 0,25 V, con un tiempo máximo de integración de 0,125 s.

El análisis de los diagramas de Nyquist permitió estimar la resistencia interna en serie (R_s) y la resistencia de transferencia de carga en la interfaz electrodo-electrolito (R_{ct}), parámetros clave para evaluar el transporte electrónico y iónico en los compósitos funcionalizados [27].

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se analizan los resultados de la caracterización fisicoquímica y electroquímica de los materiales carbonosos funcionalizados, incluyendo CA7/VNiO-e, CA8/VNiO-e, CA9/VNiO-e, así como los sistemas basados en glicerolatos metálicos. La descripción de las muestras, su nomenclatura y la ruta sintética empleada se presenta en la **Tabla 1**, ubicada en la sección experimental inmediatamente después de la síntesis de los materiales.

Caracterización fisicoquímica

Difracción de rayos X (DRX).- Los difractogramas de los materiales funcionalizados con óxidos metálicos se presentan en la **Figura 2a**, donde se observa la intensidad en función del ángulo de difracción 2θ para cuatro muestras distintas donde se identifican varias fases como el de carbono en picos marcados (001) y (002) cerca de 2θ entre 24° y 26° , esta estructura actúa como el soporte conductor del electrodo, las fases como óxidos de Vanadio V_2O_5 (círculo rosa) cerca de 37° y V_2O_3 (rombo rojo) cerca de 43° , lo que evidencia la coexistencia de múltiples estados de oxidación del Vanadio siendo especial para la pseudocapacitancia. La fase de Óxido de Níquel (NiO) identificado con el triángulo negro hacia los 13° es un material clásico para supercapacitores por su alta capacidad teórica, y la presencia de fases mixtas y carburos como NiO_6V_2 (triángulo verde) y $NiCx$ (círculo azul), indican una interacción química entre el níquel, el vanadio y el soporte de carbono, descartando la formación de una mezcla física [28], [29]. También se observa que las muestras CA9 y CA8 (Negro y Rojo) presentan picos agudos y bien definidos, indicando una alta cristalinidad que permite una estructura más estable mecánicamente, pero puede ofrecer menos sitios activos para la adsorción de iones en comparación con estructuras desordenadas. Las muestras CA7 (Azul y verde) presentan picos anchos entre 20° y 35° sugiriendo materiales nanocristalinos o semi-amorfos, que en supercapacitores es una ventaja debido a que los materiales con baja cristalinidad tienen más defectos superficiales y trayectorias de difusión más abiertas facilitando que los electrolitos penetren en el electrodo y aumente la capacidad específica. El difractograma confirma la presencia de fases de óxidos de níquel y vanadio junto con una matriz carbonosa parcialmente grafitizada. Asimismo, los picos asociados al carbono evidencian que las fases oxidadas se encuentran integradas sobre una matriz conductora. En la muestra CA7/VNiO-e (Azul) presenta algo interesante porque combina los picos de los óxidos metálicos con una estructura de soporte muy desordenada entendiéndose que se tiene una mayor área superficial efectiva. La formación de ($NiCx$) mostrado en el pico cerca de 43° en la muestra azul indica un fuerte anclaje entre el metal y el carbono, esto conduce a una reducción de la resistencia de transferencia de carga (R_{ct}), permitiendo que el supercapacitor se cargue y descargue más rápido. Por lo tanto, el mejor rendimiento en términos de capacitancia estaría en la muestra CA7/VNiO-e (azul) debido a su naturaleza monocristalina y la integración de fases. En los materiales funcionalizados con óxidos metálicos se identifican desplazamientos del pico asociado al carbono hacia mayores valores de 2θ , particularmente notorios en CA8/VNiO-e y CA9/VNiO-e. Este corrimiento indica una reducción de la distancia interplanar y una mayor compactación de la estructura carbonosa, asociada a la incorporación de fases inorgánicas en la matriz del carbón activado.

Para la **Figura 2b** se muestra una evolución de materiales compuestos de Carbono, Vanadio y Níquel mostrando alta cristalinidad para CA9 y CA8, mientras que las CA7

(azul/verde) son más amorfas. La diferencia con respecto a la **Figura 2a** es el cambio en el estado de oxidación de los metales, los picos etiquetados como (001), (002) y (111) entre 2θ aproximadamente entre 22° y 28° son extremadamente intensos y agudos en las muestras CA9 (negra) y CA8 (roja) indicando la presencia de carbono con un alto grado de ordenamiento grafitico presentando estructuras de grafito multicapa bien apiladas. La aleación Vanadio-Níquel (VNi) con Círculo Azul registrados cerca de 42° a 61° sugiere la formación de una aleación metálica o un compuesto Inter metálico implicando un ambiente de síntesis más reductor. También se registra una impureza de Magnesio (Mg) con un triángulo verde en un pico en 32° , pudiendo ser un residuo de la plantilla que puede ser convenientemente utilizada y podría crear porosidad en el carbono. Las muestras CA9 (Negra) y CA8 (Roja), están dominadas por picos de carbono muy estrechos y altos, indicando cristales de grafito grandes y una estructura con pocos defectos. A si mismo las muestras CA7 (Azul y Verde) presentan una pérdida drástica de la intensidad de los picos agudos y la aparición de un fondo elevado entre 20° y 40° resultando en carbono amorfo o turbostática (capas de grafito desalineadas) y metales (VNi) en tamaño nanométrico muy pequeño. En la **Figura 2b** en CA9/CA8 la presencia de carbono grafitico muy ordenado y la posible aleación metálica VNi garantiza una excelente conductividad eléctrica siendo ideal para aplicaciones de alta potencia (carga/descarga muy rápida), pero el grafito muy cristalino suele tener menos área superficial para almacenar iones. Las muestras CA7, al ser más amorfas, probablemente ofrecen mayor área superficial y porosidad para que entre el electrolito, aumentando la capacitancia de doble capa. La presencia de VNi metálico (aunque sea en partículas pequeñas) ayudaría a mantener la conductividad interna del electrodo.

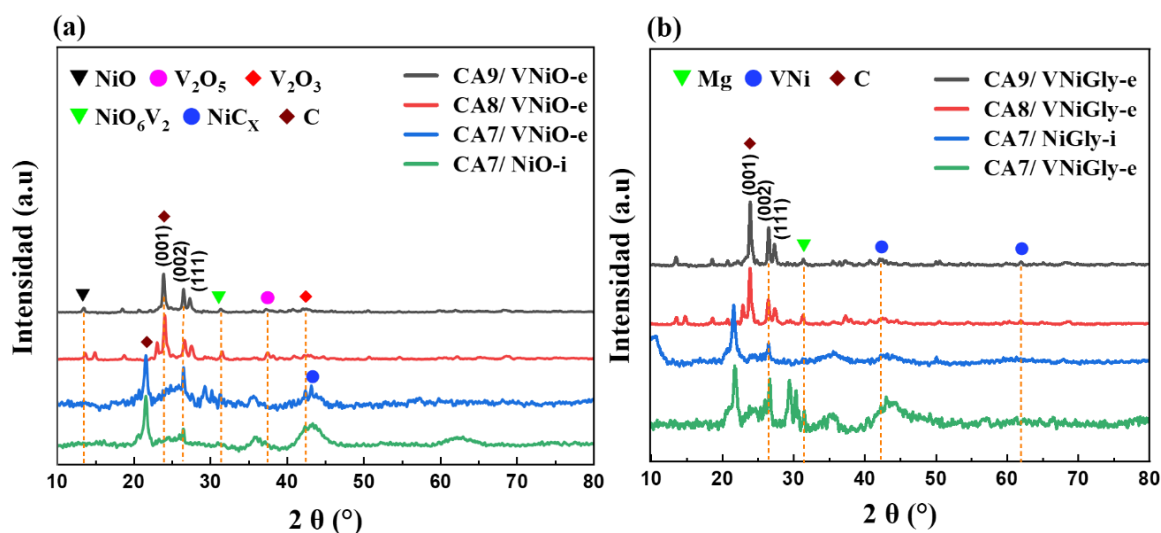


Figura 2. Difractogramas de diferentes materiales. a) CA9/ VNiO-e, CA8/ VNiO-e, CA7/ VNiO-e y CA7/ NiO-i. b) CA9/ VNiGly-e, CA8/ VNiGly-e, CA7/ VNiGly-e y CA7/ NiGly-i.

Tabla 2. Distancia interplanar (d_{hkl}), ancho a media altura del pico (FWHM), tamaño de cristalito (L_{hkl}), número de capas (N), deformación reticular y grado de cristalinidad de los materiales funcionalizados con VNIGly y VNIO.

Muestra	2θ (°)	Fase asignada	d_{hkl} (Å)	FWHM	L_{hkl} (Å)	N	Deformación (%)	Cristalinidad (%)
CA7/NiGly-i	21,56	C	4,12	0,31	264	64,1	0,72	7,8
	26,47	[002]	3,37	0,20	434	128,9	0,36	
	31,30	Mg	2,86	0,20	439	153,6	0,31	
	42,52	VNi	2,13	0,94	91	42,8	1,06	
CA7/VNiGly-e	21,68	C	4,10	0,39	210	51,2	0,90	17
	26,65	[002]	3,35	0,24	358	107,0	0,44	
	31,53	Mg	2,84	0,28	309	108,9	0,43	
	43,09	VNi	2,10	0,09	1042	496,9	0,10	
CA8/VNiGly-e	23,84	[001]	3,73	0,30	231	75,8	0,61	23
	26,45	[002]	3,37	0,33	303	74,2	0,62	
	31,32	Mg	2,86	0,31	266	94,6	0,49	
	42,47	VNi	2,13	0,94	91	42,8	1,06	
CA9/ VNIGly-e	23,84	[001]	3,73	0,30	283	75,8	0,61	19
	26,45	[002]	3,37	0,31	267	79,3	0,58	
	31,34	Mg	2,85	0,30	287	100,5	0,46	
	42,09	VNi	2,15	0,09	1038	483,9	0,10	
CA7/ NiO-i	21,51	C	4,12	0,39	209	50,65	0,91	26
	26,33	[002]	3,38	0,47	176	52,05	0,88	
	43,07	V ₂ O ₃	2,09	0,09	1042	496,61	0,10	
CA7/ VNIO-e	21,51	C	4,13	0,94	87	21,05	2,16	20
	26,19	[002]	3,35	0,09	995	296,22	0,17	
	31,24	NiO	2,86	0,31	273	95,35	0,48	
CA8/ VNIO-e	13,67	V ₂ O ₅	6,47	0,35	231	35,67	1,29	28
	23,03	C	3,86	0,35	303	78,46	0,59	
	26,61	[002]	3,34	0,94	266	79,40	0,58	
	42,70	V ₂ O ₃	2,11	0,94	91	42,97	1,06	
CA9/ VNIO-e	13,49	V ₂ O ₅	6,56	0,39	207	31,54	1,45	19
	23,05	C	3,73	0,29	283	75,86	0,63	
	26,46	[002]	3,36	0,31	266	78,98	0,58	
	42,42	V ₂ O ₃	2,13	0,94	91	42,71	1,06	

Espectroscopía Raman.- En el espectro mostrado por la **Figura 3a** predominan dos señales fundamentales que estarían entre 1100 y 1800 cm^{-1} , en la banda D localizada aproximadamente en 1344,2 cm^{-1} , el pico ancho y prominente indica que el soporte de carbono es altamente poroso y posee gran cantidad de bordes estructurales, y la banda G localizada aproximadamente en 1592,8 cm^{-1} , representaría la integridad de la red hexagonal del carbono por donde viajarán los electrones. Los valores obtenidos de $I_D/I_G > 1,0$ como en el caso de todas las muestras que están entre 1,04 y 1,05 indican que contienen carbonos desordenados o monocristalinos (como carbón activado o aerogeles de carbono) confirmando que el material no es grafito puro en cambio es una matriz con muchos sitios activos. Aunque el análisis Raman se define en el carbono, la similitud de los resultados expresa que la incorporación de óxidos de Ni y V no ha destruido la estructura del soporte, más bien es que se han depositado o anclado aprovechando los defectos del carbono, esto sugiere que el carbono como soporte no se degrada significativamente independientemente del método, asegurando una vida útil y estable

del electrodo. La alta intensidad de la banda D indica una superficie con muchos defectos de carbono que actúan como puertas de entrada para que los iones del electrolito puedan ser absorbidos más fácilmente. Para la banda G obtenida garantiza que a pesar de dichos defectos existe una red sp^2 continua, permitiendo un transporte electrónico eficiente a través del electrodo. La interacción entre el carbono desordenado y los óxidos metálicos crean una buena combinación donde el carbono aporta área superficial y los óxidos aportan reacción redox (Pseudocapacitancia) [30]. La relación entonces de I_D/I_G obtenidas de la **Figura 3a** presenta el comportamiento de un material nanocrystalino con un equilibrio óptimo entre área superficial y conductividad.

En la **Figura 3b** se ve un desplazamiento ligero en las posiciones de las bandas hacia $1348,3\text{cm}^{-1}$ (Banda D) y $1596,7\text{cm}^{-1}$ (Banda G), para la muestra CA9/VNiGly-e con (0,97) su valor bajo sugiere una estructura ligeramente ordenada o con menor cantidad de defectos, se traduce directamente en una menor resistencia óhmica [31]. que es importante para supercapacitores de alta potencia que necesitan cargarse y descargarse en segundos (esto garantiza que la pérdida de energía por calor debido a su resistencia interna sea mínima), en cambio las muestras CA8/VNiGly-e y CA7/VNiGly-e tienen una relación de 1,12 debido al método de síntesis que posiblemente generó más bordes, defectos o sitios activos en el carbono, siendo esto positivo si se desea mayor reactividad química o sitios de anclaje para catalizadores como el caso de los óxidos aunque esto puede sacrificar un poco de conductividad.

Finalmente se evidencia que las muestras con formación de óxido son estructuralmente muy uniformes, pero las muestras conteniendo Glicerol tienen mayor influencia en la cristalinidad del carbono. Así mismo las muestras con un I_D/I_G al poseer mayor densidad de defectos estructurales correlacionan con una mayor área superficial efectiva o una mejor dispersión de las fases metálicas. El uso de la Glicerina permitió ajustar y modificar la estructura del soporte, la muestra CA9 con Glicerol es una muy buena opción si se busca un material con mejor transporte electrónico, pero si se requiere un material con más sitios de reacción aun siendo menos conductor las muestras CA8 o CA7 con Glicerol serían las más apropiadas e interesantes. Si se aplica una síntesis con Nitrógeno como dopaje en la estructura de carbono esto mejoraría más la humectabilidad del electrodo con el electrolito reduciendo aún más la resistencia interna [31].

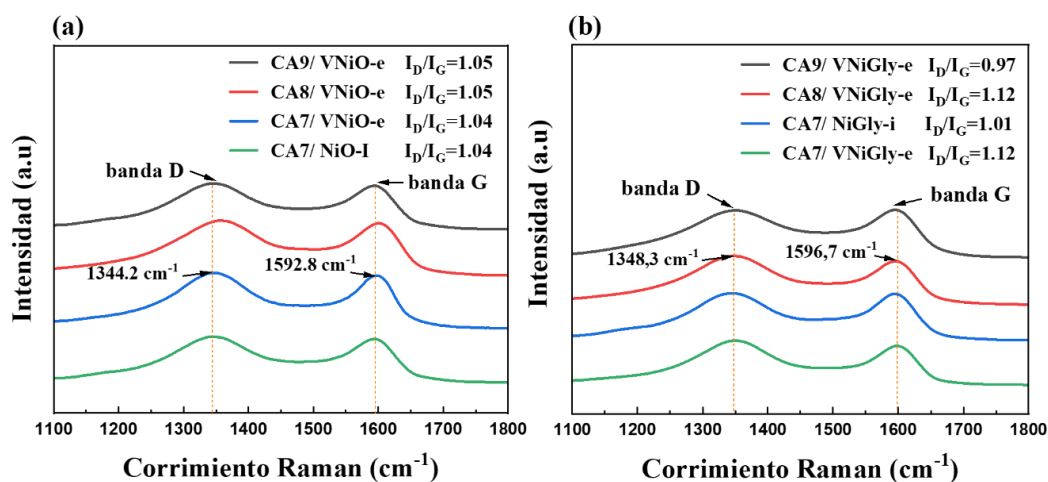


Figura 3. Espectro Raman de: a) CA9/ VNiO-e, CA8/ VNiO-e, CA7/ VNiO-e y CA7/ NiO-i. b) CA9/ VNiGly-e, CA8/ VNiGly-e, CA7/ VNiGly-e y CA7/ NiGly-i.

Caracterización electroquímica

Voltamperometría cíclica (CV).- En la **Figura 4a** se presenta la voltamperometría cíclica del material CA9/VNiO-e registrada en una ventana de potencial de 0 a 1,2 V (vs Ag/AgCl) a diferentes velocidades de barrido. La preservación de perfiles cuasi-rectangulares, incluso al incrementar la velocidad de barrido, indica una respuesta capacitiva estable y una cinética eficiente de transporte iónico en la interfaz electrodo-electrolito [32], [33], condición favorable para aplicaciones de almacenamiento electroquímico de energía.

La **Figura 4b** muestra la evolución de la capacitancia específica (C_s) en función de la velocidad de barrido para los diferentes electrodos funcionalizados. A bajas velocidades (5 mV s^{-1}), los electrodos alcanzaron valores de C_s de entre 3,62 hasta $60,3 \text{ F g}^{-1}$ y retenciones de la capacitancia entre 24,7 hasta 78,5 % (**Tabla 3**).

Al aumentar la velocidad de barrido, se observa una disminución progresiva de la capacitancia específica, atribuida a limitaciones difusionales y a un acceso parcial de los iones del electrolito a los poros más estrechos del material. Al aumentar la velocidad de barrido, se observa una disminución progresiva de la capacitancia específica, atribuida a limitaciones difusionales y a un acceso parcial de los iones del electrolito a los poros más estrechos del material [34]. Al aumentar la velocidad de barrido, se observa una disminución progresiva de la capacitancia específica, atribuida a limitaciones difusionales y a un acceso parcial de los iones del electrolito a los poros más estrechos del material [34]. No obstante, los sistemas CA7/VNiO-e y CA8/VNiO-e mantienen retenciones de capacitancia del 78,5 y 78,2 %, respectivamente, al comparar la velocidad de barrido más alta con la más baja, evidenciando una arquitectura porosa y una conductividad electrónica más favorables. En contraste, CA7/NiO-i y CA9/VNiO-e presentan retenciones significativamente menores (34,0 y 24,7 %), lo que sugiere mayores resistencias internas y una cinética de transporte iónico menos eficiente a altas velocidades de barrido. Esta diferencia puede relacionarse con una menor homogeneidad en la distribución de las fases metálicas y con una conectividad porosa menos efectiva, en concordancia con los resultados estructurales previamente discutidos.

La pendiente moderada de las curvas C_s -velocidad para CA7/VNiO-e y CA8/VNiO-e indica un compromiso adecuado entre capacitancia y capacidad de respuesta dinámica, aspecto relevante para dispositivos que operan bajo regímenes de carga-descarga rápida. Aunque los valores de capacitancia específica son moderados en comparación con sistemas ricos en óxidos metálicos, los electrodos obtenidos presentan una elevada estabilidad, reversibilidad y coherencia estructural.

Tabla 3. Valores de C_s y retención de la capacitancia obtenidos del análisis de las voltamperometrías cíclicas

Material	C_s (F g^{-1})	Retención de la capacitancia (%)
CA7/ NiGly-i	6,48	57,0
CA7/VNiGly-e	42,0	27,0
CA8/VNiGly-e	20,3	34,0
CA9/VNiGly-e	3,62	58,0
CA7/NiO-i	37,6	34,0
CA7/VNiO-e	57,7	78,5
CA8/VNiO-e	60,3	78,2
CA9/VNiO-e	21,8	24,7

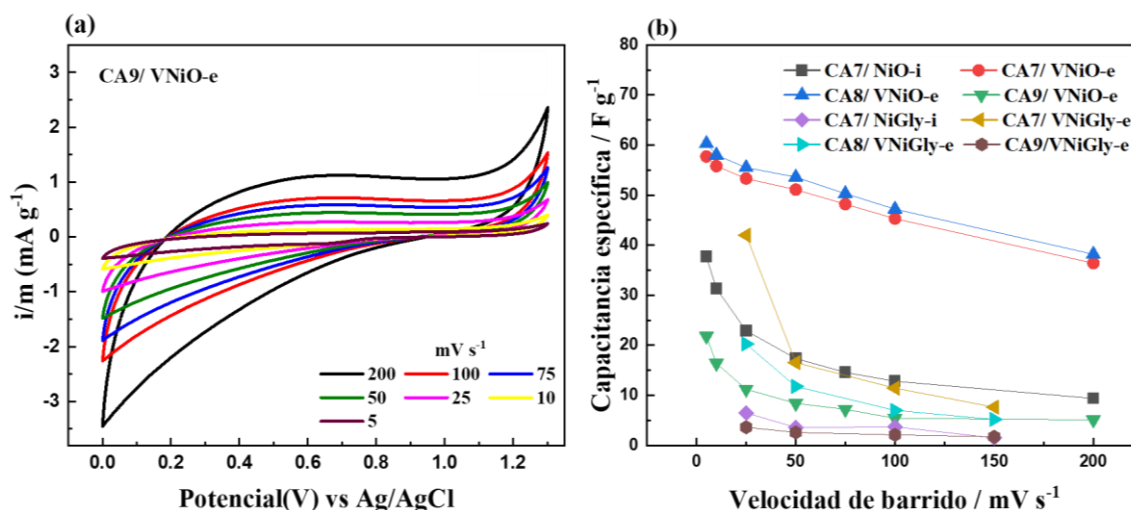


Figura 4. a) Voltamperometría cíclica del material CA9/ VNIO-e realizado a diferentes velocidades de barrido en KOH 1 mol L⁻¹ y b) Gráfico de la C_s vs velocidad de barrido.

Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). - La **Tabla 4** resume los parámetros electroquímicos obtenidos a partir del ajuste de los espectros de EIS obtenidos a partir de la **Figura 5a** y **5b**, empleando un circuito equivalente del tipo $Rs-(Rct||CPE)$, apropiado para describir el comportamiento pseudocapacitivo no ideal y la heterogeneidad interfacial de materiales híbridos metal-carbono porosos utilizando el programa ZView-4. En este modelo, Rs corresponde a la resistencia en serie asociada al electrolito, los contactos eléctricos y el soporte carbonoso, Rct representa la resistencia a la transferencia de carga en la interfaz electrodo-electrolito, y el elemento de fase constante (CPE) describe el almacenamiento capacitivo no ideal vinculado a la doble capa eléctrica y a procesos pseudocapacitivos superficiales. Los valores de Rs se mantienen bajos para la mayoría de los materiales CA7 y CA8 (≈ 42 – 54Ω), lo que evidencia una buena conductividad eléctrica atribuida a la estructura porosa jerárquica del carbón activado. En efecto, las muestras oxidadas CA8/VNiO-e y CA9/VNiO-e presentan valores de Rs significativamente mayores, lo que sugiere que la formación de fases óxidas más densas y menos conductoras, junto con una posible obstrucción parcial de poros, limita el transporte electrónico.

En general, los materiales no oxidados (VNIGly) presentan valores de resistencia a la transferencia de carga (Rct), menores que los oxidados, indicando una cinética de transferencia de carga más favorable. Este efecto es particularmente evidente en la muestra CA7/VNiGly-i, lo que sugiere que la síntesis in situ favorece una mejor dispersión de las especies activas y un contacto eléctrico más eficiente con el soporte carbonoso. Por el contrario, los materiales oxidados, CA9/VNiO-e, presentan valores elevados de Rct , asociados a la naturaleza más aislante de los óxidos y a la reducción de la accesibilidad electroquímica de los sitios activos. Los valores de $CPE-T$ se sitúan en el orden de 10^{-5} – $10^{-6} \text{ F S}^{n-1}$, característicos de sistemas dominados por almacenamiento interfacial. Los materiales no oxidados y sintetizados in situ muestran valores ligeramente superiores, lo que indica una mayor contribución pseudocapacitiva. Asimismo, los valores de $CPE-P$ entre 0,64 y 0,78 reflejan un comportamiento pseudocapacitivo dominante con una amplia distribución de tiempos de relajación, mientras que valores bajos de $CPE-P$ observados en algunas muestras oxidadas evidencian limitaciones

difusivas y pérdida de idealidad capacitiva. En general, los resultados de EIS confirman que los materiales no oxidados y sintetizados in situ presentan una respuesta electroquímica más favorable, caracterizada por menores resistencias a la transferencia de carga y un comportamiento pseudocapacitivo más pronunciado, adecuadamente descrito por el circuito $R_s-(R_{ct}\parallel CPE)$.

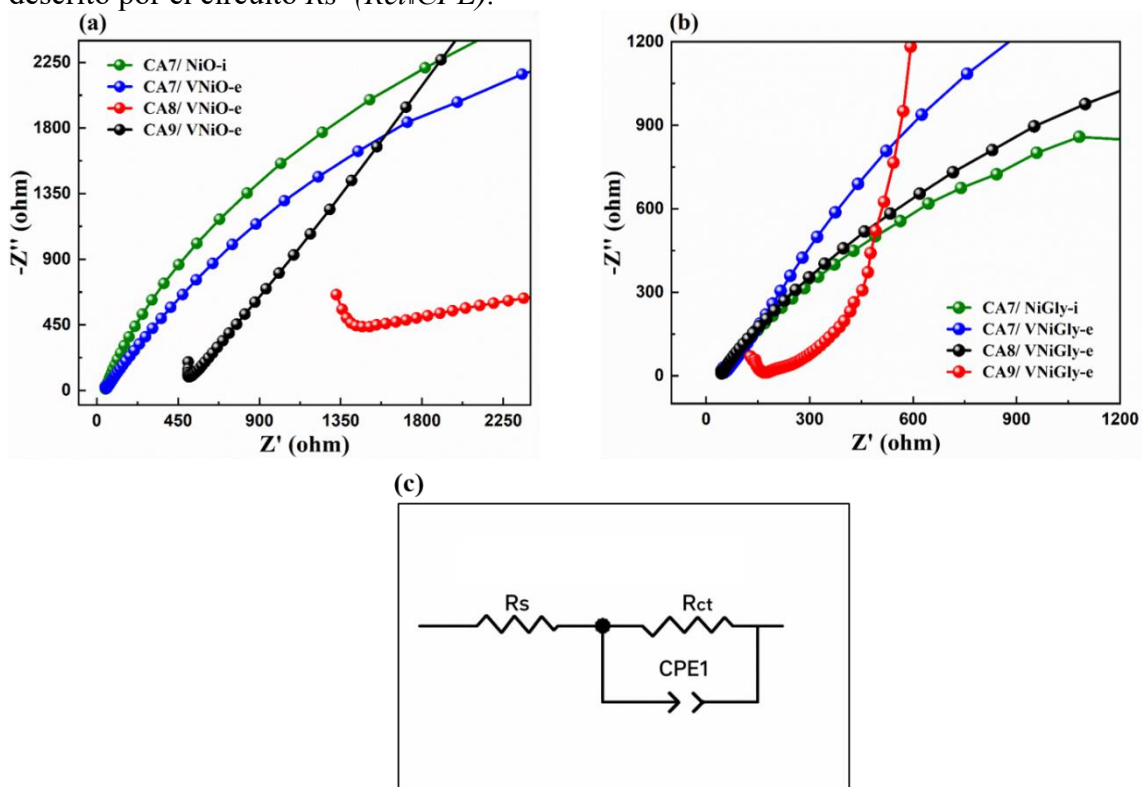


Figura 5. Diagramas de Nyquist obtenidos por EIS para: (a) carbones activados funcionalizados con óxidos metálicos, (b) carbones activados funcionalizados con glicerolatos metálicos y (c) circuito equivalente empleado para el ajuste de los datos experimentales.

Tabla 4. Parámetros electroquímicos obtenidos a partir del ajuste de los espectros de impedancia

Muestras	R_s (Ω)	R_{ct} (Ω)	$CPE-T$ ($10^{-5} \text{ F s}^{n-1}$)	$CPE-P$ (adim.)
CA7/ VNiO-e	48,08	9466	2,8891	0,67806
CA7/ VNiGly-e	53,35	7491	1,9984	0,70866
CA7/ NiO-i	44,86	8865	1,2036	0,77696
CA7/NiGly-i	45,35	3764	1,2036	0,6402
CA8/VNiGly-e	41,66	4048	4,5357	0,67306
CA8/VNiO-e	967,5	-	11,458	0,10426
CA9/VNiGly-e	144,0	-	424,42	0,2372
CA9/VNiO-e	493,5	37390	0,51994	0,67411

CONCLUSIONES

En este trabajo se sintetizaron carbones activados derivados de estiércol de alpaca, funcionalizados con glicerolatos metálicos (VNiGly) y óxidos metálicos de vanadio-níquel (VNiO) mediante rutas *in situ* y *ex situ* sobre soportes activados a distintas temperaturas. Estas estrategias permitieron obtener materiales con propiedades estructurales y electroquímicas diferenciadas.

El análisis por difracción de rayos X (DRX) mostró que la funcionalización *ex situ* con óxidos de vanadio-níquel promueve un mayor grado de orden estructural en comparación con los sistemas basados en glicerolatos. Dentro del sistema VNiGly, CA8/VNiGly-e alcanzó el mayor grado de cristalinidad (23 %), asociado a la reducción de la distancia interplanar del plano [001] ($\approx 3,73$ Å) y a un tamaño de cristalito cercano a 231 Å. En el sistema VNiO, CA8/VNiO-e presentó el mayor grado de cristalinidad (28 %), junto con una disminución de la distancia interplanar del plano [002] ($\approx 3,34$ Å), lo que indica una estructura carbonosa más compacta y ordenada inducida por la incorporación de las fases oxidadas.

La espectroscopía Raman confirmó una estructura carbonosa parcialmente grafitizada en todas las muestras, con valores de I_D/I_G cercanos a la unidad. Los materiales funcionalizados con VNiO mostraron valores de I_D/I_G más homogéneos (1,04–1,05), mientras que los sistemas con VNiGly presentaron una mayor dispersión (0,97–1,12), lo que refleja diferencias en la densidad de defectos y en la heterogeneidad estructural del soporte carbonoso, en concordancia con los resultados obtenidos por DRX.

La voltamperometría cíclica en KOH 1 mol L⁻¹ evidenció un mejor desempeño electroquímico para los electrodos funcionalizados con óxidos metálicos, destacando CA8/VNiO-e y CA7/VNiO-e, con capacitancias específicas de 60,3 y 57,7 F g⁻¹ a 5 mV s⁻¹ y retenciones cercanas al 78 %. Estos resultados ponen de manifiesto que una arquitectura porosa adecuada, combinada con una conectividad electrónica efectiva, es determinante para mantener una respuesta electroquímica estable a altas velocidades de barrido.

El análisis por espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) reveló que los materiales con mayor grado de cristalinidad tienden a presentar mayores resistencias a la transferencia de carga, como se observó en CA8/VNiO-e, mientras que sistemas con un mayor nivel de desorden estructural favorecen una cinética electroquímica más rápida. Este comportamiento evidencia un compromiso entre orden estructural y transporte de carga en los materiales híbridos carbono-óxido.

A partir de los resultados obtenidos, se establece que la funcionalización *ex situ* con óxidos de vanadio-níquel sobre carbón activado obtenido a 800 °C ofrece el mejor balance entre estructura, porosidad y desempeño electroquímico, posicionando a CA8/VNiO-e como el material más prometedor para su aplicación en electrodos de supercapacitores sostenibles.

AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen a CONCYTEC y PROCIENCIA, agencias del Perú, en el marco de la convocatoria de Proyectos de Investigación Básica 2023-01 [contrato N.º PE501082421-2023].

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. M. Yaseen *et al.*, “A Review of Supercapacitors: Materials Design, Modification, and Applications,” *Energies* 2021, Vol. 14, Page 7779, vol. 14, no. 22, p. 7779, Nov. 2021, doi: 10.3390/EN14227779.
2. M. E. Şahin, F. Blaabjerg, and A. Sangwongwanich, “A Comprehensive Review on Supercapacitor Applications and Developments,” *Energies* 2022, Vol. 15, Page 674, vol. 15, no. 3, p. 674, Jan. 2022, doi: 10.3390/EN15030674.
3. H. Rashid Khan and A. Latif Ahmad, “Supercapacitors: Overcoming current limitations and charting the course for next-generation energy storage,” *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Jan. 2024, doi: 10.1016/J.JIEC.2024.07.014.
4. T. Schoetz, L. W. Gordon, S. Ivanov, A. Bund, D. Mandler, and R. J. Messinger, “Disentangling faradaic, pseudocapacitive, and capacitive charge storage: A tutorial for the characterization of batteries, supercapacitors, and hybrid systems,” *Electrochim. Acta*, vol. 412, Apr. 2022, doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2022.140072.
5. P. C. Himadri Reddy, J. Amalraj, S. Ranganatha, S. S. Patil, and S. Chandrasekaran, “A review on effect of conducting polymers on carbon-based electrode materials for electrochemical supercapacitors,” *Synth. Met.*, vol. 298, Sep. 2023, doi: 10.1016/J.SYNTHMET.2023.117447.
6. A. H. Anwer *et al.*, “Enhancing the electrochemical performance of hybrid supercapacitors with in-situ grown ultrasound-mediated heterostructure bi-metallic and dual-linker MOF nanoarchitecture by harnessing charge storage mechanisms,” *J. Alloys Compd.*, vol. 970, Jan. 2024, doi: 10.1016/J.JALLCOM.2023.172512.
7. R. Khan *et al.*, “MnNbS/Polyaniline Composite-Based Electrode Material for High-Performance Energy Storage Hybrid Supercapacitor Device,” *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*, vol. 220, no. 15, Aug. 2023, doi: 10.1002/PSSA.202300200.
8. A. H. Anwer *et al.*, “Enhancing the electrochemical performance of hybrid supercapacitors with in-situ grown ultrasound-mediated heterostructure bi-metallic and dual-linker MOF nanoarchitecture by harnessing charge storage mechanisms,” *J. Alloys Compd.*, vol. 970, Jan. 2024, doi: 10.1016/J.JALLCOM.2023.172512.
9. M. R. Thalji, G. A. M. Ali, P. Liu, Y. L. Zhong, and K. F. Chong, “W18O49 nanowires-graphene nanocomposite for asymmetric supercapacitors employing AlCl₃ aqueous electrolyte,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 409, Apr. 2021, doi: 10.1016/J.CEJ.2020.128216.
10. S. Sagadevan *et al.*, “Agricultural biomass-based activated carbons for efficient and sustainable supercapacitors,” *J. Energy Storage*, vol. 97, Sep. 2024, doi: 10.1016/J.EST.2024.112878.
11. H. Jiao *et al.*, “Structure-property-function relationships of wood-based activated carbon in energy and environment materials,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 353, Jan. 2025, doi: 10.1016/J.SEPPUR.2024.128607.
12. P. Dubey, V. Shrivastav, B. Gupta, M. Hołdyński, W. Nogala, and S. Sundriyal, “Diffusion and surface charge studies of waste cow dung derived highly porous carbon as a facile electrode for solid-state supercapacitors,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 130, Dec. 2022, doi: 10.1016/J.DIAMOND.2022.109529.
13. D. Bhattacharjya and J. S. Yu, “Activated carbon made from cow dung as electrode material for electrochemical double layer capacitor,” *J. Power Sources*, vol. 262, pp. 224–231, Sep. 2014, doi: 10.1016/J.JPOWSOUR.2014.03.143.

14. J. R. Rajabathar, M. Sivachidambaram, J. J. Vijaya, H. A. Al-Lohedan, and D. M. D. Aldhayan, "Flexible Type Symmetric Supercapacitor Electrode Fabrication Using Phosphoric Acid-Activated Carbon Nanomaterials Derived from Cow Dung for Renewable Energy Applications," *ACS Omega*, vol. 5, no. 25, pp. 15028–15038, Jun. 2020, doi: 10.1021/ACSOMEGA.0C00848.
15. M. Z. Hossain, M. M. Bahar, B. Sarkar, S. W. Donne, P. Wade, and N. Bolan, "Assessment of the fertilizer potential of biochars produced from slow pyrolysis of biosolid and animal manures," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 155, May 2021, doi: 10.1016/J.JAAP.2021.105043.
16. M. I. Alarcón-Arroyo *et al.*, "High-performance supercapacitor electrodes based on alpaca manure-derived porous carbons," *Electrochim. Acta*, vol. 546, p. 147812, Jan. 2026, doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2025.147812.
17. J. Singh *et al.*, "Preparation of nickel oxide nanoparticles/biomass-derived activated carbon composites for high-performance aqueous asymmetric supercapacitor electrode," *Surfaces and Interfaces*, vol. 56, p. 105736, Jan. 2025, doi: 10.1016/J.SURFIN.2024.105736.
18. M. P. Harikrishnan, P. Naveena, N. Baskaran, and A. C. Bose, "Fabrication of cerium nickel oxide (CeNiO₃) nanoparticle on vanadium tetra sulphide (VS₄) nanosheet composite materials as an enhanced electrode for supercapacitor applications," *Electrochim. Acta*, vol. 462, Sep. 2023, doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2023.142729.
19. I. Jang, S. Lee, and G. H. An, "High-performance carbon-fiber-based supercapacitors: Enhanced performance through the porosity modification of electrodes containing a redox mediator," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 637, p. 157894, Nov. 2023, doi: 10.1016/J.APSUSC.2023.157894.
20. K. Hokari *et al.*, "Microstructure and Electrochemical Performance of Supercapacitor Based on Nickel/Activated Carbon Composite Electrode," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 2734, no. 1, p. 012017, Mar. 2024, doi: 10.1088/1742-6596/2734/1/012017.
21. A. R. Z. Almotairy, B. M. Al-Maswari, K. Alkanad, N. K. Lokanath, R. T. Radhika, and B. M. Venkatesha, "Nickel vanadate nitrogen-doped carbon nanocomposites for high-performance supercapacitor electrode," *Heliyon*, vol. 9, no. 8, p. e18496, Aug. 2023, doi: 10.1016/J.HELİYON.2023.E18496/ASSET/309A9AD8-61E0-41E3-A272-AB80BAE0C7EF/MAIN.ASSETS/GR8.JPG.
22. S. V. Desarada *et al.*, "Multiwalled carbon nanotube-cobalt vanadium oxide composite for high-performance supercapacitor electrodes with enhanced power density and cycling stability," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 149, Nov. 2024, doi: 10.1016/J.DIAMOND.2024.111557.
23. N. L. Wulan Septiani *et al.*, "Self-assembly of nickel phosphate-based nanotubes into two-dimensional crumpled sheet-like architectures for high-performance asymmetric supercapacitors," *Nano Energy*, vol. 67, p. 104270, Jan. 2020, doi: 10.1016/J.NANOEN.2019.104270.
24. M. M. Alam *et al.*, "The Potentiality of Rice Husk-Derived Activated Carbon: From Synthesis to Application," *Processes*, 2020.
25. Z. Zhu *et al.*, "One-pot hydrothermal synthesis of fluorescent carbon quantum dots with tunable emission color for application in electroluminescence detection of dopamine," *Biosens. Bioelectron. X*, vol. 10, May 2022, doi: 10.1016/J.BIOSX.2022.100141.

26. C. M. Parnell *et al.*, “Simultaneous Electrochemical Deposition of Cobalt Complex and Poly(pyrrole) Thin Films for Supercapacitor Electrodes,” *Scientific Reports* 2019 9:1, vol. 9, no. 1, pp. 5650-, Apr. 2019, doi: 10.1038/s41598-019-41969-6.
27. J. R. Miller, “Electrochemical capacitor thermal management issues at high-rate cycling,” *Electrochim. Acta*, vol. 52, no. 4, pp. 1703–1708, Dec. 2006, doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2006.02.056.
28. P. Simon and Y. Gogotsi, “Materials for electrochemical capacitors,” *Nanoscience and technology: a collection of reviews from Nature journals*, pp. 320–329, 2010.
29. Y. Lu, “Development of High-performance Vanadium Oxide Cathodes for Rechargeable Metal-ion Batteries,” *Doctoral thesis, UCL (University College London)*. , Apr. 2025.
30. T. Jawhari, A. Roid, and J. Casado, “Raman spectroscopic characterization of some commercially available carbon black materials,” *Carbon N. Y.*, vol. 33, no. 11, pp. 1561–1565, 1995, doi: 10.1016/0008-6223(95)00117-V.
31. A. K. Mohamedkhair *et al.*, “Effect of an activating agent on the physicochemical properties and supercapacitor performance of naturally nitrogen-enriched carbon derived from Albizia procera leaves,” *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 13, no. 7, pp. 6161–6173, Jul. 2020, doi: 10.1016/J.ARABJC.2020.05.017.
32. E. Onyilmaz, Y. Onal, and E. Oz, “Structural Characterization and Electrochemical Performance of Apricot Kernel-Based Activated Carbons for Supercapacitors,” *ACS Omega*, vol. 10, no. 31, pp. 34254–34265, Aug. 2025, doi: 10.1021/ACSOMEGA.5C00919.
33. A. Thaker *et al.*, “Solvent-free synthesis of novel cutch tree bark-derived activated carbon decorated with Cu–Co–Mo ternary oxides for high-performance supercapacitor applications,” *J. Energy Storage*, vol. 137, p. 118591, Nov. 2025, doi: 10.1016/J.EST.2025.118591.
34. E. Huarote-Garcia *et al.*, “Activated Carbon Electrodes for Supercapacitors from Purple Corn cob (Zea mays L.),” *ACS Environmental Au*, vol. 2024, pp. 80–88, Mar. 2023, doi:10.1021/ACSENVIRONAU.3C00048/ASSET/IMAGES/LARGE/VG3C00048_0007.JPG.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE HIDROGELES A PARTIR DE N,N-DIMETILACRILAMIDA Y TELEQUÉLICOS DE 2-OXAZOLINAS

Juan Carlos Rueda^{*a}, Javier Alfredo Cano^a

RESUMEN

Se sintetizaron dos series de hidrogeles mediante la polimerización por radicales libres, en medio acuoso, de N,N-dimetilacrilamida (DMAA) y telequéllicos de 2-oxazolinas (MK-10 y MK-32), usando persulfato de potasio (KPS) y N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina (TEMED) como sistema de iniciación. Previamente se sintetizaron los telequéllicos de 2-oxazolinas mediante polimerización catiónica por apertura de anillo de 2-metil- (en el caso de MK-10) (ó 2-etil- (en el caso de MK-32))-2-oxazolina (EtOxa) y 2-metoxycarboniletil-2-oxazolina (EsterOxa). Los telequéllicos fueron funcionalizados con grupos vinilos y éster. Se determinó por ¹H RMN que los telequéllicos MK-10 y MK-32 tuvieron grados de polimerización de 9,5 y 20 respectivamente. Se investigó la influencia de la proporción inicial de los monómeros y de la estructura de los telequéllicos en las propiedades de los hidrogeles. Los hidrogeles fueron caracterizados por espectroscopía infrarroja (FTIR), absorción de agua, rendimiento de la síntesis, y análisis termogravimétrico. Se determinó que los hidrogeles sintetizados con el telequéllico MK-10 tuvieron mayor capacidad de absorción de agua que los sintetizados con el telequéllico MK-32. Los grupos éster de los hidrogeles fueron hidrolizados para formar grupos carboxilatos de sodio. Los hidrogeles hidrolizados tuvieron mejor absorción de agua respecto a los hidrogeles no hidrolizados y fueron sensibles al cambio de pH.

Palabras clave: Hidrogel, N, N-dimetilacrilamida, telequéllicos, 2-oxazolinas.

^a Sección Física, Pontificia Universidad Católica del Perú, Av. Universitaria 1801, Lima, Perú,

* jrueda@pucp.edu.pe

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF HYDROGELS BASED ON N,N-DIMETHYLACRYLAMIDE AND 2-OXAZOLINE TELECHELICS

ABSTRACT

Two series of hydrogels were synthesized by free-radical polymerization of N,N-dimethylacrylamide (DMAA) and 2-oxazoline telechelics (MK-10 and MK-32), using potassium persulfate (KPS) and N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine (TEMED) as initiator systems. The 2-oxazoline telechelics were previously synthesized by cationic ring-opening polymerization of 2-methyl- (for MK-10) or 2-ethyl- (for MK-32)-2-oxazoline (EtOxa) and 2-methoxycarbonyl-ethyl-2-oxazoline (EsterOxa). The telechelics were functionalized with vinyl and ester groups. It was determined by ^1H NMR that the telechelics MK-10 and MK-32 had degrees of polymerization of 9.5 and 20 respectively. The influence of the initial monomer ratio and the telechelic structure on the hydrogel properties was investigated. The hydrogels were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), water absorption, synthesis yield, and thermogravimetric analysis. It was determined that the hydrogels synthesized with telechelic MK-10 had a higher water absorption capacity than those synthesized with telechelic MK-32. The ester groups of the hydrogels were hydrolyzed to form sodium carboxylate groups. The hydrolyzed hydrogels had better water absorption compared to the non-hydrolyzed hydrogels and were sensitive to pH changes.

Keywords: Hydrogel, N,N-dimethylacrylamide, telechelics, 2-oxazolines.

INTRODUCTION

2-Oxazolines are heterocyclic compounds that polymerize via cationic ring-opening polymerization¹. The polymerization of these monomers is considered "living," meaning that chain termination or transfer reactions do not occur², thus enabling the production of polymers with predefined degrees of polymerization and functionality¹⁻³.

Polymers derived from 2-oxazolines allow the synthesis of different polymeric structures, such as block and graft copolymers, macromonomers, and telechelics^{3,4}.

Telechelics are polymers that possess functional groups at the ends of their chains^{3,5}.

They can be synthesized, for example, by incorporating these functional groups using the terminator method³. This method involves employing a polymerization terminator containing the desired functional group to be incorporated at the end of the polymer chains. Telechelics with vinyl functional groups at their chain ends can function as crosslinking agents and can produce hydrogels³.

Hydrogels are cross-linked polymers that have the ability to absorb water due to interactions between water molecules and the hydrophilic functional groups present in their structure⁶⁻⁹.

This research presents the synthesis and characterization of hydrogels from the free-radical polymerization of DMAA and telechelic 2-oxazolines.

EXPERIMENTAL PART

The substances and reagents were used as received or were purified according to the methods described in the literature⁵⁻⁷. 2-Methyl-2-oxazoline (98%, Aldrich), *p*-chloromethylstyrene (90%, Merck), and TEMED (98%, Aldrich) were distilled before use. 2-Methoxycarbonylethyl-2-oxazoline (EsterOxa) and 4-vinylbenzylpiperazine were synthesized in previous research^{5,6}. DMAA (99%, Aldrich), KPS (99%, Merck), and sodium iodide (99%, Merck) were used as received. Nuclear magnetic resonance (¹H-NMR) and Fourier transform infrared (FTIR) analyses of the substances used or synthesized were performed using the methods described in the scientific literature^{5,6}. Bruker Ascend 500 MHz nuclear magnetic resonance (NMR) spectrometer, 300 MHz for ¹H, deuterated chloroform solvent. Perkin Elmer Frontier Fourier Infrared Spectrometer (FTIR), ATR method, measurement range: 4000 to 400 cm⁻¹. Netzsch STA 449F3 thermogravimetric analyzer (air, 10°C/minute).

Synthesis of telechelic MK-32

Telechelic MK-32 was synthesized by ring-opening polymerization of 2-ethyl-2-oxazoline (EtOxa, 2.60 g, 26.3 mmol) and 2-methoxycarbonylethyl-2-oxazoline (EsterOxa, 4.13 g, 26.3 mmol) initiated by 1,4-*trans*-dibromobutene (2.34 mmol) in 12.5 mL of acetonitrile at 78°C for 5.5 hours and terminated with 4-vinylbenzylpiperazine (14.8 mmol) dissolved in 6 mL of acetonitrile, as described in a previous publication⁵.

¹H-RMN (CDCl₃): δ: 1.10 (-CH₃); 3.0 (-CO-CH₂-CH₃); 2.60 (-CH₂CH₂-COO-); 3.50 (N-CH₂CH₂); 3.60 (-O-CH₃); 3.95 (=CH-CH₂-); 5.25 y 5.75 (=CH₂); 5.255 (=CH-CH₂); 6.7 (Ar-CH=); 7.25-7.4 (H_{Ar}).

Synthesis of Telechelic MK-10

Telechelic MK-10 was synthesized by ring-opening polymerization of the monomers 2-methyl-2-oxazoline (MeOxa) and EsterOxa. In a 100 mL reaction flask, 1.10 g (7.33 mmol) of sodium iodide was mixed with 2.7 mL (19.8 mmol) of 2-EsterOxa and 2.10 mL (24.92 mmol) of MeOxa in 12 mL of acetonitrile under a dry nitrogen atmosphere with constant stirring. Polymerization was initiated by adding 0.50 mL (3.55 mmol) of *p*-chloromethylstyrene (CMS) and heating the reaction mixture to 78°C for 7 hours. After this time, the mixture was cooled to room temperature. Polymerization was terminated with 4.0 g (19.77 mmol) of 4-vinylbenzylpiperazine (VBP), and to deprotonate the telechelic end, the mixture was stirred with 2 g. of potassium carbonate at 20°C for 12 hours. The MK-10 telechelic was purified by precipitation using the chloroform/diethyl ether system.

¹H-RMN (CDCl₃): δ: 2.10 (-CH₃); 2.70-2.95 (-CH₂CH₂-COO-); 3.50 (N-CH₂CH₂); 3.60 (-O-CH₃); 4.60 (Ar-CH₂); 5.30 y 5.80 (CH₂=); 6.70 (=CH-Ar); 7.10-7.30 (H_{Ar}).

Hydrogel Synthesis

Two series of hydrogels (HGs) were synthesized by free-radical polymerization. In the first series (HGJ-A to HGJ-D hydrogels), DMAA and telechelic MK-32 were used as monomers, and in the second series (HGJ-E to HGJ-H), DMAA and the telechelic MK-10 were used as monomers. Typical procedure (e.g., HGJ-B hydrogel): 0.53 g (5.35 mmol) of DMAA, 0.30 g (0.1 mmol) of MK-32, and 0.0325 g (0.28 mmol) of TEMED were weighed into a beaker and dissolved in 3 mL of deionized water. Dry nitrogen was

bubbled through the mixture for 10 minutes. In parallel, 0.0375 g (0.14 mmol) of KPS was dissolved in 1 mL of deionized water in another beaker. Both mixtures were cooled to 5°C for 10 minutes. The solutions were then quickly mixed, poured into a glass mold, and refrigerated (5°C) for 24 hours. The hydrogel was then washed four times with deionized water at 4-hour intervals to remove any remaining reagents. The hydrogel was then oven-dried at 45°C until a constant weight was achieved. The HGJ-B hydrogel was characterized by FTIR (cm^{-1}): 2918 (C-H, methylene CH_2), 1721 (C=O, ester), 1615 (C=O, amide), 1400 (aromatic carbon arC-C), 1256 (C-N, amide). The other hydrogels were synthesized and characterized similarly.

Hydrolysis of the hydrogels

Procedure (e.g., HGJ-B): 0.7372 g of dry hydrogel was weighed into a beaker, and 40 mL of 0.1 N aqueous NaOH solution was added. The mixture was allowed to stand for 3 days at room temperature. The hydrolyzed hydrogel was washed with 200 mL of deionized water for 4-hour periods until a neutral pH was obtained. The hydrolyzed hydrogel was named HGJ-BH.

Water Absorption Test (Q)

A fraction of hydrogel swollen in water at equilibrium at 25°C (Ph) was weighed. The hydrogel was then oven-dried at 40°C until a constant weight was reached (Ps). The degree of water absorption of the hydrogel was calculated using the following equation: $Q = (\text{Ph} - \text{Ps}) / \text{Ps}$

Where: Q = degree of water absorption of the hydrogel (grams of water per gram of dry hydrogel), Ph = mass of hydrogel swollen in water at equilibrium, and Ps = mass of the dry hydrogel.

pH Sensitivity Test

A fraction of hydrolyzed hydrogel swollen in deionized water (pH=5.7) at equilibrium was weighed and oven-dried at 45°C until a constant weight. The dried hydrogel was immersed in a buffer solution of a specific pH and allowed to stand for 24 hours. After this time, the weight of the swollen hydrogel at equilibrium was obtained at this new pH. The water absorption of the hydrogel at the different pH levels was compared, and the difference in absorption was interpreted as the hydrogel's sensitivity to pH.

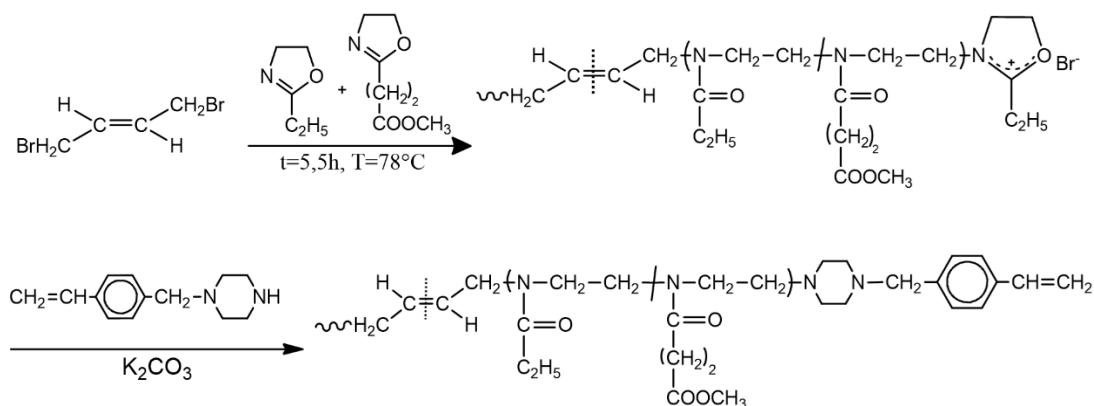
The procedure was performed with different pH values using buffer solutions of pH=2, 4, 8, and 10.

RESULTS AND DISCUSSION

Synthesis and characterization of the telechelic polymers MK-32 and MK-10

The telechelic polymers MK-32 and MK-10 were synthesized at 78°C in acetonitrile via the cationic ring-opening polymerization of 2-methoxycarbonyl-ethyl-2-oxazoline (EsterOxa) and 2-ethyl-2-oxazoline (EtOxa) for MK-32, and of EsterOxa and 2-methyl-2-oxazoline (MeOxa) for MK-10. The 2-oxazoline polymerizations are of the "living" type, without chain-transfer or termination reactions, and therefore no interferences were observed. The synthesis of MK-32 was carried out according to a previous publication⁵.

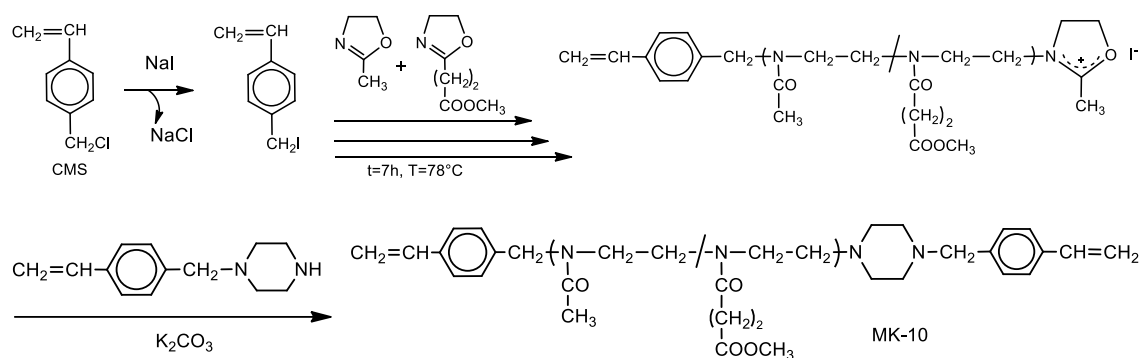
In the case of MK-32, the initiator was 1,4-*trans*-dibromobutene and the terminating agent was 4-vinylbenzylpiperazine (4-VBP). The proposed mechanism is shown in Scheme 1. The DBB initiator, which has double functionality, then allows polymerization to proceed to the right and to the left, and finally the 4-VBP, upon completion of polymerization, introduces the vinyl groups at both ends of the polymer.



Scheme 1. Synthesis of the MK-32 telechelic.

MK-32 was a statistical polymer, characterized by $^1\text{H-NMR}$: a degree of polymerization of 23 units was obtained, from which a molecular weight of 3564 was calculated. The molar percentages of EtOxa and EsterOxa were 44% and 56%, respectively. This fact is corroborated by literature data which indicates that EsterOxa has greater reactivity than EtOxa⁷. MK-32 was a telechelic polymer, possessing polymerizable vinyl groups at both chain ends.

In the case of MK-10, *p*-chloromethylstyrene (CMS) and sodium iodide were used as the initiating system, and 4-vinylbenzylpiperazine (4-VBP) was used as the terminating agent, as described in the experimental section. The proposed mechanism is shown in Scheme 2. Starting with CMS and NaI, *p*-iodomethylstyrene is generated *in situ*. This initiates the polymerization of MeOxa and EsterOxa (thus introducing the first vinyl group into the polymer chain), producing an oxazoline propagating cation. At the end of the polymerization, this cation reacts with the amine group of 4-VBP, terminating the reaction and introducing the second vinyl group into the polymer chain.



Scheme 2. Synthesis of the MK-10 telechelic

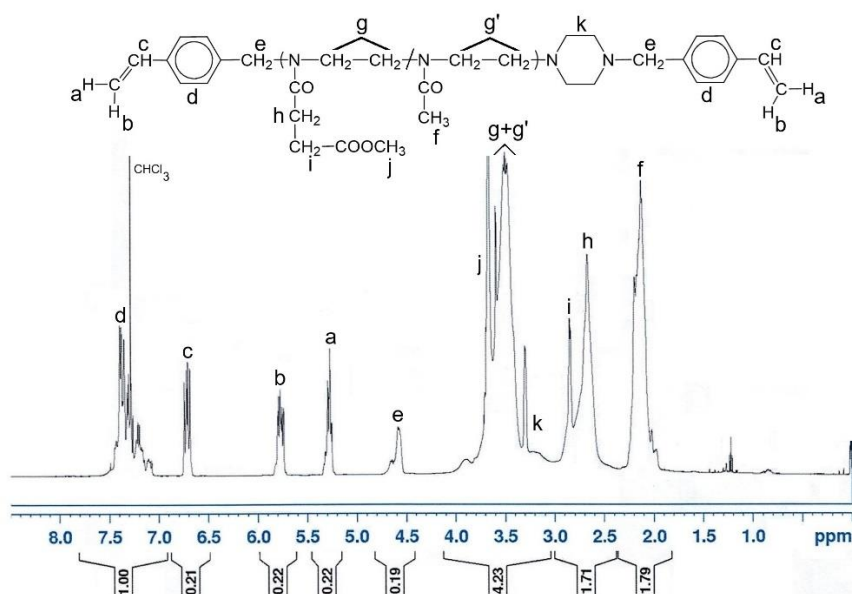


Figure 1. ^1H -NMR spectrum of telechelic MK-10 in CDCl_3 at 25°C .

Characterization of MK-10 by ^1H -NMR (Figure 1) demonstrated the presence, in the telechelic structure, of the monomers, initiator, and terminator used and allowed the determination of the molar percentage of MeOxa and EsterOxa by comparing the integral of the “f” signal of the MeOxa methyl group with the integral of the “i+h” signal of the EsterOxa (Figure 1). The molar proportion of MeOxa and EsterOxa was 58% and 42%, respectively, values very close to the theoretical values. The degree of polymerization was determined by comparing the sum of the integrals of the “f” and “i+h” signals with the average of the integrals of the “a”, “b”, and “c” signals of the initiator in the ^1H -NMR spectrum (Figure 1). A degree of polymerization of 9.5 units was obtained. So, the molecular weight of MK-10 was calculated to be 1414.

In both cases (MK-32 and MK-10), the monomers were added simultaneously at the beginning of the polymerization, resulting then in statistical telechelic polymers.

Synthesis and characterization of the hydrogels (HGJ)

Hydrogels were synthesized by free-radical polymerization of monomers N,N-dimethylacrylamide (DMAA) and the telechelics (MK-32 and MK-10) of 2-oxazoline (crosslinking agents), at 5°C and using the redox initiation system potassium persulfate (KPS) and N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine (TEMED)¹⁰ (Table 1, Scheme 3).

The redox system (KPS/TEMED) generates the free radicals that polymerize DMAA and the telechelics. Due to their double functionality (two vinyl groups per macromolecule), the telechelics act as crosslinking agents in this polymerization, enabling the formation of hydrogels.

A low temperature (5°C) was used to attenuate the reaction rate, which was very rapid at room temperature and did not allow for a homogeneous mixture of the reactants. The hydrogels were obtained in 20 minutes, but the system was allowed to react for 24 hours at 5°C to maximize the polymerization of the monomers. In the synthesis, the molar ratio of the monomers (MK/DMAA) was varied.

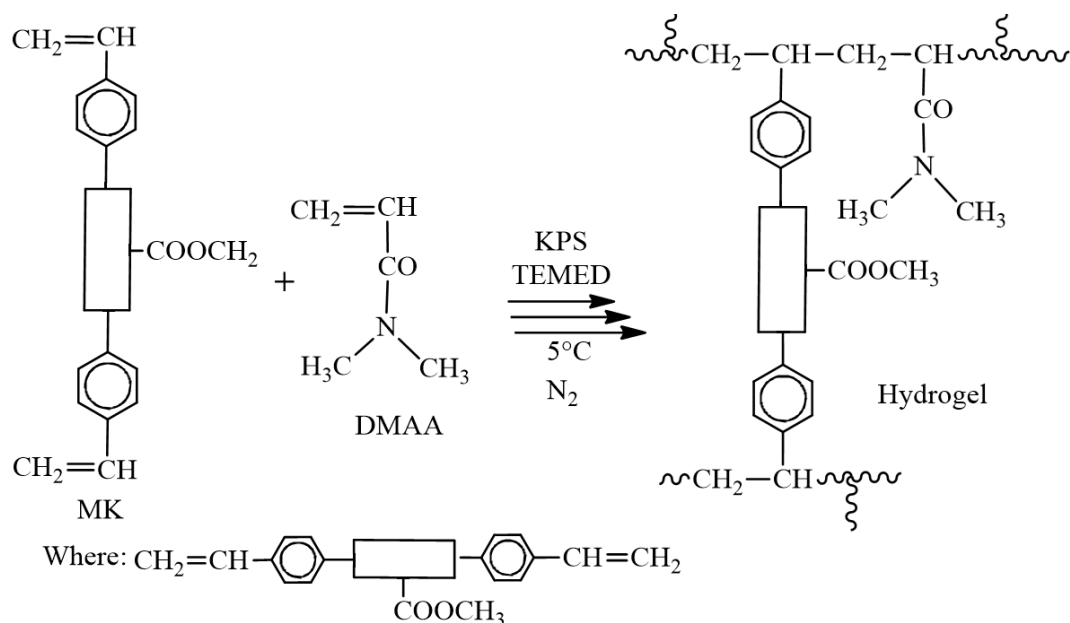
Table 1. Synthesis and characterization of hydrogels.

Hydrogel ^{a)}	DMAA ^{b)} (mmol)	MK ^{c)} (mmol)	KPS ^{d)} (mmol)	R ₁ ^{e)}	R ₂ ^{f)}	%Yield ^{g)}	Q (g H ₂ O/g HGs) ^{h)}	
							Original	Hydrolyzed
HGJ-A	5.18	0.168	0.14	32.4	2.68	68	4.2	5.1
HGJ-B	5.30	0.083	0.14	15.6	2.57	90	8.6	15.3
HGJ-C	5.20	0.042	0.14	8.0	2.70	85	27.4	64.2
HGJ-D	5.25	0.017	0.14	3.2	2.69	80	63.5	143.8
HGJ-E	5.39	0.190	0.14	34.4	2.48	90	12.0	22.5
HGJ-F	5.41	0.090	0.14	15.9	2.48	83	25.6	54.2
HGJ-G	5.33	0.040	0.14	8.0	2.67	73	61.2	165.2
HGJ-H	5.35	0.020	0.14	4.1	2.53	86	113.9	211.5

Where: a) Synthesized hydrogels. In all cases, the hydrogels were synthesized at 5°C, and in a reaction time of 24 hours, the number of moles of TEMED was twice that of KPS, and 4 mL of distilled water was used as the solvent; b) N,N-Dimethylacrylamide (DMAA); c) Polymer telechelic (MK): for hydrogels HGJ-A to HGJ-D, telechelic MK-32 (molecular weight 2985) was used, and for hydrogels HGJ-E to HGJ-H, telechelic MK-10 (molecular weight 1414) was used; d) Potassium persulfate (KPS); e) Initial molar ratio MK/DMAA multiplied by 1000; f) Molar percentage of initiator with respect to the monomers (100 (KPS) / (DMAA+MK)); g) Polymerization yield (100 (weight of hydrogel) / (sum of monomers weights)); h) Degree of water absorption of original hydrogels and after being hydrolyzed (in grams of water per gram of dry hydrogel).

The polymerization yields were relatively high, ranging from 68% to 90% (Table 1), indicating that the monomers reacted and were incorporated into the hydrogel.

Since the telechelics are macromolecules, they should have lower diffusivity in the reaction medium than DMAA, which is a simple molecule and therefore it has more mobility and react more with the propagating macroradicals. Consequently, the telechelics will have lower reactivity than DMAA, and DMAA will be incorporated primarily in the initial stages of polymerization, followed by the telechelics.

**Scheme 3.** Synthesis of hydrogel HGJ.

The degree of water absorption (Q) of the hydrogels was determined. The results obtained are shown in Table 1 and Figure 2 (DMAA/MK molar ratio graph). It can be observed that, in each series, as the amount of crosslinker (MK) decreases, i.e., as the initial DMAA/MK molar ratio increases, then water absorption increases. This is because decreasing the proportion of crosslinker increases the pore size of the hydrogels, thus increasing their water absorption capacity. Hydrogels HGJ-A to HGJ-D (first series) have a crosslinker (MK-32) with 20 repeating units; in contrast, hydrogels HGJ-E to HGJ-H (second series) have a crosslinker (MK-10) with 9.5 repeating units. That is, hydrogels with MK-32 should theoretically have a larger pore size and greater water absorption than hydrogels with MK-10. However, experimental results show the opposite (Table 1). This could be due to the chemical structure of the telechelic MK-32, which has a double bond in the center of the macromolecule, which, due to steric hindrance, does not undergo modifications during free-radical polymerization³. These olefinic groups are hydrophobic; they can cluster together to form a hydrophobic microdomain and could generate repulsive forces with water, resulting finally in smaller hydrogel pores and less hydrogel water absorption. Another factor that would explain why the second series of hydrogels absorb more water than the first series is that the second series contains 2-methyl-2-oxazoline (MeOxa) monomers in its structure, which are more hydrophilic than the EtOxa monomers of the first series.

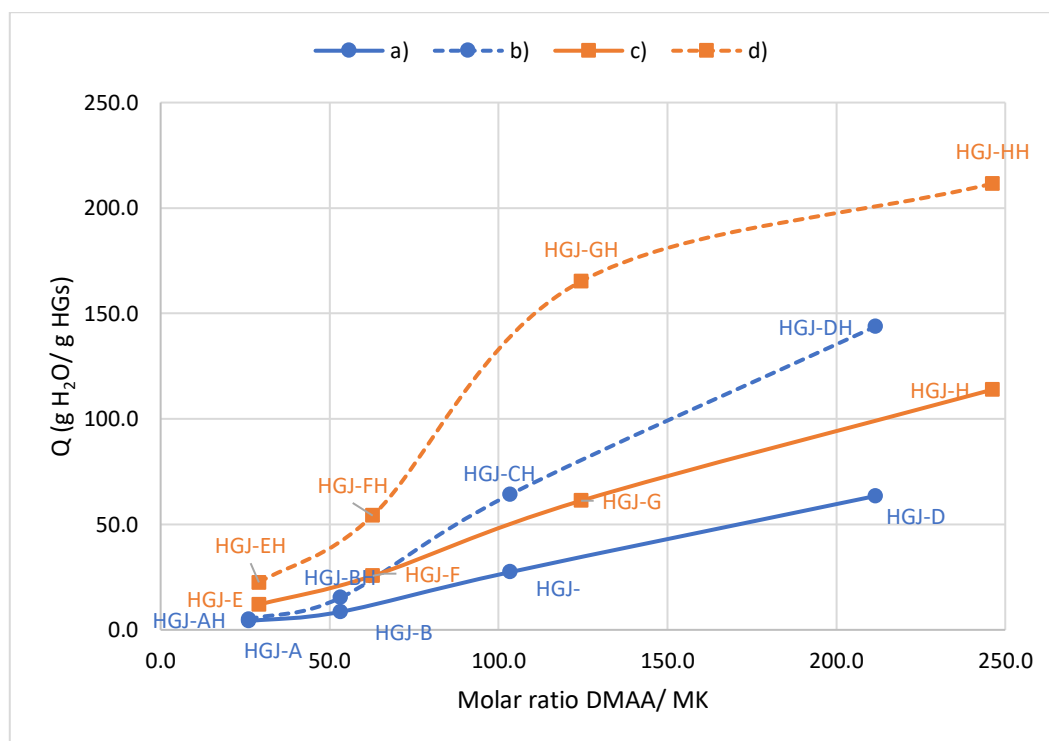


Figure 2. Degree of water absorption of the hydrogels synthesized with telechelic MK-32, (a) original and (b) hydrolyzed, and hydrogels synthesized with telechelic MK-10, (c) original and (d) hydrolyzed.

Basic hydrolysis of all hydrogels was performed, generating two new series of hydrogels containing, in equilibrium, sodium carboxylate ($-\text{COO}^-\text{Na}^+$) and carboxylic acid ($-\text{COOH}$) functional groups. The water absorption values of the hydrolyzed hydrogels are higher than those of their non-hydrolyzed counterparts (Figure 12). This can be explained

by the presence of carboxylate (ionic) and carboxylic acid (non-ionic) groups in the hydrolyzed hydrogels, which have a stronger interaction with water molecules, forming ion-dipole interactions and hydrogen bonds, respectively, compared to the amide and ester groups (both non-ionic) present in the original hydrogels, which only form hydrogen bonds with water molecules⁶.

FTIR infrared spectroscopy of the hydrogels

The hydrogels were characterized by FTIR spectroscopy to identify the functional groups present (Figure 3)⁷.

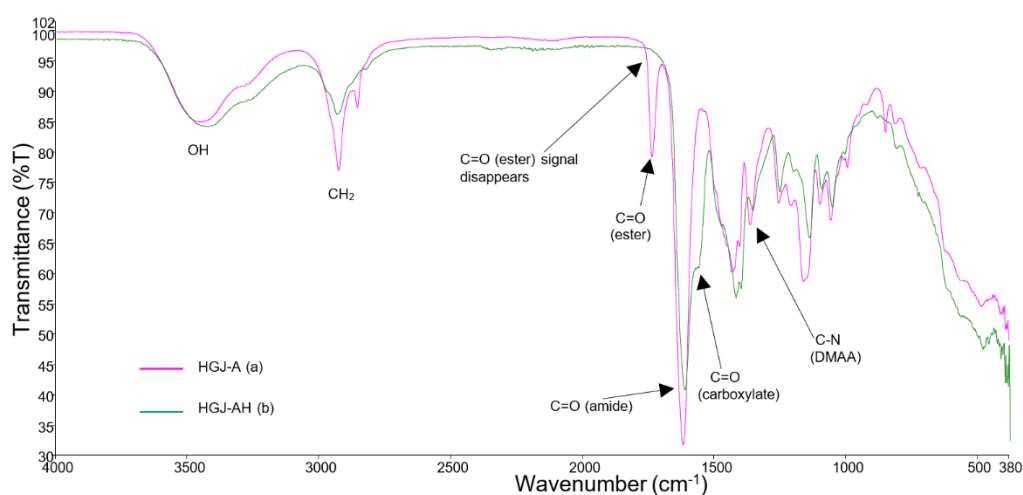


Figure 3. FTIR spectrum of the (a) HGJ-A hydrogel and (b) HGJ-AH hydrogel.

As example, in Figure 3a, the following signals were identified for the HGJ-A hydrogel: 3449 cm^{-1} for OH (probably moisture absorbed by the hydrogel); 2924 cm^{-1} for the methylene CH_2 groups; 2853 cm^{-1} for the $-\text{C}-\text{H}$ of the methyl ester; 1734 cm^{-1} for the carbonyl ($\text{C}=\text{O}$) group of the ester group; 1615 cm^{-1} for the carbonyl group of the amide group; 1431 cm^{-1} for the aromatic carbon stretching $\text{ArC}-\text{C}$ of the aromatic rings; and 1253 cm^{-1} for the $\text{C}-\text{N}$ of the substituted amide group. In the FTIR spectrum of the HGJ-AH hydrogel (HGJ-A hydrolyzed) (Figure 3b), the disappearance of the carbonyl signal associated with the ester group is observed. This indicates that the hydrolysis of the HGJ-A hydrogel was complete. This finding is repeated for the other hydrogels. The reason only the ester groups hydrolyzed and not the amide groups is because weak hydrolysis conditions were used (25°C , 0.1 N NaOH , short hydrolysis time), and amide groups require more stronger conditions to hydrolyze than esters. For example, 100°C , a longer reaction time, and a high concentration of NaOH (1 N). If amide groups had been hydrolyzed, then the structure of the hydrogel would have been destroyed. In the hydrolysis process, the ester groups were transformed into carboxylic acid and sodium carboxylate groups. The FTIR signal of the carbonyl group of the carboxylic acid groups is located in a region near 1700 cm^{-1} and overlaps with the amide carbonyl signal, and the carboxylate carbonyl signal is observed as a "shoulder" of the amide carbonyl signal¹¹ at approximately 1550 cm^{-1} .

Water Absorption Kinetics of Hydrogels

The water absorption rate of the HGJ-C and HGJ-E hydrogels and their hydrolyzed versions was studied. Figure 4 shows the water absorption (Q) of the hydrogels vs time in hours. It can be observed that, during the first two hours of the process, the absorption rate is high, then gradually decreases. Furthermore, it can be observed that, starting at 6 hours, water absorption reaches practically its maximum. Figure 4 shows that the HGJ-C and HGJ-CH hydrogels absorb more water than HGJ-E and HGJ-EH, respectively. This is because they are approximately three times less cross-linked than the latter ($1000 \times \text{MK/DMAA} = 8.0$ vs. 34.4; Table 1).

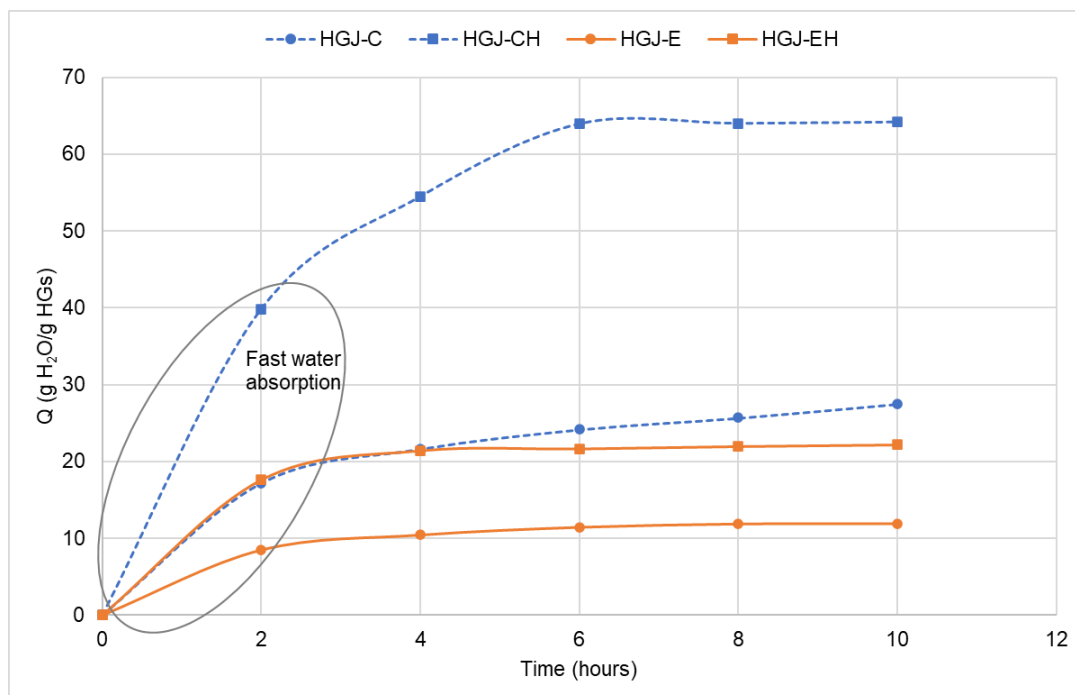


Figure 4. Water absorption kinetics of the hydrogels HGJ-C, HGJ-CH, HGJ-E and HGJ-EH.

pH Sensitivity of Hydrogels

The hydrolyzed hydrogels HGJ-AH and HGJ-EH were characterized by their sensitivity to pH changes. It was demonstrated that the hydrolyzed hydrogels were sensitive to the pH of the aqueous medium. This sensitivity may be due to the presence of carboxylate and carboxylic acid functional groups, which are derived from the crosslinking agent (telechelic). Starting at pH 5.7, as the pH increased to acidic pH (pH 2 and 4), a contraction of the hydrogels was observed. From pH 5.7 to pH 8, an increase in volume was observed, followed by further contraction at pH 10 (Figure 5).

In the hydrogel, it is possible to determine the relationship between the concentration of carboxylic acid groups and that of carboxylate groups through the pKa value (an indicator of the dissociation strength of a weak acid) and pH 6. If $\text{pH} = \text{pKa}$, there is an equal percentage of carboxylic acid and carboxylate groups.

For this type of hydrogel, containing carboxylic acid and carboxylate groups derived from EsterOxa, the pKa reported by previous research was 5.6. Three situations could occur:

- If $\text{pH} < \text{pKa}$ ($\text{pH} < 5.6$, e.g., $\text{pH} = 2$ and $\text{pH} = 4$), there will be a majority of carboxylic acid groups. Hydrogen bonds will form between the carboxylic acids and the amides,

and also between the carboxylic acids themselves, therefore, hydrogels have a contraction, resulting in smaller pores in the hydrogels and, and there is a reduced water absorption of hydrogels.

- If $\text{pH} > \text{pKa}$ ($\text{pH} > 5.6$, e.g., $\text{pH} = 8$), there will be a greater number of carboxylate groups. An electrostatic repulsion would occur between the negatively charged carboxylate groups, resulting in their expansion leading to the formation of larger pores in the hydrogels, and greater water absorption. At $\text{pH}=10$, instead of continuing to expand, the hydrogel contracts (Figure 5). This phenomenon could be due to the total ionic charge within the hydrogel at relatively high pH values, as reported in the literature¹².
- At $\text{pH} = \text{pKa}$ ($\text{pH} = 5.6$). $\text{pH} 5.7$ is very close to $\text{pH} 5.6$ (pKa). The concentration of acid groups would be practically equal to the concentration of sodium carboxylate groups, representing an intermediate state between the previous two.

Thermogravimetric analysis of the hydrogels

The thermal stability of hydrogels HGJ-BH and HGJ-EH was evaluated by thermogravimetric analysis (TGA) and it was shown that the hydrogels were thermally stable up to approximately 350°C , a value that is usual for polymers.

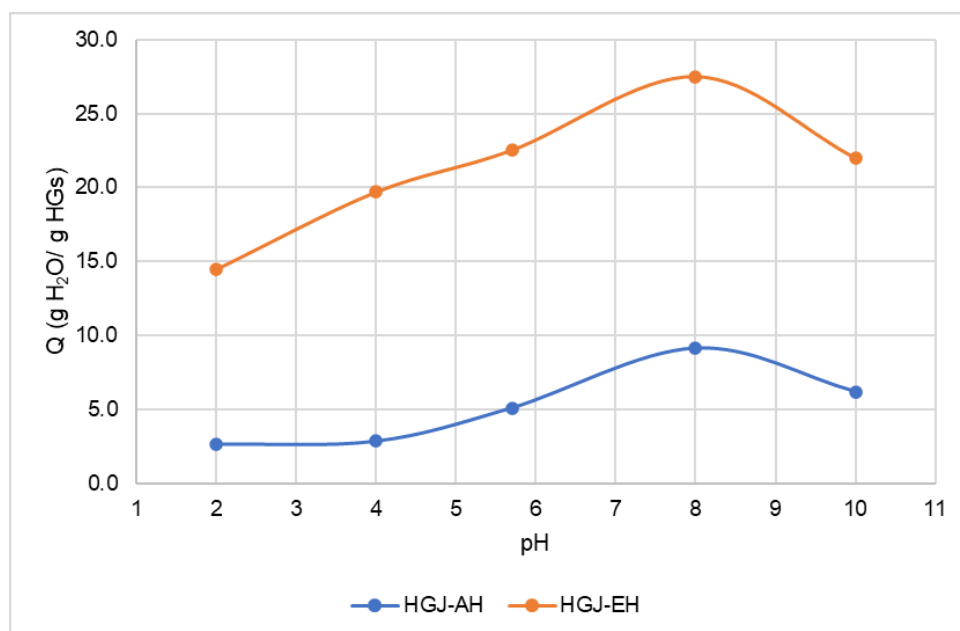


Figure 5. Degree of water absorption of the hydrogels (a) HGJ-AH and (b) HGJ-EH, at different pH values.

CONCLUSIONS

Two series of hydrogels were synthesized by free-radical polymerization of N,N-dimethylacrylamide and 2-oxazoline telechelics using the KPS/Temed redox initiator system in aqueous solution at 5°C . The initial molar ratio of the monomers and the structure of the telechelics were varied. The telechelics MK-32 and MK-10 acted as crosslinking agents because they contained two vinyl groups in each macromolecule. The hydrogels were characterized by FTIR, confirming the presence of the monomer

functional groups in the hydrogels. The water absorption capacity of the hydrogels was determined, and it was concluded that lower amounts of telechelic resulted in greater water absorption. In addition, the hydrogels made with the telechelic MK-32 had a lower water absorption capacity than the hydrogels synthesized with the telechelic MK-10. Hydrogels containing carboxylate groups were obtained by hydrolyzing the ester groups, of the telechelics, contained within them. The hydrolyzed hydrogels exhibited a greater water absorption capacity than their non-hydrolyzed counterparts. This increased water absorption is due to the stronger interactions between the carboxylate groups of the hydrolyzed hydrogels and water molecules compared to the interactions of water with the amide and ester groups of the non-hydrolyzed hydrogels. The pH sensitivity of the hydrolyzed hydrogels was determined, demonstrating that decreasing the pH of the aqueous medium reduces water absorption capacity and causes the hydrogels to contract. However, increasing the pH of the aqueous medium causes the hydrogels to expand, resulting in increased water absorption capacity, reaching a maximum at pH 8.

ACKNOWLEDGMENTS

To the Master's Program in Chemistry at the Graduate School, the Chemistry Department and the Research Promotion Department (DFI) of the Pontifical Catholic University of Peru.

REFERENCES

1. Verbraeken B, Monnery BD, Lava K, Hoogenboom R. The chemistry of poly(2-oxazoline)s. *Eur Polym J.* 2017; 88: 451–69. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.11.016>
2. Hoogenboom R. The future of poly(2-oxazoline)s. *Eur Polym J.* 2022; 179: 111521. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2022.111521>
3. Pizzi D, Humphries J, Morrow JP, Fletcher NL, Bell CA, Thurecht KJ, et al. Poly(2-oxazoline) macromonomers as building blocks for functional and biocompatible polymer architectures. *Eur Polym J.* 2019; 121: 109258. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.109258>.
4. Jana S., and Uchman M. (2020). Poly(2-oxazoline)-based stimulus-responsive (co)polymers: An overview of their design, solution properties, surface-chemistry and applications, *Progress in Polymer Science*, 106: 101252.
5. Gudiel Honores H, Rueda JC. Síntesis y caracterización de polímeros telequelícos de 2-oxazolinás. *Rev Soc Quím Perú.* 2024; 90 (2): 106-119. <http://dx.doi.org/10.37761/rsqp.v90i2.473>
6. Rueda J, Santillán F, Komber H, Voit B. Synthesis and characterization of stiff, self-crosslinked thermoresponsive DMAA hydrogels. *Polymers (Basel).* 2020; 12 (6): 1401. <http://dx.doi.org/10.3390/polym12061401>
7. Zschoche S, Rueda JC, Binner M, Komber H, Janke A, Arndt K-F, et al. Reversibly switchable pH- and thermoresponsive core-shell nanogels based on poly(NiPAAm)-graft- poly(2-carboxyethyl-2-oxazoline)s. *Macromol Chem Phys.* 2012; 213 (2): 215–26. <http://dx.doi.org/10.1002/macp.201100388>.

8. Dargaville, T. R., Park, J. R., & Hoogenboom, R. (2018). Poly (2-oxazoline) Hydrogels: State-of-the-Art and Emerging Applications. *Macromolecular Bioscience*, 18(6), 1800070.
9. Rengifo J. Zschoche S., Voit B., Rueda J. C., Synthesis and characterization of new interpenetrated hydrogels from N-isopropylacrylamide, 2-oxazoline macromonomer and acrylamide, *European Polymer Journal*, 2022; 177: 111456.
10. Feng, X. D., Guo, X. Q., & Qiu, K. Y. (1988). Study of the initiation mechanism of the vinyl polymerization with the system persulfate/ N, N, N', N'-tetramethylethylenediamine. *Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics*, 189(1), 77-83.
11. Günzler H, Gremlich H-U. *IR Spectroscopy: An Introduction*. Weinheim, Alemania: Wiley-VCH Verlag; 2002.
12. Rueda JC, Campos E, Komber H, Zschoche S, Haussler L, Voit B., Synthesis and characterization of new pH- and thermo-responsive hydrogels based on N-isopropylacrylamide and 2-oxazolines. *Designed Monomers and Polymers*. 2014; 17(3): 208-216. <http://dx.doi.org/10.1080/15685551.2013.840471>.

SINTESIS DE MACAMIDAS Y SU IDENTIFICACIÓN POR MEDIO DE UN EQUIPO DE MESA DE RMN

Edward Joel Chocano Coralla^a, Joshelyn Mariangela Paredes-Zavala^a,
Jaime Dante Cárdenas García^{*a}

RESUMEN

La maca (*Lepidium meyenii*), un tubérculo originario del Perú, ha ganado creciente interés en las últimas décadas debido a sus propiedades y aplicaciones en medicina tradicional, atribuidas a la presencia de metabolitos secundarios como macamidas, macaridas, alcaloides, glucosinolatos, aceites esenciales, esteroides, polifenoles y macaenos. Las macamidas, un grupo destacado de amidas formadas por un anillo de 3-metoxibencilamina y ácidos grasos insaturados (oleico, linoleico y linolénico), se han asociado con importantes propiedades farmacológicas.

En este estudio, se sintetizaron tres macamidas usando los tres ácidos grasos insaturados mencionados y la 3-metoxibencilamina utilizando el reactivo acoplante 1,1'-dicarbodiimidazol y diclorometano como solvente. Los productos fueron purificados mediante cromatografía en columna y analizados utilizando un espectrómetro de resonancia magnética nuclear (RMN) de mesa, una tecnología más accesible que los equipos convencionales de alta frecuencia (400 MHz).

Los resultados espectroscópicos de RMN de ¹H y ¹³C fueron analizados por medio del software Mnova NMR incluido en el equipo RMN de mesa y además también se utilizaron tablas de desplazamientos protónicos, que usan procedimientos matemáticos y datos experimentales, lo que permitió confirmar la obtención de los productos deseados que nos lleva a concluir que se obtuvieron las tres macamidas propuestas con un elevado grado de pureza.

Este enfoque no solo facilita la síntesis y caracterización de macamidas bioactivas, sino que también representa un avance en la accesibilidad económica y técnica para la investigación en productos naturales, abriendo nuevas posibilidades para el estudio de sus aplicaciones farmacológicas y terapéuticas.

Palabras clave: *Lepidium meyenii*, maca, macamidas, RMN de mesa,

^a Facultad de Ciencias Farmacéuticas, Bioquímicas y Biotecnológicas. Universidad Católica de Santa María. Urbanización San José s/n, Umacollo, 04013, Arequipa, Perú. jcardenas@ucsm.edu.pe

MACAMIDES SYNTHESIS AND THEIR IDENTIFICATION USING A BENCHTOP NMR

ABSTRACT

Maca (*Lepidium meyenii*), a tuber indigenous to Peru, has garnered considerable scientific attention over the past two decades due to its proven properties and traditional medicinal uses, attributed to the presence of secondary metabolites such as macamides, macarides, alkaloids, glucosinolates, essential oils, sterols, polyphenols, and macaenes. Macamides, a prominent group of amides formed by a 3-methoxybenzylamine ring and unsaturated fatty acids (oleic, linoleic, and linolenic), have been linked to important pharmacological properties.

In this study, three macamides were synthesized using the unsaturated fatty acids mentioned above and 3-methoxybenzylamine and, the coupling reagent 1,1'-dicyclohexylcarbodiimide and dichloromethane as a solvent. The products were purified via column chromatography and analyzed using a benchtop nuclear magnetic resonance (NMR) spectrometer, a more accessible alternative to conventional high-frequency (400 MHz) equipment.

The ^1H and ^{13}C NMR spectroscopic results were analyzed by using the Mnova NMR software included in the benchtop NMR equipment; in addition, proton shift tables based both on math-model and experiments were also used and confirmed the successful synthesis of the desired products concluding that the three proposed macamides were obtained with a high degree of purity.

This approach not only facilitates the synthesis and characterization of bioactive macamides but also represents progress in the economic and technical accessibility of natural product research, opening new possibilities for studying their pharmacological and therapeutic applications.

Key words: *Lepidium meyenii*, maca, macamidas, Benchtop NMR

INTRODUCCIÓN

La maca (*Lepidium meyenii* Walp), un vegetal originario del Perú, ha despertado un interés significativo en las últimas dos décadas debido a sus reconocidas propiedades y su uso en la medicina tradicional¹. Este interés se ha fundamentado en numerosos estudios científicos que han explorado su rica composición de metabolitos secundarios, entre los que destacan macamidas, macaridas, alcaloides, glucosinolatos, aceites esenciales, esteroides, polifenoles y macaenos^{2,3}. Dentro de este grupo, las macamidas⁴ se han identificado como compuestos bioactivos clave, relacionados con actividad farmacológica que incluye efectos neuroprotectores⁵⁻⁷, capacidades antioxidantes⁸ y propiedades antitumorales⁹.

Las macamidas se clasifican en dos subgrupos según su estructura: aquellas que contienen un anillo de bencilamina y las que poseen un anillo de 3-metoxibencilamina. Ambos subgrupos generan derivados amídicos al combinarse con ácidos grasos saturados e insaturados como los ácidos oleico, linoleico y linolénico¹⁰. Particularmente, las macamidas con ácidos grasos insaturados y el anillo de 3-metoxibencilamina se

consideran las más activas desde el punto de vista farmacológico. Estudios previos¹¹⁻¹² han demostrado que estas macamidas inhiben la hidrolasa de la amida de ácidos grasos (FAAH, *Fatty Acid Amide Hydrolase*), lo que sugiere su potencial aplicación como agentes analgésicos, antiinflamatorios y neuroprotectores.

La extracción de macamidas directamente desde la maca es un proceso complejo y laborioso, especialmente para obtener aquellas con cadenas de ácidos grasos altamente insaturadas. Además, se ha demostrado que su formación está influenciada por los tratamientos postcosecha, como el secado, almacenamiento y limpieza¹³⁻¹⁴, lo que añade más variabilidad al proceso. Por lo expuesto, resulta fundamental llevar a cabo la síntesis de las diversas macamidas, especialmente aquellas con estructuras más relevantes desde el punto de vista farmacológico, ya que ello permitirá profundizar en el estudio científico no solo de las propiedades farmacológicas sino también nutritivas de la maca. Además, la obtención de estas macamidas, considerando la alta popularidad y el amplio uso de la maca en distintas presentaciones, contribuirá a establecer un control de calidad más riguroso, un aspecto que, según el conocimiento actual no se ha implementado de manera adecuada.

En este estudio, se sintetizaron tres macamidas mediante la reacción de acoplamiento entre 3-metoxibencilamina y ácidos grasos insaturados (ácidos oleico, linoleico y linolénico), utilizando carbonildiimidazol (CDI) como reactivo acoplante en diclorometano (DCM). Posteriormente, se completó la reacción con la adición de 3-metoxibencilamina en presencia de dimetilaminopiridina (DMAP). El esquema general^{15,16} es presentado en la Figura 1. Este enfoque representa un método eficiente y replicable para la obtención de macamidas bioactivas, permitiendo avanzar en el conocimiento de sus propiedades farmacológicas y aplicaciones potenciales.

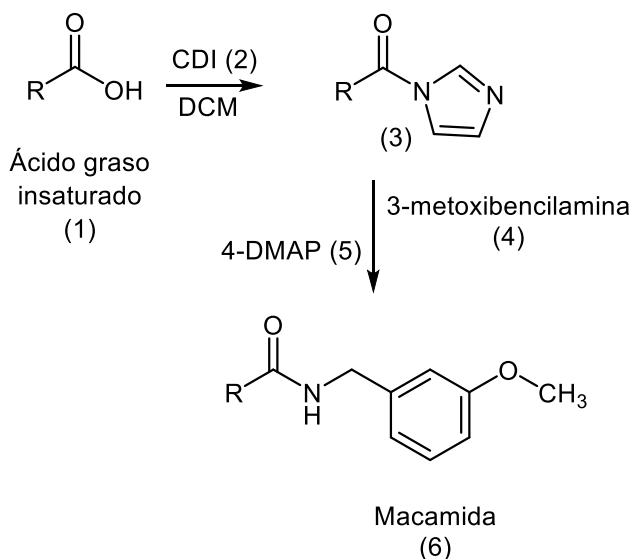


Figura 1. Esquema general para la preparación de macamidas

Tras el aislamiento del producto final, es fundamental someterlo a un análisis mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN), una técnica ampliamente utilizada para confirmar la estructura molecular y verificar la obtención del compuesto deseado. Tradicionalmente, este análisis se realiza utilizando equipos de alta frecuencia, como los espectrómetros de RMN de 400 MHz o superiores, debido a su capacidad para

proporcionar datos espectroscópicos detallados. Sin embargo, el elevado costo de adquisición y mantenimiento de estos equipos, junto con los requerimientos técnicos asociados, limita su accesibilidad, especialmente en laboratorios con recursos restringidos, dificultando la investigación en síntesis orgánica.

En los últimos años, se han desarrollado espectrómetros de RMN¹⁷ con magnetos permanentes, también conocidos como equipos de RMN de mesa (*benchtop NMR*). Estos dispositivos, que no dependen de costosos magnetos superconductores criogénicos, presentan ventajas significativas, como menores presupuestos, menor requerimiento de espacio en el laboratorio y facilidad de uso. Su fabricación está basada en un diseño que utiliza un arreglo de magnetos Halbach, construidos con materiales de tierras raras, los cuales generan un campo magnético potente en la región central del magneto. Además, los avances tecnológicos en hardware, procesamiento de señales y software han incrementado su precisión, permitiendo su aplicación en estudios detallados de diversas moléculas.

En el presente estudio, las tres macamidas sintetizadas, derivadas de ácidos grasos insaturados (oleico, linoleico y linolénico) y acopladas al anillo 3-metoxibencilamina, fueron analizadas mediante un espectrómetro de RMN de mesa. Los resultados de espectroscopía de RMN fueron analizados usando el software Mnova NMR incluido en el equipo y también se usaron las tablas¹⁹ teóricas de desplazamiento protónico. Los resultados obtenidos mostraron correlación con las estructuras propuestas lo que valida la eficacia de los espectrómetros de mesa como una alternativa económica y accesible para la caracterización de compuestos en el ámbito de la síntesis orgánica.

PARTE EXPERIMENTAL

Síntesis química

Todos los reactivos utilizados en esta investigación son de grado comercial, adquiridos de la marca Sigma-Aldrich, y fueron empleados tal como fueron recibidos y no se llevaron a cabo purificaciones adicionales. La síntesis de las macamidas se ilustra en la Figura 1. Las macamidas sintetizadas en este estudio fueron obtenidas a partir de ácidos grasos insaturados (oleico, linoleico o linolénico) (1), los cuales fueron disueltos en diclorometano (DCM). A esta solución se añadió 1,1'-carbonildiimidazol (CDI) (2), y la mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente durante 2 horas, permitiendo la formación de los intermedios imidazolamida (3). Posteriormente, se incorporó una solución de 3-metoxibencilamina (4) y 4-dimetilaminopiridina (DMAP) (5), también disueltos en diclorometano, y la mezcla se agitó en condiciones protegidas de la luz por un periodo de 18 horas.

Aislamiento del producto

Tras completar la reacción, la solución en diclorometano (DCM) fue lavada sucesivamente con una solución de HCl 2N y luego con salmuera. La fase orgánica fue separada y secada sobre Na₂SO₄ anhidro, tras lo cual se filtró para eliminar los sólidos. El solvente orgánico fue evaporado a vacío utilizando un evaporador rotatorio. La purificación del producto se llevó a cabo mediante cromatografía en columna en modo flash, utilizando una mezcla de hexano y acetato de etilo (4:1) como eluyente. La elución de las fracciones fue monitoreada mediante cromatografía en capa fina (TLC), utilizando

luz UV de 254 nm como agente revelador. Las tres macamidas obtenidas se aislaron como aceites viscosos.

Espectroscopía de RMN

Los análisis de RMN ^1H y ^{13}C se realizaron utilizando un espectrómetro de RMN de mesa (*benchtop NMR*) Magritek Spinsolve 80, operando a 80 MHz para ^1H y 20 MHz para ^{13}C . Para los ensayos, se disolvieron 50 μL de cada macamida en 450 μL de cloroformo deuterado (CDCl_3). Posteriormente, se realizaron las mediciones correspondientes para obtener los espectros de RMN ^1H y ^{13}C y la interpretación de los espectros y elucidación estructural se hizo con el software Mnova NMR¹⁸ y el uso de tablas de desplazamiento protónico encontradas en la bibliografía¹⁹.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se utilizaron tres ácidos grasos insaturados: oleico, linoleico y linolénico, los cuales, al reaccionar con la 3-metoxibencilamina, generaron las tres macamidas correspondientes: N-(3-metoxibencil)oleamida (oleamida), (9Z, 12Z)-N-(3-metoxibencil)octadeca-9,12-dienamida (linoleamida) y (9Z, 12Z, 15Z)-N-(3-metoxibencil)octadeca-9,12,15-trienamida (linolenamida).

De acuerdo con el procedimiento descrito en la Figura 1, la reacción de acoplamiento se llevó a cabo mediante la adición de 1,1'-carbonildiimidazol (CDI) al ácido graso insaturado, lo que permitió la activación del grupo carboxílico. Posteriormente, la mezcla reaccionó con la 3-metoxibencilamina en presencia de dimetilaminopiridina (DMAP) para completar la formación de la macamida. El producto resultante fue purificado mediante cromatografía en columna utilizando una mezcla de hexano y acetato de etilo (4:1) como eluyente. La separación de las fracciones se monitoreó mediante cromatografía en capa fina (TLC), utilizando luz UV a 254 nm como revelador. Los compuestos aislados fueron sometidos a análisis de resonancia magnética nuclear (RMN) y los resultados se procesaron usando el software Mnova NMR¹⁸ y las tablas de desplazamiento protónicas mencionadas anteriormente.

A continuación, se presentarán los resultados espectroscópicos de RMN de ^1H y ^{13}C . Con los datos protónicos se procederá a validar las estructuras propuestas para cada macamida sintetizada; mientras que los datos de ^{13}C son complementarios y serán analizados de manera conjunta para las tres macamidas después del análisis de los datos ^1H RMN.

Los espectros mostraron las siguientes características:

N-(3-Methoxybenzyl) Oleamide (Oleamida)

$\text{C}_{26}\text{H}_{43}\text{NO}_2$. Peso molecular: 401.33. Aceite incoloro. Dado de que deriva del ácido cis-oleico la presente macamida muestra un doble enlace en la cadena de ácido graso.

^1H NMR Spectrum (80 MHz, CDCl_3) de N-(3-metoxibencil) oleamida: δ 7.44 – 7.14 (m, 1H), 6.87 (d, 2H), 6.82 – 6.63 (m, 1H), 6.03 (s, 1H), 5.36 (td, 2H), 4.40 (d, 2H), 3.80 (s, 3H), 2.27 (d, 1H), 2.01 (dt, 3H), 1.69 (d, 2H), 1.55 – 1.04 (m, 22H), 0.93 (d, 3H). (Figura 2)

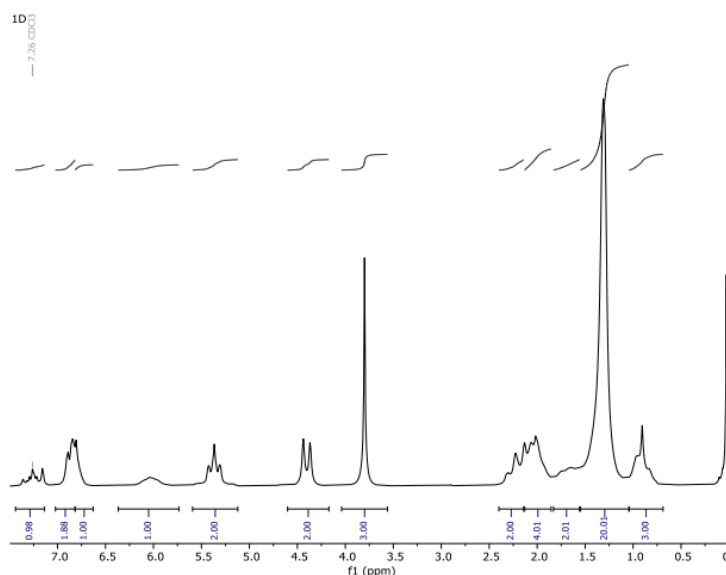


Figura 2. Espectro de RMN ^1H de oleamida

Con los datos obtenidos del espectro de RMN ^1H se propone la siguiente estructura (figura 3) y se hizo el siguiente análisis en donde a los diferentes núcleos de hidrógeno se les ha asignado una letra para una mejor diferenciación.

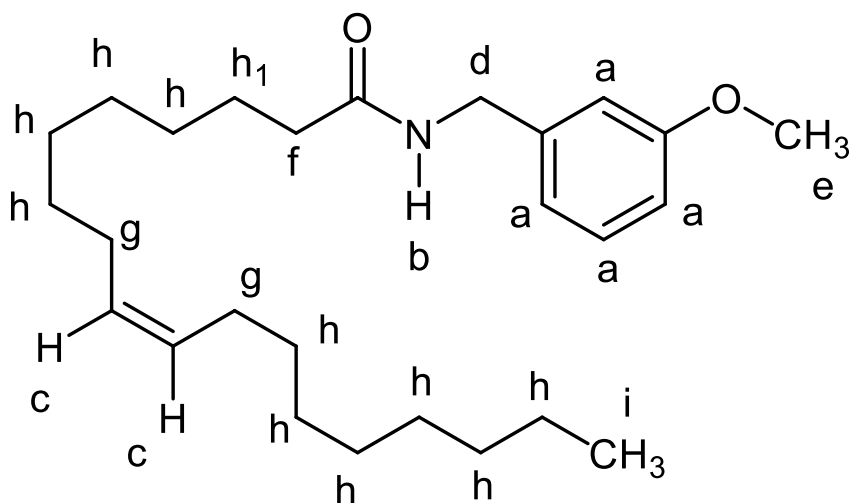


Figura 3. Estructura propuesta para la oleamida.

(La denominación h_1 será explicada más adelante)

Los datos espectroscópicos obtenidos de la figura 2 y procesados por el software del equipo se tiene la tabla 1 que es como sigue:

Tabla 1: Desplazamientos químicos de los núcleos protónicos en la oleamida

	Desplazamiento (δ) químico en el espectro, ppm	Tipo de señal (a)	Cantidad de núcleos de hidrógeno (Integración)	Marcador literal de los núcleos de hidrógeno en la molécula (Fig. 3)
(a): m,	7.44-7.14	m	1	a
	6.87	d	2	a
	6.82-6.63	m	1	a
	6.03	s, ancho	1	b
	5.36	td	2	c
	4.4	d	2	d
	3.8	s	3	e
	2.27	d	1	f
	2.01	dt	3	f y g
	1.69	d	2	g
	1.55-1.04	m	22	h ₁ y h
	0.93	t	3	i
multiplete; s, singulete; td, triplete doble; d, doblete; t, triplete				

Con los datos de la tabla 1, el anillo bencilamina con el grupo $-\text{OCH}_3$ en posición meta generan un conjunto de multipletes típicos de la sustitución meta los mismos que se encuentran entre 7.44-7.14 ppm (1H) mientras que el doblete a 6.87 ppm es responsable de dos núcleos de hidrógeno y el multiplete entre 6.87-6.63 ppm es responsable del último hidrógeno aromático remanente. El desplazamiento (b) a 6.03 ppm se caracteriza por ser una señal amplia y aplanada con una integración de un hidrógeno por lo que es indicativo del hidrógeno en el grupo $-\text{NHCO}-$. El desplazamiento (c) a 5.36 ppm con una integración de 2 hidrógenos es característico de los hidrógenos olefinicos. Luego, se observa un desplazamiento (d) a 4.4 ppm (doblete) con una integración de 2 hidrógenos y corresponde al grupo $-\text{CH}_2-$ lo que se ajusta adecuadamente a los cálculos teóricos sugeridos en la bibliografía¹⁹ y a las propuestas del software. Los cálculos teóricos¹⁹ señalan un desplazamiento de: $1.85 + 2.27 + 0.23 = 4.35$ ppm mostrando concordancia con el valor experimental (4.4 ppm). Asimismo, este desplazamiento muestra la presencia de un doblete que es el resultado de la interacción con el hidrógeno del grupo $-\text{NHCO}-$. El grupo metoxi, $-\text{OCH}_3$ presente en el anillo aromático es típicamente un singulete con un desplazamiento (e) a 3.8 ppm lo que se ajusta a los valores teóricos (3.85 ppm) estimados en la bibliografía¹⁹. Los desplazamientos entre 2.27 y 1.69 ppm muestran una variedad de señales pero corresponden a una integración de 6 hidrógenos (2.27 (d, 1H), 2.01 (dt, 3H), 1.69 (d, 2H)) lo que sugiere un solapamiento de varios desplazamientos y con estos datos se deduce lo siguiente: i) En la figura 2 se observa que el desplazamiento entre 2.27 y 2.15 ppm tiene un área de integración de 2 lo que corresponde a los hidrógenos metilen de la sección $\text{R}-\text{CH}_2\text{CONH}-\text{R}$ señalados como (f) y hay buena correlación con los cálculos basados en la bibliografía¹⁹ ($1.59+0.47+0.23 = 2.29$); ii) En misma la figura 2 el área de integración entre 2.01 y 1.69 es de 4 por lo que corresponde a los hidrógenos alílicos en $-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ señalados literalmente con (g) lo que se presenta en la figura 4 para una mejor apreciación. Tomando en cuenta los cálculos presentados en la bibliografía¹⁹, se estima que los hidrógenos alílicos tienen un

desplazamiento entre 1.90 y 2.02 ppm lo que guardan correlación con los valores obtenidos.

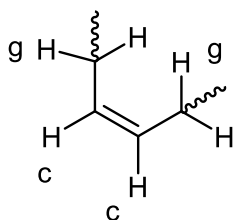


Figura 4. Sección parcial de la oleamida mostrando la presencia de los 4 hidrógenos alílicos (g)

El desplazamiento (h_1 y h) entre 1.55 y 1.04 ppm es un multiplete que muestra un área de integración de 22 hidrógenos; la presencia del multiplete es consecuencia de los hidrógenos presentes en una cadena larga de carbonos saturados lo que corresponde a los once grupos metilen $-\text{CH}_2-$. Sin embargo, se observa en la figura 2 que al momento de procesar las señales con el software el desplazamiento entre 1.60 y 1.55 ppm provee una integración de 2 núcleos de hidrógenos lo que corresponde a (h_1) que son los dos núcleos de hidrógeno en $\text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CONH}-$. En la figura 2 se aprecia que entre 1.50-1.04 la integración es de 20 núcleos de hidrógeno. Finalmente, el desplazamiento (i) a 0.93 ppm se muestra como un triplete con un área de integración de 3 hidrógenos y esto corresponde al grupo metil $-\text{CH}_3$ lo que guarda correlación con los valores teóricos estimados en la bibliografía¹⁹ (0.88 ppm).

Cuando se comparan los desplazamientos químicos reportados por Wu y colaboradores¹² (realizados con un equipo de 400 MHz) con los de la presente investigación hay diferencias en algunos desplazamientos, por ejemplo: En la zona de desplazamientos aromáticos se reporta¹² señales a 7.23-7.27 (m, 2H), 6.86 (d, 1H) y 6.81-6.83 (m, 3H) indicando la presencia de 6 núcleos de Hidrógeno, lo que no es correcto. Debíó indicarse que sólo hay 4 núcleos de hidrógeno. Sin embargo, sus resultados en la misma publicación¹² para las otras moléculas similares que contiene el mismo anillo aromático meta disustituido (*dienamide* o linoleamida y *trienamide* o linolenamida) indican de manera correcta la presencia indubitable de 4 núcleos de hidrógeno y los desplazamientos protónicos son similares a nuestros resultados (Tabla 1). A 5.67 ppm reportan una señal ancha (*broad*) que es el núcleo de hidrógeno en $-\text{NHCO}-$. Nuestros resultados muestran un desplazamiento a 6.03 ppm y se puede apreciar en la figura 2 una señal ancha lo que es típico de lo protones unidos al nitrógeno. Los hidrógenos unidos al nitrógeno casi siempre generan una señal aplanada y ancha y esto se debe al ensanchamiento cuadrupolar²⁰. Para estos casos, los desplazamientos protónicos no tienen valores fijos y estos pueden ser variables²⁰ lo que se debe, entre otras razones, a la concentración de la muestra al hacer el examen de RMN. Los valores reportados¹² a 5.32-5.36 y 4.42 ppm concuerdan con los de la presente investigación. Wu¹² reporta que los núcleos de hidrógeno en $-\text{OCH}_3$ unido al anillo aromático tienen un desplazamiento a 3.80 (s, 1H) pero indica solamente un núcleo de hidrógeno lo cual tampoco es correcto, pues la integración debió ser 3H para que guarde coherencia con lo reportado para el caso de la *dienamide* y *trienamide*. Nuestros resultados dan el singulete a 3.80 ppm con una integración de 3 núcleos de hidrógeno guardando correlación con lo reportado. Wu¹² reporta en la zona alifática la presencia de dos grupos de desplazamientos: i) Entre 1.61-

1.68 (m, 2H) y ii) 1.26-1.30 (m, 20H); lo que hace un total de 22 núcleos de hidrógeno, que equivalen a once grupos metilen, $-\text{CH}_2$ los que teóricamente deberían aparecer como 1 sexteto y 10 quintetos; sin embargo, todos ellos darán desplazamientos químicos similares y se espera un gran solapamiento de señales y como resultado se presentan como multipletes aún en equipos de alta resolución, como es el caso de los valores reportados¹². Nuestros resultados obtenidos a 80 MHz los desplazamientos son muy similares dando señales entre 1.55-1.04 ppm pero con un área de integración de 22 núcleos de hidrógeno. No obstante, si se observa la figura 2, el área de integración está dividida en dos áreas similares a las reportadas por Wu: i) Aproximadamente entre 1.60-1.55 hay un área de integración para 2 hidrógenos; ii) entre 1.55-1.04 el área de integración es de 20 hidrógenos. Ambos desplazamientos protónicos guardan cierta similitud con lo reportado por Wu¹². Es de esperarse que el primer desplazamiento para los dos núcleos de hidrógeno (1.61-1.68 ppm)¹² y los resultados de la presente investigación (1.60-1.55 ppm) correspondan al desplazamiento (h_1), específicamente a los hidrógenos en $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CONH-R}$ y esto se comprueba con los valores teóricos¹⁹ calculados ($1.20+0.31=1.51$ ppm) lo que guarda correlación con los valores reportados por Wu¹² y los de la presente investigación. Finalmente, el desplazamiento (i) es un triplete con una integración de tres núcleos de hidrógeno y corresponde un desplazamiento de 0.88 y 0.93 ppm reportado por Wu¹² y los resultados de la presente investigación, respectivamente.

Este análisis detallado de los resultados obtenidos con el software y haciendo una comparación con los resultados reportados nos hacen suponer que se obtuvo el producto requerido y además con un elevado grado de pureza.

(9Z,12Z)-N-(3-Metoxibencil) Octadeca-9,12-dienamida (Linoleamida)

$\text{C}_{26}\text{H}_{41}\text{NO}_2$. Peso molecular: 399.31. Aceite incoloro. Dado de que deriva del ácido linoleico la presente macamida muestra dos dobles enlaces en la cadena de ácido graso.

^1H NMR Spectrum (80 MHz, CDCl_3) de (9Z, 12Z)-N-(3-metoxibencil) octadeca-9,12-dienamide – Linoleamide: δ 7.37 – 7.12 (m, 1H), 6.90 (d, 1H), 6.86 – 6.62 (m, 2H), 6.07 (d, 1H), 5.77 – 4.77 (m, 4H), 4.40 (d, 2H), 3.80 (s, 3H), 2.79 (t, 2H), 2.27 (t, 2H), 2.15 – 1.82 (m, 4H), 1.79 – 1.54 (m, 2H), 1.49 – 1.09 (m, 14H), 0.95 (t, 3H). (Fig 5)

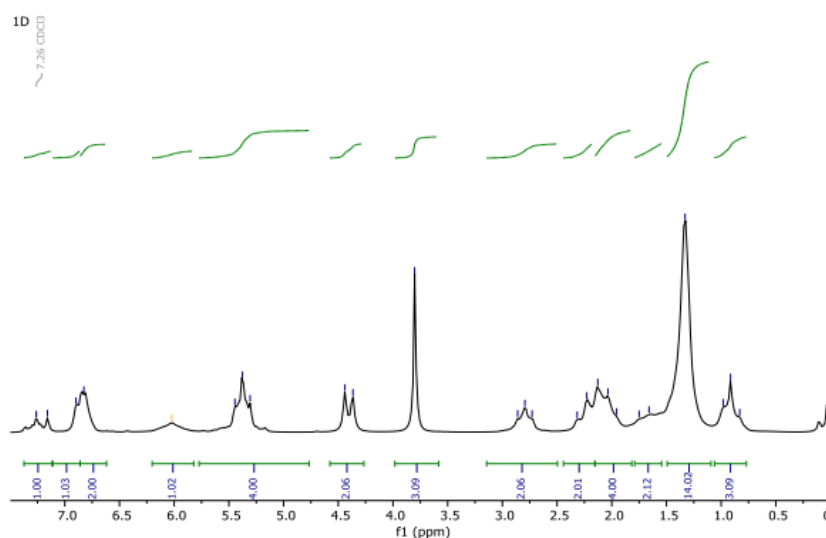


Figura 5. Espectro de RMN ^1H de linoleamida

Con los datos experimentales se propone la siguiente estructura (figura 6) por lo que haciendo el mismo análisis de los núcleos protónicos se tiene:

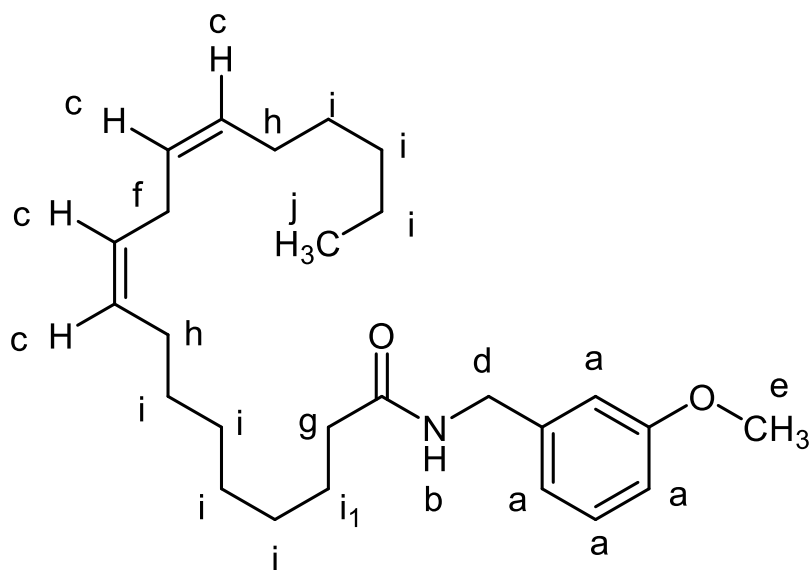


Figura 6. Estructura propuesta para la linoleamida

Los datos de la figura 6 procesados por el software del equipo se obtienen los datos de la tabla 2 que son como siguen:

Tabla 2: Desplazamientos químicos de los núcleos protónicos en la linoleamida

Desplazamiento (δ) químico en el espectro, ppm	Tipo de señal (a)	Cantidad de núcleos de hidrógeno (Integración)	Marcador literal de los núcleos de hidrógeno en la molécula (Fig.6)
7.37-7.12	m	1	a
6.9	d	1	a
6.86-6.62	m	2	a
6.07	d	1	b
5.77-4.77	m	4	c
4.4	d	2	d
3.8	s	3	e
2.79	t	2	f
2.27	t	2	g
2.15-1.82	m	4	h
1.79-1.54	m	2	i ₁
1.49-1.09	m	14	i
0.95	t	3	j

(a): m, multiplete; s, singulete; td, triplete doble; d, doblete; t, triplete

De manera similar al análisis previamente realizado, se observa al anillo bencilamina meta sustituido que muestra el siguiente patrón de desdoblamiento: los desplazamientos indicados literalmente con la letra (a) muestran correlación con la integración de las áreas de estas señales que es de 4. El desplazamiento (b) a 6.07 ppm es una señal amplia lo que es típico del núcleo protónico en el grupo -NHCO- y muestra un área de integración de 1. El desplazamiento (c) entre 5.77-4.77 ppm con un área de integración de 4 corresponde a los protones olefinicos. El desplazamiento (d) a 4.4 ppm con un área de integración de 2 corresponde al grupo $\text{-CH}_2\text{-}$ en $\text{-CONH-CH}_2\text{-Ar}$. Este valor corresponde con el valor teórico¹⁹ de 4.35 ppm como se mencionó para el caso de la oleamida explicado anteriormente. El desplazamiento (e) a 3.8 ppm con un área de integración de 3 núcleos de hidrógeno corresponde al grupo metil en -OCH_3 y guarda correlación como en el caso de la oleamida. La señal (f) con un desplazamiento a 2.79 ppm corresponde a los hidrógenos en el grupo $\text{-CH}_2\text{-}$ que está localizado de manera central entre los carbonos olefinicos: $\text{-CH=CH-CH}_2\text{-CH=CH-}$. El desplazamiento (g) a 2.27 ppm con un área de integración de 2 corresponde al grupo metilén $\text{-CH}_2\text{-}$ que está en $\text{-CH}_2\text{-CONH-}$ y es similar a lo explicado en la oleamida. El desplazamiento (h) entre 2.15-2.82 ppm con un área de integración de 4 corresponde a los protones alílicos en $\text{-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{-}$. Los desplazamientos de (i) entre 1.79-1.54 y 1.49-1.09 muestran un área de integración de 16 lo que corresponde a ocho grupos metilén $\text{-CH}_2\text{-}$ presentes en la cadena alifática de átomos de carbono. Finalmente, el desplazamiento (j) a 0.95 ppm corresponde al grupo metil en $\text{RCH}_2\text{-CH}_3$ y se muestra como un triplete de manera similar al caso de la oleamida.

Al comparar los resultados reportados por Wu¹² con nuestros resultados se observa una significativa similitud. Wu reporta que los desplazamientos (400 MHz) de los núcleos de hidrógeno en el anillo 3-metoxibencilamina proveen los siguientes desplazamientos: i) 7.23-7.27 (m, 1H), 6.86 (d, 1H) y 6.81-6.83 (m, 2H); nuestros resultados son similares: i) 7.37-7.12 (m, 1H), 6.9 (d, 1H) y 6.86-6.62 (m, 2H). El desplazamiento (b) corresponde al hidrógeno del grupo amida -NHCO- y es reportado a 5.67 (br, 1H) mientras que el nuestro se ha obtenido un desplazamiento a 6.07 y de acuerdo a la figura 5, se observa una señal bastante aplanada lo que es típico de las amidas y la explicación a este desplazamiento y esta diferencia ya se presentó en el caso de la oleamida. Luego se presenta un desplazamiento entre 5.29-5.40 ppm (m, 4H) similar a nuestro resultado 5.77-4.77 ppm (m, 4H) que corresponde al desplazamiento (c) que son los hidrógenos olefinicos. El desplazamiento reportado¹² a 4.42 ppm (d, 2H) corresponde a los protones (d) mostrando similitud con los resultados de nuestra investigación: 4.4 ppm (d, 2H). El desplazamiento (e) de los hidrógenos del grupo -OCH_3 es reportado¹² a 3.80 ppm (s, 3H) y nuestra investigación muestra el mismo resultado. Luego, se reportan¹² desplazamientos a 2.77 ppm (m, 2H), 2.21 ppm (t, 3H) y los resultados de la presente investigación son de 2.79 ppm (t, 2H) y 2.27 ppm (t, 2H) lo que corresponde a los desplazamientos (f) y (g), respectivamente mostrando una similitud bastante significativa. Los hidrógenos alílicos (h) son reportados¹² entre 2.02-2.07 ppm (m, 4H) mostrando similitud con los de la presente investigación, 2.15-1.82 ppm (m, 4H). Finalmente los protones de las cadenas de carbono saturado se comportan de manera similar a lo explicado en la oleamida. Se reporta¹² un desplazamiento entre 1.61-1.68 ppm (m, 2H) mientras que en nuestra investigación eso se puede observar entre 1.79-1.54 ppm (m, 2H) que corresponden al desplazamiento (i₁). Los siete grupos metilénos remanentes dan una señal entre 1.27-1.39 ppm (m, 14H) y esta investigación 1.49-1.09 ppm (m, 14H). Finalmente, el desplazamiento para los hidrógenos en el grupo -CH_3 se reporta¹² a 0.89 ppm (t, 3H).

mientras que nuestra investigación a 0.94 ppm (t, 3H), mostrando una aceptable correlación.

(9Z,12Z,15Z)-N-(3-Metoxibencil) Octadeca-9,12,15-trienamida (Linolenamida)

$C_{26}H_{39}NO_2$. Peso molecular: 397.30. Aceite incoloro. Dado de que deriva del ácido linolénico la presente macamida posee tres dobles enlaces en la cadena de ácido graso.

^1H NMR Spectrum (80 MHz, $CDCl_3$) de (9Z, 12Z, 15Z)-N-(3-metoxibencil) octadeca-9,12,15-trienamide – Linolenamide: δ 7.39 – 7.18 (m, 1H), 6.88 (d, 1H), 6.84 – 6.57 (m, 2H), 5.78 (s, 1H), 5.63 – 5.08 (m, 6H), 4.41 (d, 2H), 3.79 (s, 3H), 2.81 (t, 4H), 2.26 (d, 2H), 2.15 – 1.86 (m, 4H), 1.77 – 1.53 (m, 2H), 1.50 – 1.14 (m, 8H), 0.97 (t, 3H). (Fig. 8)

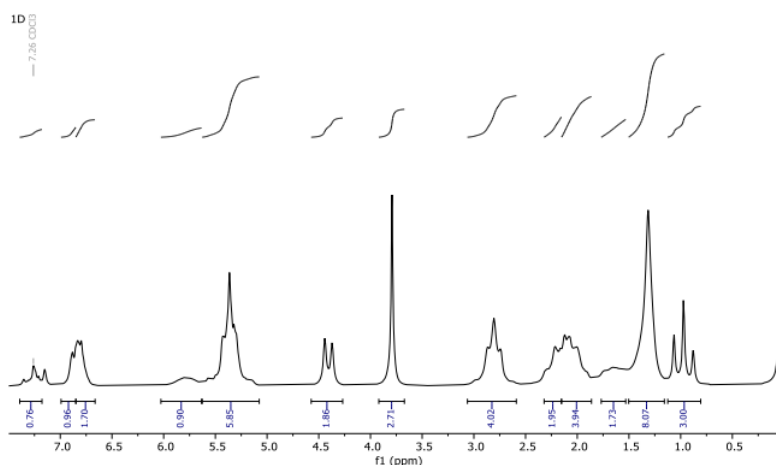


Figura 7. Espectro de RMN ^1H de linolenamida

Con los datos obtenidos del espectro de RMN ^1H se propone la siguiente estructura (figura 8) y haciendo el siguiente análisis en donde a los diferentes núcleos de hidrógeno se tiene que:

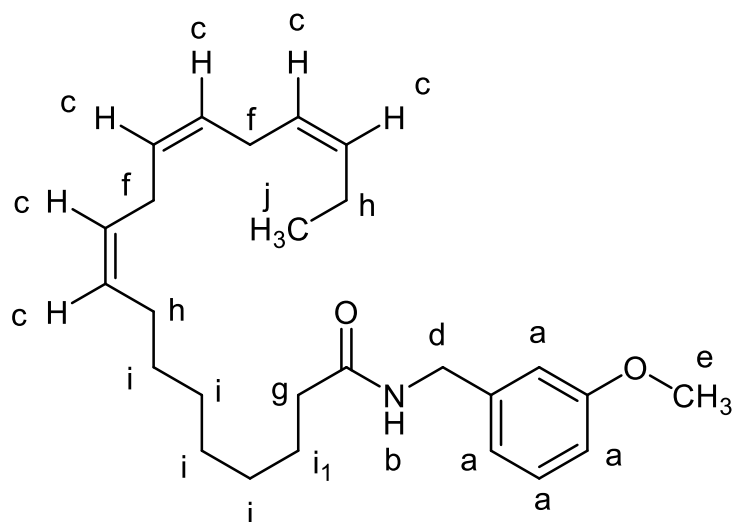


Figura 8. Estructura propuesta para la linolenamida

Los datos de la figura procesados por el software del equipo se obtienen los datos de la tabla 3 que son como siguen:

Tabla 3: Desplazamientos químicos de los núcleos protónicos en la linolenamida

Desplazamiento (δ) químico en el espectro, ppm	Tipo de señal (a)	Cantidad de núcleos de hidrógeno	Marcador literal de los núcleos de hidrógeno en la molécula (Fig. 8)
7.39-7.18	m	1	a
6.88	d	1	a
6.84-6.57	m	2	a
5.78	s	1	b
5.63-5.08	m	6	c
4.41	d	2	d
3.79	s	3	e
2.81	t	4	f
2.26	m	2	g
2.15-1.86	m	4	h
1.77-1.53	m	2	i ₁
1.50-1.14	m	8	i
0.97	t	3	j

De acuerdo con los datos de la tabla 3 estos se correlacionan con los protones planteados en la figura 8 de la siguiente manera: los desplazamientos de 7.39-7.18 ppm (m, 1H), 6.88 (d, 1H) y 6.84-6.57 ppm (m, 2H) corresponden a los protones (a). A 5.78 ppm (s, 1H) es una señal aplanada lo que es concordante con el protón (b) del grupo amido -NHCO-. El desplazamiento (c) se relaciona con los hidrógenos olefínicos 5.63-5.08 ppm (m, 6H). El desplazamiento (d) 4.41 ppm (d, 2H) está relacionado con los protones del grupo metilen -CH₂- lo cual también tiene similitud con el valor teórico¹⁹ estimado en 4.35 ppm. El desplazamiento (e) a 3.79 ppm (s, 3H) corresponde a los hidrógenos del grupo -OCH₃ lo que se ajusta al valor teórico¹⁹ (3.85 ppm). El desplazamiento (f) a 2.81 ppm muestra un área de integración de 4 hidrógenos lo que corresponde a los protones metilénicos -CH₂- lo que se muestra en la Figura 9. El desplazamiento (g) a 2.26 ppm (m, 2H) corresponde a los protones en -CH₂CONHR lo cual se relaciona con el valor teórico¹⁹ (2.29 ppm). El desplazamiento (h) 2.15-2.86 ppm muestra un área de integración de 4 que corresponde a los hidrógenos alílicos (Figura 9) lo que guarda correlación con los datos de la oleamida y linoleamida anteriormente analizados. El desplazamiento 1.77-1.53 ppm (m, 2H) corresponde a (i₁) lo cual se aproxima a los valores teóricos¹⁹ (1.51 ppm). Los protones alifáticos (i) remanentes que son un total de 8 son caracterizados con el desplazamiento entre 1.50-1.14 (m, 8H). Finalmente, los protones (j) se caracterizan por el triplete a 0.97 (t, 3H).

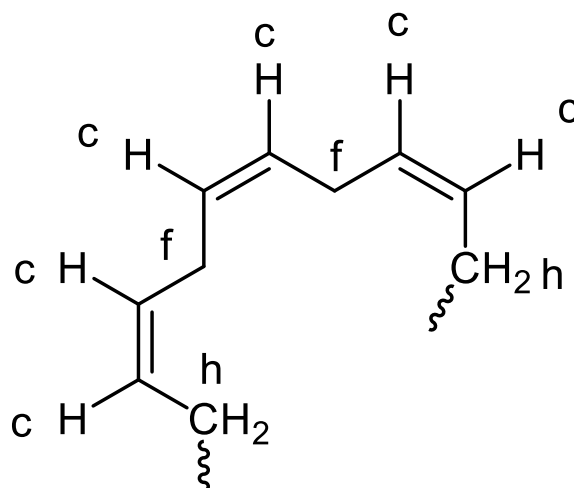


Figura 9. Sección de la linolenamida mostrando indicando los protones en (c), (f) y (h)

Comparando los valores reportados por Wu¹² con los de la presente investigación se tiene el siguiente análisis: para los desplazamientos protónicos de (a) y (b) se muestra gran similitud. En el caso de (b) la similitud es bastante aproximada, 5.67 y 5.78 ppm, respectivamente. Los desplazamientos de (c) también muestran similitud, 5.29-5.41 y 5.63-5.08 ppm, respectivamente. El desplazamiento (d) concuerda bastante bien, 4.42 y 4.41 ppm, respectivamente; al igual que el desplazamiento (e), 3.80 y 3.79 ppm (valor teórico¹⁹ 3.85 ppm). De manera similar existe correlación para el desplazamiento (f) 2.80 y 2.81 ppm, respectivamente (valor teórico, 2.70 ppm). El desplazamiento (g) -CH₂CONHR se puede apreciar similitud, 2.21 y 2.26 ppm, respectivamente (valor teórico, 2.29 ppm). Los desplazamientos de los protones alifáticos tienen cierta semejanza por lo que han sido clasificados en 3 grupos para una adecuada explicación. El primer grupo o desplazamiento (i₁) corresponde a los protones resaltados en -CH₂-CH₂CONHR mostrando desplazamientos a 1.61-1.68 y 1.77-1.53 ppm, respectivamente; los cuales se aproximan al valor teórico¹⁹ de 1.51 ppm. El segundo grupo o desplazamiento (i) corresponde a los protones remanentes que son 8 y sus desplazamientos están entre 1.30-1.38 y 1.50-1.14 ppm, respectivamente. En este caso se aprecia cierta diferencia. Sin embargo, la integración calculada por el software del equipo es la adecuada y el desplazamiento corresponde al lugar de los hidrógenos alifáticos. El tercer grupo o desplazamiento (j) corresponde al grupo -CH₃ terminal y la correlación es perfecta, 0.97 ppm para ambos experimentos.

El análisis realizado para las tres macamidas sintetizadas usando los datos espectroscópicos de RMN ¹H muestran excelente correlación con las estructuras propuestas confirmando la preparación de los compuestos propuestos.

A continuación se presentan los datos espectroscópicos para ¹³C para las tres macamidas y son como siguen:

Oleamida

¹³C NMR Spectrum (20 MHz, CDCl₃): δ 173.13, 159.95, 140.20, 130.09, 129.85, 129.75, 120.04, 113.43, 112.93, 55.27, 55.19, 43.54, 36.82, 32.00, 30.01, 29.87, 29.63, 29.41, 29.22, 27.27, 26.95, 25.88, 22.75, 14.19. (Fig. 10)

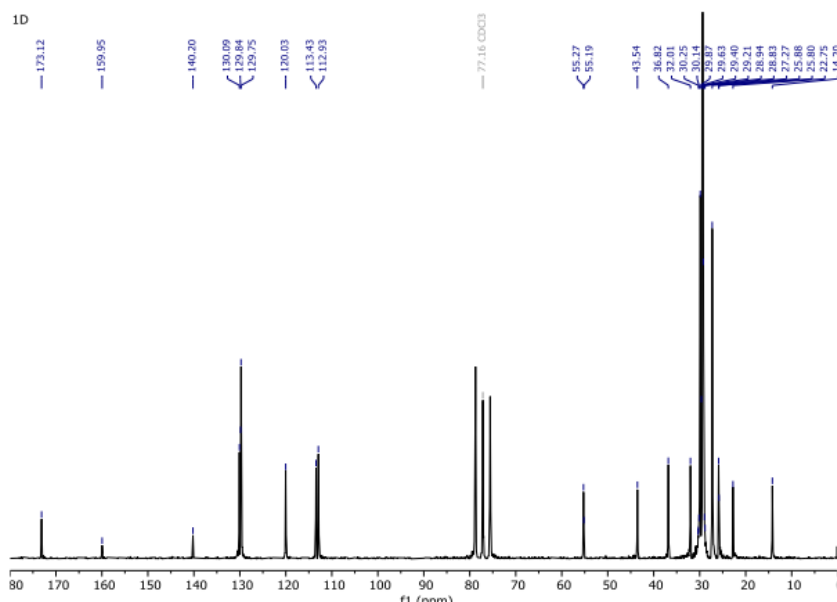


Figura 10. Espectro de RMN ^{13}C de oleamida

Linoleamida

^{13}C NMR Spectrum (20 MHz, CDCl_3): δ 173.15, 159.96, 140.14, 130.29, 130.09, 129.73, 128.12, 127.95, 120.03, 113.43, 112.89, 55.25, 43.53, 36.82, 31.60, 29.97, 29.72, 29.37, 29.19, 28.98, 27.27, 25.86, 25.68, 22.64, 14.16 (Fig. 11)

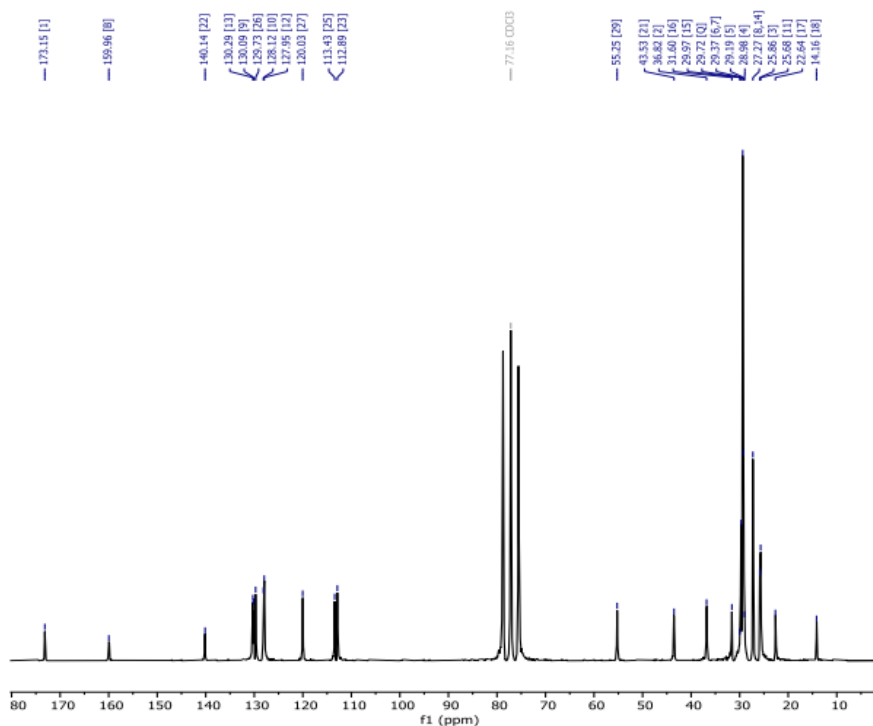


Figura 11. Espectro de RMN ^{13}C de linoleamida

Linolenamida

^{13}C NMR Spectrum (20 MHz, CDCl_3): δ 173.10, 160.00, 140.13, 132.11, 130.38, 129.84, 128.38, 128.36, 127.85, 127.24, 120.12, 113.51, 113.04, 55.32, 43.66, 36.91, 29.71, 29.40, 29.29, 29, 23, 27.31, 25.88, 25.74, 25.63, 20.65, 14.39. (Fig. 12)

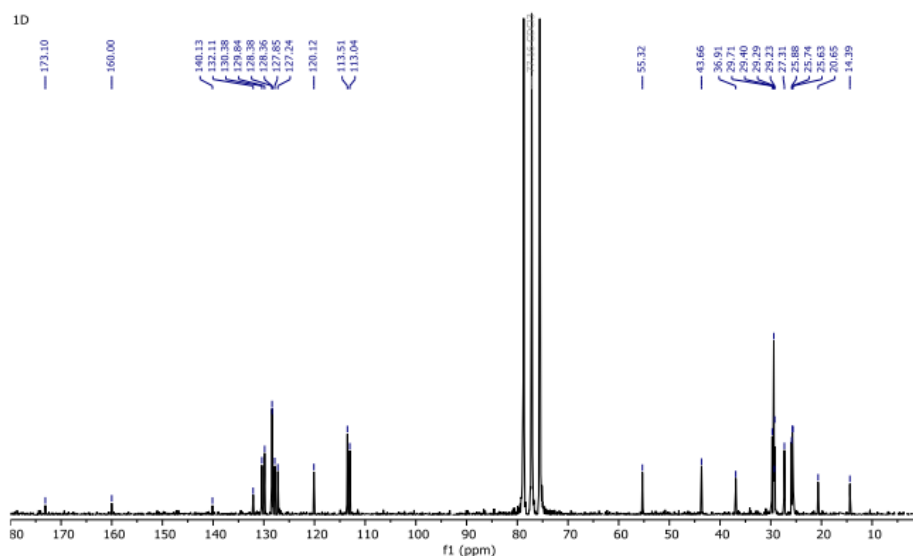


Figura 12. Espectro de RMN ^{13}C de linolenamida

Los espectros ^{13}C de las macamidas presentan señales que corresponden a diferentes grupos de carbonos lo cual muestran detalles concluyentes para determinar y validar las estructuras moleculares. Los resultados de la presente investigación son muy similares a aquellos reportados por Wu¹². Las estructuras de estas tres macamidas en estudio son similares y la única diferencia es en la cantidad de dobles enlaces carbono-carbono; de allí que se empezará un análisis de los grupos similares comparando los valores reportados¹² para oleamida, linoleamida y linolenamida y los de la presente investigación, respectivamente. El desplazamiento del carbono en el carbonilo en la sección $\text{R-NCONH-CH}_2\text{-R}$ ha sido reportado¹² a 173.12, 173.10 y 173.10 ppm, respectivamente. En la presente investigación, se ha encontrado los valores a 173.13, 173.15 y 173.10 ppm. El carbono meta del anillo aromático que tiene unido el grupo $-\text{OCH}_3$ es reportado¹² a 160.11, 160.13 y 160.13 ppm, respectivamente. Los resultados de la presente investigación son 159.95, 159.96 y 160.00, respectivamente. El carbono aromático 1 muestra los desplazamientos a 140.21, 140.23 y 140.22 ppm, respectivamente. Los resultados de esta investigación son 140.20, 140.14 y 140.13 ppm, respectivamente. El carbono del grupo metil en $-\text{OCH}_3$ ha sido reportado¹² a 55.46 ppm para las tres macamidas. En la presente investigación los valores son 55.27, 55.25 y 55.32, respectivamente. El carbono metilénico en $\text{RCONH-CH}_2\text{-Ar}$ tiene valores de 43.78 ppm para las tres macamidas; y en la presente investigación se ha encontrado que los desplazamientos son de 43.54, 43.53 y 43.66 ppm, respectivamente. El desplazamiento del carbono metilénico adyacente al grupo amido $-\text{CH}_2\text{NHCO-R}$ se ha encontrado los valores de 37.06, 37.05 y 37.05 ppm, respectivamente. En la presente investigación los valores son 36.82, 36.82 y 36.91 ppm, respectivamente. Finalmente, en el grupo metil terminal $-\text{CH}_3$ los desplazamientos reportados¹² son 14.36, 14.31 y 14.51 ppm,

respectivamente. En la presente investigación son de 14.19, 14.16 y 14.39 ppm, respectivamente.

Para la oleamida, los dos carbonos olefinicos se resuelven claramente apareciendo como picos distintivos entre 129.73-130.29 ppm (reportados¹² entre δ 129.99-130.23). De manera similar la linoleamida los cuatro carbonos olefinicos, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2$, muestran señales entre 127.95-130.29 ppm (reportados¹² entre δ 129.98-130.23). Los desplazamientos en la linolenamida en sus seis carbonos olefinicos muestran señales entre 127-132 ppm (reportados¹² entre 127 y 132).

Los valores de los desplazamientos en los carbonos alifáticos son muy similares para el caso de la oleamida y linoleamida; sin embargo, para el caso de la linolenamida la similitud es excelente. Esto puede explicarse de la siguiente manera: el carbono del grupo metilen adyacente al grupo metil terminal es considerado un carbono alílico por su proximidad al carbono 16 que posee un doble enlace carbono-carbono siendo el desplazamiento reportado¹² de 20.78 y en la presente investigación es de 20.65 ppm. Tomado en cuenta esto, la cantidad de carbonos metilen ($-\text{CH}_2-$) de carácter alifático, es decir aquellos que no tengan influencia de grupos funcionales vecinos, en la linolenamida es de 5 (fig.8, ver letra i e i_1), mientras que en la linoleamida es de 7 (Fig. 6, ver letra i e i_1 ; no se cuenta el metilen unido al grupo metil terminal) y en la oleamida de 10 (Fig. 3, letra h y h_1 ; no se cuenta el metilen unido al grupo metil terminal). Por lo que una mayor presencia de carbonos metilen hace que los desplazamientos químicos en algunos carbonos puedan ser muy similares e incluso podrían superponerse, aún en equipos de alta resolución. Por lo tanto, una menor cantidad de carbonos metilénicos indicará menos señales o desplazamientos y habrá menores posibilidades que estos se superpongan o se solapen.

Por lo tanto, con un análisis detallado de nuestros resultados en relación a los desplazamientos químicos de los espectros de RMN de ^1H y de ^{13}C se puede afirmar la obtención de las macamidas propuestas.

CONCLUSIONES

El presente trabajo de investigación documenta el éxito en la síntesis y caracterización de macamidas bioactivas derivadas de *Lepidium meyenii* (maca), con un enfoque particular en tres compuestos clave: N-(3-metoxibencil)oleamida (oleamida), (9Z,12Z)-N-(3-metoxibencil)octadeca-9,12-dienamida (linoleamida) y (9Z,12Z,15Z)-N-(3-metoxibencil)octadeca-9,12,15-trienamida (linolenamida). El procedimiento desarrollado en este estudio abre nuevas posibilidades para la preparación de estos compuestos y su posterior identificación detallada.

Una de las principales innovaciones de esta investigación es el uso de un espectrómetro de resonancia magnética nuclear (RMN) de mesa (*benchtop NMR*), lo que permitió la caracterización de las macamidas sintetizadas. Esta tecnología representa una alternativa económica y accesible frente a los equipos tradicionales de RMN con frecuencias superiores a 400 MHz, ofreciendo análisis espectroscópicos detallados para aplicaciones prácticas en química orgánica, como por ejemplo en el estudio de productos naturales. Los equipos de RMN de mesa, a pesar de operar a frecuencias más bajas, proporcionan una opción más asequible en la elucidación de estructuras orgánicas siendo fáciles de usar, lo que facilita su aplicación en investigaciones sobre compuestos orgánicos. No obstante, haciendo uso de los datos de los espectros de RMN ^1H en la zona alifática hay cierta

limitación, pero esto se debe, principalmente, a la presencia de numerosos grupos metilen, cuyos desplazamientos son muy similares y no aparezcan la partición de señales previstas y estas se solapen o superpongan entre ellas; sin embargo, para la presente investigación esto se ha resuelto con el proceso de integración de las diferentes señales cuyos resultados han correspondido con los valores esperados. Los resultados obtenidos de los desplazamientos en los espectros de RMN de ^{13}C y haciendo un estudio detallado de estos han sido de mucha utilidad lo que ha permitido comprobar la veracidad de los resultados esperados.

Sin embargo, es importante mencionar que para poder confirmar las estructuras propuestas con los datos espectroscópicos ha sido indispensable el uso del software¹⁸ Mnova NMR. Asimismo, se hace necesario la combinación de los datos espectroscópicos con las tablas de desplazamiento¹⁹ protónico y de carbono 13; usando ambos procesos se logra validar los resultados de las estructuras propuestas.

Además, la exitosa síntesis y caracterización de estas macamidas, conocidas por sus propiedades farmacológicas, como efectos neuroprotectores, antioxidantes y antitumorales, abre el camino para futuras investigaciones sobre sus aplicaciones medicinales y terapéuticas. La incorporación de la RMN de mesa en el proceso de síntesis y caracterización no solo impulsa el avance de la investigación en productos naturales, sino que también ofrece una valiosa herramienta educativa para estudiantes universitarios en etapas finales de sus estudios. Les proporciona una experiencia práctica en síntesis y análisis espectroscópico, cerrando la brecha entre el conocimiento teórico y las habilidades prácticas en laboratorio.

Finalmente, con los resultados de esta investigación se presenta un método eficiente y escalable para la síntesis y caracterización de macamidas bioactivas, utilizando equipos de RMN de mesa accesibles. Los hallazgos de esta investigación subrayan la importancia de las tecnologías innovadoras en el avance de la investigación de productos naturales y en la educación en química, allanando el camino para futuros avances en estos campos.

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan su agradecimiento al Vice-Rectorado de Investigación de la Universidad Católica de Santa María (UCSM) por su valioso apoyo, así como por el respaldo económico proporcionado mediante la Resolución No. 26571-R-2019, sin el cual la realización de este trabajo no habría sido posible.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Da Silva Leita Peres N, Cabrera Parra Bortoluzzi L, Medeiros Marques L L, Formigoni M, Fuchs RHB, Droval AA, Reitz Cardoso FA. Medicinal effects of Peruvian maca (*Lepidium meyenii*): a review. *Food Funct.* 2020; 11: 83-92. <https://doi.org/10.1039/C9FO02732G>.
2. Wang S, Zhu F. Chemical composition and health effects of maca (*Lepidium meyenii*). *Food Chem.* 2019; 288: 422–443. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.02.071>.

3. Dini A, Migliuolo G, Rastrelli L, Saturnino P, Schettino O. Chemical composition of *Lepidium meyenii*. Food Chem. 1994; 49: 347-349. [https://doi.org/10.1016/0308-8146\(94\)90003-5](https://doi.org/10.1016/0308-8146(94)90003-5).
4. Chain FE, Grau A, Martins JC, Catalán, CAN. Macamides from wild ‘Maca’, *Lepidium meyenii* Walpers (Brassicaceae). Phytochemistry Letters. 2014; 8: 145-148. <https://doi.org/10.1016/j.phytol.2014.03.005>.
5. Zhou Y, Wang H, Guo F, Si N, Brantner A, Yang J, Han L, Wei X, Zhao H, Bian B. Integrated Proteomics and Lipidomics Investigation of the Mechanism Underlying the Neuroprotective Effect of N-benzylhexadecanamide. Molecules. 2018; 23(11): 2929. <https://doi.org/10.3390/molecules23112929>.
6. Yu Z, Li D, Zhai S, Xu H, Liu H, Ao M, Zhao C, Jin W, Yu L. Neuroprotective effects of macamide from maca (*Lepidium meyenii* Walp.) on corticosterone-induced hippocampal impairments through its anti-inflammatory, neurotrophic, and synaptic protection properties. Food Funct. 2021; 12: 9211–9228. <https://doi.org/10.1039/D1FO01720A>.
7. Guo SS, Gao XF, Gu YR, Wan ZX, Lu AM, Qin ZH, Luo L. Preservation of Cognitive Function by *Lepidium meyenii* (Maca) Is Associated with Improvement of Mitochondrial Activity and Upregulation of Autophagy-Related Proteins in Middle-Aged Mouse Cortex. Evid Based Complement Alternat Med. 2016; 2016: 4394261. <https://doi.org/10.1155/2016/4394261>.
8. Zhu H, Wang R, Hua H, Cheng Y, Guo Y, Qian H, Du P. Network Pharmacology Exploration Reveals Gut Microbiota Modulation as a Common Therapeutic Mechanism for Anti-Fatigue Effect Treated with Maca Compounds Prescription. Nutrients. 2022; 14(8): 1533. <https://doi.org/10.3390/nu14081533>.
9. Tao H, Shi H, Wang M, Xu Y. Macamide B suppresses lung cancer progression potentially via the ATM signaling pathway. Oncology Letters. 2023; 25: 115. <https://doi.org/10.3892/ol.2023.13701>.
10. Liu T, Peng Z, Lai W, Shao Y, Gao Q, He M, Zhou W, Guo L, Kang J, Jin X, Yin H. The Efficient Synthesis and Anti-Fatigue Activity Evaluation of Macamides: The Unique Bioactive Compounds in Maca. Molecules. 2023; 28(9): 3943. <https://doi.org/10.3390/molecules28093943>.
11. Almukadi H, Wu H, Böhlke M, Kelley CJ, Maher TJ, Pino-Figueroa A. The Macamide N-3-Methoxybenzyl-Linoleamide Is a Time-Dependent Fatty Acid Amide Hydrolase (FAAH) Inhibitor. Mol Neurobiol 2013; 48: 333–339. <https://doi.org/10.1007/s12035-013-8499-2>.
12. Wu H, Kelley CJ, Pino-Figueroa A, Vu HD, Maher TJ. Macamides and their synthetic analogs: Evaluation of in vitro FAAH inhibition. Bioorgan Med Chem. 2013; 21: 5188–5197. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bmc.2013.06.034>.
13. Yábar E, Pedreschi R, Chirinos R, Campos D. Glucosinolate content and myrosinase activity evolution in three maca (*Lepidium meyenii* Walp.) ecotypes during preharvest, harvest and postharvest drying. Food Chem. 2011; 127: 1576-1583. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.02.021>.
14. Chen J, Zhao Q, Liu Y, Gong P, Cao L, Wang X, Zhao B. Macamides present in the commercial maca (*Lepidium meyenii*) products and the macamide biosynthesis affected by postharvest conditions. Int J Food Prop 2017; 20: 3112-3123. <https://doi.org/10.1080/10942912.2016.1274905>.

15. Paul, R, Anderson, G.W. N, N'-Carbonyldiimidazole, a New Peptide Forming Reagent. J. Am. Chem. Soc. 1960, 82, 17, 4596–4600. <https://doi.org/10.1021/ja01502a038>
16. El-Faham, A, Albericio, F. Peptide Coupling Reagents, More than a Letter Soup. Chem. Rev. 2011, 111, 11, 6557–6602. <https://doi.org/10.1021/cr100048w>
17. Giberson J, Scicluna J, Legge N, Longstaffe J. Chapter Three: Developments in benchtop NMR spectroscopy 2015–2020. Annual Reports on NMR Spectroscopy. 2021; 102: 153-246. <https://doi.org/10.1016/bs.arnmr.2020.10.006>.
18. Mnova NMR Software for 1D and 2D NMR Data. <https://mestrelab.com/main-product/nmr>.
19. Silverstein RM, Webster FX, Kiemle DJ. Spectrometric Identification of Organic Compounds. 7th Edition. Hoboken, NJ, USA. John Wiley & Sons. 2005.
20. Pavia DL, Lampman GM, Kriz GS, Vyvyan JR. Introduction to Spectroscopy. 5th Edition. Stamford, CT, USA. Cengage Learning. 2015.

INFLUENCIA DE LA MACERACIÓN Y EXTRACCIÓN ASISTIDA POR ULTRASONIDO EN EL PERFIL FITOQUÍMICO, CARACTERIZACIÓN Y ACTIVIDAD ANTIOXIDANTE DE EXTRACTOS HIDROALCOHÓLICOS DE LAS PARTES AÉREAS DE *Encelia canescens* LAMARCK “girasol silvestre”

Rocío Garay Muñoz^{*a}, María BendeZú Acevedo^b, Felipe Surco Laos^b, Derian Gonzales Vargas^c, Ronaldo Medina Donayre^c, Shiomara Bendezu Granda^c, Sofia Pacheco Ninahuanca^c

RESUMEN

Esta presente investigación tuvo como objetivo comparar la influencia de los métodos de extracción por maceración y extracción asistida por ultrasonido en el perfil fitoquímico, caracterización y actividad antioxidante de los extractos hidroalcohólicos de la especie *Encelia canescens* Lamarck. El tamizaje fitoquímico evidenció presencia de compuestos fenólicos, flavonoides, catequinas y esteroides/triterpenoides en ambos extractos, destacando una mayor diversidad de metabolitos en el extracto obtenido por ultrasonido, incluyendo taninos ausentes en la maceración. El extracto hidroalcohólico preparado mediante maceración presentó mejores características organolépticas. En cuanto a los parámetros físicoquímicos, se observaron diferencias en el contenido de sólidos y rendimiento extractivo, siendo superior en el método asistido por ultrasonido (51,76%) en comparación con la maceración (15,56%). La actividad antioxidante fue evaluada mediante tres métodos, evidenciándose una respuesta dependiente de la concentración en ambos extractos. El ultrasonido resultó más efectivo en los ensayos CUPRAC y ABTS al lograr el mismo efecto que el estándar utilizando menos miligramos de extracto (3,82 mg y 4,76 mg) que la maceración (4,16 mg y 5,29 mg). Por el contrario, el ensayo FRAP favoreció ligeramente a la maceración, la cual alcanzó la misma meta con 9,49 mg frente a los 10,26 mg del método asistido. Estos hallazgos sugieren que el método de extracción influye significativamente en la composición química y en la actividad antioxidante del extracto, posicionándolo al ultrasonido como una alternativa más eficiente para la obtención de compuestos bioactivos.

Palabras clave: *Encelia canescens* Lamarck, extracto hidroalcohólico, maceración, ultrasonido, actividad antioxidante.

^{abc} Facultad de Farmacia y Bioquímica, Universidad Nacional San Luis Gonzaga, Av. de los Maestros, Ica,
^{*}rociomilagros garaymunoz5@gmail.com

INFLUENCE OF MACERATION AND ULTRASOUND-ASSISTED EXTRACTION ON THE PHYTOCHEMICAL PROFILE, CHARACTERIZATION AND ANTIOXIDANT ACTIVITY OF HYDROALCOHOLIC EXTRACTS OF THE AERIAL PARTS OF *Encelia canescens* LAMARCK “wild sunflower”

ABSTRACT

The present study aimed to compare the influence of conventional maceration and ultrasound-assisted extraction on the phytochemical profile, characterization, and antioxidant activity of hydroalcoholic extracts obtained from *Encelia canescens* Lamarck. Phytochemical screening revealed the presence of phenolic compounds, flavonoids, catechins, and steroids/triterpenoids in both extracts. Notably, the ultrasound-assisted extract exhibited a greater diversity of secondary metabolites, including tannins that were absent in the maceration-derived extract. In contrast, the hydroalcoholic extract obtained by maceration showed superior organoleptic characteristics. Regarding physicochemical parameters, differences were observed in both solid content and extraction yield. The ultrasound-assisted method achieved a substantially higher extraction yield (51.76%) compared with conventional maceration (15.56%). Antioxidant activity was evaluated using three complementary assays, and both extracts demonstrated a concentration-dependent response. Ultrasound-assisted extraction proved more effective in the CUPRAC and ABTS assays, achieving an equivalent antioxidant effect to the reference standard with lower amounts of extract (3.82 mg and 4.76 mg, respectively) than those required for the maceration extract (4.16 mg and 5.29 mg, respectively). Conversely, the FRAP assay slightly favored the maceration extract, which reached the same antioxidant target with 9.49 mg compared with 10.26 mg for the ultrasound-assisted extract. These findings suggest that the extraction method significantly influences both the chemical composition and antioxidant activity of *E. canescens* extracts. Overall, ultrasound-assisted extraction emerges as a more efficient alternative for the recovery of bioactive compounds.

Keywords: *Encelia canescens*, hydroalcoholic extract, maceration, ultrasound-assisted extraction, antioxidant capacity.

INTRODUCCIÓN

En los últimos años, el interés por los compuestos bioactivos de origen vegetal ha aumentado significativamente debido a su potencial aplicación en las industrias farmacéutica y cosmética, particularmente por sus propiedades antioxidantes. El estrés oxidativo, generado por especies reactivas de oxígeno, está asociado a diversas alteraciones dermatológicas, lo que ha impulsado la búsqueda de antioxidantes naturales como alternativas a los compuestos sintéticos¹. Los metabolitos secundarios presentes en las plantas, tales como compuestos fenólicos, flavonoides y taninos, desempeñan un papel fundamental en la neutralización de radicales libres mediante mecanismos de transferencia de electrones o quelación de metales², es por ello, que las plantas

medicinales han adquirido un papel protagónico como fuentes sostenibles de metabolitos bioactivos con propiedades antioxidantes fortaleciendo la convergencia entre innovación tecnológica y sostenibilidad³. La eficiencia en la obtención de estos compuestos depende en gran medida del método de extracción empleado. La maceración es uno de los métodos tradicionales más utilizados; sin embargo, presenta limitaciones en términos de tiempo y rendimiento⁴. En contraste, la extracción asistida por ultrasonido ha emergido como una técnica eficiente que favorece la disrupción de las paredes celulares mediante fenómenos de cavitación, incrementando la liberación de compuestos bioactivos y reduciendo los tiempos de extracción⁵. *Encelia canescens* Lamarck, conocida como “girasol silvestre”, es una especie nativa de zonas áridas del Perú, es utilizada tradicionalmente por sus propiedades galactóforas, empleándose para estimular la producción de leche materna en mujeres lactantes, así como en el tratamiento de la retención urinaria. No obstante, los extractos etanólicos de sus hojas muestran presencia de compuestos fenólicos y flavonoides con actividad antioxidante⁶, sin embargo, existen escasos estudios que evalúen comparativamente la influencia de diferentes métodos de extracción sobre su composición química y actividad biológica. En este contexto, el presente estudio tuvo como objetivo comparar los métodos de maceración y extracción asistida por ultrasonido en la obtención de extractos hidroalcohólicos de las partes aéreas de *Encelia canescens*, evaluando su perfil fitoquímico, características fisicoquímicas y actividad antioxidante mediante los ensayos CUPRAC, FRAP y ABTS. Asimismo, se busca determinar el método más eficiente para la obtención de compuestos con potencial aplicación dermocosmética.

PARTE EXPERIMENTAL

Lugar de ejecución

La investigación se realizó en los Laboratorios de Ciencias químicas de la Facultad de Farmacia y Bioquímica de la Universidad Nacional San Luis Gonzaga.

Muestra y recolección

La especie *Encelia canescens* Lamarck fue recolectada durante los meses de marzo y abril de 2025, en el centro poblado de Molletambo, a una altitud de 1,222 msnm, ubicado en el distrito de Rosario de Yauca, provincia de Ica, región de Ica (Ica-Perú). Se llevó a cabo a primeras horas de la mañana, con el propósito de que el material vegetal sea trasladado en buen estado.

Equipos

Balanza analítica EUROTECH, espectrofotómetro Peak Instrumental T-9200, estufa Binder ED 56, mufla Thermolyne FB1414M, potenciómetro HANNA® Hi 9813 y baño ultrasonido (Bransom 5800).

Clasificación taxonómica de la muestra vegetal

El material vegetal fue autenticado en el Herbario del Museo de Historia Natural de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos (Id. 028-USM-MHN-2025), según el Sistema de Clasificación APG IV (2016).

Tratamiento de la muestra vegetal

Se inició con la limpieza de la especie vegetal para evitar la presencia de sustancias que alteren los resultados por una posible contaminación. Se efectuó un secado natural bajo sombra durante 3 semanas, posterior a ello se realizó la operación estabilización, utilizando una estufa de bandejas (Binder) para el secado a una temperatura de 38 °C hasta lograr el peso constante⁷. Este proceso permitió preservar las características fitoquímicas de las muestras y facilitar su posterior extracción. Finalmente, el material vegetal fue triturado mediante un molino manual, con el fin de obtener partículas homogéneas.

Obtención de los extractos de partes aéreas

Se prepararon extractos hidroalcohólicos, utilizando como solvente etanol 70%, para los dos métodos, en una proporción 60g/500mL: con maceración, durante 21 días con agitación manual intermitente 2 minutos por 30 minutos, mediante una varilla de vidrio previamente desinfectada, transcurrido el tiempo, el macerado se filtró con papel Whatman N.º 40 y se concentró en evaporación parcial a temperatura ambiente; además, se realizó la extracción asistida por baño ultrasonido (Bransom 5800), el proceso se llevó a cabo durante 2 h, en seis intervalos de 20 min, con una potencia media (20 kHz), a condición de temperatura ambiente. El extracto fue filtrado con papel Whatman N.º 40 y se concentró por evaporación parcial a temperatura ambiente.

Tamizaje fitoquímico

Los distintos extractos de *Encelia canescens* Lamack, estos fueron fraccionados y sometidos a análisis fitoquímico para identificar cualitativamente los principales grupos químicos presentes, mediante reacciones de coloración y/o formación de precipitado, según lo descrito por Olga Lock⁸. La intensidad de la presencia de cada metabolito fue clasificada: alta (+++), moderada (++) , baja (+) y ausencia (-).

Caracterización organoléptica y fisicoquímica

La evaluación organoléptica se llevó a cabo como parte de la caracterización inicial, de acuerdo con metodologías descritas en estudios fitoquímicos de extractos vegetales⁹. Para la caracterización fisicoquímica se utilizaron los métodos oficiales de análisis: sólidos totales (AOAC 925.03), sólidos solubles (AOAC 932.12), cenizas (AOAC 923.03) y pH (AOAC 981.12)¹⁰.

MÉTODOS PARA DETERMINAR LA ACTIVIDAD ANTIOXIDANTE *IN VITRO* DE LOS EXTRACTOS:

Determinación de la actividad antioxidante por CUPRAC¹¹

Este método, desarrollado por Apak et al, con pequeñas modificaciones, siguiendo el flujograma de la Figura 1. Se pesaron 25 mg de extracto, los cuales fueron disueltos en 5 mL de etanol, las muestras fueron sometidas a ultrasonido para garantizar su dilución y homogenización. Posteriormente, se prepararon diluciones seriadas con etanol a 70°. De cada dilución, se transfirieron 50 µL a viales ámbar, a los que se añadieron 1200 µL de agua destilada y 750 µL del reactivo CUPRAC. Su absorbancia se midió a 450 nm, frente a un blanco de alcohol. (46)

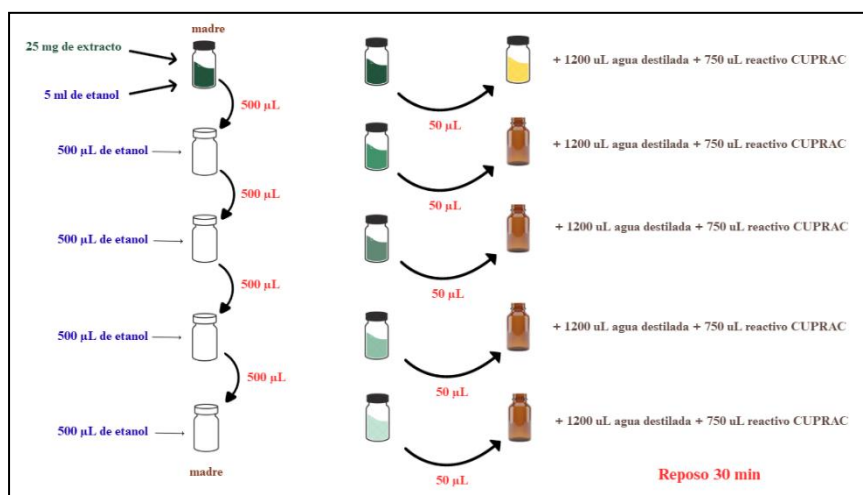


Figura 1. Proceso de disolución de los extractos partes aéreas por el método CUPRAC.

Determinación de la actividad antioxidante por FRAP¹²

Se determinó empleando el procedimiento descrito por Benzie y Strain (1996) con algunas modificaciones. Según el flujograma indicado en la Figura 2. Se pesaron 25 mg de extracto, los cuales fueron disueltos en 5 mL de etanol; dicha solución fue sometida a ultrasonido para garantizar su homogenización. Posteriormente, se prepararon diluciones seriadas mediante la adición de 500 µL de etanol. En los viales ámbar, a los que se añadieron 1500 µL de reactivo y se transfirieron 50 µL de cada dilución. Su absorbancia se midió a 593 nm, generando un color azul intenso. (47)

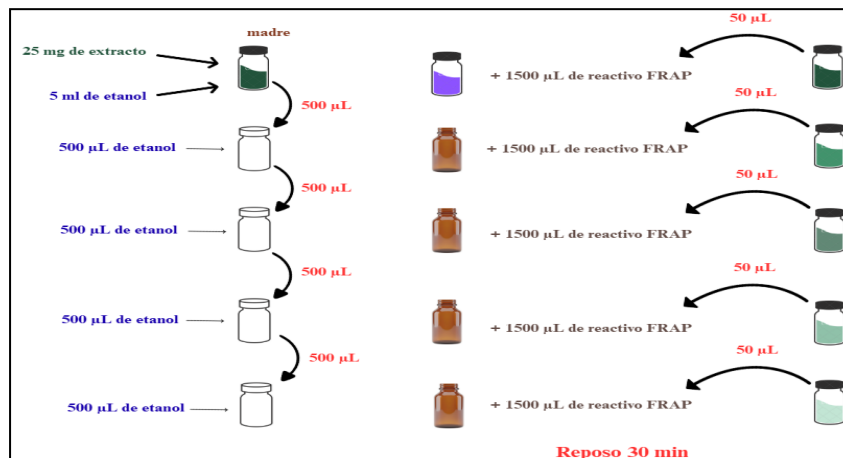


Figura 2. Proceso de disolución y reacción del extracto para el método FRAP.

Determinación de la actividad antioxidante por ABTS¹³

Este método descrito por Miller *et al.* (1993), se emplea para determinar la capacidad antioxidante total de una muestra mediante la reducción del catión radical ABTS. Se realizó según el flujograma en la figura 3. Se pesaron 25 mg de extracto de partes aéreas, los cuales fueron disueltos en 5 mL de etanol. Posteriormente, se prepararon diluciones seriadas mediante la adición de 500 µL de etanol. En los viales ámbar, a los que se añadieron 1000 µL de reactivo ABTS y se transfirieron 25 µL de cada dilución. Su absorbancia se midió a 734 nm, generando un color azul verdoso.

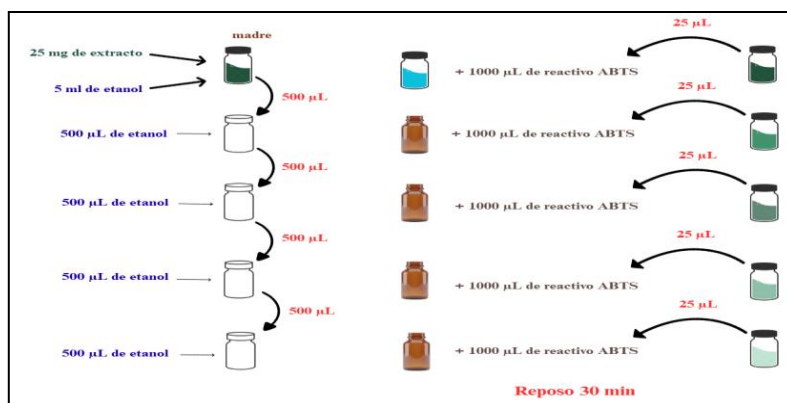


Figura 3. Proceso de disolución de la muestra de extracto partes aéreas para el método ABTS.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 1. Determinación cualitativa de los metabolitos secundarios presentes en el tamizaje fitoquímico evaluados en los extractos de *Encelia canescens* L.

FRACCIÓN	METABOLITO SECUNDARIO	REACCIONES	EXTRACTO HIDROALCOHÓLICO	
			MACERACIÓN	ULTRASONIDO
A	Taninos	Rx. de Gelatina-sal	-	++
	Grupos fenólicos libres	Rx. de cloruro férrico	++	+++
	Aminoácidos	Rx. de Ninhidrina	++	++
	Flavonoides	Rx. de Shinoda	++	+++
B	Esteroides y/o triterpenoides	Rx. de Liebermann Burchard	+	++
	Antraquinonas	Rx. de Borntager	-	-
	Esteroides y/o triterpenoides	Rx. de Liebermann Burchard	+	++
C	Cardenólidos	Rx. de Kedde	-	-
	Alcaloides	Rx. de Dragendorff	-	-
		Rx. de Mayer	-	-
		Rx. de Wagner	-	-
D	Flavonoides	Rx. de Shinoda	-	-
	Catequinas	Rx. de Rosenheim	++	+++
	Esteroides y/o triterpenoides	Rx. de Liebermann Burchard	+	++
	Cardenólidos	Rx. de Kedde	-	-
	Alcaloides	Rx. de Dragendorff	-	-
		Rx. de Mayer	-	-
Rx. de Wagner		-	-	
E	Flavonoides	Rx. de Shinoda	++	+++
	Catequinas	Rx. de Rosenheim	+++	+++
F	Saponinas	Rx. de Espuma	++	+++
	Antraquinonas	Rx. de Bornträger	-	-

Leyenda: alta (+++), moderada (++), baja (+) y ausencia (-).

En el tamizaje fitoquímico (Tabla 1) se evidenció la presencia de compuestos fenólicos, flavonoides y catequinas en ambas técnicas de extracción. Sin embargo, el extracto

obtenido por ultrasonido mostró una mayor diversidad de metabolitos, destacando la presencia de taninos. Los alcaloides, antraquinonas y cardenólidos no fueron detectados en ninguna de las fracciones evaluadas. Estos hallazgos concuerdan con lo reportado por Fernández et al.¹⁴, quienes identificaron en extractos etanólicos de hojas flavonoides, grupos fenólicos, triterpenoides y/o esteroides y taninos. La diferencia podría atribuirse al tipo de órgano vegetal analizado. Del mismo modo, Cayún et al.¹⁵ reportaron taninos, esteroides y/o triterpenoides, flavonoides, pero sin presencia de cumarinas ni saponinas, lo cual podría deberse a las condiciones agroclimáticas de la especie originaria de Chile frente a la especie de clima árido procedente de Perú, además del tipo de tejido vegetal empleado. Por su parte, Cochachi y Fernández¹⁶, registraron aminoácidos, esteroides y/o triterpenoides, antraquinona, flavonoides y polifenoles en extractos etanólicos de tallos, coincidiendo en la presencia de compuestos clave para la capacidad antioxidante. Asimismo, Sepúlveda⁶, informó la presencia de esteroides y/o triterpenoides y flavonoides en extractos de partes aéreas, aunque con diferencias en alcaloides y cumarinas, probablemente debido a la naturaleza del solvente extractivo utilizado.

Tabla 2. Caracterización fisicoquímica de los extractos hidroalcohólicos obtenidos de las partes aéreas de la especie *Encelia canescens* L.

PARÁMETROS	EXTRACTOS HIDROALCOHÓLICOS		UNIDAD
	MACERACIÓN	ULTRASONIDO	
Sólidos totales	83,94	83,55	g/100g
Sólidos solubles	43,7	43,2	°Brix
Cenizas	15	15	g/100g
pH	5	4,19	-
% rendimiento	15,56	51,76	%
Color	Verde oscuro	Verde marrón	-
Olor	Característico ligeramente dulce	Suigénensis	-
Aspecto	Viscoso	Viscoso	-

Se efectuaron los controles fisicoquímicos observados en la **Tabla 2**, los cuales no son contrastados con otros estudios debido a que no se encontraron reportes científicos, a excepción del rendimiento extractivo, fue superior en la extracción asistida por ultrasonido (51,76 %) respecto a la maceración (15,56%), superando los valores informados por Fernández¹⁴ y Sepúlveda⁶.

Tabla 3. Capacidad antioxidante del extracto hidroalcohólico de partes aéreas de *Encelia canescens* L. “girasol silvestre”, mediante el método CUPRAC.

En la **Tabla 3**, y su correspondiente figura se puede apreciar que el extracto obtenido por ultrasonido presenta una capacidad antioxidante significativamente mayor, esto corresponde a que 1mM de Trolox equivale a 4.16 mg de extracto y 3.82 mg de extracto hidroalcohólico de partes aéreas por maceración y ultrasonido respectivamente.

Método de extracción	Extracto mg/mL	Abs 1	Abs 2	Abs 3	Abs prom	DS	TEAC mM
Maceración	5	0,405	0,405	0,406	0,446	0,0006	1,25
	2,5	0,169	0,171	0,171	0,192	0,0012	0,51
	1,75	0,130	0,088	0,089	0,101	0,0240	0,29
Ultrasonido	5	0,446	0,449	0,446	0,446	0,0017	1,38
	2,5	0,199	0,207	0,192	0,192	0,0075	0,60
	1,75	0,102	0,106	0,101	0,101	0,0026	0,30

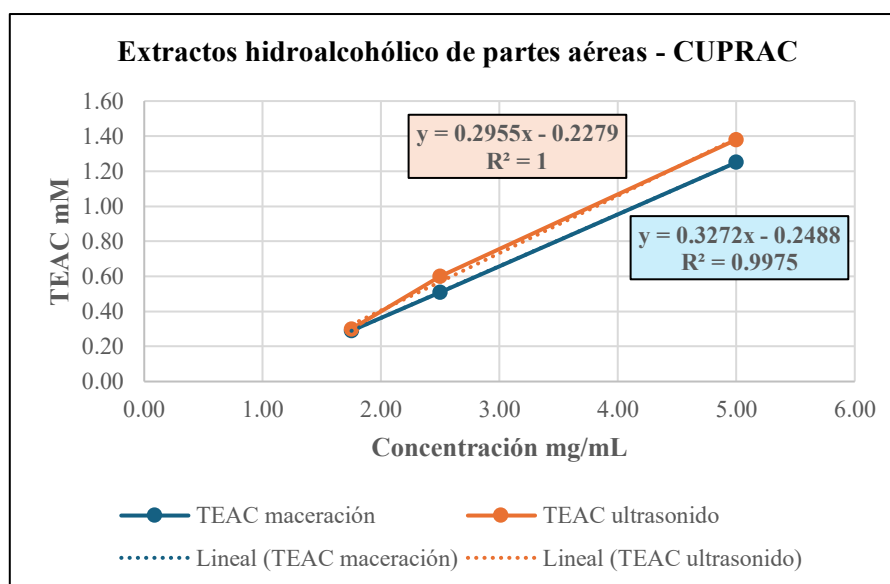


Figura 4. Correlación entre concentración de los extractos hidroalcohólicos de las partes aéreas de *Encelia canescens* L. “girasol silvestre” y TEAC (mM), por CUPRAC.

Tabla 4. Capacidad antioxidante del extracto hidroalcohólico de partes aéreas de *Encelia canescens* L., mediante el método FRAP.

Método de extracción	Extracto mg/mL	Abs 1	Abs 2	Abs 3	Abs prom	DS	TEAC mM
Maceración	10	1,942	1,950	1,959	1,950	0,0085	1,06
	5	0,981	0,987	0,994	0,987	0,0065	0,52
	2,5	0,521	0,525	0,533	0,526	0,0061	0,26
Ultrasonido	1,3	0,308	0,318	0,327	0,318	0,0095	0,14
	10	1,787	1,789	1,793	1,790	0,0031	0,97
	5	0,984	0,986	0,994	0,988	0,0053	0,52

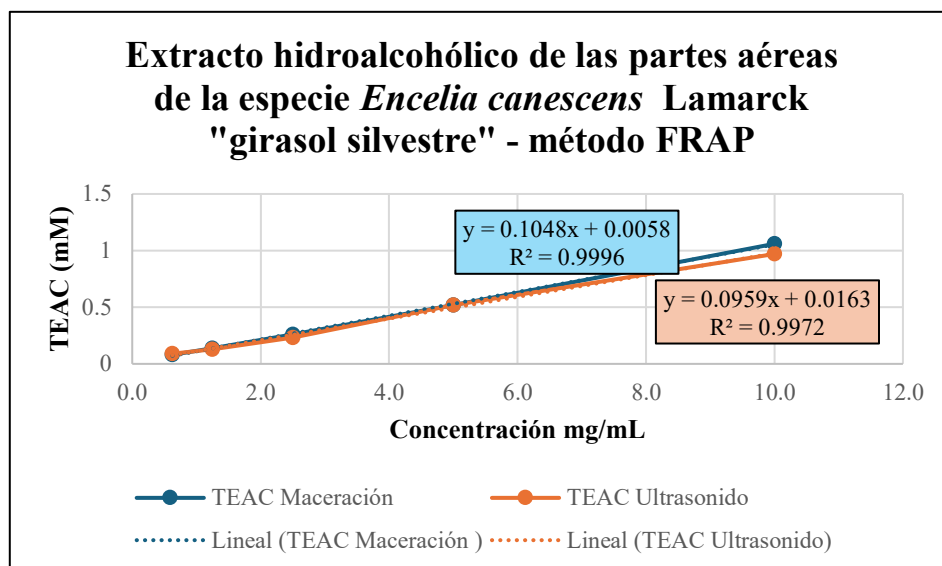


Figura 5. Correlación entre concentración de los extractos hidroalcohólicos de las partes aéreas de *Encelia canescens* L. y TEAC (mM), por FRAP. 1 mM de Trolox equivale a 9.49 mg y 10.26 mg de extracto hidroalcohólico de partes aéreas por maceración y ultrasonido, respectivamente.

Tabla 5. Capacidad antioxidante del extracto hidroalcohólico de partes aéreas de *Encelia canescens* L. "girasol silvestre", mediante el método ABTS.

Método de extracción	Extracto mg/mL	Abs 1	Abs 2	Abs 3	Abs prom	DS	TEAC mM
Maceración	2,500	0,131	0,132	0,135	0,133	0,558	0,49
	1,250	0,348	0,349	0,351	0,349	0,342	0,28
	0,625	0,461	0,464	0,466	0,464	0,227	0,16
Ultrasonido	0,313	0,532	0,533	0,533	0,533	0,158	0,09
	2,500	0,065	0,066	0,069	0,067	0,624	0,56
	1,250	0,275	0,277	0,279	0,277	0,414	0,35

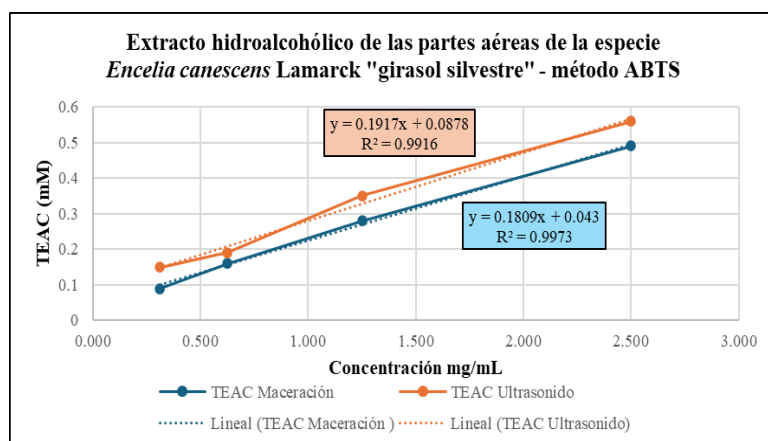


Figura 6. Correlación entre concentración del extracto hidroalcohólico de las partes aéreas de *Encelia canescens* L. "girasol silvestre" y TEAC (mM), por ABTS. 1 mM de Trolox equivale a 5.29 mg y 4.76 mg de extracto hidroalcohólico de partes aéreas por maceración y ultrasonido, respectivamente.

En la Tabla 5 y su correspondiente figura se observa que el extracto obtenido por ultrasonido presentó una mayor capacidad antioxidante respecto al obtenido por maceración en las concentraciones evaluadas mediante el método ABTS. Esto se evidencia debido a que 1 mM de Trolox equivale a 5,29 mg y 4,76 mg de extracto hidroalcohólico de partes aéreas obtenidos por maceración y ultrasonido, respectivamente. Asimismo, la correlación lineal mostró una relación directamente proporcional entre la concentración del extracto y la actividad antioxidante en ambos métodos de extracción ($R^2=0.9973$) y ($R^2=0.9916$), observándose valores ligeramente superiores en los extractos obtenidos mediante ultrasonido. Las ondas ultrasónicas facilitan la ruptura de las células de la planta, liberando mayor cantidad de especies antioxidantes polares. Cabe destacar que, a diferencia del protocolo original del ensayo ABTS descrito por Re et al.¹⁶, en el cual la absorbancia se registra aproximadamente a los 7 minutos de reacción, en el presente estudio la medición se realizó a los 30 minutos. Esta modificación metodológica permitió prolongar el tiempo de interacción entre el radical ABTS•+ y los compuestos antioxidantes presentes en los extractos, favoreciendo la detección de moléculas con cinética de reacción más lenta. En consecuencia, la capacidad antioxidante determinada podría reflejar de manera más integral la contribución de los diferentes metabolitos antioxidantes presentes en *Encelia canescens* L.

Por otra parte, al comparar las metodologías antioxidantes empleadas, el ensayo CUPRAC mostró valores de capacidad antioxidante superiores respecto al método ABTS. Esta marcada diferencia se atribuye a los distintos mecanismos de reacción de cada ensayo; el método CUPRAC presenta una mayor sensibilidad y selectividad frente a compuestos fenólicos con alta capacidad reductora de cobre Cu^{+2} ; mientras que el ensayo ABTS evalúa estrictamente la capacidad de neutralización por transferencia electrónica del radical catiónico ABTS.

Finalmente, los valores de actividad antioxidante obtenidos en la presente investigación fueron superiores a los reportados por otros autores en la literatura para la misma especie (Sepúlveda⁶ y Cayún¹⁵). Esto confirma de manera concluyente que, la actividad biológica de los extractos vegetales es multifactorial y varía notablemente en función del método de extracción, la polaridad del solvente empleado y las condiciones agroclimáticas específicas del lugar de recolección de la muestra, consolidando al baño ultrasónico como el método más eficiente para el procesamiento de esta especie.

CONCLUSIONES

Los extractos hidroalcohólicos de las partes aéreas de *Encelia canescens* Lamarck presentaron una rica diversidad de metabolitos secundarios tales como, fenoles, catequinas, esteroides y triterpenos.

El método de extracción asistida por ultrasonido resultó más eficiente con un mayor rendimiento y optimización de la intensidad de taninos y flavonoides frente a la maceración.

Todos los ensayos de actividad antioxidante exhibieron un comportamiento dosis-dependiente, donde el extracto por ultrasonido fue claramente superior en CUPRAC y ABTS, mientras que en el ensayo FRAP ambos tratamientos mostraron resultados similares con una ligera ventaja para la maceración.

AGRADECIMIENTO

Agradecer al Dr. Jorge García Cecarelli, Dra. Haydee Chavez Orellana y al Semillero de Investigación ACIF (Asociación Científica de Investigación Farmacéutica) por el apoyo para la realización de esta investigación.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Xie M, Jiang Z, Lin X, Wei X. Aplicación de extractos de plantas en la cosmética antienviejecimiento. *J Dermatol Sci Cosmet Technol*. 2024;1(2):100014 doi:10.1016/j.jdscst.2024.100014
2. Ribeiro C, editor. *Cosmetologia: aplicada a dermoestética*. 2ª ed. São Paulo: Pharmabooks; 2010. 598 p.
3. Elsner P. *Cosmeceuticals: Drugs vs. Cosmetics*. 1st ed. New York: Marcel Dekker Inc.; 2000.
4. Tituaña PGI, Córdova GIV, Tobar JMC, Lascano SAV. Estudio del proceso de obtención de extractos de plantas medicinales [Internet]. *Rev Caribeña Cienc Soc*. 2018.
5. Azuola R. Extracción de sustancias asistida por ultrasonido (EUA). *Investigación & Ciencia*. 2007;14(4):23-30.
6. Sepúlveda Zurita R. Estudio fitoquímico y farmacológico de *Encelia Canescens* Lam. (Asteraceae) [Internet]. Santiago de Chile (Chile): Universidad de Chile; 2007.
7. Muñoz López de Bustamante F. Plantas medicinales y aromáticas: estudio, cultivo y procesado [Internet]. Madrid (España): Mundi-Prensa; 2004, 314.
8. Lock de Ugaz O. *Investigación fitoquímica: métodos en el estudio de productos naturales*. 2ª ed. Lima (Perú): Fondo Editorial de la Pontificia Universidad Católica del Perú; 1994.
9. M. J. López Vallejos, L. B. Huber, P. A. Vaculik, R. O. Rosende, L. A. Lozina, *Rev. ION*, 2023, 36(1), 91–99.
10. Latimer GW, Association of Official Analytical Chemists International. *Official methods of analysis of AOAC International*. 21st ed. Gaithersburg (MD): AOAC International; 2019.
11. Apak R, Güçlü K, Özyürek M, Karademir SE, Altun M. Total antioxidant capacity assay of human serum using copper (II)-neocuproine as chromogenic oxidant: the CUPRAC method. *Free Radic Res*. 2005;39(9):949–61. doi:10.1080/10715760500210145.
12. Sánchez-Moreno C, Cano MP, de Ancos B, Plaza L, Olmedilla B. Determinación de la capacidad antioxidante total de alimentos y plasma humano por fotoquimioluminiscencia: correlación con ensayos fluorométricos (ORAC) y espectrofotométricos (FRAP) [Internet]. Dialnet; 2021.
13. Munteanu IG, Apetrei C. Analytical methods used in determining antioxidant activity: a review. *Int J Mol Sci*. 2021;22(7):3380. doi:10.3390/ijms22073380.
14. Fernández-Flores N, Rojas-Cardenas NF, Vásquez-Quispe AD, et al. Protection of erythrocytes against lipoperoxidation and anti-inflammatory effects of ethanolic extract of *Encelia Canescens* leaves in mice. *Pharmacogn J*. 2020;12(4):798–804. doi:10.5530/pj.2020.12.113.

15. Cayún JP, Zamorano J, Quiñones L, Varela NM, Squicciarini V, Larenas HD, et al. Preclinical evaluation of the *Encelia Canescen* Lam. extract: medicinal properties useful for cancer treatment. J Nat Remedies [Internet]. 2015.
16. 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. 1999;26(9-10):1231-1237. doi:10.1016/S0891-5849(98)00315-3.

